



**UnB** – Universidade de Brasília

**IF** – Instituto de Física

**EFEITOS DE TAMANHO FINITO E INTERFACE EM  
NANOPARTÍCULAS E NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS**

**CLEILTON ROCHA ALVES**

**BRASÍLIA – DF  
2008**



**UnB** – Universidade de Brasília

**IF** – Instituto de Física

**TESE DE DOUTORADO DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

APRESENTADA POR:  
**CLEILTON ROCHA ALVES**

**EFEITOS DE TAMANHO FINITO E INTERFACE EM  
NANOPARTÍCULAS E NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT	(ORIENTADOR – IF/UnB)
PROF <sup>a</sup> . DR <sup>a</sup> . RÉGINE PERZYNSKI	(MEMBRO – PARIS 6 – FRANÇA)
PROF. DR. LIONEL F. G. CONTRERAS	(MEMBRO – IIEPAE/SP)
PROF. DR. GERALDO JOSÉ DA SILVA	(MEMBRO – IF/UnB)
PROF <sup>a</sup> . DR <sup>a</sup> . RENATA AQUINO	(MEMBRO – FUP/UnB)

**Pedi força e vigor**

E Deus me mandou dificuldades para me fazer forte.

**Pedi sabedoria**

E Deus me mandou problemas para resolver.

**Pedi prosperidade**

E Deus me deu energia e inteligência para trabalhar.

**Pedi coragem**

E Deus me mandou situações perigosas para superar.

**Pedi amor**

E Deus me mandou pessoas com problemas para ajudar.

**Pedi favores**

E Deus me deu oportunidades.

**Não recebi nada do que queria**

Recebi tudo que precisava.

Agradeço pela confiança que Vós, meu Deus Pai, depositou em mim!

À Deus, Pai de todos nos.

## *Criação do Universo*

No princípio Deus criou o Céu e a Terra. Ora, a Terra era solidão e caos, e as trevas cobriam o abismo; mas sobre as águas adejava o sopro de Deus. Então disse Deus: << **Haja Luz** >>. E houve Luz. Viu Deus que a Luz era boa, e separou as trevas da Luz; e à Luz chamou dia, às trevas, noite. Assim fez-se tarde de depois manhã: Primeiro dia.

*Gênesis 1, 1-5*

À minha mãe *Maria Heloísa* e ao meu pai *Cosmo*  
Aos meus irmãos *Claudionor, Cristiani e Aelison*.

À todos os meus queridos Anjinhos: *Leticia, Alice, Alielson, Matheus, Isadora,*  
*Carolina, Gustavo, Sophia e Dandara*.

Aos amores de minha vida: *Luciana, Aisha* e a nossa pequena caçula.

À todos os meus irmãos do Centro de Cultura Cósmica, Suprema Luz, Paz e Amor,  
na pessoa do *Mestre Alyson*.

**<< Haja Luz >>**

Ao amigo *Eduardo*, por ter me acompanhado nesta missão.

A amiga *Renata*, pela ajuda e companheirismo.

Aos amigos do Laboratório de Fluidos Complexos *Juliano, Fábio, Fernando, Fernanda, Priscila, Rafael e Uilton*.

---

## AGRADECIMENTOS

---

- A professora *Régine Perzynski* do Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées da Universidade de Paris 6, por ter me recebido e me orientado durante as medidas na França;
- A professora *Renata Aquino* da Universidade de Brasília, pela ajuda, paciência e orientação;
- Ao professor *Francisco Augusto Tourinho*, do Instituto de Química – UnB, pelo apoio;
- A Embaixada da França no Brasil, pelo auxílio prestado a minha ida à França;
- Aos professores e funcionários do Instituto de Física por todo o auxílio prestado;
- Ao professor *Jérôme Depeyrot*, pelos longos anos de orientação. Muito obrigado!

## **RESUMO**

Investigamos neste trabalho nanopartículas magnéticas à base de ferrita de cobre, com diâmetros entre 3,5 nm e 10,7 nm. Esses nanomateriais são obtidos por coprecipitação hidrotérmica e permitem a obtenção de nanocolóides magnéticos em meio aquoso ácido graças a uma estratégia do tipo núcleo-superfície, que previne a dissolução das partículas. Conseqüentemente essas são formadas por um núcleo de ferrita de cobre estequiométrica recoberto por uma camada superficial de maguemita. Medidas de magnetização em função da temperatura permitam distinguir o núcleo monodomínio magneticamente ordenado da camada superficial que apresenta em baixa temperatura uma estrutura do tipo vidro de spin. Ainda a temperatura de congelamento é maior em presença de interações dipolares magnéticas (pó). Medidas de espectroscopia Mössbauer, em presença e em ausência de campo aplicado, confirmam a existência da estrutura magnética do tipo núcleo-superfície, com um núcleo apresentando inversão catiônica, e conduzem à determinação da energia de anisotropia. Ainda a investigação da dinâmica de rotação browniana a partir da utilização de um arranjo de birrefringência magneto-ótica em campo cruzado também permite sondar a anisotropia magnética das nanopartículas. Em ambas as determinações, os resultados indicam uma forte contribuição de superfície para as nanopartículas de menores diâmetros.



## ABSTRACT

In this work, we investigated magnetic nanoparticles based on copper ferrite, with mean sizes ranging between 3,5 nm e 10,7 nm. Such nanomaterials are chemically synthesized by hydrothermal coprecipitation and allow elaborating magnetic nanocolloids in aqueous and acidic medium thanks to a core-shell strategy that prevent the nanoparticles from dissolution. Consequently, they consist in a core made of stoichiometric copper ferrite surrounded by a maghemite shell. Magnetization measurements as a function of the temperature allow to separate the magnetically ordered core monodomain from the surface shell which presents at low temperature a spin-glass like disordered structure. Moreover, the freezing temperature is larger in the presence of magnetic dipolar interactions between particles (powder). Mössbauer spectroscopy measurements, in the presence and absence of an applied magnetic field confirm the existence of the magnetic core-shell model, with cation inversion in the ordered magnetic core, and lead to the determination of the anisotropy energy. Furthermore, the investigation of the Brownian rotation dynamics using an experimental setup of magneto-optical birefringence in crossed fields also permits to determine the magnetic anisotropy energy of the particles. For both determinations, the results suggest an intense surface contribution for smaller nanoparticles.

INTRODUÇÃO GERAL .....	1
------------------------	---

## CAPÍTULO 1

### *NANOPARTÍCULAS E NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS*

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS DO TIPO EDL – MF.....	10
2.1. Líquido Magnético.....	10
2.2. Distribuição de Tamanho das Nanopartículas.....	11
2.3. Estabilidade Coloidal e Forças Interpartículas.....	12
3. SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS DO TIPO EDL.....	15
3.1. Etapas da Síntese.....	16
3.1.1. Obtenção das nanopartículas - Coprecipitação hidrotérmica.....	17
3.1.2. Condicionamento químico de superfície.....	18
3.1.3. Peptização das nanopartículas.....	19
3.2. Caracterização das nanopartículas sintetizadas – Estrutura cristalina e tamanho dos nanocristais sintetizados.....	20
3.2.1. Nanomateriais obtidos após a etapa 1.....	20
3.2.2. Cálculo do diâmetro cristalino.....	21
3.3. Separação de tamanho e redução da polidispersão.....	22
3.4. Estabilização química das nanopartículas.....	24
3.4.1. Enriquecimento com ferro da superfície das nanopartículas.....	24
3.4.2. Modelo núcleo-superfície de composição química.....	26
4. AS FERRITAS MACIÇAS E A REDUÇÃO DO TAMANHO EM NANOESCALA.....	29
4.1. Os materiais maciços.....	29
4.1.1. Estrutura cristalina do tipo espinélio.....	29
4.1.2. Propriedades magnéticas das ferritas.....	31
4.2. Os Nanomateriais.....	32
4.2.1. Relaxação Superparamagnética.....	32
4.2.2. Desordem superficial – modelo magnético “núcleo-superfície”.....	33
4.3. Noções de Anisotropia Magnética.....	34
4.3.1. Anisotropia Magneto-Cristalina.....	35
4.3.2. Anisotropia de Forma.....	36
4.3.3. Anisotropia de Superfície.....	37
4.3.4. Anisotropia da Energia de Interação Dipolar.....	40
5. CONCLUSÃO.....	42
REFERÊNCIAS.....	43

## CAPÍTULO 2

### *MÉTODOS EXPERIMENTAIS E PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DE ANÁLISE*

1. INTRODUÇÃO.....	48
2. MAGNETIZAÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS .....	49
2.1. Mecanismos de Rotação do Momento Magnético em Nanocolóides Magnéticos.....	49
2.2. Modelo de Langevin da Magnetização.....	50
2.3. Limite em Alto e Baixo Campo.....	51
2.4. Arranjo Experimental Foner.....	53
2.5. Montagem SQUID.....	53
3. PROPRIEDADES MAGNETO-ÓTICAS DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS.....	55
3.1. O Fenômeno de Birrefringência Magneto-Induzada em Nanocolóides.....	55
3.2. Modelo de Langevin da Birrefringência.....	57
3.3. Análise a Limites a Alto.....	58
3.4. Arranjos Experimentais e Métodos de Análise.....	58
3.4.1. <i>Birrefringência Estática</i> .....	58
3.4.2. <i>Birrefringência em Campo Pulsado</i> .....	61
3.4.3. <i>Birrefringência em Campo Cruzado</i> .....	62
4. Espectroscopia Mössbauer.....	68
4.1. Introdução – Princípios de Medida.....	68
4.2. Arranjos Experimentais.....	70
4.3. Efeitos de Relaxação.....	72
4.3.1. <i>1ª Situação: sistema paramagnético</i> .....	73
4.3.2. <i>2ª Situação: sistema ferromagnético</i> .....	74
4.3.3. <i>3ª Situação: sistema superparamagnético</i> .....	75
5. CONCLUSÃO.....	77
REFERÊNCIAS.....	78

## CAPÍTULO 3

### *COMPORTAMENTO MAGNÉTICO E EFEITOS DE CONFINAMENTO ESPACAL*

1. INTRODUÇÃO.....	82
2. RELAXAÇÃO SUPERPARAMAGNÉTICA – CASO IDEAL.....	83
2.1. Análise Energética.....	83
2.2. Análise Dinâmica e Temperatura de Bloqueio.....	85
2.3. Anisotropia Resultante – Leis de Escala.....	87
3. PARAMAGNETISMO GIGANTE DE LANGEVIN E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS.....	88
3.1. Análise Qualitativa.....	88
3.2. Análise Quantitativa.....	89
3.2.1. <i>Alto Campo – Magnetização de Saturação</i> .....	89
3.2.2. <i>Baixo Campo – Susceptibilidade Magnética e Interação Dipolar Magnética</i> .....	90
3.2.3. <i>Ajuste das Curvas Completas</i> .....	92
4. DEPENDÊNCIA TÉRMICA DA MAGNETIZAÇÃO.....	93
4.1. Excitações térmicas dos mágnons – Lei de Bloch.....	94
4.1.1. <i>Sistema ferro/ferrimagnético</i> .....	94
4.1.2. <i>Efeito do confinamento espacial em nanoescala</i> .....	96
4.2. Nanopartículas isoladas – Magnetização de ferrofluidos diluídos.....	97
4.2.1. <i>Lei de Bloch Efetiva</i> .....	99
4.2.2. <i>Congelamento de Spins de Superfície</i> .....	100
4.3. Nanopartículas em Sistema interativo – amostras em pó.....	103
5. ANISOTROPIA DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS.....	105
5.1. Temperatura de Bloqueio.....	105
5.2. Campo de Irreversibilidade.....	107
5.3. Dependência Térmica do Campo Coercivo.....	108
6. CONCLUSÃO.....	112
REFERÊNCIAS.....	114

## CAPÍTULO 4

### *ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO*

1. INTRODUÇÃO.....	118
2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM PRESENÇA DE UM CAMPO APLICADO.....	120
2.1. Intensidade dos Espectros Mössbauer – Aspectos Gerais e Teóricos.....	120
2.2. Camada Superficial de Spins Desordenados.....	121
2.3. Distribuição catiônica dos nanocristais de ferritas sintetizados.....	124
2.4. Análise dos Espectros Experimentais.....	125
2.4.1. <i>Método de ajuste</i> .....	125
2.4.2. <i>Resultados</i> .....	127
2.4.3. <i>Inversão Catiônica</i> .....	130
2.4.4. <i>Modelo Núcleo-Superfície</i> .....	132
3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM CAMPO ZERO.....	134
3.1. Modelo de Excitações Magnéticas Coletivas.....	134
3.2. Ajuste dos Espectros Experimentais.....	135
3.3. Energia de Anisotropia.....	138
4. CONCLUSÃO.....	141
REFERÊNCIAS.....	142

## CAPÍTULO 5

### *BIRREFRINGÊNCIA MAGNETO INDUZIDA DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS*

1. INTRODUÇÃO.....	146
2. BIRREFRINGÊNCIA ESTÁTICA.....	146
2.1. Análise Qualitativa.....	147
2.2. Análise Quantitativa.....	147
2.2.1. <i>Birrefringência de Saturação – Análise a Alto Campo</i> .....	148
2.2.2. <i>Ajuste de Curvas Completas</i> .....	148
3. BIRREFRINGÊNCIA EM CAMPO PULSADO.....	150
4. BIRREFRINGÊNCIA DINÂMICA EM CAMPOS CRUZADOS – ANISOTROPIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBRE.....	152
4.1. Diagrama de Argand.....	153
4.2. Análise do Tempo Característico e da Energia de Anisotropia.....	154
5. CONCLUSÃO.....	157
REFERÊNCIAS.....	159
CONCLUSÃO GERAL.....	160
ARTIGOS PUBLICADOS.....	164

## ***Introdução Geral***

Muito embora o interesse do homem pelo estudo e aplicação tecnológica de objetos na escala nanométrica seja bastante recente, podemos afirmar que a nanotecnologia está presente na natureza há bilhões de anos, desde quando os átomos e moléculas começaram a se organizar em estruturas mais complexas que terminaram por dar origem à vida. Por exemplo, o processo de fotossíntese, pelo qual as folhas transformam a luz do sol em energia bioquímica, ocorre em células que possuem em seu interior verdadeiras nanomáquinas-verdes, um complexo sistema de centros moleculares ativos presentes em camadas organizadas, que são responsáveis pela absorção da energia luminosa, por seu armazenamento sob forma de energia química e por sua posterior liberação controlada para uso pelo organismo como um todo<sup>1</sup>.

Também, mesmo que de forma empírica, podemos considerar que o homem pratica a nanotecnologia há milênios. Sabemos hoje que a tinta nanquim, desenvolvida pelos chineses há mais de dois mil anos, é constituída de nanopartículas de carvão suspensas em uma solução aquosa estabilizada pela mistura de uma cola (goma arábica) na água. Hoje é possível entender que, ao se ligarem à superfície das nanopartículas de carvão, as moléculas de cola impedem sua agregação e, portanto garantem sua separação do seio do líquido. Da mesma forma, as brilhantes cores dos vitrais das igrejas medievais são os resultados da diferenciada forma de absorção da luz por partículas coloidais de ouro de tamanhos distintos: empiricamente, os artesãos de então perceberam que diferentes manipulações com soluções de ouro levavam à produção de vidros com cores variadas, mesmo sem poderem entender que eram os efeitos de confinamento quântico que ditavam quais cores estariam associadas a que tamanho de partículas de ouro coloidal. Assim, além de exemplos de nanossistemas biológicos que podem ser identificados na natureza, é também extensa a lista de nanodispositivos empiricamente fabricados pelo homem desde os primórdios da civilização.

No entanto, o interesse explícito pelo estudo e desenvolvimento sistemático de objetos e dispositivos na escala nanométrica é bastante recente e historicamente costuma ter seu marco inicial associado à palestra proferida em 1959 pelo físico americano Richard

Feynman<sup>2</sup> intitulada “Há mais espaços lá embaixo”. Nessa palestra, que é hoje considerada o momento definidor das nanociências e nanotecnologia como uma atividade científica, Feynman (que veio a receber o prêmio Nobel de Física em 1965, por suas contribuições ao avanço da teoria quântica) sugeriu que um dia o homem conseguiria manipular objetos de dimensões atômicas e assim construir estruturas de dimensões nanométricas segundo seu livre arbítrio.

Conhecer mais intimamente átomos e moléculas, os alicerces da engenharia do universo que nos cerca, vem acarretando importantes impactos sobre a economia mundial: poupam-se matérias-primas, reduz-se sensivelmente o consumo energético de importantes processos industriais, o meio ambiente é menos agredido, entre outros. Atualmente, a Nanotecnologia não é uma mera promessa para o futuro, ela já está presente no mercado mundial e revela-se sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados, desde microprocessadores de última geração até produtos muito corriqueiros como as tintas que usamos em nossas impressoras.

Dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os fluidos magnéticos (FM), genericamente chamados de ferrofluidos. Os ferrofluidos se tratam de dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas à base, principalmente, de compósitos de óxidos metálicos (ferritas) em um meio líquido. As partículas sintetizadas apresentam, geralmente, estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos com momento resultante da ordem de  $10^4 \mu_B$ . Por associarem o magnetismo, característico de sólidos, a uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe interessantíssima de novos materiais com inúmeras aplicações apreciáveis em diversos setores tecnológicos. Devido à dimensão nanométrica das partículas que compõem os ferrofluidos, atualmente eles também têm sido designados como colóides magnéticos.

Os ferrofluidos foram desenvolvidos na década de 60 por *Stephen Pappell* na Agência Espacial Norte Americana (NASA) objetivando-se otimizar o controle de fluxo de líquidos no espaço<sup>3</sup>. As primeiras dispersões eram constituídas de partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) preparadas por um método de moagem do material maciço até dimensões nanométricas<sup>4</sup> (método de dispersão). Nos anos 70, foi proposto um procedimento químico



de preparação das partículas<sup>5</sup> (método de condensação), que tornou a produção de fluidos magnéticos mais rápida e barata.

O grande desafio na preparação de um fluido magnético é se obter um compromisso ótimo entre, por um lado se produzirem partículas com dimensões suficientemente reduzidas para que possam permanecer suspensas e, por outro, combinar parâmetros físico-químicos que contrabalancem as interações atrativas e repulsivas entre partículas, objetivando-se o alcance da estabilidade coloidal. Cálculos hidrodinâmicos<sup>6</sup> prevêem que o diâmetro médio  $d$  para que uma partícula esférica fique dispersa num líquido carreador depende da viscosidade do solvente  $\eta$ , da diferença de densidade entre as fases sólida e

líquida  $\Delta\rho$  e da densidade da fase sólida  $\rho_s$ , segundo a expressão  $d \leq \left( \frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{1/3}$ ,

onde  $k_B T$  é a energia térmica e  $g$  a aceleração da gravidade local. No caso de partículas de ferrita dispersas em meio aquoso, o valor de  $d$  situa-se em torno de 10 nm, o que se enquadra perfeitamente na ordem de grandeza do tamanho médio das partículas dos ferrofluidos. No entanto, esta condição não é suficiente para garantir a estabilização (peptização) das nanopartículas em um líquido carreador específico. Devido às interações interpartícula atrativas de curto alcance do tipo *van der Waals* e dipolar magnética, é necessário introduzir entre partículas forças de caráter repulsivo de modo a evitar fenômenos de agregação. Conforme a natureza dessa interação repulsiva, estérica ou eletrostática, podem-se peptizar as partículas em líquidos polares ou apolares, o que, em linhas gerais, determina o tipo de ferrofluido que será produzido.

Nas primeiras sínteses, os fluidos magnéticos foram preparados pela técnica de surfactação (S-FM). O mecanismo de elaboração baseia-se na quimiosorção de moléculas de cadeias longas, agentes surfactantes, à superfície das partículas. Os grupos polares dessas moléculas ligam-se à superfície, e suas longas cadeias, interagindo com o seio da dispersão e com outras extensas cadeias de partículas vizinhas, criam um impedimento espacial à aglomeração. Evidentemente, os agentes surfactantes devem ser escolhidos de forma que suas propriedades sejam similares às da matriz do fluido ou do líquido carreador. Geralmente, as partículas dos S-FM são peptizadas em fluidos de baixa polaridade como ácido oléico, graxas e outros.

Massart e colaboradores<sup>7</sup>, no início dos anos 80, propuseram um método de peptização das partículas em meio aquoso, por meio da criação de uma densidade superficial de carga. A formação da dupla camada elétrica em volta das nanopartículas é resultado direto das propriedades ácido-base de suas superfícies. Diversos aprimoramentos<sup>8,9</sup> no procedimento de obtenção dessa categoria de ferrofluidos permitem, atualmente, a preparação de materiais baseados em ferritas de diversos metais da primeira série de transição como cobalto<sup>10</sup>, manganês, zinco<sup>11</sup>, níquel e cobre<sup>11</sup>. Tratam-se de fluidos ultra-estáveis que podem ser sintetizados a concentrações em material magnético  $\phi^*$  até da ordem de 30%. Esses ferrofluidos (*Electric Double Layered Magnetic Fluids*<sup>12</sup> - EDL-MF), por se apresentarem em meio aquoso, são bem mais versáteis do ponto de vista econômico e de aplicações, quando comparados aos surfactados.

A evolução da produção dos colóides magnéticos em meio aquoso permitiu o desenvolvimento paralelo de fluidos magnéticos biocompatíveis (B-FM). Trata-se de materiais cujas partículas magnéticas têm sua superfície funcionalizada por biomoléculas, tais como proteínas ou anticorpos, por meio de ligantes-ponte (*cross-linking agents*), como o ácido dimercapto-succínico (DMSA). As biomoléculas são escolhidas segundo critérios de afinidade química, de maneira que possam ser reconhecidas por células-alvo. A biocompatibilidade das nanopartículas exige um rigoroso controle de parâmetros físico-químicos como pH, força iônica e toxicidade<sup>13</sup>.

A extensa rede de aplicações possíveis é que determinam a variedade de fluidos magnéticos que se pode obter. Inicialmente, a NASA usou os ferrofluidos como selos magnéticos para eixos rotatórios em satélites. Com propósito similar, atualmente ainda se empregam os ferrofluidos numa larga escala de máquinas e dispositivos eletrônicos, desde centrífugas até discos rígidos de computadores<sup>14,15</sup>.

A aplicação mais recente e notória dos ferrofluidos reside na área biomédica<sup>16</sup>. O isolamento de compostos biologicamente ativos é um dos maiores problemas na pesquisa biocientífica. Nesse sentido, isolamentos magnéticos com ferrofluidos têm sido usados<sup>17</sup>, pois são normalmente mais rápidos que procedimentos padrão de cromatografia líquida, aliando-se a vantagem de que as moléculas designadas podem ser separadas de amostras

---

\* Por definição, a fração volumétrica  $\phi$  de um ferrofluido é a razão entre o volume das nanopartículas e o volume total da dispersão coloidal magnética.

que contêm impurezas. Diversos problemas associados à administração sistêmica de drogas podem ser resolvidos com os ferrofluidos. Utilizados como vetores magnéticos<sup>18</sup> permitem uma localização precisa no tecido-alvo superior a 70% da dose aplicada, com mínima interação e toxicidade às células normais.

Do ponto de vista da terapêutica oncológica, esses materiais têm se mostrado uma ferramenta promissora. Pode-se fazer um tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia<sup>19</sup>, onde o tecido-alvo é aquecido a temperaturas entre 42 e 46 °C, o que reduz significativamente a proliferação e a eficiência das células cancerosas. Os fluidos magnéticos também podem ser empregados como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética<sup>20</sup> (MRI): administram-se ao paciente nanopartículas magnéticas associadas geralmente ao *dextran* para alterar a taxa com que os prótons decaem de seu estado excitado. Como resultado, regiões contendo o contraste magnético aparecem com mais contraste na imagem da ressonância comparada às regiões livres do mesmo. Recentemente, tem-se sugerido uma nova classe de portadores magnéticos com propriedades radioativas<sup>21,22</sup>. O objetivo é ampliar a resposta das técnicas de diagnóstico conhecidas, como a MRI ou a sintilografia (imagem por detecção de fótons  $\gamma$ ), e até mesmo na terapia localizada com radionuclídeos.

No que tange as propriedades ópticas, os fluidos magnéticos exibem birrefringência perante a aplicação de um campo magnético externo. Essa característica permite que sejam empregados em sistemas de modulação de intensidade luminosa ou detecção de campo magnético<sup>13</sup>. Ainda com relação às aplicações biomédicas, o estudo das propriedades magneto-ópticas permite o monitoramento da quimiosorção de agentes biológicos à superfície das nanopartículas no processo de preparação de biofluidos magnéticos<sup>23</sup>.

As inúmeras e atraentes aplicações dos ferrofluidos, como as que acabamos de descrever somadas a outras possíveis futuras utilizações e adaptações desses sistemas, estão intimamente correlacionadas às propriedades gerais dos nanomateriais, que decorrem diretamente do comportamento intrínseco das partículas bem como das interações entre elas. Neste contexto, um controle detalhado destas propriedades é de grande interesse para as diferentes aplicações tecnológicas. De um ponto de vista mais fundamental, a redução do tamanho das partículas até a escala nanométrica, ressalta efeitos de tamanho finito e de interface<sup>24</sup>. Estes efeitos modificam o comportamento magnético de nanopartículas quando

comparado com o material maciço e aumentam com a diminuição do tamanho, já que a relação superfície/volume se torna maior.

Dentro dessa perspectiva, o primeiro capítulo apresenta inicialmente o método de síntese química das nanopartículas de ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e os mecanismos físico-químicos que permitem a estabilização coloidal dos Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica (EDL-MF). Em seguida, os nanomateriais são investigados por medidas de caracterização estrutural, como a microscopia eletrônica e a difração de raios X, combinadas com dosagens químicas dos cátions metálicos. Mostramos que o tratamento superficial modifica a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante cada etapa de síntese. Esse método permite elaborar um modelo do tipo “núcleo-superfície” para levar em conta a não homogeneidade de composição química dos nanogrãos de ferrofluido e determinar a fração volumétrica de partículas. Finalmente, apresentamos as propriedades estruturais e magnéticas das ferritas maciças destacando efeitos de redução do tamanho destes materiais à nanoescala, que modificam o comportamento da magnetização de saturação das amostras estudadas.

O segundo capítulo reúne a descrição de todas as técnicas experimentais utilizadas para estudar as amostras de fluidos magnéticos, assim como as teorias e modelos associados a análise e interpretação dos dados obtidos a partir de cada uma das técnicas.

O terceiro capítulo investiga as propriedades magnéticas das amostras a temperatura ambiente e à baixa temperatura. Os resultados a temperatura ambiente para amostras de ferrofluidos em regime diluído foram analisados a partir do modelo de Langevin e permitem o acesso a grandezas como a magnetização de saturação e os parâmetros característicos da distribuição em tamanhos. Em seguida a dependência térmica das curvas de magnetização dos ferrofluidos e de amostras na forma de pó à base de nanopartículas com diâmetro controlado que permite evidenciar efeitos de tamanho finito e efeitos relativos à interface. Verifica-se que o confinamento espacial conduz a uma modificação da lei de Bloch para as menores partículas. Por outro lado, a análise permite diferenciar na estrutura magnética o núcleo monodomínio dos spins de superfície mais livres para flutuar a altas temperaturas. Ainda foi possível evidenciar o efeito das interações dipolares no congelamento de spins de superfície que facilitam o ordenamento dos spins mal ancorados

em uma estrutura vítrea. Por fim apresentamos os resultados obtidos a baixos campos, que possibilitaram a determinação da energia e do campo de anisotropia das partículas a partir de suas propriedades de histerese.

No capítulo quatro, apresentamos os resultados obtidos a partir das medidas de espectroscopia Mössbauer. Inicialmente discutimos os dados obtidos em presença de campo magnético externo que permitem a construção de um modelo magnético de nanopartículas do tipo núcleo-superfície. Enfim apresentamos a investigação da anisotropia de nanopartículas utilizando-se medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura. Nesse caso, a variação térmica do campo hiperfino é bem descrita pelo modelo de excitações magnéticas coletivas e permite a determinação da energia de anisotropia de partículas individuais.

Finalmente, o quinto capítulo apresenta o estudo das propriedades magneto-ópticas dos FM objeto deste trabalho. Neste sentido, foram realizadas e analisadas medidas estáticas e dinâmicas de birrefringência magneto-ótica em fluidos magnéticos em regime diluído. Os resultados de obtidos utilizando um arranjo de birrefringência estática, foram analisados utilizando uma segunda função de Langevin que possibilitou caracterizar a anisotropia ótica das nanopartículas e a distribuição em tamanhos. Ainda, uma investigação das soluções coloidais diluídas utilizando-se a técnica de birrefringência em presença de um campo estático e um campo alternado cruzado é utilizada nesse trabalho para investigar, de forma original, a anisotropia de nanopartículas de ferrita de níquel.

---

<sup>1</sup> C. P. de Melo, M. Pimenta, *Revista Parcerias Estratégicas*, n.18, (2004)

<sup>2</sup> R. P. Feynman. *Engineering and science*. [S. l.] : Californian Institute of Technology, (1960).

<sup>3</sup> R. Kaiser, R. E. Rosensweig, *NASA Report*, NASA CR-1407 (1969).

<sup>4</sup> S. Papell, *U. S. Patent* 3215572 (1965).

<sup>5</sup> S. E. Khalafalla, G. W. Reimers, *U. S. Patent* 3764540 (1973).

<sup>6</sup> Shliomis, *Sov. Phys. Usp.* 17 (1974) 153.

<sup>7</sup> R. Massart, *IEEE Trans Magnetics* 17 (1981) 1247.

<sup>8</sup> F. A. Tourinho, Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques, Paris (1988).

- 
- <sup>9</sup> V. Cabuil, Thèse de Doctorat, Paris (1987).
- <sup>10</sup> F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 79 (1989) 128.
- <sup>11</sup> M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 1168.
- <sup>12</sup> F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. L. Lara, *Braz. J. of Phys.* 28 (1998) 413.
- <sup>13</sup> J. -C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *La Recherche* 118 (1987) 1149.
- <sup>14</sup> J. Popplewell, S. Charles, *New Sci.* 87 (1980) 332.
- <sup>15</sup> R. E. Rosensweig, *Sci. Am.* 247 (1992) 136.
- <sup>16</sup> U. Häfeli, M. Zborowski, in *Proceedings of the 3rd International Conference on Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers*, *J. Magn. Magn. Mater.* (2001) 225.
- <sup>17</sup> I. Safarik, M. Safariková, *Monatsh. Chem.* 133 (2002) 737.
- <sup>18</sup> J. M. Gallo, U. Häfeli *Cancer Res.* 57 (1997) 3063.
- <sup>19</sup> A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, R. Felix, *J. Magn. Magn. Mat.* 201 (1999) 413.
- <sup>20</sup> P. Van Hecke, G. Marchal, E. Decrop., A. L. Baert, *Invest. Radiol.* 24 (1989) 397.
- <sup>21</sup> U. Häfeli, G. Pauer, S. Failing, G. Tapolsky, *J. Magn. Magn. Mat.* 225 (2001) 73.
- <sup>22</sup> U. Häfeli, *Radiolabeled Magnetic Microcapsules for Magnetically Targeted Radionuclide Therapy*, (MML Series, Citus Ltda, Londres, 2000).
- <sup>23</sup> A. Halbreich, J. Roger, J. -N. Pons, M. F. da Silva, E. Hasmonay, M. Roudier, M. Boynard, C. Sestier, A. Amri, D. Geldweth, B. Fertil, J. -C. Bacri, D. Saborovic, *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers* (U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski, Plenum Press, New York, 1997).
- <sup>24</sup> X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys D: Appl. Phys.* 35, R15-R42 (2002)

## CAPÍTULO 1

### NANOPARTÍCULAS E NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS

1.	INTRODUÇÃO .....	10
2.	NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS DO TIPO EDL - MF .....	10
2.1.	Líquido Magnético .....	10
2.2.	Distribuição de Tamanho das Nanopartículas .....	11
2.3.	Estabilidade Coloidal e Forças Interpartículas .....	12
3.	SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS DO TIPO EDL .....	15
3.1.	Etapas da Síntese .....	16
3.1.1.	<i>Obtenção das Nanopartículas - Coprecipitação Hidrotérmica</i> .....	17
3.1.2.	<i>Condicionamento Químico de Superfície</i> .....	18
3.1.3.	<i>Peptização das Nanopartículas</i> .....	19
3.2.	Caracterização das nanopartículas sintetizadas – Estrutura cristalina e tamanho dos nanocristais sintetizados .....	20
3.2.1.	<i>Nanomateriais obtidos após a etapa 1</i> .....	20
3.2.2.	<i>Cálculo do diâmetro cristalino</i> .....	21
3.3.	Separação de tamanho e redução da polidispersão .....	22
3.4.	Estabilização química das nanopartículas .....	24
3.4.1.	<i>Enriquecimento com ferro da superfície das nanopartículas</i> .....	24
3.4.2.	<i>Modelo núcleo-superfície de composição química</i> .....	26
4.	AS FERRITAS MACIÇAS E A REDUÇÃO DO TAMANHO EM NANOESCALA .....	29
4.1.	Os materiais maciços .....	29
4.1.1.	<i>Estrutura cristalina do tipo espinélio</i> .....	29
4.1.2.	<i>Proriedades magnéticas das ferritas</i> .....	31
4.2.	Os Nanomateriais .....	32
4.2.1.	<i>Relaxação Superparamagnética</i> .....	32
4.2.2.	<i>Desordem superficial – modelo magnético “núcleo-superfície”</i> .....	33
4.3.	Noções de Anisotropia Magnética .....	34
4.3.1.	<i>Anisotropia Magneto-Cristalina</i> .....	35
4.3.2.	<i>Anisotropia de Forma</i> .....	36
4.3.3.	<i>Anisotropia de Superfície</i> .....	37
4.3.4.	<i>Anisotropia da Energia de Interação Dipolar</i> .....	40
5.	CONCLUSÃO .....	42
	REFERÊNCIAS .....	43

## 1. Introdução

Neste primeiro capítulo apresentamos uma descrição detalhada dos nanocolóides magnéticos investigados. As amostras estudadas são fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas de cobre, de tamanho médio variando tipicamente entre 3,5 e 10,4 nm e foram elaboradas no laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. Inicialmente são discutidos os mecanismos físicos químicos que promovem a estabilização coloidal dos Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica (EDL-MF). Em particular, mostramos que a investigação da interface, entre a superfície das nanopartículas e a dispersão, indica a presença de efeitos característicos do confinamento espacial na escala nanométrica. A segunda seção do capítulo trata da síntese química dos materiais investigados e dos resultados de medidas de caracterização estrutural, como a microscopia eletrônica e a difração de raios X, combinadas com dosagens químicas dos cátions metálicos. As etapas do processo escolhido para elaborar os fluidos magnéticos investigados são detalhadas, em particular a obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície que permite proteger as partículas contra a dissolução em meio ácido e sua posterior peptização para obter um colóide magnético estável. Mostraremos também de que maneira o tratamento superficial afeta a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante cada etapa de síntese. Esse método permite elaborar um modelo do tipo “núcleo-superfície” para descrever a não homogeneidade de composição química das nanopartículas de ferrofluido. Finalmente, apresentamos os detalhes das propriedades estruturais e magnéticas das ferritas maciças, indicando que o confinamento espacial em nanoescala provoca efeitos de tamanho finito e interface que modificam o comportamento da magnetização de saturação das amostras estudadas. Descrevemos também as possíveis fontes de anisotropia magnética nas amostras aqui estudadas.

## 2. Nanocolóides Magnéticos do tipo EDL - MF

### 2.1. Líquido Magnético

Os líquidos magnéticos, ou fluidos magnéticos (MF), são definidos na literatura<sup>1</sup> como sendo uma dispersão coloidal de partículas magnéticas da ordem de nanômetros



dispersas em um líquido carreador. A estabilidade desta solução coloidal magnética é mantida pelo equilíbrio sutil das interações atrativas e repulsivas existentes neste tipo de solução. Historicamente, os FM foram desenvolvidos na década de 60 pela NASA, com o objetivo de possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade<sup>2</sup>. Esses eram constituídos de partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), obtidas por moagem do material maciço até dimensões coloidais, estabilizadas em líquidos apolares pelo uso de surfactantes<sup>3</sup>. Na década de 70, com a introdução do método químico para obtenção das partículas<sup>4</sup>, o processo de produção de fluidos magnéticos se tornou mais barato e rápido. No entanto, ainda se tratavam de fluidos magnéticos surfactados (S-MF) obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação).

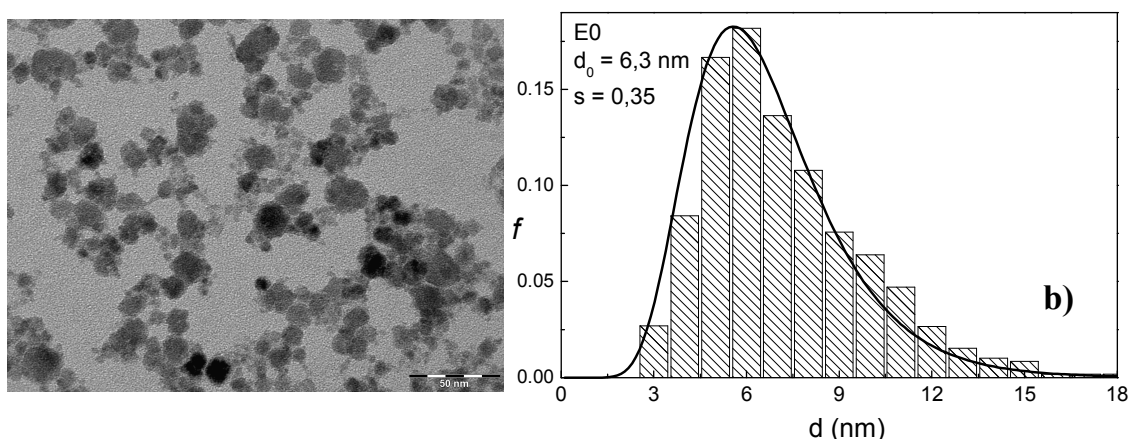
No início dos anos 80, foi proposto<sup>5</sup> um método de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas e a consequente formação de uma dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids<sup>6</sup>, EDL-MF). Inicialmente à base de partículas de magnetita sintética, esses fluidos tinham um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Entretanto, um processo de oxidação forçado efetuado antes das partículas serem peptizadas permitiu a obtenção de sois estáveis<sup>7</sup>. O aprimoramento da síntese química<sup>8</sup>, resultou na elaboração de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas do tipo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , a base de metais M do tipo *d-block* ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$  e  $\text{Ni}$ )<sup>9,10</sup>.

## 2.2. Distribuição de Tamanho das Nanopartículas

A Figura 1.1a exibe uma micrografia típica para uma amostra de EDL-MF à base de ferrita de cobre obtida com a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2, que permite a visualização de imagens diretas das nanopartículas. Esta micrografia indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão de tamanho. A dedução da distribuição de tamanho é feita calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, escolhidas em diferentes micrografias da mesma amostra. Esse processamento é efetuado com o auxílio de um “*software*” de análise semi-automática de imagens. A Figura 1.1b apresenta o histograma de tamanhos correspondente às partículas da micrografia ao lado. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp\left[-\frac{1}{2s^2}\left(\ln\frac{d}{d_0}\right)^2\right] \quad (1.1)$$

onde  $d_0$  é o diâmetro característico ( $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ ) e  $s$  é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. O diâmetro mais provável associado a esta distribuição é dado por  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$  e o diâmetro médio  $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$ . De modo geral, essa análise mostra que a polidispersão de tamanho é tipicamente da ordem de 0,3 - 0,4 após a síntese e os parâmetros da distribuição em tamanho, obtidos pela análise de microscopia, podem ser comparados com os tamanhos determinados a partir de medidas de difração de raios x utilizando a relação  $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$  (ver tabela 1.1)<sup>11</sup>.



**Figura 1.1** – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): a) micrografia para uma amostra de ferrita de cobre; b) distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal.

### 2.3. Estabilidade Coloidal e Forças Interpartículas

A dispersão das partículas nanométricas em um solvente permite a formação de uma solução macroscopicamente homogênea ainda que microscopicamente bifásica – a solução coloidal<sup>12</sup> aqui chamada de ferrofluido em razão das propriedades magnéticas das partículas. Os parâmetros que influenciam a estabilidade da dispersão são: a dimensão e a morfologia das nanopartículas; o estado químico da sua superfície; e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Uma particularidade comum a este tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica em uma

grande interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão. Nesta interface podem se produzir diversos fenômenos, dos quais as reações do tipo ácido-base ou a adsorção de espécies químicas (íons, moléculas, polímeros). Os fenômenos que se produzem na interface são determinantes para estabilidade da solução coloidal uma vez que elas controlam as repulsões entre as partículas. Nos ferrofluidos, como em outras suspensões coloidais, a estabilidade depende das energias atrativas (desestabilizantes) e repulsivas (estabilizantes). Em primeiro lugar, para evitar a sedimentação do colóide o tamanho das partículas deve ser tal que a energia de agitação Browniana seja superior a energia gravitacional. Em particular, pode-se mostrar que o diâmetro crítico acima do qual as partículas sedimentam sob a ação do campo gravitacional, depende da diferença de densidade entre o nanomaterial e o líquido carreador. No caso de nanopartículas de ferritas dispersas em água, dado a elevada densidade da partícula, o diâmetro crítico é em torno de 15 nm<sup>13</sup>.

Por outro lado, as partículas são submetidas, como em todas as soluções coloidais, às interações de van der Waals, sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação de van der Waals entre duas partículas esféricas idênticas de diâmetro  $d$  e onde a distância centro a centro é  $r$ , normalizada pela energia de agitação térmica  $k_B T$ , é dada pela relação<sup>12</sup>:

$$\frac{U_{vw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[ \frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (1.2)$$

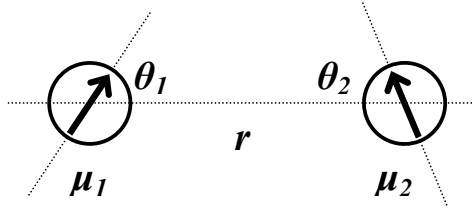
onde  $\alpha = \frac{2r}{d}$  e  $A$  é a constante de Hamaker da ordem de  $10^{-19}$  J para as ferritas do tipo espinélio utilizadas na elaboração dos FM estudados neste trabalho<sup>14</sup>.

No caso dos ferrofluidos, existem interações dipolares magnéticas uma vez que cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente portando um momento magnético  $\mu = m_S V$ , onde  $m_S$  é a magnetização de saturação da nanopartícula e  $V$  o seu volume. Estas interações dipolares magnéticas apresentam a particularidade de serem de longa distância e dependentes da orientação respectiva dos momentos.

Se considerarmos dois dipolos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  associados a duas partículas esféricas idênticas, separadas por uma distância  $r$  (ver Figura 1.2), o potencial de interação dipolar magnético normalizado pela energia de agitação térmica  $k_B T$  será dado por<sup>15</sup>:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{4\pi} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi), \quad (1.3)$$

onde  $\varphi$  é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos e  $\gamma = \frac{\mu_0}{k_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$  é o parâmetro que caracteriza o acoplamento magnético,  $\mu_0$  sendo a permeabilidade magnética do vácuo.



**Figura 1.2** – Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância  $r$ .

Calculando-se a média global da interação dipolar em todas as direções no espaço, encontram-se as expressões seguintes, nos casos limites de acoplamento magnético<sup>16</sup>:

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

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

Estas interações são em média atrativas e fortemente dependentes do tamanho das partículas já que o parâmetro  $\gamma$  varia com  $\mu^2$ , ou seja,  $d^6$ .

