



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

**Uma contribuição ao nanomagnetismo:
dependência térmica da coercividade e da
anisotropia magnética em sistemas
polidispersos de partículas ferrimagnéticas**

Guilherme Siqueira Gomide

Orientador
Jérôme DEPEYROT

BRASÍLIA - DF, BRASIL
JUNHO, 2018



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Guilherme Siqueira Gomide

**Uma contribuição ao nanomagnetismo:
dependência térmica da coercividade e da
anisotropia magnética em sistemas
polidispersos de partículas ferrimagnéticas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física da UnB, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física Experimental da Universidade de Brasília

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Julian P. Geshev
Prof. Dr. Gerardo F. Goya
Prof. Dr. Geraldo J. da Silva
Prof. Dr. Jérôme Depeyrot

Membro - IF/UFRGS - Brasil
Membro - INA/UNIZAR - Espanha
Membro - IF/UnB - Brasil
Presidente - IF/UnB - Brasil

“Il est bien plus beau de savoir quelque chose de
tout que de savoir tout d’une chose.”

Blaise Pascal

Agradecimentos

A realização desta tese só foi possível devido a uma infinidade de eventos, interações, encontros e desencontros que, agora, ao fim deste longo processo, não posso evitar de ver com bons olhos. Agradeço hoje por cada um desses acontecimentos que, aleatórios ou não, me forjaram e moldaram, e certamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, agradeço à minha família, pelo suporte e apoio recebido em cada etapa da vida. Ao meu pai Afonso, por ter sempre fornecido condições para que eu fizesse minhas escolhas e por ser um exemplo de coragem e força de vontade. À minha avó Teresinha, meu maior exemplo de superação, pelo carinho incondicional e por, até hoje, não confiar na minha habilidade de “tomar café direitinho”. Agradeço aos meus irmãos Carol e Ramon pelo companheirismo, cumplicidade e pelos momentos de descontração. Aos meus sobrinhos Gael e Iuri, de quem tenho o privilégio de ser o tio preferido, pelos jogos e brincadeiras, e por trazerem sempre alegria. Vocês são a bigorna sobre a qual me apoio e permitem que os golpes da vida sejam recebidos e transformados em coisas boas.

À Deborah, minha parceira de vida, pelo amor, carinho, pelo incentivo constante, por acreditar no meu potencial, por estar sempre presente (nas horas boas e ruins), por me tranquilizar nos momentos mais críticos, pelos momentos de preguiça e descontração, por tudo. Agradeço diariamente por nossos caminhos terem se cruzado. Minha melhor versão é ao seu lado, e o caminho, muito mais agradável! Wyrð bið ful aræd.

Agradeço ao César e ao Breno por fazerem o que fazem melhor: serem amigos. Vocês com certeza tornaram meu trabalho mais fácil. Ao novo colega de trabalho e amigo Gabriel pelas cervejas e conversas de sábado.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Jérôme Depeyrot, pela oportunidade, confiança em meu potencial, paciência, críticas, conselhos, correções, discussões e pelos cafés. Desde a iniciação científica venho aprendendo muito graças, em boa parte, às nossas conversas.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Gerardo Goya, Prof. Dr. Julian Geshev e Prof. Dr. Geraldo José, por terem aceitado o convite e pelos comentários e correções que engrandeceram este trabalho.

A todos os professores do grupo 3Nano, em especial à Prof^a. Dr^a. Renata Aquino e ao Prof. Dr. Alex Campos, pela amizade, sabedoria e conselhos ao longo de todo o processo.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Régine Perzynski, por ter me recebido em seu laboratório por duas vezes ao longo deste trabalho, o que permitiu a obtenção de parte dos dados experimentais necessários. (Merci Beaucoup !)

Ao Dr. Rafael Cabreira Gomes, por aquela conversa descompromissada que acabou por terminar nesta tese, por ter cedido os dados para comparação e, sobretudo, pelas frequentes discussões que são sempre tão proveitosas e esclarecedoras, espero que para ambos! Sem falar nas conversas de corredor que são imprescindíveis para facilitar a

convivência no laboratório.

À Dr^a. Vanessa Pilati, antes de tudo pela amizade, pela colaboração e pelas discussões científicas que me ensinaram tanto desde a época do mestrado.

Agradeço a todos os amigos do grupo 3Nano, hoje tão numerosos que é impossível citar todos. Ao Dr. Franciscarlos Gomes, sempre correndo atrás de algo para o grupo. Aos colegas de sala: Argleydson, Helena, Márcio, Tati, Bárbara e Carlos (ambos), pelas conversas aleatórias, pelas lamentações ocasionais e pelo sofrimento conjunto! Agradeço especialmente ao Clauber e ao Thiago, pela troca de ideias, discussões e viagens! Aprendi muito com ambos e espero continuar aprendendo.

Aos desenvolvedores e distribuidores de softwares de análise de dados que tanto facilitam a vida dos pesquisadores. Seus esforços, muitas vezes anônimos, não passam despercebidos! Agradeço também a todos os cientistas cujas publicações se encontram nas referências bibliográficas deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado, quesito essencial para a realização deste trabalho. Ainda, agradeço ao apoio financeiro recebido da FAPDF e da Embaixada da França no Brasil, permitindo a realização das visitas técnicas em Paris.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho e por descuido não foram aqui citados.

Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas

Resumo

Nanopartículas magnéticas são nanomateriais amplamente estudados devido a seu potencial para aplicações em diversos ramos, desde a biomedicina, até o armazenamento magnético de informações, passando pela captação de energia. Entre as propriedades mais importantes das nanopartículas, no contexto destas aplicações, estão duas grandezas intimamente ligadas à estrutura cristalina do material: a magnetização de saturação e a anisotropia magnética, que devem ser consideradas nas temperaturas utilizadas em cada tipo de aplicação e, sabidamente, são dependentes do tamanho das partículas. Com o objetivo de estudar a dependência térmica dessas grandezas, foram sintetizados ferrofluidos diluídos a base de nanopartículas de ferrita de cobalto, com dois tamanhos médios diferentes. As nanopartículas foram produzidas pelo método da coprecipitação hidrotérmica em meio básico seguido de tratamento hidrotérmico superficial com nitrato férrico, responsável pela criação de uma camada de maguemita que protege as partículas da dissolução em meio ácido e permite a obtenção de um nanocoloide estável. As nanopartículas sintetizadas tiveram suas propriedades químicas, estruturais e morfológicas caracterizadas por diversas técnicas, enquanto a estrutura local dos ferrofluidos foi investigada em experimentos de SAXS. Ainda, as propriedades magnéticas básicas das amostras foram investigadas por meio de experimentos de magnetização em função da temperatura realizados em alto e baixo campo. A investigação da anisotropia das amostras foi inicialmente realizada pelos experimentos em baixo campo, por meio do protocolo ZFC-FC, amplamente utilizado na literatura. Todavia, este se mostrou insuficiente devido à combinação de anisotropia e tamanho em uma das amostras. Nesse contexto, foram medidos os ciclos de histerese em diversas temperaturas e a anisotropia foi, então, sondada utilizando a dependência térmica da coercividade. No entanto, ao tentar explicar a variação do campo coercitivo em função da temperatura, a lei de Kneller, comumente empregada para esse fim, diverge dos dados experimentais. Neste trabalho, os motivos desta divergência são discutidos de maneira aprofundada e a discussão culmina na proposição de um modelo capaz de explicar os dados experimentais aqui apresentados. O modelo proposto leva em conta a contribuição das partículas superparamagnéticas, cuja proporção relativa aumenta com a temperatura, ressaltando a importância da distribuição de tamanhos das nanopartículas. Adicionalmente, a dependência térmica da magnetização de saturação é considerada e permite, ainda, determinar a dependência térmica da constante de anisotropia em toda a faixa entre 2 e 300 K, grandeza normalmente inacessível em sistemas de nanopartículas devido ao fenômeno do superparamagnetismo. O modelo é discutido em detalhe, assim como o efeito de cada variável sobre a coercividade e suas implicações no comportamento magnético de sistemas polidispersos de nanopartículas ferrimagnéticas.

Palavras chave: Nanopartículas magnéticas, ferritas do tipo espinélio, dependência térmica da anisotropia magnética, coercividade, lei de Kneller.

A contribution to nanomagnetism: thermal dependence of the coercivity and of the magnetic anisotropy in polydisperse systems of ferrimagnetic particles

Abstract

Magnetic nanoparticles (NPs) are nanomaterials which have been thoroughly investigated due to their potential for numerous applications, from biomedicine to magnetic information storage, including energy harvesting applications. Among the most important properties in the context of these applications are two physical quantities closely related to the crystalline structure of the material: the saturation magnetization and the magnetic anisotropy, which must be evaluated in the temperature required for each kind of application, and are known to be dependent on the NPs' size. Aiming the study of the thermal dependence of these two quantities, diluted ferrofluids based on two different-sized cobalt ferrite nanoparticles were synthesized. The NPs are produced using the hydrothermal coprecipitation method in alkaline media followed by a ferric nitrate surface treatment, which creates a superficial maghemite layer and protects the particles of dissolution in acidic media, allowing us to obtain a stable colloid. The synthesized NPs had their chemical, structural and morphological properties characterized by several complementary techniques, while the local structure of the ferrofluids was investigated in SAXS experiments. Moreover, the basic magnetic properties of the samples were investigated in magnetization measurements as function of temperature in both high and low fields. The investigation of the magnetic anisotropy of the samples was initially carried out by using the commonly applied ZFC-FC protocol. However, this alone was not sufficient due to the combination of size and anisotropy in one of the samples. In this context, hysteresis curves were measured at different temperatures and the anisotropy was, thus, probed by means of the thermal dependence of coercivity. However, when trying to account for the thermal dependence of coercivity, the so called Kneller's law, commonly used with this purpose, diverged from the experimental data. In this work, we discuss in depth the reason of this divergence and the discussion culminates in the proposition of a model capable of explaining the experimental data. The model we propose takes into account the contribution of the superparamagnetic NPs, whose relative proportion increases with temperature, evidencing the importance of the NPs' size distribution. Additionally, the thermal dependence of the saturation magnetization is taken into account, allowing us to determine the thermal dependence of the anisotropy constant in the range of 2 to 300 K, a quantity usually inaccessible in NP systems due to the superparamagnetism. The model is discussed in detail, as well as the effect of each variable on the coercivity and its implication on the magnetic behavior of ferrimagnetic polydisperse NP systems.

Keywords: Magnetic nanoparticles, spinel ferrites, thermal dependence of magnetic anisotropy, coercivity, Kneller's law.

Sumário

Introdução	10
1 Nanopartículas Magnéticas: Aplicações, Síntese e Caracterização	13
1.1 Nanocoloides Magnéticos	14
1.2 Planejamento e síntese das nanoestruturas produzidas	15
1.3 Caracterização química dos nanomateriais: modelo <i>core@shell</i>	18
1.4 Caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas	19
1.4.1 Estrutura cristalina das ferritas do tipo espinélio	20
1.4.2 Caracterização estrutural de nanopartículas por difração de raios X	22
1.4.3 Observação das nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão	26
1.4.4 A distribuição log-normal e suas propriedades	30
1.5 Caracterização coloidal dos ferrofluidos obtidos	31
1.5.1 Considerações iniciais	31
1.5.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo em sistemas coloidais compostos por nanopartículas magnéticas	32
1.5.3 Experimentos de SAXS - Caracterização da organização estrutural local dos ferrofluidos obtidos	35
1.6 Resumo da caracterização das amostras investigadas	37
2 Nanomagnetismo	38
2.1 Interações de Troca e Supertroca	38
2.2 Magnetismo nas ferritas do tipo espinélio	40
2.2.1 Interações intra e inter sub-rede	40
2.2.2 Magnetização Espontânea	41
2.2.3 Anisotropia Magnética	43
2.3 Redução à nanoescala: Superparamagnetismo	46
2.3.1 Temperatura de Bloqueio	47
2.3.2 Medindo a temperatura de bloqueio: Protocolo ZFC-FC	48
2.4 Dependência térmica da magnetização: Lei de Bloch	50
2.5 Dependência térmica da anisotropia	52

2.6	O Modelo de Stoner e Wohlfarth e a Histerese Magnética	53
2.6.1	Perfis energéticos	55
2.6.2	Cálculo da altura da barreira	56
2.7	Agitação térmica e a Lei de Kneller	58
3	Dependência térmica do campo coercitivo e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de nanopartículas	61
3.1	Efeito da distribuição em tamanhos sobre a coercividade	61
3.1.1	Temperatura de Bloqueio	62
3.1.2	Campo Coercitivo	64
3.1.3	Análise qualitativa do efeito das partículas SPM	67
3.2	Magnetização de saturação e constante de anisotropia: Impacto de suas dependências térmicas	69
3.3	Ajuste dos dados experimentais	72
	Conclusões e Perspectivas de continuidade	78
	A Artigos Publicados	80
	Referências Bibliográficas	83

Introdução

Nanopartículas a base de ferritas do tipo espinélio são alvos de inúmeros estudos na nanociência dos últimos anos devido ao grande potencial para aplicações. Alguns dos aspectos mais interessantes deste tipo de nanopartículas estão relacionados à combinação de suas propriedades magnéticas com outras funcionalidades, como, por exemplo, atividade catalítica. A possibilidade de criar materiais com propriedades magnéticas controladas também desviou a atenção de grande parte da comunidade científica para essas nanoestruturas. O ajuste das propriedades magnéticas pode se dar pelo controle do tamanho, da composição e/ou da distribuição dos átomos na estrutura, e permite desenvolver materiais otimizados para cada tipo de aplicação.

Este trabalho de tese se dedica ao estudo das propriedades magnéticas intrínsecas desse tipo de nanopartícula, sobretudo no que diz respeito à coercividade, que é a marca da presença da anisotropia magnética nas nanopartículas. Das ferritas do tipo espinélio, a que apresenta caráter mais anisotrópico é a ferrita de cobalto. Os fatores que influenciam as propriedades magnéticas das nanopartículas podem ser divididos em três diferentes níveis ou escalas [1]:

Escala Atômica: A resposta magnética das nanopartículas se origina da combinação da composição química com a estrutura cristalina.

Escala da Partícula: O balanço entre as frações ordenadas e desordenadas dos pontos de vista cristalográfico e magnético influencia fortemente o magnetismo de cada nanopartícula.

Escala Mesoscópica: Interações interpartículas e fenômenos advindos da distribuição de tamanhos afetam a resposta magnética das amostra estudada como um todo.

O conhecimento das amostras no âmbito de cada uma dessas escalas é de extrema importância para a compreensão da resposta magnética de um *ensemble* de nanopartículas. Para um estudo sistemático dos fenômenos básicos envolvidos no nanomagnetismo, deve-se ter controle e/ou conhecimento sobre as propriedades em todas as três escalas, o que é geralmente obtido na etapa de síntese e caracterização.

Neste cenário, pode-se dizer que o objetivo geral deste trabalho é investigar, do ponto de vista fundamental, a anisotropia magnética em sistemas de nanopartículas a base de

ferrita de cobalto com diferentes tamanhos médios e regime controlado de interações, utilizando experimentos de magnetometria com enfoque sobre a coercividade. Dentro desse contexto, se destacam os seguintes objetivos específicos:

1. Planejar e sintetizar sistemas de nanopartículas a base de ferrita de cobalto com tamanhos controlados visando produzir coloides magnéticos como forma de minimizar as interações interpartículas;
2. Caracterizar as nanoestruturas produzidas do ponto de vista químico, estrutural e morfológico, utilizando técnicas complementares;
3. Estudar os coloides obtidos, verificando assim a minimização das interações entre as partículas;
4. Realizar a caracterização magnética básica das nanopartículas, comparando as amostras produzidas;
5. Utilizar a dependência térmica da coercividade como ferramenta para estudar a anisotropia das amostras sintetizadas.

Para atingir os objetivos supracitados, este trabalho foi organizado em 3 capítulos, sendo que cada um deles compreende tanto fundamentações teóricas como dados experimentais e a discussão deles. A estruturação de cada capítulo foi feita da seguinte forma:

- 1) Nanopartículas Magnéticas: Aplicações, Síntese e Caracterização** - Neste capítulo é discutido o planejamento e o procedimento de síntese das nanopartículas e dos ferrofluidos estudados, além das estratégias utilizadas para o controle do tamanho das partículas. A caracterização química, estrutural e morfológica das nanopartículas é apresentada e discutida, sendo que os pontos mais relevantes no que diz respeito ao controle das propriedades magnéticas são mais aprofundados. É apresentada, ainda, uma análise da estabilidade coloidal dos ferrofluidos obtidos por meio de experimentos de espalhamento de raios X em baixo ângulo.
- 2) Nanomagnetismo** - Este capítulo se dedica à discussão dos conceitos relativos ao magnetismo de nanopartículas e sobre as técnicas e protocolos experimentais frequentemente utilizados, além de suas vantagens e limitações. Discute-se, sobretudo, as técnicas utilizadas para determinar a anisotropia em sistemas de nanopartículas, evidenciando a vantagem de se trabalhar com a dependência térmica da coercividade. Os modelos existentes na literatura, no entanto, são insuficientes para explicar o comportamento dos sistemas estudados, gerando a necessidade de um modelo mais eficiente.

3) Dependência térmica do campo coercitivo e da anisotropia magnética - O último capítulo se dedica a explicar porque os modelos existentes não explicam o comportamento das amostras investigadas neste trabalho. A polidispersão em tamanhos é identificada como causa de mudanças profundas no comportamento magnético dos sistemas e um modelo é proposto para levar em conta essas mudanças. Ainda, a dependência térmica da magnetização e da anisotropia são incorporadas ao modelo, permitindo extrair informações fundamentais sobre as nanopartículas, que normalmente não são acessíveis pelas técnicas aplicadas usualmente.

Capítulo 1

Nanopartículas Magnéticas: Aplicações, Síntese e Caracterização

Nanopartículas magnéticas vêm sendo objeto de diversos estudos nos últimos anos devido a seu enorme potencial em diversas aplicações. Mais de 50 artigos de revisão foram publicados na última década contendo a expressão "*Magnetic Nanoparticle*", segundo a base de dados Web of Science [2]. Dentre as aplicações das nanopartículas, destacam-se a vetorização de drogas, os agentes de contraste em ressonância magnética [3], magnetohipertermia [4–7], remoção de resíduos de águas poluídas [8], armazenamento de informações [9], catálise [3], entre outros.

De um ponto de vista mais fundamental, as nanopartículas magnéticas permitem investigar as peculiaridades geradas nas propriedades magnéticas devido à redução à escala nanométrica [10]. A análise dessas propriedades pode ser bastante complicada devido à combinação de efeitos desde a escala atômica até a mesoscópica. Nesse sentido, buscase diminuir ao máximo o número de variáveis envolvidas quando se pretende estudar um sistema do ponto de vista fundamental. Alguns efeitos são inerentes ao processo de síntese e não podem ser completamente evitados, como é o caso da distribuição de tamanhos, que deve ser considerada ao analisar o comportamento magnético de uma amostra. Por outro lado, pode-se diminuir a importância das interações entre as partículas por meio do controle da distância entre as partículas no sistema estudado. Com esse objetivo, as nanopartículas estudadas neste trabalho são dispersas em meio aquoso, onde o controle dos parâmetros físico-químicos da solução permite obter nanocoloides magnéticos, ou ferrofluidos. Quando se visa a redução dos efeitos de interação interpartículas, os ferrofluidos podem ser considerados sistemas-modelo. Este capítulo se inicia com uma pequena revisão bibliográfica sobre esses coloides magnéticos.

1.1 Nanocoloides Magnéticos

Os fluidos magnéticos são dispersões coloidais de partículas ferro ou ferrimagnéticas num líquido carreador. Comumente denominados ferrofluidos ou nanocoloides magnéticos, são líquidos que se tornam fortemente magnetizados quando submetidos a um campo magnético externo. 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. Houveram diversas tentativas de obtenção de ferrofluidos, mas foi apenas em meados dos anos 60 que Papell [11] preparou fluidos magnéticos estáveis para o controle do fluxo de combustível em condições de gravidade zero. Nessa época todos os ferrofluidos eram 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 apolar [12].

Na década de 70, foi introduzido o método *bottom-up* 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 aquoso [13] para nanopartículas a base de magnetita/maguemita, onde a estabilidade é atingida por meio da repulsão eletrostática, oriunda da acumulação de cargas na superfícies das partículas em regimes ácidos ou básicos.

Para estabilização de nanopartículas de ferritas em meio ácido, é necessário realizar um tratamento de superfície que enriquece a superfície das partículas em Fe^{3+} protegendo-as do ataque ácido. Esse método foi proposto por Tourinho [14] em 1988 e vêm sendo utilizado em diversos grupos como estratégia de estabilização de nanocoloides ácidos. O ajuste das condições físico-químicas das dispersões possibilita a maximização do caráter repulsivo da interação eletrostática. Os ferrofluidos estabilizados por este mecanismo recebem o nome de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (*Electric Double Layered Magnetic Fluids*, EDL-MF).

A produção de nanocoloides magnéticos passa, antes de tudo, pela escolha do material magnético do qual as nanopartículas serão constituídas. Inicialmente, os ferrofluidos do tipo EDL foram produzidos com partículas de magnetita, no entanto, o processo de síntese foi aprimorado e logo foram elaborados ferrofluidos cujas partículas eram constituídas de ferritas de cobalto, manganês, níquel, cobre e zinco [15, 16]. A escolha do material deve se adequar às necessidades da aplicação visada ou das propriedades investigadas, assim como das técnicas utilizadas.

1.2 Planejamento e síntese das nanoestruturas produzidas

O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades magnéticas intrínsecas de nanopartículas a base de ferritas do tipo espinélio. Essas ferritas, assim nomeadas por possuírem a mesma estrutura cristalina do mineral espinélio (MgAl_2O_4), possuem fórmula química geral MFe_2O_4 , onde M é um dos cátions divalentes dos metais de transição (Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn). É possível produzir ferritas mistas utilizando mais de um desses metais ou, ainda, ferritas onde uma mistura de íons não divalentes apresenta uma valência média igual a dois, de modo a manter a eletroneutralidade. Um exemplo é a ferrita de Lítio, onde M é uma mistura de Fe^{3+} e Li^{1+} em iguais proporções [17, p. 136]. A escolha dos cátions é de altíssima relevância para as propriedades dos materiais sintetizados, uma vez que as características dos cátions afetam diretamente as propriedades estruturais e, conseqüentemente, suas propriedades magnéticas.

Um exemplo representativo desta influência é a ferrita de cobalto, de fórmula química CoFe_2O_4 , que possui uma anisotropia magnética muito mais relevante do ponto de vista da sua intensidade do que as outras ferritas [18, caps. 6 e 7]. Mais recentemente, têm-se realizado cada vez mais estudos com ferritas contendo mais de um metal divalente, as chamadas ferritas mistas [19–24], permitindo a modulação das propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas. Em trabalhos recentes [5, 25] (vide Anexo A) foi utilizada a estratégia de preparar ferritas mistas onde uma combinação de dois íons divalentes com propriedades contrastantes permitiu controlar de forma eficiente as propriedades estruturais e magnéticas.

No âmbito deste trabalho de tese, o material escolhido, devido à suas propriedades ímpares no que diz respeito ao magnetismo, foi a ferrita de cobalto. Essas propriedades, assim como a adequação desse material ao estudo proposto, serão analisadas em profundidade no capítulo 2. Dispersões de nanopartículas a base de ferrita de cobalto vêm sendo preparadas pelo método da coprecipitação hidrotérmica desde o fim dos anos 1980 [15]. A coprecipitação hidrotérmica é um método simples e barato para a fabricação de nanopartículas, mas apresenta como lado negativo a grande dispersão de tamanhos nas amostras produzidas. Apesar disso, devido à sua versatilidade e baixo custo, esse método de síntese continua relevante e sendo objeto de diversos trabalhos recentes envolvendo nanopartículas [26–35]. Esse método é ideal para elaboração de ferrofluidos do tipo EDL já que permite trabalhar em meio aquoso desde a elaboração das nanopartículas até a peptização.

A coprecipitação hidrotérmica para síntese de nanopartículas a base de ferrita consiste na preparação de uma solução de sais utilizando uma proporção dos metais de transição escolhidos de modo que a estequiometria da ferrita desejada seja respeitada. Para uma ferrita simples do tipo MFe_2O_4 , respeita-se a proporção 2:1 de Fe^{3+} e M^{2+} . Quando

a solução é exposta a condições alcalinas e em temperatura de 100 °C, o equilíbrio da reação se desloca na direção da formação da ferrita. Localmente, este processo pode se dar por meio de dois mecanismos: a nucleação, onde um novo núcleo (partícula) começa a se formar, e o crescimento cristalino, onde os íons se depositam sobre um núcleo já existente. O controle de alguns parâmetros da síntese pode favorecer um processo ou outro, influenciando no tamanho das partículas sintetizadas.

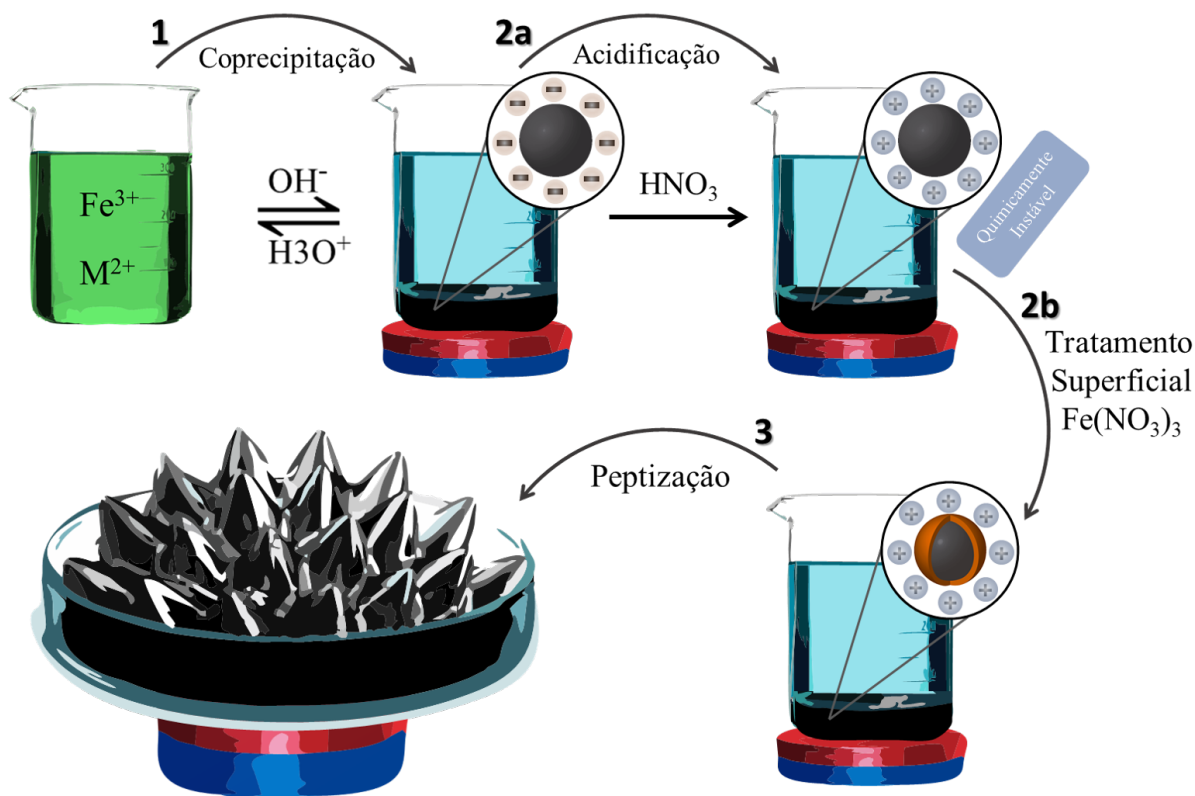


Figura 1.1: Esquema geral do protocolo de síntese química de ferrofluidos, identificando as principais etapas e ilustrando a carga superficial das partículas em cada uma delas.

A figura 1.1 ilustra o processo de síntese, desde a solução de metais até a formação do nanocoloide magnético. Na primeira etapa, a coprecipitação, a solução de metais é adicionada à uma solução aquosa alcalina com pH e força iônica controlados a uma temperatura de 100 °C e é mantida sob agitação constante durante toda a reação. Nesse caso, os parâmetros de síntese que podem ocasionar mudanças no tamanho das partículas são: a velocidade de agitação, a velocidade de adição da base ou da solução de metais, a natureza da base utilizada e ainda, o pH e força iônica do ambiente de síntese. Combinações distintas destes parâmetros resultam em nanopartículas de diferentes tamanhos e também podem induzir desvios da estequiometria. Os mecanismos envolvidos são detalhados por V. Pilati [36] e diversos resultados são apresentados para ferritas mistas de Zn-Mn.

Ao final da etapa 1, as partículas magnéticas formadas são separadas magneticamente do sobrenadante, que é retirado. As partículas são, então, acidificadas (HNO_3 2M) de maneira a limpar superfície, inverter a carga superficial e retirar eventuais subprodutos da

síntese. Após a etapa 2a, as partículas poderiam ser dispersas em meios com pHs baixos, mas estariam suscetíveis à dissolução. Utiliza-se, então, um tratamento superficial com nitrato férrico que enriquece a superfície das nanopartículas em ferro trivalente, evitando sua dissolução em meio ácido. A camada enriquecida com ferro é ilustrada pela superfície em laranja na nanopartícula.

Ao final da etapa 2b, as nanopartículas apresentam uma composição química heterogênea, bem representada por partículas do tipo *core@shell* $MFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$. Ocorre, então, a peptização, ou seja, a obtenção de um coloide estável por meio do controle das propriedades físico-químicas. Neste trabalho foram utilizadas duas formas de peptização: a primeira visa a obtenção de nanocoloides estáveis em meio ácido e ocorre por meio do ajuste da força iônica e do pH após a etapa 2b, enquanto. A opção alternativa envolve a funcionalização das partículas com o íon citrato, permitindo a obtenção de coloides estáveis em regimes de pH neutros, uma vez que esse íon apresenta carga máxima de sinal negativo em pH 7 [37]. Ambos os processos estão muito bem estabelecidos na literatura [38, 39]. Os procedimentos adotados para a síntese das amostras estudadas neste trabalho serão descritos na seção a seguir.

Parâmetros utilizados

As amostras investigadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método da coprecipitação hidrotérmica seguido de tratamento superficial. Possuem o núcleo composto por ferrita de cobalto e a camada superficial de maguemita, sendo, então, nanopartículas *core@shell* do tipo $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$. Com o objetivo de obter partículas com tamanhos médio diferentes, foram utilizadas duas bases distintas durante a etapa de coprecipitação, gerando duas amostras: Co3 e Co6. Além disso, as amostras são peptizadas por processos diferentes. As etapas da síntese serão listadas abaixo, enfatizando as diferenças entre as duas sínteses.

Etapa 1 - Coprecipitação: Nesta etapa, dois protocolos análogos são utilizados: No primeiro, para a amostra Co3, soluções de $FeCl_3$ e $Co(NO_3)_2$ de mesma concentração são misturadas na razão 2:1 em meio ligeiramente ácido para evitar a formação de núcleos de óxidos de ferro prematuros. Uma solução alcalina a base de hidróxido de amônio (NH_4OH) é levada à ebulição e a solução de metais é adicionada rapidamente. Para a amostra Co6, a mesma solução de metais é aquecida e a base (CH_3NH_2 - metilamina) é adicionada rapidamente sobre ela. As duas amostras foram mantidas em ebulição após a mistura com a base pelo mesmo tempo de 30 minutos, após o qual as soluções são resfriadas sobre um ímã permanente para que as partículas formadas decantem.

Etapa 2 - Acidificação e Tratamento Superficial: Com as partículas decantadas, o sobrenadante é retirado e o precipitado é lavado com água para reduzir a alcali-

nidade. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2M e fica em repouso por 12h. O precipitado é separado magneticamente e o sobrenadante sugado. Adiciona-se uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.5M e a mistura é aquecida até 100 °C e mantida nessa temperatura por mais 30 minutos. Após resfriamento, as partículas são novamente decantadas e o excesso de nitrato férrico retirado.

Etapa 3 - Peptização: Nesta etapa, cada uma das amostras sofreu um processo de peptização. A amostra Co3 foi estabilizada através do ajuste da força iônica e do pH (pH \sim 2). Por outro lado, a amostra Co6 passou por um processo de funcionalização com íons citrato em meio ácido [37, 40, 41] e em seguida, a concentração de citrato livre foi ajustada para $[\text{Cit}^-] = 10^{-2}\text{M}$ e o pH ajustado para 7, conforme [42].

Nas duas amostras, Co3 e Co6, a repulsão eletrostática é obtida em condições físico químicas diferentes, respectivamente, com partículas positivamente (negativamente) carregadas em pH ácido (neutro) As mudanças na etapa 3 alteram de alguma forma os mecanismos de repulsão, como os sinais das cargas superficiais, que são positivas na amostra ácida e negativa na citratada, mas o fato é que quando temos um sistema suficientemente diluído, as interações podem ser desprezadas, de modo que, no contexto do estudo proposto, os dois processos de estabilização são equivalentes.

A síntese das nanopartículas é seguida de uma análise química quantitativa, que é apresentada dentro de um modelo *core@shell* químico que dá conta do enriquecimento superficial em ferro trivalente. O modelo é brevemente discutido na seção a seguir.

1.3 Caracterização química dos nanomateriais: modelo *core@shell*

As partículas sintetizadas são analisadas dentro de um modelo *core@shell* químico onde se considera a existência de um núcleo (*core*) composto por ferrita estequiométrica e uma camada superficial (*shell*) composta por maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [43]. Inicialmente, foram análises estruturais e químicas, aliadas a medidas de densidade que indicaram a presença de maguemita, e não outro óxido de ferro.

No modelo *core@shell*, ocorre um enriquecimento em ferro que reduz a quantidade de metais divalentes contidas nas partículas. Espera-se que a fração de metal divalente

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \quad (1.1)$$

apresente o valor $\frac{1}{3}$ para uma ferrita estequiométrica e que esse valor reduza com o aumento da proporção de maguemita. De fato, para nanoferritas sintetizadas pelo mesmo método,

se observa que essa redução ocorre e, ainda, que o decréscimo de χ_M se intensifica com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico de superfície na etapa 2b [43].

As frações volumétricas do núcleo e da superfície são escritas em função das concentrações dos metais da seguinte forma:

$$\phi_{core} = [M^{2+}]V_M^{core}, \quad (1.2)$$

$$\phi_{shell} = \frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2}V_M^{shell}, \quad (1.3)$$

onde V_M^{core} e V_M^{shell} são os volumes molares dos materiais compondo o núcleo e a superfície, respectivamente. A soma dessas duas contribuições resulta na fração volumétrica de partículas no fluido, ϕ_p .

Do ponto de vista experimental, a concentração de metais nas partículas é determinada por espectroscopia de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectroscopy*). Essa técnica permite determinar quantitativamente as concentrações de metais numa amostra por meio do espectro de absorção de radiação eletromagnética dos átomos no estado gasoso. O espectrômetro utilizado nas análises foi o SOLAAR S4 da Thermo Scientific, localizado no Laboratório de Fluidos Complexos (IF - UnB). A amostra é termicamente excitada com uma chama gerada num queimador de ar/acetileno e a absorção é medida num intervalo selecionável de comprimentos de onda (185 nm a 760 nm).

As concentrações de metais obtidas permitiram calcular as grandezas acima definidas, que estão coletadas na tabela 1.2. Dentre as grandezas obtidas, destaca-se a grande diferença entre os valores de $\chi_{Co} = \frac{[Co^{2+}]}{[Co^{2+}] + [Fe^{3+}]}$ obtidos em cada uma das amostras, apesar de ambas terem sido submetidas ao mesmo tempo de tratamento superficial. Os valores foram 0.08 para a amostra Co3 e de 0.24 para a amostra Co6, indicando que o enriquecimento em ferro foi mais intenso na amostra Co3, como consequência da maior razão superfície/volume nesse caso. Para confirmar essa constatação, técnicas complementares utilizadas serão apresentadas.

1.4 Caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas

Após a etapa de caracterização química, de onde se pode tirar informações importantes sobre a composição dos nanomateriais, deve-se caracterizá-las do ponto de vista estrutural e morfológico. No que diz respeito à estrutura cristalina das nanopartículas estudadas, que são compostas de ferritas do tipo espinélio, é importante conhecer de antemão a estrutura ideal esperada quando o confinamento à nanoescala não está presente. A estrutura das ferritas *bulk* do tipo espinélio foi alvo de muito estudo ao longo das últimas décadas.

1.4.1 Estrutura cristalina das ferritas do tipo espinélio

As ferritas do tipo espinélio são uma parte importante do chamado grupo espinélio, composto pelos minerais que compartilham a estrutura do mineral espinélio (MgAl_2O_4). A fórmula geral dos minerais deste grupo é XY_2O_4 , e se cristalizam numa simetria cúbica onde 32 ânions oxigênio se organizam num empacotamento cúbico compacto, criando sítios intersticiais de simetria tetraédrica - sítios (A) - e octaédrica - sítios [B] - que são parcialmente ocupados pelos ânions X e Y. O número de sítios (A) ocupados é 8, enquanto 16 sítios [B] são preenchidos. Nas ferritas, como já discutido, a fórmula geral é MFe_2O_4 , onde M é um metal de transição divalente ou uma mistura que tenha a mesma valência média.

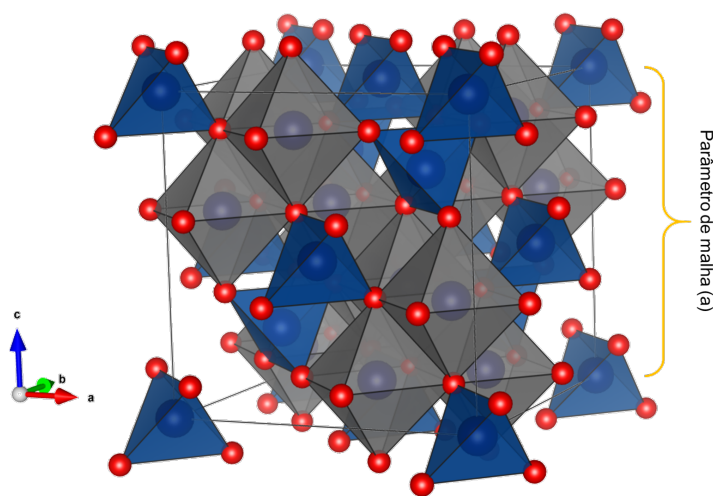


Figura 1.2: Ilustração da estrutura das ferritas do tipo espinélio. Em vermelho, os átomos de oxigênio, que se organizam numa estrutura cúbica de face centrada. Os tetraedros azuis representam os sítios tetraédricos, enquanto os octaedros em cinza representam os sítios octaédricos. Os sítios são ocupados pelas esferas maiores em azul, que representam os cátions metálicos. A distribuição entre os sítios varia em cada ferrita. Imagem construída com auxílio do software VESTA [44].

A figura 1.2 ilustra uma malha elementar da estrutura espinélio, utilizando como origem um dos sítios tetraédricos. É válido ressaltar que são necessárias oito fórmulas mínimas (MFe_2O_4) para formar uma malha elementar. Isso pode ser facilmente verificado pela multiplicidade dos sítios tetraédricos contidos no interior do cubo esboçado pela linha preta. A distância entre dois átomos equivalentes na estrutura ao longo de qualquer um dos eixos cristalográficos é o parâmetro de malha (a).

A forma como os cátions metálicos se distribuem entre os sítios (A) e [B] depende da preferência do cátion M^{2+} . Caso a preferência seja forte pelos sítios (A), então o metal divalente ocupa estes sítios, ficando os sítios [B] ocupados pelos cátions de ferro trivalentes. Se, ao contrário, o cátion divalente apresentar forte preferência pelos sítios octaédricos, então metade dos cátions Fe^{3+} estarão localizados nos sítios (A), enquanto os sítios [B] serão ocupados por uma mistura de Fe^{3+} e M^{2+} . Uma forma de descrever a

ocupação dos sítios (A) e [B] é a representação cristalográfica:



onde os parênteses e colchetes denotam, respectivamente, os sítios (A) e [B] e x é o parâmetro de inversão. Quando $x = 0$ e os cátions divalentes estão todos ocupando sítios tetraédricos, o espinélio é dito normal, ao passo que para $x = 1$, quando se tem apenas Fe^{3+} nos sítios (A) é denominado espinélio inverso. O que define a preferência por um sítio ou outro na estrutura e, conseqüentemente, o grau de inversão, é o número de elétrons d , característica de cada elemento químico. O parâmetro de inversão se encontra comumente entre 0 e 1, sobretudo em materiais nanoestruturados.

Considerando os metais de transição que compõem as ferritas mais comuns (Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn), vê-se que os seus cátions divalentes possuem configuração eletrônica com número de elétrons d respectivamente igual a 5, 6, 7, 8, 9 e 10. *Grosso modo*, pode-se dizer que as configurações eletrônicas d^6 , d^7 , d^8 e d^9 dos cátions divalentes geram preferencialmente espinélios inversos, enquanto a configuração d^{10} gera uma preferência por sítios (A) que privilegia a formação de espinélios normais. Quando o número de elétrons d é 5, não há preferência clara entre os sítios [45], sendo assim, espera-se um grau de inversão entre 0 e 1, mesmo no material *bulk*.

De fato, analisando as ferritas *bulk*, se observa que a ferrita de zinco (d^{10}) é um espinélio normal. Para as ferritas de Cu, Ni, Co e para a magnetita, que é essencialmente uma ferrita de ferro(II), temos espinélios inversos. Para o caso da ferrita de manganês (d^5), como o ferro trivalente também possui a mesma configuração eletrônica, observa-se a formação de espinélios mistos. Efetivamente, verifica-se que a ferrita de manganês possui um parâmetro de inversão em torno de 0.2, sendo próxima de um espinélio normal [18].

É importante ressaltar que no caso das nanopartículas, é muito comum verificar a existência de uma distribuição catiônica diferente daquela esperada para o material *bulk*.

Tabela 1.1: Número de elétrons d e momento magnético de spin dos cátions dos metais de transição das ferritas mais comuns. Adaptado da referência [18].

Íons		Elétrons d	Momento Magnético de Spin
Mn ²⁺	Fe ³⁺	5	5 μ_B
	Fe ²⁺	6	4 μ_B
	Co ²⁺	7	3 μ_B
	Ni ²⁺	8	2 μ_B
	Cu ²⁺	9	1 μ_B
	Zn ²⁺	10	0

Além de governar a distribuição catiônica, é importante perceber que a configuração eletrônica está intimamente ligada ao momento magnético de spin dos íons, devido ao

princípio da exclusão de Pauli. O momento magnético de cada um dos íons relevantes no contexto deste trabalho se encontra apresentado na Tabela 1.1.

A forte dependência do momento magnético com a configuração eletrônica sinaliza que as propriedades magnéticas estão intimamente ligadas com os cátions presentes na estrutura. De fato, como será apresentado no capítulo 2, além da configuração eletrônica, a forma como os cátions se distribuem entre os sítios (A) e [B] influencia diretamente a magnetização do material.

No caso específico da ferrita de cobalto, material escolhido para as nanopartículas deste trabalho, o que se espera é um espinélio inverso, com os cátions Co^{2+} ocupando metade dos sítios [B]. No caso de nanopartículas, verifica-se uma grande dependência do grau de inversão com o método de síntese e o tamanho das nanopartículas [32–34, 46], normalmente com x variando entre 0.8 e 1.

A técnica mais amplamente utilizada para estudar a estrutura cristalina em sistemas de nanopartículas é a difração de raios X.

1.4.2 Caracterização estrutural de nanopartículas por difração de raios X

A difração de raios X em cristais é um fenômeno que ocorre devido ao arranjo periódico dos átomos na estrutura cristalina. Quando um feixe atinge as proximidades de um átomo, sofre um espalhamento causado pela interação dos campos eletromagnéticos da radiação com a nuvem eletrônica. Neste tipo de espalhamento, os feixes incidente e espalhado possuem o mesmo comprimento de onda, caracterizando um espalhamento elástico. A periodicidade da estrutura cristalina gera famílias de planos que são equivalentes do ponto de vista dos átomos que os compõem. Cada família de planos tem uma distância interplanar característica e define um vetor no espaço recíproco, sendo rotulada pelos chamados índices de Miller $[hkl]$ (Mais informações na referência [47, p. 92]). Em estruturas cúbicas, a distância interplanar para uma família de planos $[hkl]$ é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (1.5)$$

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 espalhado seja um número inteiro de comprimentos de onda. Interferências construtivas se traduzem em picos de difração, definidos pela condição de Bragg que, em primeira ordem, se escreve:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}, \quad (1.6)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe e 2θ é o ângulo formado entre os feixes incidente e espalhado. Vê-se que, quanto menor for a distância interplanar, maior será o ângulo de

espalhamento.

Como o espalhamento é elástico, os vetores de onda incidente e espalhado \vec{k} e \vec{k}' devem possuir o mesmo módulo $k = 2\pi/\lambda$ e podemos obter o módulo do vetor de espalhamento $|\vec{q}| = |\vec{k}' - \vec{k}| = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, considerando um ângulo de 2θ entre os feixes incidente e espalhado. A vantagem de se usar essa grandeza é que pode-se comparar experimentos de difração realizados com diferentes valores de λ .

Nos experimentos de difração, cada tipo de estrutura gera regras de extinção para algumas famílias de planos, gerando uma assinatura através da posição dos picos de interferência construtiva [48], possibilitando uma rápida identificação da estrutura através da posição dos picos de difração, que são indexados a famílias de planos da estrutura cristalina.

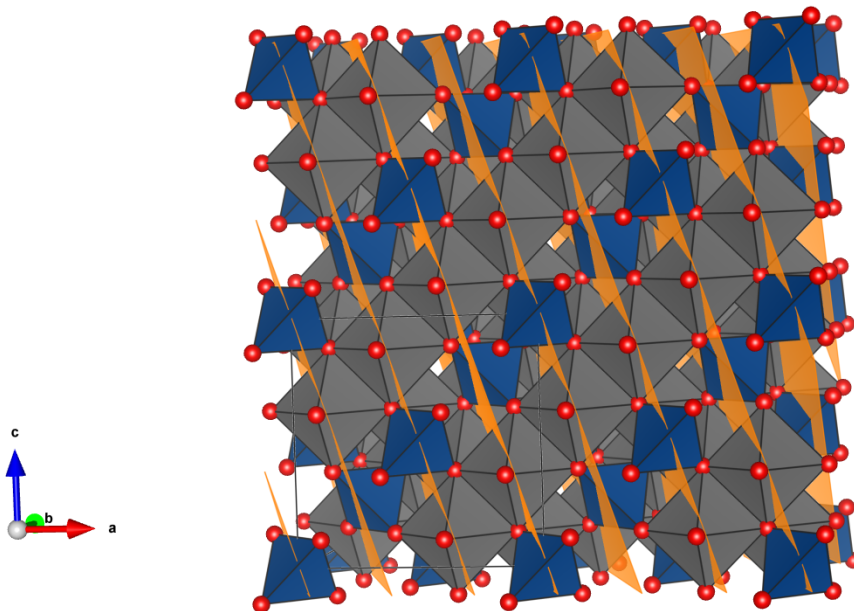


Figura 1.3: Ilustração da família de planos com índices de Miller [311] na estrutura espinélio. Construída no software VESTA [44].

A figura 1.3 mostra em laranja os planos da família com índices de Miller [311], com o objetivo de evidenciar que todos esses planos são idênticos a menos de uma translação. A forma mais simples de se observar esse efeito é seguindo uma linha de sítios equivalentes. Mais de uma malha elementar é apresentada para reforçar a periodicidade da rede cristalina. Os planos representados definem uma distância interplanar que segue a equação 1.5, refletindo num pico de difração cuja posição será dada pela equação 1.6.

Os picos de difração oriundos de arranjos periódicos infinitos possuem largura desprezível, mas quando ocorre o confinamento da estrutura para dimensões nanométricas, verifica-se um alargamento dos picos. Este resultado foi primeiramente explicado por Paul Scherrer [49, pp. 98-100] e mais tarde generalizado por Patterson [50], dando origem à denominada equação de Scherrer, amplamente utilizada nos dias de hoje para determinação

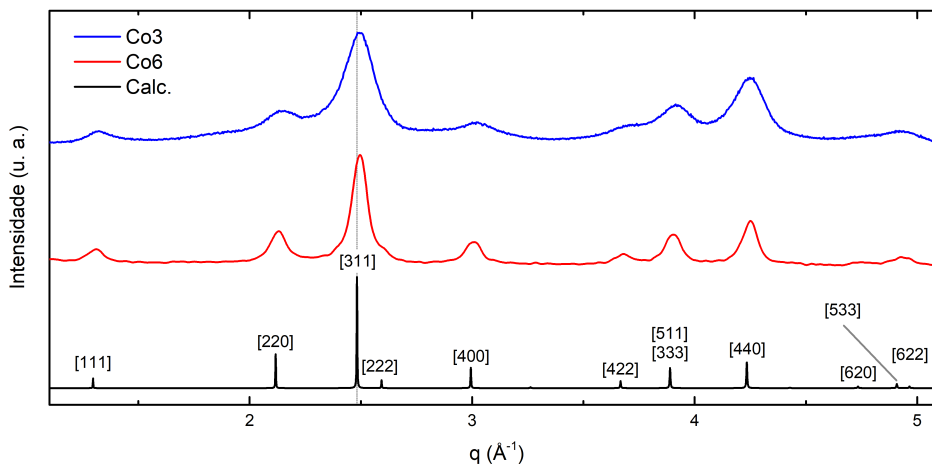


Figura 1.4: Difratomogramas para as amostras *Co3* e *Co6* em função do módulo do vetor de espalhamento q . Os valores de comprimento de onda utilizados foram de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ para a amostra *Co6* e $\lambda = 2.0633 \text{ \AA}$ para a amostra *Co3*. Em preto, o difratograma calculado considerando uma estrutura da ferrita de cobalto ideal. A linha vertical estende a posição do pico [311].

do tamanho cristalino em materiais nanoestruturados:

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (1.7)$$

onde d_{RX} é o diâmetro da partícula, K é a constante de Scherrer, que vale 0.9 para partículas esféricas, e β é a largura a meia altura, descontada a largura advinda dos efeitos instrumentais. Uma demonstração razoavelmente simples dessa expressão é apresentada em [51, pp. 216-219].

Munindo-se das ferramentas acima discutidas, é possível analisar os difratogramas obtidos para cada uma das duas amostras sintetizadas e obter informações acerca da estrutura e tamanho cristalino. A figura 1.4 apresenta os dois difratogramas, assim como um padrão calculado considerando a estrutura da ferrita de cobalto *bulk*, identificando os picos de difração. O pico mais intenso da estrutura espinélio é o [311], que será utilizado para análise das propriedades estruturais básicas.

A primeira informação que podemos retirar da análise dos difratogramas é a equivalência aproximada das posições dos picos, seja entre as duas amostras ou em comparação com o padrão calculado. Em uma análise mais minuciosa, no entanto, verifica-se que a posição dos picos não coincide exatamente com o ângulo de Bragg correspondente do padrão da ferrita de cobalto *bulk*.

A figura 1.5 apresenta, com alto nível de detalhe, os padrões de espalhamento calculados para a ferrita de cobalto e a maguemita, mostrando que, apesar de ambas possuírem estrutura espinélio, a mudança do parâmetro de rede (8.394 \AA para a ferrita de cobalto e 8.33 \AA para a maguemita) desloca os picos de difração (ver equações 1.5 e 1.6), explicando o motivo da diferença entre as posições dos picos no padrão de espalhamento calculado

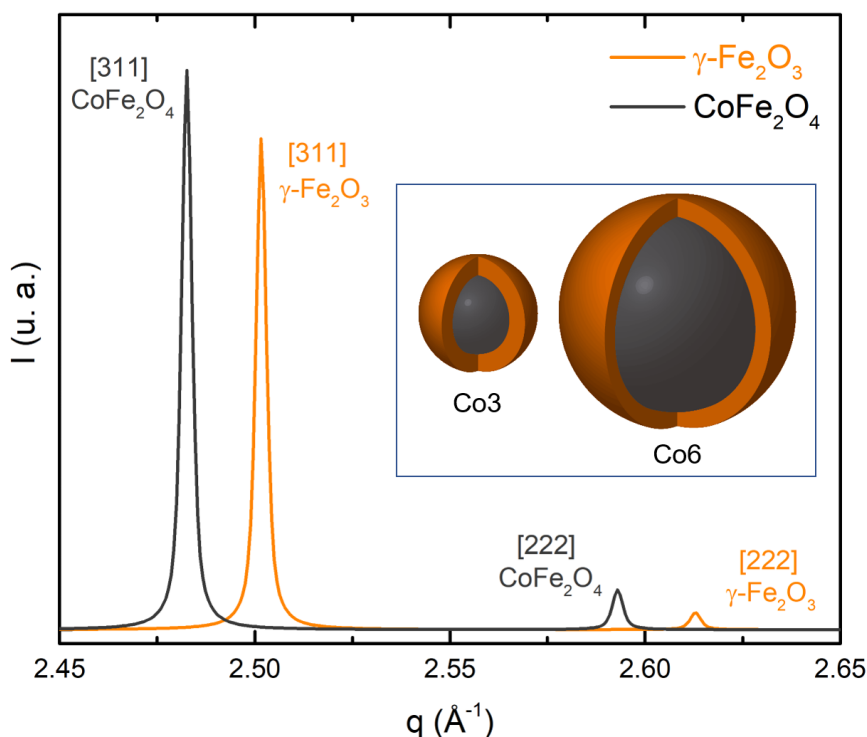


Figura 1.5: Difratogramas calculados para cristais puros de ferrita de cobalto (em cinza escuro) e maguemita (em laranja), evidenciando a mudança da posição dos picos [311] e [222]. O detalhe apresenta ilustrações em escala das amostras Co3 e Co6, evidenciando a espessura da camada superficial de maguemita.

para a ferrita de cobalto e nos difratogramas experimentais. De fato, os parâmetros de malha calculados para as amostra Co3 e Co6 foram, respectivamente, 8.36 Å e 8.38 Å, valores intermediários entre os tabelados da ferrita de cobalto e da maguemita.

Com essa informação, podemos tentar estimar a fração volumétrica da superfície se considerarmos que o parâmetro de malha da amostra é ponderada pelo volume. Neste caso, a razão entre os volume da camada superficial e o volume da partícula (ϕ_{shell}/ϕ_p) pode ser escrita em função dos parâmetros de malha experimentais obtidos e dos valores tabelados para a ferrita de cobalto e a maguemita, através da seguinte expressão:

$$\frac{\phi_{shell}}{\phi_p} = \frac{a_{exp} - a_{CoFe_2O_4}}{a_{\gamma-Fe_2O_3} - a_{CoFe_2O_4}}. \quad (1.8)$$

Os valores obtidos para ϕ_{shell}/ϕ_p utilizando este modelo foram 0.54 para a amostra Co3 e 0.22 para a amostra Co6. Estes valores são inferiores aos obtidos pelas dosagens químicas (ver tabela 1.2), o que pode indicar que a maguemita formada é ligeiramente diferente da ideal e possui um parâmetro de malha um pouco maior. Essa hipótese é bastante razoável, ainda mais se considerarmos que não existe nenhuma evidência de epitaxia em partículas produzidas pelo mesmo método [5]. De fato, ao utilizar um valor de 8.348 Å para o parâmetro de malha da maguemita na equação 1.8, os valores obtidos são muito próximos aos esperados pelas dosagens químicas (menos de 5% de erro). Ainda que esse

modelo necessite de um maior refinamento para que possa ser considerado verdadeiramente quantitativo, o fato de um simples experimento de difração de raios-x nos permitir obter informações aproximadas sobre a fração da camada superficial é um resultado surpreendente.

A aplicação do método de Scherrer ao pico mais intenso permitiu a determinação do diâmetro d_{RX} das partículas: 3.1 nm para a amostra Co3 e 7.2 nm para a amostra Co6, evidenciando o papel da natureza da base escolhida na etapa de síntese e destacando o controle de tamanho. Adicionalmente, não são verificados picos que possam indicar a presença de eventuais subprodutos resultantes da etapa de síntese.

Apesar do método de Scherrer fornecer uma boa aproximação do diâmetro médio, ele não traz informações diretas sobre a distribuição em tamanhos, motivo pelo qual é necessário utilizar técnicas que permitam analisar as partículas individualmente. A técnica utilizada nestes casos, adaptada à escala nanométrica, é a microscopia eletrônica de transmissão, que será discutida na seção a seguir.

1.4.3 Observação das nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica amplamente utilizada para a determinação da morfologia e da distribuição de tamanhos de sistemas nanoestruturados. Adicionalmente, devido à natureza do fenômeno de espalhamento, é possível obter informações adicionais acerca da estrutura cristalina das nanopartículas.

As micrografias de TEM com escala na ordem de 50 nm, permitem realizar a observação morfológica geral das partículas, além de possibilitar a medição do tamanho com uma boa estatística (número de partículas superior a 200). Nas imagens de alta resolução (HRTEM - *High Resolution TEM*), onde a escala se encontra na ordem de 2 a 5 nm, é possível observar os planos cristalinos e verificar a morfologia das partículas de maneira mais detalhada.

As figuras 1.6 e 1.7 apresentam imagens micrográficas típicas para as duas amostras de nanopartículas a base de ferrita de cobalto, assim como as imagens de alta resolução correspondentes. Ambas as amostras foram medidas em equipamentos da empresa Jeol com tensão de aceleração de 200 kV. A amostra Co3 foi analisada num microscópio modelo JEM2010[®] na *Université Pierre et Marie Curie*, enquanto as análises da amostra Co6 foram realizadas num JEM2100[®] no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução - LabMic, localizado na Universidade Federal de Goiás.

O microscópio utilizado nas análises da amostra Co6 é equipado com EDS (do inglês *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia). O EDS permite, através da análise do espectro energético de emissão da amostra,

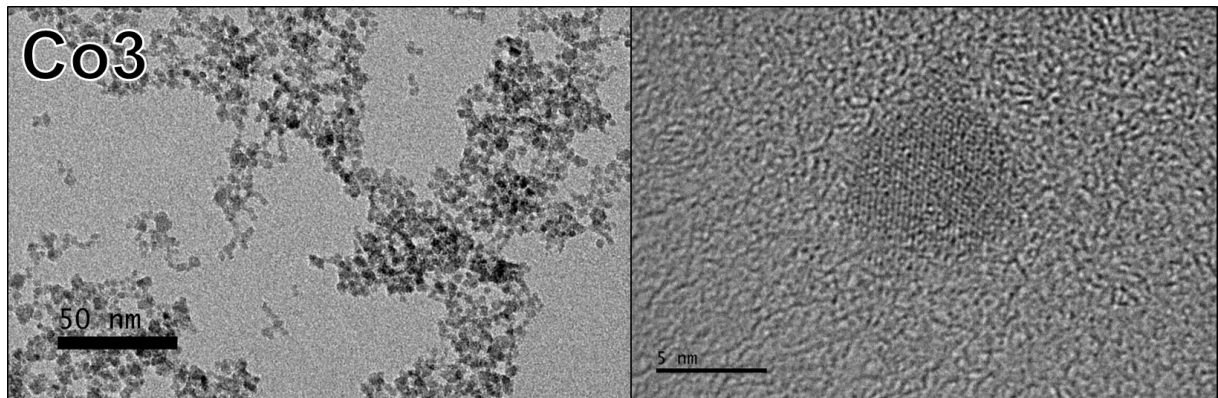


Figura 1.6: Eletromicrografias típicas para a amostra Co3. À direita, uma imagem obtida em alta resolução, enfatizando os planos cristalinos.

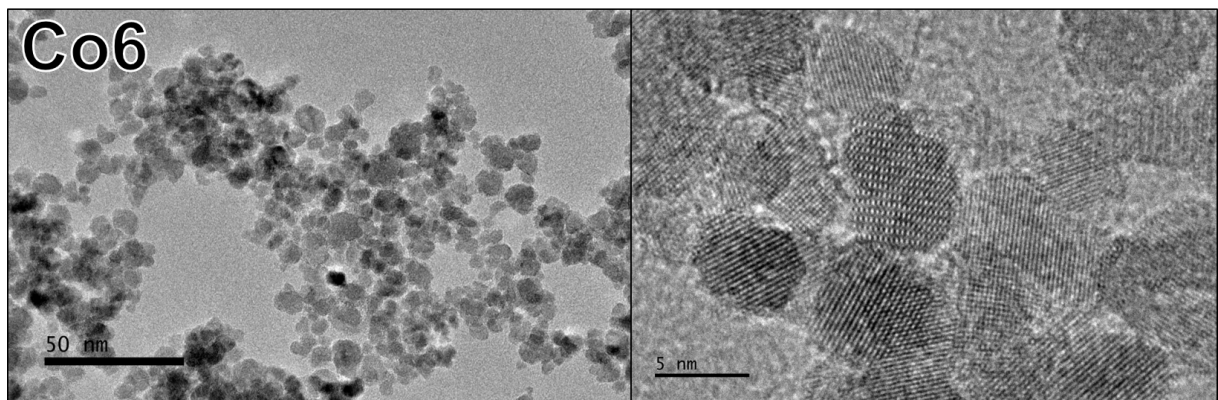


Figura 1.7: Eletromicrografias típicas para a amostra Co6. À direita, uma imagem obtida em alta resolução, enfatizando os planos cristalinos.

determinar os elementos que compõem a amostra, assim como sua concentração relativa. O feixe de elétrons é responsável por excitar a amostra e garantir que haja emissão nas linhas características de cada elemento. Essa técnica foi aplicada na amostra Co6 e resultou numa fração de cobalto χ_{Co} de 0.23, corroborando o valor obtido pela espectroscopia de absorção atômica.