Para obter uma solução coloidal estável, é necessário contrabalançar as atrações que acabamos de descrever, a partir de uma componente repulsiva. Os colóides magnéticos utilizados neste trabalho são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática interpartículas. A intensidade desta repulsão depende da densidade superficial de carga elétrica de cada partícula, assim como da distribuição de cargas em torno delas, ou seja, das características da dupla camada elétrica. Para calcular o potencial, é necessário resolver a equação de Poisson-Boltzmann que é linearizada para simplificar, conduzindo para objetos de tamanho finito, à expressão<sup>17</sup>:

$$\frac{U_{Elec}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp \kappa(d-r), \quad (1.4)$$

onde  $r$  é a distância centro a centro entre as partículas,  $\sigma$  é a densidade superficial de cargas da partícula,  $\epsilon_0 \epsilon_r$  a permissividade dielétrica do solvente e  $\kappa^{-1}$  é o comprimento de Debye, ou seja, a espessura da dupla camada difusa. Este comprimento é dado por

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}}, \text{ onde } c_i \text{ é o número de íons } i \text{ (pontuais) de cargas } z_i \text{ por unidade de}$$

volume.

Nos ferrofluidos do tipo EDL, as atrações dependem do tipo do nanomaterial ao passo que as repulsões dependem, das condições físico-químicas da solução. O pH atua sobre o equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução, modificando a densidade superficial de carga e o potencial de superfície. A força iônica é importante para a natureza e a disposição da dupla camada elétrica em torno da partícula. O controle destes dois parâmetros implica uma repulsão eficaz, e a elaboração de soluções coloidais estáveis.

O alcance desse potencial depende da distribuição de contra-íons em torno da partícula e a força iônica permite então monitorar a espessura da dupla camada.

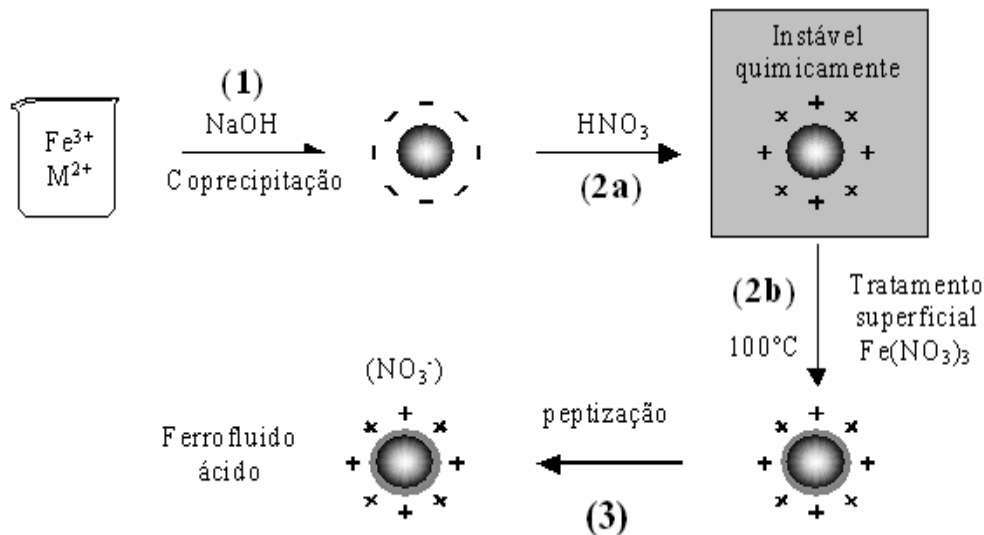
### 3. Síntese de Fluidos Magnéticos do tipo EDL

O processo de elaboração dos EDL-MF estudados neste trabalho compreende três fases, a saber, a obtenção das nanopartículas (etapa 1), o tratamento químico de superfície (etapa 2) e a peptização no meio líquido (etapa 3). Nessa seção, apresentamos inicialmente os processos de síntese química dos nanocolóides magnéticos. Em seguida, utilizando-se a difração de raios X (experimentos realizados no LNLS) investigamos o tamanho e a estrutura cristalina dos nanomateriais obtidos. Um método baseado em separação de fase coloidal permite o controle do tamanho das nanopartículas e a redução da polidispersão. A estabilização termodinâmica em meio ácido necessita proteger a superfície das partículas contra a dissolução. Mostraremos que o tratamento efetuado cria uma camada superficial rica em ferro. Um modelo núcleo-superfície de composição química permite levar em conta as não-homogeneidades químicas.

### 3.1. Etapas da Síntese

A Figura 1.3 apresenta o diagrama esquemático de elaboração de ferrofluidos do tipo EDL-MF em meio ácido.

A primeira etapa é a obtenção de nanopartículas utilizando-se um método baseado em uma reação de policondensação que envolve a coprecipitação de íons metálicos em meio alcalino. Esse procedimento químico de síntese, denominado como do tipo *bottom-up*, oferece vantagens essenciais em relação ao método de dispersão. Primeiramente, trata-se de um procedimento mais rápido e que proporciona a obtenção de um material pouco polidisperso<sup>18</sup>. Somando-se a isso, pode ser implementado à base industrial uma vez que é passível de ser automatizado e mecanizado<sup>15</sup>. Ainda, apresenta uma eficiência superior a aproximadamente duas ordens de magnitude comparada aos métodos de moagem, chamados *top-down*, o que acarreta uma redução significativa no custo de produção dos ferrofluidos. Este fato tem propiciado a exploração dos colóides magnéticos do ponto de vista comercial em uma ampla variedade de aplicações.



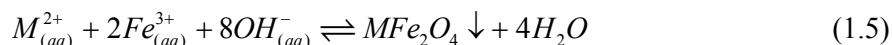
**Figura 1.3** – Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.

Em relação ao método de coprecipitação, o monitoramento de alguns parâmetros de síntese como velocidade de adição dos reagentes, velocidade de agitação do meio, natureza da base adicionada, tempo e temperatura de preparação, permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas tais como, diâmetro, polidispersão em

tamanho e reatividade química da superfície. Consequentemente, algumas propriedades do fluido resultantes como a magnetização de saturação e a anisotropia óptica (birrefringência), também podem ser monitoradas, uma vez que são governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

### 3.1.1. Obtenção das nanopartículas - Coprecipitação hidrotérmica

As nanopartículas de ferritas do tipo espinélio de fórmula geral  $MFe_2O_4$ , são obtidas a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes ( $M^{+2} = Co^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$  e  $Zn^{+2}$ ) e de  $Fe^{+3}$  em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação (etapa 1 - Figura 1.3) cuja equação global é a seguinte:



A reação acima não revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Durante essas etapas é que se pode controlar, dependendo da natureza e das condições físico-químicas do meio de síntese (pH, concentração, temperatura, etc), a composição do nanomaterial, seu tamanho e sua morfologia. Vale ressaltar uma diferença essencial entre o íon  $Fe^{2+}$  e os outros metais divalentes: a coprecipitação de soluções de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  (partículas de magnetita) ocorre a temperatura ambiente enquanto no caso de soluções de outros metais divalentes, as nanopartículas de ferrita são obtidas após ebulição.

Como resultado das reações de condensação<sup>19</sup>, num processo de polimerização, temos a formação de precipitados (óxido cristalino do metal) particulados, envolvendo processos de nucleação e crescimento cristalino. Neste mecanismo de condensação, a etapa de nucleação, ou seja, a formação dos germes cristalinos é crucial para o controle do tamanho e polidispersão das espécies obtidas que crescem a seguir pelo processo de crescimento cristalino. A nucleação é iniciada uma vez que a supersaturação das espécies iniciais é atingida, e cessa quando a concentração destas espécies se torna muito pequena, neste momento o crescimento cristalino torna-se o fenômeno dominante.

Estes mecanismos de nucleação e crescimento cristalino podem ocorrer ao mesmo tempo. Se a nucleação é o processo predominante, temos a formação de um precipitado de partículas de pequenos tamanhos, se o inverso ocorre, e o crescimento cristalino é predominante temos a formação de partículas de diâmetros maiores. O

monitoramento desses dois processos permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas, tais como morfologia e distribuição geométrica.

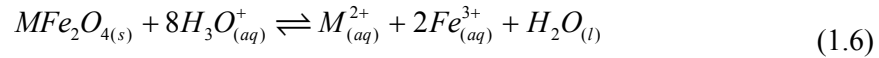
O processo adotado neste trabalho para a variação do tamanho das nanopartículas de ferrita é baseado nas propriedades termodinâmicas dos ferrofluidos. Ele leva em conta as transições de fase do tipo líquido-gás onde sob aumento da força iônica da solução, um ferrofluido inicial separa-se em uma fase concentrada (líquido) contendo partículas de maior tamanho e uma fase diluída (gás) contendo partículas de menor tamanho. Além de permitir um controle do tamanho médio, esse método é utilizado para reduzir a polidispersão apresentada por colóides magnéticos (ver seção 2.3).

### 3.1.2. Condicionamento químico de superfície

No fim da etapa 1, as nanopartículas de um EDL-MF são obtidas na forma de um precipitado. Em decorrência do processo de preparação, essas são formadas em meio fortemente alcalino, são carregadas negativamente e as cargas estão neutralizadas por contra íons  $\text{Na}^+$ . Para elaborar dispersões em água é preciso explorar sua carga de superfície, pois se os contra íons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis. A carga das nanopartículas é negativa em meio básico e positiva em meio ácido. Entretanto, nesse estágio sua estabilização ainda não é possível. Frente à alta força iônica presente no meio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é fortemente comprimida levando à formação de coágulos. Ainda, a presença de um excesso de íons polarizantes (como os cátions de sódio  $\text{Na}^+$ ) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção<sup>20</sup>. Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é pela lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a). Esse procedimento empírico promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas<sup>21</sup>. Concluído esse repouso, novamente as partículas são lavadas com água para se retirar o excesso de ácido adicionado.



Após a etapa 2a, as partículas são positivamente carregadas, mas não podem ser dispersas em meio ácido, pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Esta evolução dá-se por um processo de dissolução das nanopartículas, favorecido em pH's baixos, que pode ser representado genericamente pela equação:



As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do tamanho das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidades termodinâmicas de cada ferrita<sup>22</sup>.

A prevenção do ataque ácido as nanopartículas é alcançada na etapa 2b por meio de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100 °C na presença de uma solução de nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), por aproximadamente 15 minutos<sup>9</sup>.

### 3.1.3. Peptização das nanopartículas

Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3 da figura 1.3.

As partículas assim colocadas em solução são caracterizadas por sua carga superficial, a qual, por meio das repulsões eletrostáticas, controla a estabilidade coloidal dos ferrofluidos, prevenindo a aglomeração das mesmas. Nesse sentido, a estabilidade coloidal de um EDL-MF pode ser explicada pela superposição do potencial DLVO, que leva em consideração as interações atrativas de *van der Waals* e repulsivas do tipo eletrostáticas, ao termo de interação dipolar magnético. Esse balanço energético é interpretado por meio de um potencial de interação de par entre partículas, cujo perfil permite compreender, de forma geral, o diagrama de fase dos EDL-MF<sup>23</sup>.

### 3.2. Caracterização das nanopartículas sintetizadas – Estrutura cristalina e tamanho dos nanocristais sintetizados

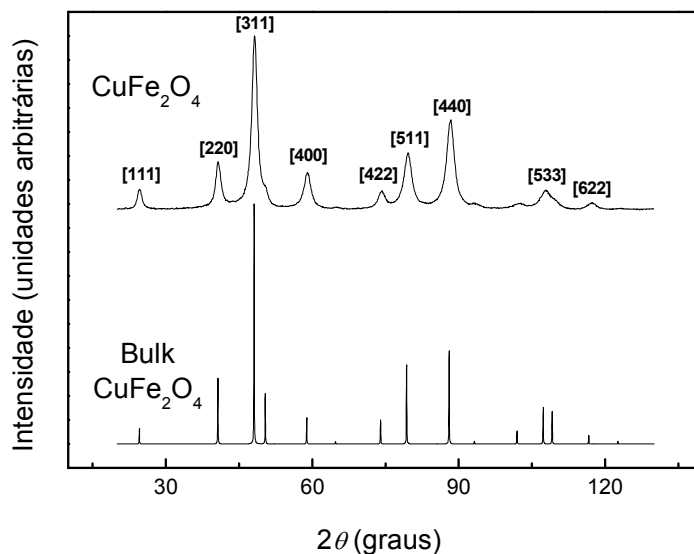
#### 3.2.1. Nanomateriais obtidos após a etapa 1

Neste trabalho, as características relacionadas ao tamanho e à estrutura cristalina das partículas elaboradas foram determinadas utilizando-se difratogramas de raios X obtidos a partir do pó de amostras de EDL-MF após a evaporação do líquido. A difração de Raios X é baseada na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são comparáveis com os comprimentos de onda da radiação. A periodicidade da rede cristalina induz a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) somente em certas direções do espaço e essas direções são características do arranjo cristalino. A relação entre o ângulo de difração  $2\theta$ , o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação x e as distâncias interplanares da estrutura  $d_{hkl}$  é dada pela lei de Bragg<sup>24</sup>:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (1.7)$$

onde  $n$  é a ordem da interferência. Uma primeira análise da estrutura cristalina consiste em calcular as distâncias inter-reticulares pela equação 1.7, avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das fichas ASTM (*American Society for Testing Materials*). Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano ( $hkl$ ) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de Miller,

$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ , equação que permite deduzir, uma vez o difratograma indexado, o parâmetro de malha cúbico  $a$  e comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas ASTM.



**Figura 1.4**– Figura de difração de raios X Síncrotron, para uma amostra obtida após a etapa 1. Já o espectro do bulk ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) foi retirado da referência 25. A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento,  $2\theta$ , em graus. (Radiação utilizada:  $\lambda = 2,0633 \text{ \AA}$ ).

A Figura 1.4 mostra difratograma típico, de nanopartículas de ferritas de cobre obtido após a etapa 1 de síntese química. Utilizando-se o procedimento acima descrito, podemos concluir que todos os picos correspondem à estrutura do tipo espinélio. O valor experimental obtidos para o parâmetro de malha aexperimental =  $8,37 \text{ \AA}$ , está em bom acordo com o valor tabelado pela ASTM a ASTM =  $8,35 \text{ \AA}$ .

### 3.2.2. Cálculo do diâmetro cristalino

O alargamento das linhas de difração decorre principalmente da dimensão finita do cristal. Isso é perfeitamente ilustrado pela Figura 1.4, onde o espectro associado ao material maciço apresenta linhas de difração extremamente finas enquanto os espectros relativos aos nanomateriais mostram picos alargados. Outras fontes, oriundas do arranjo experimental e dos erros de instrumentação, são descontadas usando-se um monocristal padrão. Deste modo, utilizando-se a fórmula de *Scherrer*<sup>24,26</sup>, que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível deduzir o tamanho médio das nanopartículas:

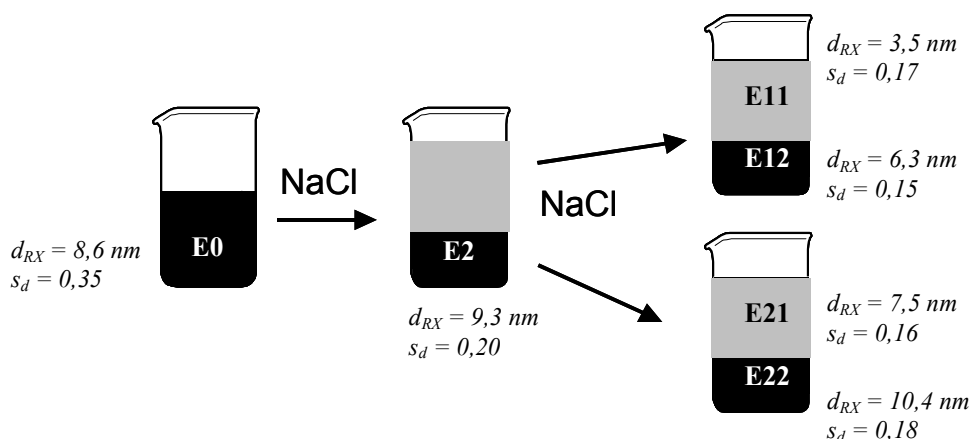
$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1.8)$$

onde  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de difração e  $k$  vale  $0,89^{26}$ . A Tabela 1.1 mostra para a serie  $E$  de nanopartículas de ferritas de cobre estudadas neste trabalho o valor do diâmetro cristalino médio. Ainda na Tabela I.1 estão apresentados os parâmetros característicos da distribuição em tamanhos deduzidos do ajuste do histograma obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica.

### 3.3. Separação de tamanho e redução da polidispersão

O método desenvolvido para se reduzir a polidispersão é baseado nas propriedades coloidais de transição de fase<sup>27</sup> e efetuado após a obtenção dos ferrofluidos (etapa 3). Essas transições podem ser induzidas pelo aumento da força iônica, diminuição da temperatura ou aplicação de um campo magnético. Em consequência, o sistema se separa em uma fase diluída, do tipo “gás” e uma fase concentrada, do tipo “líquido”. De fato, os sistemas coloidais, que podemos descrever como gases de partículas dentro de um meio contínuo são análogos aos sistemas atômicos, e as transições observadas aqui são equivalentes às transições gás-líquido dos sistemas atômicos. Elas dependem do tamanho dos nanogrãos. Assim, dentro de um sistema polidisperso, a fase gás é mais rica em pequenas partículas enquanto a fase líquida é mais rica em partículas maiores.

Experimentalmente, as separações são aqui induzidas pelo aumento da força iônica. Após várias separações sucessivas, obtemos frações de tamanho médios diferentes e com polidispersão reduzida. Para aumentar a força iônica é utilizado um método pouco agressivo que consiste em adicionar NaCl como eletrólito em ferrofluidos à base de partículas quimicamente modificadas, os ferrofluidos citratados<sup>28</sup>. O citrato é adsorvido na superfície das partículas por complexação dos átomos de ferro permitindo a obtenção de sol estável para valores de pH compreendidos entre 3,5 e 8,5.



**Figura 1.5** – Esquema do processo de separação de tamanhos efetuado para um ferrofluído à base de nanopartículas de cobre. A fase concentrada está sendo representada em preto e a fase diluída em cinza.

Neste trabalho, esse procedimento foi aplicado em ferrofluidos à base de ferrita de cobre, (serie de amostras *E* e *M35*). A Figura 1.5 extraída da referência 29, assim como a tabela 1.1, mostram a eficiência do método utilizado. Após cada separação as duas fases são isoladas e caracterizadas: os tamanhos médios dos nanogrãos são diferentes nas duas fases, sendo que as partículas menores se encontram no sobrenadante. Após a primeira separação, a polidispersão de cada uma das fases é reduzida, mas ainda permanece em geral superior 0,2. Uma segunda etapa é então necessária para reduzir ainda mais a distribuição em tamanho. O mesmo procedimento é então aplicado sobre cada uma das frações e conduz a amostras, agora com polidispersão inferior a 0,2. A utilização de duas etapas constitui um compromisso entre a redução da polidispersão e o rendimento.

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$d_0$ (nm)	$s_d$	$d_{RX}^{Calc}$ (nm)
E22	10,4	9,6	0,18	10,4
E2	9,3	8,3	0,20	9,2
E0	8,6	6,3	0,35	8,6
E21	7,5	7,0	0,16	7,5
E12	6,3	5,9	0,15	6,2
E11	3,5	3,2	0,17	3,4

**Tabela I.1** –  $d_{RX}$  : diâmetro cristalino calculado a partir da fórmula de Sherrer,  $d_0$ : diâmetro característico,  $s_d$ : índice de polidispersão associado a uma distribuição do tipo log-normal e  $d_{RX}^{Calc}$  : diâmetro calculado a partir da relação  $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$ .<sup>11</sup>

### 3.4. Estabilização química das nanopartículas

Nessa seção, apresentamos os efeitos provocados pelo tratamento térmico de superfície empregado para proteger as nanopartículas contra a dissolução em meio ácido<sup>30</sup>.

#### 3.4.1. Enriquecimento com ferro da superfície das nanopartículas

Um conjunto de amostras de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas de cobre foi elaborado utilizando o procedimento descrito na seção 3.1, procurando investigar a influência do tratamento superficial na composição química das partículas. Nesse sentido, a cada etapa do processo, amostras de nanopartículas são coletadas e analisadas. As concentrações em ferro e metal divalente são determinadas por dosagens químicas convencionais e/ou por espectroscopia de absorção atômica e/ou espectroscopia por emissão de plasma. Ainda, a estrutura cristalina é investigada por difração de raios X.

A Tabela 1.2 reúne os valores do tamanho do nanocristal, do parâmetro de rede, da fração molar de metal divalente e das características associadas ao modelo núcleo-superfície de composição química que será apresentado na seção seguinte. Como observado, após a etapa 1, o precipitado sempre apresenta uma fração molar  $X_M$

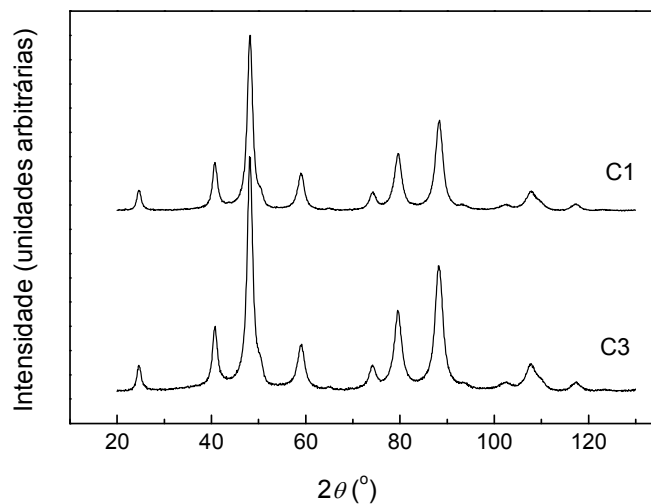
$\left( X_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \right)$  igual a 0,33, como esperado no caso de uma ferrita estequiométrica. Em todas as amostras, após o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico,  $X_M$  decresce para valores inferiores a 0,33, indicando que o tratamento térmico efetuado produz um enriquecimento com ferro da superfície dos nanogrãos. Uma análise química, mais detalhada do precipitado e do sobrenadante, baseada na síntese de ferrofluidos à base de nanopartículas de cobalto, mostra que, devido à condição ácida, parcial dissolução dos nanogrãos começa durante a etapa 2a e continua na etapa 2b<sup>30</sup>. Entretanto, a liberação de íons  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$  não acontecem na razão estequiométrica de 2:1 como esperado a partir da fórmula da ferrita e conseqüentemente,  $X_M$  é sempre inferior a 0,33. Além disso, o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico diminui ainda mais o valor de  $X_M$  pela incorporação de íons  $Fe^{3+}$  da solução na superfície das nanopartículas, processo ficando mais eficiente em razão da temperatura. A Tabela 1.2

confirma essa análise no caso das amostras à base de ferritas de cobre: logo após a etapa 2a, o enriquecimento com ferro já ocorreu e se torna maior após a etapa 2b.

Essa proteção contra dissolução em meio ácido pode ser associada à existência, após o tratamento térmico, de uma camada superficial de óxido/hidróxido de ferro apresentando grande estabilidade química e baixa solubilidade. Com intenção de caracterizar a natureza do material compondo a camada superficial das nanopartículas, foram realizados para amostras a base de ferrita de cobalto<sup>30</sup>, experimentos de difração de raios x após as etapas de elaboração do ferrofluido 1, 2a e 2b, utilizando uma fonte de luz Síncrotron, devido sua alta resolução e intensidade. A análise do difratograma do precipitado obtido após a etapa 1 permite identificar somente um conjunto de linha, características da estrutura do tipo espinélio. Os resultados também mostram que não existe diferença significativa entre as intensidades difratadas por nanopartículas obtidas após a passagem pelas etapas 2a e 2b. Mais especificamente, não é detectada a presença de fases diferentes da fase espinélio e que poderia ser originada durante o tratamento de superfície. Esse resultado qualitativo é extremamente importante para poder modelar a estrutura “núcleo-superfície” das partículas, pois ele significa que a camada superficial enriquecida com ferro tem a mesma simetria e estrutura cristalográfica que o núcleo das partículas<sup>31</sup>. No caso das nanopartículas de ferrita de cobre, a Figura 1.6 apresenta os difratogramas obtidos após a etapa 1 e após a etapa 2b, confirmando assim que camada superficial e núcleo da partícula têm mesma estrutura cristalina.

Amostra / Etapa			$d_{RX}$ (nm)	$a$ (Å)	$X_M$	$\phi_s/\phi_p$	$e$ (nm)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C1	1	7,7	8,37	0,33	0	0
	C2	2a	8,2	8,34	0,19	0,45	0,74
	C3	2b	8,0	8,34	0,15	0,57	0,98

**Tabela 1.2** – Características estrutural e química das nanopartículas durante as diversas etapas da síntese.  $d_{RX}$  é o tamanho cristalino dos grãos,  $a$  é o parâmetro de rede,  $X_M$  é a fração molar de metal divalente,  $\phi_s/\phi_p$  é a razão entre os volumes da camada superficial e da partícula e  $e$  é a espessura desta camada.



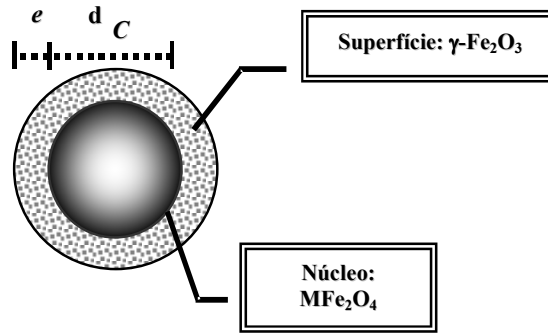
**Figura 1.6** – Figura de difração de raios x Síncrotron para amostras à base de nanopartículas de ferritas que correspondem ao precipitado após a etapa 1 e após a etapa 2b da síntese. A intensidade do feixe difratado é mostrada como função do ângulo de varredura,  $2\theta$ , em graus.  $\lambda = 2,0633 \text{ \AA}$ .

A variação do tamanho médio observado na Tabela 1.2, após o tratamento de superfície, não é correlacionada com um eventual crescimento das nanopartículas devido à deposição de ferro, pois durante os tratamentos com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , o meio ácido induz inicialmente a dissolução das partículas de menores diâmetros. Ainda, como mostrado na Tabela 1.2, os parâmetros de rede determinados após as diferentes etapas de síntese são comparáveis entre si, com valores pouco inferiores após o tratamento, provavelmente em razão do raio iônico do  $\text{Fe}^{3+}$ , menor que o raio iônico do  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3.4.2. Modelo núcleo-superfície de composição química

A abordagem apresentada a seguir considera a nanopartícula como sendo formada (ver Figura 1.7) por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ), envolvido por uma camada superficial de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).





**Figura 1.7** – Modelo “núcleo-superfície” de composição química:  $e$  é a espessura da camada superficial rica em ferro e  $d_C$  é o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica de modo que  $d_{RX} = d_C + 2e$ .

Nesse contexto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas é dada por

$$\phi_P = \phi_C + \phi_S:$$

$$\phi_C = [M^{2+}] V_M^C \quad (1.9a)$$

$$\phi_S = \left( [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] / 2 \right) V_M^S, \quad (1.9b)$$

$\phi_C$  sendo a fração volumétrica de núcleo, proporcional à concentração de metal divalente  $[M^{2+}]$  e  $\phi_S$  a fração volumétrica de camada superficial, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita  $\left( [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] / 2 \right)$ . Os coeficientes de proporcionalidade são os volumes molares  $V_M^C$  e  $V_M^S$ , associados a cada material. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita associada. No caso da camada superficial, o volume molar é  $V_M^S \sim 32 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , correspondente à maguemita. A partir das dosagens químicas dos íons metálicos, é possível obter a proporção relativa de núcleo de ferrita e de camada superficial de maguemita bem como a espessura desta, deduzida utilizando o valor médio de tamanho cristalino.

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$X_M$	$\phi_s/\phi_p$	$e$ (nm)
E22	10,4	0,15	0,57	1,28
E02	9,3	0,15	0,57	1,14
E0	8,6	0,14	0,60	1,13
E21	7,5	0,12	0,66	1,13
E12	6,3	0,13	0,63	0,89
E11	3,5	0,08	0,77	0,69
M35-22	10,7	0,13	0,64	1,56
M35-21	9,0	0,11	0,68	1,43
M35-12	8,4	0,11	0,70	1,38
M35-11	7,0	0,09	0,74	1,27

**Tabela 1.3** – Fração volumétrica da superfície normalizada pela fração de partícula,  $X_M$  fração molar em metal divalente e o valor da espessura da camada rica em ferro para as amostras de ferrita de cobre, de diferentes tamanhos obtidas após a separação em tamanhos.

Os valores calculados de  $\phi_s/\phi_p$  e  $e$  são reunidos na Tabela 1.3 no caso de duas séries de amostras de nanopartículas de ferritas de cobre com diâmetros diferentes. Podemos observar que a camada superficial, cuja espessura varia, nessa tabela, entre 0,69 e 1,56 nm, representa uma proporção significativa do volume total das partículas, tipicamente entre 55 % e 75 % aproximadamente. A proporção relativa de camada de maguemita, que somente depende da fração molar de metal divalente, aumenta com a diminuição do tamanho. Esse resultado pode ser atribuído a um comportamento típico de nanoescala já que a razão superfície/volume é maior para partículas menores. A Tabela 1.2 mostra que logo após a etapa 2a, a proporção relativa dessa camada já é importante. Esse resultado indica que a maior parte desta não é proveniente de uma camada depositada sobre a superfície da partícula durante a etapa 2b, mais sim, de uma modificação interna da composição química das partículas obtidas após a coprecipitação, que ocorre durante a etapa 2a. Os valores encontrados para a espessura da camada de óxido de ferro são sempre da ordem de uma malha cristalina da estrutura espinélio e mostram uma dependência da espessura dessa camada em função do tamanho cristalino.

#### 4. As ferritas maciças e a redução do tamanho em nanoescala

A redução do tamanho das partículas à escala nanométrica conduz a características diferentes dos materiais no estado maciço, principalmente em razão da combinação de efeito de tamanho finito com efeito de superfície<sup>32</sup>. Nessa escala, o número “relativamente pequeno” de átomos em interação (confinamento espacial do cristal) assim como a existência de uma interface no limite do cristal, influencia enormemente as propriedades macroscópicas do material. Nesse sentido, apresentamos abaixo as propriedades estruturais e magnéticas das ferritas na forma maciça seguido de uma descrição de alguns efeitos induzidos pela redução do tamanho à escala do nanocristal. Ainda apresentamos a origem e a natureza da anisotropia magnética de nanopartículas magnéticas.

##### 4.1. Os materiais maciços

As propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos Ihe são conferidas pelas partículas magnéticas dispersas no líquido. Para analisar o comportamento magnético de um ferrofluido em presença de um campo, é primeiramente necessário entender as características magnéticas individuais das partículas de ferrita, mais particularmente, como estas se modificam quando se atinge a escala nanométrica.

##### 4.1.1. Estrutura cristalina do tipo espinélio

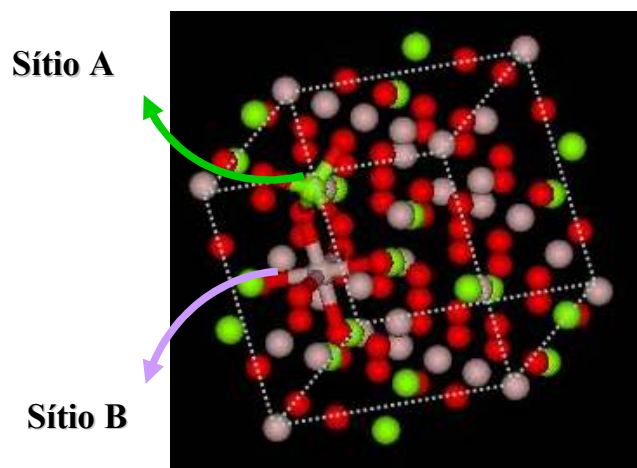
As ferritas que constituem os fluidos magnéticos estão na forma de partículas, cuja estrutura interna possui um arranjo cristalino do tipo espinélio<sup>33</sup>, assim designado por ser análogo ao do “mineral espinélio” ( $MgAl_2O_4$ ). A estrutura do tipo espinélio dessas partículas é formada por um empacotamento cúbico compacto de ânions de oxigênio, de tal forma que são gerados 64 interstícios de simetria tetraédrica (A) e 32 de simetria octaédrica (B): somente 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos octaédricos são ocupados por cátions metálicos. Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, esses materiais são chamados de ferritas. As ferritas do tipo espinélio têm fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal que no caso dos ferrofluidos é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ). Os espinélios podem ser classificados como diretos ou inversos de acordo com a disposição dos

cátions nos interstícios, de tal maneira que a fórmula química é insuficiente para representar, de forma correta, a relação entre os constituintes de um espinélio. A representação cristalográfica é mais completa e pode ser utilizada para indicar os componentes de um espinélio, bem como a distribuição destes nos interstícios:

$$\left[ M_{(1-x)}^{2+} Fe_x^{3+} \right]_A \left[ Fe_{(2-x)}^{3+} M_x^{2+} \right]_B O_4^{2-}, \quad (1.10)$$

onde  $x$  é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

A Figura 1.8 mostra esquematicamente uma estrutura do tipo espinélio que indica os dois tipos de sítios intersticiais. Quando existem somente os íons divalentes  $M^{2+}$  nos sítios tetraédricos e íons  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos ( $x = 0$ ), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por  $(M^{2+})_A (Fe_2^{3+})_B O_4^{2-}$ . No caso dos íons  $Fe^{3+}$  ocuparem os sítios A bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ( $x = 1$ ), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por  $(Fe^{3+})_A (Fe^{3+} M^{2+})_B O_4^{2-}$ .



**Figura 1.8** – Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.

No caso dos metais envolvidos a cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino<sup>34</sup>. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas estudadas aqui, o metal trivalente é o ferro, de configuração  $d^5$ , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se  $M^{2+}$  tem uma configuração  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  ou  $d^9$ , a estrutura inversa é preferida e se a

configuração é  $d^{10}$ , a estrutura normal é privilegiada. Dessa forma, as ferritas de cobre ( $d^9$ ) cristalizam numa estrutura inversa. Ainda, as estrutura normais e inversas representam os casos extremos e existem freqüentemente estruturas, onde a distribuição catiônica é intermediária, chamadas de ferritas mistas.

#### 4.1.2. Propriedades magnéticas das ferritas

As propriedades magnéticas desses materiais dependem dos spins eletrônicos dos metais e de suas interações. Dentro de um sólido metálico, as interações de troca entre os átomos situados dentro de sítios adjacentes induzem alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos. Entretanto, nos óxidos espinélicos, os cátions não estão em contato direto, pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais só são possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-trocas<sup>23</sup>. Os íons dos sítios A, assim como os íons dos sítios B, ocupam os nós de duas sub-redes de spins com ordenamento ferro ou antiferromagnético. As interações de super-troca entre estas duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento global é ferrimagnético, comportamento das ferritas objeto deste trabalho.

Ferrita	Estrutura	Sítios A	Sítios B		$\mu_B/\text{malha}$	$m_S \text{ (kA/m)}$
					Calculado	Calculada
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Inversa	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	8	126
		$8 \times 5 \mu_B$	$8 \times 1 \mu_B$	$8 \times 5 \mu_B$		
		→	←	←		

**Tabela 1.4:** Momento magnético e magnetização de saturação calculada para malha elementar no caso ideal para as ferritas de cobre.

Conhecendo então a distribuição dos cátions metálicos nos sítios A e B e o momento magnético de cada íon, é possível calcular (a 0 K) o momento magnético associado a uma malha elementar no caso das ferritas maciças de cobre. Ainda, a

diferença entre os momentos magnéticos associados a cada sub-rede permite escrever a magnetização de saturação, em kA/m, somando as contribuições de todos os sítios:

$$m_S(0) = \frac{N\rho}{M_M} \left[ \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B, \quad (1.11)$$

onde  $n_{B,i}$  é o número de magnétons de Bohr  $\mu_B$  associado ao sítio  $i$  por malha elementar,  $M_M$  a massa molar da ferrita,  $\rho$  a densidade e  $N$  é o número de Avogadro. A Tabela 1.4 apresenta no caso do material maciço o preenchimento dos sítios pelos cátions metálicos, a contribuição de cada sítio para o momento magnético, a magnetização de saturação calculada utilizando a equação 1.11 para as ferritas investigadas neste trabalho.

## 4.2. Os nanomateriais

De um ponto de vista mais fundamental, as possíveis aplicações dos líquidos magnéticos requerem o conhecimento de como as propriedades magnéticas das nanopartículas diferem quando comparadas com as ferritas maciças. Nesse contexto, a interpretação dos fenômenos quando o tamanho do cristal é reduzido à escala nanométrica é de fundamental importância na compreensão das propriedades desses sistemas particulados<sup>35</sup>.

### 4.2.1. Relaxação Superparamagnética

As partículas de ferrita, que compõem os ferrofluidos aqui investigados, possuem dimensões nanométricas, inferiores as dimensões típicas das paredes de Bloch, portanto podem ser consideradas monodomínios magnéticos. A cada partícula associa-se um momento magnético  $\mu = m_S V$  função de sua magnetização de saturação  $m_S$ <sup>36</sup> e do volume  $V$  da partícula<sup>37</sup>. No interior de um monodomínio magnético (partícula) isolado, o momento magnético está orientado, segundo a direção definida pelo eixo de fácil magnetização do cristal. Esta direção é determinada pela existência de uma barreira de energia de anisotropia  $E_a$ , que bloqueia o momento nessa direção e é dada por  $E_a = KV$ , onde  $K$  é a constante de anisotropia.

Como consequência do tamanho das partículas,  $E_a$  é pequena e pode ser tornar comparável à energia térmica. Neste caso, a probabilidade de passagem de uma direção

de fácil magnetização a outra não é mais nula e o sistema de spins pode relaxar com certo período  $\tau$  entre as direções de fácil magnetização. Neste contexto, o mecanismo de relaxação do momento é um processo termicamente ativado caracterizado por um tempo de relaxação que depende exponencialmente da razão entre a energia de anisotropia e a energia térmica (vide capítulo 3)<sup>38</sup>. A consequência sobre a caracterização dos fenômenos magnéticos depende do tempo de medida. Se a partícula é observada durante um tempo muito curto comparado com  $\tau$ , o momento magnético não flutua e o estado magnético é congelado (material maciço). Para tempos de observação mais longos que o tempo característico de relaxação, as propriedades magnéticas resultam de uma média efetuada durante o tempo de relaxação de spins: a partícula se comporta como uma entidade paramagnética, mas associada a um momento magnético gigante igual ao da partícula: é o superparamagnetismo.

#### 4.2.2. Desordem superficial – modelo magnético “núcleo-superfície”

Existem atualmente evidências experimentais<sup>32</sup> de mudanças nas propriedades de sistemas de tamanho nanométrico em relação ao material maciço. Nessa escala, o confinamento geométrico em um volume fixo provoca dois tipos de efeitos frequentemente misturados: o efeito de tamanho finito em decorrência do número pequeno de átomos em interação e o efeito de superfície, relativo à existência de uma interface e à quebra de simetria no limite da partícula<sup>39,40</sup>. À medida que o tamanho do nanocristal diminui, a relação entre os átomos da superfície e do núcleo da partícula se torna maior, de tal maneira que as propriedades magnéticas passam a ser dominadas pelos átomos da camada superficial. Nesse caso, devido à coordenação reduzida e a descontinuidade das interações de troca, é possível observar fenômenos de frustração e desordem de spins<sup>41</sup>. É a baixa temperatura que tais fenômenos podem ser evidenciados, pois a energia térmica varia de um fator 60 entre 300 K e 5 K. Isto fornece uma ferramenta essencial para sondar a energia de anisotropia que bloqueia os spins da superfície em uma direção privilegiada. Ainda, a aplicação de um campo magnético externo permite investigar o grau de orientação dos spins.

Nesse contexto, foram verificadas<sup>43</sup> anomalias espetaculares do comportamento magnético em nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Tais partículas obtidas por moagem do material maciço, de tamanho em torno de 6,5 nm, apresentam uma irreversibilidade de sua magnetização a campo alto e a baixa temperatura ( $T < 50$  K). Isto foi evidenciado

pela observação de um ciclo de histerese não saturado, aberto até valores de campo da ordem de  $12,8 \times 10^3$  kA/m. Por outro lado, a magnetização induzida por um campo de  $5,6 \times 10^3$  kA/m é também dependente do tempo. Os autores explicam esse comportamento, pela existência de uma camada do tipo vidro de spin, na superfície das partículas, apresentando configurações múltiplas onde uma é selecionada pelo campo aplicado. A irreversibilidade resultaria das mudanças de configuração de spins de superfície.

A redução do valor da magnetização de saturação também é uma observação experimental comum em diversos sistemas de partículas finas<sup>42</sup>. Primeiramente, este fato foi interpretado postulando-se a existência de uma camada magneticamente “morta”, com um comportamento paramagnético, induzindo assim, uma redução da magnetização de saturação<sup>43</sup>. Por outro lado, em partículas ultrafinas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , um fenômeno de “*spin canting*” (mal alinhamento de spins) foi evidenciado por espectroscopia Mössbauer<sup>44</sup> e relacionado com a competição antiferromagnética entre as sub-redes, que vem acentuar a perda de correlação, sobretudo entre os spins da superfície, diminuindo portanto a magnetização de saturação. Vários trabalhos experimentais, por exemplo, para nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>45</sup>,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ <sup>46</sup> e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>47</sup> descrevem as nanopartículas como um núcleo magneticamente ordenado circundado por uma superfície, onde os spins estão mal alinhados. Ainda, é importante remarcar que todos os trabalhos mostram que essa desordem magnética, ocorre numa espessura da ordem do parâmetro de malha cúbica da estrutura do tipo espinélio.

Recentemente, investigações experimentais efetuadas em ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobre e manganês<sup>48</sup> mostraram que os efeitos de confinamento espacial em nanoescala têm implicações na dependência em função da temperatura da magnetização de saturação. A baixa temperatura, a estrutura magnética das nanopartículas é bem descrita por um núcleo monodomínio ordenado e uma superfície com spins desordenados, os quais podem flutuar livremente a altas temperaturas.

### 4.3. Noções de Anisotropia Magnética

Nas seções a seguir são apresentadas as principais fontes de anisotropia magnética para o caso dos materiais magnéticos, em particular para aqueles à base de



óxidos de ferro como, por exemplo, as ferritas do tipo espinélio. Discutimos ainda, a anisotropia de origem superficial, introduzida por Néel<sup>49</sup>, de fundamental importância na escala nanométrica.

#### 4.3.1. Anisotropia Magneto-Cristalina

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

Essa energia de anisotropia magneto-cristalina é provavelmente decorrente do acoplamento *spin*-órbita que tende a acoplar o spin eletrônico ao estado eletrônico orbital, esse último estando fortemente relacionado com a estrutura cristalina. O acoplamento entre os elétrons de um íon das camadas magnéticas e o campo elétrico irradiado pelos íons vizinhos (campo cristalino) conduz a uma orientação preferencial da distribuição eletrônica e do momento orbital associado<sup>50</sup>. Pelo acoplamento *spin*-órbita, o movimento de *spins* acompanha o movimento orbital. É, portanto o momento magnético global que se orienta paralelamente a uma direção cristalográfica peculiar.