As imagens de alta resolução permitiram verificar a morfologia geral das partículas, que se apresentam com forma esferoidal, sem indicações da presença de faces retas nas partículas, como pode acontecer em ferritas contendo cobalto na composição [25, 52]. Nesse contexto, as partículas serão aproximadas por esferas perfeitas para a obtenção do histograma de dispersão em tamanhos.

Por outro lado, as imagens de alta resolução permitem verificar a estrutura detalhada dos nanocristais nas duas amostras, e enfatizam a melhor qualidade das imagens no caso da amostra Co6, de maior tamanho. Assim, decidiu-se por utilizar uma dessas imagens de alta resolução e aplicar um procedimento de otimização nas imagens, com o objetivo de extrair mais informações. A figura 1.8 mostra o processo de filtragem por transformada rápida de Fourier, onde a parte da imagem de HRTEM é selecionada (a), sua transformada

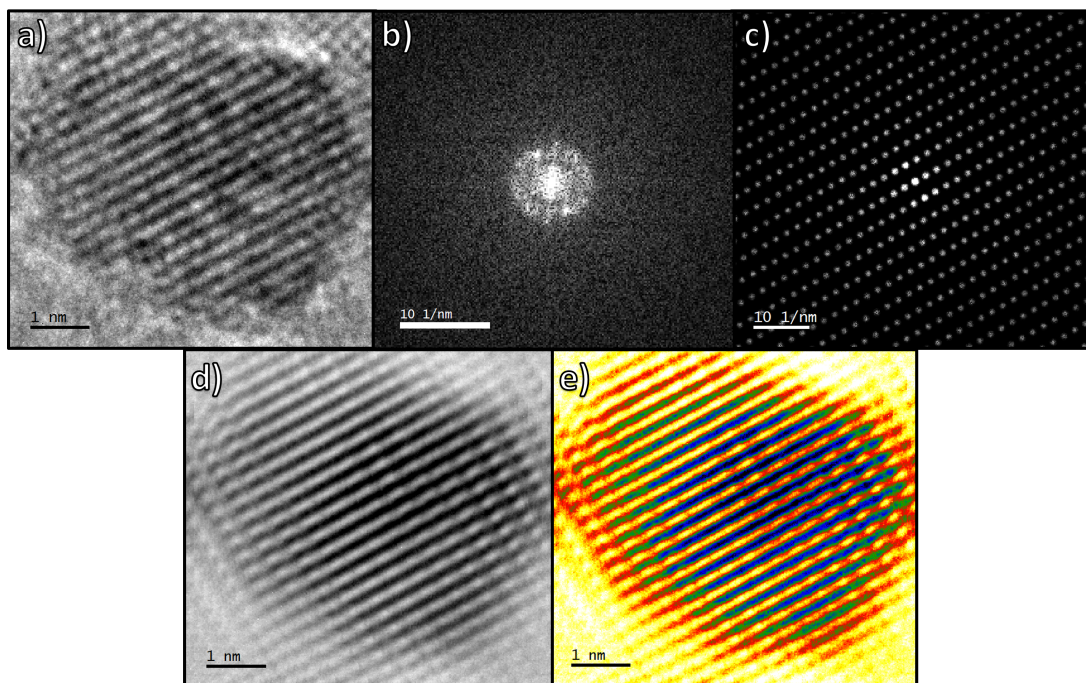


Figura 1.8: Ilustração do processo de aplicação de filtros FFT utilizando o *Digital Micrograph*, um pacote do software *Gatan Microscopy Suite 3*.

de Fourier é calculada (b) e, após aplicação de máscara nas regiões de interesse (c), a transformada inversa é calculada (d) e, finalmente, é trocado o contraste de escala de cinza por uma paleta de cores e realizado um ajuste fino de brilho, contraste e gama (e).

O ajuste realizado realça as diferenças de contraste, ao mesmo tempo que reduz o ruído graças à aplicação da máscara na imagem b). Na imagem tratada, percebe-se que existe uma variação de contraste mais abrupta na região da borda que parece estar relacionada à densidade eletrônica reduzida da camada superficial de maguemita.

Em um trabalho recente [5], detectamos de maneira quantitativa a presença da camada superficial em medidas de microscopia eletrônica, para nanopartículas de ferrita mista de Zn-Mn. A figura 1.9 apresenta os resultados obtidos através da análise de uma única partícula utilizando técnicas complementares, de HRTEM e perfis composicionais medidos utilizando o modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), onde o feixe de elétrons é focalizado numa pequena área e varre uma região da amostra.

A figura 1.9a) mostra uma imagem de HRTEM onde uma grande diferença de contraste nas bordas da partícula indica a presença de uma camada superficial com menor densidade eletrônica. No detalhe, a mesma partícula investigada no modo STEM, ao mesmo tempo em que se obtém o perfil composicional apresentado em b), onde se verifica uma redução na concentração de Zn e Mn nas bordas da partícula. Em c), a razão χ_M calculada evidencia o enriquecimento em ferro na superfície quantitativamente, corroborando o modelo *core@shell* de composição química.

Além da análise estrutural detalhada de partículas individuais, as imagens de TEM

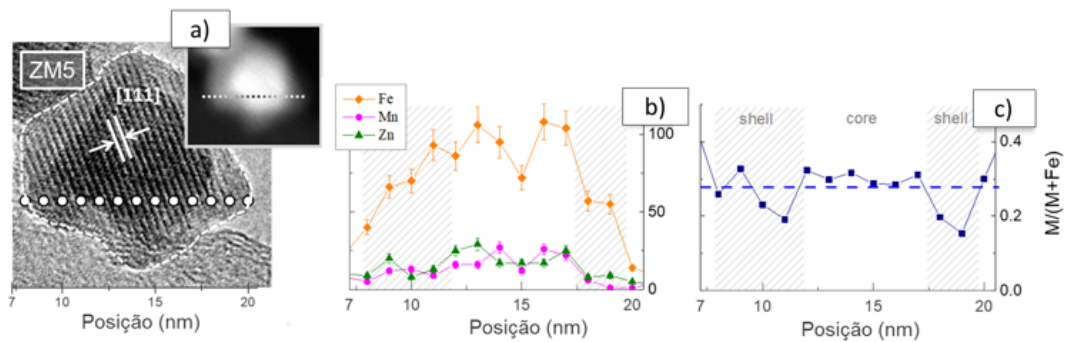


Figura 1.9: a) Imagem de HRTEM para uma partícula a base de ferrita mista de Zn-Mn. O detalhe mostra a mesma partícula medida no modo varredura (STEM). b) Perfis de composição (Zn, Mn e Fe) obtidos no modo STEM, nos pontos evidenciados nas imagens das nanopartículas. c) Valor de χ_M calculado a partir da composição obtida em b). Figura adaptada da referência [5]

permitiram determinar a distribuição em tamanho das amostras de ferrita de cobalto examinadas neste trabalho. A determinação do diâmetro das partículas foi realizada utilizando o software ImageJ e permitiu determinar a distribuição em tamanhos de ambas amostras, que se encontram apresentadas na figura 1.10. Os histogramas experimentais se assemelham à distribuição log-normal, conforme é possível verificar pelo ajuste realizado. Essa distribuição é caracterizada por um diâmetro mediano d_0 e um índice de polidispersão σ , que mede o quanto os diâmetros se distribuem em torno dos valores centrais da distribuição. Os valores obtidos para os diâmetros medianos das amostras apresentam boa correlação com aqueles obtidos pelo método de Scherrer. Ainda, ambas apresentam o mesmo índice de polidispersão.

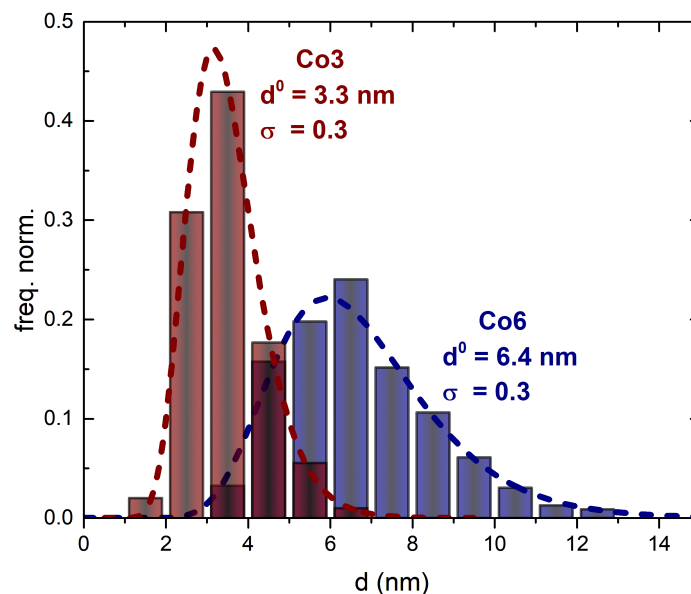


Figura 1.10: Histogramas obtidos através da observação e medidas dos diâmetros das partículas nas imagens de microscopia. Os ajustes com a função densidade de probabilidade log-normal estão apresentados com linhas pontilhadas.

1.4.4 A distribuição log-normal e suas propriedades

Na teoria das probabilidades, uma variável possui uma distribuição quando o seu logaritmo natural segue uma distribuição normal (ou gaussiana). A forma geral da função densidade de probabilidade normalizada é

$$P(d) = \frac{1}{\sigma d \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln(d/d_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.9)$$

onde d é a variável distribuída, d_0 é o diâmetro mediano e σ o índice de polidispersão, que caracteriza a dispersão em torno de d_0 . Sistemas sujeitos ao confinamento de tamanho à escala nanométrica comumente apresentam esse tipo de distribuição para os tamanhos das partículas [53] e existem trabalhos que discutem a origem da distribuição log-normal nos processos de crescimento de nanopartículas [54,55]. Pode-se dizer, ainda, que o índice de polidispersão de sistemas nanométricos costuma variar entre 0.2 e 0.5 [56].

Devido à sua presença em sistemas de nanopartículas e a consequente importância sobre as propriedades que apresentam dependência com o tamanho, as principais características da distribuição log-normal serão brevemente discutidas, com o intuito de tornar a discussão dos resultados e modelos mais natural.

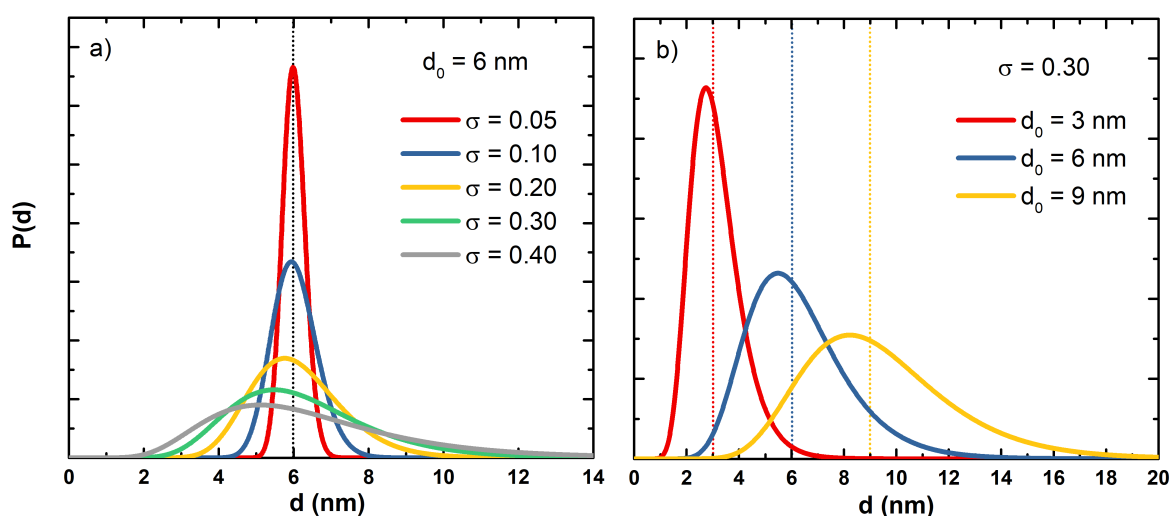


Figura 1.11: Esboço de gráficos da função densidade de probabilidade $P(d)$ seguindo uma distribuição log-normal. a) $P(d)$ em função do índice de polidispersão σ para um diâmetro mediano d_0 de 6 nm. b) $P(d)$ em função do diâmetro mediano para uma polidispersão de 0.3.

A principal característica da distribuição log-normal é sua assimetria, que aumenta tanto com o diâmetro como com a polidispersão, o que pode ser percebido pelo aumento da distância entre o diâmetro mais provável e o diâmetro mediano. Quanto maior for a assimetria, maior será a diferença entre os momentos da distribuição. O n -ésimo momento de uma distribuição é dado pela média da variável distribuída elevada à n -ésima potência. Para a distribuição log-normal, podemos escrever:

$$d_n = \langle d^n \rangle = d_0^n \cdot \exp\left(\frac{n^2 \sigma^2}{2}\right) \quad (1.10)$$

O primeiro momento da distribuição é o próprio diâmetro médio, enquanto para $n = 2$ obtemos o diâmetro quadrático médio. De posse dessas duas grandezas podemos calcular tanto a variância como o desvio padrão (S.D. - *standard deviation*) da distribuição:

$$\text{Var}[d] = d_0^2 \cdot e^{\sigma^2} (e^{\sigma^2} - 1), \quad (1.11)$$

$$\text{S.D.}[d] = d_0 \cdot e^{\frac{\sigma^2}{2}} \sqrt{(e^{\sigma^2} - 1)}. \quad (1.12)$$

As equações 1.11 e 1.12 mostram o caráter relativo da variável σ , já que tanto a variância como o desvio padrão são grandezas que dependem de d_0 . De fato, se calcularmos o desvio padrão da distribuição log-normal com, por exemplo, os índices de polidispersão 0.2, 0.3 e 0.4, obtemos para o desvio padrão valores de $0.206d_0$, $0.321d_0$ e $0.451d_0$. Deste modo, distribuições com o mesmo índice de polidispersão, mas valores diferentes de d_0 , possuem o mesmo desvio padrão relativo, enquanto em termos absolutos, a distribuição com maior d_0 apresentará flutuações maiores em torno do valor mediano, conforme podemos verificar pela largura das distribuições na figura 1.11b).

Neste trabalho, a distribuição log-normal e suas propriedades são amplamente utilizadas com o objetivo de explicar de forma coerente as propriedades magnéticas de sistemas polidispersos de nanopartículas.

1.5 Caracterização coloidal dos ferrofluidos obtidos

1.5.1 Considerações iniciais

Após a produção e caracterização estrutural das nanopartículas, deve-se realizar uma análise da estabilidade coloidal dos ferrofluidos obtidos após a etapa 3 da síntese. Um coloide é essencialmente uma dispersão de pequenas partículas de um material em um solvente que forma uma solução macroscopicamente homogênea, mesmo que, do ponto de vista microscópico, seja um sistema bifásico. 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 é alcançada através do balanceamento da agitação térmica com o potencial gravitacional e 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-solvente.

Atingir a estabilidade envolve primeiramente garantir que a energia potencial gravitacional que tende a depositar as partículas seja sobreposta pela agitação browniana. Adicionalmente, nos nanocoloides magnéticos de dupla camada elétrica, as interações en-

tre partículas, que podem ser de natureza atrativa ou repulsiva, precisam, em seu cômputo geral, resultar num balanço repulsivo ou não-interagente. Por um lado, essa condição pode ser obtida através do ajuste do pH, que controla o potencial de superfície através da densidade superficial de cargas [57]. Por outro lado, o controle da força iônica, responsável pela blindagem deste potencial, é também, de suma importância. É o ajuste minucioso dessas duas variáveis que garantirá a estabilidade de longo prazo.

De forma geral, essa análise começa com uma observação visual, onde procura-se verificar se ocorre a formação de precipitado a curto/médio prazo (horas/dias). Na ausência de uma clara separação de fase visível a olho nu, verifica-se o comportamento da amostra sob a ação de um gradiente de campo magnético. Nessa etapa, também não deve ocorrer separação de fases ou gradientes de concentração.

Passados os testes de observação a olho nu, as amostras são analisadas por microscopia óptica. Nesta etapa, se observa a presença ou não de agregados de nanopartículas na escala micrométrica, assim como a indução de transições de fase ou gradientes de concentração na presença de um campo externo. Um ferrofluido na situação ideal deve ter uma aparência homogênea, independente da presença do campo magnético externo. Nesta etapa, se verificadas condições inaceitáveis de estabilidade, pode-se utilizar a técnica de diálise para regular o pH e a força iônica [58], reestabelecendo condições favoráveis no que diz respeito à estabilidade.

Uma vez determinada a estabilidade coloidal nas escalas macroscópica e microscópica, o próximo passo é a análise dos ferrofluidos estudados na escala em torno de 1 a 100 nanômetros. A técnica de escolha para esse fim é o espalhamento de raios X a baixo ângulo.

1.5.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo em sistemas coloidais compostos por nanopartículas magnéticas

O espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS - *Small Angle X-Ray Scattering*) é uma técnica amplamente utilizada para estudar a estrutura da matéria. O método mais tradicional consiste em detectar os espalhamentos elásticos (Espalhamento Thomson) de um feixe de raios-x que atravessa uma amostra com heterogeneidades em sua densidade eletrônica.

O experimento de SAXS consiste em incidir um feixe de raios-x sobre uma amostra e através do uso de um detector, coletar a intensidade do espalhamento em função do ângulo. Em geral, os detectores são bidimensionais e o resultado do experimento é uma imagem bidimensional. Nessa imagem, é realizada uma média em anéis com valores constantes do módulo do vetor de espalhamento q (ver definição na seção 1.4.2), de modo a se obter uma curva $I(q)$ [59]. De fato, a difração é essencialmente o mesmo fenômeno de espalhamento elástico mas numa região de ângulos distinta.

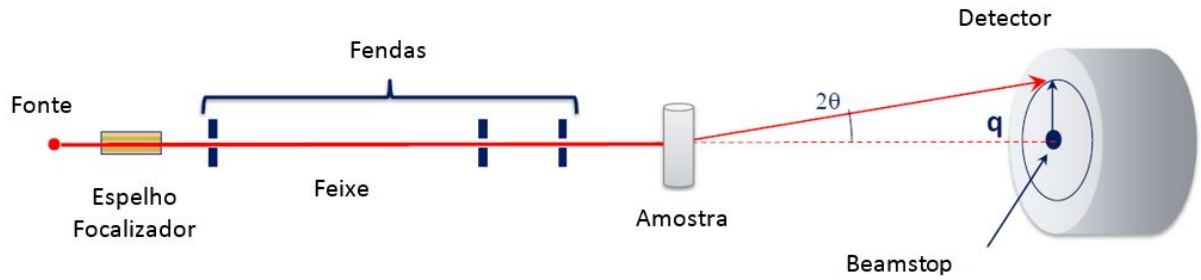


Figura 1.12: Representação esquemática do experimento de espalhamento de raios X a baixo ângulo.

Combinando a expressão para o módulo do vetor de espalhamento q com a condição de Bragg [48], obtém-se $d = \frac{2\pi}{q}$. Isso indica que, quanto maior o ângulo de espalhamento, menor o comprimento investigado, e vice-versa. Nesse contexto, podemos considerar que a escolha de uma faixa de ângulos onde se observa o espectro de espalhamento define uma região de vetor de espalhamento no espaço recíproco que corresponde a uma janela de comprimentos que estão sendo sondados no espaço real. É essa a diferença fundamental entre um experimento de difração de raios x convencional e um de SAXS. No primeiro, devido aos altos valores de ângulo observados, as informações obtidas estão relacionadas a comprimentos reduzidos, na escala de ângstroms assim permitindo a investigação da estrutura cristalina. Já nos experimentos de SAXS, a redução do ângulo de espalhamento implica na sondagem de comprimentos maiores, na escala de 1 a 100 nanômetros, que permite estudar a organização das nanopartículas na dispersão.

Num experimento de SAXS, a intensidade espalhada em função do módulo do vetor de espalhamento para uma dispersão monodispersa e diluída é dada por [37, 60]:

$$I(q) = NV_p^2 \Delta\rho^2 |F(q)|^2, \quad (1.13)$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume na amostra, V_p é o volume das partículas, $\Delta\rho^2$ é o contraste, definido pelo quadrado da diferença entre as densidades de comprimento de espalhamento (SLD) do solvente e das partículas, e $F(q)$ é o fator de forma, apesar de ser comum encontrar na literatura $|F(q)|^2$ denotado pelo mesmo termo. O fator de forma $|F(q, R)|^2$ para uma partícula esférica de raio R é dado por [59]

$$|F(q)|^2 = \left[\frac{3(\text{sen}(qR) - qR\text{cos}(qR))}{(qR)^3} \right]^2. \quad (1.14)$$

Desse modo, podemos reescrever, para uma dispersão diluída, a intensidade espalhada em função dos diâmetro das partículas ($d=2R$) e do módulo do vetor de espalhamento da seguinte forma:

$$I(q, d) = N\Delta\rho^2 \left(\frac{\pi}{6}\right)^2 d^6 |F(q, d)|^2. \quad (1.15)$$

A dependência com o diâmetro mostra que a intensidade espalhada é altamente sensível à dispersão em tamanhos. Como visto na seção 1.4, as amostras investigadas são caracterizadas por um índice de polidispersão razoavelmente alto, de modo que é necessário ponderar a intensidade espalhada pela distribuição de tamanhos, chegando assim a uma expressão que seja representativa dos coloides estudados. Calculamos, então, a média de $I(q, d)$ ponderada pela distribuição log-normal $P(d)$. Como N e $\Delta\rho^2$ são constantes, e a distribuição log-normal é utilizada em sua forma normalizada, obtemos:

$$I(q) = N\Delta\rho^2\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \int_0^\infty d^6 |F(q, d)|^2 P(d) dd. \quad (1.16)$$

O número de partículas por unidade de volume N pode ser definido a partir da fração volumétrica ϕ :

$$N = \frac{\phi}{\langle V_p \rangle} \quad (1.17)$$

Partindo desta consideração, obtemos a expressão final para a intensidade espalhada por um coloide polidisperso diluído com fração volumétrica ϕ :

$$I(q) = \frac{\pi}{6} \phi \Delta\rho^2 \frac{\int_0^\infty d^6 |F(q, d)|^2 P(d) dd}{\int_0^\infty d^3 P(d) dd}. \quad (1.18)$$

Essa expressão se apresenta como uma ótima ferramenta para coloides diluídos em que podemos considerar que não há uma correlação posicional entre as partículas no fluido. Caso isso não seja verdade, é necessário introduzir um fator de estrutura que é relevante em valores pequenos de q , onde são sondadas distâncias maiores e, portanto, é possível retirar informação sobre a correlação posicional entre partículas. Quando as interações são relevantes, a intensidade é definida pela expressão a seguir:

$$I(q) = I_{ff}(q) \cdot S(q), \quad (1.19)$$

onde $I_{ff}(q)$ representa a intensidade espalhada no caso não interagente, advinda apenas do fator de forma. O fator de estrutura $S(q)$ tende a 1 para valores grandes de q , uma vez que nessa janela não há mais informações sobre a correlação entre duas partículas. Quando q tende a zero, temos indicações sobre as interações do sistema. Quando $S(q \rightarrow 0)$ é menor que 1, indica um sistema repulsivo, se for maior que 1, um sistema atrativo. Nos sistemas atrativos, esse aumento de $S(q)$ próximo a $q=0$ (distâncias grandes) está associado a heterogeneidades de larga escala, podendo indicar a formação de agregados [61].

1.5.3 Experimentos de SAXS - Caracterização da organização estrutural local dos ferrofluidos obtidos

Com o objetivo de investigar o balanço global das interações nos coloides estudados, experimentos de SAXS foram realizados utilizando o equipamento de espalhamento a baixo ângulo Xeuss 2.0, produzido pela empresa francesa Xenocs, instalado no Instituto de Física da Universidade de Brasília. O comprimento de onda utilizado foi o da linha K_{α} do Cu $\lambda_{CuK_{\alpha}} = 1.5406 \text{ \AA}$, que equivale a uma energia de 8.04 KeV. As amostras foram contidas em tubos capilares de poliimida (Kapton[®]) com 0.7 mm de diâmetro interno. O padrão 2D de espalhamento é coletado num detector bidimensional PILATUS3 R 200K-A produzido pela empresa Dectris, com 200 mil pixels e capacidade de detecção de até 10^7 fótons por segundo por pixel.

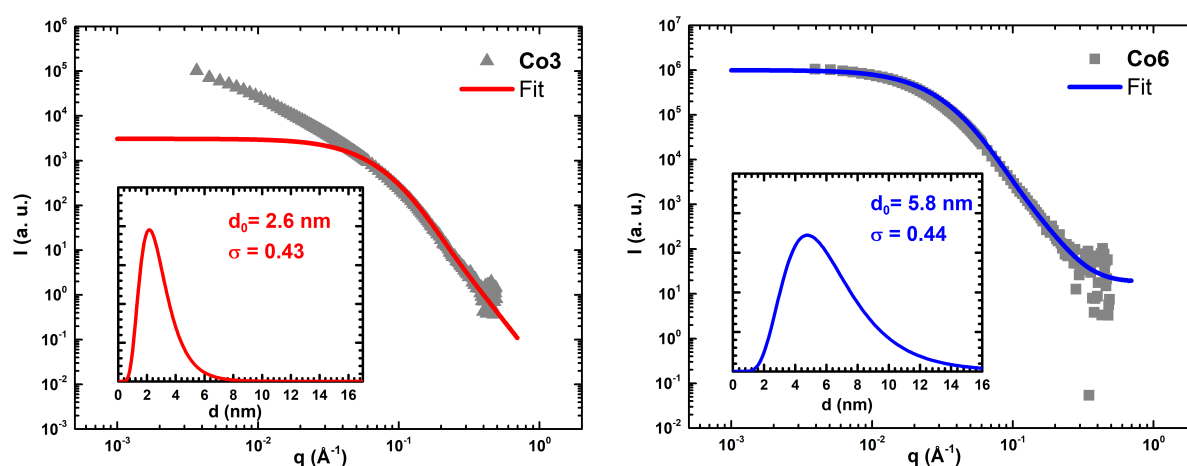


Figura 1.13: Espectros experimentais de SAXS para as amostras Co3 e Co6. Em vermelho e azul, os ajustes realizados com a equação 1.18. Nos detalhes, as funções densidade de probabilidade do tipo log-normal obtidas através dos ajustes para cada uma das amostras.

Os espectros experimentais obtidos estão representados na figura 1.13, onde se pode verificar que os dados experimentais correspondem, *grosso modo*, ao esperado para partículas esféricas. Para a amostra Co3, no entanto, vê-se que em valores pequenos de q , ocorre uma fuga do que se espera para uma dispersão sem efeito visível das interações interpartículas. Podemos analisar melhor esse comportamento por meio do fator de estrutura, que será aqui obtido através da divisão da intensidade obtida experimentalmente pelo valor calculado através da equação 1.18, onde a região de maiores valores de q foi utilizada como parâmetro para o ajuste.

Os fatores de estrutura calculados exibidos na figura 1.14 mostram que, apesar da amostra Co6 apresentar um fator de estrutura próximo de 1 ao longo de todo o intervalo de q considerado, o que se observa para a amostra Co3 é muito diferente, o seu fator de estrutura indicando uma possível preponderância das interações atrativas sobre as repulsivas. Por um lado, essa diferença pode estar relacionada aos diferentes modos

de estabilização empregados para cada uma das amostras, uma vez que o processo de estabilização com citrato, utilizado na amostra Co6, permite um ajuste mais controlado do pH e da força iônica. Por outro lado, é possível que esse comportamento esteja também ligado ao fato de que, apesar de ambas as amostras terem sido medidas nos mesmos valores de ϕ , a distância média entre as partículas acaba por ser menor na amostra Co3, devido à necessidade de mais partículas para atingir o mesmo volume.

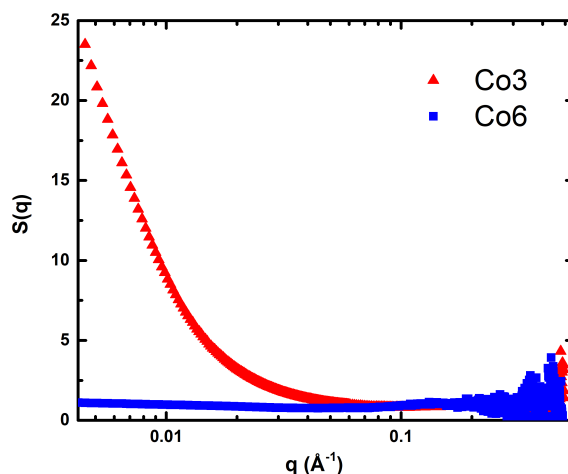


Figura 1.14: Fatores de estrutura obtidos através da divisão dos pontos experimentais pelo ajuste mostrado na figura 1.13.

A análise da estrutura local é importante pois nos traz informações sobre a organização das partículas nos ferrofluidos estudados e podem auxiliar na compreensão do comportamento magnéticos das amostras investigadas.

1.6 Resumo da caracterização das amostras investigadas

Com o objetivo de facilitar a consulta das informações relativas às amostras investigadas neste trabalho, uma tabela contendo todos os dados relevantes às análises realizadas nos capítulos seguintes é apresentada a seguir.

Tabela 1.2: *Dados relativos à caracterização química, estrutural e morfológica das amostras a base de ferrita de cobalto investigadas. χ_{Co} é a fração de cobalto em relação aos metais totais. $\frac{\phi_{core}}{\phi_p}$ é a fração volumétrica relativa do núcleo, enquanto $\frac{\phi_{shell}}{\phi_p}$ é a fração volumétrica relativa da camada superficial. e representa a espessura da camada superficial de maguemita, calculada utilizando o diâmetro determinado pelo método de Scherrer (d_{RX}). a é o parâmetro de malha. Os dados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão foram d_0 e σ , o diâmetro mediano e o índice de polidispersão da distribuição log-normal, respectivamente.*

Amostra	AAS					XRD		TEM		EDS
	χ_{Co}	$\frac{\phi_{core}}{\phi_p}$	$\frac{\phi_{shell}}{\phi_p}$	ϕ_p	e (nm)	d_{RX} (nm)	a (Å)	d_0 (nm)	σ	χ_{Co}
Co3	0.08	0.22	0.78	0.72%	< 1	3.2	8.36	3.3	0.3	–
Co6	0.24	0.71	0.29	1.02%	< 1	7.2	8.38	6.4	0.3	0.23

Tendo em vista que a caracterização química e estrutural está concluída, podemos proceder ao assunto principal deste trabalho de tese, que é o magnetismo em nanopartículas magnéticas.

Capítulo 2

Nanomagnetismo

Para que haja um ordenamento magnético em materiais *bulk* e sem defeitos, é necessário que o posicionamento dos átomos magnéticos favoreça esse ordenamento, ou seja, que a estrutura cristalina do material permita a existência desse estado ordenado. Assim, podemos dizer que o magnetismo dos materiais na forma *bulk* depende somente das propriedades químicas e cristalográficas. Isso significa que para amostras suficientemente grandes, o tamanho e o formato da amostra não têm um impacto considerável sobre suas propriedades magnéticas.

Nanomagnetismo é o estudo das propriedades magnéticas de estruturas na escala dos nanômetros, como as nanopartículas sintetizadas e investigadas neste trabalho. Sabe-se que os sistemas de nanopartículas são caracterizados por uma dispersão em tamanhos que, de maneira geral, não pode ser desprezada. Nesse contexto, a primeira pergunta que surge é: "Qual o efeito do tamanho das partículas sobre as propriedades magnéticas?" Antes de responder essa pergunta, devemos compreender a origem dos fenômenos magnéticos observados macroscopicamente. Por isso, este capítulo se dedica à explicação das origens e implicações do ordenamento ferrimagnético, assim como à discussão dos fenômenos introduzidos pela redução dos cristais à nanoescala, sustentados por dados experimentais¹ das amostras sintetizadas.

2.1 Interações de Troca e Supertroca

As propriedades magnéticas observadas nos materiais estão ligadas às interações que ocorrem entre os spins dos íons magnéticos. Num sólido metálico, por exemplo, os spins de íons adjacentes podem interagir gerando entre eles um alinhamento paralelo (ordenamento ferromagnético - FM) ou anti-paralelo (ordenamento - antiferromagnético - AFM).

1. Os experimentos de magnetização cujos resultados são apresentados neste trabalho foram realizados em ferrofluidos diluídos tanto na Universidade de Brasília como na *Université Pierre et Marie Curie* em Paris. Nos dois casos, o equipamento utilizado foi o PPMS 9T da *Quantum Design* no modo magnetômetro de amostra vibrante (VSM, do inglês *Vibrating Sample Magnetometer*). Para a realização das medidas, em torno de 80 μL das amostras foram acondicionadas em porta amostras de acrílico.

Devido ao caráter fermiônico dos elétrons, quando dois átomos com elétrons desemparelhados estão próximos, as orientações relativas dos spins desses elétrons (paralelos ou antiparalelos) definem se eles podem ou não ocupar a mesma órbita, afetando a própria a localização espacial dos elétrons, e, por consequência, a interação coulombiana entre eles. Se os spins dos elétrons forem paralelos, a energia eletrostática diminui já que os elétrons estarão mais afastados, sendo essa, então, a configuração preferível. A esse efeito quântico se dá o nome de interação de troca (ou *exchange*).

As interações de *exchange* são comumente tratadas no contexto do Modelo Clássico de Heisenberg, onde a energia de *exchange* entre dois spins vizinhos (i e j) é escrita da seguinte forma:

$$E_{ex} = -2J_{ex}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2J_{ex}S_iS_j \cos(\Phi), \quad (2.1)$$

onde J_{ex} é a chamada integral de troca e Φ o ângulo relativo entre os spins. Quando J_{ex} é positiva, a energia é minimizada quando os spins se alinham paralelamente. Caso contrário, a orientação antiparalela será energeticamente preferível.

No caso específico das ferritas, o ordenamento magnético surge a partir das interações entre os momentos magnéticos dos íons 3d, mas, como nas ferritas os vizinhos dos cátions metálicos são sempre os ânions O^{2-} , essas interações se dão de forma diferente, sendo mediadas por esses ânions e são denominadas interações de supertroca (ou *superexchange*).

As ferritas do tipo espinélio são, em geral, materiais ferrimagnéticos. O que difere um material ferrimagnético dos materiais ferromagnéticos é a forma como se dá o ordenamento magnético na estrutura. É a interação de *superexchange* que governa a orientação dos momentos magnéticos dos cátions nas ferritas. Ela foi descoberta em 1934 por Kramers [62], num estudo sobre o magnetismo no óxido de manganês MnO. Ele verificou que apesar dos cátions Mn^{2+} estarem sempre separados pelos ânions não magnéticos O^{2-} , eles ainda eram capazes de interagir, gerando um ordenamento magnético. O modelo foi futuramente evoluído por Anderson [63], Goodenough [64] e Kanamori [65], gerando as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA).

Uma forma simples de descrever adequadamente o fenômeno de *superexchange* é imaginar uma ligação M_1-O-M_2 , como aquelas que estão presentes nas ferritas (ver figura 1.2), onde M_1 e M_2 são cátions metálicos magnéticos. Apesar das ligações entre os átomos nas ferritas serem de caráter iônico, é possível que um dos elétrons do oxigênio ocupe o orbital 3d de um dos cátions metálicos, sobrando um elétron desemparelhado que interage com o spin do outro.

A figura 2.1 representa uma descrição qualitativa do fenômeno de *superexchange*. Nos casos a) e b), os elétrons do oxigênio estão localizados no seu local de origem. Nestes casos, não há nenhum impedimento para os direcionamentos dos spins de M_1 e M_2 . Em c) e d), no entanto, o elétron desemparelhado do orbital p do oxigênio interage com o

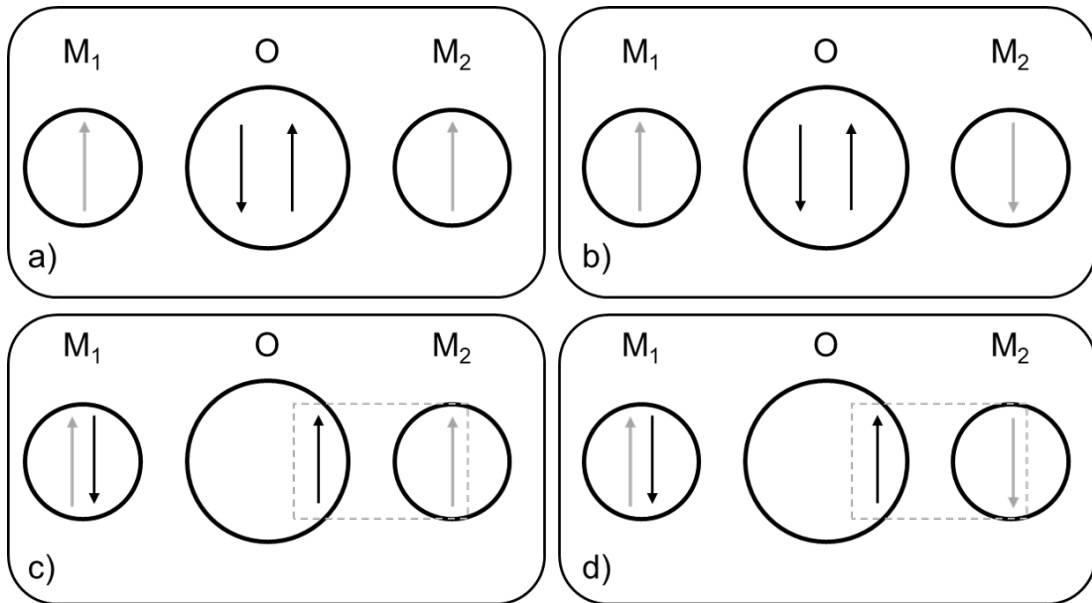


Figura 2.1: Representação dos spins envolvidos nas interações de superexchange. a) e b) mostram o caso onde os elétrons do oxigênio estão em seus orbitais p de origem. Em c) e d) temos o caso onde um dos elétrons migra para o orbital d de um dos cátions (aqui, M₁). O retângulo pontilhado representa o acoplamento entre o elétron de M₂ e o, agora desemparelhado, elétron do oxigênio.

spin de M₂. Para que a migração desse elétron para o orbital d de M₂ seja possível, é necessário que M₁ e M₂ sejam antiparalelos.

2.2 Magnetismo nas ferritas do tipo espinélio

2.2.1 Interações intra e inter sub-rede

Na estrutura espinélio, esse processo se dá de uma forma um pouco mais complexa, devido à existência das sub-redes (A) e [B], e de três tipos de interações de *superexchange*. A figura 2.2 mostra, vista de ângulos diferentes, a estrutura espinélio mostrando (A) somente os sítios tetraédricos e [B] somente os sítios octaédricos.

Uma análise cuidadosa da figura 2.2(A) mostra que os cátions ocupantes de sítios tetraédricos não compartilham um oxigênio com os sítios tetraédricos vizinhos, de modo que interação A-O-A não é considerada tão relevante, já que só ocorre em vizinhos de ordem maior do que 1. Observando a sub-rede dos sítios octaédricos [B], vê-se que, ao contrário dos sítios (A), os sítios [B] sempre dividem 2 oxigênios com os sítios [B] vizinhos. Além dessas, existe a interação A-O-B, pois neste caso também há compartilhamento de um oxigênio (ver figura 1.2).

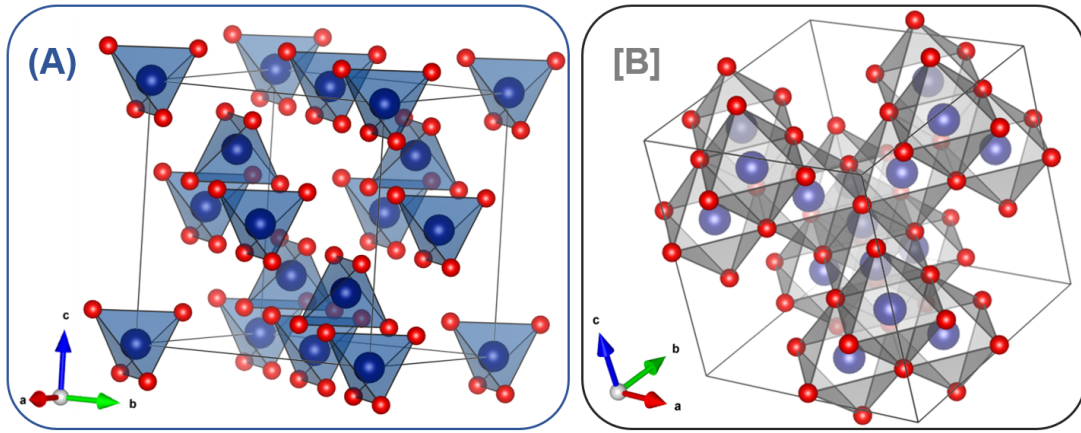


Figura 2.2: Malha elementar do espinélio mostrando: (A) Somente os sítios tetraédricos e [B] somente os octaédricos. Imagem construída no software VESTA 3 [44].

2.2.2 Magnetização Espontânea

A magnetização de uma ferrita é consequência direta das interações de *superexchange*, sobretudo no que diz respeito a intensidade delas. Nesses materiais, as integrais de troca são negativas, mas a intensidade das interações são diferentes, de modo que uma deve se sobrepor à outra. Segundo as regras de GKA, as interações de *superexchange* são mais intensas quando o mais próximo de 180° for ângulo M-O-M formado [66]. A figura 2.3 apresenta partes da estrutura do espinélio que privilegiam a observação dos ângulos A-O-B e B-O-B, relevantes às interações presentes na estrutura. Em a) e b), pode-se verificar que os ângulos B-O-B são de 90° . Os ângulos A-O-B, por sua vez, valem 125° . Nesse contexto, podemos dizer que as interações A-O-B são preponderantes, e se sobrepõem às outras. Como consequência, a configuração energética mais favorável ocorre quando os momentos magnéticos dos sítios (A) são paralelos entre si e antiparalelos aos dos sítios [B].

Conhecendo as interações entre os momentos magnéticos de spin, podemos determinar a magnetização de uma ferrita. O momento magnético de uma malha elementar μ_{malha} se escreve da seguinte forma:

$$\mu_{malha} = \left| \sum_A n_{\mu_B,A} - \sum_B n_{\mu_B,B} \right| \cdot \mu_B, \quad (2.2)$$

onde $n_{\mu_B,i}$ denota o número de magnétons de Bohr em sítios i ($i= A$ ou B).

A equação 2.2 mostra a importância da distribuição entre os sítios (A) e [B] sobre a magnetização do material. Explica também alguns fatos experimentais que à primeira vista parecem contraditórios, como, por exemplo, o aumento da magnetização em ferritas mistas de Zn-Mn com a fração do íon não-magnético Zn^{2+} [66, p. 128].

Podemos, então determinar o momento magnético por malha elementar da ferrita de cobalto em função do parâmetro de inversão x (vide equação 1.4), considerando os

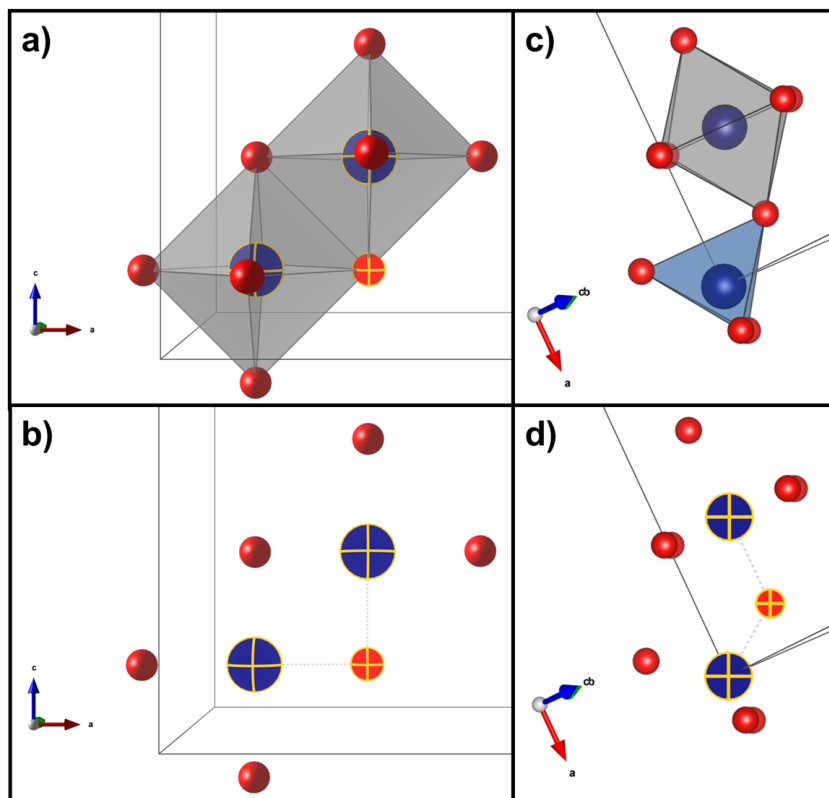


Figura 2.3: Detalhe da estrutura espinélio, evidenciando: (a) e (b) os ângulos B-O-B, (c) e (d) os ângulos A-O-B. A direção de observação foi escolhida de forma que os ângulos a serem observados se encontram no plano da figura. Alguns átomos são retirados com o objetivo de melhorara visualização. Imagem construída no software VESTA 3 [44].

momentos magnéticos dos cátions apresentados na tabela 1.1. Os valores obtidos, em magnétons de Bohr, para o momento magnético de uma malha variariam linearmente entre 56 ($x = 0$) e 24 ($x = 1$), se todos os valores de x fossem acessíveis, no entanto, os valores encontrados na literatura são em geral próximos de $x=1$. Utilizando o parâmetro de rede tabelado para a ferrita de cobalto (8.394 Å), podemos calcular a magnetização neste caso, obtendo o valor de 376 kA/m, para valores menores do que um, se espera um aumento nesse valor, já que o número de magnétons de Bohr por malha aumenta. A título de exemplo, pode-se verificar que para um valor de $x=0.8$, a magnetização encontrada é de 476 kA/m. Assim, a redistribuição catiônica é de extrema importância na determinação da magnetização nas ferritas de cobalto.

Em um trabalho recente com nanopartículas a base de ferritas mistas de zinco e cobalto, utilizamos a difração de raios-x para determinar a distribuição catiônica e mostramos que há boa correlação entre a magnetização calculada utilizando esta expressão e os dados obtidos experimentalmente por medidas de magnetização em baixa temperatura [25].

É válido ressaltar que, apesar da existência da magnetização espontânea, nem sempre um monocristal macroscópico de um material ferro ou ferrimagnético apresentará uma magnetização média não nula. Esse fenômeno foi explicado por Pierre Weiss, através

do conceito de domínios magnéticos, característicos de materiais que apresentam ordenamento magnético (ferro-, antiferro- ou ferrimagnéticos). Os materiais são divididos em pequenas regiões denominadas domínios. Cada domínio é espontaneamente magnetizado em uma direção, mas a soma vetorial das magnetizações de cada domínio que compõe uma amostra macroscópica pode vir a ser nula, de acordo com as suas orientações. O estudo das estruturas de domínios foi alvo de grande parte das pesquisas na área de magnetismo no século XX [18, Cap. 4].

Tendo em vista a teoria de domínios e a magnetização espontânea de um material, deve-se compreender que o ato de magnetizar um monocristal ferrimagnético, por exemplo, está ligado à rotação das magnetizações espontâneas dos domínios que compõem a amostra, não havendo, localmente, mudança em seus valores absolutos.

A maneira como a magnetização (m) de um monocristal multidomínio varia entre o estado desmagnetizado ($m = 0$) e a saturação ($m = m_s$), ou seja, o formato da curva de magnetização em função do campo aplicado $M(H)$, depende da direção ao longo da qual a magnetização é medida. Um dos fatores que afetam o formato dessa curva é a anisotropia magnética, responsável pela existência de direções para a magnetização espontânea que são mais favoráveis do ponto de vista energético.

2.2.3 Anisotropia Magnética

Na seção 2.2.2 foi discutida a maneira como a interação entre os spins dos átomos presentes na estrutura cristalina das ferritas é responsável pela existência de um ordenamento magnético que gera a magnetização espontânea. As considerações utilizadas, no entanto, nada dizem sobre possíveis direções preferenciais da estrutura para que os momentos se orientem. Essas direções são denominadas direções de fácil magnetização. Quando existem essas direções preferenciais, dizemos que o material apresenta anisotropia magnética. Do ponto de vista experimental, quando um material é anisotrópico, as propriedades magnéticas dependem da direção em que são medidas. Energeticamente, isso significa que a energia interna depende da direção do vetor magnetização.

Anisotropia Magnetocristalina

Os sólidos cristalinos têm seus átomos localizados em posições bem específicas. Para que a estrutura reticular se traduza numa anisotropia magnetocristalina, como é denominada quando é causada pelas simetrias cristalinas, é necessário que haja algum tipo de acoplamento entre os momentos magnéticos e a rede cristalina. Os acoplamentos spin-spin via interações de supertroca são fortes, mas apenas garantem um alinhamento paralelo ou antiparalelo entre eles (vide equação 2.1), a supertroca sendo, portanto, isotrópica do ponto de vista da orientação desses spins ao longo de uma direção no cristal.

Sob outra perspectiva, os momentos angulares orbitais dos elétrons são fortemente

acoplados às direções definidas pela rede cristalina [18, seção 3.7], uma vez que os níveis orbitais no cristal são afetados pelas combinações dos orbitais atômicos. Esse acoplamento órbita-rede apresenta, então, um caráter fortemente anisotrópico, mas, isolado, não explica a origem da anisotropia magnética em cristais ferrimagnéticos, já que o magnetismo observado advém prioritariamente dos momentos magnéticos de spin.

Um termo adicional de interação sinaliza a fenomenologia da anisotropia magnetocristalina, que é o acoplamento entre o momento angular orbital e o momento angular de spin de cada elétron, comumente denominado acoplamento spin-órbita.

Como a órbita está fortemente acoplada à rede, podemos imaginar que existe um acoplamento spin-órbita-rede, que gera a anisotropia magnetocristalina. De uma forma geral, pode-se dizer que o acoplamento órbita-rede é responsável por determinar direções de fácil magnetização em um cristal, já que esse acoplamento é demasiado forte. Já a energia de anisotropia advém do acoplamento spin-órbita, cuja magnitude é menor e pode ser vencida pela aplicação de um campo magnético externo.

Apesar de existirem na literatura alguns trabalhos que discutem a energia de anisotropia por primeiros princípios [67–69], não existe uma maneira de calcular, de forma geral, as energias de anisotropia de qualquer sistema, devido à complexidade dos processos envolvidos na anisotropia magnetocristalina.

A dependência angular da energia de anisotropia magnetocristalina está intimamente ligada ao tipo de simetria da rede cristalina e pode ter um caráter uniaxial, triaxial ou cúbico. Em cristais hexagonais, se observa os dois primeiros tipos, enquanto o terceiro tipo é observado em cristais de simetria cúbica.

Outras fontes de anisotropia

A anisotropia magnetocristalina é a única que pode ser considerada intrínseca de cada material. No entanto, existem outros tipos de anisotropia que são características de cada amostra. Uma amostra que é deformada ou tensionada pode apresentar uma direção preferencial para a magnetização. Além disso, existe a anisotropia induzida pela morfologia, a anisotropia de forma. Associada a esta, existe ainda a anisotropia de superfície [70], advinda da quebra de simetria na interface de monocristais com dimensões nanométricas.

De maneira geral, a energia de anisotropia associada a uma amostra é escrita na forma de uma expansão em séries de funções trigonométricas, de acordo com a simetria da anisotropia. Com a redução à nanoescala, no entanto, uma das direções pode ser privilegiada em detrimento das outras. Por simplicidade, e com o objetivo de ilustrar as consequências da anisotropia magnética, utilizaremos a expressão da densidade de energia (ϵ) para sistemas com apenas um eixo preferencial:

$$\epsilon = K_0 + K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) + \dots, \quad (2.3)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor magnetização e o eixo de fácil magnetização, e K_n é a constante de anisotropia de ordem n . Quanto maiores forem os valores das constantes K_n , maior será o caráter anisotrópico do material ou amostra. Dependendo das razões entre as constantes de anisotropia, as direções de fácil magnetização podem mudar. A maneira mais comum e ilustrativa de analisar os fenômenos anisotrópicos é considerando K_1 positivo e muito maior que os termos de maior ordem. Assim, podemos analisar somente o termo com $n = 1$, já que K_0 é uma constante que não gera dependência direcional. Escrevemos, então, a densidade de energia de anisotropia:

$$\epsilon = K \sin^2(\theta), \quad (2.4)$$

onde K é a constante de anisotropia efetiva do sistema considerado.

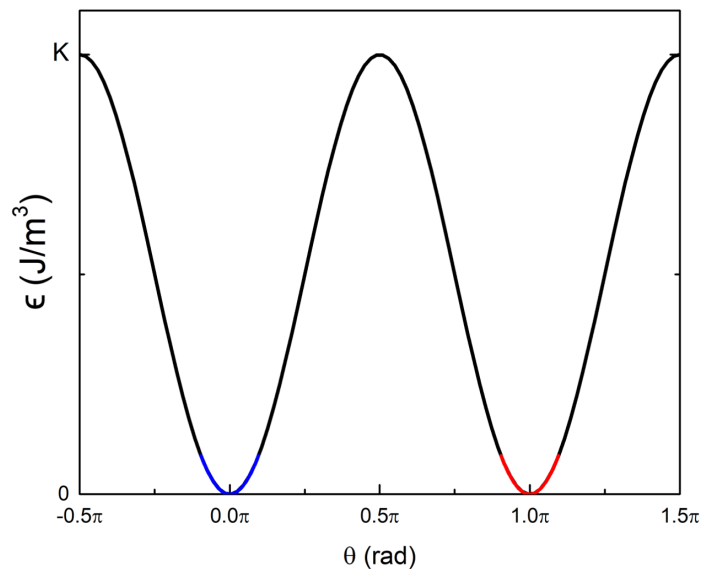


Figura 2.4: Esboço do gráfico da equação 2.4 evidenciando as configurações favoráveis do ponto de vista energético (em azul e vermelho).

A análise conjunta da equação 2.4 e da figura 2.4 indica que para a anisotropia considerada, observamos dois mínimos energéticos igualmente favoráveis ($\theta = 0$ e π), na ausência de campo aplicado.

Quando a amostra é submetida a um campo externo, dependendo da direção, um ou outro mínimo energético passa a ser favorecido, mas a barreira de energia que separa os dois mínimos continua existindo até que o campo seja intenso o suficiente. Essa barreira de energia dá origem à coercividade, marca dos materiais ferro e ferrimagnéticos. A coercividade é, portanto, consequência direta da anisotropia magnética. Esse fenômeno será discutido com maior profundidade na seção 2.6, considerando sistemas nanoestruturados.

Até o momento, a anisotropia foi analisada em termos da densidade de energia ϵ . Isso significa que existe uma dependência da energia de anisotropia ($E_A = \epsilon V$) de um monocristal com o seu tamanho. Isso indica que, do ponto de vista da detecção experimental

da anisotropia magnética, a redução à escala nanométrica traz modificações consideráveis, devido à diminuição da altura da barreira de energia de anisotropia (KV). Quando essa barreira se aproxima da energia térmica ($k_B T$), efeitos interessantes aparecem.

2.3 Redução à nanoescala: Superparamagnetismo

Com a redução à nanoescala, surge uma variedade de propriedades magnéticas incomuns. As características magnéticas de nanopartículas magnéticas são fortemente influenciadas pelos efeitos de tamanho finito e de superfície [1, 71–74]. Esses efeitos, característicos das escalas atômica e da partícula, podem resultar em mudanças tanto na magnetização de saturação como na constante de anisotropia, devido aos mecanismos de acoplamento envolvidos nessas grandezas. Considerando essas mudanças, no entanto, podemos proceder à análise das propriedades magnéticas das partículas do mesmo modo.

A redução de tamanho gera, no entanto, consequências mais profundas no que diz respeito à observação do magnetismo em sistemas nanoestruturados. Por um lado, em materiais de dimensões nanométricas, a interação dipolar entre os momentos magnéticos devido ao campo desmagnetizante não é capaz de gerar uma estrutura de domínios, de modo que podemos dizer que em nanopartículas esféricas abaixo de um diâmetro crítico d_{crit} [75, 76], a magnetização da partícula aponta uniformemente em uma única direção.

Por outro lado, devido à redução da barreira de energia de anisotropia KV com o tamanho da partícula, uma nova forma de magnetismo aparece: O Superparamagnetismo.

Normalmente, um material ferro ou ferrimagnético sofre uma transição para o estado paramagnético quando supera a temperatura na qual a energia térmica é suficiente para desestabilizar as interações de supertroca entre os momentos magnéticos presentes na estrutura. Em consequência disso, no estado paramagnético, os materiais não apresentam magnetização espontânea. A temperatura acima da qual um material ferro ou ferrimagnético se torna paramagnético é denominada temperatura de Curie (T_C).

Em nanopartículas, quando a energia térmica é comparável à barreira de energia de anisotropia, existe uma probabilidade não nula de o momento magnético da partícula relaxar entre um mínimo de energia e outro. Esse fenômeno é denominado relaxação superparamagnética, ou relaxação de Néel, em homenagem ao francês Louis Néel, responsável pela criação desse conceito. Esse fenômeno é geralmente quantificado pelo tempo de relaxação de Néel τ_N [77], que mede o tempo entre duas inversões consecutivas do vetor magnetização:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (2.5)$$

onde τ_0 é o tempo característico da ordem de $10^{-9}s$ e KV é a barreira de energia de anisotropia do material. Na ausência de campo magnético aplicado, ao medir o momento

magnético de uma partícula superparamagnética (SPM) ao longo de um tempo de medida τ_m , dois resultados podem ocorrer. Se $\tau_m \gg \tau_N$, o momento magnético da nanopartícula inverterá diversas vezes ao longo da medida, e o resultado será um momento médio nulo, neste caso consideramos que a partícula se encontra no estado SPM. Já quando $\tau_m \ll \tau_N$, o momento não é capaz de inverter durante a medida, e o valor medido será o próprio momento magnético instantâneo associado ao início da medida.

Quando uma partícula está no estado SPM, podemos aplicar o modelo clássico de paramagnetismo proposto por Paul Langevin em 1905, onde apenas o balanço entre a energia Zeeman e a energia térmica é considerado utilizando a estatística de Boltzmann, com o objetivo de determinar a magnetização em função do campo magnético aplicado. O formalismo de Langevin é muito frequentemente utilizado em sistemas de nanopartículas [16], normalmente como ferramenta para a determinação da distribuição de tamanhos de partículas. Um exemplo recente desse tipo de utilização pode ser encontrado em [5]. Para temperaturas suficientemente altas e em campos magnéticos de baixa intensidade, a magnetização é proporcional ao campo e o coeficiente de proporcionalidade é a susceptibilidade superparamagnética:

$$\chi_{SPM} = \frac{\mu_0 m_s^2 V}{3k_B T}, \quad (2.6)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e V o volume da partícula.

A transição do estado superparamagnético para o estado bloqueado se dá na temperatura em que o tempo de medida for igual ao tempo de relaxação de Néel ($\tau_m = \tau_N$). Essa temperatura é denominada temperatura de bloqueio (T_B).

2.3.1 Temperatura de Bloqueio

A temperatura de bloqueio é uma forma comum de quantificar a anisotropia em sistemas nanoestruturados. No entanto, deve-se considerar que o tempo de medida afeta a T_B do sistema, mesmo se a anisotropia não se altera. Se fizermos $\tau_m = \tau_N$ na equação 2.5, obtemos a expressão para T_B :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (2.7)$$

Para determinar T_B , é necessário, então, definir o tempo de medida. Em experimentos de magnetização, é comum (e razoável) considerar esse tempo como 10^2 s. Com esse valor para τ_m , o logaritmo no denominador da equação 2.7 assume um valor próximo de 25. Esse é o valor mais usado e difundido na literatura [77–83]. É válido ressaltar que, devido à dependência exponencial do tempo de relação de Néel com a temperatura, é necessário que haja uma mudança muito grande no tempo de medida para que a mudança na temperatura de bloqueio seja sensível.

Como exemplo, podemos calcular o valor de $\ln(\tau_m/\tau_0)$ para tempos 2 ordens de grandeza abaixo e acima, obtendo, respectivamente os valores aproximados de 21 e de 30. Para obter essa mudança de aproximadamente 20% na temperatura de bloqueio, foi necessário aumentar ou diminuir o tempo de medida em 100 vezes. De maneira geral, não é viável realizar experimentos em tempos tão maiores ou menores do que os comumente utilizados 100 s. O fenômeno de relaxação superparamagnética começa a ser verificado em temperaturas acima da temperatura de bloqueio ou seja, quando

$$25k_B T > KV, \quad (2.8)$$

considerando $\ln(\tau_m/\tau_0)$ igual a 25. Essa expressão mostra claramente a dependência direta da temperatura de bloqueio com o tamanho das partículas, mesmo se consideramos todas as outras variáveis constantes. Isso indica que T_B é uma grandeza muito sensível à polidispersão em tamanhos. Essa afirmação será revisitada na seção 3.1.1.

Apesar de não ser uma medida inequívoca da energia de anisotropia das nanopartículas, a temperatura de bloqueio é amplamente utilizada na literatura como forma de comparação, sobretudo quando se trata de sistemas similares. Talvez uma das razões para o uso tão frequente de T_B seja a facilidade de se obtê-la experimentalmente, através das curvas ZFC-FC.