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

$$E_{crist} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots, \quad (1.12)$$

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

A competição entre a energia de troca e a energia de anisotropia magneto-cristalina determina a espessura das paredes de Bloch em uma configuração magnética

multidomínios. A rotação progressiva dos *spins* para acomodar a diferença de orientação entre dois domínios magnéticos impõe um excesso de energia de anisotropia magneto-cristalina que limita a extensão da região onde pode ocorrer a rotação. A grandeza  $\sqrt{J/K}$ , onde  $J$  é a integral de troca, fornece em unidades de parâmetros de malha, uma estimativa da “espessura” da parede que separa dois domínios. Uma vez que o tamanho das partículas é inferior ou da ordem da “espessura” da parede (cerca de 20 nm para a maguemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a configuração mais provável energeticamente é um arranjo monodomínio de *spins*.

### 4.3.2. Anisotropia de Forma

Consideremos agora uma partícula magnética de magnetização  $\vec{M}$  uniforme. Além da anisotropia magneto-cristalina, uma anisotropia magnética pode ser induzida devido a uma fuga de esfericidade da forma da partícula. A não continuidade da magnetização na superfície da partícula gera a presença de um campo desmagnetizante, ao qual está associada uma energia magneto-estática. No caso de uma forma elipsoidal, a energia magneto-estática é relacionada com a direção de orientação da magnetização da partícula em relação aos eixos do elipsóide:

$$E = \frac{V}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2), \quad (1.13)$$

onde  $V$  é o volume da partícula e  $N_{x,y,z}$ , representam os fatores de campo desmagnetizante. Os coeficientes de campo desmagnetizante obedecem a relação e para uma esfera, eles são iguais a  $4\pi/3$ . Neste caso, a energia magneto estática não depende da orientação da magnetização e portanto a energia de anisotropia de forma é nula.

No caso de uma nanopartícula de maguemita, o valor da magnetização a saturação<sup>49</sup> é  $M_s \approx 415 \text{ emu/cm}^3$  e a densidade de energia magneto-estática para uma esfera é  $\frac{E}{V} = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} M_s^2 \approx 3,6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ . Comparado à densidade de energia de anisotropia magneto-cristalina do material maciço ( $K_1 \approx -4,6 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ ), este valor é importante. Basta uma fuga da esfericidade, da ordem de  $0,1$ , para obter-se uma densidade de anisotropia de forma comparável à densidade de anisotropia magneto-cristalina. A ordem de grandeza desse tipo de anisotropia é comparada junto com outras

fontes de anisotropia na figura 1.9 no caso dos materiais  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}^{3,51}$ . No caso de dois elipsóides, um mais alongado do que outro se constata efetivamente que ela é da mesma ordem de grandeza ou até mesmo se torna superior aos valores de anisotropia magneto-cristalina.

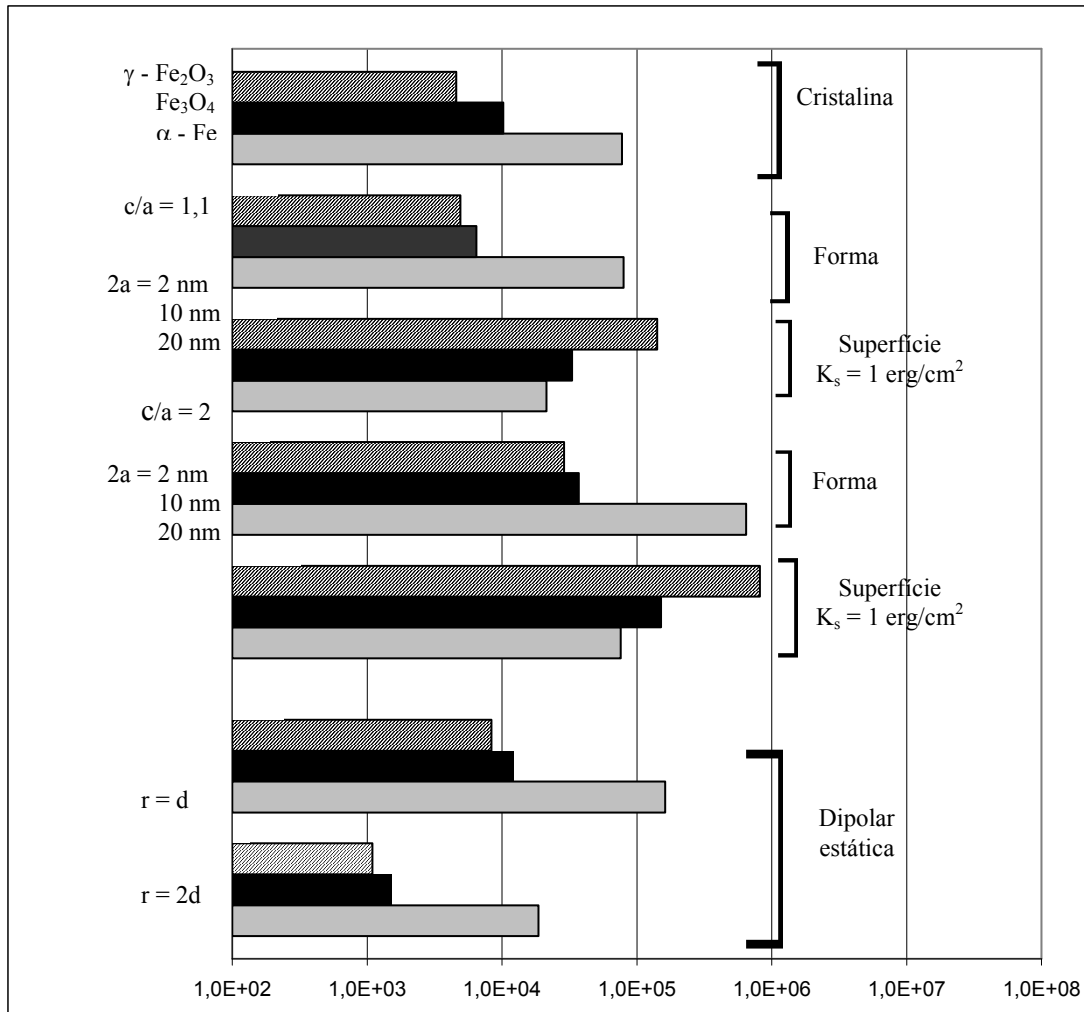


Figura 1.9 - Valores estimados das densidades de energia anisotropia de diferentes origens para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}^{52}$ .

### 4.3.3. Anisotropia de Superfície

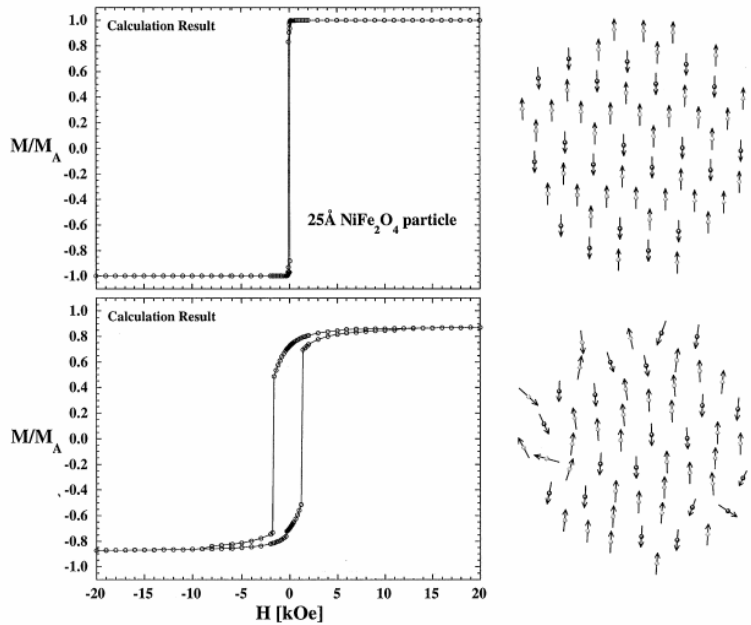
A superfície de um cristal magnético pode igualmente ser origem de um termo de energia de anisotropia considerável. Assim nos materiais magnéticos de multicamadas, é às vezes um termo de anisotropia de interface que permite obter uma magnetização perpendicular ao plano das camadas magnéticas.

Inicialmente introduzida por Néel, considerando partículas magnéticas com tamanho inferior a 10 nm, a anisotropia de superfície é de origem estrutural, pois é consequência da não continuidade das interações de troca entre *spins* individuais que existem na superfície.<sup>49</sup> Esta ainda traduz a orientação privilegiada dos orbitais atômicos no campo eletrostático peculiar de superfície. Nesse contexto, essa camada superficial é caracterizada por uma constante de anisotropia superficial  $K_{SR}$  em um eixo localmente perpendicular a superfície. A existência de uma contribuição anisotrópica de superfície à energia total é intrinsecamente relacionada com a quebra de simetria esférica, já que a contribuição da energia de superfície à energia total é isotrópica no caso de uma esfera perfeita<sup>12,53</sup>. Néel mostrou também que a camada superficial pode ser descrita por um parâmetro  $K_S$  que representa a constante efetiva de anisotropia de superfície relacionada com  $K_{SR}$  pela equação:

$$K_S = \frac{4}{15} e^2 K_{SR}, \quad (1.14)$$

onde  $e$  representa a excentricidade do elipsóide de revolução e  $K_{SR}$  varia entre 0,1 e 1  $\text{erg/cm}^2$ .

Entretanto, outra contribuição à anisotropia de superfície, de mesma simetria (uniaxial) e ordem de grandeza, apresentando uma característica magneto-cristalina enquanto defeito superficial pode ser associado com efeitos locais, tais como, defeitos de coordenação dos íons da superfície conjugados a uma desordem de posição<sup>42,54</sup> ambos conduzem à diminuição do grau de simetria da camada superficial.



**Figura 1.10:** Ciclos de histerese calculados para uma nanopartícula de ferrita de níquel com diâmetro de 2,5 nm, na presença de uma anisotropia de superfície de 4  $k_B$ /spin. (a) partícula sem efeitos de desordem de spins e (b) partícula com uma desordem de superfície significativa (retirada da referência 39)

Por outro lado, a desordem superficial de *spins* deve também contribuir à anisotropia total de superfície.<sup>45,55</sup> Um modelo numérico que descreve os efeitos combinados de coordenação reduzida dos íons de superfície assim como de anisotropia superficial foi proposto<sup>56</sup> onde a distribuição dos *spins* de superfície é determinada em nanopartículas de ferrita de níquel considerando uma densidade de ligações de troca rompidas na superfície. Em ausência de ligações rompidas, a contribuição superficial à anisotropia é em média nula, um resultado que se manifesta no ciclo de histerese calculado, por um valor muito pequeno, quase zero, do campo coercivo (ver figura 1.10). De fato, parece intuitivamente claro que se todos os *spins* superficiais são alinhados, o efeito médio da anisotropia local associada aos íons dos sítios superficiais, de simetria radial, será nulo. Ao contrário, quando a desordem superficial de *spins* é levada em conta, aparecem simultaneamente no ciclo de histerese calculado duas características diferentes: um forte aumento do campo coercivo (1800 Oe no exemplo da figura 1.10) e a presença de irreversibilidade até valores de campo da ordem de 10 kOe, ambos associados à anisotropia de superfície induzida pela desordem superficial<sup>57</sup>.

#### 4.3.4. Anisotropia da Energia de Interação Dipolar

Considerando duas partículas como sendo dois dipolos permanentes  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$ , cada partícula é submetida à indução magnética criada pela outra e a energia de interação dipolar é dada por:

$$E_D = -\vec{\mu}_1 \vec{B}_{12} = -\vec{\mu}_2 \vec{B}_{21} = -\frac{(\vec{\mu}_1 \vec{B}_{12} + \vec{\mu}_2 \vec{B}_{21})}{2}, \quad (1.15)$$

onde  $\vec{B}_{12}$  e  $\vec{B}_{21}$  são as induções criadas por  $\vec{\mu}_2$  e  $\vec{\mu}_1$  respectivamente (o campo magnético associado é  $\vec{H}_{ij} = \vec{B}_{ij} / \mu_0$ ,  $\mu_0$  sendo a permissividade no vácuo). Utilizando a expressão da interação magnética criada a grande distância<sup>58</sup>, a equação acima se escreve no caso de duas partículas esféricas idênticas separadas de uma distância  $r$  (distância centro a centro):

$$E_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (1.16)$$

e a energia é frequentemente expressa em função do parâmetro de interação dipolar  $\gamma$ , definido no capítulo 2, que representa a razão entre a energia de interação dipolar e a energia térmica no caso de dois dipolos alinhados<sup>59</sup>, caracterizando assim o acoplamento magnético entre eles<sup>60</sup>.

Considerando agora um conjunto de muitas partículas, cada partícula é submetida a um campo adicional criado pelo conjunto dos dipolos magnéticos vizinhos. Neste caso, a expressão da energia de interação não é simples e depende do arranjo geométrico das partículas. Se as partículas são muito dispersas, a energia de interação será desprezível, ao contrário, se as partículas são compactas, a contribuição devido à interação dipolar pode se tornar significativa. Por outro lado, a existência de uma distribuição de tamanhos vem ainda complicar o problema, já que resulta em uma distribuição de barreira de energia e tempo de relaxação<sup>61</sup>.

O efeito das interações dipolar na dinâmica de nanopartículas de maguemita foi experimentalmente investigado utilizando-se a técnica de espectroscopia Mössbauer e

os resultados mostram que as interações interpartículas provocam um aumento da energia de barreira, fortemente dominado por um termo de superfície<sup>62, 63</sup>. Investigações recentes ainda corroboram este resultado controverso<sup>64</sup> concluindo que as propriedades estáticas e dinâmicas de nanopartículas de maguemita, em forma de pó, são governadas pelas interações que provocam um congelamento coletivo dos momentos das partículas numa certa temperatura  $T_g$  da ordem de 30 K, e pelos efeitos de superfície para temperaturas menores<sup>63</sup>. Enfim, se as partículas são suficientemente próximas umas das outras, interações de troca entre spins localizados em superfícies vizinhas podem ainda ser estabelecidas<sup>62</sup>. Neste caso, a estrutura atômica da superfície e da interface pode ser um fator determinante. Esse envolvimento da superfície da partícula ocorrendo a baixas temperaturas, nas interações dipolares, através interações de troca interpartículas (na realidade, super-troca via os grupos hidroxos da superfície) foi também sugerido na referência 63.

## 5. Conclusão

Apresentamos a rota de síntese utilizada para obter partículas magnéticas em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita. Esse método de síntese oferece a vantagem de termos partículas que não são envolvidas por nenhum tipo de moléculas. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, polidispersão), do estado da superfície das nanopartículas como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz. Trata-se de fato de um trabalho de síntese coloidal de ponta.

Mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície”. Essa tática foi imposta pela não estabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético, assim como determinar as proporções relativas do núcleo a camada superficial.

Ainda, foram expostas as principais características cristalográficas e magnéticas das ferritas sob a forma de material maciço, bem como vários dos fenômenos que vem modificar essas propriedades quando as dimensões do cristal são reduzidas e atingem a escala nanométrica. Esta diminuição em tamanho ressalta as questões de ordem magnética, por um lado pela indução de um comportamento superparamagnético, mas igualmente por um aumento da contribuição dos átomos de superfície que pode originar manifestações como uma anisotropia magnética de superfície ou ainda uma modificação no valor de magnetização das nanopartículas em relação ao material maciço. Nesse último caso, o valor medido a baixa temperatura deve levar em conta uma contribuição extra devido ao congelamento dos spins de superfície em uma estrutura desordenada. Associados a essa contribuição, efeitos de confinamento espacial e redistribuição catiônica podem também se superpor e complicar a análise da magnetização.



## Referências

- <sup>1</sup> B. Berkovski. “*Magnetic Fluids and Applications Handbook*”. Begel House, New York, (1996)
- <sup>2</sup> R. Kaiser, R. E. Rosensweig, NASA Report, NASA CR-1407 (1969)
- <sup>3</sup> S. Papell, U. S. Patent 3215572 (1965)
- <sup>4</sup> S. E. Khlafalla, G. W. Reimers, U. S. Patent 3764540 (1973)
- <sup>5</sup> R. Massart, *IEEE Trans. Magnetics*. MAG-17 (2), 1247 (1981)
- <sup>6</sup> F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara. *Braz J Phys* 28: (4) 413-427 (1998)
- <sup>7</sup> V. Cabuil, *Tese de Doutorado*, Université Paris 6, (1987)
- <sup>8</sup> F. A. Tourinho, *Tese de Doutorado de Estado*, Univesité Paris 6, (1988)
- <sup>9</sup> F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart and R. Perzynski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 79, 128 (1989)
- <sup>10</sup> M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1168.
- <sup>11</sup> E. Tronc and D. Bonnin. *J. Phys. Lett.* 46, L437 (1985).
- <sup>12</sup> R.J. Hunter. “*Foundations of Colloid Science*”, vol 1. Oxford University Press, Oxford (1999).
- <sup>13</sup> R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, New York (1985)
- <sup>14</sup> P. C. Sholten, *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids dans Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, Berkovsky Ed., Hemisphere Publishing Corporation, Bristol (1978)
- <sup>15</sup> B. M Berkovsky, V. F. Mendvedev, M. S. Krakov, *Magnetic Fluids – Engineering Applications*, Oxford Press, Oxford (1993)
- <sup>16</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski. *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999)
- <sup>17</sup> J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Londres (1985)
- <sup>18</sup> B. M. Berkovsky, *Thermomechanics of Magnetic Fluids – Theory and Applications*, (Hemisphere Publishing Corporation, London, 1990).
- <sup>19</sup> J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Limited - John Wiley & Sons, London (1976).

- <sup>20</sup> A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara and J. Depeyrot. *Eur. Phys. J. E.* **6**, 29 (2001)
- <sup>21</sup> R. Aquino, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília (1998).
- <sup>22</sup> R.M. Cornell and U. Schwertmann, “*The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Occurrence and Uses*”, Wiley-VCH, Weinheim (1996).
- <sup>23</sup> A.F.C. Campos, *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília (2005).
- <sup>24</sup> C. Hammond. “*The basics of Crystallography and diffraction*”, Oxford University Press. New York USA, (1997).
- <sup>25</sup> “*Inorganic Crystal Structure Data (ICSD)*”, FindIt, version 1.3.1 (2003).
- <sup>26</sup> H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-rays Diffraction Procedures*, (J. Wiley & Sons, New York, 1962)
- <sup>27</sup> R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil and E. Hasmonay. *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1 (1995).
- <sup>28</sup> R. Massart, J. Roger. V. Cabuil. *Braz. J. Phys.* **25(2)**, 120 (1995).
- <sup>29</sup> M.H. Sousa. *Tese de Doutorado*, Université Paris 6, Universidade de Brasília (2003).
- <sup>30</sup> J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, *J. Phys. Chem. B*, submitted (2007).
- <sup>31</sup> J. A. Gomes, *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Université Paris 6 (2007).
- <sup>32</sup> X. Batle and A. Labarta. *J Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 15 (2002).
- <sup>33</sup> D. A. Bloss, *Crystallography and Crystal Chemistry – an Introduction*, Rinehart and Winston Inc. New York (1971)
- <sup>34</sup> F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry* 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press, London (1995).
- <sup>35</sup> C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9828.
- <sup>36</sup> B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, London (1972)
- <sup>37</sup> E. P. Wohlfarth, “*Ferromagnetic Materials*”. Vol 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982)
- <sup>38</sup> L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949); *C. R. Acad. Sci.* **228**, 664 (1949)
- <sup>39</sup> R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff and S. Foner. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).

- <sup>40</sup> W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard and D. Maily. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- <sup>41</sup> Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- <sup>42</sup> J.L. Dormann and D. Fiorani. “*Magnetic properties of fine particles*”. North holland, Amsterdam (1992).
- <sup>43</sup> A.E. Berkowitz, J.W. Shuele and P.J. Flanders. *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
- <sup>44</sup> J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
- <sup>45</sup> F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov and E. Dubois. *J Magn Magn Mater.* **186(1-2)**, 175 (1998).
- <sup>46</sup> A.E. Berkowitz, J.A. Lahut, I.S. Jacob, L.M. Levinson and D.W. Forester. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 594 (1975).
- <sup>47</sup> D. Lins, A.C. Nunes, C.F. Majkrzark and A.E. Berkowitz. *J. Magn. Magn. Mat.* **145**, 343 (1995).
- <sup>48</sup> R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois and R. Perzynski. *Phys. Rev. B.* **72**, 184435 (2005).
- <sup>49</sup> L. Néel, *J. Phys. Radium*, **15**, 225 (1954).
- <sup>50</sup> E. du T. de Lacheisserire, *Magnétisme*, Collection Grenoble Sciences, vol. 2 (1999).
- <sup>51</sup> Philipe Prené, *Tese de Doutorado*, Université Paris 6 (1995).
- <sup>52</sup> R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., S. Foner, *Phys. Rev. Lett*, **77**, 394 (1996). R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B*, **59**, 6321 (1999).
- <sup>53</sup> A. Aharoni, *Introduction to the theory of ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford (1996).
- <sup>54</sup> J. L. Dormann, E. Tronc, D. Fiorani, *Advances in Chemical Physical Series*, **98**, 283 Wiley, New York (1997)
- <sup>55</sup> F. Gazeau, Tese de Doutorado, Université Paris 7 (1997).
- <sup>56</sup> R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B*, **59**, 6321 (1999).
- <sup>57</sup> R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- <sup>58</sup> E. du T. de Lacheisserire, Ed. *Magnétisme*, Collection Grenoble Sciences, vol. 1 (1999).
- <sup>59</sup> F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, R. Perzynski, *Phys. Rev. E*, **65**, 031403 (2002)

- <sup>60</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7147 (1999)
- <sup>61</sup> J. L. Dormann, *Revue Phys. Appl.*, **16**, 275 (1981).
- <sup>62</sup> S. Mørup, *Hyperfine Interactions*, **60**, 959 (1990)
- <sup>63</sup> D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, H. Romero, *Physica B*, **320**, 122 (2002)
- <sup>64</sup> M. F. Hansen, S. Mørup, *J. Mag. Mag. Mat.*, **184**, 262 (1998)

## CAPÍTULO 2

### *MÉTODOS EXPERIMENTAIS E PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DE ANÁLISE*

1.	INTRODUÇÃO .....	48
2.	MAGNETIZAÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS .....	49
2.1.	Mecanismos de rotação do momento magnético em nanocolóides magnéticos .....	49
2.2.	Modelo de Langevin da Magnetização .....	50
2.3.	Limite em Alto e Baixo Campo .....	51
2.4.	Arranjo Experimental Foner .....	53
2.5.	Montagem SQUID .....	53
3.	PROPRIEDADES MAGNETO-ÓTICAS DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS .....	55
3.1.	O Fenômeno de Birrefringência Magneto-Induzada em Nanocolóides .....	55
3.2.	Modelo de Langevin da Birrefringência .....	57
3.3.	Análise a Limites a Alto .....	58
3.4.	Arranjos Experimentais e Métodos de Análise .....	58
3.4.1.	<i>Birrefringência Estática</i> .....	58
3.4.2.	<i>Birrefringência em Campo Pulsado</i> .....	61
3.4.3.	<i>Birrefringência em Campo Cruzado</i> .....	62
4.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	68
4.1.	Introdução – Princípios de Medida .....	68
4.2.	Arranjos Experimentais .....	70
4.3.	Efeitos de Relaxação .....	72
4.3.1.	<i>1ª Situação: sistema paramagnético</i> .....	73
4.3.2.	<i>2ª Situação: sistema ferromagnético</i> .....	74
4.3.3.	<i>3ª Situação: sistema superparamagnético</i> .....	75
5.	CONCLUSÃO .....	77
	REFERÊNCIAS .....	78

## 1. Introdução

O grande interesse dos fluidos magnéticos (FM) esta nas suas propriedades magnéticas. Mais exatamente, a associação das propriedades líquidas do solvente e das propriedades magnéticas características das partículas, confere aos ferrofluidos uma resposta magnética macroscópica singular. Sob a ação de um campo magnético externo, os ferrofluidos mudam facilmente forma<sup>1</sup>, vários tipos de figuras se formam mais ou menos simétricas, assim como podem mudar sua viscosidade<sup>2</sup>. Ainda as propriedades magneto-ópticas estão diretamente relacionadas com as aplicações de FM em sistemas de modulação de intensidade luminosa ou de detecção de campo magnético. Mais recentemente, no que diz respeito às aplicações biomédicas foi proposto um controle do “grafting” de agentes biológicos à superfície da partícula<sup>3</sup> a partir da investigação destas propriedades que originam-se nos mesmos processos microscópicos responsáveis pelo fenômeno de magnetização. Para compreender o comportamento global magnético dos FM, é necessário um estudo aprofundado das características magnéticas individuais das nanopartículas. Uma vez que essas são de tamanho reduzido, aspectos relacionados com a escala nanométrica, como superparamagnetismo de grãos finos, desordens de spins de superfície, redistribuição de íons em sítios intersticiais da estrutura cristalina, ou seja, todos os aspectos intrínsecos às pequenas dimensões são de grande importância para melhor explicar as características de nossas soluções coloidais.

Objetivamos neste capítulo apresentar as principais técnicas experimentais de caracterização para estudar as propriedades magnéticas e magneto-ópticas dos FM, objeto deste trabalho. Neste sentido, foram realizadas medidas de magnetização, de birrefringência magneto-ótica estática e dinâmica e de espectroscopia Mössbauer.

Apresentamos ainda os modelos de Langevin da magnetização e da birrefringência magneto-ótica que permitem caracterizar, entre outras, a distribuição de tamanhos de nanopartículas.

## 2. Magnetização de nanocolóides magnéticos

### 2.1. Mecanismos de rotação do momento magnético em nanocolóides magnéticos

No equilíbrio termodinâmico, o momento magnético é orientado paralelamente à direção de fácil magnetização devido a barreira de anisotropia. A energia que bloqueia o momento nessa direção é dada por  $KV$ , onde  $K$  é a constante de anisotropia e  $V$  o volume da partícula monodomínio<sup>4</sup>. O mecanismo de relaxação do momento é um processo termicamente ativado caracterizado por um tempo de relaxação<sup>5</sup>:  $\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$  onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxação de spin<sup>6</sup>, da ordem de  $10^{-9}$  s (ver capítulo 3).

Quando dispersos num líquido portador, as nanopartículas magnéticas possuem graus suplementares de liberdade associados à rotação mecânica, assim conduzindo a um segundo mecanismo de rotação do momento magnético: a rotação *Browniana*. Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação  $\tau_B$ , dado pela equação<sup>7</sup>:  $\tau_B = 3\eta V_H/k_B T$  onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido portador à temperatura  $T$  e  $V_H$  é o volume hidrodinâmico da partícula. O tempo de rotação da partícula na água é da ordem de  $10^{-6}$  s.

Em presença de um campo externo, os momentos magnéticos das nanopartículas tendem a se orientar na direção do campo. No caso de um fluido magnético quando  $E_d/k_B T \gg 1$  a rotação mecânica da partícula leva junto o momento magnético e o processo de relaxação associado é do tipo *Browniano*. Por outro lado quando  $E_d/k_B T \approx 1$ , a rotação do momento magnético é independente do movimento mecânico da partícula e este é o mecanismo de relaxação de *Néel*. Esses dois mecanismos de relaxação podem ser concomitantes em um fluido magnético. O processo predominante corresponde àquele associado ao tempo de relaxação mais curto. Por outro lado, as partículas menores relaxam por um processo de *Néel* enquanto as maiores relaxam por rotação mecânica (relaxação *Browniana*), ou seja, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas. Pode ser calculado o diâmetro limite  $D_S$  (diâmetro de Shiliomis)<sup>8</sup> a baixo do qual, a relaxação é do tipo *Néel*. Para partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  este diâmetro é de 5,9 nm e 1,7 nm, respectivamente. Como consequência, a resposta de um fluido magnético a um campo aplicado é sempre paramagnética, com uma curva de magnetização sem remanência do tipo *Langevin*.<sup>9</sup> Como o momento

magnético das partículas  $\mu = m_s V$ , onde  $m_s$  é a magnetização de saturação e  $V$  o volume da partícula, é tipicamente da ordem de  $10^4$  magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ), este paramagnetismo é chamado de gigante. É importante salientar que esta descrição, no entanto, considera que cada partícula de um FM tem um núcleo homogêneo que forma um monodomínio magnético perfeito ao qual é associado um momento magnético.

## 2.2. Modelo de Langevin da magnetização

Em um FM, cada partícula se comporta, em uma primeira aproximação, como um pequeno ímã onde o momento magnético associado é determinado pelo volume da partícula e pela magnetização do material magnético. A temperatura ambiente e na ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas estão orientados de maneira aleatória e a magnetização global do fluido é nula. Ao contrário, em presença de campo, cria-se uma direção privilegiada para a orientação dos momentos e o fluido adquire uma magnetização. Devido à competição entre a energia térmica e magnética, a direção de cada momento oscila em torno do campo em um “cone de flutuação”. Com o aumento do campo, o ângulo do cone diminui e para valores altos de campo, obtêm-se a saturação da magnetização do fluido magnético  $M_S$  cada momento sendo então paralelo ao campo aplicado. Se o campo é anulado, não há histerese e a magnetização global relaxa para um valor nulo, uma vez que os momentos magnéticos das partículas estão novamente orientados aleatoriamente devido a agitação térmica. O comportamento da magnetização é, portanto reversível e o fluido apresenta sempre um paramagnetismo gigante, frequentemente chamado de *superparamagnetismo*.

Consideramos aqui um modelo clássico (*spins* infinitos), desenvolvido por Langevin válido em temperaturas acima da temperatura de bloqueio, para soluções diluídas de ferrofluidos onde as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis<sup>10</sup>. As partículas são consideradas monodomínios magnéticos, cada uma de mesmo diâmetro  $d$  associado a um momento magnético  $\vec{\mu}$  de módulo  $m_s V$ .

A distribuição de orientação dos momentos resulta da competição entre a energia térmica  $k_B T$  e a energia magnética  $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$ . Na temperatura  $T$ , a probabilidade para que a energia de um momento seja  $E_{mag}$  é proporcional ao fator de Boltzmann  $e^{-E_{mag}/k_B T}$  e a média termodinâmica da componente do momento magnético de cada partícula paralelamente ao campo permite escrever a magnetização como<sup>11</sup>:



$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (2.1)$$

onde  $d\Omega$  é o ângulo sólido. Portanto, no caso de um conjunto monodisperso de partículas a magnetização de uma solução coloidal de fração volumétrica  $\phi$  é dada por:

$$M = m_s \phi L_1(\xi) \quad (2.2)$$

onde  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$  é o parâmetro de Langevin e  $L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}$  a primeira função de Langevin.

A polidispersão do conjunto de nanopartículas modifica a descrição simples de Langevin. Esta pode ser levada em conta utilizando a função de distribuição em tamanho  $P(d)$  log-normal<sup>12</sup>, apresentado no capítulo 1 (equação 1.1).

A esta distribuição em tamanhos, são associados os momentos da distribuição definidos por:  $\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) dd = d_0^n \exp n^2 s^2 / 2$  e o diâmetro mais provável,  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ .

A magnetização da solução coloidal magnética de fração volumétrica  $\phi$  é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho  $d$ :

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (2.3)$$

### 2.3. Limite em alto e baixo campo

É interessante examinar o comportamento assintótico da magnetização para alto campo onde  $\xi \gg 1$ . Neste caso  $L_1(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}$ :

$$\frac{M}{\phi} = m_s - \frac{6\mu_0 k_B T}{\pi \langle d^3 \rangle} \frac{1}{H} \quad (2.4)$$

A magnetização varia linearmente com o inverso do campo aplicado e permite extrapolar o valor da magnetização de saturação do nanomaterial  $m_s$ , em campo muito intenso ( $1/H \rightarrow 0$ ).

A comparação entre os valores experimentais e o valor extrapolado fornece então um elemento de análise do grau de saturação. Ainda podemos definir um diâmetro a alto campo por  $d_{AC} = d_0 e^{1,5s^2}$ .

Uma característica importante de um material magnético é sua capacidade de resposta a um campo pouco intenso. Quando  $\xi \ll 1$  a equação (2.3) se escreve:

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\pi \mu_0 m_s}{18 k_B T} \frac{\langle d^6 \rangle}{\langle d^3 \rangle} H, \quad (2.5)$$

onde o termo  $\langle d^6 \rangle / \langle d^3 \rangle$  permite então definir, utilizando os momentos da distribuição, um diâmetro a baixo campo  $d_{BC} = [\langle d^6 \rangle / \langle d^3 \rangle]^{1/3} = d_0 \exp(4,5s^2)$ . Esse diâmetro é maior que  $d_{AC}$  mostrando que as partículas maiores se orientam em baixo, enquanto precisa de campo alto para orientar as partículas menores. A magnetização do fluido é linearmente proporcional ao campo aplicado e a susceptibilidade magnética inicial do nanomaterial é dada por:

$$\chi_0 = M / \phi H = \mu_0 m_s^2 \pi d_{BC}^3 / 18 k_B T \quad (2.6)$$

Podemos relacionar esta expressão com o parâmetro de interação dipolar magnético da solução coloidal de fração volumétrica de partículas  $\phi$  definido no capítulo 1:  $\gamma = 3\chi_0\phi$ . A interação dipolar magnética será por definição desprezível quando a dispersão coloidal apresenta  $\gamma < 1$ . Em líquidos magnéticos diluídos a relação  $\gamma/\phi$ , algumas vezes chamado de *parâmetro de agregação* deve apresentar a base de partículas de maguemita ou de ferrita de cobalto, valores de  $\gamma/\phi$  são tipicamente inferiores ou da ordem de  $50^{13,14}$  para garantir a estabilidade coloidal.

## 2.4. Arranjo experimental Foner

A figura 2.1 representa uma montagem do tipo Foner:

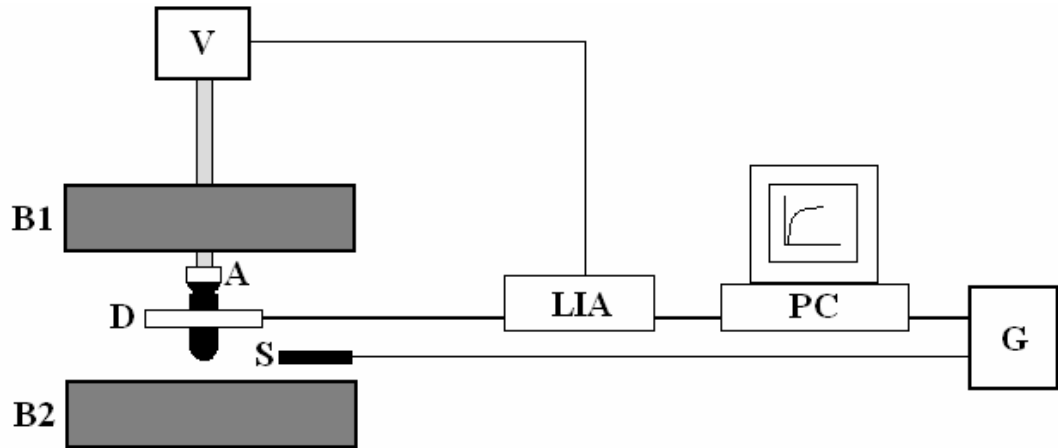


Figura 2.1 – Montagem de um magnetômetro de amostra vibrante (Foner<sup>15</sup>).

A amostra de fluido magnético (A), colocada na extremidade de uma haste montada sobre um suporte vibrante (V), é inserida entre as bobinas (B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>) de um eletroímã, dispostas na posição de Helmholtz. O campo magnético estático gerado pode variar entre 0 e 900kA/m. O campo magnético gerado alinha na sua direção os momentos magnéticos das partículas do fluido e como a amostra vibra, uma variação de fluxo magnético é produzida através de uma bobina detectora (D). Uma corrente elétrica na frequência de vibração é induzida nessa bobina. Para cada valor de campo magnético estático, medido com auxílio de uma sonda de efeito Hall (S) e um gaussímetro (G), a corrente alternada induzida é medida por um lock-in (LIA), que a detecta em fase com a frequência das vibrações do suporte. Os valores de corrente assim como os valores correspondentes de campo magnético são registrados em um microcomputador (PC). Através de um padrão, o aparelho é calibrado em função da corrente medida e pode ser convertida em unidades de magnetização<sup>16</sup>.

## 2.5. Montagem SQUID

O termo SQUID é ligado ao sistema de detecção da montagem, um transdutor de fluxo magnético-voltagem extremamente sensível, formado por um material

supercondutor. De fato, estes são anéis supercondutores que apresentam propriedades únicas. Eles são capazes de absorver quantidades discretas de fluxo magnético, relativas ao fluxo quântico<sup>17</sup>,  $\Phi_0 = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}$ .

Estes anéis são interrompidos por juntas isolantes de espessura fina, chamadas junções Josephson, que são o coração do SQUID. Mesmo sendo constituídas de material isolante, estas permitem, a partir de um certo valor de corrente, a passagem de uma supercorrente entre os anéis supercondutores através de efeito túnel. A estas correntes são associados múltiplos do fluxo quântico,  $n\Phi_0$  onde  $n$  é um número inteiro.

A figura 2.2 apresenta o esquema de um magnetometro tipo SQUID.

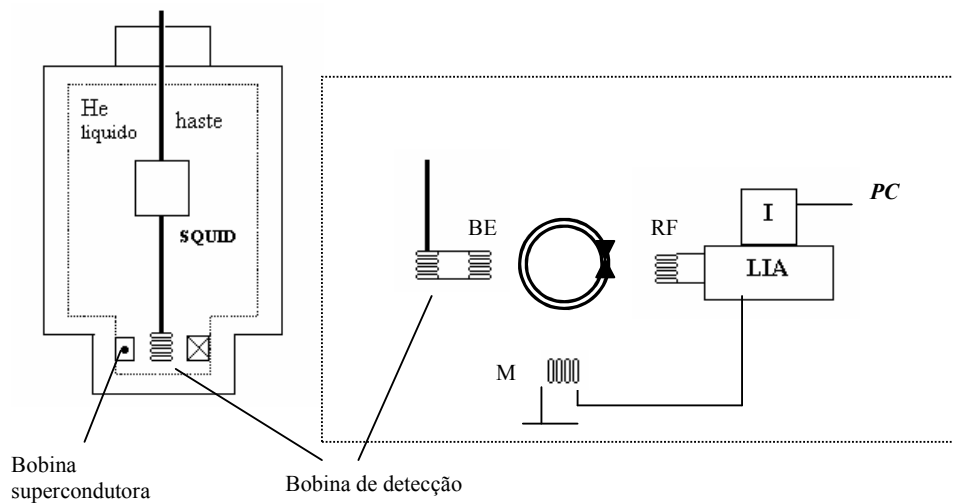


Figura 2.2: Esquema de um magnetometro do tipo SQUID-rf

Na montagem esquematizada na figura acima, uma bobina (RF) induz um campo magnético de radiofrequência (tipicamente da ordem do MHz) sobre o anel supercondutor que absorve o campo magnético proveniente da amostra. A amostra, por sua vez, esta localizada na extremidade de uma haste inserida entre as bobinas supercondutoras; estas bobinas podem gerar campos magnéticos estáticos e uniformes de até aproximadamente  $10^4$  kA/m. O deslocamento vertical da amostra, dentro da bobina detectora, produz um fluxo magnético que aumenta a medida que o campo aplicado alinha os momentos magnéticos das partículas. Uma corrente elétrica é então induzida na bobina detectora, que transfere o campo magnético produzido pela amostra para um anel do SQUID através da bobina de entrada (BE). Uma bobina de modulação (M) ligada a um amplificador (“*Lock-in amplifier* – LIA”) permite incorporar uma

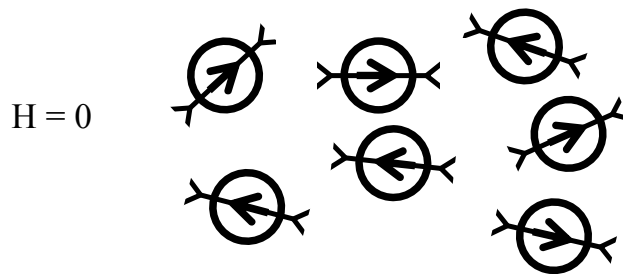
detecção síncrona e de retro-alimentação. O fluxo magnético induzido nos anéis SQUID é então amplificado, integrado em um integrador de sinal (I) e a magnetização da amostra assim como os valores correspondentes de campo magnético aplicado e temperatura são armazenados em um computador (PC).

### 3. Propriedades magneto-ópticas de nanocolóides magnéticos

Uma outra propriedade importante de ferrofluidos é a birrefringência magneto-ótica induzida pela aplicação de um campo magnético relativamente intenso<sup>18,19</sup>. Esta propriedade é fundamental do ponto de vista das aplicações de fluidos magnéticos permitindo sondar de maneira não destrutiva a reologia do meio no qual as nanopartículas estão dispersas. Podemos citar múltiplos exemplos como líquidos<sup>20</sup>, gel<sup>21</sup>, cristais líquidos<sup>22</sup> e também recentes aplicações em biofísica<sup>23</sup>.

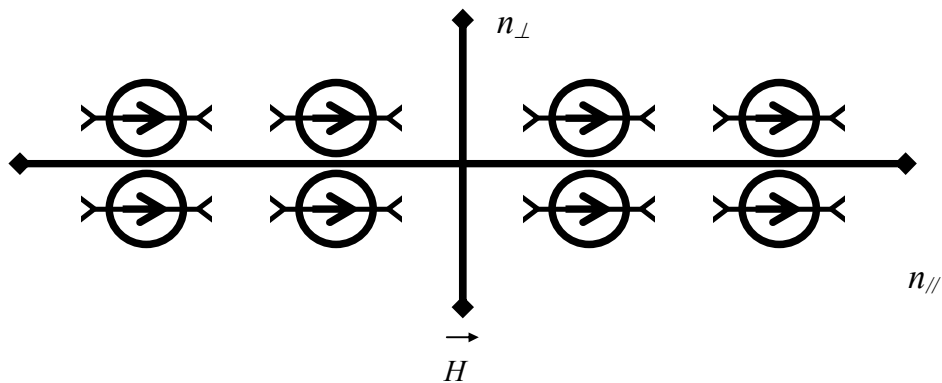
#### 3.1. O Fenômeno de Birrefringência Magneto-Induzida em Nanocolóides

A birrefringência magneto-ótica de fluidos magnéticos é uma propriedade macroscópica relacionada com a anisotropia ótica das partículas e com a orientação mecânica dessas, em presença de um campo externo<sup>24,25</sup>. A Figura 2.3 esquematiza um ferrofluido, no equilíbrio, constituído de partículas opticamente uniaxiais. Em ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas são paralelos ao seu eixo ótico, e estão orientados aleatoriamente devido à agitação térmica. Nessas condições, o fluido magnético é isotrópico e não apresenta magnetização nem birrefringência.



**Figura 2.3:** Esquema de um Fluido magnético, constituído de partículas magnéticas opticamente uniaxiais, na ausência de campo externo. No equilíbrio, os momentos magnéticos paralelos aos eixos óticos da partícula, são orientados aleatoriamente e o fluido é isotrópico.

Quando submetido a um campo magnético estático externo,  $H$ , os momentos magnéticos das partículas tendem a se orientar na direção do campo aplicado. O ferrofluido adquire uma magnetização não nula. Simultaneamente, os eixos das partículas giram juntos e o fluido magnético se torna opticamente anisotrópico e uniaxial (figura 2.4). Ao longo do eixo óptico correspondente à direção do campo externo, o fluido magnético apresenta um índice ótico ( $n_{//}$ ). Numa direção perpendicular, possui um índice ótico ( $n_{\perp}$ ) diferente do primeiro. Esta diferença de índices óticos é a birrefringência magneto-ótica  $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ .



**Figura 2.4:** Fluido magnético constituído de partículas opticamente uniaxiais em presença de um campo magnético externo.

Muitas vezes em soluções coloidais convencionais, a birrefringência provém da orientação paralelamente ao campo aplicado, de cadeias ou agregados de partículas. Essa hipótese é descartada no estudo aqui apresentado, baseado em soluções coloidais estáveis<sup>26</sup>, nas quais a densidade de cargas superficiais das partículas é máxima e a força iônica é suficientemente fraca para garantir a eficiência da repulsão eletrostática interpartículas<sup>27</sup>.

A nossa hipótese se baseia numa birrefringência induzida pela rotação individual das partículas opticamente uniaxiais e sua orientação, provocada pela aplicação de um campo magnético externo<sup>18, 19</sup>. A anisotropia ótica das nanopartículas é assunto de grande controvérsia vários fatores podem ser discutidos:

- Um efeito induzido por magnetostricção na estrutura da partícula<sup>16</sup>.  
Entretanto, nos intervalos de campos investigados em medidas padrão, não é

- observada nenhuma anisotropia ótica da solução, no caso de partículas dispersas a campo zero numa matriz congelada a campo zero<sup>28</sup>;
- Uma anisotropia ótica interna das partículas magnéticas. Entretanto, resultados de difração de raios X mostram que a estrutura cristalina das nanopartículas, que compõe os ferrofluidos aqui estudados, é de simetria exclusivamente cúbica (estrutura espinélio), impossibilitando a existência de birrefringência;
  - Uma anisotropia de forma das partículas. Entretanto, resultados de microscopia eletrônica evidenciam uma forma aproximadamente esférica para nossas partículas. Contudo uma pequena deformação pode ser suficiente para conduzir a uma contribuição não nula;
  - Recentemente um acoplamento entre uma pequena anisotropia de forma e uma anisotropia magnética de superfície foi sugerido.

Nas seções seguintes descrevemos o modelo de Langevin da birrefringência magneto-induzida de nanocolóides magnéticos, os diversos arranjos experimentais utilizados nesse trabalho, assim como os princípios fundamentais necessários para a análise.

### 3.2. Modelo de Langevin da birrefringência

Similarmente a magnetização, a birrefringência de ferrofluidos pode ser descrita utilizando-se um formalismo de Langevin. Consideramos, portanto as soluções magnéticas como dispersões de partículas independentes, opticamente uniaxiais e apresentando uma anisotropia ótica na direção do eixo de fácil magnetização. Assim para um Fluido Magnético composto de partículas aproximadamente esféricas polidispersas e de fração volumétrica  $\phi$ , a birrefringência induzida por um campo magnético  $H$  é dada por<sup>15</sup>:

$$\frac{\Delta n}{\delta n_0 \phi} = \frac{\int d^3 L_2 [\xi(d, S_d)] P(D) dd}{\int d^3 P(d) dd}, \quad (2.7)$$

onde  $L_2(\xi) = 1 - \frac{3}{\xi} L_1(\xi)$  é a segunda função de Langevin. A quantidade  $\delta n_0$  corresponde a anisotropia ótica individual das partículas, suposta aqui constante para toda a distribuição. Em função do valor da razão  $\sigma = \frac{E_a}{k_B T}$ ,  $E_a$  sendo a energia de anisotropia magnética, a anisotropia ótica é<sup>12,16</sup>:

- Independente de  $\sigma$  e portando também independente do tamanho das partículas, no caso de dipolos rígidos, onde a grande magnitude da energia de anisotropia magnética garante  $\sigma \gg 1$  (caso das partículas de ferrita de cobalto).
- Proporcional a  $\sigma$  e logo dependente do tamanho das partículas, para o caso de um dipolo não-rígido onde a energia de anisotropia magnética associada a cada partícula é da ordem da energia térmica  $\sigma \cong 1$  (caso das partículas de maguemita).

### 3.3. Análise a limite a alto

Para alto campo temos que  $\xi \gg 1$ , então podemos escrever:  
 $1 - 3 \left[ \frac{L_1(\xi)}{\xi} \right] = 1 - \frac{3}{\xi}$ , e a birrefringência pode ser escrita como uma função de  $1/H$  como:

$$\frac{\Delta n}{\phi} = \delta n_0 \left( \frac{18 k_B T}{m_s \pi \langle d^3 \rangle} \right) \frac{1}{H} \quad (2.8)$$

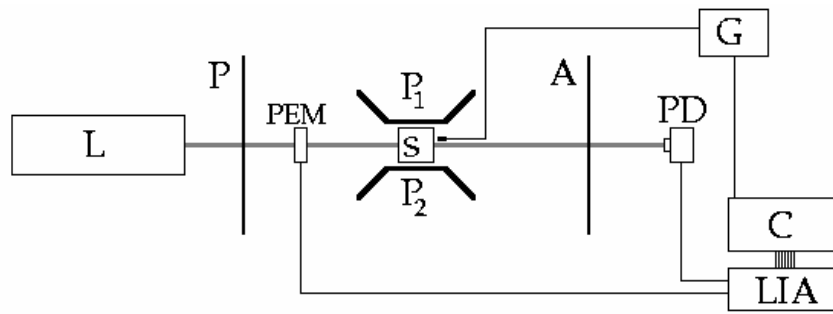
### 3.4. Arranjos experimentais e métodos de análise

#### 3.4.1. Birrefringência estática

##### *Arranjo experimental*

Para as medidas de birrefringência estática, o seguinte arranjo experimental foi utilizado a partir da montagem ótica descrita na Figura 2.6:

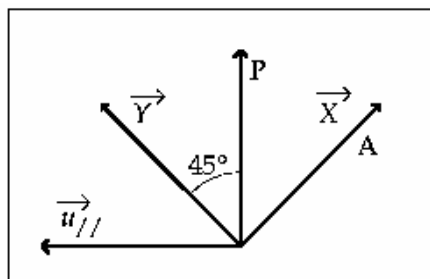




**Figura 2.6:** Montagem óptica utilizada para medidas de birrefringência estática.

A amostra de fluido magnético (S) de espessura  $e$  é colocada entre duas peças polares ( $P_1$  e  $P_2$ ) de um eletroímã, e iluminada por uma fonte de laser He-Ne (L) ( $\lambda = 632,8$  nm) de potência 3 mW entre um polarizador (P) e um analisador (A). Um modulador fotoelástico (PEM) é interposto entre o polarizador e a amostra de ferrofluido, modulando a 50 kHz a fase do sinal entre duas direções perpendiculares. A utilização do PEM permite a possibilidade de medir sinais de pequena amplitude. Enfim, um amplificador *lock-in* (LIA) detecta o sinal elétrico da fotocela (PC) na mesma frequência que o sinal de referência dado pelo modulador.

O campo magnético é medido com uma sonda de efeito *Hall* conectada a um Gaussímetro (G). O Gaussímetro e o amplificador *lock-in* são conectados a um computador (C) que registra e armazena os dados experimentais.



**Figura 2.7:** Disposição dos componentes da montagem óptica

A Figura 2.7 mostra as orientações relativas dos eixos óticos do modulador fotoelástico (PEM), do analisador (A) e do polarizador (P), assim como a direção do campo magnético constante ( $\vec{H} = H\vec{u}_{//}$ ).

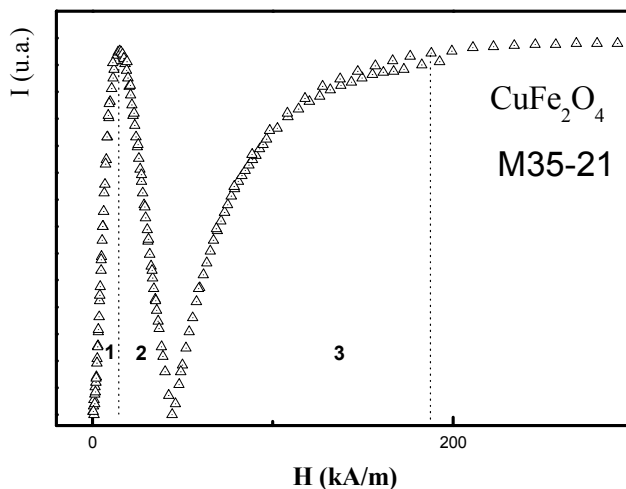
*Transmitância de uma solução de Ferrofluido*

A intensidade de luz transmitida pela amostra ou transmitância pode ser calculada, utilizando-se as matrizes óticas de cada elemento ótico<sup>29</sup>:

$$I = \frac{E_0^2}{4} \left[ (t_{\perp} + t_{\parallel}) + (t_{\perp} - t_{\parallel})J_0(a) - 4\sqrt{t_{\perp}t_{\parallel}}J_1(a)\sin\psi \sin\omega t + 2(t_{\perp} - t_{\parallel})J_2(a)\cos 2\omega t \right]. \quad (2.9)$$

Esta é a soma de três termos: um termo que independe da frequência  $\omega$  de modulação; um termo que depende de  $\omega$  (primeiro harmônico) e outro termo que depende de  $2\omega$  (segundo harmônico). A metodologia consiste em deduzir as variações da birrefringência, em função do campo, a partir das medidas da transmitância de primeiro harmônico  $I_{\omega}$  proporcional a  $\sin\psi = \sin\left(\frac{2\pi e}{\lambda}\Delta n\right)$ . Por outro lado, a componente de segundo harmônico é proporcional ao dicroísmo, diferença de absorção em direções perpendiculares.

Um resultado típico das variações de  $I_{\omega}$  em função do campo aplicado ( $H$ ) é mostrado na Figura 2.5, e foi obtido para a amostra M35-21 de fluido magnético à base de ferrita de cobre. Dependendo do produto  $e\phi$ , a curva  $I_{\omega} \times H$  apresenta vários arcos. Os valores máximos de intensidade transmitida diminuem à medida que o campo magnético aplicado aumenta, devido ao aumento de absorção da amostra.



**Figura 2.5:** Gráfico típico do módulo da transmitância de primeiro harmônico, em função do campo aplicado numa amostra de ferrofluido à base de partículas de cobre.

Através do gráfico  $I_\omega \times H$  (Figura 2.5) e dividindo-se a curva em uma série de quadrantes, levando-se em conta os máximos de cada seção, é possível obter valores para  $\Delta n$ :

$$1^\circ \text{ quadrante: } \Delta n = \frac{\lambda}{2\pi e} \arcsen\left(\frac{I}{I_1}\right), \quad (2.10a)$$

$$2^\circ \text{ quadrante: } \Delta n = \left[ \pi - \frac{\lambda}{2\pi e} \arcsen\left(\frac{I}{I_1}\right) \right], \quad (2.10b)$$

$$3^\circ \text{ quadrante: } \Delta n = \left[ \pi + \frac{\lambda}{2\pi e} \arcsen\left(\frac{I}{I_2}\right) \right], \quad (2.10c)$$

e assim por diante.

### 3.4.2. Birrefringência em Campo Pulsado

#### *Princípios da medida*

Nesta seção utilizamos um campo magnético pulsado de fraca amplitude para ter acesso aos tempos característicos de rotação Browniana das partículas no solvente. Quando um campo magnético externo é aplicado, o momento da partícula e conseqüentemente os eixos de anisotropia tendem a se alinhar na direção do campo aplicado e deste modo o ferrofluido apresenta uma birrefringência magneto induzida. Quando o campo é retirado, a birrefringência decresce a zero devido à rotação Browniana das partículas. O tempo característico para que as partículas percam a orientação de seus eixos óticos devido ao efeito da agitação térmica escreve-se<sup>30</sup>:

$$\tau_s = \frac{\eta \pi d_h^3}{2k_B T}, \quad (2.11)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do solvente e  $d_h$  diâmetro hidrodinâmico das partículas. O principio do experimento é medir a relaxação da birrefringência magneto induzida e então deduzir o tempo característico da relaxação e determinar o diâmetro hidrodinâmico das partículas.

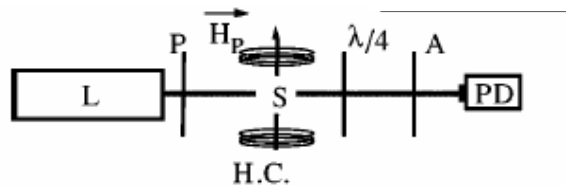
Para determinar o tempo característico utiliza-se uma função exponencial “stretched exponential”:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau_s)^\alpha\right] \quad (2.12)$$

onde  $\tau_s$  fornece o tempo característico da relaxação e  $\alpha$  é um expoente característico polidispersão. Temos  $\alpha = 1$  para um sol monodisperso.

### Arranjo Experimental

A polarização da luz transmitida pelo ferrofluido é analisada utilizando a montagem descrita na Figura 2.8.



**Figura 2.8:** L (laser), P(polarizador), S(amostra), A(analisador), PD(fotodiodo), H( bobinas em posição de Helmholtz). (b) Princípio do experimento: um pulso de campo magnético e a intensidade de luz correspondente medida.

Um laser de He-Ne (L) de baixa potência ( $\sim 5$  mW) e comprimento de onda  $\lambda = 632,8$  nm passa através do sistema óptico constituído de uma polarizador (P), uma amostra (S), uma lente de quarto de onda ( $\lambda/4$ ), um analisador (A) e um fotodetector (PD). A amostra de FM é colocada em uma célula de vidro não birrefringente (espessura da ordem de  $100 \mu\text{m}$ ) e submetida a um campo pulsado vertical ( $H_p \approx 12$  kA/m) produzido por bobinas de Helmholtz (Hc). O polarizador P e ao analisador A são colocados a  $45^\circ$  da direção do campo magnético pulsado, uma lâmina  $\lambda/4$ , com eixo óptico paralelo ao polarizador e o analisador, é introduzido entre a amostra e ao analisador. Este então é girado de  $45^\circ$  para aumentar o sinal detectado. Nessa montagem, a intensidade é proporcional a  $\Delta n$ . Devido a distribuição de tamanho de partículas, a curva de relaxação não é uma exponencial simples.

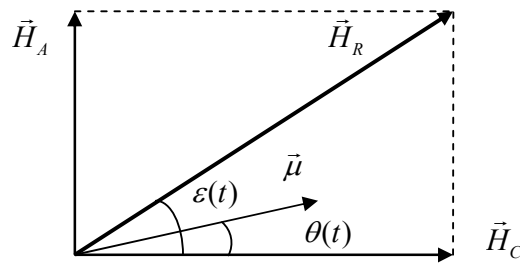
### 3.4.3. Birrefringência em Campo Cruzado

#### Princípios fundamentais

As nanopartículas magnéticas opticamente uniaxiais, são submetidas a dois campos magnéticos cruzados: um intenso e estático  $H_C$  e um segundo  $H_A$  alternado e de

pequena intensidade. O campo estático orienta os momentos das partículas junto com seus eixos óticos. O campo alternado  $H_A$  modula a direção do momento magnético alinhado na direção do campo estático aplicado junto com os eixos óticos, o giro mecânico da partícula sendo acoplado ao momento magnético através da barreira de anisotropia.

Nesse contexto, apresentamos inicialmente um modelo para descrever o movimento (rotação mecânica) de uma simples partícula no solvente. Esta descrição é válida no limite de baixas frações volumétricas de partículas magnéticas, onde as interações interpartículas são desprezíveis.



**Figura 2.9:** Orientação dos campos magnéticos em relação ao momento magnético  $\mu$  da nanopartícula. Os ângulos  $\theta$  e  $\varepsilon$  estão definidos no texto.

Assumindo primeiramente que o momento magnético da partícula é rígido na direção de seu eixo óptico, não consideramos o superparamagnetismo intrínseco da partícula. Nesta aproximação, a energia de anisotropia  $E_A$  da partícula é muito maior quando comparado com a energia térmica  $k_B T$ .

O campo aplicado  $H_R$  resulta da superposição do campo estático  $H_C$  cruzado como campo alternado  $H_A$  e escreve-se (ver Figura 2.9):

$$\vec{H}_R = \vec{H}_C + \vec{H}_A \quad (2.13)$$

Ainda, como  $\frac{H_A}{H_C} \ll 1$ , a amplitude do campo resultante é:

$$H_R \approx H_C \left( 1 + \frac{H_A^2}{2H_C^2} \cos(\omega t) \right). \quad (2.14)$$

O ângulo  $\varepsilon(t) = (\vec{H}_C, \vec{H}_R)$  é dependente do tempo e é diretamente relacionado com a orientação de  $H_R$ . Em baixas frequências e na condição de dipolo rígido, a dependência temporal do ângulo  $\theta(t)$  entre o momento magnético  $\vec{\mu}$  e  $H_C$  é igual a  $\varepsilon(t)$ . A conservação da energia, desprezando o termo de energia térmica permite escrever a equação satisfeita por  $\theta(t)$ :

$$J \frac{d^2\theta}{dt^2} + 6\eta V_h \frac{d\theta}{dt} + \mu_0 \mu H_A \cos \omega t = \mu_0 \mu H_A \cos \theta \cos \omega t \quad (2.15)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do solvente,  $V_h$  é o volume hidrodinâmico da partícula e  $J$  é o momento de inércia (que pode ser desprezado aqui também). Ainda, no limite  $\theta \ll 1$ , temos:

$$6\eta V_h \frac{d\theta}{dt} + \mu_0 \mu H_C \theta = \mu_0 \mu H_A \cos \omega t \quad (2.16)$$

Resolvendo a equação diferencial utilizando soluções do tipo  $\theta(t) = \tilde{\theta} e^{i\omega t}$  onde  $\tilde{\theta} = \theta_0 \frac{1}{1+i\omega\tau}$  com  $\theta_0 = \frac{H_A}{H_C}$ , o valor  $\tau_H$  de  $\tau$  é dado por:

$$\tau_H = \frac{6\eta V_H}{\mu_0 \mu H_C} \quad (2.17)$$

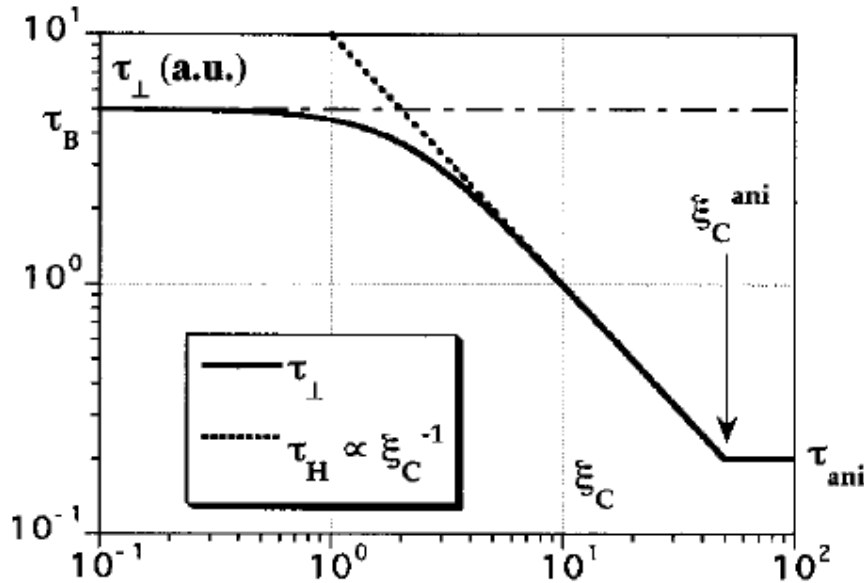
Note que, como o momento magnético  $\mu$  é proporcional ao volume da partícula,  $\tau_H$  é em primeira aproximação, independente do tamanho da partícula. Se o termo de agitação térmica for, agora, levada em consideração, a expressão do tempo característico  $\tau$  torna-se <sup>31</sup>:

$$\tau_{\perp} = \frac{2\tau_B L_1(\xi_C)}{\xi_C - L_1(\xi_C)} \quad (2.18)$$

onde  $\tau_B$  é o tempo característico da rotação browniana, e  $\xi_C$  é o parâmetro de Langevin calculado com o campo estático  $H_C$ . A Figura 2.10 retirada da referência 32 apresenta a dependência de  $\tau_{\perp}$  com o campo aplicado, no caso de nanopartículas apresentando um valor de  $\sigma$  igual a 0,25.

No limite de baixo campo onde  $\xi_C \ll 1$ , o campo estático aplicado  $H_C$  não tem amplitude para fixar o momento contra a agitação térmica e o momento pode relaxar em direções aleatórias. Assim o tempo característico  $\tau_{\perp}$  tende ao tempo de rotação Browniana. Com o aumento de  $H_C$  o tempo característico de relaxação decresce progressivamente.

No limite de  $\xi_C \gg 1$  temos  $\tau_{\perp} \approx 2\tau_B/\xi_C = \tau_H$ , a direção do momento magnético é modulada em torno da direção do campo magnético estático aplicado. Neste caso os momentos relaxam na direção do campo estático aplicado. Neste limite e quando a energia de anisotropia é infinitamente grande em relação à energia térmica, o momento magnético é fixado rigidamente ao corpo da nanopartícula e  $\tau_{\perp}$  decai como  $\tau_H \propto \xi_C^{-1}$ .



**Figura 2.10:** Representação teórica do tempo característico  $\tau_{\perp}$  (em unidades arbitrárias) em função do parâmetro de Langevin  $\xi_C$  para  $\sigma = 0,25$ . Para  $\xi_C = 0$   $\tau_{\perp} = \tau_B$ , e para  $\xi_C > \xi_C^{ani}$ ,  $\tau_{\perp} = \tau_{ani}$ .

No caso das partículas que compõe os ferrofluidos estudados neste trabalho, a energia de anisotropia magnética é uniaxial, não é infinita quando comparada à energia térmica. Neste caso o movimento da partícula não se reduz mais apenas ao movimento

do seu momento magnético. Podemos distinguir aqui dois limites, por um lado o limite superparamagnético com  $\sigma \ll 1$  e onde o momento magnético está completamente livre e desconectado da rotação mecânica da nanopartícula, e neste caso a solução não apresenta birrefringência. Por outro lado o limite do dipolo não-rígido onde  $\sigma \approx 1$ , nesta situação um novo parâmetro precisa ser incorporado à descrição do tempo característico de relaxação<sup>33</sup>, o campo de anisotropia relacionado à energia de anisotropia  $E_a = \mu_0 \mu H_a / 2$ . Deste modo, sob campo aplicado o momento magnético primeiro se orienta na direção do campo, em seguida, uma força elástica interna de restauração devida ao campo de anisotropia da nanopartícula, induz a rotação mecânica da partícula no sentido de realinhar o momento magnético ao longo do eixo de fácil magnetização. Se  $H_C \gg H_a$  esta força interna domina<sup>33</sup> e a relaxação ocorrerá com um tempo característico  $\tau = \tau_a$  onde:

$$\tau_a = 6\eta V_H / \mu_0 \mu H_a = \tau_B / \sigma. \quad (2.19)$$

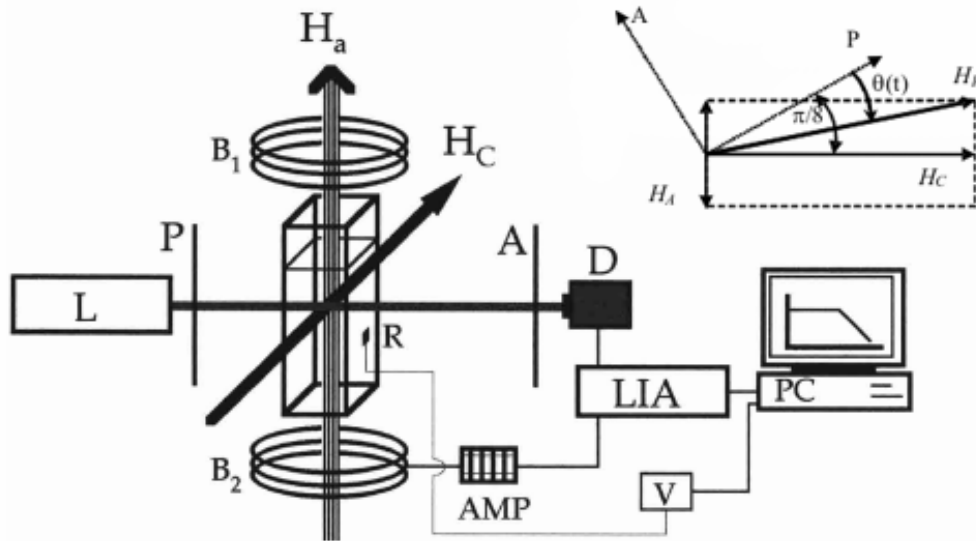
Devido a esse processo, o limite em alto campo para o tempo característico de relaxação não é mais igual a zero, mas igual a  $\tau_a$ . Para campos bem menores que o campo de anisotropia, o modelo de dipolo rígido é válido com  $\tau = \tau_{\perp}$  para um intervalo de campo onde  $1 \ll \xi_C < \xi_C^a$  desde que  $\sigma \gg 1$ .

### *Arranjo experimental*

O arranjo experimental utilizado é apresentado na Figura 2.11. Um laser de He-Ne ( $\lambda_0 = 632,8$  nm, 1 mW) incide em um polarizador, em seguida passa por uma célula não birrefringente de espessura  $e$  contendo a amostra de ferrofluido diluído no glicerol. Esta célula é colocada entre as peças polares de um eletroímã que produz o campo magnético horizontal estático  $H_C$ , cuja amplitude máxima é 240 kA/m. Duas bobinas ( $B_1, B_2$ ) em posição de Helmholtz geram um campo alternado vertical  $H_A$ , cuja amplitude varia de 1,6 kA/m até 5,6 kA/m. Sob campo aplicado a amostra comporta-se como uma lamina anisotrópica e introduz uma diferença de fase ( $\varphi$ ). O feixe de luz transmitida passa então por um analisador. A intensidade transmitida é coletada por um



fotodiodo (PD) conectado a um amplificador Lock-in (LIA), que também gera a tensão com a qual o amplificador (AMP) gera o campo alternado  $H_A$ . A temperatura da amostra é continuamente medida com uma sonda de platina (R) e mantida constante em  $20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$  utilizando um termopar de efeito Peltier.



**Figura 2.11:** Arranjo experimental, o diagrama no canto superior esquerdo representa a orientação dos diferentes dispositivos ópticos.

Utilizamos neste trabalho um arranjo óptico modificado em relação às experiências realizadas anteriormente<sup>34</sup>, no sentido de obter uma resposta linear da birrefringência dinâmica em campos cruzados. A detecção linear aumenta a sensibilidade e alarga de uma ordem de magnitude a faixa de frequência utilizável da montagem. Esta resposta linear é obtida inclinando o par polarizador-analisador (cruzados) de  $\pi/8$  em relação ao eixo do campo  $H_C$ , como pode ser visto no destaque da Figura 2.11. O campo transmitido por um meio birrefringente, cuja birrefringência é dada como a amplitude complexa  $\rho(H) = e^{-i\varphi}$ , inclinado de um ângulo  $\theta$  em relação aos polarizadores, é calculado utilizando o formalismo das matrizes de Jones:

$$\begin{aligned}
 E(\theta) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \rho \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\
 &= \frac{1}{2} \sin(2\theta)(\rho - 1)
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Deste modo a intensidade torna-se:

$$I(\theta) = E \cdot E^* = \frac{1}{4} \sin^2(2\theta)(e^{i\varphi} - 1)(e^{-i\varphi} - 1) = \frac{1}{2} \sin^2(2\theta)(1 - \cos(\varphi)); \tag{2.21}$$

$$I\left(\frac{\pi}{8} + \theta(t)\right) = \frac{1}{4}(1 - \sin(4\theta)(1 - \cos(\varphi))) \approx (1 - \cos(\varphi))\left(\frac{1}{4} - \theta(t)\right). \tag{2.22}$$

Na equação 2.22, a variável  $\theta$  foi redefinida para considerar modulações periódicas de  $\theta$  em relação a  $\pi/8$ . Deste modo esta equação é uma aproximação linear considerando uma pequena modulação de amplitude. Negligenciamos aqui o dicroísmo, como um efeito de segunda ordem em relação à birrefringência, considerando apenas a diferença de fase  $\varphi = 2\pi e\Delta n/\lambda_0$  como uma quantidade real.

## 4. Espectroscopia Mössbauer

### 4.1. Introdução – Princípios de Medida

Em 1957, um novo efeito de ressonância nuclear foi observado pelo cientista Rudolph L. Mössbauer e este efeito têm se transformado, hoje, em uma técnica espectroscópica perfeitamente estabelecida, chamada de espectroscopia Mössbauer. A técnica consiste na emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica, sendo, portanto uma espectroscopia “nuclear”, nesse sentido, similar à Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A espectroscopia Mössbauer fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada<sup>35</sup>. Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação gama sem recuo por um núcleo excitado e na absorção dessa

radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia quando o emissor ou o absorvedor estão incorporados a uma matriz sólida. A explicação mais elementar e demasiada simplista consiste em afirmar que o momento de recuo é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita, resultando uma energia de recuo desprezível<sup>36</sup>. Para compensar eventuais diferenças de energias ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação gama seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito Doppler.

A partir de um espectro Mössbauer pode-se obter os seguintes parâmetros<sup>37</sup>:

- **Fator-f e o Deslocamento Doppler de 2º ordem:** parâmetros relacionados com a dinâmica de vibração do reticulado cristalino;
- **Deslocamento Isomérico (Isomer-Shift):** parâmetro relacionado com o estado de oxidação ou valência dos átomos que compõe a amostra;
- **Desdobramento Quadrupolar:** parâmetro relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos;
- **Campo Hiperfino:** parâmetro relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância.

O esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer é bastante simples. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal. O fóton gama que é emitido pela fonte sofre uma modulação de energia por efeito Doppler dado por:

$$E(V) = E(0) \left( 1 + \frac{V}{c} \right), \quad (2.23)$$

onde  $V$  é a velocidade instantânea da fonte e  $c$  é a velocidade da luz. Quando esse fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. Quando o fóton não é absorvido, o fóton atravessa a amostra e atinge o detector. Quando ela é absorvida, o fóton é re-emitido não necessariamente na direção do detector. Assim quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do

que o observado quando a amostra não absorve os fótons. Essa geometria do espectrômetro é conhecida como geometria de transmissão e é o mais utilizado na obtenção dos espectros.

Um outro ponto importante a ser destacado a cerca da espectroscopia Mössbauer é o fato dela ser sensível a todas as flutuações da magnetização devidas à relaxação superparamagnética e ao contrário das medidas de magnetização, a espectroscopia Mössbauer é uma medida local: seu resultado é a superposição de efeitos locais e não de sua média. Um espectro Mössbauer contém bastantes informações e este método de caracterização foi amplamente utilizado para o estudo de pequenas partículas magnéticas, mais principalmente para investigar as propriedades de superfície<sup>38</sup>. Entretanto, as distribuições de tamanho conduzem em geral a distribuições de campo hiperfino que interferem com as distribuições de tempo de relaxação superparamagnética na análise do espectro experimental. A análise rigorosa dos espectros é, portanto um problema delicado.

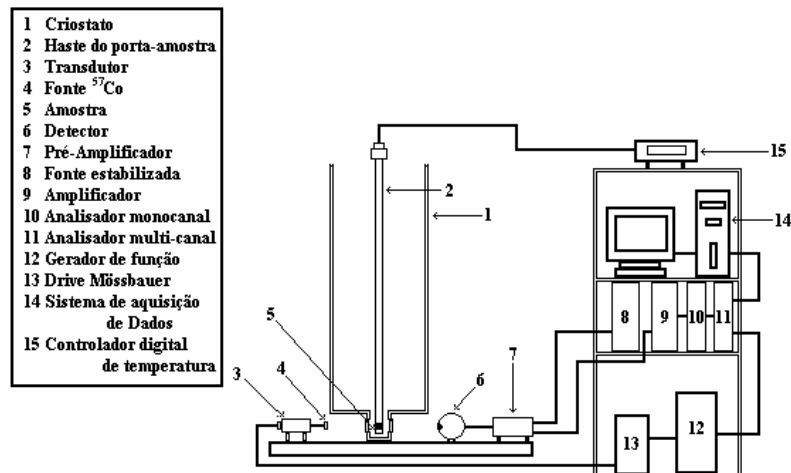
#### 4.2. Arranjos Experimentais

Os espectrômetros Mössbauer utilizados nesta tese se encontram no Laboratório de Materiais Magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). Estes se baseiam no uso de fontes radioativas de <sup>57</sup>Co (com atividades iniciais de 50 mCi). Estas fontes (inseridas em uma matriz de Ródio) são fixadas na ponta de um eixo ligado a um transdutor, que realiza movimentos oscilatórios na direção longitudinal. Este aparato é controlado por um dispositivo conhecido como “drive Mössbauer”, que estabelece a velocidade máxima de varredura, sincronizada por meio de um sinal oscilante<sup>39</sup>, definido como senoidal e triangular através de um gerador de função digital no caso das medidas efetuadas na presença e em ausência de campo magnético externo.

O sinal gerado pelo detector, do tipo contador proporcional a gás (KrCO<sub>2</sub> a 1 atm) é submetido a uma pré-amplificação antes de passar por um amplificador linear. O sinal de interesse, referente à energia de 14,4 keV, é selecionado por meio de um analisador monocanal, através do auxílio de um MCA (analisador multicanal) ou de um osciloscópio. O sinal resultante é então processado por um MCS (contador multicanal), separando-o em 512 canais distintos.

Por intermédio do gerador de função digital, estabelece-se sincronismo entre o MCS e o transdutor, de maneira que sejam relacionados somente com os canais medidos e o movimento do transdutor<sup>30</sup>, o processo de aquisição é realizado pelo microcomputador, conectado ao MCS através de um programa específico – dessa forma, as contagens obtidas são armazenadas em função do canal. Utiliza-se um espectro de calibração para a definição dos espectros obtidos em função da velocidade, referentes ao ferro metálico ( $Fe-\alpha$ ), medido à temperatura ambiente, cujos parâmetros Mössbauer são padronizados. O valor do campo hiperfino permite determinar a velocidade referente ao movimento do transdutor – que define a escala dos espectros obtidos – a partir do espectro de calibração.

Para as medidas realizadas a baixas temperaturas ( $T = 4,2\text{ K}$  – temperatura do Hélio líquido) sem campo aplicado, foram utilizadas variantes da geometria de transmissão apresentada na figura 2.12.



**Figura 2.12:** Geometria de Transmissão – Espectrômetro Mössbauer para medidas a campo zero.

Para as medidas com presença de um campo magnético e à baixa temperatura foi utilizado um criostato para Hélio líquido com capacidade de armazenamento de 41 litros da marca Cryogenic (figura 2.13), com o reservatório de nitrogênio com capacidade de armazenamento de 33 litros de modo resfriar toda a bobina supercondutora.

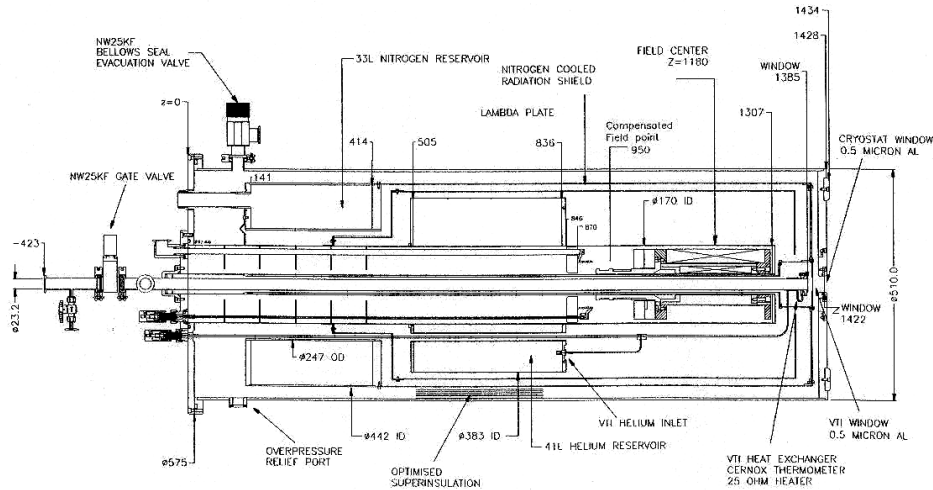


Figura 2.13: Seção transversal do criostato da bobina supercondutora.

O magneto é uma bobina supercondutora projetada para produzir campos magnéticos de até **14 Teslas (140 kGauss)**. O magneto é um solenóide fabricado em duas seções: uma interior de  $Nb_3Sn$  e outra exterior de  $NbTi$ . Existe um terceiro solenóide supercondutor logo acima das bobinas que cumpre a função de “zerar” o campo magnético na região radioativa, isto é necessário porque campos magnéticos alteram a estrutura hiperfina da fonte. É interessante ressaltar se atingido campo magnético aplicado para a medida, pode-se colocar a bobina em modo persistente, no qual a corrente elétrica fica confinada dentro do solenóide, mesmo retirando-se a corrente elétrica da fonte de corrente da bobina supercondutora, visto que, com isso conseguimos diminuir o consumo de Hélio líquido devido a não dissipação de calor nos terminais da bobina e de conseguirmos um campo magnético muito estável na região da bobina.

### 4.3. Efeitos de Relaxação

As noções gerais<sup>33</sup> que vamos descrever agora são essenciais para melhor compreensão das análises dos espectros experimentais. Não se pretende neste trabalho discutir exaustivamente os modelos existentes para determinar o tempo de relaxação, mas sim, expor brevemente o comportamento dos espectros Mössbauer em regime de flutuação lenta ou rápida.

É intuitivo que um campo magnético (externo ou hiperfino) só produz efeitos mensuráveis em espectroscopia Mössbauer se a separação de duas linhas adjacentes do espectro for maior que a largura natural: esta define o limite de resolução espectral dessa técnica. Esta condição pode ser escrita, por exemplo, como:

$$\nu_2 - \nu_1 = |g_e| \mu_n B > \Gamma_{nat} \quad 2.24$$

onde,  $g_e$  representa o fator giromagnético do elétron,  $\mu_n$  o magnéton de Bohr e  $\Gamma_{nat}$  é a largura natural da linha a meia altura.

A condição 2.25 implica que campos  $B$ , aqui equivalente á indução, que não satisfaçam a essa relação são pequenos demais para serem observados. Classicamente, podemos imaginar o momento magnético do núcleo  $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ , precessionando em torno de  $\vec{B}$  com frequência de Larmor  $\omega_L = \gamma B$ . Portanto, esta condição equivale a  $\hbar \nu = \frac{\hbar}{\tau_e}$  ou  $\omega_L \tau_e > 1$ , ou seja, o spin nuclear deve efetuar pelo menos uma precessão completa durante o tempo de vida do nível excitado para que o núcleo “perceba” a presença do campo. Neste sentido, pode-se afirmar que o período de Larmor,  $\tau_L = (\omega_L)^{-1}$ , é o tempo de medida para a estrutura hiperfina magnética.

O que ocorre se o campo hiperfino (seu valor ou sua direção ou ambos) variar no tempo? Estamos considerando flutuações aleatórias, caracterizadas por um tempo de relaxação  $\tau$ . Se  $\tau$  for maior que  $\tau_L$ , o núcleo “verá” um campo constante durante o tempo de medida, e a estrutura hiperfina será aquela de um campo estático. Se, ao contrário  $\tau \ll \tau_L$ , o campo visto pelo núcleo será a média temporal do campo flutuante. Diferentes situações físicas podem ocorrer, que precisam ser discutidas com bastante atenção:

#### 4.3.1. 1ª Situação: sistema paramagnético

Consideremos inicialmente um composto paramagnético, por exemplo,  $Fe^{3+}$ . Os números quânticos íon livre são  $L = 0$ ,  $S = 5/2$ , e os seus autoestados são  $|S, M_S\rangle$ . O

campo hiperfino pode ser escrito com  $B_{hf} = a \langle S_z \rangle$ . Para o íon livre,  $\langle S_z \rangle = M_S$  e  $B_{hf}$  pode ter os 6 valores  $\pm \frac{5}{2}a$ ,  $\pm \frac{3}{2}a$  e  $\pm \frac{1}{2}a$ . Na ausência de campo magnético aplicado, os 6 estados do íon são degenerados, e o  $B_{hf}$  médio é nulo, não havendo estrutura hiperfina magnética.

Apliquemos agora um campo  $B_{ext}$ . A degenerescência do íon é completamente quebrada, a população de cada nível é dada pela estatística de Boltzmann, e o núcleo vê um campo hiperfino médio não nulo, dado por:

$$B_{hf}(T) = a \langle S_z \rangle + B_{ext} = a \frac{\sum_n \langle S_z \rangle_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}} + B_{ext} \quad 2.25$$

Se o “*splitting*” de campo cristalino for muito pequeno, os níveis de energia são os do íon livre  $\varepsilon_n = g \mu_B M_S B_{ext}$  e  $B_{hf}(T)$  é dado pela função de Brillouin.

Podemos concluir da discussão acima que um sistema paramagnético não apresenta estrutura hiperfina magnética, exceto na presença de um campo externo que o magnetize. Essa conclusão só é válida, porém, se as flutuações do sistema entre seus diferentes estados forem mais rápidas que o tempo de medida, de tal forma que o campo visto pelo núcleo seja efetivamente uma média temporal. Os tempos característicos de íons paramagnéticos em cristais são os tempos de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) e spin-spin ( $T_2$ ). Na grande maioria dos casos, a condição  $T_1, T_2 \ll \tau_L$  é satisfeita e o que se observa é um “espectro paramagnético”, isto é, sem estrutura hiperfina magnética. Todavia, há um certo número de compostos magneticamente diluídos de  $Fe^{3+}$  que apresentam estrutura hiperfina magnética devido a relaxação lenta, sobre tudo a baixas temperaturas. Os espectros desse tipo são muitas vezes complexos e de análise teórica bastante trabalhosa.

#### 4.3.2. 2ª Situação: sistema ferromagnético

Consideremos agora sistemas magneticamente concentrados, em que as interações de troca conduzem ao surgimento de ordem magnética de longo alcance



abaixo de uma temperatura crítica  $T_C$ . Para uma discussão fenomenológica, pode-se utilizar a equação 2.27, com  $B_{ext} = 0$  e com os níveis de energia dados por:

$$\varepsilon_n = g\mu_B M_S B_{mol} \quad 2.26$$

onde  $B_{mol} = \lambda \overline{\langle S_z \rangle}$  representa a aproximação do campo molecular.

Assim temos que o campo hiperfino varia com a temperatura de forma análoga à magnetização espontânea, tendendo a zero para  $T \rightarrow T_C$ . A baixas temperaturas, é mais correto um tratamento em termos de ondas de spins. Como as frequências de ondas de spin são elevadas ( $\sim 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ ), a condição de relaxação rápida está sempre satisfeita.

#### 4.3.3. 3ª Situação: sistema superparamagnético

Existe, contudo, uma situação em que um material magneticamente ordenado pode produzir um espectro Mössbauer “paramagnético”. É o caso das nanopartículas magnéticas, onde podem haver flutuações na direção da magnetização, de tal forma que a média vetorial de  $B_{hf}$  se anula. Isto ocorre se a energia de anisotropia magnética (macroscópica) for suficientemente pequena para ser da ordem de  $k_B T$ . É o caso da relaxação superparamagnética.

É ainda importante ressaltar que os spins mudam de direção coletivamente, mantendo-se paralelos entre si graças à forte interação de troca. O tempo de relaxação é fortemente dependente da temperatura: ao se aquecer a amostra, o espectro pode passar de um sexteto hiperfino a uma linha única (dubleto quadrupolar) num intervalo de algumas dezenas de Kelvins.