2.3.2 Medindo a temperatura de bloqueio: Protocolo ZFC-FC

Em sistemas de partículas não interagentes, a ferramenta mais utilizada para determinar T_B é o protocolo ZFC-FC. Neste método, uma amostra superparamagnética tem sua temperatura reduzida na ausência de campo magnético (ZFC - do inglês *Zero Field Cooled*), em seguida, um pequeno campo de poucos kA/m é aplicado e a magnetização é medida em função da temperatura até a máxima temperatura permitida pelo sistema. No caso de ferrofluidos, essa temperatura é abaixo de 273 K, de modo a evitar que o solvente sofra um processo de fusão que permita a rotação mecânica das partículas, gerando um segundo processo de relaxação.

A curva FC (do inglês *Field-Cooled*) começa logo após o fim da curva ZFC, e a amostra é resfriada sob o mesmo campo utilizado na curva ZFC, e serve como comparação, pois na curva FC o momento magnético medido é a soma de todos os momentos polarizados pelo campo, ao contrário da curva ZFC que começa com os momentos orientados aleatoriamente. Para que a curva FC reflita o comportamento do conjunto de todos os momentos da amostra polarizados pelo campo, é necessário que a temperatura de início da curva FC seja maior do que a temperatura de bloqueio de todas as partículas presentes na amostra.

Existem diversos métodos para se calcular T_B através destas curvas [84–86]. Análises mais aprofundadas permitem determinar uma distribuição de barreiras de energia de anisotropia que, na ausência de efeitos de interações interpartícula, podem ser convertidos

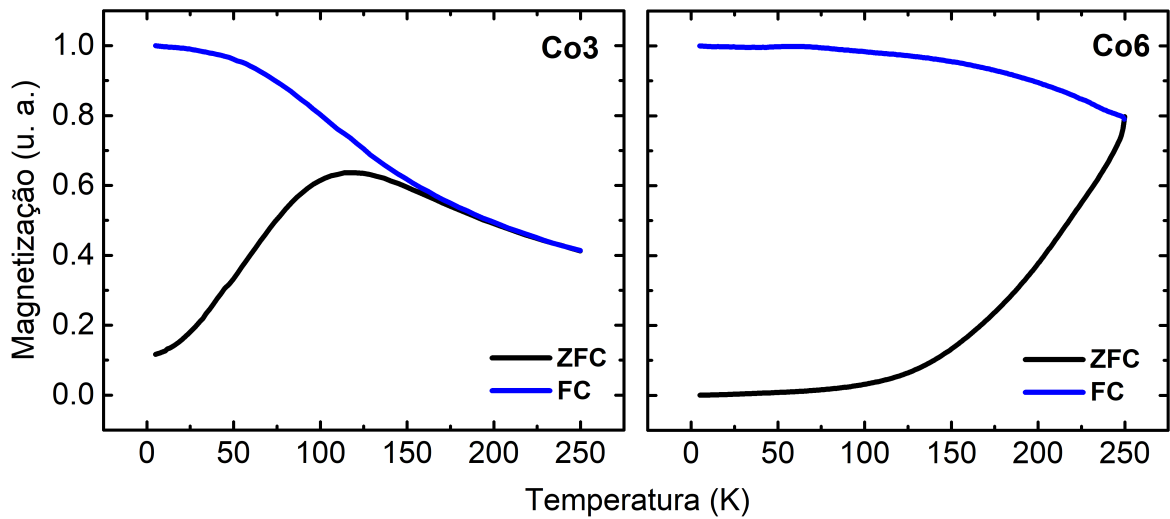


Figura 2.5: Curvas ZFC-FC para as amostras Co3 e Co6. Os resultados são normalizados pelo valor máximo atingido pela curva FC, e o valor de campo utilizado foi de 50 Oe (~ 4 kA/m).

em medidas mais quantitativas da anisotropia [87,88] ou até da distribuição de tamanhos [89].

A figura 2.5 apresenta as curvas ZFC-FC para as amostras Co3 e Co6, e a análise das curvas experimentais auxilia na construção da fenomenologia por trás da determinação da temperatura de bloqueio a partir das curvas ZFC-FC, além de trazer um exemplo representativo das limitações deste método.

Após o congelamento ZFC, os momentos magnéticos das partículas na amostra estão distribuídos aleatoriamente, gerando um momento magnético nulo. A aplicação do campo de baixa intensidade tem como objetivo gerar um alinhamento das partículas que transitarem para o estado SPM, conforme a equação 2.6. Isso significa que o momento magnético da amostra só começará a aumentar a partir do início da transição para o estado SPM. Assim, podemos dizer que o momento magnético medido na curva ZFC corresponde à soma de duas contribuições: A primeira correspondente aos momentos congelados aleatoriamente (partículas maiores) e a segunda aos momentos polarizados pelo campo aplicado (partículas menores).

Se compararmos as curvas ZFC das amostras Co3 e Co6, vemos que a amostra Co3 começa a apresentar um aumento na magnetização em temperaturas muito menores do que se verifica na amostra Co6, fato que concorda com a equação 2.7. Uma vez que a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional ao volume, espera-se que as partículas menores transitem para o estado SPM em temperaturas menos elevadas.

Com o aumento da temperatura, eventualmente as partículas cujos diâmetros equivalem ao diâmetro mais provável (pico da distribuição de tamanhos) transitam para o estado bloqueado. Com a diminuição da quantidade de partículas se tornando SPM, a redução da susceptibilidade magnética com a temperatura passa a dominar o comportamento da curva, reduzindo a magnetização do sistema. Isso se traduz num pico, cuja posição é co-

mumente associada à temperatura de bloqueio T_B , sobretudo para efeito de comparação em sistemas similares, devido à simplicidade na sua obtenção. A temperatura na qual as curvas ZFC e FC se encontram é denominada temperatura de irreversibilidade e está relacionada ao desbloqueio da partícula com maior T_B . Somente acima desta temperatura é possível começar uma curva FC.

Dos dois sistemas de nanopartículas investigados, apenas a amostra Co3 atinge a temperatura de irreversibilidade, de forma que a curva descrita como FC da amostra Co6 não pode verdadeiramente ser usada como o efeito do conjunto da amostra no estado polarizado.

Como as curvas ZFC-FC não se mostraram adequadas para a análise conjunta da anisotropia das amostras investigadas neste trabalho, se faz necessário utilizar outro tipo de técnica, que permita determinar quantitativamente a anisotropia de sistemas de nanopartículas. Os procedimentos utilizados serão baseados em experimentos realizados em diferentes temperaturas.

Com o objetivo de garantir que a interpretação dos dados seja feita de forma correta, é importante conhecer de que forma as grandezas envolvidas variam com a temperatura. A primeira delas é a magnetização espontânea das nanopartículas.

2.4 Dependência térmica da magnetização: Lei de Bloch

A dependência térmica da magnetização espontânea em materiais ferro ou ferrimagnéticos foi explicada por Felix Bloch em 1930 [90], através da introdução do conceito de mágnons. Um mágnon é uma quasipartícula relacionada a uma excitação coletiva dos spins dos elétrons numa rede cristalina, que, devido a seu caráter bosônico [91], podem ter suas propriedades analisadas no contexto da estatística de Bose-Einstein.

Essas excitações coletivas resultam numa redução da magnetização espontânea com o aumento da temperatura e as relações de dispersões dos mágnons resultam na chamada lei de Bloch:

$$m_s(T) = m_s(0)(1 - BT^{3/2}), \quad (2.9)$$

onde $m_s(0)$ é a magnetização em temperatura nula e B é a chamada constante de Bloch.

A lei de Bloch explica satisfatoriamente a dependência térmica da magnetização de saturação para cristais com dimensões *bulk*. Para estruturas na escala dos nanômetros, no entanto, devido à redução no número de graus de liberdade, pode ocorrer um aumento nos valores do expoente ($\alpha = 3/2$ na equação 2.9) [92, 93].

Em baixas temperaturas, geralmente $T < 50$ K, é comum observar um aumento na magnetização de saturação atribuído ao congelamento dos spins da superfície da partícula.

Nesse caso, a dependência térmica da magnetização pode ser analisada dentro de um modelo aditivo que considera uma lei de Bloch adicionada de um contribuição exponencial, relevante em baixas temperaturas, relacionada aos momentos magnéticos superficiais [92]. Neste trabalho, apenas a magnetização dos núcleos ordenados será levada em consideração, uma vez que é essa contribuição a mais relevante para a coercividade.

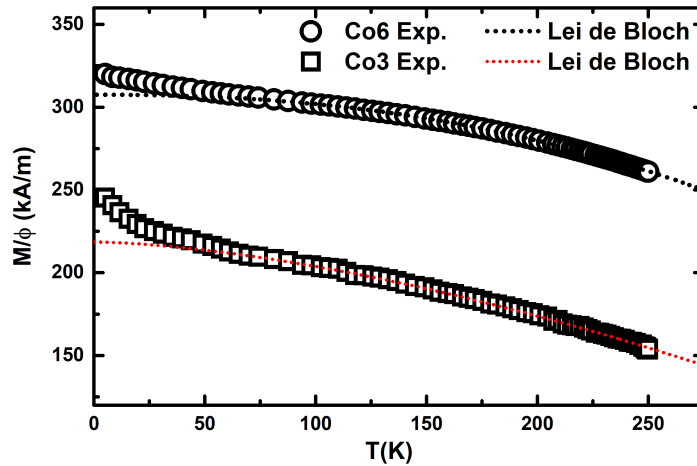


Figura 2.6: Curvas de magnetização em função da temperatura para as amostras Co3 e Co6. Com seus respectivos ajustes utilizando a lei de Bloch. O valor de campo utilizado foi de 90 kOe (~ 7000 kA/m).

Conhecer a magnetização de saturação de um material é de extrema importância para compreender como outras propriedades variam com a temperatura, uma vez que a energia Zeeman, proporcional a m_s está envolvida em muitos processos. A figura 2.6 apresenta as curvas de magnetização em função da temperatura das amostras Co3 e Co6 obtidas na faixa de temperaturas entre 2 K e 250 K, com um campo aplicado de 90 kOe. Os dados experimentais são ajustados com a equação 2.9, e os valores obtidos estão coletados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Dados obtidos através do ajuste da lei de Bloch (equação 2.9) aos dados experimentais da figura 2.6.

Amostra	$m_s(0)$ (kA/m)	α	B ($K^{-\alpha}$)
Co3	218	1.6	$4.25 \cdot 10^{-5}$
Co6	316	2.2	$5.60 \cdot 10^{-7}$

Além da magnetização de saturação, existe outra grandeza cuja dependência térmica afeta de maneira significativa as propriedades magnéticas das nanopartículas em temperaturas finitas: A anisotropia magnética.

2.5 Dependência térmica da anisotropia

A dependência térmica da anisotropia magnética é um problema bastante antigo, os primeiros estudos remontam à década de 1930, com os trabalhos de Akulov e Van Vleck [94]. Seus trabalhos utilizavam abordagens distintas mas chegavam em conclusões equivalentes sobre a dependência térmica da constante de anisotropia magnetocristalina para o caso de uma anisotropia cúbica.

Alguns anos mais tarde, em 1954, Zener generalizou esse resultado [95] considerando também a anisotropia uniaxial, utilizando elementos de simetria para a direção do vetor magnetização. A abordagem empregada por Zener se baseia em argumentos estatísticos, considerando spins clássicos independentes, cada um respeitando a equação 2.4 e chega ao resultado de que a anisotropia varia com a temperatura de acordo com a n -ésima potência da variação da magnetização espontânea:

$$\frac{K(T)}{K(0)} = \left(\frac{m_s(T)}{m_s(0)} \right)^n, \quad (2.10)$$

onde o expoente n surge de uma expansão da direção da magnetização em termos dos harmônicos esféricos.

Diversos outros autores apresentaram novas contribuições a este problema [96, 97] e, de forma geral, a revisão apresentada por Callen em 1966 [98] coleta de forma concisa o resultado de mais de 30 anos de estudos sobre este tema, e ressalta que a lei apresentada acima é válida até temperaturas da ordem de $0.65 T_C$.

Essa dependência da anisotropia com a magnetização espontânea do material é, de certo modo, intuitiva, uma vez que a própria existência da constante de anisotropia está vinculada à dependência da energia livre magnética com a direção da magnetização, então não se pode definir uma energia de anisotropia na ausência de ordenamento magnético. Ainda, como a agitação térmica permite que o vetor magnetização oscile em torno da posição de mínima energia, vemos que a energia média, considerando todas as direções acessíveis para o vetor, aumenta. Por outro lado, partindo de uma magnetização apontada na direção do eixo duro (energia máxima), as oscilações operam no sentido de diminuir a energia média [99]. Esse efeito, que se intensifica com o aumento da temperatura, diminui a barreira de energia de anisotropia observada macroscopicamente e dá origem à expressão apresentada acima.

Considerando que a magnetização espontânea respeita a lei de Bloch, podemos escrever:

$$K(T) = K(0) \cdot (1 - BT^\alpha)^n \quad (2.11)$$

É comum encontrar na literatura outra expressão da forma $\frac{K(T)}{K(0)} = \exp(-aT^b)$ [100]. As duas formas são equivalentes em baixas temperaturas, o que pode ser verificado expandindo ambas em séries de potência e observando que são equivalentes até a primeira

ordem. Para cálculos em temperaturas mais elevadas, a equação 2.11 é a adequada.

Apesar de existirem diversos trabalhos que propõem formas de se calcular a dependência térmica da anisotropia por primeiros princípios para sistemas específicos [101–106], não há consenso sobre uma forma que funcione de maneira geral, o que é de se esperar já que o mesmo ocorre com as próprias constantes de anisotropia em temperatura nula.

Devido ao fenômeno do Superparamagnetismo, determinar a constante de anisotropia relativa a um sistema polidisperso de nanopartículas em temperaturas finitas pode ser um desafio. Talvez por esse motivo a dependência térmica da anisotropia não tem sido um objeto comum de estudo em sistemas nanoestruturados, com algumas exceções [82, 107].

Alguns autores sugerem a determinação direta da curva $K(T)$ em sistemas nanoestruturados comparando uma distribuição de tamanhos experimental com a distribuição de energias de anisotropia obtidas por curvas de magnetização em função da temperatura em baixo campo [108]. Além de apresentar a mesma limitação das curvas ZFC-FC, a constante de anisotropia obtida para nanopartículas a base de ferrita de manganês se anula em torno de 120 K, o que não parece ter sentido físico.

Nos últimos anos, devido ao avanço dos modelos teóricos para explicar a eficiência de nanopartículas para aplicações em magnetohipertermia, a dependência térmica da anisotropia tem surgido novamente como objeto de estudo no contexto de sistemas superparamagnéticos [5, 109, 110].

O expoente n na equação 2.11 pode assumir diversos valores, de acordo com o tipo de anisotropia. Em sistemas com anisotropia cúbica, espera-se $n=10$, enquanto para anisotropia uniaxial o valor esperado de n é 3 [95]. Valores intermediários podem ser encontrados caso os spins vizinhos não apresentem alta correlação.

Ainda, para anisotropias de forma, o expoente esperado é $n=2$ [66]. Podemos fazer a mesma consideração para a anisotropia de superfície se considerarmos a explicação dada por Néel [70].

Conhecer o perfil das constantes de anisotropia em função da temperatura é de extrema importância para compreender a dependência térmica das propriedades magnéticas ligadas à anisotropia. A principal delas é a coercividade, que surge do balanço entre a energia Zeeman e a barreira de energia de anisotropia. A coercividade em nanopartículas é explicada dentro do modelo de Stoner e Wohlfarth, que será discutido a seguir.

2.6 O Modelo de Stoner e Wohlfarth e a Histerese Magnética

Como já discutido, o Superparamagnetismo é caracterizado pela ausência de coercividade e remanência. No entanto, em temperaturas baixas, inicia-se uma transição de fase (tamanho dependente) para o estado bloqueado. A melhor maneira de compreender a

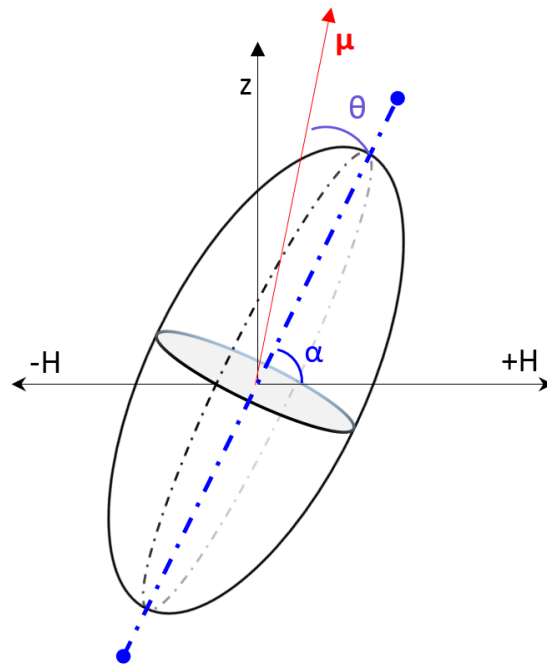


Figura 2.7: Ilustração do sistema de coordenadas, enfatizando os vetores e ângulos relativos, dentro da representação do esferoide prolato de Stoner-Wohlfarth.

variação de uma determinada grandeza com a temperatura é partindo do caso específico onde a agitação térmica é nula. No caso de nanopartículas magnéticas, isso implica em dizer que todo o conjunto de partículas está no estado bloqueado.

Um modelo simples e razoavelmente intuitivo para o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado para partículas monodomínio foi proposto por *Stoner e Wohlfarth* [111, 112] em 1947. Este se apoia sobre o princípio da minimização da energia. O modelo considera um momento magnético que tende a se orientar devido ao balanço entre a energia de anisotropia E_a e a energia *Zeeman* de interação com o campo magnético E_Z . Esses termos dependem, respectivamente, do ângulo que o vetor momento magnético faz com o eixo de anisotropia (θ) e com o campo magnético ($\alpha + \theta$), onde α é o ângulo entre o eixo de anisotropia e o campo aplicado. Esses ângulos são definidos e ilustrados na Figura 2.7, onde o semieixo maior do esferoide prolato configura a direção de fácil magnetização. A partir dessas informações, definimos as expressões para a energia de anisotropia, calculada até a segunda ordem e a energia *Zeeman*:

$$E_A = KV \text{sen}^2(\theta), \quad (2.12)$$

$$E_Z = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_0 \mu H \cos(\theta + \alpha), \quad (2.13)$$

respectivamente. A composição destes dois termos energéticos permite uma análise simples e esclarecedora do processo de reversão da magnetização, assim como da coercividade e da remanência. Um foco maior será dado à explicação do campo coercitivo, visto que este será utilizado como ferramenta no estudo da anisotropia. Com esse objetivo, escrevemos,

então, a energia magnética do sistema:

$$E_{Mag} = KV \text{sen}^2(\theta) - \mu_0 \mu H \cos(\theta + \alpha). \quad (2.14)$$

É importante ressaltar que, na ausência de campo magnético ($H=0$), temos apenas a energia de anisotropia e o sistema é análogo àquele discutido na seção 2.3. A diferença é que, no modelo de *Stoner-Wohlfarth*, consideramos apenas a rotação coerente da magnetização, induzida pela aplicação de um campo externo, sem levar em conta, *a priori*, o efeito da agitação térmica.

2.6.1 Perfis energéticos

De modo a simplificar e facilitar a compreensão das grandezas envolvidas, ao invés de trabalhar diretamente com a energia E_{Mag} , é vantajoso criar uma variável normalizada $\varepsilon = \frac{E_{Mag}}{2KV}$. Essa escolha pode parecer arbitrária, mas a razão por trás dela ficará clara mais adiante. Assim, lembrando que $\vec{\mu} = \vec{m}_s V$ e definindo uma nova variável reduzida $h = \frac{\mu_0 m_s}{2K} H$ temos:

$$\varepsilon = \frac{\text{sen}^2(\theta)}{2} - h \cos(\theta + \alpha). \quad (2.15)$$

Suponha a situação onde o campo é aplicado na direção do eixo de anisotropia, ou seja, $\alpha = 0$. Essa orientação particular é a que maximiza a barreira de energia de anisotropia efetiva, e, portanto destaca melhor a coercividade. Nesse caso, a equação 2.15, se reduz a:

$$\varepsilon = \frac{\text{sen}^2(\theta)}{2} - h \cos(\theta). \quad (2.16)$$

Utilizando esta expressão, traçamos a curva de energia em função de θ para diferentes valores de h na Figura 2.8. A análise da evolução das curvas de energia com a mudança do campo aplicado é crucial para a compreensão dos fenômenos ligados à coercividade.

Repare que o ato de partir da saturação na direção negativa ($h = -1$) e aumentar gradativamente até $h = 1$ transforma o mínimo de energia em $\theta = \pi$ em um máximo, enquanto o máximo em $\theta = 0$ se transforma em um mínimo energético. Observamos, no entanto, que logo após a inversão do sentido campo (do negativo para o positivo), em $h = 0.5$, existem dois mínimos, sendo que o que está localizado em $\theta = \pi$ define um estado metaestável por se tratar de um mínimo local. A existência deste estado metaestável é responsável pelo fenômeno da coercividade, uma vez que existe uma barreira de energia a ser vencida para que a magnetização inverta seu sentido e passe a apontar na direção do campo.

A figura 2.9 apresenta os ciclos de histerese magnética das amostras Co3 e Co6. O campo coercitivo é o campo que deve ser aplicado a uma amostra saturada para que sua magnetização se anule. A análise das duas curvas de histerese mostra que os campos

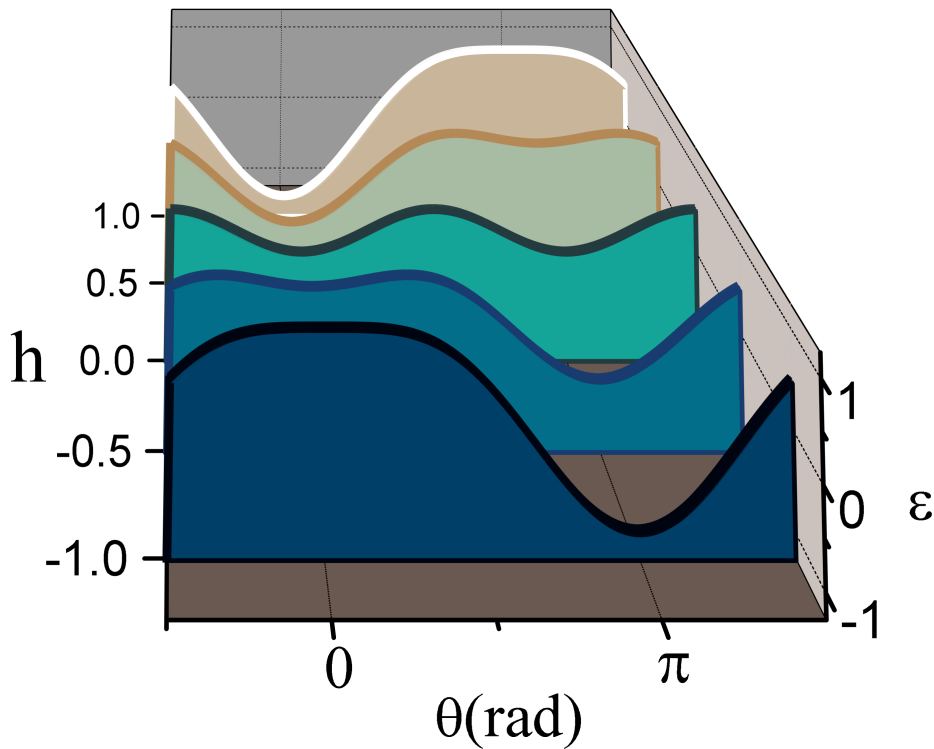


Figura 2.8: Esboço dos perfis energéticos da equação 2.14 com $\alpha = 0$.

coercitivos das duas amostras são similares na temperatura de 2K. Ainda, os valores máximos de magnetização refletem os valores obtidos na seção 2.4 pelas curvas de $M(T)$. No detalhe, vemos a partir da magnificação da região de alto campo que, a amostra de menor tamanho não apresenta saturação, mesmo no campo máximo aplicado, equivalente a 9 T. Este efeito é comumente relacionado ao spins da superfície [113]. Diversos trabalhos discutem o comportamento da magnetização dentro do modelo de Stoner-Wohlfarth [111, 114–117], onde mais detalhes podem ser encontrados. Aqui, uma maior importância será dada para a quantificação da barreira de energia, ilustrada na Figura 2.10.

2.6.2 Cálculo da altura da barreira

Para encontrar a altura da barreira, assim como sua dependência com o campo aplicado, devemos conhecer o valor de ε no mínimo local e em um dos máximos, e calcular a diferença entre eles. Com esse objetivo, calculamos a derivada de ε com relação a θ (para $\alpha = 0$) e, igualando a zero, encontraremos todos os pontos extremos.

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \sin(\theta) \cos(\theta) + h \sin(\theta) = \sin(\theta) \cdot [\cos(\theta) + h] = 0 \quad (2.17)$$

Claramente vemos que a solução dessa equação se divide em duas. A primeira se dá quando o $\sin(\theta)$ se anula, e corresponde aos mínimos de energia ($\theta = 0$ e $\theta = \pi$). Como estamos interessados na barreira de energia do mínimo local que surge após a saturação

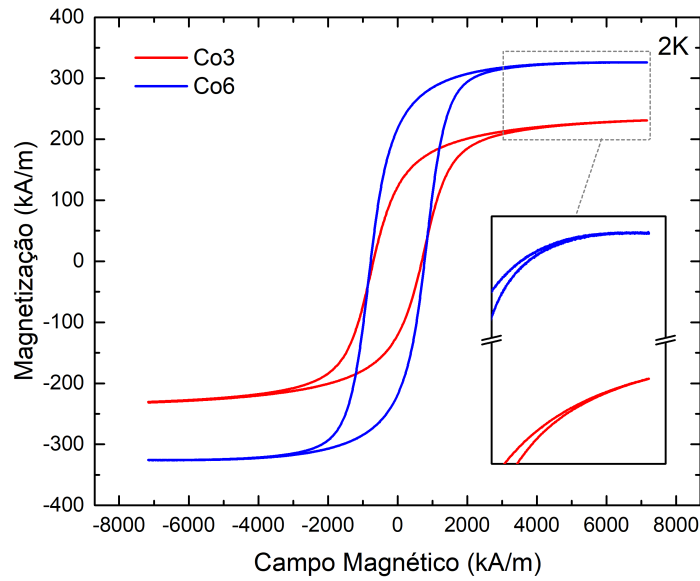


Figura 2.9: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras Co3 e Co6 na temperatura de 2 K. No detalhe, a região de alto campo é magnificada.

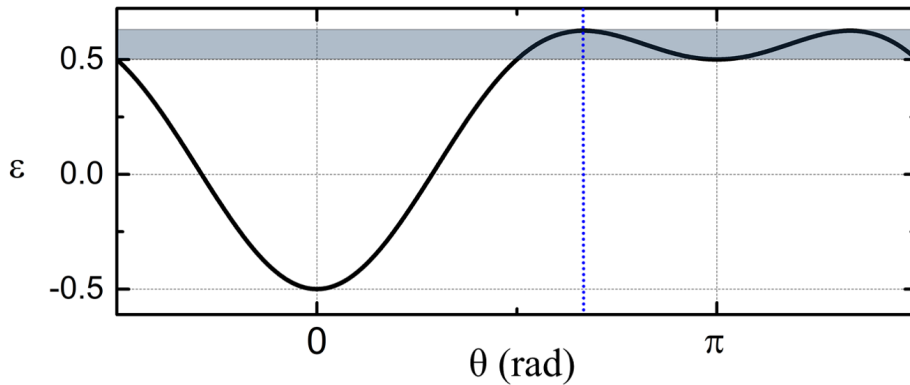


Figura 2.10: Esboço do perfil energético da equação 2.14 com $\alpha = 0$ e $h = 0.5$.

na direção negativa do campo, o valor de ε que nos interessa é o correspondente a $\theta = \pi$. Assim, seguimos à análise do outro termo da equação de onde obtemos que os máximos ocorrem quando $\cos(\theta) = -h$.

De posse desses valores, podemos calcular a altura da barreira de energia através da diferença entre $\varepsilon(\theta_{m\acute{a}x})$ e $\varepsilon(\pi)$. O valor de $\varepsilon(\pi)$ é facilmente calculado e seu valor é h , conforme podíamos imaginar após a análise das figuras 2.8 e 2.10. Resta, então, calcular o valor de $\varepsilon(\theta_{m\acute{a}x})$. A forma mais simples de fazê-lo é reescrever a equação 2.16 em função de $\cos(\theta)$. Assim, utilizando o valor de $\cos(\theta) = -h$, correspondente a $\theta_{m\acute{a}x}$, obtemos $\varepsilon(\theta_{m\acute{a}x}) = \frac{1+h^2}{2}$ e $\Delta\varepsilon = \frac{1}{2}(1-h)^2$. Se desfizemos as mudanças de variáveis e voltarmos a trabalhar com E_{Mag} e H , obtemos:

$$\Delta E_{Mag} = KV \left(1 - \frac{\mu_0 m_s H}{2K} \right)^2. \quad (2.18)$$

A primeira informação que a equação 2.18 traz é a diminuição da altura da barreira com o aumento da intensidade do campo. Vemos que a barreira de energia desaparece quando $H = H_K = \frac{2K}{m_s}$, onde H_K é denominado campo de anisotropia. Nesse campo, para o sistema alinhado ($\alpha = 0$), ocorre a reversão da magnetização de um sentido ($\theta = \pi$) para o outro ($\theta = 0$) ao longo do eixo de fácil magnetização. Isso indica que, em temperatura nula, a reversão da magnetização de partículas que possuam a mesma razão $\frac{K}{m_s}$, ocorrerá no mesmo valor de campo, mesmo que as partículas possuam tamanhos diferentes. Na seção 2.7, veremos se essa afirmação é válida em temperaturas finitas, quando a reversão da magnetização é assistida pela agitação térmica.

2.7 Agitação térmica e a Lei de Kneller

A agitação térmica pode auxiliar a reversão da magnetização, conforme visto na seção 2.3. A equação 2.8 mostra que, quando a barreira de energia (no caso, KV) é menor do que $25k_B T$, observamos a relaxação do momento magnético. Com o objetivo de compreender a dependência térmica do campo coercitivo, aplicaremos a mesma metodologia com a barreira de energia modificada apresentada na equação 2.18, para a orientação escolhida ($\alpha = 0$). A reversão da magnetização ocorrerá, então, quando o campo aplicado for igual ao campo coercitivo:

$$H_c(T)_{\alpha=0} = \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{KV} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \equiv \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.19)$$

A equação 2.19 indica uma dependência direta da coercividade com a temperatura. Isso pode ser facilmente observado através de curvas de magnetização em função do campo em diferentes temperaturas. A figura 2.11 mostra as curvas de $M(H)$ em diversas temperaturas para a amostra Co_6 , evidenciando a região da histerese.