A passagem do regime de flutuação lenta ( $\tau \gg \tau_L$ ) para o de flutuação rápida ( $\tau \ll \tau_L$ ) – isto é, de um sexteto hiperfino para um espectro de linha única – não é, evidente, descontínua. Existem vários modelos teóricos para descrever a deformação progressiva do espectro na região de transição. A figura 2.16 mostra os espectros calculados para diferentes valores de  $\tau$ , com  $B_{hf} = 55 \text{ T}$  (portanto  $\tau_L = 3,7 \times 10^{-9} \text{ s}$ ) e supondo que o campo está flutuando entre as duas orientações, positiva e negativa, numa dada direção fixa<sup>40</sup>.

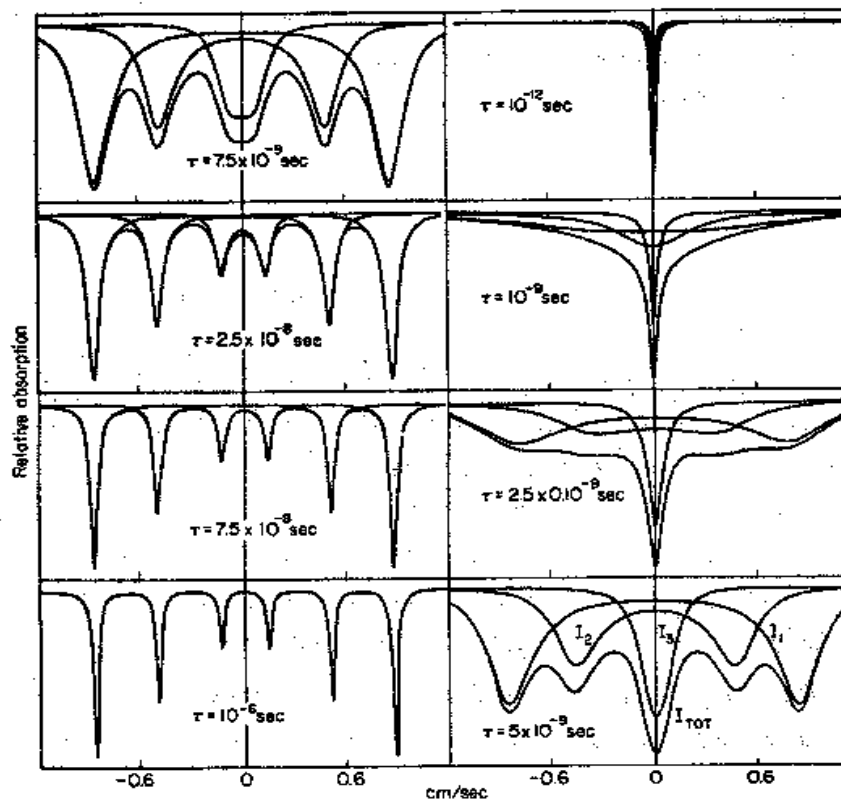


Figura 2.16 – Espectros Mössbauer simulados para diferentes tempos de relaxação<sup>36</sup>

## **5. Conclusão**

Abordamos neste capítulo várias técnicas experimentais utilizadas para investigar as propriedades dos nanocolóides magnéticos a base de ferrita de cobre objeto desse trabalho. Essas técnicas constituem ferramentas poderosas no estudo dos fenômenos já apresentados brevemente no capítulo 1. Nesse contexto, os três capítulos seguintes apresentam os resultados das medidas efetuadas.

As medidas de dependência térmica da magnetização em alto campo, assim como de campo coercivo, foram efetuadas utilizando-se uma montagem SQUID, no que diz respeito as medidas em soluções diluídas. Os experimentos correspondentes efetuados com o pó foram realizados numa montagem do tipo Foner. Os espectros Mössbauer foram medidos utilizando-se o pó obtido após a evaporação do líquido das amostras de líquido magnético. Enfim, as medidas de birrefringência magneto-induzida foram realizadas a partir de soluções diluídas dos ferrofluidos investigados. Todos esses métodos de investigação foram apresentados nesse capítulo de maneira detalhada. Eles vão permitir investigar em detalhes a estrutura magnética de nossas nanopartículas que reflete principalmente efeitos de tamanho finito e interface. A desordem magnética de interface é também investigada localmente a partir dos experimentos de espectroscopia Mössbauer. É também combinando as três técnicas experimentais descritas nesse capítulo que foi possível estudar os fenômenos de anisotropia magnética e ótica dos nanomateriais sintetizados.

## Referências

- <sup>1</sup> J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *Endeavour* **12**, 76 (1988).
- <sup>2</sup> J. C. Bacri, R. Perzynski, M. I. Shiliomis, G. I. Burde, *Phys. Rev. Lett.* **75** (11), 2128 (1995).
- <sup>3</sup> A. Halbreich, J. Roger, J.-N Ponds, M. F. da Silva, E. Hasmonay, M. Roudier, M. Boynard, C. Sestier, A. Amri, D. Geldweth, B. Fertil, J.-C. Bacri, D. Saborovic, in *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. (Eds) U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski, Plenum Press, New York (1997).
- <sup>4</sup> E. P. Wohlfarth, “*Ferromagnetic Materials*”. Vol 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982)
- <sup>5</sup> L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949); *C. R. Acad. Sci.* **228**, 664 (1949)
- <sup>6</sup> Yu. L. Raikher, M. I. Shiliomis, in *Relaxation phenomena in condensed matter*. Ed. W. Coffey. *Advances in Chemical Physical Series*, Vol. 87, 595 (1994)
- <sup>7</sup> J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, J. Servais, *J. Physique (France)* **48**, 1385 (1987).
- <sup>8</sup> M. I. Shiliomis, *Sov. Phys. Usp.* **112**, 153 (1974).
- <sup>9</sup> R. Rosensweig. “*Ferrohydrodynamics*”, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
- <sup>10</sup> *Magnetic Fluids and Applications – Handbook*, edited by B. Berkovsky.
- <sup>11</sup> É. du Trémolet de Lacheisserie, Dir., *Magnétisme – I Fondements*, Collection Grenoble Sciences, Grenoble, p.121 (1999).
- <sup>12</sup> R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science – Vol. I*. Clarendo Press, Oxford (1989).
- <sup>13</sup> F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, R. Perzynski, *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002)
- <sup>14</sup> F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois, R. Perzynski, *J. of Physics : Condensed Matter* (2003)
- <sup>15</sup> S. Foner, *Rev. Sci. Instr.* **30** 548 (1959).
- <sup>16</sup> M. H. Sousa, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química da Universidade de Brasília (1998).
- <sup>17</sup> W. G. Jenks, S. S. H. Sadeghi, J. P. Wilkson Jr. *J. Appl. Phys.* **30**, 293 (1997)
- <sup>18</sup> E. Hamonay, These, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998)
- <sup>19</sup> J.C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, D. Salin, *J. Physique Lettres* **46**, L119 (1985)
- <sup>20</sup> C. R. Alves, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília (2003)
- <sup>21</sup> J.C. Bacri, D. Gorse *J. Phys. France* **44** (1983) 985

- <sup>22</sup> V. Berejnov, J.C. Bacri, V. Cabuil, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, *Europhys. Lett.* **41**(1998) 507
- <sup>23</sup> C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J.N. Pons, M.F. Salis, R. Perzynski, J.C. Bacri, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031404
- <sup>24</sup> J. Ferré, G.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 513
- <sup>25</sup> E. Hasmonay, E. Dubois, J. C. Bacri, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V. I. Stepanov, *Eur. Phys. J. B*, **5** (1998) 859
- <sup>26</sup> M. I. Shliomis, *Sov. Phys. Usp.* 112, 153 (1974).
- <sup>27</sup> E. Dubois, *Tese de Doutorado*, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1997)
- <sup>28</sup> F. Chaput, J. P. Boilot, M. Canva, <sup>a</sup> Brun, R. Perzynski, D. Zins, *J. Non Cryst. Sol.* **160**, 177 (1993).
- <sup>29</sup> E. C. Sousa, *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília e Université Pierre et Marie Curie (2007).
- <sup>30</sup> H. Benoit, *Ann. Phys. Paris*, **12**, 6 (1951).
- <sup>31</sup> M.A. Martsenyuk, Yu.L. Raikher, M.I. Shliomis, *Sov. Phys. JETP* **38**, 413 (1974).
- <sup>32</sup> E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. C. Bacri, and R. Perzynski, *Eur. Phys. J. B* **21**, 19 (2001).
- <sup>33</sup> E. Blums, A. Cebers, M.M. Maiorov, *Magnetic Fluids*, Walter de Gruyter, Berlin, (1997).
- <sup>34</sup> Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Hasmonay, R. Perzynski, *J. Appl. Phys.* **96**, 5226 (2004).
- <sup>35</sup> Gunther K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, New York (1964).
- <sup>36</sup> H. R. Rechenberg, *Introdução à espectroscopia Mössbauer*, Notas de curso, Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1995).
- <sup>37</sup> V.G. Bhide, Tata McGraw, *Mössbauer Effect and its Applications*, -Hill Publishing Co. Ltd. (1973).
- <sup>38</sup> .L. Dormann, D. Fiorani (Eds) *Magnetic properties of fine particles*, North holland, Amsterdam, 1992; J.L. Dormann, E. Tronc, D. Fiorani, *Advances in Chemical Physics Series*, vol. **98** Wiley, New-York, 1997, Chap. 4 p. 283.
- <sup>39</sup> S. Jonen, “*Propriedades Magnéticas dos Compostos Intermetálicos Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14-x</sub>Al<sub>x</sub>*”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1996).

<sup>40</sup> H. H. Wickman e G. K. Wertheim, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, p. 582 (1968).

## CAPÍTULO 3

### COMPORTAMENTO MAGNÉTICO E EFEITOS DE CONFINAMENTO ESPACAL

1.	INTRODUÇÃO .....	82
2.	RELAXAÇÃO SUPERPARAMAGNÉTICA – CASO IDEAL .....	83
2.1.	Análise Energética .....	83
2.2.	Análise Dinâmica e Temperatura de Bloqueio.....	85
2.3.	Anisotropia Resultante – Leis de Escala .....	87
3.	PARAMAGNETISMO GIGANTE DE LANGEVIN E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS .....	88
3.1.	Análise Qualitativa.....	88
3.2.	Análise Quantitativa.....	89
3.2.1.	<i>Alto Campo – Magnetização de Saturação</i> .....	89
3.2.2.	<i>Baixo Campo – Susceptibilidade Magnética e Interação Dipolar Magnética</i> .....	90
3.2.3.	<i>Ajuste das Curvas Completas</i> .....	92
4.	DEPENDÊNCIA TÉRMICA DA MAGNETIZAÇÃO .....	93
4.1.	Excitações térmicas dos mágnons – Lei de Bloch .....	94
4.1.1.	<i>Sistema ferro/ferrimagnético</i> .....	94
4.1.2.	<i>Efeito do confinamento espacial em nanoescala</i> .....	96
4.2.	Nanopartículas isoladas – Magnetização de ferrofluidos diluídos .....	97
4.2.1.	<i>Lei de Bloch Efetiva</i> .....	99
4.2.2.	<i>Congelamento de Spins de Superfície</i> .....	100
4.3.	Nanopartículas em Sistema interativo – amostras em pó.....	103
5.	ANISOTROPIA DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS .....	105
5.1.	Temperatura de Bloqueio .....	105
5.2.	Campo de Irreversibilidade .....	107
5.3.	Dependência Térmica do Campo Coercivo .....	108
6.	CONCLUSÃO.....	112
	REFERÊNCIAS.....	114

## 1. Introdução

A crescente sofisticação dos dispositivos magnéticos e eletrônicos a base de ferritas tem sido possível devido, por um lado, ao progresso teórico e experimental na elaboração de estruturas na escala nanométrica, e por outro lado, graças ao estudo das propriedades magnéticas destes novos materiais. Um controle detalhado de propriedades como a barreira de anisotropia, o campo coercivo e a magnetização de saturação são de grande interesse para diferentes aplicações tecnológicas. O comportamento magnético de nanopartículas é particularmente importante na fabricação de memórias magnéticas de alta densidade, “chips” de multicamadas e mais recentemente em aplicações biológicas.

Fluidos Magnéticos (MF) suficientemente diluídos podem ser considerados um sistema de partículas isoladas, não interativas, se tornando assim bastante interessante para o estudo experimental das propriedades magnéticas intrínsecas de nanopartículas. Devido às dimensões coloidais destas partículas, suas propriedades magnéticas envolvem efeitos de tamanho e de superfície, já que a relação área volume aumenta fortemente com a redução do tamanho. Tais efeitos são evidenciados a baixas temperaturas, pois a energia de agitação térmica ( $k_B T$ ) varia de um fator de 60 entre as temperaturas de 300 K e 5 K. Esta variação permite investigar a energia de anisotropia, interna das partículas, que bloqueia os spins do núcleo monodomínio em uma direção privilegiada. Ainda, a aplicação de um campo magnético externo modulado, de energia  $\mu_0 \mu H$ , permite sondar o grau de orientação dos spins da partícula.

Este capítulo analisa o comportamento da magnetização de fluidos magnéticos a base de nanopartículas de ferrita de cobre a temperatura ambiente e em função da temperatura, para diferentes intensidades de energias térmica  $k_B T$ , de anisotropia  $E_a$  e magnética  $\mu_0 \mu H$ . Numa primeira parte introduzimos inicialmente a noção de anisotropia magnética, bem como o tipo de anisotropia resultante possível em nanopartículas magnéticas. Em seguida são apresentadas as experiências realizadas a temperatura ambiente, e a análise através do formalismo de Langevin (ver capítulo 2) das curvas obtidas. Em seguida analisamos a dependência em temperatura da magnetização de saturação das partículas em um fluido magnético e na forma de pó, utilizando-se medidas a campos altos que permite distinguir, dentro da estrutura magnética das nanopartículas, o núcleo monodomínio e os spins de superfície livres para flutuar a temperaturas mais altas. Mais particularmente, mostramos que um modelo que



considera um simples monodomínio magnético não é suficiente para explicar todas nossas observações experimentais. Uma porção importante de spins, localizados na superfície, contribui de modo essencial às propriedades magnéticas desses sistemas a base de partículas finas. Ainda medidas a baixas temperaturas foram efetuadas, e permitiram sondar a energia e o campo de anisotropia das partículas a partir de suas propriedades de remanência e coercividade.

## 2. Relaxação superparamagnética – Caso ideal

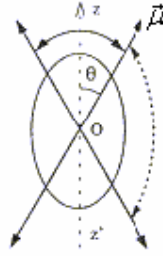
Para melhor compreensão do fenômeno de relaxação superparamagnética, primeiramente consideremos um sistema ideal constituído por uma nanopartícula isolada, considerada mododomínio magnético, com simetria uniaxial, perfeitamente bloqueada em uma matriz sólida não-magnética. A energia de anisotropia constitui uma barreira de energia que dificulta a rotação livre do momento magnético associado à partícula sob ação das flutuações térmicas ou de um campo externo aplicado. O processo que permite que o momento possa vencer essa barreira é termicamente ativado, o tempo de relaxação do sistema sendo dado por uma distribuição de Néel-Boltzmann<sup>1,2</sup>. Desta forma, podemos fazer uma análise do fenômeno de relaxação superparamagnética a partir de duas abordagens: uma análise energética e uma análise dinâmica do comportamento da energia de anisotropia em cada caso.

### 2.1. Análise energética

No caso simples de uma partícula uniaxial (figura 3.1) e em presença de um campo magnético  $H$  aplicado paralelamente a direção do eixo de fácil magnetização, a energia da partícula se escreve:

$$E = E_a \sin^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos \theta, \quad (3.1)$$

$\theta$  sendo o ângulo entre o momento magnético  $\vec{\mu}$  e o campo magnético aplicado (coincidente com a direção de fácil magnetização).



**Figura 3.1** – Representação esquemática das flutuações do momento magnético de uma partícula uniaxial com eixo de fácil magnetização paralelo a z'Oz.(relaxação superparamagnética).

A evolução de  $E(\theta)$  com  $H$  é representado na figura 3.2 e pode ser discutida introduzindo-se o campo de anisotropia, paralelo ao eixo de fácil magnetização e de módulo<sup>3</sup>:

$$H_a = \frac{2E_a}{\mu_0\mu} \quad (3.2)$$

- $H < H_a$ :  $E(\theta)$  apresenta dois mínimos em  $\theta = 0$  e em  $\theta = \pi$  assim como um máximo em  $\theta = \pi/2$ . A altura da barreira  $\Delta E$ , neste caso, é igual a  $E_a$ . Em ausência de campo aplicado as duas orientações  $\theta=0$  ou  $\pi$  são equivalentes.
- $H > H_a$ :  $E(\theta)$  apresenta dois mínimos em  $\theta = 0$  e em  $\theta = \pi$  e um máximo em  $\cos\theta = -H/H_a$ . Neste caso, a altura da barreira  $\Delta E$ , depende do sentido de rotação do momento. Quando a rotação ocorre de  $0$  para  $\pi$ ,

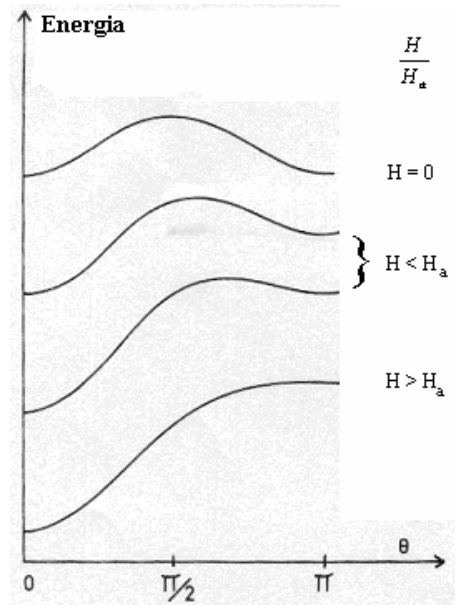
$$\Delta E^+ = E_a \left(1 + \frac{H}{H_a}\right)^2 \quad (3.3)$$

e quando esta ocorre de  $\pi$  para  $0$ ,

$$\Delta E^- = E_a \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2 \quad (3.4)$$

- $H = 0$ :  $E(\theta)$  apresenta um mínimo em  $\theta = 0$  e um máximo em  $\theta = \pi$ . A barreira não existe mais e só há um estado estável  $\theta = 0$ .<sup>4</sup>

Neste modelo simples que considera uma partícula única, o fenômeno de histerese que aparece para valores menores de campo aplicado na curva de magnetização é consequência da existência dos dois mínimos relativos separados pela barreira energética. A passagem dessa barreira, que é simétrica a campo zero, não é mais quando  $H < H_a$ . A histerese desaparece com a barreira quando  $H > H_a$ .



**Figura 3.2** – Dependência da energia total de uma partícula uniaxial em presença de um campo magnético externo em função do ângulo  $\theta$  entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização (direção do campo aplicado).

## 2.2. Análise dinâmica e temperatura de bloqueio

Em um sistema de dois níveis como este aqui descrito, o tempo necessário para passar de um mínimo de energia a outro se expressa em função das variáveis sem

dimensão  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$  e  $\sigma = \frac{E_a}{k_B T}$  e escreve-se<sup>5</sup>:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \left[ -\sigma \left( 1 + \left( \frac{\xi}{2\sigma} \right)^2 \right) \right] \cosh \xi, \quad (3.5)$$

onde  $\tau_0$  é da ordem de  $10^{-9}$  segundos, essa expressão sendo válida para  $H < H_a$  e  $\sigma \gg 1$ .

Se  $\sigma$  pode ser considerado pequeno, as flutuações térmicas são muito mais importantes que a altura da barreira energética e o sistema se torna superparamagnético. O comportamento magnético da partícula depende do tempo de relaxação  $\tau$  comparado com o tempo característico  $\tau_m$  da medida efetuada para investigar o sistema:

- Se  $\tau_m \gg \tau$ , o equilíbrio termodinâmico é atingido durante a medida e o estado observado é desordenado, caracterizando um comportamento superparamagnético.
- Se  $\tau_m \ll \tau$ , os momentos magnéticos não tem tempo de relaxar e o sistema apresenta o fenômeno de histerese.

Para pequenas amplitudes de campo magnético ( $\xi \ll 1 \ll \sigma$ ), o tempo de relaxação  $\tau$  é dado simplesmente por:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\sigma). \quad (3.6)$$

Define-se a temperatura de bloqueio de Néel como a temperatura onde  $\tau = \tau_m$  e acima da qual, as partículas aparecem superparamagnéticas:

$$\begin{aligned} \tau_m^{-1} &= \tau_0^{-1} \exp(-\sigma_N) \quad \text{ou} \\ \sigma_N &= \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Cada medida efetuada para caracterizar o comportamento magnético é associada a uma escala de tempo característica. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica apropriada para sondar as propriedades dinâmicas numa escala de tempo em torno de  $10^{-8}$ s. As técnicas de magnetometria permitem uma investigação dos fenômenos durante um tempo típico da ordem de 100 s.

### 2.3. Anisotropia resultante – Leis de escala

A anisotropia magnética de uma partícula magnética é a resultante das energias de anisotropia magneto-cristalina, de forma, e de superfície (ver Capítulo 1). No caso de uma forma de elipsóide de revolução, as anisotropias de forma e de superfície são uniaxiais e de mesma direção. Quando ainda deve-se levar em conta um termo de anisotropia magneto-cristalina cúbica, o cálculo da energia de anisotropia total se torna complicado. Entretanto, no caso de partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maguemita),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e  $\alpha\text{-Fe}$ <sup>4, 6</sup>, resultados mostram que assim que a partícula é considerada, mesmo que levemente, elíptica, a anisotropia de forma se torna comparável com a anisotropia magneto-cristalina. Ainda no caso dos dois óxidos, a anisotropia de superfície pode ser significativa mesmo para tamanhos da ordem de 20 nm<sup>7</sup>.

Uma questão importante é ainda conhecer a simetria da energia de anisotropia. Nesse sentido, investigações experimentais, utilizando a técnica de ressonância ferromagnética, efetuadas em fluidos magnéticos à base de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , indicam que a dinâmica do momento associado à partícula é sensível a um campo efetivo essencialmente criado pela superfície, que se manifesta por uma contribuição unidirecional ao campo de ressonância<sup>8</sup>. Portanto, parece razoável considerarmos neste trabalho que a anisotropia apresenta uma simetria uniaxial.

Enfim, parece-nos importante lembrar que vários autores na literatura constataam um aumento de energia de anisotropia com a diminuição do volume<sup>9</sup>, assim evidenciando uma contribuição preponderante da anisotropia de superfície. No sentido de levar em conta essa contribuição, foi proposto de avaliar o campo magnético interno equivalente  $H_a$ , que transmite a ação da anisotropia de superfície sobre o momento magnético da partícula, da seguinte maneira: A energia de anisotropia magnética da partícula é escrita como a soma de contribuições do material maciço (*bulk*) e de superfície<sup>10</sup>:

$$E_a = E_a^{bulk} + E_a^{superfície} . \quad (3.8)$$

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

$$E_a^{bulk} = \frac{\pi K_V d^3}{6} \text{ e } E_a^{superficie} = \pi K_S d^2 \quad (3.9)$$

Explicitando-se a equação (3.8) a partir de (3.9), é possível determinar uma anisotropia efetiva por unidade de volume caracterizada por uma constante efetiva  $K_{ef}^{9,11,12}$ :

$$K_{ef} = K_V + \frac{6}{d} K_S. \quad (3.10)$$

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

$$H_a^{ef} = \frac{2K_V}{m_S} + \frac{12K_S}{m_S d}. \quad (3.11)$$

O trabalho apresentado nesse capítulo objetiva por um lado, separar, com as análises em campo alto, as contribuições do núcleo magneticamente ordenado e da camada superficial e por outro lado, investigar, com as análises em campo menor, a energia de anisotropia das nanopartículas.

### 3. Paramagnetismo gigante de Langevin - Distribuição de tamanhos

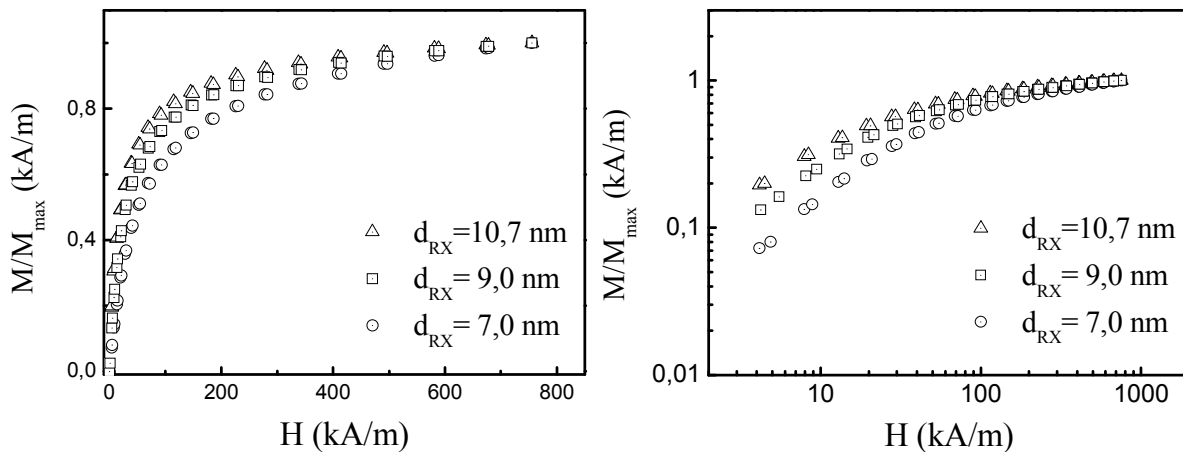
#### 3.1. Análise qualitativa

As curvas de magnetização à temperatura ambiente foram realizadas utilizando um magnetômetro do tipo FONER instalado no *Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées – LI2C* da Université Pierre et Marie Curie –Paris VI. Curvas típicas de magnetização obtida para os ferrofluidos de diâmetros diferentes estudados neste trabalho são apresentadas, normalizadas pelo seu valor máximo  $\frac{M}{M_{max}}$ , na Figura 3.3 e em função do campo magnético aplicado.

O valor da fração volumétrica  $\phi$  (ver capítulo 1, seção 3.4.2) de cada amostra foi escolhido de maneira a poder desprezar as interações interpartículas. Este último ponto

será particularmente verificado na seção 3.2.2 deste capítulo, através da determinação experimental do parâmetro de interação dipolar magnética. Neste caso, a distância média entre as partículas (superfície-superfície) é da ordem de cinco vezes o diâmetro da partícula, assim o fluido magnético pode ser considerado como um gás de partículas isoladas que contêm eventualmente alguns agregados<sup>13</sup>.

A análise qualitativa das curvas de magnetização mostra que em presença de um campo magnético externo, os nanocolóides magnéticos apresentam um comportamento paramagnético gigante já que  $M$  é igual a zero a campo nulo,  $M$  é função crescente do campo aplicado, apresenta um comportamento de saturação em campo alto e não apresenta histerese. Ainda  $M$  é proporcional à fração volumétrica em material magnético justifica a utilização de um modelo de partículas independentes. De fato, quando normalizadas pela fração em volume, as curvas obtidas para várias diluições colapsam numa curva só.



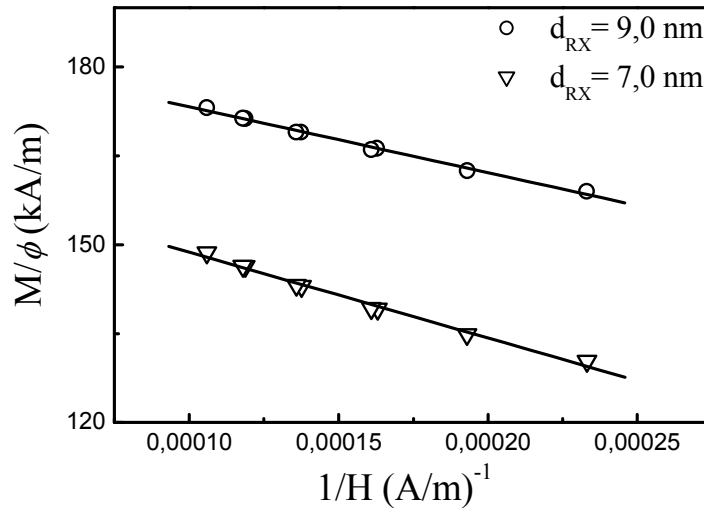
**Figura 3.3** – Curvas típicas de magnetização normalizadas por  $M_{\max}$  para fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobre objeto de estudo neste trabalho, representação linear e logarítmica.

### 3.2. Análise quantitativa

#### 3.2.1. Alto campo – Magnetização de saturação

Uma análise das curvas de magnetização, apresentada na Figura 3.3, utilizando o modelo de Langevin permite deduzir os parâmetros da distribuição em tamanhos das nanopartículas. A expressão da Equação (2.3) mostra que a magnetização da solução coloidal é função de três parâmetros  $m_s$ ,  $d$  e  $s_d$ . A magnetização de saturação  $m_s$  pode

ser obtida da análise em alto campo onde a magnetização é linear em função de  $1/H$  (ver equação 2.4, capítulo 2). Portanto,  $m_s$  pode ser extrapolado quando  $1/H$  tende a zero. A Figura 3.4 mostra o comportamento típico de saturação em campo alto de nossos nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobre. Utilizando a extrapolação em campo zero os valores de  $m_s$  encontrados são coletados na Tabela 3.2.

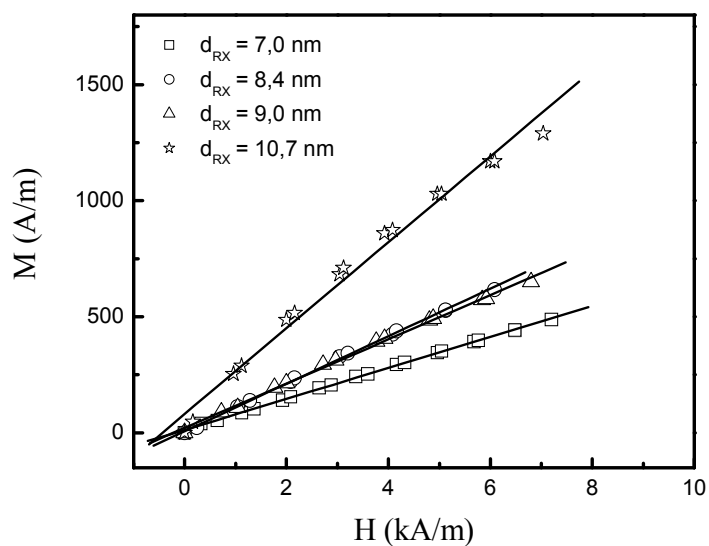


**Figura 3.4:** Aproximação em campo alto para duas amostras a base de ferrita de cobre, a linha contínua corresponde ao ajuste linear que permite, em campo zero, a extrapolação da magnetização de saturação.

### 3.2.2. Baixo campo – Susceptibilidade magnética e interação dipolar magnética

A figura 3.5 mostra as curvas típicas de susceptibilidade inicial obtidas na serie M35 de líquidos magnéticos a base nanopartículas de ferrita de cobre. A susceptibilidade magnética inicial encontrada permite determinar o parâmetro de interação dipolar magnética  $\gamma$ . Os valores de  $\gamma$  e de  $\gamma/\phi$  (parâmetro de agregação) obtidos para todas as amostras aqui estudadas constam da Tabela 3.1 e são sempre inferiores a 1 e 50 respectivamente. Nesse sentido, cada solução investigada pode ser considerada como um gás de partículas individuais. Podemos ainda, utilizando a Expressão (2.6) obter um valor médio em campo baixo do tamanho das partículas. Os valores de  $d_{BC}$  encontrados são também reunidos na Tabela 3.1 e correspondem ao tamanho médio das maiores nanopartículas da distribuição que se orientam em campos menores.





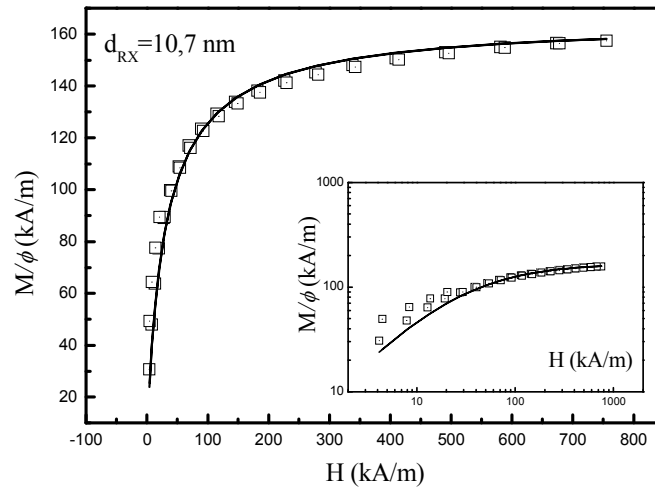
**Figura 3.5** – Susceptibilidade magnética inicial de fluidos magnéticos a base de partículas de ferrita de cobre (série M35) de diversos tamanhos.

Amostra	$d_{XR}$ (nm)	$\gamma$	$\gamma/\phi$	$d_{BC}$ (nm)
E11	3,5	0,014	0,8	6,5
E12	6,3	0,048	3,5	10,6
E21	7,5	0,050	3,8	10,9
E0	8,6	0,209	12	16,0
E2	9,3	0,256	14	16,9
E22	10,4	0,523	23	19,9
M35-11	7,0	0,144	5,70	12,3
M35-12	8,4	0,315	12,40	15,0
M35-21	9,0	0,293	15,73	15,6
M35-22	10,7	0,600	19,35	17,8

**Tabela 3.1** – Características magnéticas de nossas amostras a baixo campo.

### 3.2.3. Ajuste das curvas completas

A Figura 3.6 apresenta um exemplo típico de curvas de magnetização para amostras a base de ferrita de cobre. O traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando o modelo de Langevin; os parâmetros da distribuição de tamanhos obtidos do ajustes são apresentados na Tabela 3.2.



**Figura 3.6** – Curva de magnetização (representação linear) típica para amostras à base de nanopartículas de ferrita de cobre. O inserto corresponde à representação log-log. O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais.

A Tabela 3.2 reúne os valores de  $m_s$  encontrados pela análise em campo alto, os parâmetros  $d_0^{mag}$  e  $s_d$  obtidos pelo ajuste da curva completa com o modelo de Langevin, assim como o valor médio  $\langle d \rangle = d_0^{mag} \exp(-s_d^2/2)$ . A Tabela 3.2 ainda contém o diâmetro  $d_{RX}$ , que pode ser deduzido dos parâmetros da distribuição  $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5s_d^2)$ . Constatamos um bom acordo entre os dois tamanhos  $d_{RX}$  e  $d_{RX}^{calc}$ .

Ainda, observamos que a redução do tamanho é acompanhada de uma diminuição da magnetização de saturação (valor extrapolado em campo infinito), um resultado comum para as duas series de amostras provenientes de sínteses diferentes. De fato, a redução da magnetização de saturação a medida que o tamanho diminui é um fenômeno observado em muitas nanopartículas. Esse resultado é confirmado na seção seguinte em baixa temperatura. Entretanto, uma análise da magnetização de saturação

deve também levar outros fatores, que como a inversão catiônica nos sítios intersticiais dos nanocristais, podem conduzir a um valor maior. As análises dos resultados de espectroscopia Mössbauer<sup>14,15</sup> em baixas temperaturas que permite, aplicando um campo externo, determinar a distribuição catiônica nos sítios cristalinos, vem trazer alguns elementos de resposta no Capítulo 4.

Amostra	$d_{XR}$ (nm)	$d_0^{mag}$ (nm)	$\langle d \rangle$ (nm)	$s_d$	$m_s$ (kA/m)	$d_{RX}^{Calc}$ (nm)
E11	3,5	2,2	2,4	0,43	92	3,5
E12	6,3	5,1	5,4	0,35	105	6,9
E21	7,5	5,2	5,5	0,35	113	7,1
E0	8,6	5,8	6,2	0,38	128	8,3
E2	9,3	6,7	7,1	0,35	143	9,1
E22	10,4	7,9	8,2	0,31	172	10,0
M35-11	7,0	6,0	5,4	0,45	155	10,0
M35-12	8,4	6,4	5,8	0,45	170	10,6
M35-21	9,0	7,2	6,6	0,40	181	10,7
M35-22	10,7	8,4	7,8	0,39	165	12,3

**Tabela 3.2** – Propriedades magnéticas das amostras de fluidos magnéticos estudadas neste trabalho. Valores obtidos a campo máximo ou pela análise das curvas de magnetização com o ajuste da função de Langevin.

#### 4. Dependência térmica da magnetização

Esta seção objetiva investigar a desordem superficial de *spins* por medidas de magnetização efetuadas em várias temperaturas. Por um lado, experimentos de espalhamento de nêutrons realizados em ferrofluidos a base de maguemita estudaram a dinâmica de *spins* de superfície, mostrando como estes congelam num estado desordenado quando a temperatura diminui<sup>16</sup>. Por outro lado, resultados de magnetização em amostras similares sugerem que o comportamento do momento magnético é devido principalmente a transições entre estados de *spins* determinados pela competição entre as propriedades magnéticas do núcleo e da superfície da partícula<sup>17</sup>. Ainda, a dependência térmica da magnetização de saturação de nanopartículas é fortemente modificada pela existência de uma contribuição adicional<sup>18</sup>.

Por exemplo, partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apresentam um brusco aumento da magnetização para temperaturas tipicamente inferiores a 100 K, este efeito sendo mais destacado no caso de partículas menores<sup>14,15</sup>. Um comportamento similar foi também observado em nanopartículas<sup>19</sup> ferromagnéticas amorfas. Apesar de ter sido freqüentemente observado, essa contribuição adicional só foi investigada experimentalmente de forma sistemática muito recentemente<sup>20</sup>. Nesse sentido, os resultados apresentados nessa seção seguem a análise proposta na referência 20.

Por outro lado, bem abaixo da temperatura de Curie, a dependência térmica da magnetização de um sistema magneticamente ordenado (material maciço) não pode ser explicado pela teoria do campo molecular de Weiss<sup>21</sup>. Deve ser levada em conta a contribuição de ondas de spins e o resultado conduz à famosa lei de Bloch. Entretanto, no caso de nanopartículas, foi demonstrado que os efeitos de tamanho finito (confinamento espacial) induzem modificações em relação ao comportamento esperado de um ferromagnético.

Neste contexto, apresentamos aqui os resultados de medidas de magnetização efetuadas em várias temperaturas para as amostras à base de ferrita de cobre. Inicialmente, os principais resultados da teoria de ondas de spins em cristal maciço ferromagnético são brevemente expostos assim como as modificações induzidas pelo confinamento espacial do cristal. Em seguida, as medidas efetuadas são detalhadas. Após um congelamento a campo zero, a dependência térmica da magnetização de saturação é medida e as curvas são analisadas levando em conta efeitos de tamanho finito e desordem superficial.

#### **4.1. Excitações térmicas dos mágnons – Lei de Bloch**

##### ***4.1.1. Sistema ferro/ferrimagnético***

O mágnon se origina na quantização das ondas de spins, e de modo análogo ao fônon, que representa o *quantum* de vibração da rede, este é associado às oscilações das orientações relativas dos spins de uma rede<sup>20</sup>. A energia dos mágnons pode então ser quantizada e esta quantização dever ser entendida em termos de inversão de spins. O estado fundamental de um material ferromagnético possui todos os spins paralelos. O estado associado a uma onda de um spin corresponde às vibrações elementares de baixa

energia de um sistema de spins. Na realidade, utilizando-se a mecânica quântica, é possível obter a relação de dispersão dos mágnons, entretanto uma abordagem semiclássica também permite a derivação da relação de dispersão<sup>22</sup> no caso de um ferromagneto isotrópico:

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos ka), \quad (3.12)$$

onde  $J$  é a integral de troca,  $S$  o spin atômico e  $a$  o parâmetro de malha. Para vetores de onda muito pequenos, a relação é uma função quadrática de  $k$ ,  $\hbar\omega \approx Dk^2$ ,  $D$  sendo a constante de rigidez de troca dada por  $D = 2JSa^2$ . Em três dimensões, a densidade de estado é dada por  $g(k)dk \propto k^2dk$ , um resultado que conduz a  $g(\omega)d\omega \propto \omega^{1/2}d\omega$  em baixa temperatura onde somente pequenos  $k$  e pequenos  $\omega$  são importantes. As ondas de spins são quantizadas da mesma maneira que os fônons e o número de modos de mágnons excitados à temperatura  $T$ ,  $n_{mágnon}$ , é calculado integrando a densidade de estado de mágnon sobre todas as freqüências, levando em conta a distribuição de Bose-Einstein:

$$n_{mágnon} = \int_0^\infty \frac{g(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (3.13)$$

$k_B$  sendo a constante de Boltzmann. Já que cada modo de mágnon termicamente excitado reduz a magnetização total de  $S = 1$ , a magnetização de saturação a baixa temperatura é dada pela lei de Bloch:

$$m_s(T) = m_s(0) \left[ 1 - BT^{3/2} \right], \quad (3.14)$$

onde  $m_s(0)$  é a magnetização a  $T = 0$  e  $B$ , freqüentemente chamada constante de Bloch, depende das integrais de super troca entre vizinhos mais próximos<sup>23</sup>.

Geralmente, no caso de um ferromagneto não isotrópico, a relação de dispersão é dada por<sup>24</sup>:

$$\hbar\omega = Dk^2 + \Delta_k \quad (3.15)$$

onde  $\Delta_k$  é um “gap” induzido, por exemplo, pela existência de anisotropia cristalina e/ou de campos desmagnetizantes devido à forma do cristal. Dessa forma, obtém-se finalmente:

$$m_s(T) = m_s(0) \left[ 1 - BT^{3/2} \exp(-\Delta_k / k_B T) \right], \quad (3.16)$$

Expressão que se reduz a Lei de Bloch em  $T^{3/2}$  quando  $\Delta_k = 0$ .

#### 4.1.2. Efeito do confinamento espacial em nanoescala

Considerando agora uma nanopartícula magnética, o espectro de onda de spin é quantizado devido ao tamanho finito. Uma grosseira estimativa consiste em assumir uma partícula cúbica de aresta  $a_0$ , para o qual as energias de onda de spins são dadas por<sup>24</sup>:

$$E = Dk_n^2 = D \left( \frac{n\pi}{a_0} \right)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.17)$$

para um material isotrópico. Nesse caso, o espectro discreto resulta em um “gap” de tamanho finito da ordem de  $D\pi^2 / a_0^2$  no espectro de onda de spin. Se levarmos em conta este “gap”, uma descrição aproximada da dependência térmica da magnetização pode ser levada em conta pela equação (3.16). Esse cálculo efetuado no caso de uma partícula de ferro de tamanho em torno de 3 nm mostra que deve ser esperado um desvio importante da lei de Bloch<sup>24</sup>.