Fica claro que, em temperaturas finitas, a reversão da magnetização ocorre em campos menores do que em $T = 0$ K. O efeito também é dependente do tamanho, como evidenciado pela presença do volume no denominador da equação 2.19. Partículas de maior volume possuem uma coercividade que decai mais lentamente com a temperatura, se comparada com partículas de volume menor. Este resultado foi demonstrado por Kneller e Luborski em 1963 [78]. Podemos generalizar a expressão acima para uma distribuição aleatória de direções (α) de fácil magnetização, obtendo:

$$H_c(T) = 0.48 \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.20)$$

A constante 0.48 aparece na extrapolação com $T \rightarrow 0$ considerando uma anisotropia uniaxial [118], onde devemos retornar ao valor de coercividade com $T = 0$ do modelo de Stoner e Wohlfarth. É importante ressaltar que a dependência direta com o volume da

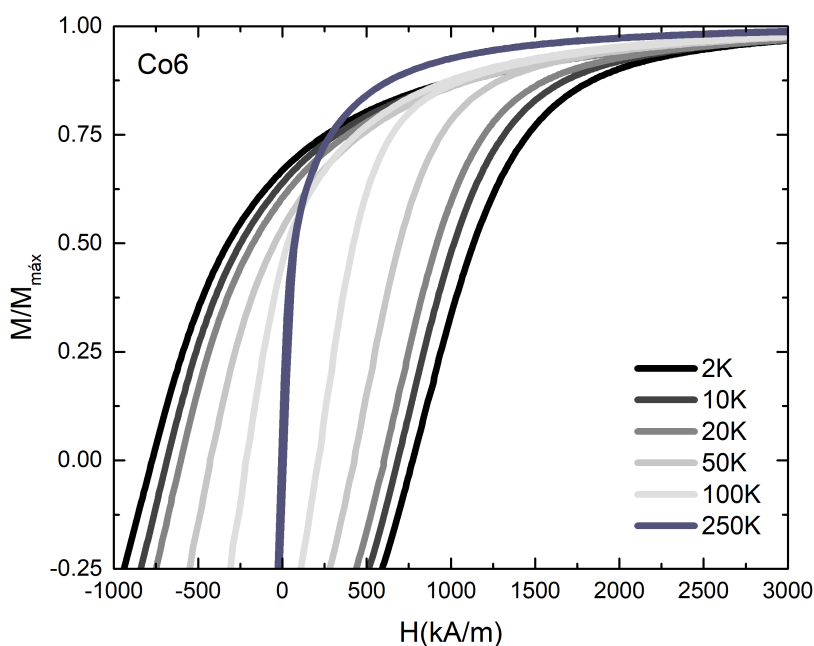


Figura 2.11: Ciclos de histerese, normalizados pela magnetização máxima, em função da temperatura para a amostra Co6.

partícula (V) evidencia a importância de se levar em conta essa variável ao interpretar resultados experimentais.

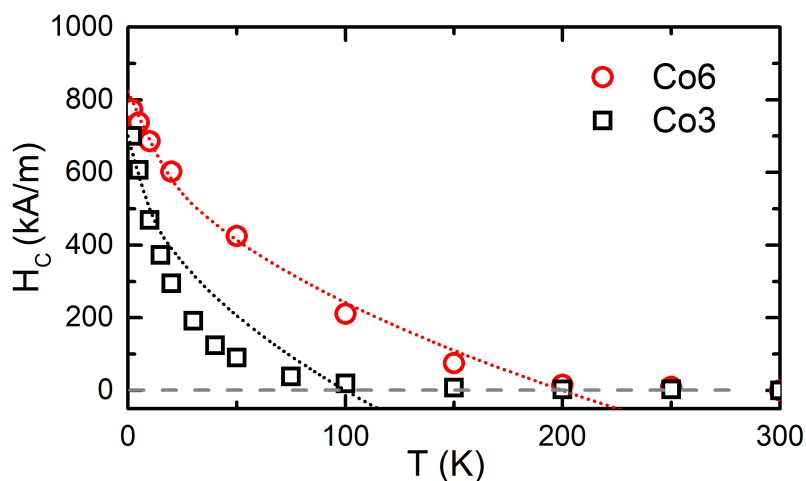


Figura 2.12: Coercividade em função da temperatura para as amostras Co3 e Co6. As linhas pontilhadas correspondem aos ajustes com a Lei de Kneller, conforme a equação 2.20.

A figura 2.12 mostra que apesar de as duas amostras investigadas neste trabalho possuírem campos coercitivos similares em temperaturas baixas, o efeito da temperatura é radicalmente diferente. A coercividade da amostra Co3, de menor diâmetro, se aproxima de zero muito mais rapidamente do que para a amostra Co6, algo fácil de se compreender analisando a parte central da equação 2.19, onde vemos que quanto maior o volume, menor será o decréscimo no campo coercitivo devido ao aumento de temperatura. É

valido ressaltar que os erros experimentais na determinação da coercividade podem chegar até 50 Oe (~ 4 kA/m), devido às características da bobina supercondutora. Na escala de coercividade investigada neste trabalho, podemos desprezar esse erro sem incorrer em inconsistências na análise.

A análise dos ajustes com a Lei de Kneller mostram que não há um bom acordo entre a teoria e o experimento, especialmente no caso da amostra Co3. Além disso, a própria forma como a Lei de Kneller é construída impede a análise da curva após a temperatura de bloqueio, onde H_c se anula, pois não faz sentido se falar em coercividade negativa. Sendo assim, mesmo para a amostra Co6, a impressão que se tem é a de que não é possível calcular essa mudança de regime.

O objetivo deste trabalho é, a partir das ferramentas e conceitos discutidos até aqui, propor um modelo generalizado que explique quantitativamente e qualitativamente a dependência térmica do campo coercitivo apresentado para as amostras investigadas neste trabalho. O capítulo seguinte se dedica à construção e análise do modelo proposto.

Capítulo 3

Dependência térmica do campo coercitivo e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de nanopartículas

O capítulo anterior mostrou que a Lei de Kneller para a dependência térmica do campo coercitivo não é suficiente para explicar os resultados experimentais obtidos para as duas amostras estudadas neste trabalho. Kneller e Luborski, em seu artigo original [78], realizaram uma análise que sugere um dos problemas que enfrentamos e, no entanto, não são contempladas pela equação 2.20. Eles utilizaram uma abordagem de mistura de fases, onde consideravam até três populações diferentes: partículas superparamagnéticas, bloqueadas e multidomínio.

Esta abordagem de coexistência de fases se faz necessária no presente trabalho, devido à existência de polidispersão em tamanhos, cujo efeito sobre as propriedades magnéticas relevantes à discussão da coercividade e anisotropia será discutido nas seções a seguir.

3.1 Efeito da distribuição em tamanhos sobre a coercividade

Na apresentação do modelo de Stoner e Wohlfarth, verificou-se que na ausência de agitação térmica, a coercividade não depende explicitamente do diâmetro das partículas, de modo que as variações no campo coercitivo com o tamanho advém das mudanças nos valores de K e m_s .

Quando introduzimos a agitação térmica, no entanto, a existência da temperatura de bloqueio na lei de Kneller (equação 2.20) automaticamente demonstra que o tamanho das partículas afeta de forma considerável o formato geral da curva de $H_c(T)$. Nesse contexto,

conhecer o efeito do tamanho e da polidispersão sobre a temperatura de bloqueio é crucial para o entendimento do problema da coercividade.

3.1.1 Temperatura de Bloqueio

A temperatura de bloqueio é definida para medidas de magnetometria DC na seção 2.3 e pode ser escrita em função do diâmetro das partículas da seguinte forma:

$$T_B = \frac{\pi K d^3}{150 k_B}. \quad (3.1)$$

A dependência com d^3 presente na expressão da temperatura sinaliza automaticamente que a dispersão em tamanhos terá uma influência muito grande no valor médio de T_B para um conjunto de partículas. Vejamos então, através do cálculo da média ponderada pela distribuição log-normal $P(d)$, quão importante é este efeito:

$$\langle T_B \rangle = \frac{\int_0^\infty T_B(d) P(d) dd}{\int_0^\infty P(d) dd} = \frac{\pi K}{150 k_B} \int_0^\infty d^3 P(d) dd, \quad (3.2)$$

onde $\int_0^\infty P(d) dd = 1$.

Essa expressão tem solução muito simples se levarmos em conta as propriedades da distribuição log-normal conforme a equação 1.10 ($\langle d^n \rangle = d_0^n \exp(\frac{1}{2} n^2 \sigma^2)$). No entanto, a análise do integrando da equação 3.2 permite uma compreensão mais visual da questão.

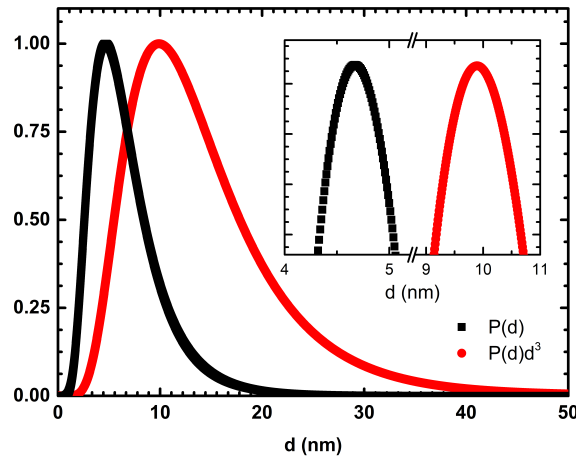


Figura 3.1: Comparação do integrando da equação 3.2 (vermelho) com a distribuição lognormal (preto), com $d_0 = 6$ nm e $\sigma = 0.5$. Ambas as curvas estão normalizadas pelos seus respectivos máximos de modo a permitir a visualização simultânea. O detalhe evidencia a diferença entre os máximos.

A multiplicação de $P(d)$ por d^3 modifica consideravelmente o comportamento da curva. Para a distribuição usada, o máximo se desloca de aproximadamente 4.7 para 10, além disso, analisando a área sob a curva vermelha, vemos que as partículas com d acima de 20 nm contribuirão sensivelmente para o valor de $\langle T_B \rangle$, apesar dos valores quase desprezíveis

na curva de $P(d)$. Essas duas características combinadas marcam a forte influência das partículas maiores, indicando que a polidispersão também é capaz de gerar um aumento no valor médio da temperatura de bloqueio.

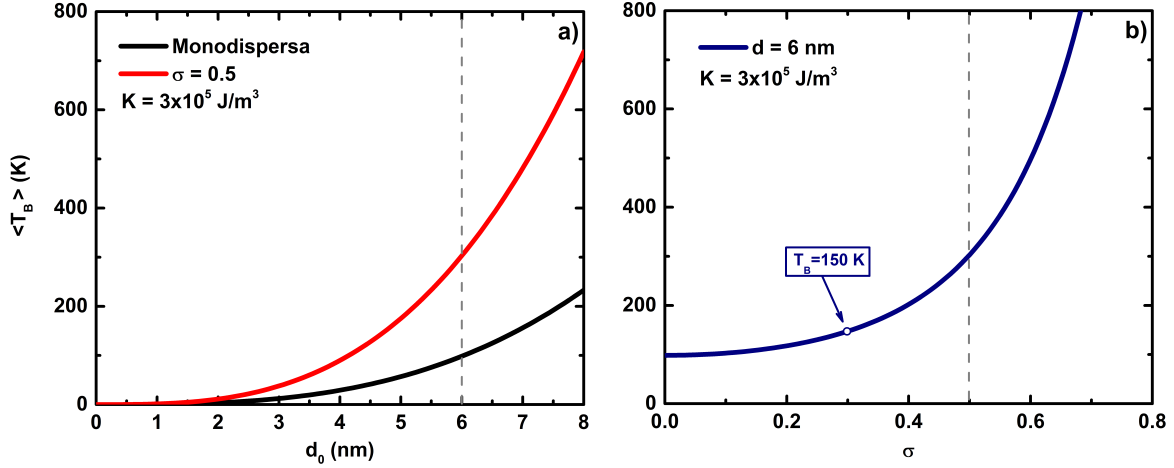


Figura 3.2: Efeito do tamanho e polidispersão sobre o valor médio de T_B calculado pela equação 3.2, com $K = 3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. a) Dependência com o diâmetro mediano d_0 para partículas monodispersas (preto) e com $\sigma = 0.5$ (vermelho). b) Efeito da polidispersão para partículas com $d_0 = 6 \text{ nm}$.

Na figura 3.2a), vemos o crescimento com d_0^3 da temperatura de bloqueio média na curva em preto, para partículas monodispersas. Em vermelho, fica evidenciado o aumento significativo de $\langle T_B \rangle$ quando é introduzida uma polidispersão relativamente alta ($\sigma = 0.5$). A título de exemplo, utilizaremos o valor de 6 nm como base para a análise. Para este valor, a temperatura de bloqueio salta de aproximadamente 100 K no caso monodisperso para 300 K quando a polidispersão é incorporada.

O efeito das partículas maiores fica ainda mais evidente quando se analisa a curva da temperatura de bloqueio média em função de σ , conforme a figura 3.2b). Ocorre um aumento muito significativo da temperatura de bloqueio média na medida em que σ cresce. Em sínteses por coprecipitação hidrotérmica tradicional, como a que foi utilizada neste trabalho, é comum encontrar índices de polidispersão próximos a 0.3 [5, 25]. Para este valor, ocorre um aumento de 50% (de 100 para 150 K) no valor de $\langle T_B \rangle$ se comparado com o caso monodisperso.

Com essas considerações e no contexto de explicar adequadamente o comportamento da coercividade com o aumento da temperatura, seria possível, *a priori*, aplicar o valor médio de T_B na lei de Kneller (equação 2.20), e obter uma expressão corrigida para o campo coercitivo em função da temperatura:

$$H_c(T) \langle T_B \rangle = 0.48 \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = 0.48 \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{150 k_B T}{\pi K d_0^3 \exp(4.5\sigma^2)} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.3)$$

A equação 3.3 parece expressar adequadamente a contribuição de todos os tamanhos de partícula para a coercividade, e vemos que o formato geral da curva não é alterado, mantendo o comportamento de lei de potência com o mesmo expoente. Observa-se também um aumento significativo do valor em que a curva de $H_c(T)$ toca o eixo das abcissas, devido ao aumento do valor médio de T_B . No entanto, como será apresentado na seção seguinte, existem implicações um pouco mais profundas da distribuição de tamanhos no que diz respeito à coercividade.

3.1.2 Campo Coercitivo

Como visto na seção 2.7, a Lei de Kneller é construída considerando a evolução da barreira de energia de anisotropia com campo magnético externo. Nesse sentido, ela explica apenas o comportamento de partículas bloqueadas. Após a transição para o estado superparamagnético, a equação 2.20 não possui sentido físico. Sendo assim, não há justificativa para se utilizar a metodologia da seção 3.1.1 e substituir o T_B da lei de Kneller por um valor médio. Na verdade, deve-se pensar na distribuição de tamanhos como geradora de uma distribuição de temperaturas de bloqueio.

Em cada temperatura T , teremos uma fração das partículas (as menores), que possuem $T_B < T$ e outra com $T_B > T$. As partículas que possuem temperatura de bloqueio menor que a temperatura em que se realiza a medida estarão no estado superparamagnético, enquanto o restante estará no estado bloqueado, em cada temperatura. O diâmetro crítico d_c , acima do qual as partículas estarão no estado bloqueado é calculado a partir da equação 3.1, onde podemos avaliar qual diâmetro de partícula possui $T_B = T$, obtendo:

$$d_c(T) = \left(\frac{150k_B T}{\pi K} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.4)$$

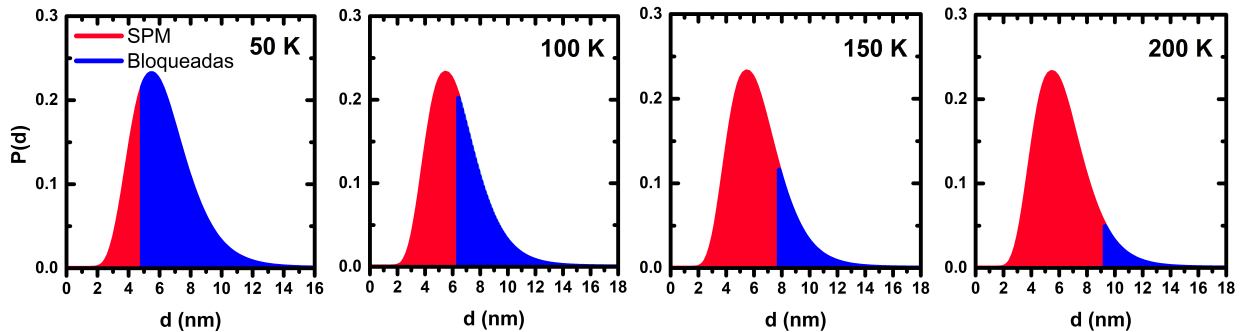


Figura 3.3: Evolução do diâmetro crítico d_c com a temperatura. A região em vermelho indica a fração superparamagnética enquanto a parte em azul corresponde à fração bloqueada. A distribuição log-normal apresentada possui $d_0 = 6$ nm e $\sigma = 0.3$. O valor de K utilizado para o cálculo foi $3 \cdot 10^5$ J/m³.

A dependência do diâmetro crítico com a raiz cúbica de T indica que em baixas

temperaturas o diâmetro aumenta rapidamente, a variação ficando gradualmente mais lenta quanto maior for T . A figura 3.3 apresenta de forma gráfica essa transição, dando uma ideia sobre a razão entre as populações SPM e bloqueada em cada temperatura quando o diâmetro mediano, polidispersão e constante de anisotropia são escolhidos com valores próximos dos dados obtidos pelas técnicas de caracterização para a amostra Co6.

Na temperatura de 100 K, apenas um pouco mais de 50% das partículas se encontra no estado bloqueado. Sendo assim, mesmo em temperaturas relativamente baixas, a contribuição das partículas SPM para a coercividade deve ser levada em consideração.

Com o objetivo de investigar a forma como a presença das partículas SPM afetam a dependência térmica do campo coercitivo, utilizaremos como ponto de partida a abordagem utilizada por Kneller para explicar a coercividade em sistemas com coexistência de fases.

Efeito das partículas superparamagnéticas

Quando no estado superparamagnético, a resposta magnética das nanopartículas é muito diferente das partículas bloqueadas. De fato, como a coercividade ocorre em regiões de baixos campos magnéticos, podemos considerar que a magnetização é proporcional ao campo aplicado. Para calcular a coercividade do sistema, será feita a consideração de que, no estado bloqueado, a magnetização varia linearmente entre a magnetização remanente e o campo coercitivo das partículas bloqueadas (H_{cb}). Este procedimento, similar ao utilizado por Kneller e Luborski em seu trabalho original [78], foi empregado por Nunes *et al* em ligas granulares [118]. A abordagem que será apresentada adiante difere dela por calcular as grandezas médias por uma ponderação com os diâmetros, ao invés de utilizar uma distribuição de temperaturas de bloqueio obtida experimentalmente. As vantagens dessa abordagem mais fundamental ficarão claras mais adiante.

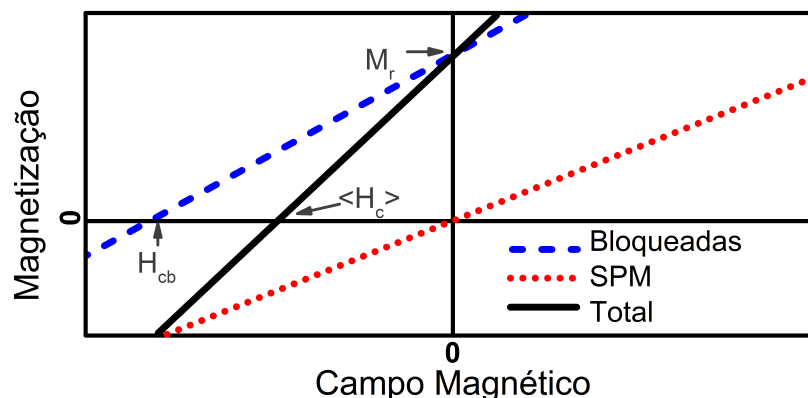


Figura 3.4: Esquema teórico da contribuição das partículas SPM (em vermelho) e bloqueadas (em azul). A curva em preto mostra a soma das duas contribuições evidenciando o valor médio do campo coercitivo $\langle H_c \rangle$.

A figura 3.4 representa as considerações sobre o comportamento da magnetização na

região de interesse, destacando a soma das contribuições SPM e das partículas no estado bloqueado. A magnetização do sistema, em uma determinada temperatura, será dada pela soma $M(H) = M_b(H) + M_{SPM}(H)$. Detalhando melhor ambos os termos, obtém-se:

$$M(H) = M_r + \frac{M_r}{H_{cb}} \cdot H + \chi_{SPM} \cdot H, \quad (3.5)$$

onde χ_{SPM} é a susceptibilidade magnética apenas das partículas que estão no estado SPM na temperatura considerada. Para encontrar $\langle H_c \rangle$ basta encontrar a raiz de $M(H)$ entre $H = H_{cb}$ e $H = 0$, de onde obtemos, generalizando para qualquer temperatura T :

$$\langle H_c \rangle_T = \frac{M_r(T)}{\chi_{SPM}(T) + \frac{M_r(T)}{H_{cb}(T)}}. \quad (3.6)$$

Os termos chave da equação 3.6 são $\chi_{SPM}(T)$ e $H_{cb}(T)$. O primeiro termo, que descreve o comportamento da fração superparamagnética, é afetado pela temperatura de duas maneiras distintas, a primeira sendo pela própria redução da susceptibilidade com o aumento da agitação térmica (vide equação 2.6). A segunda é menos evidente, e é causada pelo aumento do diâmetro crítico, indicando uma maior população de partículas SPM. A forma de levar isso em conta é considerando apenas as partículas com $d < d_c$, e isso pode ser feito por meio de uma integração onde o limite superior é alterado de modo a levar em conta apenas essas partículas [118]. Definimos, então:

$$\chi_{SPM}(T) = \frac{\pi \mu_0 m_s^2}{18 k_B T} \int_0^{d_c(T)} d^3 P(d) dd. \quad (3.7)$$

Podemos aplicar uma metodologia similar para a coercividade das partículas bloqueadas, partindo da equação 2.20, mas levando em conta apenas as partículas com $T_B > T$:

$$H_{cb}(T) = 0.48 \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle_T} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3.8)$$

onde $\langle T_B \rangle_T$ é a temperatura de bloqueio média das partículas bloqueadas, ou seja, apenas das partículas com diâmetros maiores que o diâmetro crítico. Usaremos a metodologia investigada na seção 3.1.1, alterada para contabilizar apenas as partículas desejadas, aplicando também o fator de normalização:

$$\langle T_B \rangle_T = \frac{\pi K}{150 k_B} \frac{\int_{d_c(T)}^{\infty} d^3 P(d) dd}{\int_{d_c(T)}^{\infty} P(d) dd}. \quad (3.9)$$

A figura 3.5 ilustra o efeito da polidispersão sobre a coercividade das partículas. A curva de $\langle H_c \rangle_T$ à esquerda corresponde aos valores de d_0 e σ da figura 3.3. Nota-se que o aumento da polidispersão aumenta drasticamente a coercividade da fração bloqueada. O efeito sobre $\langle H_c \rangle_T$ é menos evidente, uma vez que a distribuição se alarga nos dois

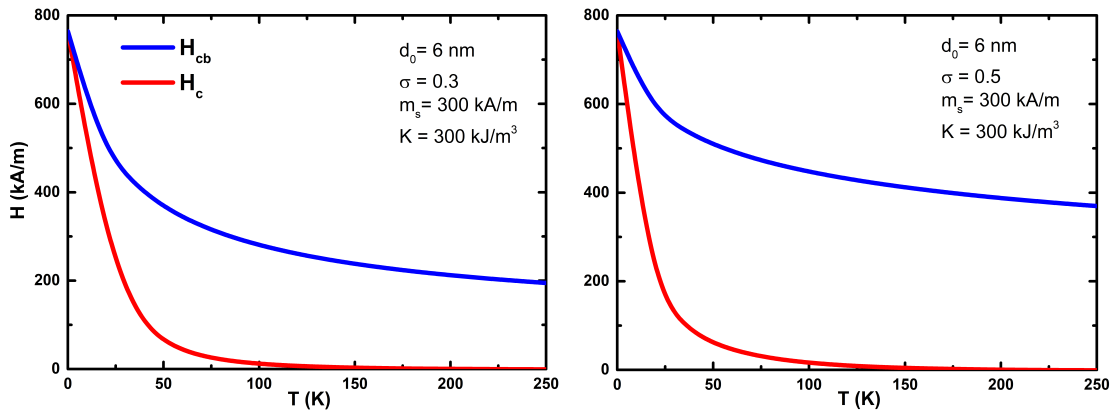


Figura 3.5: Comparação da coercividade das partículas bloqueadas (em azul) com o valor da média de H_c (em vermelho), calculada com a equação 3.6, considerando polidispersões distintas.

sentidos com o aumento da polidispersão. Então ocorre também um aumento de χ_{SPM} .

Outro fato notável que surge da análise da figura 3.5 é a aproximação de $\langle H_c \rangle_T$ e $H_{cb}(T)$ quando a temperatura se aproxima de zero. Isso está relacionado justamente com o valor do diâmetro crítico. Enquanto $d_c(T)$ for menor do que as menores partículas presentes na distribuição (d_{min}), todas as partículas se apresentarão no estado bloqueado, e a contribuição SPM será nula. Esta conclusão se desdobra no fato de que a lei de Kneller calculada com a temperatura de bloqueio média (equação 3.3) será válida para quaisquer valores de temperatura que mantenham $d_c(T) < d_{min}$. Se, por um lado, a distribuição de tamanhos dos sistemas de nanopartículas estudados define o valor de d_{min} , por outro, a constante de anisotropia do material define os valores de diâmetro crítico, sendo a combinação dos dois fatores responsável pela extensão da região onde a lei de Kneller pode ser aplicada.

A discussão acima apresentada evidencia a importância das partículas de menor diâmetro e seu comportamento superparamagnético, e a equação 3.6 se apresenta como uma boa adaptação da lei de Kneller. Podemos, então, verificar de que forma as variáveis d_0 , σ , K e m_s afetam os valores de H_c em cada um dos dois modelos.

3.1.3 Análise qualitativa do efeito das partículas SPM

Nesta seção serão discutidos e comparados os efeitos de se considerar as partículas SPM no cálculo do campo coercitivo. Com esse objetivo, serão comparadas as curvas de $H_c(T) \langle T_B \rangle$ (equação 3.3) e $\langle H_c \rangle_T$ (equação 3.6) para diferentes conjuntos de partículas.

As figuras 3.6 e 3.7 apresentam a coercividade calculada pelas duas equações, enfatizando o efeito do tamanho mediano e da polidispersão, respectivamente. À primeira vista, o que chama atenção no que tange à diferença entre os dois modelos é o comportamento distinto de $\langle H_c \rangle_T$, uma vez que considera as partículas SPM. De fato, as variações obtidas nesse caso se assemelham muito mais aos dados experimentais obtidos do que a lei de

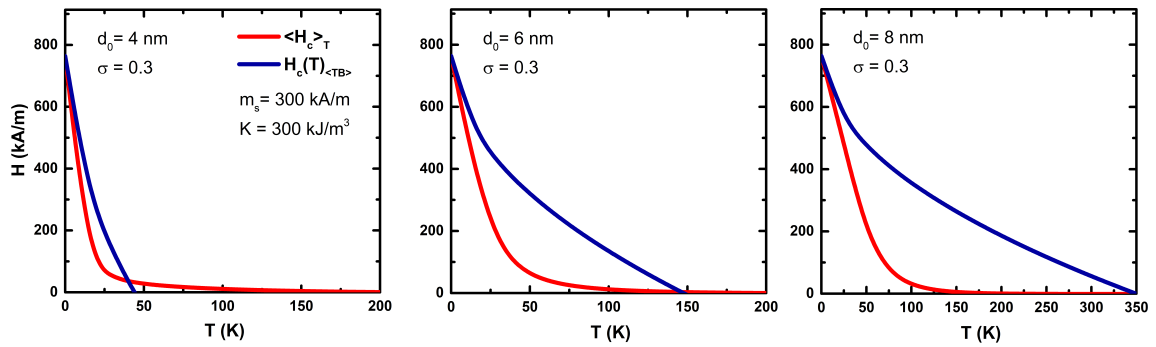


Figura 3.6: Comparação das duas abordagens em diferentes diâmetros medianos. Os valores de m_s e K foram mantidos iguais aos da análise de H_{cb} .

Kneller (ver figura 2.12). Quando apenas a temperatura de bloqueio média é considerada, o aumento do diâmetro mediano altera sobremaneira o comportamento da coercividade calculada dentro desse modelo, apesar de não alterar o formato da curva.

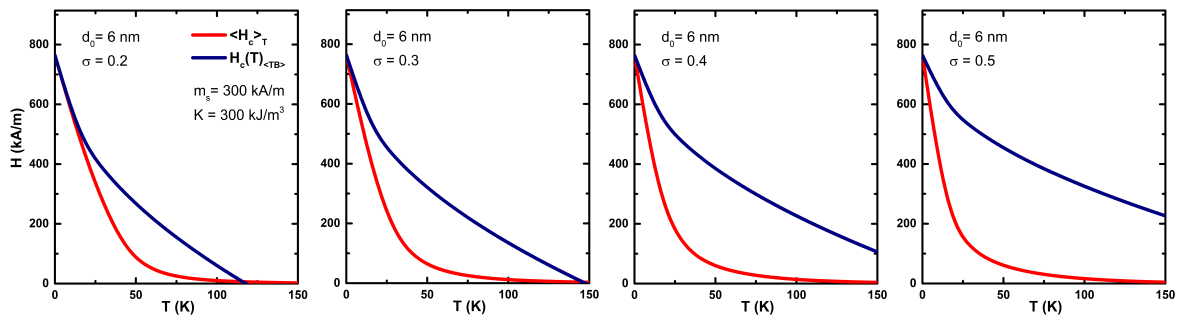


Figura 3.7: Efeito da polidispersão sobre cada uma das abordagens para o campo coercitivo para um diâmetro mediano de 6 nm.

Da mesma maneira que o aumento do diâmetro, aumentar o índice de polidispersão σ leva o valor médio de T_B para valores muito altos, fato que é imediatamente detectado na figura 3.7 pelo aumento do campo coercitivo calculado pelo método da temperatura de bloqueio média (em azul), especialmente para temperaturas mais altas. Quando a contribuição superparamagnética é considerada, o efeito ocorre de forma bem menos acentuada. Por esse motivo, a figura 3.8 mostra apenas os valores calculados de $\langle H_c \rangle_T$ em diferentes regimes de polidispersão, com o mesmo diâmetro mediano de 6 nm.