Cálculos muito mais detalhados das modificações do espectro de onda de spins pelo confinamento espacial foram efetuados no caso de pequenos “clusters” de ferro<sup>25,26</sup>. Os resultados mostraram que as variações da magnetização em função da temperatura podem ser ajustadas utilizando uma lei de potência, as vezes chamada lei de Bloch efetiva<sup>27</sup>:

$$m_s(T) = m_s(0) \left[ 1 - BT^\alpha \right], \quad (3.18)$$

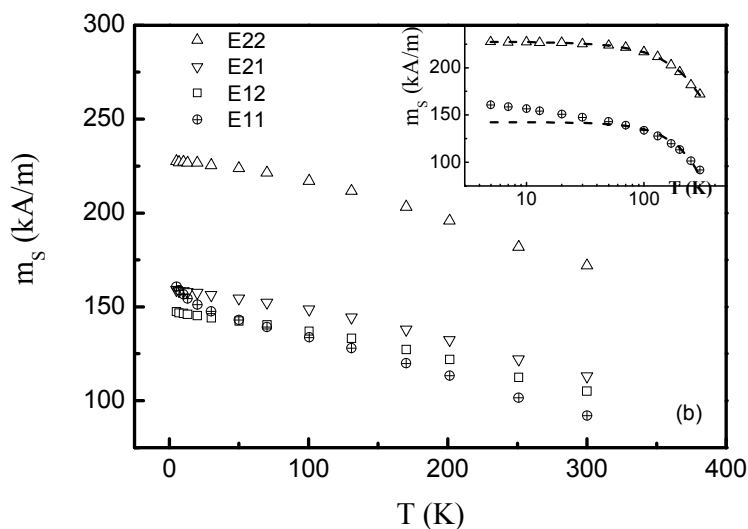
onde o expoente  $\alpha$  é dependente do tamanho e independente da estrutura; a constante  $B$  depende principalmente da estrutura detalhada da nanopartícula.

Resultados teóricos<sup>27</sup> indicam que no caso de nanopartículas de ferro de 2 nm, o expoente  $\alpha$  é aproximadamente 2,0 e cai para 1,5 quando o tamanho da partícula tende ao infinito. Ainda resultados experimentais baseados em medidas de magnetização a baixa temperatura realizadas com partículas de  $Fe_{1-x}C_x$  de 4,7 nm<sup>28</sup> mostraram um bom acordo com a equação (3.18) com valor de  $\alpha$  igual a 1,9. Enfim, investigações experimentais similares efetuadas em nanopartículas de ferrita de manganês apresentam um expoente tamanho dependente<sup>29</sup>.

#### 4.2. Nanopartículas isoladas – Magnetização de ferrofluidos diluídos

Neste trabalho, as medidas realizadas em líquidos magnéticos a base de nanopartículas de ferrita de cobre foram efetuadas utilizando um magnetômetro do tipo SQUID, instalado no Groupe de Physique des Solides GPS da Université Pierre et Marie Curie – Paris VI. Inicialmente, as amostras investigadas em regime diluído são resfriadas a campo zero desde a temperatura ambiente (procedimento ZFC). Esse processo de congelamento fixa os eixos de fácil magnetização das partículas orientados de modo aleatório se as interações interpartículas podem ser desprezadas.

Nesta seção a notação  $m_S$  corresponde ao valor experimental da magnetização  $M/\phi_p$  medida a campo máximo, que neste caso é igual a  $4 \times 10^3$  kA/m. A figura 3.7 apresenta, em escala linear, as variações de  $m_S$  em função da temperatura para as amostras da série E. Nesta figura vemos claramente dois comportamentos diferentes entre 5 e 300 K: observa-se um aumento acentuado de  $m_S$  a baixa temperatura, mais importante para as amostras de menor diâmetro. No gráfico inserido na figura 3.7 que mostra as mesmas variações em escala monolog, a linha pontilhada permite visualizar melhor as variações monótonas de  $m_S(T)$ . Utilizando essa extrapolação, o valor da magnetização de saturação a 0 K,  $m_S(0)$  pode ser deduzido e os valores obtidos são reunidos na Tabela 3.3.



**Figura 3.7** – Dependência com a temperatura da magnetização de saturação  $m_s(T)$ . No gráfico inserido temos a representação monolog de  $m_s(T)$ , para as amostras E22 e E11 evidenciando a saturação do núcleo magnético. Linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

Os valores de  $m_s(0)$  obtidos para as amostras de menores diâmetros são próximos ao valor tabelado para o material maciço<sup>30</sup> de 157 kA/m, entretanto para a amostra E22 ( $d_{XR} = 10,4$  nm) esse valor é superior. Este último resultado é provavelmente devido a uma inversão de cátions nos sítios intersticiais dos nanocristais que pode induzir um aumento do valor esperado para  $m_s(0)$ .<sup>15</sup> Verifica-se ainda uma diminuição da magnetização  $m_s(0)$  com o tamanho da partícula, isto é provavelmente o resultado do confinamento espacial. O tamanho finito do nanocristal provoca uma restrição (um corte) na densidade de ondas de spin podendo se propagar. De fato, as ondas com comprimento de onda maior que o tamanho da partícula não podem se propagar e quanto menor é o tamanho menor é a magnetização. Um argumento extraído da referencia 20 vem solidificar essa análise. No caso das nanopartículas de ferrita de manganês, as configurações eletrônicas do íon  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  são idênticas. Isso significa que uma eventual redistribuição catiônica não irá modificar a magnetização de saturação. Entretanto nessa mesma referência  $m_s$  varia entre 200 kA/m ( $d_{RX} = 3,3$  nm) e 515 kA/m ( $d_{RX} = 9,0$  nm), um resultado que deve ser atribuído ao efeito de confinamento espacial.



<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$m_S$ (0 K) (kA/m)	$\alpha$	$B$ ( $K^{1,5}$ )	$B^{bulk}$ ( $K^{1,5}$ )
E22	10,4	228	1,4	$4,8 \times 10^{-5}$	
E21	7,5	157	1,59	$5,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$
E12	6,3	144	1,44	$5,7 \times 10^{-5}$	
E11	3,5	148	2,01	-	-

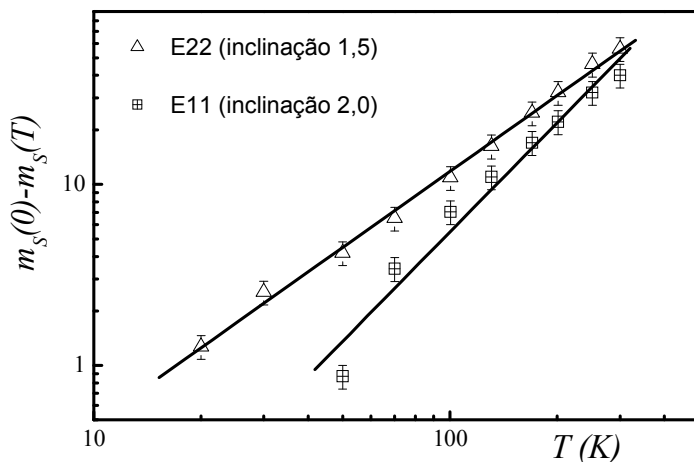
**Tabela 3.3** – Magnetização de saturação, expoente calculado e constante de Bloch calculada e deduzida para o *bulk* a partir da referência 30.

#### 4.2.1. Lei de Bloch efetiva

Mostramos anteriormente que o comportamento térmico da magnetização de sistemas magnéticos ordenados infinitos é devido às excitações coletivas de baixa energia, bem conhecidas como ondas de spins ou magnons. Esse efeito resulta numa diminuição da magnetização espontânea com o aumento da temperatura, que segue a lei de Bloch em  $T^{3/2}$  se o *gap* induzido na relação de dispersão de onda de spin é zero<sup>24</sup>. Mostramos também que o comportamento de pequenos conglomerados (*clusters*) de nanopartículas<sup>25,26</sup> diferem daquele de materiais maciços e a dependência da magnetização com a temperatura das nanopartículas pode ser bem descrita através da lei de potencia dada pela equação 3.18, onde o expoente  $\alpha$  é dependente do tamanho. Se esta lei de Bloch modificada pode ser aplicada, uma representação log-log da deflexão da magnetização  $m_S(0) - m_S(T)$  em função de  $T$  deve apresentar um comportamento linear para temperaturas superiores à temperatura de congelamento.

Neste sentido a Figura 3.8, apresenta a deflexão da magnetização em função da temperatura numa representação log-log e mostra, no caso das duas amostras, o mesmo comportamento linear. Entretanto, as inclinações das retas correspondentes são claramente diferentes, com uma inclinação maior no caso da nanopartícula de menor tamanho médio (amostra E11). A reta traçada corresponde ao melhor ajuste linear utilizando os valores de  $m_S(0)$  da Tabela 3.3, e permite determinar o valor do expoente  $\alpha$ . Como mencionado anteriormente, o confinamento em tamanho afeta fortemente o valor deste expoente principalmente para a amostra de menor tamanho médios onde

encontramos  $\alpha$  igual a 2,0. Para a amostra de maior tamanho médio, o valor de  $\alpha$  encontrado converge em torno do valor do material maciço ( $\alpha = 3/2$ ).



**Figura 3.8** – Representação log-log da deflexão magnética  $m_s(0) - m_s(T)$  para duas amostras E22 e E11. A linha contínua corresponde ao melhor ajuste e sua inclinação fornece o valor do expoente  $\alpha$ .

Ainda, a tabela 3.3 contém o valor de  $B$  obtido quando  $\alpha$  é aproximadamente igual a 1,5 e os compara com o valor de  $B$  deduzido para o material maciço a partir dos dados da referência 30 é igual a  $3,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1,5}$ . Os valores aqui encontrados são sistematicamente superiores ao valor do material maciço, um resultado provavelmente também associado com uma possível redistribuição de cátions (ver capítulo 4). Ainda, a variação observada da constante de Bloch  $B$  pode estar relacionada com a existência de uma contribuição de spins superficiais fracamente coordenados com o núcleo da partícula<sup>27,31,32</sup>. Na realidade, na interface a redução da coordenação entre os átomos implica que os spins de superfície são mais sensíveis às flutuações térmicas.

#### 4.2.2. Congelamento de spins de superfície

Analisamos a seguir o desvio da lei efetiva de Bloch observado sistematicamente a baixas temperaturas. De fato, para temperaturas menores de aproximadamente 70 K, um aumento da magnetização de saturação é claramente evidenciado na Figura 3.7. Como já mencionamos este tipo de aumento da magnetização de saturação a baixas temperaturas já foi observado para nanopartícula de ferrita e atribuído ao mau

alinhamento dos *spins* de superfície induzido pela quebra de simetria e das interações de troca no limite da partícula. Estes *spins* congelam-se progressivamente em uma estrutura desordenado a baixas temperaturas. Propomos aqui para nossas amostras, um termo aditivo  $\Delta m_s(T)$  no sentido de levar em conta essa contribuição:

$$m_s(T) = m_s(0) (1 - BT^\alpha) + \Delta m_s(T). \quad (3.19)$$

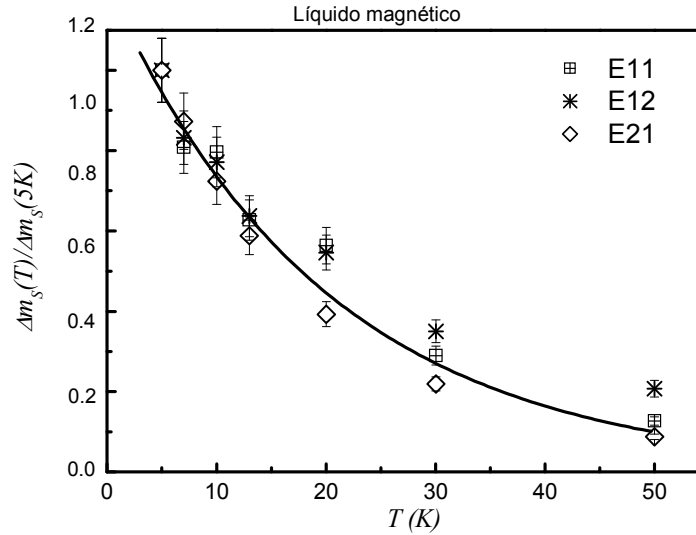
Este comportamento é o mesmo para todas as amostras e as representações colapsam em uma mesma curva, mostrando deste modo que o comportamento da contribuição de superfície não parece ser fortemente influenciado pela distribuição em tamanho das nossas amostras. Ainda, essa variação térmica da contribuição de superfície é bem descrita por um decaimento térmico exponencial da forma<sup>20</sup>:

$$\frac{\Delta m_s(T)}{m_s(0)} = A \exp\left(-\frac{T}{T_f}\right), \quad (3.20)$$

onde  $A$  e  $T_f$  são parâmetros ajustáveis com os resultados experimentais. Esta lei fenomenológica é similar a lei encontrada para o comportamento da largura da linha de ressonância paramagnética (EPR) no caso de material ideal do tipo “*canonical bulk spin glasses*”<sup>33</sup>, cujo alargamento pode ser atribuído a uma distribuição de campos locais internos ou a um amortecimento da taxa de relaxação dos spins ao se aproximar da temperatura de congelamento ( $T_f$ ).

Ainda, na figura 3.9 o traço continua representa o ajuste utilizando a Expressão (3.20). Podemos observar que independente do tamanho da nanopartícula a temperatura de congelamento, obtida do ajuste obtido é quase constante e seu valor médio é  $\langle T_{Freezing} \rangle = 20 \pm 5K$ . Ainda o parâmetro  $A$  é aqui dependente da amostra e seu valor é  $A = 1,3 \pm 0,1 A_{super}(5K)$ . O valor obtido para  $T_{Freezing}$  explica por que a contribuição de superfície desaparece para  $T \geq 70K$ , para uma temperatura da ordem de  $3T_{Freezing}$  ( $\approx 60K$ ), o tempo exponencial reduz-se a 5% do valor da magnetização que é o erro experimental associado à determinação do valor de  $m_s$ . Além disso, obtemos uma energia  $k_B T_{Freezing} = 2,5 \pm 0,7 \times 10^{-22} J$ , da mesma ordem de magnitude que a constante

de acoplamento de supertroca do material (por exemplo, em material maciço de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ <sup>34</sup>,  $|J_{AB}| = 3 \times 10^{-22}$  J).



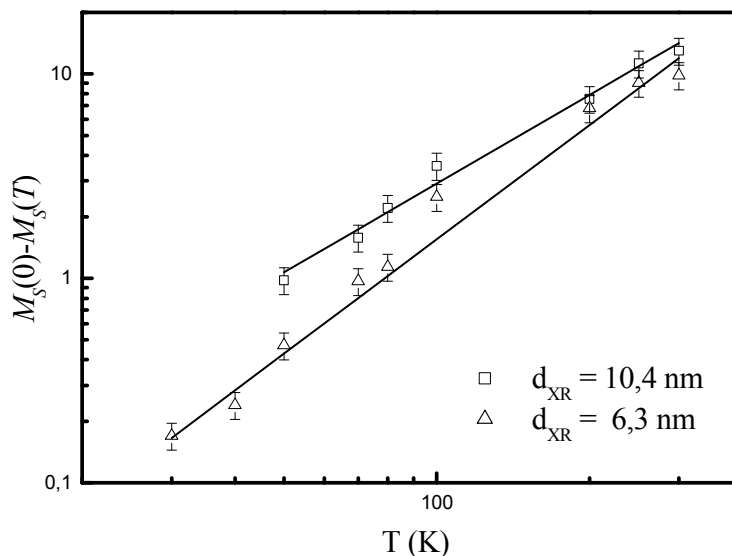
**Figura 3.9** – Variação de  $\Delta m_s(T)/\Delta m_s(5K)$  em função  $T$ . A linha contínua corresponde ao ajuste usando a equação (3.20).

Este tipo de aumento inesperado da magnetização a baixas temperaturas já foi observado e atribuído a uma superfície de *spins* desalinhados devido à quebra das interações de troca na interface. Estes *spins* estão necessariamente mais livres para flutuar a altas temperaturas do que aqueles que se encontram no núcleo ordenado da nanopartícula e se congelam progressivamente em uma estrutura desordenada<sup>16;35;36</sup>. Ainda, este congelamento progressivo da superfície desordenada foi observado para o caso de nanopartículas de maguemita utilizando diversas técnicas dinâmicas, como medidas de suscetibilidade AC<sup>37</sup>, espalhamento de nêutrons<sup>16</sup>, e tem sido atribuído às flutuações dos spins de superfície que se tornam congelado a baixo campo e sem campo, em uma estrutura do tipo vidro de spin. O comportamento térmico da contribuição de superfície para as amostras investigadas aqui pode ser relacionada à correspondente transição em alto campo. A energia  $k_B T_{Freezing}$  é então intrinsecamente relacionada às interações de supertroca que fixam o spin na camada desordenada congelada.

### 4.3. Nanopartículas em sistema interativo – amostras em pó

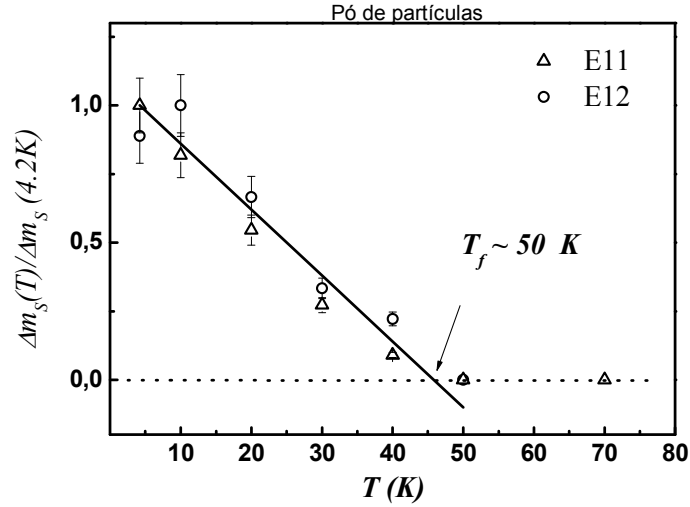
Nesta seção foram estudadas as variações típicas de  $m_S$  em função da temperatura para o pó obtido após evaporação do líquido carreador. Similarmente aos resultados para os ferrofluidos diluídos, verificamos um aumento da magnetização em baixas temperaturas que é analisado similarmente ao caso dos nanocolóides.

A Figura 3.10, apresenta a deflexão da magnetização em função da temperatura numa representação log-log e mostra, no caso das duas amostras, o mesmo comportamento linear. Entretanto, as inclinações das retas correspondentes são claramente diferentes, com uma inclinação maior no caso da nanopartícula de menor tamanho médio ( $d_{RX} = 3,5 \text{ nm}$ ). A reta traçada corresponde ao melhor ajuste linear utilizando os valores de  $m_S(0)$ , e permite determinar o valor do expoente  $\alpha$ . De modo semelhante a análise feita para as medidas realizadas para os nanocolóides, encontramos que  $\alpha$  tende a 2 para as amostras de menor tamanho médio. Novamente, para a amostra de maior tamanho médio, o valor de  $\alpha$  encontrado converge em torno do valor do material maciço ( $\alpha = 3/2$ ).



**Figura 3.10** – Representação log-log da deflexão magnética  $m_S(0) - m_S(T)$  para nossas amostras. A linha contínua corresponde ao melhor ajuste e sua inclinação fornece o valor do expoente  $\alpha$ .

Analisamos a seguir o desvio da lei efetiva de Bloch observado sistematicamente a baixas temperaturas. A figura 3.11 apresenta a variação térmica do termo aditivo  $\Delta m_s(T) = m_s(T) - m_s(0)$ , normalizado pelo seu valor a 4,2 K, associado à contribuição dos spins desalinhados que se congelam em uma fase desordenada. Podemos ver que este comportamento é significativo para temperaturas abaixo de  $T \approx 50\text{K}$  e é o mesmo para as duas amostras de menor diâmetro.



**Figura 3.11:** Dependência térmica do termo  $\Delta m_s(T)$  normalizado para as amostras E11 e E12.

Neste caso, a contribuição suplementar para magnetização associada aos spins de superfície não pode ser ajustada com a expressão exponencial (3.20); de fato este termo é bem descrito por uma relação linear  $\Delta m_s(T)/\Delta m_s(4.2\text{K}) \sim 1 - T/T_f$ , com  $T_f = 45 \pm 3\text{K}$ , independente do tamanho da partícula. Esta relação linear pode ser obtida a partir da equação 3.20 considerando  $T_f \gg T$  e fazendo a expansão da exponencial. Cabe destacar que o valor de  $T_f$  para as amostras na forma de pó é, aproximadamente, o dobro do valor encontrado para a mesma série de nanopartículas em um sistema não-interativo (líquido magnético – seção 4.2.2). Este resultado pode ser entendido considerando a existência das interações dipolares magnéticas que favorecem o congelamento dos spins de superfície levando a um aumento da temperatura de congelamento. Um argumento análogo foi utilizado na referência 38, no caso de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , para o aumento da temperatura de bloqueio em curvas de

susceptibilidade em função da passagem de um sistema de partículas independentes para um sistema de partículas interativas. Neste caso, com o aumento das interações dipolares uma transição do regime superparamagnético para um estado “coletivo” ocorre e este mostra características típicas de um comportamento do tipo vidro de spin.

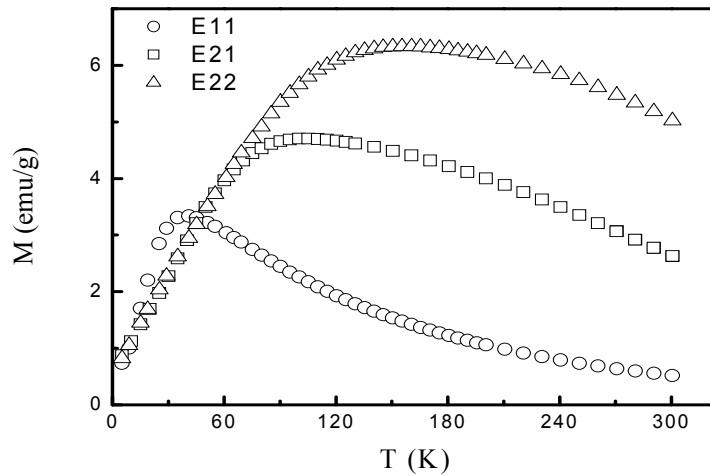
## 5. Anisotropia das nanopartículas de ferritas

Apresentamos nesta seção, resultados do estudo de propriedades magnéticas a baixas temperaturas, que permitem à caracterização da barreira de anisotropia e da manifestação dos efeitos de interface e de tamanho finito na origem desta barreira para o caso das nanopartículas investigadas neste trabalho.

### 5.1. Temperatura de bloqueio

Quando o sistema é resfriado sem campo (*Zero Field Cooling -ZFC*), não existe orientação preferencial dos momentos magnéticos associados às partículas. Se um campo magnético de pequeno valor, insuficiente para vencer a barreira de anisotropia ( $H \ll H_a$ ) é aplicado após o resfriamento, os momentos continuam orientados em direções aleatórias, conseqüentemente a magnetização é pequena. Entretanto, um pequeno aumento da temperatura permite que os momentos associados às partículas de menor tamanho, ou seja, com tempos de relaxação de Néel  $\tau_N$  mais curtos, comecem a se desbloquear graças às flutuações térmicas, tendendo então a se alinhar de maneira paralela ao campo aplicado. Com o aumento cada vez maior da temperatura, os momentos magnéticos das partículas de maiores diâmetros também tendem a se alinhar com o campo aplicado. Este processo se traduz por um aumento da magnetização à baixa temperatura. Por outro lado, a partir de uma dada temperatura, tamanho dependente, a agitação térmica induz flutuações do momento e provoca uma diminuição da magnetização do ferrofluido, tendendo a zero para altas temperaturas. A presença de um máximo neste tipo de curva é relacionada com a temperatura de bloqueio de Néel  $T_B$ , associada à evolução de um comportamento de partícula bloqueada para um comportamento superparamagnético. Entretanto, em nossos sistemas, a distribuição das energias de anisotropia associadas a polidispersão em tamanho das partículas resulta em uma distribuição de temperaturas de bloqueio.

A figura 3.12 apresenta a variação térmica da magnetização ZFC típica para os fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobre. Essas curvas foram obtidas após resfriamento a campo zero e em seguida, aplicação de um campo pequeno da ordem de 8 kA/m. Ainda a Figura 3.12 mostra a evolução da temperatura de bloqueio para três amostras de diferente tamanho médio e como esperado,  $T_B$  aumenta com o tamanho. A partir da determinação desta temperatura, é possível calcular a energia de anisotropia utilizando a equação  $\sigma_N = E_a / k_B T_B$  com  $\sigma_N \sim 25$  (magnetometria)<sup>39</sup>.



**Figura 3.12:** Curva ZFC para três amostras de ferrita de cobre obtidas sob a aplicação de um campo externo de 8 kA/m.

A tabela 3.4 apresenta os valores encontrados de  $T_B$ , assim como de energia de anisotropia  $E_a$ , e das constantes de anisotropia  $K_{ef}$  e  $K_S$  calculadas utilizando o tamanho cristalino (vide equação 3.10) e a constante do material maciço igual a  $2,06 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup>.

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$T_B$ (K)	$E_a$ ( $\times 10^{-20}$ J)	$K_{ef}$ ( $\times 10^4$ J/m <sup>3</sup> )	$K_S$ ( $\times 10^5$ J/m <sup>2</sup> )
<i>E11</i>	3,5	41,0	1,41	6,32	3,68
<i>E21</i>	7,5	105,2	3,80	1,72	2,15
<i>E0</i>	8,6	140,3	5,15	1,56	2,23
<i>E2</i>	9,3	155,4	5,53	1,31	2,04
<i>E22</i>	10,4	160,4	5,88	1,00	1,73

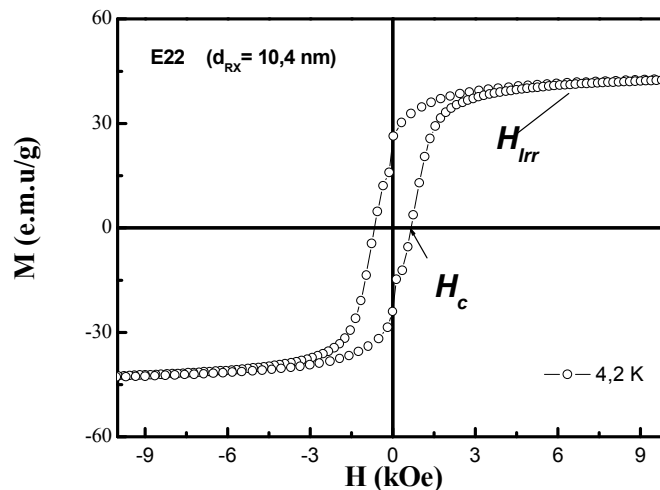
**Tabela 3.4:** Característica das amostras de ferrita de cobre deduzidas das curvas de ZFC.



Uma análise rápida da tabela mostra que à medida que o diâmetro médio das partículas diminui os valores da constante  $K_V$  aumentam, indicando a existência de uma contribuição superficial. Entretanto, a dependência dos valores obtidos para  $E_a$  e  $K$  em relação ao tamanho das nanopartículas não são conclusivos devido, por um lado a efeitos associados à polidispersão em tamanho que induzem uma dispersão de tempos de relaxação, e consequentemente de temperatura de bloqueio. Por outro lado há efeitos relacionados às interações dipolares interpartículas, uma vez que as amostras analisadas estão sob a forma de pó, o que pode provocar um aumento da temperatura<sup>38</sup>  $T_B$ .

## 5.2. Campo de irreversibilidade

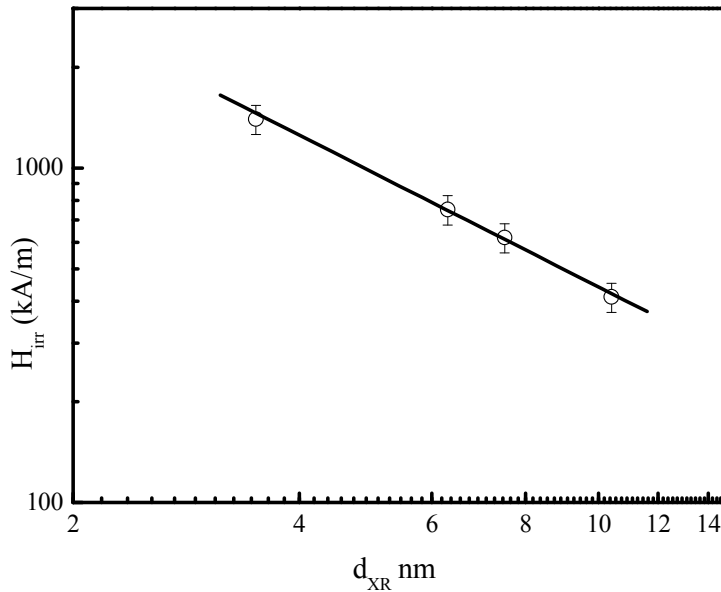
A análise em baixo campo, a partir dos ciclos de histerese, permite avaliar a energia de anisotropia. Após resfriar as amostras da temperatura ambiente até 5 K, na ausência de campo magnético externo *ZFC* – (*Zero Field Cooling*), ciclos de histerese foram em seguida obtidos usando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com campo máximo igual a 7.200 kA/m.



**Figura 3.13:** Ciclo de histerese a 5 K para nanopartícula de ferrita de cobre, típico para todas as amostras estudadas.

A Figura 3.13 apresenta um ciclo de histerese típico, obtido para uma amostra na forma de pó à base de ferrita de cobre. A partir dos ciclos foram determinados os valores do campo de irreversibilidade  $H_{irr}$ , acima do qual o ciclo de histerese é

reversível. Os valores de  $H_{irr}$  obtidos para cada uma das amostras da serie E, na temperatura de 5 K, são apresentados em função do diâmetro das partículas em escala bi-log na Figura 3.14. Ainda, utilizando-se uma lei de potência, as variações de  $H_{irr}$  são ajustadas e fornecem uma declividade igual a  $-1$ , indicando que  $H_{irr}$  é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Este resultado revela, sem ambigüidade, a presença de fenômenos de superfície. De fato o campo de irreversibilidade se compara com o campo interno efetivo  $H_{ef} = 2E_a / \mu_0 \mu$ , que mantém o momento magnético alinhado com o eixo de fácil magnetização do material<sup>40</sup>. Nesse caso, a equação 3.11 mostra que quando a contribuição superficial é bem maior que o termo de origem magneto-cristalino, o campo de anisotropia somente pode ser proporcional a  $d^{-1}$ .



**Figura 3.14** – Dependência do campo de irreversibilidade  $H_{irr}$  (5 K) com o diâmetro das nanopartículas. A linha sólida representa o melhor ajuste encontrado ( $\alpha = -1$ )

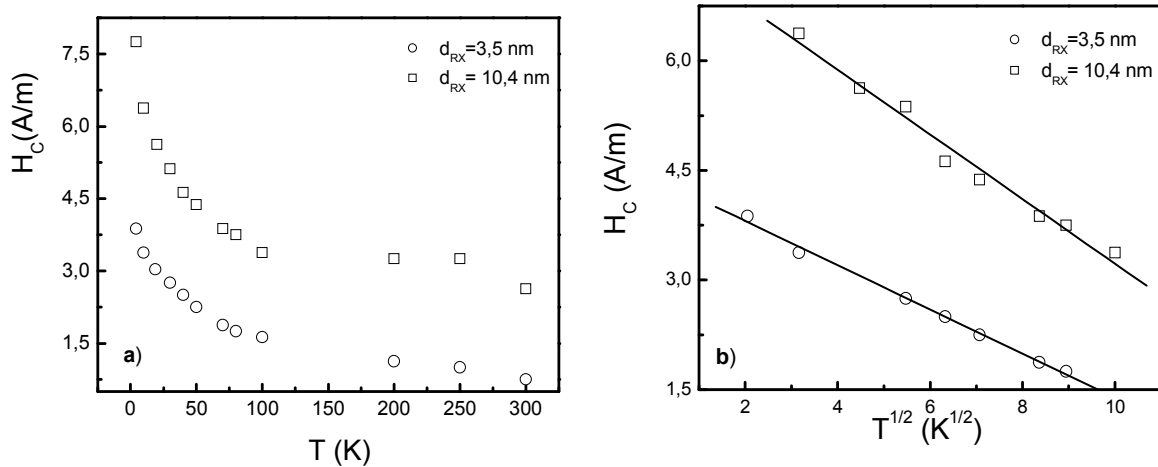
### 5.3. Dependência térmica do campo coercivo

Para investigar quantitativamente a anisotropia dessas nanopartículas magnéticas que apresenta uma intensa contribuição superficial, foi estudada a variação do campo coercivo  $H_c$  em função da temperatura. A Figura 3.13 apresenta o ciclo de histerese obtido (4,2 K) para a amostra E22 e indica a posição de  $H_c$ .

Considerando um conjunto de partículas monodomínios com anisotropia uniaxial e volume  $V$ , a dependência térmica do campo coercivo é bem descrita pela seguinte relação<sup>41,42</sup>:

$$H_C = H_{C0} \left[ 1 - \left( \frac{25k_B T}{E_a} \right)^{1/2} \right] \quad (3.21)$$

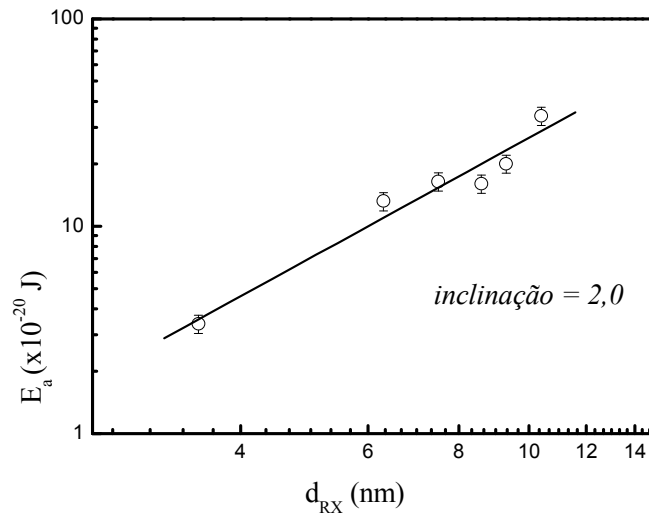
onde  $H_{C0}$  é o campo coercivo extrapolado para  $T$  igual a zero. A equação 3.21 pode ser usada para determinar o valor de  $E_a$  a partir da inclinação da curva  $H_C$  versus  $T^{1/2}$ . A Figura 3.15a mostra a dependência térmica da coercividade para duas amostras de pó de partículas magnéticas. Os dois conjuntos de nanopartículas apresentam um comportamento semelhante, linear com  $T^{1/2}$ , em bom acordo com a equação 3.21. Observa-se, como era esperado<sup>30</sup>, que o valor do campo coercivo é maior para a partícula de maior tamanho médio. A figura 3.15b apresenta os valores de  $H_C$  em função de  $T^{1/2}$  ajustados pela equação 3.21.



**Figura 3.15** – (a) Dependência térmica típica do campo coercivo para as amostras na forma de pó. (b) Variação do Campo coercivo em função de  $T^{1/2}$ , a linha contínua representa o melhor ajuste com a expressão 3.21.

Os valores de  $E_a$  deduzidos da variação térmica do campo coercivo são representados na figura 3.16 em função do tamanho médio das partículas para as amostras da série E. Os resultados evidenciam uma clara variação de  $E_a$  em lei de

potência, em  $d_{RX}^2$ , indicando, que a anisotropia magnética nestas nanopartículas tem sua origem na superfície das mesmas. Os capítulos 4 e 5 dessa tese, relativos às medidas de espectroscopia Mössbauer e birrefringência magneto-ótica, apresentam outras determinações experimentais da energia de anisotropia e permitem uma discussão mais detalhada. Entretanto, algumas observações parecem já importantes. O valor da energia de anisotropia é tipicamente de uma a duas ordens de grandeza maior quando comparado com o valor determinado por temperatura de bloqueio e o valor da energia de anisotropia magneto-cristalina. Portanto é a contribuição superficial que governa o comportamento dinâmico das nanopartículas estudadas (ver equações 3.8 e 3.9). Utilizando o diâmetro cristalino, a densidade superficial de anisotropia  $K_S$  vale  $9,0 \times 10^{-4} \pm 0,2 \text{ J/m}^2$ , entre uma e duas ordens de grandeza maior que a constante deduzida das temperaturas de bloqueio (ver Tabela 3.4). Por uma lado, esse valor pode ser associado a uma efeito individual de cada partícula. Nesse caso, se considerarmos uma fuga de esfericidade de 10 % ( $e = 0,4$ ) a constante  $K_{SR}$  apresenta um valor muito alto, fora do intervalo especificado por Néel<sup>43</sup>.



**Figura 3.16:** Variação da energia de anisotropia calculada a partir do  $H_C$  em função de  $d_{RX}$ .

Esse valor de energia de anisotropia, deduzido das medidas de campo coercivo, pode refletir o efeito das interações dipolares magnéticas. De fato, se as partículas são suficientemente próximas umas das outras, interações de troca entre *spins* localizados em superfícies vizinhas podem existir. Neste caso, a estrutura atômica da superfície e da

interface é um fator determinante. Esse envolvimento da superfície da partícula ocorrendo a baixas temperaturas, nas interações dipolares, através das interações de troca inter-partículas (na realidade, super-troca via os grupos hidroxos da superfície) já foi sugerido em vários tipos de partículas<sup>44, 45</sup>. Nesse contexto, as medidas de birrefringência magneto-ótica, realizadas em soluções coloidais diluídas onde efeitos de interação inter-partículas são desprezíveis e apresentadas no Capítulo 5, devem fornecer alguns elementos de resposta.

## 6. Conclusão

Os resultados das medidas estáticas de magnetização à temperatura ambiente, mostram que o comportamento magnético dos nanocolóides magnéticos é bem descrito utilizando uma configuração monodomínio e o modelo de Langevin permite ter acesso aos parâmetros da distribuição de tamanhos.

Em baixas temperaturas, as medidas de magnetização mostram que o comportamento termodinâmico das nanopartículas investigadas ressalta combinação de efeitos de tamanho finito e interface (superfície). No caso das partículas de menor tamanho médio, a dependência térmica da magnetização é modificada em relação à lei de Bloch em  $T^{3/2}$ . Um expoente efetivo, em torno de 2, é encontrado no lugar do valor esperado igual a 1,5. Para as partículas de maior tamanho médio, o comportamento é similar a um ferromagneto infinito. Em temperaturas menores que 70 -100 K, uma contribuição adicional é observada e associada aos *spins* de superfície, mal alinhados com os *spins* do núcleo, que congelam em uma estrutura desordenada (tipo vidro de *spin*). No caso de nanopartículas não interativas - ferrofluido diluído, abaixo de 70 K, essa contribuição apresenta uma variação exponencial em função da temperatura, proporcional a  $\exp(-T/T_{Freezing})$ , com  $\langle T_{Freezing} \rangle = 20 \pm 5 K$  e onde a energia  $k_B T_{Freezing} \approx 3 \times 10^{-22} J$  é da mesma ordem de grandeza que a constante de supertroca do material associado. Entretanto, para as amostras na forma de pó esta contribuição adicional a magnetização é bem descrita por uma relação linear, com  $T_f = 45 \pm 3 K$ . Esse resultado pode ser devido à existência das interações dipolares magnéticas que favorecem o congelamento dos spins de superfície levando a um aumento da temperatura de congelamento.

As propriedades de histerese em baixo campo através das medidas de campo irreversível e campo coercivo permitem analisar a energia de anisotropia. Determinamos para cada amostra investigada tanto a energia quanto o campo de anisotropia das nanopartículas. O comportamento do campo de anisotropia e da energia correspondente é governado por leis de potência, em função do tamanho das nanopartículas. O comportamento observado, com uma dependência do campo de anisotropia em  $1/d$  e da energia em  $d^2$  permite concluir que a anisotropia magnética é de origem puramente superficial. Entretanto, o valor da energia de anisotropia é tipicamente de uma a duas ordens de grandeza maior quando comparado com o valor

determinado por temperatura de bloqueio e o valor da energia de anisotropia magneto-cristalina. Esse resultado pode refletir o efeito das interações dipolares magnéticas no qual a estrutura atômica da superfície e da interface é um fator determinante.

## Referências

- <sup>1</sup> L. Néel, *Ann. Géophys.* **5**, 99 (1949)
- <sup>2</sup> W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, D. Mailly, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1791.
- <sup>3</sup> Magnétisme, *Sous la Direction d'Eienne du Trémolet de Lacheisserie*, Collection Grenoble Sciences, vol. 1 (1999)
- <sup>4</sup> J. L. Dormann, *Revue Phys. Appl.*, **16**, 275 (1981).
- <sup>5</sup> J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *J. Mag. Mat.*, **71**, 246 (1988)
- <sup>6</sup> Philippe Prené, *Particules d'Oxyde de Fer Spinelle Physico-Chimie des Dispersions et Comportement Magnétique*, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1995).
- <sup>7</sup> R. Sappey, *Etude de la Dynamique de Nanoparticules Magnétiques dans la Limite des Très Basses Temperatures*, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1997)
- <sup>8</sup> F. Gazeau, *Dynamiques Magnétiques et Browniennes des Nanoparticules d'un Ferrofluide*, Thèse de Doctorat de l'Université Denis Diderot (1997).
- <sup>9</sup> X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D* **35**, R15 (2002).
- <sup>10</sup> F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994).
- <sup>11</sup> Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- <sup>12</sup> H. Kachkachi, A Ezzir, M. Nogues, E. Tronc, *Eur. Phys. J. B*, **14**, 681 (2000)
- <sup>13</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999).
- <sup>14</sup> E.C. Sousa, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília (2003).
- <sup>15</sup> C. R. Alves; R. Aquino; J. Depeyrot; T. A. P. G. Cotta; M. H. Sousa; F. A. Tourinho; H. R. Rechenberg; G. F. Goya. *J. Appl. Phys.* **99**, 08M905 (2006).
- <sup>16</sup> F. Gazeau, E. Dubois, M. Hennion, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, *Europhys. Lett.* **40**, 575 (1997).
- <sup>17</sup> E. Tronc, D. Fiorani, M. Nogués, A. M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, J. M. Grenèche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chanéac, D. Mailly, J. P. Jolivet, *J. Magn. Mat.* **262**, 6-14 (2003)
- <sup>18</sup> H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogués, E. Tronc, *Eur. Phys. J. B* **14**, 681 (2000).
- <sup>19</sup> E. de Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, H. Romero, *Phys Rev B* **65**, 144416-1 (2002).



- <sup>20</sup> R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **72**, 184435 (2005).
- <sup>21</sup> C. Kittel, “*Introdução à Física da Estado Sólido*”, quinta edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1978).
- <sup>22</sup> S. Blundell, “*Magnetism in condensed matter*”, Oxford University Press, New York (2001).
- <sup>23</sup> H. Kaplan, *Phys. Rev.* **86**, 121 (1952).
- <sup>24</sup> R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- <sup>25</sup> P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P. -A. Lindgard, *Phys. Rev. B* **48**, 7259 (1993).
- <sup>26</sup> P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P.-A. Lingard, *J. Magn. Magn. Mat.* **104-107**, 1577-1579 (1992).
- <sup>27</sup> P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P. A. Lingard, *J. Phys. Condens. Mater.* **5**, 5675 (1993)
- <sup>28</sup> S. Linderoth, L. Balcells, A. Labarta, J. Tejada, P. V. Hendriksen, S. A. Sethi, *J. Magn. Magn. Mat.* **124**, 269 (1993).
- <sup>29</sup> J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostokas, *Phys. Rev B* **54**, 9288 (1996).
- <sup>30</sup> Cullity B. D, “*Introduction to Magnetic Material*”, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Massachusetts, (1972)
- <sup>31</sup> W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, D. Mailly, *Phys.Rev.Lett.* **78**, 1791 (1997).
- <sup>32</sup> L. del Bianco, A. Hernando, D. Fiorani, *Phys. Stat. Sol. (a)* **189**, 533 (2002).
- <sup>33</sup> Yu. A. Koksharov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, G. Yu. Yurkov, D. A. Pankratov, L. A. Ponomarenko, M. G. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, A. M. Tishin, *Phys. Rev B* **63**, 012407 (2000).
- <sup>34</sup> A. J. Heeger, T. W. Houston, *Phys. Rev.* **135**, A661 (1964).
- <sup>35</sup> R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 394-379 (1996).
- <sup>36</sup> J. L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D’Orazio, L. Spinu, M. Nogues, H. Kachkachi, and J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 23 (1999).
- <sup>37</sup> J. L. Dormann, F. d’Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, M. Nogues, *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).
- <sup>38</sup> S. Morup, *Europhys. Lett.* **28**, 671 (1994).