Vê-se que o aumento da polidispersão tem um efeito aparentemente contraditório sobre a coercividade calculada. Em baixas temperaturas, quanto maior a polidispersão, mais acentuada é a queda do campo coercitivo, indicando uma predominância de partículas menores. Entretanto, para $T > 60$ K, observa-se um cruzamento entre as curvas (figura 3.8b), e a curva mais polidispersa ($\sigma = 0.5$, em azul), que teve o decréscimo mais rápido, acaba por ter a maior coercividade dentre as curvas analisadas, indicando uma presença maior de partículas grandes. De fato, ao observar a figura 3.8c) vemos exatamente que, o aumento da polidispersão aumenta o número de partículas pequenas e grandes, reduzindo

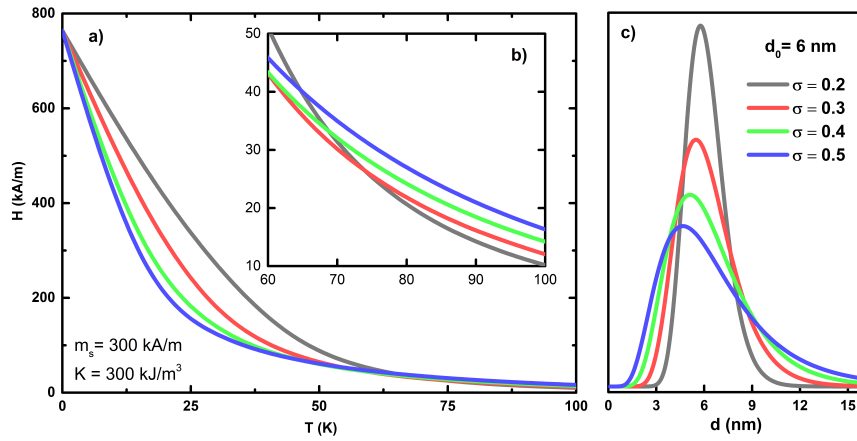


Figura 3.8: a) Efeito da polidispersão sobre a coercividade no modelo $\langle H_c \rangle_T$ para um diâmetro mediano de 6 nm. b) Detalhe da região entre 60 e 100 K. c) Distribuição log-normal para os valores de d_0 e σ utilizados.

a frequência de partículas mais próximas da média. É por esse motivo que ocorre o decréscimo tão abrupto para a amostra com menor polidispersão (curva cinza).

A análise conjunta das variáveis discutidas nesta seção apontam para a viabilidade de se utilizar o modelo de coercividade média levando em conta o efeito da contribuição superparamagnética. De fato, do ponto de vista qualitativo, a coercividade calculada é muito mais próxima das curvas experimentais do que a coercividade calculada pela média da temperatura de bloqueio e também pelo modelo clássico discutido na seção 2.7.

Nesse contexto, um foco maior será dado para o modelo $\langle H_c \rangle_T$, com o objetivo de encontrar eventuais inconsistências que dificultem a explicação dos dados experimentais. Efetivamente, uma análise minuciosa das equações da página 66, que descrevem o modelo, indica que existem duas variáveis em particular cujas dependências térmicas, já discutidas em detalhe nas seções 2.4 e 2.5, foram negligenciadas: a constante de anisotropia, K e a magnetização de saturação, m_s . A seção seguinte se dedica à relevância de se considerar essas duas variáveis na criação de um modelo completo para a coercividade.

3.2 Magnetização de saturação e constante de anisotropia: Impacto de suas dependências térmicas

A magnetização de saturação e a constante de anisotropia são variáveis cruciais no estudo do modelo aqui desenvolvido. Nesse contexto, pode-se esperar que o fato de que ambas as grandezas variam com a temperatura tenha um impacto sensível na coercividade das nanopartículas. Para avaliar qual é o tamanho desse impacto, é importante verificar em que momento essas variáveis surgem na construção da teoria e, conseqüentemente, no modelo. Seria possível, por exemplo, que se tratassem apenas de variáveis de escala que definem a coercividade em temperatura nula. Todavia, ao revisitar as seções 2.3, 2.6 e

2.7, e, ainda, considerar de que forma a equação 3.6 é construída, vemos que este não é o caso.

A variável m_s aparece na construção da energia magnética livre no modelo de Stoner e Wohlfarth, ligada ao termo da energia Zeeman e, assim, controla a redução da barreira de energia induzida pela aplicação do campo, funcionando, então, como um parâmetro de escala na Lei de Kneller (2.20). Além disso, aparece no numerador da expressão para a susceptibilidade superparamagnética (equação 3.7).

Com o aumento da temperatura, a magnetização sofre uma redução seguindo a lei de Bloch [91], conforme visto na seção 2.4. O impacto dessa redução sobre a coercividade será dado pela composição dos efeitos individuais sobre as componentes discutidas acima.

No que diz respeito à Lei de Kneller, que aparece no cálculo da coercividade das partículas bloqueadas, a presença de m_s no denominador indica um aumento da coercividade se comparado a quando o cálculo é realizado apenas com o valor de $m_s(0)$.

No mesmo sentido, a redução em m_s diminui a susceptibilidade superparamagnética, diminuindo a capacidade da fração SPM em reduzir a coercividade, fato que, isolado, também acaba por gerar um aumento nos valores de $\langle H_c \rangle_T$.

Em suma, vê-se que considerar a dependência térmica da magnetização de saturação adiciona uma correção no sentido de aumentar a coercividade. Antes de analisar a importância dessa correção, vejamos o efeito da dependência da constante de anisotropia, de modo a considerar todas as correções necessárias.

Do ponto de vista conceitual, a redução da constante de anisotropia com a temperatura tem um efeito muito mais profundo na coercividade do que a diminuição magnetização de saturação. Isso porque a constante de anisotropia afeta diretamente a barreira de energia, sendo crucial na determinação de H_c e da temperatura de bloqueio, que é diretamente proporcional a K . Assim, uma mudança da constante de anisotropia altera a razão entre as populações SPM e bloqueada, através de um aumento no valor de $d_c(T)$. Considerando o modelo discutido na seção 2.5, onde $\frac{K(T)}{K(0)} = \left(\frac{m_s(T)}{m_s(0)}\right)^n$, pode-se construir o gráfico do diâmetro crítico em função da temperatura.

A variação térmica de K altera o limite de integração, aumentando a contribuição da fração SPM, já que aumenta o valor do diâmetro crítico (vide equação 3.4). Por outro lado, a análise das equações da página 66 mostra que, além de reduzir a população de partículas no estado bloqueado, a própria coercividade delas é reduzida, por dois motivos: o primeiro é a redução do fator de escala $\frac{2K}{\mu_0 m_s}$ e o segundo a diminuição do valor de $\langle T_B \rangle_T$.

O fato de que a redução da magnetização de saturação e da constante de anisotropia tendem a alterar a coercividade em sentidos opostos é esperado, afinal, a coercividade nada mais é do que uma forma de caracterizar a competição entre a energia Zeeman (proporcional a m_s) e a barreira de energia de anisotropia (proporcional a K).

Nesse contexto, deve-se considerar conjuntamente esses dois efeitos de modo a compreender de fato qual o efeito combinado da variação térmica das duas grandezas analisadas

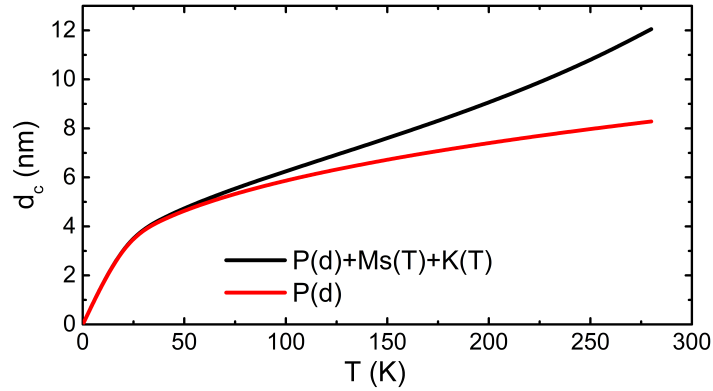


Figura 3.9: Esboço dos gráficos de diâmetro crítico em função da temperatura. Em vermelho, a curva calculada apenas a partir da temperatura de bloqueio conforme a equação 3.4. Em preto, a mesma grandeza mas considerando a redução da constante de anisotropia utilizando o modelo clássico com $n=3$.

sobre a coercividade. Pode-se evidenciar de forma contundente o efeito das variações térmicas ao comparar a como a coercividade das partículas bloqueadas varia em cada um dos modelos, de forma análoga ao que foi apresentado para o diâmetro crítico.

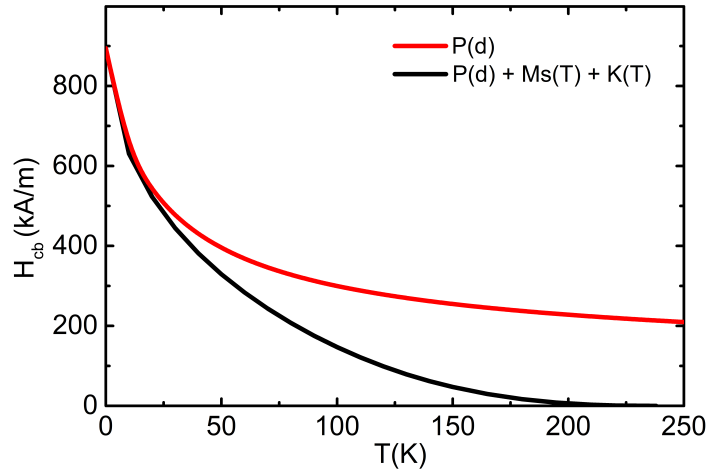


Figura 3.10: Coercividade das partículas no estado bloqueado. Em vermelho, calculada apenas pelo modelo $\langle H_c \rangle_T$. Em preto, utilizando a dependência térmica de m_s e K

Da análise da figura 3.10 resulta a conclusão de que o efeito da variação térmica da constante de anisotropia supera a dependência térmica da magnetização de saturação, como foi previsto. A coercividade das partículas bloqueadas cai muito mais acentuadamente quando a dependência térmica de K e m_s são contabilizados. Nesse sentido, é de extrema importância que a dependência térmica da constante de anisotropia seja considerada no cálculo de $H_c(T)$.

As figuras 3.11a) e b) mostram a variação de $\langle H_c \rangle_T$ com a mudança do expoente n considerado para o cálculo da constante de anisotropia em função da temperatura, desde uma anisotropia constante ($n=0$) até o caso de anisotropia puramente cúbica ($n=10$). Os

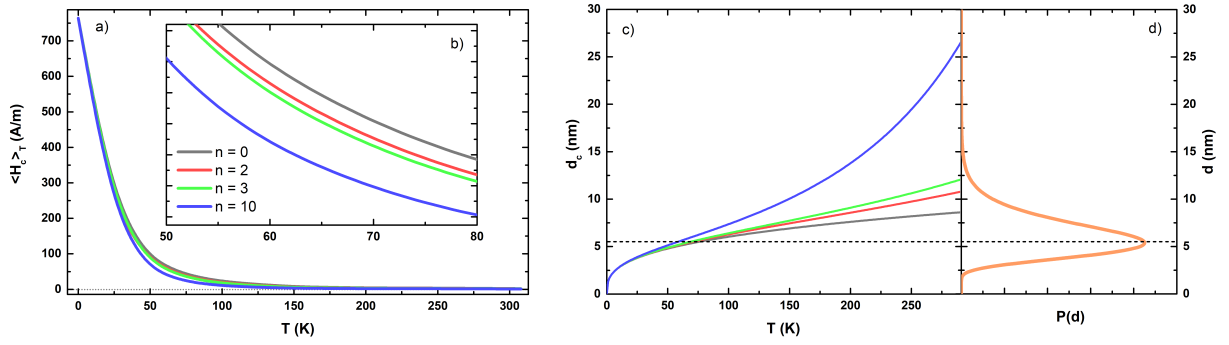


Figura 3.11: a) Evolução da curva $\langle H_c \rangle_T$ considerando os valores 0, 2, 3 e 10 para n . b) Detalhe da região onde a maior diferença é observada. c) Esboço do gráfico do diâmetro crítico em função da temperatura para os mesmo valores de n . d) Esboço da distribuição de tamanhos considerada nos cálculos.

valores de m_s , K , d_0 e σ são os mesmos que foram utilizados em toda a seção, visando manter a coerência da análise como um todo, e a distribuição de tamanhos considerada é apresentada na figura 3.11d). Observa-se uma diminuição dos valores de $\langle H_c \rangle_T$ com o aumento do expoente n , conforme esperado, mas a mudança parece ser apenas uma pequena correção no comportamento da curva. De fato, para a combinação de variáveis utilizadas, a mudança não é muito significativa. Isso ocorre porque a variação no diâmetro crítico causada pela alteração do expoente não é muito visível em valores próximos do diâmetro mais provável (d_{mp}) da distribuição log-normal. Podemos ver na figura 3.11c) que próximo de d_{mp} (~ 5.5 nm), as mudanças sensíveis na razão entre as populações SPM e bloqueada ocorrerão entre 50 e 80 K. Vemos que é nessa região de temperaturas que os valores de $\langle H_c \rangle_T$ se distanciam mais.

Por outro lado, considerando partículas com a mesma constante de anisotropia mas que possuam um tamanho maior, como, por exemplo, 10 nm, observa-se que os valores de temperatura que levam $d_c(T)$ para próximo de d_{mp} dependem fortemente do valor de n . Nesse sentido, as curvas de $\langle H_c \rangle_T$ serão bem mais diferenciadas, já que o efeito da dependência térmica de K aparece em valores diferentes de temperatura para cada valor de n . Desse modo, a magnitude do efeito da variação térmica da anisotropia vai depender da combinação das grandezas envolvidas, e um modelo geral só pode ser efetivo se levar em conta essa dependência. De fato, como será apresentado, o modelo aqui proposto é capaz de explicar muito bem o comportamento dos resultados experimentais.

3.3 Ajuste dos dados experimentais

Conforme visto no final do capítulo 2, o modelo proposto por Kneller [78] para a dependência térmica da coercividade não se mostrou adequado para explicar a coercividade de um sistema de nanopartículas com alta polidispersão em toda a gama de temperaturas onde a coercividade é não nula. Nesse contexto, nós propomos um modelo para explicar

a coercividade em função da temperatura, levando em conta a coexistência de nanopartículas em dois estados distintos: o estado bloqueado e o estado superparamagnético. Adaptado de um modelo já utilizado na literatura [118], difere deste sobretudo pois aqui ele é escrito de forma distinta, permitindo, a partir da caracterização básica das amostras investigadas, calcular a dependência térmica da coercividade.

Outra característica da nossa abordagem é que nós consideramos explicitamente a dependência térmica de ambas a magnetização de saturação e a constante de anisotropia, ao invés de utilizar uma abordagem experimental que permita obter uma distribuição de temperaturas de bloqueio $f(T_B)$. Nesse tipo de sistemática, as variações térmicas da constante de anisotropia estão implícitas e inacessíveis em $f(T_B)$. Além disso, a distribuição de temperaturas de bloqueio é usualmente obtida em medidas de magnetização a baixo campo em função da temperatura e essas medidas costumam ser muito sensíveis à efeitos advindos das interações interpartículas [119], de modo que o desacoplamento dos termos de dependência térmica são dificultados.

Tendo em vista essa característica, o ajuste dos dados experimentais toma uma importância maior, uma vez que nos permite extrair a dependência térmica da constante de anisotropia, o que normalmente é inviável em sistemas de nanopartículas devido ao comportamento SPM. Conforme apresentado no capítulo 2, as duas amostras investigadas neste trabalho são ferrofluidos diluídos a base de nanopartículas de ferrita de cobalto e, apesar de possuírem diâmetros diferentes, as amostras Co3 e Co6 apresentam praticamente a mesma coercividade na temperatura de 2K, mas a dependência térmica de H_c muda drasticamente entre elas. Verificou-se a impossibilidade de explicar os resultados experimentais utilizando a equação clássica da lei de Kneller para todas as faixas de temperatura, criando a necessidade de um modelo mais completo.

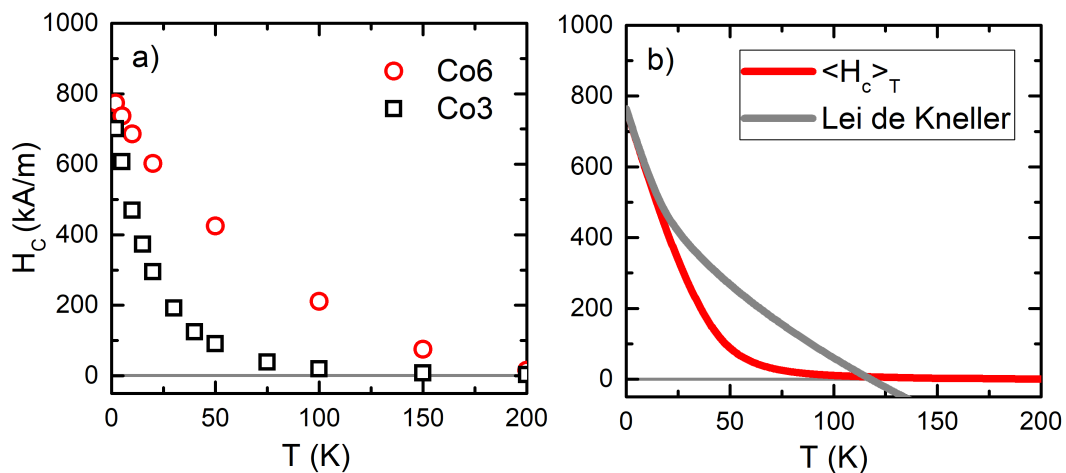


Figura 3.12: Esquerda: Campo coercitivo experimental das amostras Co3 e Co6. À direita, a coercividade calculada pelo modelo $\langle H_c \rangle_T$ e também pela abordagem clássica da lei de Kneller. Os valores foram ajustados de modo a representar a coercividade experimental em baixa temperatura.

Baseando-se na discussão do modelo apresentado neste capítulo, podemos analisar a

curva experimental da coercividade (vide figura 3.12a) em função da temperatura de uma forma melhor fundamentada. Retoma-se aqui, ainda, a comparação das coercividades calculadas pelo modelo $\langle H_c \rangle_T$ e pela Lei de Kneller. O fato de os dois conjuntos de nanopartículas possuírem aproximadamente a mesma coercividade na temperatura de 2 K se relaciona sobretudo à razão $\frac{K}{m_s}$. Para a determinação de K , pode-se extrapolar a Lei de Kneller para $T \rightarrow 0$, uma vez que a lei de Kneller se aproxima cada vez mais de $\langle H_c \rangle_T$ quando a temperatura tende a zero, conforme ilustrado na figura 3.12b). De fato, quando o diâmetro crítico é calculado utilizando estes valores de K , obtêm-se para ambas as amostras valores em torno de 1 nm. Isto significa que mesmo para a amostra de menor diâmetro, pode-se considerar, à temperatura de 2 K, que todas as partículas estão bloqueadas. Conseqüentemente, podemos dizer que as duas amostras apresentam valores muito similares para a razão $\frac{K}{m_s}$.

Com o aumento da temperatura, a amostra Co3, composta de partículas com menor diâmetro, apresenta uma redução mais abrupta na coercividade. Este fato experimental é explicado dentro do modelo $\langle H_c \rangle_T$ pelo início da transição entre os regimes bloqueado e SPM numa temperatura menor.

Por outro lado, para a amostra Co6, o comportamento da curva experimental de H_c se assemelha bem mais à lei de Kneller. Como visto na figura 2.12, elas se distanciam, ainda que suavemente, a partir de 100 K. Nesse sentido, há espaço para melhora no que diz respeito ao ajuste dos dados, e, sobretudo, na física dos processos envolvidos.

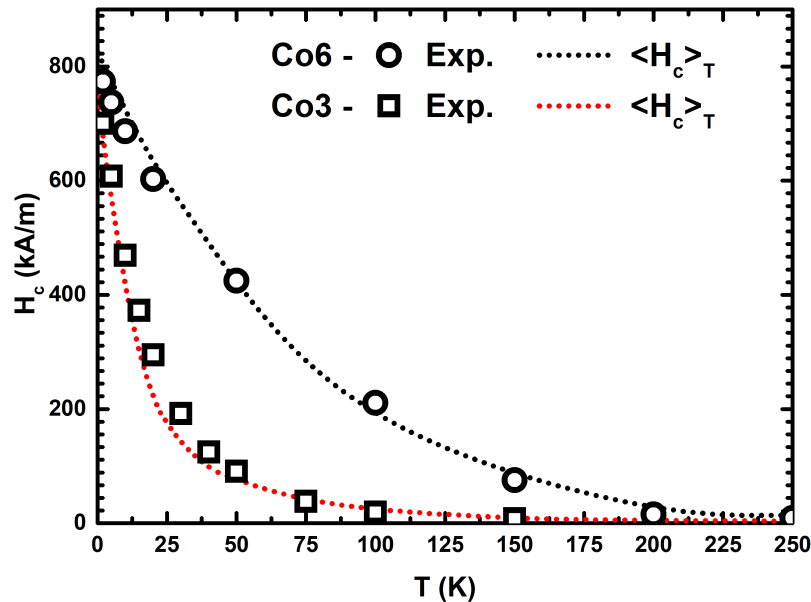


Figura 3.13: Ajuste da coercividade experimental das amostras Co3 (quadrados) e Co6 (círculos) com o modelo $\langle H_c \rangle_T$ (linhas pontilhadas).

A figura 3.13 apresenta os ajustes realizados com o modelo $\langle H_c \rangle_T$ para as duas amostras estudadas neste trabalho. Os valores utilizados para o cálculo são apresentados na tabela 3.1. O modelo utilizado claramente explica os dados experimental melhor do que

a lei de Kneller (equação 2.20).

Tabela 3.1: *Dados obtidos através dos ajustes da coercividade experimental das amostras Co3 e Co6 com o modelo $\langle H_c \rangle_T$.*

Amostra	d_0 (nm)	σ	m_s (kA/m)	K_{ef} (J/m ³)	n
Co3	5.8	0.35	230	$2.30 \cdot 10^5$	2
Co6	8.0	0.3	330	$3.45 \cdot 10^5$	3

Os valores obtidos apresentados na tabela 3.1 trazem algumas informações acerca da natureza da anisotropia nas amostras investigadas. Os valores obtidos para a constante de anisotropia em temperatura nula são menores do que o valor da ferrita de cobalto *bulk* ($4 \cdot 10^5$ J/m³) [18], e reduzem com o tamanho, mostrando que a contribuição magnetocristalina é a mais forte em nanopartículas compostas por ferrita de cobalto. Em ferritas de caráter menos anisotrópico, é comum observar um aumento da constante de anisotropia efetiva com a redução do tamanho [120], devido à maior importância da anisotropia de superfície.

Os diâmetros encontrados são maiores para ambas as amostras, se comparado com os valores obtidos nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Esse aumento do diâmetro necessário para explicar a dependência térmica da coercividade parece estar relacionado com a existência de alguma contribuição extra para a anisotropia. Outra possibilidade é a presença de interações dipolares que agem como uma fonte extra de anisotropia [121, 122]. De fato, esse aumento de diâmetro é muito mais significativo para a amostra Co3, que apresentou, à temperatura ambiente maior caráter atrativo e presença de aglomerados, o que parece corroborar essa hipótese.

Por outro lado, desvios da lei de Kneller já foram observados em nanopartículas *core@shell* com contraste de anisotropia entre o núcleo e a superfície [123–125], indicando possivelmente uma relação entre a coercividade e os acoplamentos de exchange. Trabalhos recentes indicaram que o acoplamento AFM/FM em filmes finos pode aumentar a coercividade [126]. Mais estudos nesse sentido são necessários para concluir a origem deste efeito.

Os valores obtidos para a polidispersão estão de acordo com o esperado, assim como os valores utilizados para a magnetização de saturação das nanopartículas. O fato de que usar $n = 2$ melhora o ajuste para a amostra Co3 indica uma presença mais significativa da anisotropia de forma/superfície nessa amostra, o que faz sentido devido a seu menor tamanho médio.

Por último, os valores de K obtidos podem ser comparados com as outras técnicas utilizadas mais comumente. Podemos, por exemplo, calcular a temperatura de bloqueio da amostra Co3 com os dados obtidos pelo modelo $\langle H_c \rangle_T$ (tabela 3.1), utilizando a equação 3.2. O resultado obtido para a temperatura de bloqueio média foi 128 K, utilizando o valor

de K em $T = 0$, uma vez que não há uma grande variação para essa amostra no intervalo de temperaturas relevantes nas curvas ZFC-FC. Esse valor apresenta boa correlação com a curva ZFC apresentada na figura 2.5. É válido ressaltar que esse valor é apenas uma aproximação, já que na curva ZFC o que se mede, de fato, é uma distribuição de barreiras de energia de anisotropia (KV).

Aplicando a mesma metodologia, podemos calcular a temperatura de bloqueio da amostra Co6, obtendo o valor de 402 K. Apesar de este valor não parecer contrastante com a curva ZFC experimental, é importante perceber que o erro cometido por não considerar a dependência térmica da constante de anisotropia é muito maior. De fato, pode-se questionar mesmo a validade da lei de Bloch em temperaturas tão altas, além da impossibilidade de se obter um ferrofluido aquoso nessa temperatura.

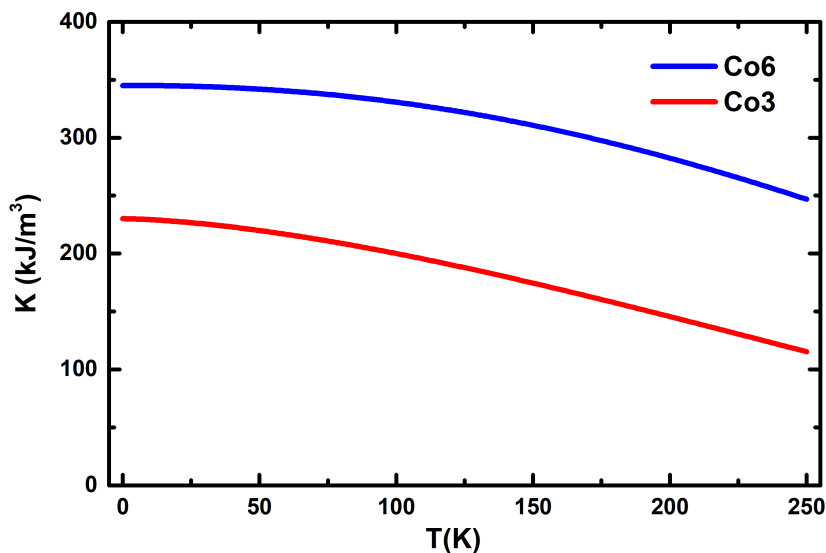


Figura 3.14: Constantes de anisotropia em função da temperatura calculadas através dos valores obtidos nos ajustes dos dados experimentais de coercividade em função da temperatura utilizando o modelo $\langle H_c \rangle_T$.

Tendo isso em consideração, faz muito mais sentido se trabalhar com as constantes de anisotropia do que com a temperatura de bloqueio, que é dependente da técnica e do protocolo de medida utilizado, ainda que ligeiramente. A vantagem do modelo $\langle H_c \rangle_T$ é que ele permite determinar a constante de anisotropia em todo o intervalo de temperatura nos quais as medidas são possíveis.

A figura 3.14 apresenta as constantes de anisotropia calculadas para as amostras Co3 e Co6, e mostram uma redução suave, ainda que considerável, no intervalo entre 2 K e 250 K, no qual as medidas foram realizadas. É possível, ainda, extrapolar para valores mais altos de temperatura, desde que a validade da Lei de Bloch seja garantida. Isso é especialmente importante para aplicações em temperatura ambiente ou acima.

Em sistemas de nanopartículas superparamagnéticas, as medidas relacionadas à anisotropia precisam ser realizadas em baixas temperaturas (menores que a temperatura de

bloqueio). Assim, as constantes de anisotropias determinadas correspondem aos valores em baixa temperatura, e precisam ser traduzidos em compatíveis com as temperaturas de trabalho. O modelo apresentado neste trabalho permite definir qual perfil de redução da anisotropia se adequa melhor a cada amostra. Conhecer a constante de anisotropia em função da temperatura apresenta vários benefícios em diversos tipos de aplicação. Um exemplo é o armazenamento magnético de dados, onde a temperatura é aumentada localmente com o objetivo de permitir a gravação dos dados [127, 128]. Conhecer a variação térmica da anisotropia permite uma melhor definição das temperaturas de trabalho. A dependência térmica da anisotropia também é de extrema importância para os estudos em magnetohipertermia [5, 110]. Em um dos modelos mais utilizados, para calcular a potência dissipada por uma nanopartícula, é necessário conhecer o tempo de relaxação de Néel. Como as aplicações em hipertermia envolvem temperaturas de 300 K ou mais, se cria a necessidade de conhecer os valores das constantes de anisotropia nessas temperaturas.

Além das aplicações citadas acima, é importante ressaltar que a anisotropia magnética é discutida de forma mais fundamental a partir das constantes de anisotropia. De maneira geral, em sistemas de nanopartículas, essa grandeza não pode ser medida de maneira direta. O modelo proposto neste trabalho para a dependência térmica da coercividade permite acessar essa grandeza de forma eficiente.

Este trabalho abre espaço para perspectivas futuras no sentido de refinar a análise com o objetivo de considerar outros tipos de anisotropia e/ou acoplamentos intra e interpartículas. Ainda, a aplicação do modelo em outros tipos de nanopartículas permitirá conclusões importantes no que diz respeito à dependência térmica da coercividade e anisotropia.

Conclusões e Perspectivas de continuidade

Este trabalho foi dedicado ao estudo da dependência térmica da coercividade em sistemas de nanopartículas a base ferrita de cobalto de diferentes tamanhos em estados não interagentes. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método da coprecipitação hidrotérmica em dois meios alcalinos diferentes seguida de um mesmo tratamento de superfície que permite a dispersão das nanopartículas em meio ácido, gerando ferrofluidos diluídos. As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por diversas técnicas, e a dispersão em tamanhos, crucial para as propriedades magnéticas, foi obtida por imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, resultando em amostras com dois diâmetros medianos diferentes. Adicionalmente, experimentos de espalhamento de raios X em baixo ângulo foram utilizados para confirmar a estabilidade coloidal e testar o estado de interação interpartículas dos ferrofluidos estudados.

Do ponto de vista da caracterização magnética, foram utilizados experimentos de magnetização em função da temperatura em alto e baixo campo. As medidas em alto campo permitiram determinar que o comportamento magnético das nanopartículas pode ser descrito pela lei de Bloch, com coeficientes que permitem determinar a magnetização em todo o intervalo de temperatura em que as medidas foram realizadas. As medidas realizadas em baixo campo tinham como objetivo a determinação da temperatura de bloqueio, mas apenas uma das amostras apresentou um valor de T_B compatível com as técnicas utilizadas, devido à combinação de constante de anisotropias e volume das partículas. Foram, então realizadas medidas de ciclos de histerese em diferentes temperaturas, visando utilizar a dependência térmica da coercividade como uma forma de quantificar a anisotropia das amostras estudadas. Os dados foram analisados utilizando a lei de Kneller, mas o comportamento dos dados experimentais não pôde ser explicado com uma lei de potência, independente dos expoentes utilizados.

Nesse contexto, e com o objetivo de compreender a dependência térmica da coercividade em sistemas de nanopartículas, foi proposto um modelo que considera o efeito das partículas no estado superparamagnético, o que melhorou substancialmente o ajuste dos dados, pelo menos no que diz respeito ao formato das curvas calculadas.

Entretanto, nossa abordagem ainda estava incompleta, pois falhava em considerar a

dependência térmica da magnetização de saturação e a dependência térmica da anisotropia. Com a adição da variação térmica dessas duas grandezas, o modelo se tornou mais robusto e capaz de trazer novas informações sobre a anisotropia do material, até então dificilmente acessíveis em sistemas de nanopartículas.

O modelo é testado, analisado e discutido através da mudança de cada uma das variáveis isoladas, sejam elas ligadas à distribuição de tamanho da amostra ou da forma como a anisotropia diminui com a temperatura, e o resultado é um modelo consistente e eficiente para explicar os dados experimentais apresentados.

A aplicação do modelo permite determinar a dependência térmica da constante de anisotropia em toda a faixa de temperaturas investigada, e os valores obtidos no limite de temperatura nula diminuem com o tamanho, sendo sempre menores do que a constante de anisotropia magnetocristalina da ferrita de cobalto. O ajuste realizado aponta para a existência de fontes adicionais de anisotropia advindas ou das interações dipolares (interpartícula) ou dos acoplamentos do núcleo ordenado com a superfície desordenada (intrapartícula).

Como perspectivas, o modelo pode ser melhorado, do ponto de vista computacional, e futuramente irá permitir acessar os perfis de constante de anisotropia em função da temperatura, ao invés de assumir o modelo de anisotropia de íon isolado, que, *a priori*, não integra essas fontes adicionais de anisotropia.

Em suma, o modelo $\langle H_c \rangle_T$ permite determinar experimentalmente a constante de anisotropia em temperaturas finitas em sistemas de nanopartículas polidispersas. Pela primeira vez essa grandeza é extraída a partir de curvas de coercividade em função da temperatura enquanto considerando o efeito das partículas no estado superparamagnético e apresenta resultados interessantes além do panorama positivo de perspectivas futuras.

Apêndice A

Artigos Publicados

Durante o período desta tese de doutorado, trabalhos de colaboração que não estão diretamente ligados ao tema desta tese foram realizados, gerando as seguintes publicações:

- 1) Coppola, P., da Silva, F. G., Gomide, G., Paula, F. L. O., Campos, A. F. C., Perzynski, R., Kern, C., Depeyrot, J., Aquino, R. (2016). Hydrothermal synthesis of mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(5), 138.
- 2) Pilati, V., Cabreira Gomes, R., Gomide, G., Coppola, P., Silva, F. G., Paula, F. L. O., Perzynski, R., Goya, G. F., Aquino, R., Depeyrot, J. (2018). Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(5), 3028-3038.

Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties

P. Coppola · F. G. da Silva · G. Gomide · F. L. O. Paula ·
A. F. C. Campos · R. Perzynski · C. Kern · J. Depeyrot ·
R. Aquino

Received: 24 September 2015 / Accepted: 22 April 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

Abstract We synthesize Zn-substituted cobalt ferrite ($\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, with $0 \leq x \leq 1$) magnetic nanoparticles by a hydrothermal co-precipitation method in alkaline medium. The chemical composition is evaluated by atomic absorption spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy techniques. The structure and morphology of the nanoparticles are investigated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), respectively. XRD Rietveld refinements reveal the cation distribution among the tetrahedral (A) and octahedral (B) sites. It shows that up to $x \sim 0.5$ zinc ions occupy preferably A-sites, above which Zn ions begin also a gradual

occupancy of B-sites. TEM images show nanoparticles with different shapes varying from spheres, cubes, to octahedrons. Hysteresis loop properties are studied at 300 and 5 K. These properties are strongly influenced by the Zn and Co proportion in the nanoparticle composition. At 300 K, only samples with high Co content present hysteresis. At 5 K, the reduced remanent magnetization ratio (M_R/M_S) and the coercivity (H_C) suggest that nanoparticles with $x < 0.5$ have cubic anisotropy. A kink on the hysteresis loop, close to the remanence, is observed at low temperature. This feature is presumably associated to interplay between hard and soft anisotropy regimes in the powder samples.

P. Coppola · C. Kern
Complex Fluids Group, Instituto de Química, Univ. de Brasília, Caixa Postal 04478, Brasília, DF 70919-970, Brazil

F. G. da Silva · A. F. C. Campos · C. Kern · R. Aquino
Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada - LNAA, Faculdade UnB Planaltina, Univ. de Brasília, Brasília, DF 73300-000, Brazil

F. G. da Silva · G. Gomide · F. L. O. Paula ·
J. Depeyrot · R. Aquino (✉)
Complex Fluids Group, Instituto de Física, Univ. de Brasília, Caixa Postal 04455, Brasília, DF 70919-970, Brazil
e-mail: reaquino@unb.br

F. L. O. Paula · R. Perzynski
Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Laboratoire PHENIX, 75005 Paris, France

Keywords Nanostructured materials · Chemical synthesis · Nanoparticles' magnetic anisotropy · Magnetization · Mixed ferrite nanoparticles

Introduction

Magnetic nanoparticles (NPs) have attracted considerable attention of the scientific community in different areas for many years. This overall interest is mainly attributed to their electrical, structural, optical, and magnetic properties (Gul et al. 2008; Hocheppied and Pileni 2000). Among the groups of magnetic NPs, spinel ferrite nanoparticles are emerging as good candidates for several applications, such as magnetic

Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn–Mn and Zn–Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia

Vanessa Pilati,[†] Rafael Cabreira Gomes,^{†,§,||} Guilherme Gomide,[†] Priscilla Coppola,^{‡,‡} Franciscarlos G. Silva,^{†,‡} Fábio L. O. Paula,[†] Régine Perzynski,^{||} Gerardo F. Goya,[§] Renata Aquino,^{†,‡} and Jérôme Depeyrot^{*,†}

[†]3NANO Group, Instituto de Física, and [‡]3NANO Group, Instituto de Química, Universidade de Brasília, UnB, 70919-970 Brasília-DF, Brazil

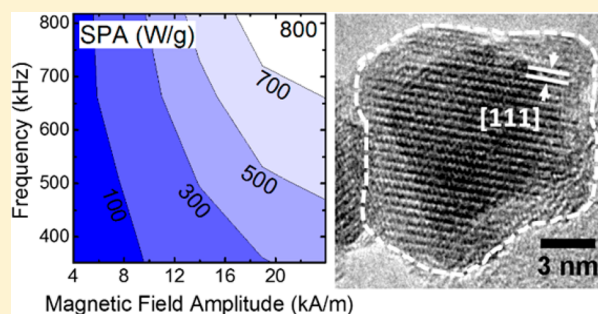
[§]Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), University of Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

^{||}Laboratoire PHENIX, Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, CNRS, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

[‡]3NANO Group, Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada, Universidade de Brasília, Faculdade UnB Planaltina (FUP-UnB), 73345-010 Brasília-DF, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: We report on the suitability of core/shell nanoparticles (NPs) for magnetic fluid hyperthermia in a self-regulated and theranostic approach. Aqueous magnetic colloids based on core/shell $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Fe}_z\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs were produced by a three-step chemical synthesis. Systematic deviations from stoichiometry were observed with increasing Zn substitution for both series of samples. We investigated how the chemical composition affects the saturation magnetization, magnetic anisotropy, and thermomagnetic properties of these core/shell NPs. The heating efficiency through specific power absorption (SPA) was analyzed in the framework of the linear response theory. SPA values obtained for NPs present a different contrast of anisotropy between the core and shell materials, indicating no evidence of the contribution of enhanced exchange coupling to the heating efficiency.



1. INTRODUCTION

Hyperthermia is a powerful and well-known oncological therapy, aiming to heat cancer cells up to 41–45 °C to trigger cytotoxic effects with minimum harm on the surrounding tissues. Local heating of tumorous cells can be achieved by using magnetic nanoparticles (NPs) as heat sources in magnetic fluid hyperthermia (MFH) given their ability to convert magnetic energy into heat when submitted to a time-varying magnetic field.^{1–3} In addition, since magnetic NPs provide contrast enhancement in magnetic resonance imaging (MRI), they are being explored as dual-purpose systems for therapy (MFH) and diagnostics (MRI) in a theranostic approach.⁴

The heat produced by ferrimagnetic single-domain NPs under a time-varying magnetic field is related to dynamic hysteresis losses produced by the relaxation of the magnetic moment.^{5,6} The phenomenology of MFH arises from two mechanisms associated with the relaxation of the NPs' magnetic moment. When dispersed in a liquid carrier, an isolated magnetic NP can rotate, and the associated Brownian relaxation time is $\tau_B = 3\eta V_H/k_B T$, η being the viscosity of the medium, V_H the NP hydrodynamic volume, and $k_B T$ the thermal energy,

with k_B being the Boltzmann constant. The magnetic moment would also relax due to thermally induced fluctuations by overcoming an energy barrier of magnetic anisotropy (E_a), a phenomenon well-characterized by a Néel relaxation time⁷ $\tau_N = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$, τ_0 being the spin relaxation time on the order of 10^{-9} s (for a detailed review of Néel relaxation time expression, see, for example, ref 8). Assuming these two mechanisms are independent, the effective relaxation time is given by $\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1}$, and the dominant mechanism for the heating generation will be the faster one.

The power absorbed by the NPs is commonly described by the linear response theory (LRT) when the applied field H_0 is much smaller than the anisotropy field H_a of the NPs and the dynamic magnetization of the system varies linearly with H_0 .^{5,6,9,10} Within this approximation, the heating rates of the NPs present an optimum particle size, the values of which depend strongly on the magnetic anisotropy.^{5,6} The heating

Received: November 7, 2017

Revised: January 18, 2018

Published: January 22, 2018

Referências Bibliográficas

- [1] B. Pacakova, S. Kubickova, A. Reznickova, D. Niznansky, and J. Vejpravova. Spinel Ferrite Nanoparticles: Correlation of Structure and Magnetism. In *Magnetic Spinels - Synthesis, Properties and Applications*. InTech, mar 2017.
- [2] J. Kudr, Y. Haddad, L. Richtera, Z. Heger, M. Cernak, V. Adam, and O. Zitka. Magnetic Nanoparticles: From Design and Synthesis to Real World Applications. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 7(9), 2017.
- [3] A. L. Tiano, G. C. Papaefthymiou, C.S. Lewis, J. Han, C. Zhang, Q. Li, C. Shi, A. M. M. Abeykoon, S. J. L. Billinge, E. Stach, J. Thomas, K. Guerrero, P. Munayco, J. Munayco, R. B. Scorzelli, P. Burnham, Ar. J. Viescas, and S. S. Wong. Correlating Size and Composition-Dependent Effects with Magnetic, Mössbauer, and Pair Distribution Function Measurements in a Family of Catalytically Active Ferrite Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 27(10):3572–3592, may 2015.
- [4] K. Maier-Hauff, F. Ulrich, D. Nestler, H. Niehoff, P. Wust, B. Thiesen, H. Orawa, V. Budach, and A. Jordan. Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme. *Journal of Neuro-Oncology*, 103(2):317–324, 2011.
- [5] V. Pilati, R. Cabreira Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F. G. Silva, F. L. O. Paula, R. Perzynski, G. F. Goya, R. Aquino, and J. Depeyrot. Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(5):3028–3038, feb 2018.
- [6] A. Kostopoulou, K. Brintakis, E. Fragoageorgi, A. Anthousi, L. Manna, S. Begin-Colin, C. Billotey, A. Ranella, G. Loudos, I. Athanassakis, and A. Lappas. Iron Oxide Colloidal Nanoclusters as Theranostic Vehicles and Their Interactions at the Cellular Level. *Nanomaterials*, 8(5):315, may 2018.

- [7] T. Nguyen, F. Mhammeri, and S. Ammar. Iron Oxide and Gold Based Magneto-Plasmonic Nanostructures for Medical Applications: A Review. *Nanomaterials*, 8(3):149, mar 2018.
- [8] M. Wa. Mushtaq, F. Kanwal, M. Imran, N. Ameen, M. Batool, A. Batool, S. Bashir, S. M. Abbas, A. ur Rehman, S. Riaz, S. Naseem, and Z. Ullah. Synthesis of surfactant-coated cobalt ferrite nanoparticles for adsorptive removal of acid blue 45 dye. *Materials Research Express*, 5(3):035058, 2018.
- [9] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science (New York, N. Y.)*, 287(5460):1989–92, 2000.
- [10] R.H Kodama. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3):359–372, 1999.
- [11] S. S. Papell. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles, 1965.
- [12] R. E. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications, 1997.
- [13] R. Massart. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2):1247–1248, 1981.
- [14] F. A. Tourinho. *Ferrofluides à base de ferrite de cobalt et de ferrite de manganese. Elaboration, comportement physicochimique et magnétique*. Tese de doutorado, Université Pierre et Marie Curie, 1988.
- [15] R. Massart, R. Perzynski, F. Tourinho, and R. Franck. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 79:128–134, 1989.
- [16] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Silva, and M. C. Lara. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, 105(6):1168–1175, 2001.
- [17] J. Smit and H. P. J. Wijn. *Ferrites*. Philipps’ technical Library. Meulenhoff, 1959.
- [18] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. Wiley, New Jersey, 2nd edition, 2009.
- [19] R. Arulmurugan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, and B. Jeyadevan. Co-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on magnetic properties. *Physica B: Condensed Matter*, 363(1):225–231, 2005.

- [20] R. Arulmurugan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilkathan, and B. Jeyadevan. Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal-magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 298(2):83–94, mar 2006.
- [21] B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, and H. Oka. Mn-Zn ferrite with higher magnetization for temperature sensitive magnetic fluid. *Journal of Applied Physics*, 93(10):8450, 2003.
- [22] C. Rath, N. C. Mishra, S. Anand, R. P. Das, K. K. Sahu, C. Upadhyay, and H. C. Verma. Appearance of superparamagnetism on heating nanosize $\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Applied Physics Letters*, 76(4):475, 2000.
- [23] G. Vaidyanathan and S. Sendhilkathan. Synthesis and magnetic properties of Co-Zn magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(6):803–805, 2008.
- [24] E. Auzans, D. Zins, E. Blums, and R. Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *Journal of Materials Science*, 34(6):1253–1260, 1999.
- [25] P. Coppola, F. G. da Silva, G. Gomide, F. L. O. Paula, A. F. C. Campos, R. Perzynski, C. Kern, J. Depeyrot, and R. Aquino. Hydrothermal synthesis of mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(5):138, may 2016.
- [26] C. Pereira, A. M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M. P. Fernández-García, A. Guedes, P. B. Tavares, J.-M. Grenèche, J. P. Araújo, and C. Freire. Superparamagnetic MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route. *Chemistry of Materials*, 24(8):1496–1504, 2012.
- [27] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, and G. Zou. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. *Materials Letters*, 60(29-30):3548–3552, 2006.
- [28] Y. I. Kim, D. Kim, and C. S. Lee. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, 337(1-4):42–51, 2003.
- [29] D. Gingasu, I. Mindru, O. C. Mocioiu, S. Preda, N. Stanica, L. Patron, A. Ianculescu, O. Oprea, S. Nita, I. Paraschiv, M. Popa, C. Saviuc, C. Bleotu, and M. C. Chifiriuc. Synthesis of nanocrystalline cobalt ferrite through soft chemistry methods: A green chemistry approach using sesame seed extract. *Materials Chemistry and Physics*, 182:219–230, 2016.

- [30] I. Sharifi, H. Shokrollahi, and S. Amiri. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(6):903–915, 2012.
- [31] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand, and R. Safi. Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(10):1854–1861, 2012.
- [32] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, E. Ghasemi, and T. Sodaee. Rietveld structure refinement, cations distribution and magnetic features of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, hydrothermal, and combustion methods. *Ceramics International*, 42(5):6375–6382, 2016.
- [33] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, and M. Tavousi. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 396:288–294, 2015.
- [34] S. F. Shams, M. Kashefi, and C. Schmitz-Antoniak. Rietveld structure refinement to optimize the correlation between cation disordering and magnetic features of CoFe₂O₄ nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 42(4):3050–3062, 2018.
- [35] N. Daffé, F. Choueikani, S. Neveu, M.-A. Arrio, A. Juhin, P. Ohresser, V. Dupuis, and P. Saintavit. Magnetic anisotropies and cationic distribution in CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 460:243–252, 2018.
- [36] V. Pilati. *Estudo experimental sobre a eficiência de nanopartículas de ferritas de Zn-Mn para magnetohipertermia: De características intrínsecas ao comportamento coletivo*. Tese de doutorado, Universidade de Brasília, 2017.
- [37] F. Gazeau, E. Dubois, J. C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, and R. Perzynski. Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering. *Physical Review E*, 65(3), 2002.
- [38] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, and J. N. Pons. Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium. In *Trends in Colloid and Interface Science X*, pages 212–216. Steinkopff, Darmstadt, 1996.
- [39] A. Goodarzi, Y. Sahoo, M. T. Swihart, and P. N. Prasad. Aqueous Ferrofluid of Citric Acid Coated Magnetite Particles. *MRS Proceedings*, 789:N6.6, jan 2003.
- [40] E. Dubois. *Stabilité de Solution Colloïdales Magnetiques (Ferrofluides)*. Tese de doutorado, Université Paris 6 - UPMC, 1997.

- [41] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski. Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15):7147–7160, 1999.
- [42] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, and V. Cabuil. Liquid-gas transitions in charged colloidal dispersions: small-angle neutron scattering coupled with phase diagrams of magnetic fluids. *Langmuir*, 16(13):5617–5625, 2000.
- [43] J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski. Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *J. Phys. Chem. C*, 112:6220–6227, 2008.
- [44] K. Momma and F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, dec 2011.
- [45] F. H. M. Silva. *Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Tipo Core-Shell*. Tese de doutorado, Universidade de Brasília, 2016.
- [46] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand, and R. Safi. Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(10):1854–1861, may 2012.
- [47] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [48] C. Kittel and S. Johnson. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8th edition, 2004.
- [49] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918:98–100, 1918.
- [50] A. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10):978–982, 1939.
- [51] C. Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. IUCr texts on crystallography. Oxford University Press, 2001.
- [52] A. López-Ortega, E. Lottini, C. de J. Fernández, and C. Sangregorio. Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet. *Chemistry of Materials*, 27(11):4048–4056, 2015.

- [53] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman. Ultrafine metal particles. *Journal of Applied Physics*, 47(5):2200–2219, may 1976.
- [54] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist. The real origin of lognormal size distributions of nanoparticles in vapor growth processes. *Nanostructured Materials*, 12(1-4):327–332, jan 1999.
- [55] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist. New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles. *Nanotechnology*, 10(1):25–28, mar 1999.
- [56] K. Hosoda, T. Matsuura, H. Suzuki, and T. Yomo. Origin of lognormal-like distributions with a common width in a growth and division process. *Physical Review E*, 83(3):031118, mar 2011.
- [57] A. F. C. Campos, E. P. Marinho, M. de A. Ferreira, F. A. Tourinho, F. L. de O. Paula, and J. Depeyrot. X-DLVO Interactions between nanocolloidal magnetic particles: the quantitative interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF. *Brazilian Journal of Physics*, 39(1a):230–235, apr 2009.
- [58] T. Fiuza. *Estudo da Microestrutura de Nanocoloides Magnéticos por Espalhamento de Raio-X em Baixo Ângulo*. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2016.
- [59] O. Glatter and O. Kratky. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982.
- [60] F. L. O. Paula, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, F. A. Tourinho, J. O. Fossum, and K. D. Knudsen. Small-angle X-ray and small-angle neutron scattering investigations of colloidal dispersions of magnetic nanoparticles and clay nanoplatelets. *Journal of Applied Crystallography*, 40(s1):s269–s273, apr 2007.
- [61] G. Mériguet, E. Wandersman, E. Dubois, A. Cebers, J. A. Gomes, G Demouchy, J. Depeyrot, A. Robert, and R. Perzynski. Magnetic fluids with tunable interparticle interaction: Monitoring the under-field local structure. *Magnetohydrodynamics*, 48(2):415–425, 2012.
- [62] H. A. Kramers. L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. *Physica*, 1(1-6):182–192, 1934.
- [63] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Physical Review*, 79(2):350–356, 1950.
- [64] J. B. Goodenough. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)] Mn O 3. *Physical Review*, 100(2):564–573, 1955.

- [65] J. Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2-3):87–98, 1959.
- [66] R. C. O’Handley. *Modern magnetic materials : principles and applications*. Wiley, 2000.
- [67] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans. First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel. *Physical Review B*, 41(17):11919–11937, 1990.
- [68] A. Sakuma. First Principle Calculation of the Magnetocrystalline Anisotropy Energy of FePt and CoPt Ordered Alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63(8):3053–3058, 1994.
- [69] H.-T. Jeng and G. Y. Guo. First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe₃O₄. *Physical Review B*, 65(9):094429, 2002.
- [70] Louis Néel. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d’orientation. *Journal de Physique et le Radium*, 15(4):225–239, 1954.
- [71] H. Kachkachi, M. Noguès, E. Tronc, and D.A. Garanin. Finite-size versus surface effects in nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 221(1-2):158–163, 2000.
- [72] X. Batlle and A. Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(6):R15–R42, 2002.
- [73] O. Iglesias and A. Labarta. Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte Carlo simulations. *Physical Review B*, 63(18):184416, 2001.
- [74] C. Vázquez-Vázquez, M. A. López-Quintela, M. C. Buján-Núñez, and J. Rivas. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(4):1663–1676, 2011.
- [75] W. F. Brown. The Fundamental Theorem of Fine-Ferromagnetic-Particle Theory. *Journal of Applied Physics*, 39(2):993–994, feb 1968.
- [76] A. Aharoni. Brown’s "fundamental theorem" revisited. *Journal of Applied Physics*, 90(9):4645–4650, 2001.
- [77] C. P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30(4):S120, 1959.

- [78] E. F. Kneller and F. E. Luborsky. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles. *Journal of Applied Physics*, 34(3):656, 1963.
- [79] J. L. Dormann. Le phénomène de superparamagnétisme. *Revue de Physique Appliquée*, 16(6):275–301, jun 1981.
- [80] J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida, and J. Rivas. Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 189(3):377–383, nov 1998.
- [81] Souad Ammar, Arnaud Helfen, Noureddine Jouini, Fernand Fievet, Izio Rosenman, Françoise Villain, Philippe Molinie, and Michel Danot. Magnetic properties of ultra-fine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *J. Mater. Chem.*, 11(1):186–192, 2001.
- [82] C. de Julián Fernández. Influence of the temperature dependence of anisotropy on the magnetic behavior of nanoparticles. *Physical Review B*, 72(5):054438, aug 2005.
- [83] A Franco and F C e Silva. High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 96(17):172505, 2010.
- [84] M. F. Hansen and S. Mørup. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(1-3):214–216, 1999.
- [85] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, and B. H. Park. Synthesis of highly crystalline and monodisperse cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(27):6831–6833, 2002.
- [86] J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, and X. X. Zhang. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular films. *Physical Review B*, 65(6):064422, 2002.
- [87] A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, and Z. J. Zhang. Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 76(24):3624–3626, 2000.
- [88] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, and F. H. Sánchez. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *Journal of Applied Physics*, 118(18):184304, nov 2015.
- [89] J. S. Micha, B. Dieny, J. R. Régnard, J. F. Jacquot, and J. Sort. Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in Co/SiO₂ discontinuous multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276(SUPPL. 1):E967–E968, 2004.

- [90] F. Bloch. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 61(3-4):206–219, 1930.
- [91] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford, 2001.
- [92] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Physical Review B*, 72(18):184435, nov 2005.
- [93] P. V. Hendriksen, S. Linderoth, and P.-A. Lindgård. Finite-size modifications of the magnetic properties of clusters. *Physical Review B*, 48(10):7259–7273, 1993.
- [94] J. H. van Vleck. On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals. *Physical Review*, 52(11):1178–1198, dec 1937.
- [95] C. Zener. Classical Theory of the Temperature Dependence of Magnetic Anisotropy Energy. *Physical Review*, 96(5):1335–1337, dec 1954.
- [96] W. J. Carr. Temperature Dependence of Ferromagnetic Anisotropy. *Physical Review*, 109(6):1971–1976, mar 1958.
- [97] F. Keffer. Temperature Dependence of Ferromagnetic Anisotropy in Cubic Crystals. *Physical Review*, 100(6):1692–1698, dec 1955.
- [98] H. B. Callen and E. Callen. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)2$ power law. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(8):1271–1285, aug 1966.
- [99] E.R. Callen and H.B. Callen. Anisotropic magnetization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 16(3-4):310–328, nov 1960.
- [100] J. Wang, F. Zhao, W. Wu, S.-H. Cao, and G.-m. Zhao. Magnetic properties in silica-coated CoFe₂O₄ nanoparticles: Quantitative test for a theory of single-domain particles with cubic anisotropy. *Physics Letters A*, 376(4):547–549, jan 2012.
- [101] B. Lazarovits, B. Újfalussy, L. Szunyogh, G. M. Stocks, and P. Weinberger. Ab initio study of canted magnetism of finite atomic chains at surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(48):S5833–S5840, dec 2004.
- [102] I. Cabria, A. Ya. Perlov, and H. Ebert. Magnetization profile and magnetocrystalline anisotropy of ferromagnet-semiconductor heterostructure systems. *Physical Review B*, 63(10):104424, feb 2001.

- [103] X. Qian and W. Hübner. Ab initio magnetocrystalline anisotropy calculations for Fe/W(110) and Fe/Mo(110). *Physical Review B*, 64(9):092402, jul 2001.
- [104] S. S. A. Razee, J. B. Staunton, B. Ginatempo, F. J. Pinski, and E. Bruno. Ab Initio Theoretical Description of the Interrelation between Magnetocrystalline Anisotropy and Atomic Short-Range Order. *Physical Review Letters*, 82(26):5369–5372, jun 1999.
- [105] A. B. Shick, D. L. Novikov, and A. J. Freeman. Relativistic spin-polarized theory of magnetoelastic coupling and magnetic anisotropy strain dependence: Application to Co/Cu(001). *Physical Review B*, 56(22):R14259–R14262, dec 1997.
- [106] T. Burkert, O. Eriksson, P. James, S. I. Simak, B. Johansson, and L. Nordström. Calculation of uniaxial magnetic anisotropy energy of tetragonal and trigonal Fe, Co, and Ni. *Physical Review B*, 69(10):104426, mar 2004.
- [107] T. E. Torres, E. Lima, A. Mayoral, A. Ibarra, C. Marquina, M. R. Ibarra, and G. F. Goya. Validity of the Néel-Arrhenius model for highly anisotropic $\text{CoFe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 118(18):183902, nov 2015.
- [108] S. Yoon and K. M. Krishnan. Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in manganese ferrite nanoparticles at low temperature. *Journal of Applied Physics*, 109(7):07B534, apr 2011.
- [109] Q. Zhang, I. Castellanos-Rubio, R. Munshi, I. Orue, B. Pelaz, K. I. Gries, Wo. J. Parak, P. del Pino, and A. Pralle. Model Driven Optimization of Magnetic Anisotropy of Exchange-Coupled Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Maximal Hysteretic Loss. *Chemistry of Materials*, 27(21):7380–7387, nov 2015.
- [110] E. Garaio, O. Sandre, J.-M. Collantes, J. A. Garcia, S. Mornet, and F. Plazaola. Specific absorption rate dependence on temperature in magnetic field hyperthermia measured by dynamic hysteresis losses (ac magnetometry). *Nanotechnology*, 26(1):015704, jan 2015.
- [111] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *IEEE Transactions on Magnetism*, 27(4):3475–3518, 1947.
- [112] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240(826):599–642, may 1948.
- [113] R. Cabreira-Gomes, F. G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F.A. Tourinho, R. Perzynski, and J. Depeyrot. Exchange bias of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and

- CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ core/shell nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368:409–414, nov 2014.
- [114] B. Shirk and W. Buessem. Theoretical and experimental aspects of coercivity versus particle size for barium ferrite. *IEEE Transactions on Magnetism*, 7(3):659–663, 1971.
- [115] G. Gomide. *Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn*. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2013.
- [116] M. A. Chuev and J. Hesse. Nanomagnetism: extension of the Stoner-Wohlfarth model within Néel’s ideas and useful plots. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(50):506201, 2007.
- [117] C. Tannous and J. Gieraltowski. The Stoner-Wohlfarth model of ferromagnetism. *European Journal of Physics*, 29(3):475–487, 2008.
- [118] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, and M. A. Novak. Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Physical Review B*, 70(1):014419, jul 2004.
- [119] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems. In *Advances in Chemical Physics*, pages 283–494. Wiley-Blackwell, 2007.
- [120] A.-F. Lehlooh, S. H. Mahmood, and J. M. Williams. On the particle size dependence of the magnetic anisotropy energy constant. *Physica B: Condensed Matter*, 321(1-4):159–162, aug 2002.
- [121] D. Kechrakos and K. N. Trohidou. Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 81(24):4574–4576, 2002.
- [122] J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel, and D. Zanchet. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(18):184428, 2005.
- [123] E. L. Winkler, E. Lima, Di. Tobia, M. E. Saleta, H. E. Troiani, E. Agostinelli, D. Fiorani, and R. D. Zysler. Origin of magnetic anisotropy in ZnO/CoFe₂O₄ and CoO/CoFe₂O₄ core/shell nanoparticle systems. *Applied Physics Letters*, 101(25):252405, 2012.
- [124] E. Lima, E. L. Winkler, D. Tobia, H. E. Troiani, R. D. Zysler, E. Agostinelli, and D. Fiorani. Bimagnetic CoO Core/CoFe₂O₄ Shell Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties. *Chemistry of Materials*, 24(3):512–516, 2012.

- [125] G.C. Lavorato, E. Lima, D. Tobia, D. Fiorani, H. E. Troiani, R.D. Zysler, and E. L. Winkler. Size effects in bimagnetic CoO/CoFe₂O₄ core/shell nanoparticles. *Nanotechnology*, 25(35):355704, 2014.
- [126] K. D. Sossmeier, D. Schafer, A. P.O. Bastos, J. E. Schmidt, and J. Geshev. Tailoring coercivity of unbiased exchange-coupled ferromagnet/antiferromagnet bilayers. *Journal of Applied Physics*, 112(1):013904, 2012.
- [127] J. Staunton, L. Szunyogh, A. Buruzs, B. Gyorffy, S. Ostanin, and L. Udvardi. Temperature dependence of magnetic anisotropy: An ab initio approach. *Physical Review B*, 74(14):1–13, oct 2006.
- [128] X. Sun, Y. Huang, and D. E. Nikles. FePt and CoPt magnetic nanoparticles film for future high density data storage media. *International Journal of Nanotechnology*, 1(3):328, 2004.