- <sup>39</sup> P. Prené, E. Tronc, J.P. Jolivet, J. Livage, R. Cherkaoui, M. Noguès, J.L. Dormann, *Hyperfine Interactions* **93**, 1409 (1994); E. Tronc, P. Prené, J.P. Jolivet, F. D'Orazio, F. Lucari, D. Fiorani, M. Godinho, R. Cherkaoui, M. Noguès, J.L. Dormann, *Hyperfine Interactions* **95**, 129 (1995).
- <sup>40</sup> D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, H. Romero, *Physica B*, **320**, 122 (2002)
- <sup>41</sup> E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **240**, 599 (1948).
- <sup>42</sup> C. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1959).
- <sup>43</sup> L. Néel, *J. Phys. Radium*, **15**, 225 (1954).
- <sup>44</sup> D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, H. Romero, *Physica B*, **320**, 122 (2002).
- <sup>45</sup> M. F. Hansen, S. Mørup, *J. Mag. Mag. Mat.*, **184**, 262 (1998).

## CAPÍTULO 4

### *ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO*

1.	INTRODUÇÃO .....	118
2.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM PRESENÇA DE UM CAMPO APLICADO .....	120
2.1.	Intensidade dos Espectros Mössbauer – Aspectos Gerais e Teóricos .....	120
2.2.	Camada Superficial de Spins Desordenados .....	121
2.3.	Distribuição catiônica dos nanocristais de ferritas sintetizados .....	124
2.4.	Análise dos Espectros Experimentais .....	125
2.4.1.	<i>Método de ajuste</i> .....	125
2.4.2.	<i>Resultados</i> .....	127
2.4.3.	<i>Inversão Catiônica</i> .....	130
2.4.4.	<i>Modelo Núcleo-Superfície</i> .....	132
3.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM CAMPO ZERO .....	134
3.1.	Modelo de Excitações Magnéticas Coletivas .....	134
3.2.	Ajuste dos Espectros Experimentais .....	135
3.3.	Energia de Anisotropia .....	138
4.	CONCLUSÃO .....	141
	REFERÊNCIAS .....	142

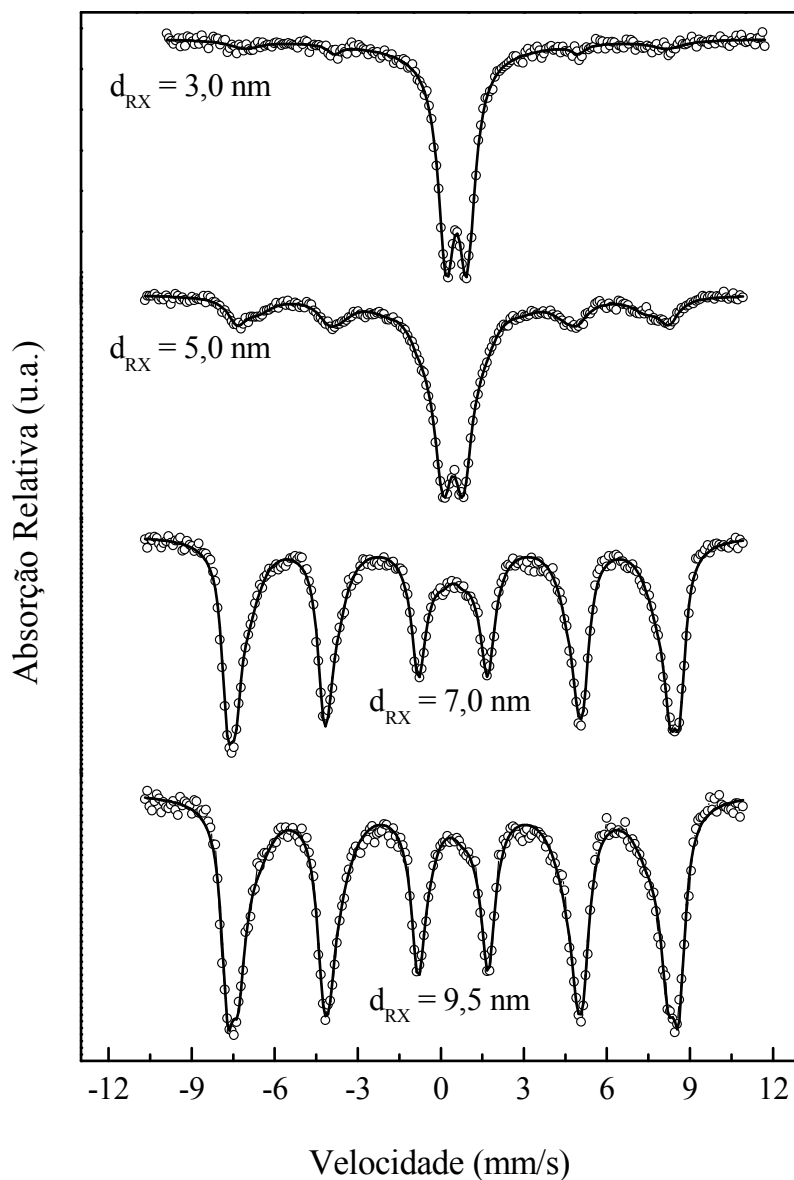
## **1. Introdução**

Ao contrário das medidas de magnetização que acabamos de analisar, a espectroscopia Mössbauer fornece uma medida correspondente à superposição de efeitos locais e este método de caracterização foi amplamente utilizado para o estudo de partículas nanométricas<sup>1</sup>. Em baixas temperaturas, os spins do núcleo magneticamente ordenado são bloqueados numa direção privilegiada. Em temperaturas mais altas, certos momentos flutuam mais rapidamente que o tempo característico da técnica e deve-se levar em conta uma contribuição não magnética. Isto é ilustrado através da Figura 4.1 que representa os espectros Mössbauer de nanopartículas a base de ferrita de manganês<sup>2</sup> obtidos a 77 K em ausência de campo magnético externo. A medida que o tamanho das nanopartículas diminui, a intensidade do sexteto diminui ao passo que a intensidade do dubleto não magnético aumenta. Esse comportamento é típico do fenômeno de relaxação superparamagnética e pode ser analisado levando em conta duas populações: uma de partículas de tamanho maior, que flutuam lentamente (energia de anisotropia maior), ao qual é associado um sexteto magnético e outra contendo as partículas menores, que relaxam mais rapidamente (energia de anisotropia menor). Nesse contexto, efetuamos todas nossas medidas bem abaixo da temperatura de bloqueio dessas partículas, a 4,2 K quando em presença de um campo magnético externo e tipicamente entre 4,2 K e 30 K, em campo zero, para determinar a energia de anisotropia.

Em nanopartículas de ferrita, a aplicação de um campo magnético externo permite inicialmente sondar o grau de orientação dos spins<sup>3, 4</sup>, assim como resolver as contribuições de cada sub-rede de átomos de ferro<sup>5</sup>, em sítios intersticiais de simetria tetraédrica ou octaédrica, da estrutura espinélio dos nanocristais. Nesse sentido, a aplicação de um campo magnético se torna necessário em nanoestruturas apresentando inversão catiônica como é o caso das nanopartículas de ferrofluidos. De fato, medidas de difração de raios X combinadas com medidas de absorção (XANES e EXAFS), ambas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, mostram que as nanopartículas de ferrita de cobre apresentam uma distribuição catiônica diferente<sup>6, 7</sup> da distribuição ideal do material maciço. Por outro lado, em ausência de campo aplicado e bem abaixo da temperatura de bloqueio, a amplitude das flutuações rápidas do momento magnético em torno das direções de fácil magnetização aumenta com a temperatura conduzindo a uma redução progressiva do campo hiperfino. Utilizando-se o modelo de

excitações magnéticas coletivas, é possível analisar a energia de anisotropia das nanopartículas<sup>8</sup>.

As seções desse capítulo seguem, portanto as duas temáticas principais que acabamos de introduzir. Por um lado, os estudos em presença de campo externo permitem a construção de um modelo magnético de nanopartículas do tipo núcleo-superfície. Por outro lado, as investigações em função da temperatura conduzem a uma anisotropia característica do confinamento espacial em nanoescala.



**Fig. 4.1:** Espectros Mössbauer de nanopartículas de ferrita de manganês, a 77 K, evidenciando efeitos de relaxação superparamagnética.

## 2. Espectroscopia Mössbauer em presença de um campo aplicado

### 2.1. Intensidade dos espectros Mössbauer – Aspectos gerais e teóricos

Efetuamos medidas de espectroscopia Mössbauer, em ausência e presença de um campo aplicado, utilizando-se o pó de nanopartículas das amostras E11, E12, E21, E0, E2, E22, C1, C2 e C3 a base de ferrita de cobre, descritas no capítulo 1. Em ausência de campo externo e a baixas temperaturas, o espectro de nanopartículas de ferrita é um sexteto quase simétrico<sup>9</sup>. As contribuições dos sítios tetraédricos (*A*) e octaédricos (*B*) não são resolvidas devido às diferenças extremamente pequenas que existem entre os deslocamentos isoméricos e campos hiperfinos ( $H_0$ ) associados aos dos dois sítios. Logo que se aplica um campo magnético externo ( $H_{ext}$ ), os momentos magnéticos dos átomos em sítio *A* se alinham paralelamente ao campo enquanto os momentos dos átomos em sítio *B* se alinham anti-paralelamente. Quando o alinhamento é perfeito, o núcleo do sítio *A* “vê” o campo  $H_{ef}(A) = H_0(A) + H_{ext}$  e o núcleo do sítio *B* “vê” o campo  $H_{ef}(B) = H_0(B) - H_{ext}$ . Se  $H_{ext}$  for suficientemente grande, as contribuições dos sítios *A* e *B* serão bem resolvidas e pode-se determinar a razão das populações *B/A* a partir das áreas relativas das duas componentes. Ainda se o campo é aplicado paralelo à direção de propagação dos raios  $\gamma$ , as linhas 2 e 5 devem desaparecer do espectro por efeito de polarização já que as regras de seleção proíbem as transições  $\Delta m = 0^2$ . No caso de nanopartículas, essas linhas geralmente conservam uma intensidade significativa, mesma em presença de um campo intenso<sup>3,4,10</sup>. Como já mencionado, esse efeito é relacionado com um defeito de alinhamento dos *spins* (*spin canting*).

As áreas relativas das linhas de um espectro Mössbauer são proporcionais às probabilidades de transição. Elas dependem do *spin* e da paridade dos estados associados ao núcleo envolvido, da multipolaridade da transição e da direção do vetor de onda do fóton  $\gamma$  emitido (absorvido) em relação ao eixo de quantização. No caso do <sup>57</sup>Fe (transição dipolar magnética), as probabilidades de transição calculadas  $P(\theta)$  são indicadas na tabela 4.1 onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo aplicado e o campo efetivo quando o campo aplicado é paralelo à direção de propagação.

As intensidades espectrais de cada linha de um sexteto magnético resolvido são comumente expressas na forma 3:y:1:1:y:3, onde *y* é a intensidade das linhas 2 e 5. No caso da configuração aqui utilizada, os valores de *y* variam entre *y* = 2, para uma

orientação equiprovável, e  $y = 0$ , para uma orientação completa paralela ao campo aplicado. Mais geralmente, a razão entre a segunda e a primeira linha é relacionada com o ângulo entre o campo efetivo e a direção do campo aplicado através da relação:

$$I_{2/1} = \frac{4 \langle \sin^2 \theta \rangle}{3 (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle)}. \quad (4.1)$$

$m_{I,i}$	$m_{I,f}$	$\Delta m$	$P(\theta)$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 54,7^\circ$
-3/2	-1/2	+1	$\frac{3}{16}(1 + \cos^2 \theta)$	3/8	3/16
-1/2	-1/2	0	$\frac{1}{4} \text{sen}^2 \theta$	0	1/4
+1/2	-1/2	-1	$\frac{1}{16}(1 + \cos^2 \theta)$	1/8	1/16
-1/2	+1/2	+1	$\frac{1}{16}(1 + \cos^2 \theta)$	1/8	1/16
+1/2	+1/2	0	$\frac{1}{4} \text{sen}^2 \theta$	0	1/4
+3/2	+1/2	-1	$\frac{3}{16}(1 + \cos^2 \theta)$	3/8	3/16

**Tabela 4.1:** Intensidades relativas de um sexteto Mössbauer em função de  $\theta$ , ângulo entre o campo efetivo e a direção de propagação do feixe  $\gamma$  (direção do campo aplicado). O valor de  $54,7^\circ$  corresponde a uma orientação equiprovável entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ .

## 2.2. Camada superficial de *spins* desordenados

Vários trabalhos da literatura, que vamos mencionar nessa seção, indicam que nanopartículas ferro- ou ferrimagnéticas apresentam uma estrutura de *spins* não colineares, apesar da localização desses *spins* (núcleo, superfície ou ambos) estar ainda em discussão. Entretanto, existem várias razões que permitem esperar desordem de spin de superfície em nanopartículas de ferrita. Em materiais maciços, a interação de supertroca entre os cátions magnéticos das sub-redes A e B é antiferromagnética e a ordem ferrimagnética surge, pois a interação de supertroca *inter* sub-rede é maior que a

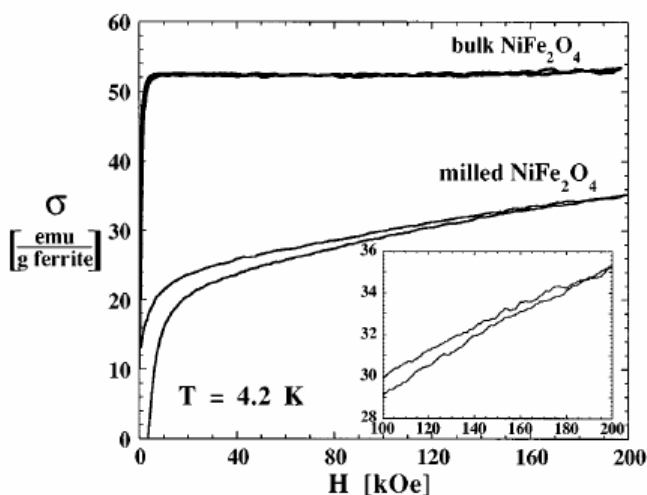
interação de supertroca *intra* sub-rede. Essa interação corresponde a um mecanismo indireto de troca onde os elétrons são compartilhados entre os orbitais *3d* dos íons metálicos e os orbitais *2p* dos íons de oxigênio. A intensidade dessa interação é proporcional ao recobrimento entre esses orbitais. Se um íon de oxigênio da superfície falta, as ligações de supertroca são rompidas já que a interação ocorre via orbitais do oxigênio. Ainda se algumas moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície, os elétrons que participam da ligação com essa molécula não participam mais da interação de supertroca. Esses dois tipos de ligações rompidas conduzem a uma coordenação efetiva reduzida dos cátions de superfície capaz de induzir a desordem de *spins* de superfície. Enfim, a interação de supertroca é também fortemente dependente dos ângulos e dos comprimentos de ligação que podem sofrer modificações quando os átomos pertencem à superfície.

A redução do valor da magnetização de partículas de ferrita constitui uma das anomalias mais espetaculares de seu comportamento magnético e é um resultado frequentemente observado há mais de trinta anos<sup>10, 11,12</sup>. Inicialmente, foi proposta a existência de uma estrutura núcleo-superfície com uma camada superficial “magneticamente morta” originada pela desmagnetização dos *spins* (paramagnéticos) de superfície. Entretanto, testes implícitos e explícitos mostraram que essa redução é relacionada com a presença de uma estrutura de *spins* não colineares (*spin canting*). Em particular, essa desordem de *spins* foi primeiramente evidenciada em um trabalho pioneiro, efetuado em partículas de maguemita, utilizando espectroscopia Mössbauer, onde é observado um espectro apresentando uma polarização incompleta em presença de um campo magnético externo<sup>3</sup>. Logo após, resultados similares foram obtidos em partículas de ferrita de níquel obtidas por moagem<sup>10, 12</sup> ou por coprecipitação<sup>4</sup>.

Ainda, foi proposto mais recentemente que os *spins* de superfície não são mal alinhados de maneira regular, mas congelam abaixo de uma dada temperatura, da ordem de 50 K, em uma fase do tipo vidro de *spins* que recobre o núcleo uniformemente magnetizado<sup>13,14</sup>. Em consequência, os *spins* de superfície têm múltiplas configurações para cada orientação da magnetização do núcleo. A Figura 4.2, extraída da referencia [13], apresenta o primeiro quadrante do ciclo de histerese da magnetização, medida a 4,2 K, de nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (6,5 nm) obtidas por moagem, em comparação com a magnetização do material maciço. O ciclo de histerese não está saturado e está aberto até valores de campo da ordem de  $2 \times 10^4$  kAm<sup>-1</sup>, significando que alguns *spins* precisam de um campo desse valor para se alinhar paralelamente ao campo. Por outro



lado, a magnetização induzida por um campo de  $8,75 \times 10^3 \text{ kAm}^{-1}$  é também dependente do tempo (uma observação similar é também relatada na referência 15). Os autores explicam esse comportamento, pela existência dessa camada do tipo vidro de spin, na superfície das partículas, apresentando configurações múltiplas onde uma é selecionada pelo campo aplicado. A irreversibilidade resultaria das mudanças de configuração de *spins* de superfície. A existência dessa camada superficial desordenada do tipo vidro de spin foi também estabelecida em nanopartículas de maguemita obtidas por técnicas de estado sólido<sup>15</sup>, através da dependência da temperatura de congelamento com o campo magnético aplicado, que segue a chamada linha de Almeida-Thouless em  $H^{2/3}$ , considerada como a impressão digital de fases do tipo vidro de *spins*. Nessa mesma referência, são também observadas irreversibilidades entre processos efetuados após um congelamento em ausência (*Zero Field Cooling, ZFC*) ou em presença (*Field Cooling, FC*) de um campo aplicado.



**Fig. 4.2:** (extraída da referência 13) Curva de magnetização a 4,2 K, para o material maciço e para partículas de 6,5 nm de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . O inserte mostra a zona de alto campo.

É também importante ressaltar que a existência de uma camada superficial de *spins* desordenados foi comprovada em nanopartículas de maguemita obtidas por coprecipitação, utilizando-se técnicas dinâmicas como medidas de susceptibilidade  $AC$ <sup>16</sup>, espalhamento quase-elástico de nêutrons<sup>17</sup> e ressonância ferromagnética<sup>18,19</sup>. Em nanopartículas de ferrofluidos a base de ferrita de níquel de aproximadamente 4 nm, sintetizadas pelo método apresentado no capítulo 1, a combinação de medidas de magnetização e birrefringência magneto-induzida mostrou que a fração de *spins*

desordenados é da ordem de 80 %<sup>20</sup> e que a espessura da camada desordenada é da ordem de uma malha elementar da estrutura espinélio.

### 2.3. Distribuição catiônica dos nanocristais de ferritas sintetizados

A distribuição de cátions nos sítios da estrutura espinélio pode modificar de maneira significativa as propriedades magnéticas dos nanomateriais em referência aos materiais maciços. Contrariamente à redução da magnetização induzida pela configuração particular dos spins de superfície, uma eventual redistribuição dos cátions promove um aumento significativo do momento magnético resultante da partícula. De maneira geral, a magnetização do material maciço se escreve em  $T = 0$  K:

$$m_s(0) = \frac{Nd}{M_M} \left[ \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B, \quad (4.2)$$

onde  $n_{B,i}$  é o número de magnétons de Bohr  $\mu_B$  associado ao sítio  $i$  por malha elementar,  $M_M$  a massa molar da ferrita,  $d$  a densidade e  $N$  é o número de Avogadro. A diferença entre as contribuições magnéticas de cada sítio depende do parâmetro de inversão. Por exemplo, no caso da ferrita de cobre (espinélio inverso, com 8 íons de  $\text{Fe}^{+3}$  em cada tipo de sítio e 8 íons de  $\text{Cu}^{2+}$  em sítio B), substituindo um íon  $\text{Fe}^{+3}$  em sítio A por um íon  $\text{Cu}^{2+}$  proveniente de sítio B e vice-versa, dobra-se o momento magnético de  $8\mu_B$  para  $16\mu_B$ .

Um exemplo típico desse fenômeno é o caso da ferrita de zinco, que na sua forma maciça, apresenta uma estrutura espinélio normal<sup>21</sup>, com valor do parâmetro de ocupação igual a zero. Os íons  $\text{Fe}^{+3}$  ocupam somente os sítios B, os íons  $\text{Zn}^{+2}$ , diamagnéticos, somente os sítios A, portanto não existe interação A-B e nem magnetização em  $T = 0$  K. O material maciço apresenta uma ordem antiferromagnética abaixo de 10 K, temperatura muito baixa em comparação às outras ferritas do tipo  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_N \sim 500$  à  $800$  K), em razão da interação de super-troca entre os sítios B bem menor que a interação de super-troca entre os sítios A e B<sup>22</sup>. Entretanto, no que concernem os materiais nanoestruturados, numerosos trabalhos<sup>23,24</sup> reportam a existência de um momento magnético resultante elevado, mesmo a temperatura ambiente. Estas propriedades surpreendentes são atribuídas à existência de interação de

supertroca entre os íons  $\text{Fe}^{3+}$  das duas sub-redes, induzidas pela redistribuição catiônica<sup>25, 26</sup>. Ainda, os valores de inversão encontrados na literatura variam de 0 a 0,79.

Em nanopartículas de ferrofluidos a base de ferrita de zinco, elaborados utilizando o mesmo método de síntese, recentes medidas de absorção de raios X (EXAFS - *Extended X-ray Absorption Fine Structure*)<sup>27</sup> permitiram determinar um valor do grau de inversão  $x = 0,36$ . Esse resultado mostra que a distribuição dos cátions é diferente da distribuição normal, com a presença de íons de  $\text{Zn}^{2+}$  em sítios octaédricos e de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos. Experimentos realizados em partículas obtidas antes do tratamento com nitrato férrico mostram que, logo após a etapa de coprecipitação, a distribuição catiônica já não é a distribuição ideal. Nesse sentido, o modelo núcleo-superfície de composição química deve levar em conta um núcleo de ferrita estequiométrica com certo grau de inversão, independente do tamanho e da fração molar de metal divalente dos nanomateriais.

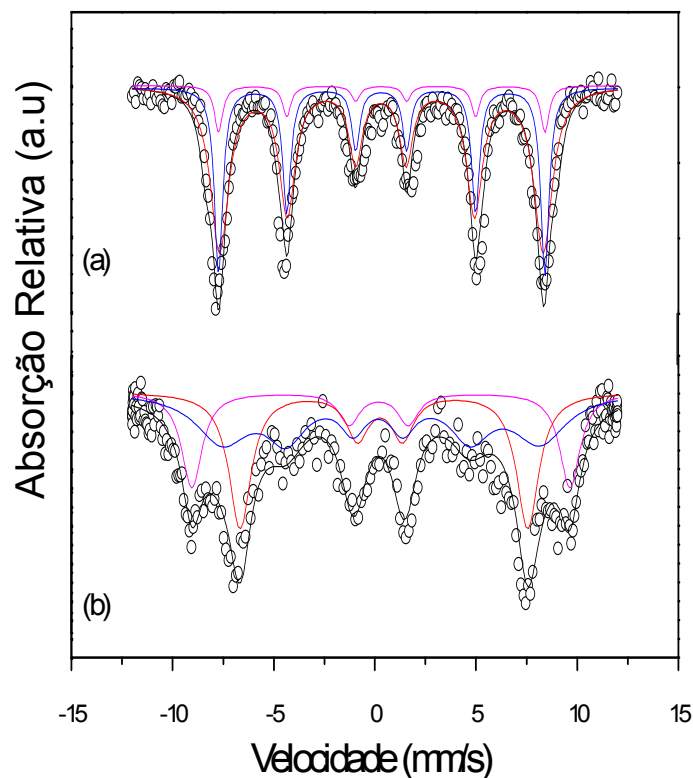
O fenômeno de redistribuição catiônica é também observado em nanopartículas a base de outras ferritas. Medidas de difração de nêutrons<sup>28</sup> mostram que nanopartículas de ferrita de cobalto apresentam um alto grau de inversão com cerca de 78% dos sítios tetraédricos ocupados pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Por outro lado, medidas de EXAFS<sup>29</sup> permitiram, também, a observação de fenômenos de redistribuição catiônica em nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Vale ainda mencionar medidas de Espectroscopia Mössbauer associadas a medidas de magnetização<sup>30</sup> em nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e medidas de Espectroscopia Mössbauer combinadas com EXAFS<sup>5</sup> em nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . As nanopartículas objeto dessa tese foram investigadas qualitativamente por medidas de EXAFS e quantitativamente, por difração de Raios-X seguida de refinamento de Rietveld<sup>5, 7</sup>. O grau de inversão encontrado é  $x = 0,80^2$ .

## 2.4. Análise dos espectros experimentais

### 2.4.1. Método de ajuste

A figura 4.3 apresenta os espectros Mössbauer obtidos a 4,2 K para a amostra E11 ( $d_{RX} = 3,5$  nm) em ausência e em presença de um campo magnético externo de 8 T (a e b, respectivamente). Os efeitos descritos na seção anterior são observados: por um

lado, as linhas externas (1 e 6) se desdobram em duas contribuições bem resolvidas provenientes dos *spins* alinhados correspondentes aos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios *A* e *B* da estrutura do tipo espinélio e por outro lado, a contribuição residual das linhas 2 e 5 indica que uma fração de *spins* não está alinhada paralelamente ou antiparalelamente ao campo aplicado.



**Figura 4.3:** Espectros Mössbauer a 4,2 K da amostra E11 ( $d_{RX} = 3,5$  nm) em ausência (a) e presença (B) de um campo magnético de 8 T, aplicado paralelamente ao eixo de propagação.

Nesse contexto, os espectros da figura 4.3 foram ajustados levando-se em conta três distribuições hiperfinas, onde as duas primeiras correspondem aos núcleos de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios *A* e *B* do núcleo das nanopartículas e a terceira, o sexteto *S* é associado com os *spins* da superfície da nanopartícula. Para cada sexteto, a razão  $I_{2/1}$  entre as intensidades da segunda e primeira linha foi deixada livre para variar independentemente, ao contrário da razão  $I_{3/1}$  entre as intensidades da terceira e primeira linha, mantida no valor de 0,33. No caso do espectro obtido a campo zero,  $I_{2/1}$  é mantido igual para os três

sextetos, o ajuste conduzindo a um valor em torno de 0,67. Ainda uma pequena distribuição de campos hiperfinos é incluída de maneira a levar em conta algumas diferenças na largura de linha observada (maior para as linhas mais externas) dentro de cada sexteto.

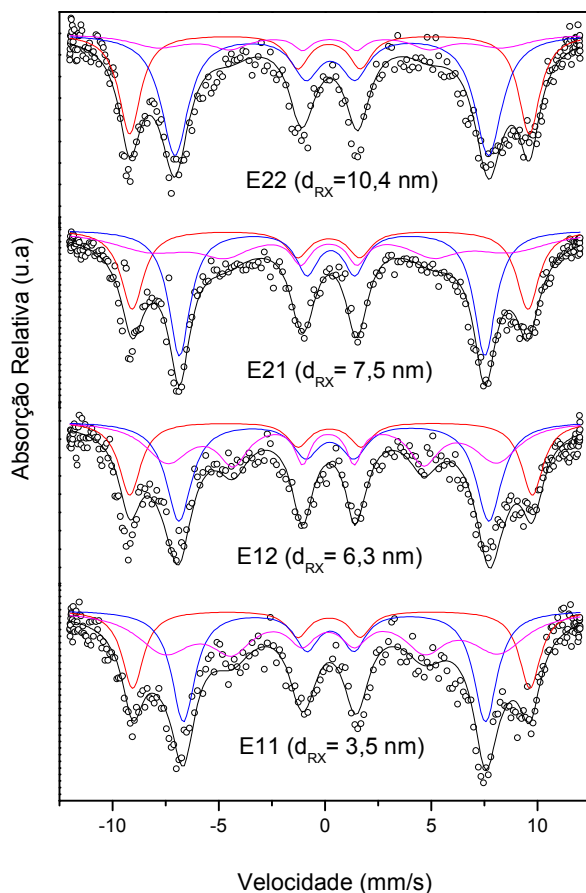
A tabela 4.2 apresenta os parâmetros Mössbauer associados a cada distribuição de campo hiperfino determinados ajustando os resultados experimentais.  $IS$  representa o desvio isomérico,  $QS$  o desdobramento quadrupolar,  $B_{hff}$  o campo hiperfino magnético associado e  $I_{rel}$  a intensidade relativa de cada distribuição hiperfina. Os valores de erros aceitáveis são  $\pm 0,01$  mm/s para o desvio isomérico,  $\pm 0,02$  mm/s para o desdobramento quadrupolar e 0,1 T para o campo hiperfino magnético. O sexteto com maior campo hiperfino e maior desvio isomérico é relacionado com o íon  $Fe^{3+}$  no sítio B e o sexteto com menor desvio isomérico é associado com o  $Fe^{3+}$  no sítio A. O terceiro sexteto com o desvio isomérico intermediário, neste trabalho, é associado aos íons  $Fe^{3+}$  presentes na “superfície” das partículas. Os valores de desdobramento quadrupolar denotam em seus valores, uma quebra de simetria dos sítios da estrutura espinélio que se tornam, prolato se QS é positivo ou oblato se QS é negativo.

$H = 0$ Tesla	$T$ (K)	Sítio	$IS$ (mm/s)	$QS$ (mm/s)	$B$ (Tesla)	$I_{rel}$ (%)
	4,2		A	0,29	0,02	50,3
		B	0,32	0,02	53,7	14,80
		S	0,30	0,02	49,5	75,77
$H = 08$ Tesla	$T$ (K)	Sítio	$IS$ (mm/s)	$QS$ (mm/s)	$B$ (Tesla)	$I_{rel}$ (%)
	4,2	A	0,23	0,10	57,8	22,30
B		0,35	0,18	44,0	34,40	
S		0,24	0,16	48,6	43,30	

Tabela 4.2: Parâmetros Hiperfinos obtidos a 0 T e 8 T no caso da amostra E11 ( $d_{RX} = 3,5$  nm)

#### 2.4.2. Resultados

A Figura 4.4 apresenta os espectros Mössbauer das amostras da serie E: E11, E12, E21 e E22, obtidos em presença de um campo magnético externo aplicado de 8 T na temperatura de 4,2 K. O ajuste desses espectros foi realizado utilizando o método descrito na seção anterior.



**Figura 4.4** – Espectros Mössbauer, para amostras apresentando diversos tamanhos medidos em presença de um campo magnético externo aplicado de 8 Tesla para a ferrita de cobre a temperatura de 4,2 K.

A tabela 4.3 reúne os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados para os espectros da figura 4.4. A campo zero, os campos hiperfinos encontrados para os sextetos *A* e *B* estão entorno de 50,5 T e 53,7 T, respectivamente, e não mostram uma variação significativa com o tamanho das partículas; o deslocamento isomérico do sexteto *B* é sempre maior de 0,10 – 0,15 mm/s que o valor encontrado para o sexteto *B*. Esses dois valores permitem de associar os sextetos *A* e *B* às contribuições dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio respectivamente. Para os espectros obtidos em presença de um campo, os valores encontrados dos campos hiperfinos dos sextetos associados aos sítios *A* e *B* são  $(50,5 + \mu_0 H)$  T e  $(53,7 - \mu_0 H)$  T, respectivamente, confirmando que essas duas contribuições correspondem ao núcleo ferrimagnético ordenado das nanopartículas.

E11 ( $d_{RX} = 3,5$ nm)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	Irel. (%)
	A	0,24	0,10	57,8	22,31
	B	0,35	0,18	44,0	34,40
	S	0,23	0,16	48,6	43,30
E12 ( $d_{RX} = 6,3$ nm)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	Irel. (%)
	A	0,25	0,06	58,6	24,09
	B	0,32	0,18	45,2	37,57
	S	0,24	0,17	47,9	38,34
E22 ( $d_{RX} = 10,4$ nm)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	Irel. (%)
	A	0,20	0,01	58,2	33,15
	B	0,28	0,05	45,7	49,98
	S	0,23	0,03	50,1	16,87
E21 ( $d_{RX} = 7,5$ nm)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	Irel. (%)
	A	0,20	0,06	57,6	25,91
	B	0,30	0,06	44,5	39,08
	S	0,23	0,09	52,2	35,02

Tabela 4.3 – Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer a 8 Tesla em baixa temperatura (4,2K).

Como já mencionado, a intensidade residual da segunda linha do espectro total corresponde a terceira componente espectral, ou seja, o sexteto *S*, que descreve os *spins* desordenados da camada superficial das nanopartículas. O valor ajustado do campo hiperfino desta distribuição apresenta, de praxis, um valor intermediário entre os valores obtidos para os sextetos *A* e *B* com uma distribuição um pouco maior e é menos sensível ao campo aplicado. Como consequência, a distinção entre os *spins* do Fe nos sítios tetraédricos e octaédricos não é possível para esse componente do espectro total.

Ainda, é importante observar que essa contribuição aumenta com a redução do tamanho das nanopartículas. Mais uma vez, esse comportamento indica uma maior contribuição dos *spins* desalinhados de superfície a medida que o tamanho diminui. Na seção seguinte, apresentamos uma análise quantitativa, efetuada considerando o modelo núcleo-superfície.

### 2.4.3. Inversão catiônica

A razão entre as áreas obtidas através do ajuste das intensidades dos subspectros dos sítios A e B é constante para todas as amostras estudadas com  $I_B/I_A = 1,54 \pm 0,05$ . Este resultado indica uma estrutura espinélio parcialmente invertida com 21% dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  localizados na sub-rede A, isto é, um grau de inversão  $x = 0,79$ . Isto significa que uma média de 1,68 íons de cobre por malha elementar cúbica migram de sítios octaédricos para sítios tetraédricos. Resultados similares, deduzidas de medidas de difratometria, com valor  $x = 0,80$  são reportados nas referências 6 e 7

Ainda efetuamos medidas em campo aplicado das amostras C1, C2 e C3, obtidas em várias etapas do processo de síntese (ver Capítulo 1). Os resultados dos ajustes e a tabela dos parâmetros hiperfinos são apresentados na Figura 4.5 e na Tabela 4.4.

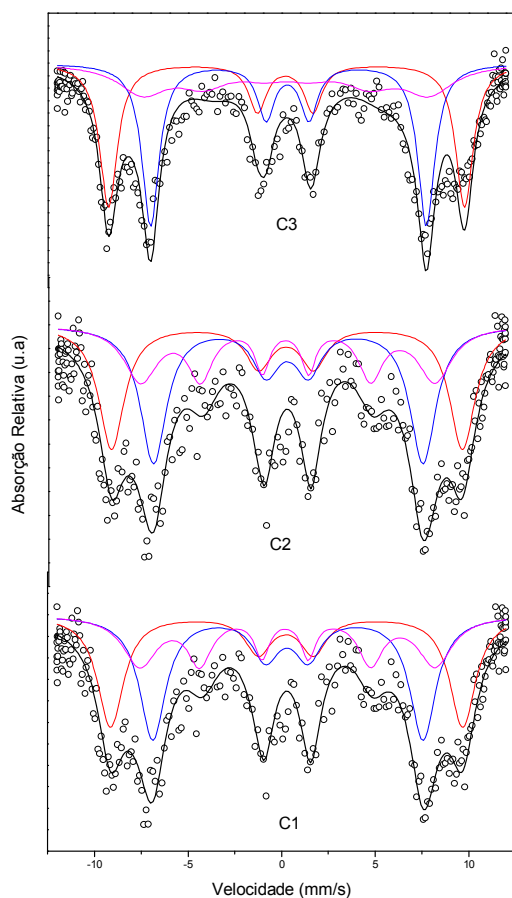




Figura 4.5 – Espectros Mössbauer a 4,2 K das amostras C1, C2 e C3 (campo magnético externo de 8 T).

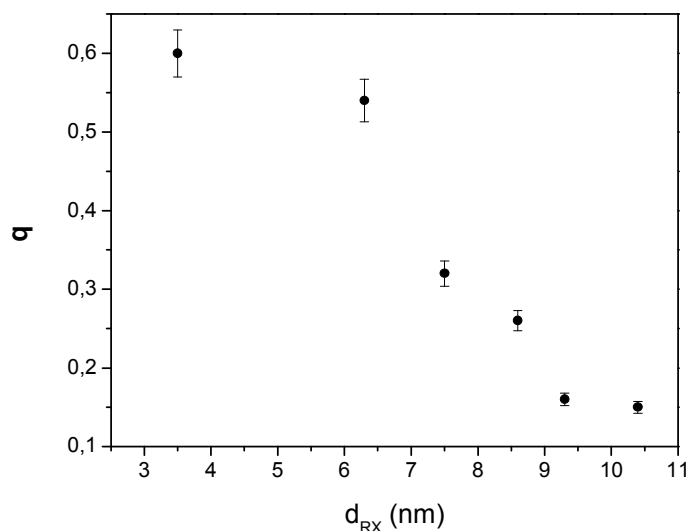
	<i>B/A</i>	<i>Sítio</i>	<i>IS (mm/s)</i>	<i>QS (mm/s)</i>	<i>B (Tesla)</i>	<i>I<sub>rel.</sub> (%)</i>
<i>C1</i>		A	0,25	0,04	58,3	33,31
	1,56	B	0,31	0,05	44,7	37,43
		S	0,26	0,12	48,8	29,26
	<i>B/A</i>	<i>Sítio</i>	<i>IS (mm/s)</i>	<i>QS (mm/s)</i>	<i>B (Tesla)</i>	<i>I<sub>rel.</sub> (%)</i>
<i>C2</i>		A	0,22	0,06	58,9	34,27
	1,54	B	0,33	0,05	45,7	37,38
		S	0,23	-0,03	49,9	28,36
	<i>B/A</i>	<i>Sítio</i>	<i>IS (mm/s)</i>	<i>QS (mm/s)</i>	<i>B (Tesla)</i>	<i>I<sub>rel.</sub> (%)</i>
<i>C3</i>		A	0,22	0,10	58,2	33,10
	1,55	B	0,26	0,05	45,4	36,65
		S	0,23	0,02	46,9	30,25

Tabela 4.4 – Parâmetros Hiperfinos correspondentes

A distribuição dos cátions em sítios tetraédricos e octaédricos dos nanocristais são diferentes da distribuição ideal nos três casos. Mais particularmente, em partículas obtidas logo após a etapa de coprecipitação (amostra C1), a distribuição catiônica já não é a distribuição ideal e apresenta o valor determinado acima. Esse valor se mantém idêntico nas amostras C2 e C3. Isto mostra que é durante a etapa de coprecipitação, mais especificamente aqui, de crescimento cristalino, que a distribuição catiônica é fixada; o tratamento hidrotérmico de superfície, utilizado para proteger as partículas de sua dissolução em meio ácido, não modifica a repartição dos cátions metálicos nos sítios intersticiais dos nanocristais. Nesse sentido, o modelo núcleo-superfície de composição química deve levar em conta um núcleo de ferrita estequiométrica com certo grau de inversão catiônica, parâmetro também independente do tamanho (ver a relação B/A da Tabela 4.3). Esses resultados estão em bom acordo com aqueles deduzidos da análise quantitativa dos espectros de EXAFS de nanopartículas de ferrita de zinco<sup>27</sup> sintetizadas utilizando o mesmo método de elaboração de nanocolóides magnéticos.

#### 2.4.4. Modelo núcleo-superfície

Das áreas espectrais ajustadas, pode ser deduzida a fração de *spins* desordenados  $q = I_S/(I_A+I_B+I_S)$ . A figura 4.6 mostra os valores de  $q$  obtidos para um campo de 8 T, em função do diâmetro das partículas. Essa contribuição é tipicamente superior a 50 % em partículas de tamanhos menores ( $d_{RX} = 3,5$  nm e  $d_{RX} = 6,3$  nm) e inferior a 30 % em nanopartículas de tamanhos maiores. Esse aumento da fração de *spins* desordenados com a redução do tamanho das nanopartículas segue o aumento superfície/volume caracterizando o efeito como um fenômeno de superfície.



**Figura 4.6** – Intensidade relativa do sexteto S associado aos *spins* desordenados ou fração desses *spins*

Em seguida, analisamos nossos resultados considerando um modelo do tipo núcleo-superfície, com um núcleo de *spins* magneticamente bem ordenados e uma camada superficial de *spins* desordenados. A composição química das nanopartículas, não homogênea, vem complicar o modelo tradicional já que o núcleo da partícula é de ferrita de cobre e a camada superficial, de maguemita. A espessura  $e^{mag}$  dessa camada é relacionada com a intensidade do espectro associado a partir da seguinte expressão<sup>31</sup>:

$$q = \frac{n_s \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2e^{mag}}{d} \right)^3 \right]}{n_c \left( 1 - \frac{2e^{mag}}{d} \right)^3 + n_s \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2e^{mag}}{d} \right)^3 \right]}, \quad (4.3)$$

onde  $n_s$  é a densidade de *spins* da camada superficial de maguemita e  $n_c$  a densidade de spins do núcleo da partícula, (ferrita de cobre).

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$q$	$e$ (nm)	$e^{mag}$ (nm)
<b>E11</b>	3,5	0,6	0,69	0,39
<b>E12</b>	6,3	0,54	0,89	0,60
<b>E21</b>	7,5	0,32	1,13	0,36
<b>E0</b>	8,6	0,26	1,13	0,32
<b>E21</b>	9,3	0,16	1,14	0,20
<b>E22</b>	10,4	0,15	1,28	0,21

**Tabela 4.5** – Modelo magnético núcleo-superfície com a fração  $q$  de *spins* desordenados, a espessura  $e$  da camada de maguemita e a espessura  $e^{mag}$  da camada de *spins* desordenados.

A tabela 4.5 contém os valores de  $e^{mag}$  calculados a partir da equação 4.3 e da fração de *spins* desordenados deduzida do ajuste. Por comparação, a essa tabela também reúne os valores da camada superficial de maguemita. Esses valores são *a priori* surpreendentes já que mostram que o núcleo magneticamente ordenado é maior que o núcleo de ferrita de cobre e a desordem magnética só concerne uma fração de spins da camada de maguemita. Isto deve ser analisado dentro do contexto de um trabalho recente que investiga o efeito de um campo magnético externo<sup>31</sup> sobre a desordem superficial de spins em nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Como conseqüência, em campo alto ( $\geq 8$  T) e nessas partículas, a espessura da camada desordenada já diminui de mais da metade quando comparado com seu valor a campo zero. Os resultados mostram que a dependência da contribuição dos spins desordenados, em função da intensidade do campo e do tamanho das nanopartículas, confirma um comportamento de “ancoramento fraco de superfície” (“*weak surface-pinning condition*”)<sup>32</sup> que conduz a uma desordem de spins localizada na superfície das partículas. O comportamento magnético dos *spins*

de superfície é relacionado com uma anisotropia de troca unidirecional, a través da interface entre o núcleo magneticamente ordenado e a camada superficial desordenada.

### 3. Espectroscopia Mössbauer em campo zero

Apresentamos nessa seção a determinação da energia de anisotropia de nanopartículas de ferrita de cobre efetuada utilizando-se medidas de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas e em ausência de campo externo.

#### 3.1. Modelo de excitações magnéticas coletivas

Abaixo da temperatura de bloqueio, a probabilidade de relaxação do momento magnético se torna desprezível e este é usualmente fixo em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ . Contudo, os espectros Mössbauer apresentam quase que sistematicamente, um alargamento assimétrico das raias. Isto foi atribuído às flutuações rápidas do momento magnético em torno das direções de fácil magnetização. Este efeito constitui a origem do modelo de excitações magnéticas coletivas<sup>8,33,34,35</sup>, que permite determinar a energia de anisotropia, utilizando a variação térmica do campo hiperfino. A amplitude das flutuações do momento aumenta com a temperatura conduzindo a uma redução progressiva do campo hiperfino, função do tamanho da partícula.

Assumindo uma simetria uniaxial utilizando a estatística de Boltzmann, a probabilidade que o vetor magnetização faça um ângulo compreendido entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  com a direção de fácil magnetização, escreve-se:

$$p(\theta)d\theta = \frac{\exp\left(-\frac{E(\theta)}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{E(\theta)}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}, \quad (4.4)$$

onde  $E(\theta)$  é definido na equação 3.1 (ver Capítulo 3, seção 2.1.) com  $H = 0$ . Se as flutuações são rápidas em comparação com o período de precessão de Larmor, o campo hiperfino observado é o campo médio determinado por:

$$H_{obs} = H_0 \langle \cos \theta \rangle_T, \quad (4.5)$$

onde  $\langle \cos \theta \rangle_T = \int_0^{\pi/2} p(\theta) \cos \theta d\theta$  e  $H_0$  é o campo hiperfino à temperatura  $T$  na ausência de flutuações, quando  $\sigma \gg 1$ <sup>33</sup>:

$$\langle \cos \theta \rangle_T \sim 1 - 0,5\sigma^{-1}. \quad (4.6)$$

Portanto se não levamos em conta a influência do termo de ondas de *spins* (*Lei de Bloch*) associado ao nanomaterial e supondo que  $H_0$  é independente do volume  $V$  da partícula, o campo hiperfino observado é dado por<sup>36</sup>:

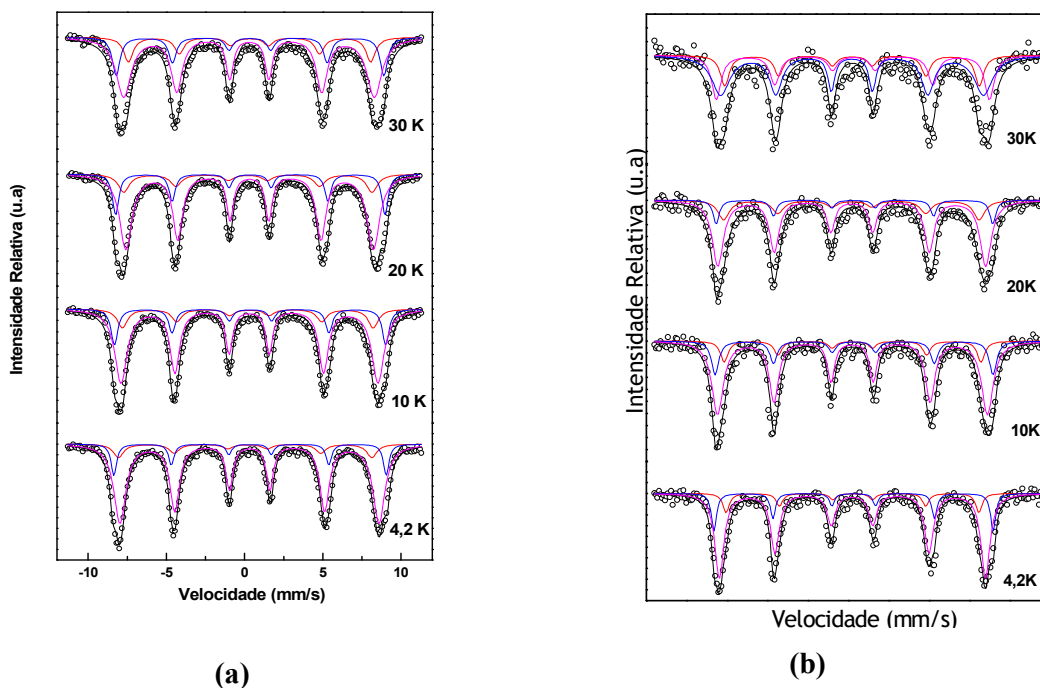
$$\langle H_{obs} \rangle = H_0 \left[ 1 - \frac{k_B T}{2E_a} \right]. \quad (4.7)$$

Este modelo de análise dos espectros só é válido quando a relaxação superparamagnética pode ser considerada desprezível. Isto corresponde a valores do parâmetro  $\sigma$  superiores a 5 e nessas condições, a uma redução do campo hiperfino devido às excitações coletivas que não deve exceder 15%<sup>34</sup>.

### 3.2. Ajuste dos espectros experimentais

As figuras 4.7 (a e b) apresentam os espectros obtidos entre 4,2 K e 30 K para apenas duas das amostras estudadas ( $d_{RX} = 3,5$  e  $10,4$  nm) e os ajustes realizados utilizando três distribuições de campo hiperfino. É importante lembrar a importância dos experimentos descritos neste capítulo, efetuados em presença de um campo externo, que permitiram provar que são necessários três sextetos, um correspondendo à camada superficial de spins desordenados, e dois outros ao núcleo magneticamente ordenado

com íons de ferro em sítios *A* e *B* da estrutura do tipo espinélio. Ainda esses experimentos permitam determinar de maneira precisa a distribuição dos cátions dentro dos sítios intersticiais.



**Figura 4.7:** Dependência térmica dos espectros Mössbauer na ausência de campo magnético externo aplicado para as amostras: (a) E11 -  $d_{RX} = 3,5$  nm, (b) E22 -  $d_{RX} = 10,4$  nm.

Para as temperaturas investigadas aqui, os efeitos de relaxação superparamagnética são desprezíveis ( $\sigma \gg 1$ ). A polidispersão de tamanhos induz uma distribuição de campo que conduz a um alargamento não simétrico das linhas. Isto é bem evidenciado nas figuras 4.7 (a e b) onde são observadas linhas assimetricamente alargadas que se tornam mais finas quando a temperatura diminui. A pequena dessimetria nas intensidades das raias é devida a uma pequena diferença dos parâmetros hiperfinos dos átomos de ferro presentes nos sítios tetraédricos e octaédricos.

As tabelas 4.6 (a e b) apresentam os parâmetros Mössbauer associados a cada distribuição de campo hiperfino determinados ajustando os resultados experimentais. Os valores de erros aceitáveis são para o desvio isomérico de  $\pm 0,01$  mm/s, para o desdobramento quadrupolar de  $\pm 0,02$  mm/s e para o campo hiperfino magnético de 0,1 T.

	T (K)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	$I_{rel.}$ (%)
	<i>E11 (<math>d_{RX} = 3,5</math> nm)</i>	4,2	A	0,30	0,02	50,3
B			0,32	0,02	53,7	14,80
S			0,30	0,02	49,5	75,77
10		A	0,25	0,01	49,5	10,09
		B	0,35	0,04	53,2	15,39
		S	0,26	0,04	48,4	74,52
20		A	0,29	0,03	49,6	11,65
		B	0,35	0,03	52,4	18,20
		S	0,31	0,02	47,7	70,15
30		A	0,31	0,01	49,3	12,91
		B	0,34	0,01	51,6	19,87
		S	0,29	0,01	47,2	67,22
	T (K)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	$I_{rel.}$ (%)
<i>E22 (<math>d_{RX} = 10,4</math> nm)</i>	4,2	A	0,24	0,00	50,1	11,47
		B	0,32	0,00	53,5	17,69
		S	0,25	0,02	49,5	70,84
	10	A	0,25	0,02	49,2	12,66
		B	0,35	0,00	53,3	19,56
		S	0,26	0,02	51,7	67,78
	20	A	0,20	-0,02	48,9	13,02
		B	0,35	0,05	52,9	20,25
		S	0,21	0,00	51,35	66,73
	30	A	0,31	0,01	48,8	19,28
		B	0,34	0,01	52,6	29,87
		S	0,29	0,01	50,3	50,85

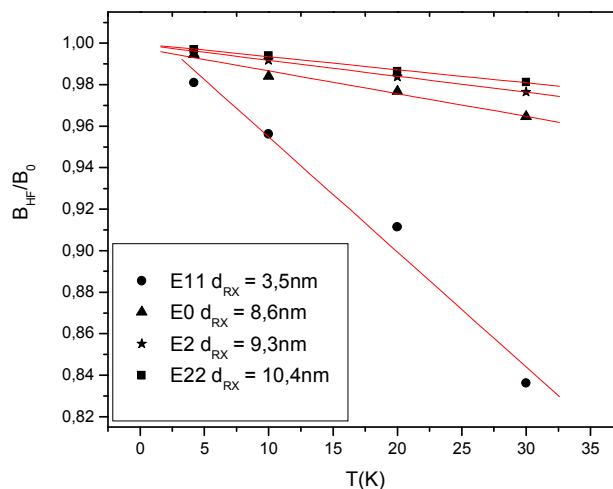
Tabela 4.6: Parâmetros Hiperfinos obtidos para as amostras estudadas

Como já mencionado, o sexteto com maior campo hiperfino e maior desvio isomérico é relacionado com o íon  $Fe^{3+}$  no sítio B e o sexteto com menor desvio

isomérico é associado com o  $Fe^{3+}$  no sítio A. O terceiro sexteto apresenta o desvio isomérico intermediário e é associado aos íons  $Fe^{3+}$  presentes na “superfície” das partículas. As Tabelas 4.6 mostram que há uma redução do campo hiperfino médio relativo ao núcleo ordenado (sítios A e B) que depende do tamanho das partículas. Na seção seguinte, mostramos que o modelo de excitações magnéticas coletivas permite a determinação da energia de anisotropia das partículas investigadas.

### 3.3. Energia de anisotropia

A variação térmica do campo hiperfino médio relativo (sextetos  $A$  e  $B$ ) é representada na figura 4.8. Para todas as amostras, dentro da precisão da determinação, um comportamento linear, onde a inclinação aumenta quando o tamanho das partículas diminui, é evidenciado. Ainda, no intervalo de temperatura investigado, a diminuição do campo hiperfino em relação aos valores de campos hiperfinos do material maciço<sup>37</sup> (50,5 T para o sítio  $A$  e 53,7 T para o sítio  $B$ ) a 4,2 K, é inferior a 15%. Isto valida a utilização do modelo de excitações magnéticas coletivas.



**Figura 4.8:** Variação térmica do campo hiperfino médio  $B_{HF}$  para as diferentes amostras

A tabela 4.7 contém os valores da energia de anisotropia calculada utilizando-se a equação 4.7 e da constante  $K_{ef}$  definida pela equação 3.10 (ver Capítulo 3) e deduzida da energia de anisotropia a partir do diâmetro cristalina  $d_{RX}$ . Esses resultados mostram que o valor de  $K_{ef}$  encontrado para as partículas de maior tamanho (amostras E0, E2 e



E22) não apresenta variação significativa com o tamanho das partículas e é sempre da ordem do valor associado ao material maciço ( $2,06 \times 10^4 \text{ J/m}$ )<sup>38</sup>. Ao contrário, para as nanopartículas de tamanho médio menor (amostra E11), o resultado encontrado sugere uma contribuição suplementar provavelmente relacionado com os átomos da superfície<sup>39, 40, 41</sup>.

<i>Amostra</i>	$d_{RX} \text{ (nm)}$	$E_a \text{ (} \times 10^{21} \text{ J)}$	$K_{ef} \text{ (} \times 10^4 \text{ J/m}^3)$
<b>E11</b>	<b>3,5</b>	<b>1,2</b>	<b>5,35</b>
<b>E0</b>	<b>8,6</b>	<b>6,3</b>	<b>1,9</b>
<b>E2</b>	<b>9,3</b>	<b>9,0</b>	<b>2,1</b>
<b>E22</b>	<b>10,4</b>	<b>11,0</b>	<b>1,9</b>

**Tabela 4.7:** Valores de energia de anisotropia obtidos para as diferentes amostras

Utilizando o valor do material maciço dado acima, a constante  $K_S$  relacionado com essa contribuição superficial pode ser calculada a partir da equação 3.10 (ver capítulo 3, seção 2.3) e é igual a  $1,9 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$ . Ainda, considerando um desvio da forma esférica das partículas de 10% ( $e = 0,4$ ), compatível com as imagens obtidas por microscopia eletrônica (ver Capítulo 1) e utilizando a equação 1.14 (capítulo 1, seção 4.3.3), a constante  $K_{SR}$  deduzida é de  $1,8 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$  em excelente acordo com os valores deduzidos por Néel compreendidos entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4} \text{ Jm}^{-2}$ .

Por um lado, o valor que nos acabamos de determinar pode ser comparado com o valor obtido utilizando-se a mesma técnica experimental (dependência térmica do campo hiperfino e modelo de excitações magnéticas coletivas) para nanopartículas a base de ferrita de níquel<sup>42</sup>, igual a  $9,1 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$ . O valor de  $K_S$  associado às nanopartículas a base de ferrita de cobre é aproximadamente uma ordem de grandeza menor mostrando que as nanopartículas aqui investigadas se comportam individualmente como dipolo mais mole. Valores da constante superficial  $K_S$  são também encontrados utilizando diversas técnicas<sup>39, 43</sup> para partículas de maguemita e são compreendidos entre  $2,5 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$  e  $7 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$ . Ainda é importante notar que no caso das nanopartículas a base de ferrita de níquel, numa faixa investigada de tamanho médio tipicamente compreendido entre 4,5 nm e 9,0 nm, o termo de anisotropia de superfície é sempre maior que o termo devido à anisotropia magneto-cristalina

( $E_a^{superfície} \gg E_a^{bulk}$ ) de tal maneira que é possível observar uma lei de escala em  $d^2$ . No caso das nanopartículas a base de ferrita de cobre, o valor da constante de superfície é menor e o termo de superfície só se torna importante quando comparado com o termo de energia magneto-cristalina no caso das partículas de menor tamanho médio (amostra E11,  $d_{RX} = 3,5$  nm).

Por outro lado, o valor determinado por espectroscopia Mössbauer deve ser comparado com a análise deduzida dos ciclos de histerese (ver capítulo 3), onde as medidas realizadas em pó de nanopartículas apontaram para uma intensa contribuição diretamente proporcional a superfície das nanopartículas. Isto é caracterizado por uma dependência do campo de irreversibilidade em  $1/d$ , acompanhada de uma dependência térmica do campo coercivo que permite deduzir uma energia de anisotropia de uma a duas ordens de grandeza superior a energia magneto-cristalina. A constante  $K_S$  assim determinada vale  $9,0 \times 10^{-4} \text{ Jm}^{-2}$  sendo quase duas ordens de grandeza maior que a constante determinada por espectroscopia Mössbauer no caso das partículas menores. Isto sugere efeitos de interações dipolar na dinâmica das nanopartículas aqui investigadas, como já foi observado em nanopartículas de maguemita onde foi experimentalmente comprovado, utilizando-se a técnica de espectroscopia Mössbauer, que as interações interpartículas provocam um aumento da energia de barreira, fortemente dominado por um termo de superfície<sup>36,44,45</sup>. Se as partículas são suficientemente próximas umas das outras, interações de troca entre spins localizados em superfícies vizinhas podem ainda ser estabelecidas<sup>44</sup>. Neste caso, a estrutura atômica da superfície e da interface pode ser um fator determinante.

#### 4. Conclusão

Os resultados de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas que apresentamos nesse capítulo completam de forma adequada as conclusões deduzidas das medidas de magnetometria. A aplicação de um campo magnético externo se mostrou uma ferramenta essencial já que permite evidenciar uma contribuição de spins desordenados e determinar a distribuição de cátions metálicos. Ainda a variação térmica em campo zero permite avaliar a energia de anisotropia das nanopartículas investigadas.

Em presença de um campo magnético aplicado de 8 T, paralelo ao eixo de propagação, é possível determinar a fração de *spins* que não estão alinhados paralelamente ou antiparalelamente ao campo aplicado. Considerando um modelo do tipo núcleo-superfície, com um núcleo de *spins* magneticamente bem ordenados e uma camada superficial de *spins* desordenados, mostramos que essa fração de *spins* desordenados aumenta com a redução do tamanho das nanopartículas. Ainda a espessura da camada superficial de spins desordenados é sempre inferior à espessura da camada de maguemita. A aplicação de um campo externo também permite separar as contribuições dos sítios tetraédricos e octaédricos que não são resolvidas em ausência de campo. O grau de redistribuição catiônica ou de inversão é determinado e indica uma estrutura espinélio parcialmente invertida com 21% dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  localizados em sítios A, em bom acordo com medidas de absorção e difração de raios X.

Em ausência de campo aplicado, a investigação da relaxação do momento magnético bem abaixo da temperatura de bloqueio mostra que no caso das nanopartículas de menor tamanho médio, existe uma contribuição superficial à energia de anisotropia caracterizada com uma constante  $K_S = 1,9 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$ . Essa anisotropia peculiar deve ser relacionada com a existência de spins ancorados na superfície e mal correlacionados com o núcleo magneticamente ordenado das partículas.

## Referências

- <sup>1</sup> J. L. Dormann, D. Fiorani (Eds) *Magnetic properties of fine particles*, North holland, Amsterdam (1992).
- <sup>2</sup> C. R. Alves, R. Aquino, J. Depeyrot, F. A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, *J. Mater. Sci.* **42**, 2297 (2007).
- <sup>3</sup> J. M. D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140–1142 (1971)
- <sup>4</sup> A. H. Morrish, K. Haneda, *J. Appl. Phys.* **52**, 2496 (1981).
- <sup>5</sup> C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpadian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatsuka, *Phys. Rev. B* **63**, 184108 (2001).
- <sup>6</sup> J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Mestnik-Filho, R. Itri, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 184 (2005).
- <sup>7</sup> J. A. Gomes, M. H. Sousa, G. J. da Silva, F. A. Tourinho, J. Mestnik-Filho, R. Itri, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e213 (2006).
- <sup>8</sup> S. Mørup, J. A. Dumesic, H. Topsøe, *Applications of Mössbauer Spectroscopy - vol II*, Academic Press New York (1980).
- <sup>9</sup> E. C. Sousa, *Tese de Doutorado em cotutela*, Université Pierre et Marie Curie e Universidade de Brasília (2007).
- <sup>10</sup> A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacobs, L. M. Levinson, D. W. Forester, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 594 (1975).
- <sup>11</sup> A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, P. J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
- <sup>12</sup> A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, C. E. van Buren, *IEEE Trans. Magn.* **16**, 184 (1980).
- <sup>13</sup> R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 394-379 (1996).
- <sup>14</sup> R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, S. Foner, *J. Appl. Phys.* **81**, 5552 (1997).
- <sup>15</sup> B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
- <sup>16</sup> J. L. Dormann, F. d’Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, M. Nogues, *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).
- <sup>17</sup> F. Gazeau, E. Dubois, M. Hennion, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, *Europhys. Lett.* **40**, 575 (1997).

- <sup>18</sup> F. Gazeau, J-C Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, E. Dubois, *J. Magn. Magn. Mater.*, **186** (1-2) (1998).
- <sup>19</sup> V. P. Shilov, Yu. L. Raikher, J. C. Bacri, F. Gazeau, R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **60**, 11902 (1999).
- <sup>20</sup> E. Hasmonay, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. C. Bacri, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, I. Rosenman, *J. Appl. Phys.* **88**, 6628 (2000).
- <sup>21</sup> S. A. Friedberg, D. L. Burk, *Phys. Rev.* **98**, 1200 (1955).
- <sup>22</sup> G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen, W. B. Yelon, *J. Appl. Phys.* **87**(11), 8005 (2000).
- <sup>23</sup> T. Sato, M. Haneda, M. Seki, T. Iijima, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **A50**, 13 (1990).
- <sup>24</sup> S. A. Oliver, H. H. Hamdeh, J. C. Ho, *Phys. Rev. B*, **60**, 3400 (1999).
- <sup>25</sup> M. R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K. A. Malini, S. Sindhu, A. Narayanasamy, C. N. Chinnasamy, J. P. Jacobs, S. Reijne, K. Seshan, R. H. H. Smits, H. H. Brongersma, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 83 (1998).
- <sup>26</sup> H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Willey, G. Oliveri, G. Busca, *J. Appl. Phys.* **81**, 185 (1997).
- <sup>27</sup> J. A. Gomes, *Tese de Doutorado em cotutela*, Université Pierre et Marie Curie e Universidade de Brasília (2007).
- <sup>28</sup> E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* **85**, 5175 (1999).
- <sup>29</sup> J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. L. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* **54**, 9288 (1996).
- <sup>30</sup> G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Z. Ziang, *J. Appl. Phys.* **84**(2), 1101 (1998).
- <sup>31</sup> E. C. Sousa, H. R. Rechenberg, J. Depeyrot, R. Aquino, J. A. Gomes, F. A. Tourinho, V. Dupuis, R. Perzynski. *Phys. Rev. B*, submetido.
- <sup>32</sup> R. Perzynski, Yu. L. Raikher, in “*Surface effects in magnetic nanoparticles*” Ed. D. Fiorani, Springer Science (2005) p 141-182.
- <sup>33</sup> S. Mørup, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Plenum Press New York (1987).
- <sup>34</sup> S. Mørup, *Magnetic Properties of Fine Particles*, Delta Series Amsterdam (1992)
- <sup>35</sup> S. Mørup, *J. Mag. Mag. Mat.*, **37**, 39 (1983).
- <sup>36</sup> S. Mørup, *Hyperfine Interactions*, **60**, 959 (1990)
- <sup>37</sup> J. Chappert, R. B. Frankel, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 570 (1967).
- <sup>38</sup> E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials*, V. 3, p. 296.

- <sup>39</sup> F. Gazeau, Tese de Doutorado, Université Denis Diderot (1997).
- <sup>40</sup> R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- <sup>41</sup> D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, H. Romero, *Physica B*, **320**, 122 (2002)
- <sup>42</sup> E. C. Sousa, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília e Université Pierre et Marie Curie (2007).
- <sup>43</sup> A. Aharoni, *Introduction to the theory of ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford (1996).
- <sup>44</sup> D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, H. Romero, *Physica B*, **320**, 122 (2002)
- <sup>45</sup> M. F. Hansen, S. Mørup, *J. Mag. Mag. Mat.*, **184**, 262 (1998)

## CAPÍTULO 5

### ***BIRREFRINGÊNCIA MAGNETO INDUZIDA DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS***

1. INTRODUÇÃO .....	146
2. BIRREFRINGÊNCIA ESTÁTICA .....	146
2.1. Análise Qualitativa .....	147
2.2. Análise Quantitativa .....	147
2.2.1. Birrefringência de Saturação – Análise a Alto Campo. ....	148
2.2.2. Ajuste de Curvas Completas .....	148
3. BIRREFRINGÊNCIA EM CAMPO PULSADO. ....	150
4. BIRREFRINGÊNCIA DINÂMICA EM CAMPOS CRUZADOS – ANISOTROPIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBRE.....	152
4.1. Diagrama de Argand.....	153
4.2. Análise do Tempo Característico e da Energia de Anisotropia.....	154
5. CONCLUSÃO.....	157
REFERÊNCIAS.....	159

## 1. Introdução

Neste capítulo, investigamos as propriedades magneto-ópticas estáticas e dinâmicas dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobre cujo tamanho e polidispersão foram controlados (ver capítulo 1, seção 3.3). Apresentamos inicialmente os resultados obtidos utilizando um arranjo de birrefringência estática, onde utilizando uma segunda função de Langevin foi possível caracterizar a anisotropia ótica das nanopartículas e a distribuição em tamanhos. Em seguida, medidas de birrefringência a campo pulsado permitiram caracterizar o tempo de relaxação Browniano característico das amostras, este tempo como vimos no capítulo 2 (seção 2) está relacionado com o mecanismo de rotação mecânica das partículas no meio carreador. Por fim apresentamos a investigação das soluções coloidais diluídas utilizando-se a técnica de birrefringência em presença de um campo estático e um campo alternado cruzado. Essa técnica magneto-ótica já foi utilizada de forma pioneira para investigar a anisotropia ótica de partículas de ferrofluidos a base de nanopartículas de maguemita<sup>1</sup> e é utilizada nesse trabalho para investigar, de forma original, a anisotropia de nanopartículas de ferrita de cobre.

## 2. Birrefringência estática

As medidas de birrefringência estática, apresentadas aqui, foram realizadas utilizando o arranjo experimental descrito no capítulo 2 seção 3.2. As medidas foram realizadas no equipamento instalado no *Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées* da *Université Pierre et Marie Curie – Paris 6*.



## 2.1. Análise qualitativa

Uma variação da birrefringência ( $\Delta n$ ) magneto-ótica correspondente as medidas realizadas é apresentada na figura 5.1 em coordenadas lineares normalizada pelo valor de saturação ( $\Delta n_s = \delta n_0 \phi$ ). O mesmo comportamento qualitativo é observado para todas as amostras: observamos que a birrefringência (nula a campo zero) é uma função crescente do campo aplicado tendendo a saturação no campo máximo aplicado (900 kA/m). Ainda, na faixa de  $\phi$  utilizada, os valores de  $\Delta n$  coincidem para medidas em campos crescentes e decrescentes e verifica-se que ao serem normalizadas pela fração volumétrica ( $\phi$ ) as curvas obtidas coincidem. Isto indica, da mesma maneira que para as medidas de magnetização, que os fluidos magnéticos aqui estudados podem ser vistos como um sistema de partículas independentes.

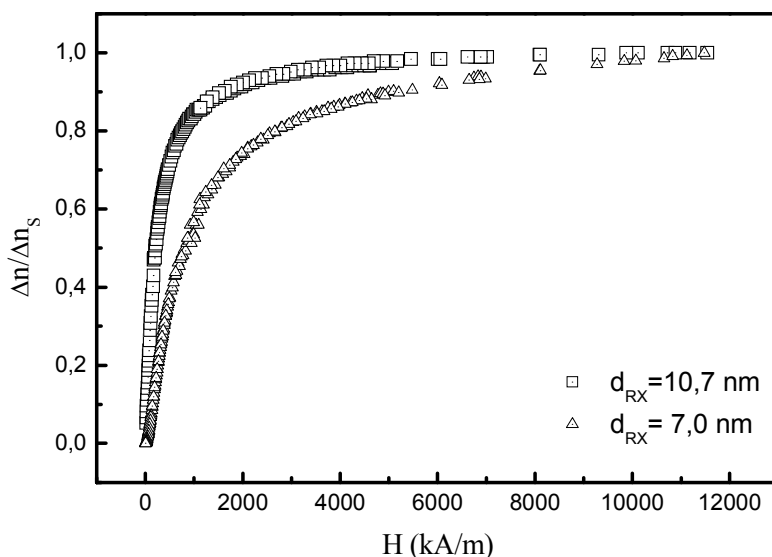


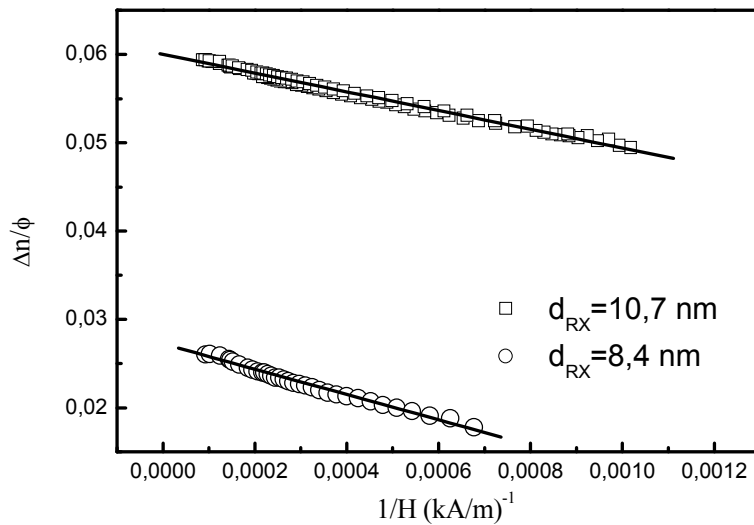
Figura 5.1: Curva de birrefringência típica para os fluidos magnéticos aqui estudados

## 2.2. Análise quantitativa

Apresentaremos nesta seção os resultados quantitativos obtidos a partir das curvas de birrefringência. A descrição do modelo de Langevin utilizado para analisar os dados das seções seguintes foi efetuada no capítulo 2 seção 3.2.

### 2.2.1. Birrefringência de saturação – Análise a alto campo

A figura 5.2 apresenta, em coordenadas lineares, o comportamento típico a alto campo para a birrefringência magneto-óptica dos ferrofluidos a base de ferrita de cobre estudados. O ajuste destas curvas utilizando a expressão 2.8 apresentada no capítulo 2 permite determinar o valor característico da anisotropia ótica  $\delta n_0$  para cada amostra. Os valores encontrados de  $\delta n_0$  são coletados na tabela 5.1. Os valores de  $\delta n_0$  encontrados aqui são bem comparados as anisotropias óticas determinadas para o caso de amostras de fluido magnético à base de nanopartículas de ferrita de cobre<sup>2</sup> ( $d_{RX} = 8,4 \text{ nm}$ ,  $\delta n_0 = 2,9 \times 10^{-2}$ ) e à base de maguemitita<sup>3</sup> ( $d_0 = 8,0 \text{ nm}$ ,  $\delta n_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ ) comumente utilizado como precursores para aplicações biomédicas.

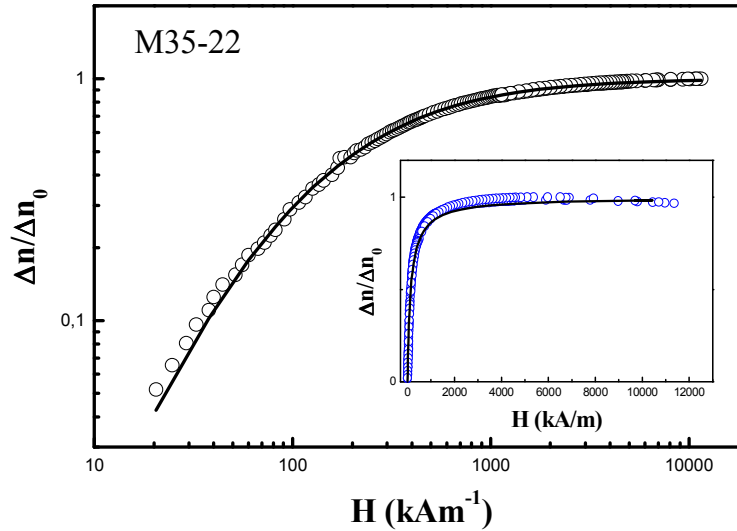


**Figura 5.2:** Comportamento típico a alto campo da birrefringência dos fluidos magnéticos aqui estudados

### 2.2.2. Ajuste de curvas completas

Do ponto de vista quantitativo uma vez conhecido o valor da anisotropia ótica  $\delta n_0$  o ajuste das curvas experimentais com a expressão 2.7 (capítulo 2), permite deduzir dois parâmetros: o diâmetro associado  $d_0^{bir}$  e a distribuição destes tamanhos  $s_d^{bir}$ . Na figura 4.2

apresentamos em escala linear e logarítmica uma curva típica obtida para a amostra M35-22 ( $d_{RX} = 10,7$  nm), ajustada (linha contínua) utilizando a expressão 2.7. Estes resultados são outra vez típicos para as amostras aqui estudados. A Tabela 5.1 reúne os parâmetros deduzidos deste modo.



**Figura 5.3:** Curva de birrefringência típica para os fluidos magnéticos aqui estudados, a linha contínua representa o melhor ajuste usado o formalismo de Langevin.

Para analisar os resultados, lembramos que as medidas de magnetização testam a orientação do momento magnético. Diferentemente, as medidas de birrefringência são relacionadas com a orientação do eixo de anisotropia, sondam a orientação mecânica dos grãos. Assim, partículas superparamagnéticas para as quais  $E_a \ll k_B T$  não apresentam birrefringência. Por um lado, os resultados da Tabela 5.1 evidenciam duas observações, a anisotropia ótica  $\delta n_0$  aumenta com o tamanho da partícula, o que já foi observado para outras ferritas do tipo dipolo não-rígido. Os valores deduzidos dos ajustes de  $d_0^{bir}$  são muito superiores aos obtidos utilizando-se medidas de magnetização e comparáveis com aqueles provenientes da média a baixo campo ( $d_{BC}^{mag}$ , susceptibilidade inicial).

Amostra	$d_{RX}$ (nm)	$d_0^{bir}$ (nm)	$d_{BC}^{mag}$ (nm)	$s_d^{bir}$	$\delta n_0$
E11	3,5	6,1	6,5	0,30	$1,2 \times 10^{-2}$
E12	6,3	11,6	10,6	0,30	$3,4 \times 10^{-2}$
E21	7,5	10,8	10,9	0,30	$4,8 \times 10^{-2}$
E0	8,6	15,2	16,0	0,30	$6,5 \times 10^{-2}$
E2	9,3	16,1	16,9	0,30	$8,0 \times 10^{-2}$
E22	10,4	16,7	19,9	0,30	$9,4 \times 10^{-2}$
M35-22	10,7	15,0	15,6	0,35	$6,0 \times 10^{-2}$
M35-21	9,0	13,0	15,0	0,30	$7,1 \times 10^{-2}$
M35-12	8,4	12,5	12,3	0,27	$2,7 \times 10^{-2}$
M35-11	7,0	10,8	18,5	0,29	$2,2 \times 10^{-2}$

**Tabela 5.1:** Características magneto-óicas obtidas do ajuste Langevin das curvas experimentais

Estes altos valores de  $d_0^{bir}$  indicam que principalmente as partículas de maior tamanho da distribuição orientam-se mecanicamente contribuindo assim para as propriedades magneto-óicas do sistema fluido magnético. As partículas de maior tamanho, que apresentam por tanto uma anisotropia óica e se orientam mais facilmente, contribuem mais ao sinal de birrefringência. Ao contrário, para as partículas de menores tamanhos,  $\delta n_0$  diminui e as partículas não se orientam deixando de contribuir.

### 3. Birrefringência em campo pulsado.

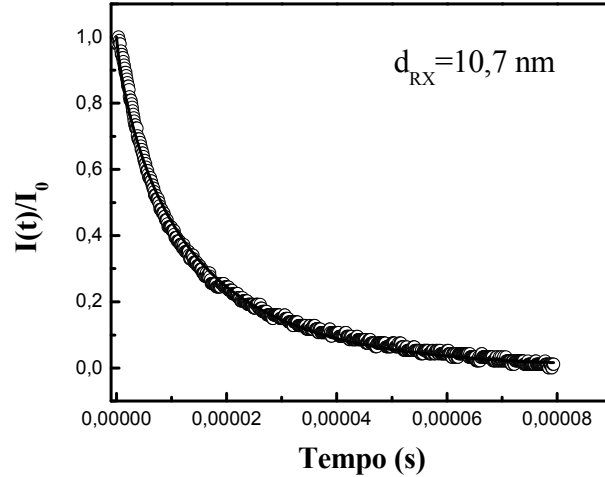
Nesta seção estaremos interessados no estudo do comportamento óico dinâmico das soluções de ferrofluidos através da técnica de birrefringência dinâmica. Nesta utilizamos um campo magnético pulsado de fraca amplitude para ter acesso aos tempos característicos de rotação Browniana das partículas no solvente. De fato, sabemos que a birrefringência de uma solução ferrofluido é devida a orientação conjunta, sob ação de um

campo magnético, das partículas magnéticas que compõem a solução, onde algumas destas são birrefringentes. Quando um campo magnético externo é aplicado, o momento da partícula e conseqüentemente os eixos de anisotropia tendem a se alinhar na direção do campo aplicado e deste modo o ferrofluido apresenta uma magnetização resultante não nula e exibe uma birrefringência magneto induzida. Quando o campo é retirado, a magnetização e a birrefringência decrescem a zero devido à rotação Browniana das partículas. O tempo característico para que as partículas percam a orientação de seus eixos óticos devido ao efeito da agitação térmica escreve-se<sup>4</sup>:

$$\tau_s = \frac{\eta \pi d_h^3}{2k_B T}, \quad (5.1)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do solvente e  $d_h$  diâmetro hidrodinâmico das partículas. O principio do experimento é medir a relaxação da birrefringência magneto induzida e então deduzir o diâmetro hidrodinâmico das partículas em um ferrofluido.

A Figura 5.4 apresenta duas curvas típicas de birrefringência dinâmica obtida para as amostras estudadas neste trabalho. A linha continua representa o ajuste utilizando a expressão 2.12 (capítulo 2), o que permitiu determinar o tempo característico de relaxação para cada amostra. Utilizando-se a expressão 5.1 foi possível deduzir o diâmetro hidrodinâmico para as nanopartículas. Os valores encontrados para  $\tau_s$ ,  $d_h$  e  $\alpha$  são apresentados na Tabela 5.2, o valor de  $I_0$  na expressão 2.12 (capítulo 2) foi encontrado como sendo igual a 1 para todas as amostras. Os valores de  $\alpha$  relativamente próximos de 1 indicam uma polidispersão em tempos de relaxação relativamente pequena. Estes valores estão em bom acordo com resultado encontrado na literatura para o caso de FM diluídos e em regime não interativo à base de nanopartículas de maguemita<sup>Erro! Indicador não definido.</sup> com  $d_{RX} = 8,0$  nm e onde o  $d_h$  encontrado é de 50 nm e o  $\alpha = 0,8$ .



**Figura 5.4:** Curva de birrefringência dinâmica para amostras de ferrita de cobre, o traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais usando uma exponencial estendida.

Amostra	$d_{RX}$ (nm)	$d_h$ (nm)	$\alpha$	$\tau_s$ ( $\mu$ s)
M35-22	10,7	37,1	0,82	10,04
M35-21	9,0	37,0	0,97	9,98
M35-12	8,4	36,1	0,80	9,24
M35-11	7,0	35,7	0,80	8,95

**Tabela 5.2:** Parâmetros deduzidos do ajuste da curva de birrefringência dinâmica.  $I_0 = 1$ .

#### 4. Birrefringência dinâmica em campos cruzados – Anisotropia de nanopartículas de ferrita de cobre

As medidas foram realizadas em amostras à base de ferrita de cobre, obtidas após separação de tamanhos via transição de fase, diluídas em glicerol com frações volumétricas  $\phi_p$  entre 0,018% e 0,031%. O tempo de relaxação Browniana  $\tau_B$  da rotação de nanopartículas em glicerol é cerca de 1 ms e a condição  $\omega\tau_B \approx 1$  corresponde então à frequência  $f_B \approx 200\text{Hz}$ . As medidas foram realizadas para cada par  $(H_A, H_C)$  – ver capítulo

2, seção 2.4.) nas frequências ( $f = \omega/2\pi$ ) de 1 Hz a 1kHz. Em nosso experimento o sinal ótico medido varia linearmente com a birrefringência ótica magneto induzida da amostra; ainda, foram coletadas a amplitude  $A$  e a fase  $\psi$  em relação a uma referencia e a dependência em frequência da amplitude  $A$  e da fase  $\psi$  é linear com  $\theta$ .

#### 4.1. Diagrama de Argand

Um diagrama de Argand é a representação da parte imaginaria do sinal (da amplitude complexa  $A^*$ ) em função de sua parte real. Estas duas quantidades se relacionam com a amplitude  $A$  e com a fase  $\psi$ , que aqui é negativa, de modo que:  $\text{Re}(A^*) = A \cos \psi$  e  $\text{Im}(A^*) = A \sin \psi$ . Um modelo de Debye que descreve o mecanismo de relaxação de um único momento é caracterizado por uma função resposta em frequência angular da forma

$$A^* = A e^{i\psi} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (5.2)$$

e corresponde a um tempo de relaxação definido por uma exponencial do tipo  $\exp(-t/\tau)$ . No caso de um sistema polidisperso e complexo, pode-se utilizar o formalismo associado à funcional de Cole-Davisson<sup>5</sup>, relacionado com um decaimento do tipo exponencial estirada [ $\exp(-(t/\tau)^\alpha)$ ]. Neste caso,

$$A^* = A e^{i\psi} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (5.3)$$

que corresponde às partes real e imaginária dadas por:

$$\text{Re}(A^*) = \frac{1 + x(\omega\tau)^\alpha}{1 + 2x(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{2\alpha}}; \quad \text{Im}(A^*) = \frac{y(\omega\tau)^\alpha}{1 + 2x(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{2\alpha}}, \quad (5.4)$$

onde  $x \equiv \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$  e  $y \equiv \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$ . O parâmetro  $\alpha$  é associado com o desvio em relação ao comportamento ideal de Debye ( $\alpha=1$ ) e pode em princípio ser associado à largura da dispersão de tamanhos.

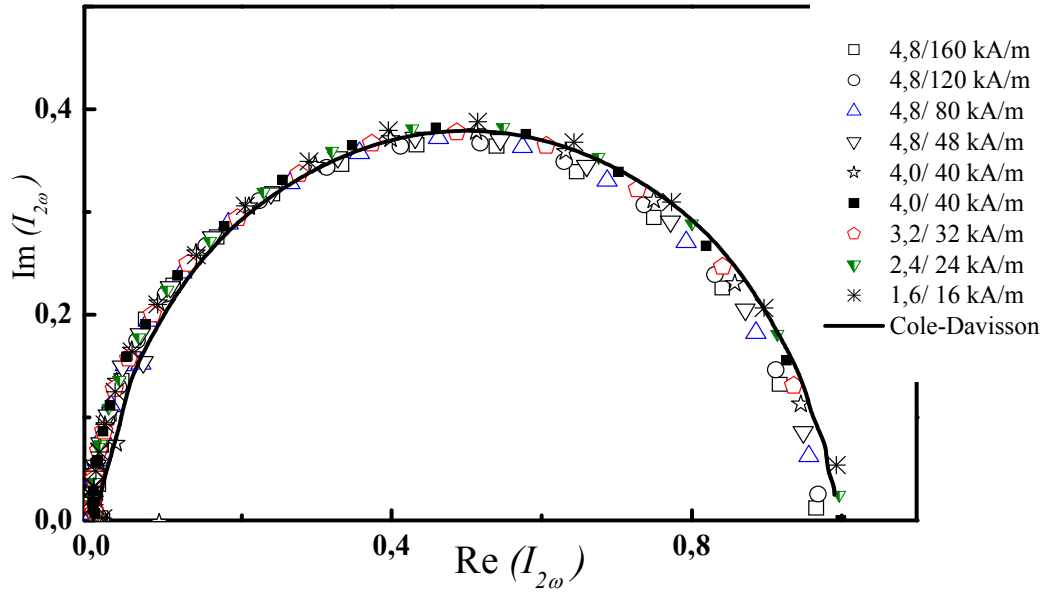


Figura 5.5: Diagrama de Argand para a amostra M35-22 com  $d_{RX} = 10,7$  nm.

A Figura 5.5 apresenta um diagrama de Argand típico para nossas amostras à base de ferrita de cobre para diferentes pares  $(H_A, H_C)$  com  $H_A/H_C \leq 0,1$ . O traço continua representa uma curva mãe para todas as amostras, independentemente dos valores de  $H_A$  e  $H_C$ . O ajuste com o formalismo de Cole-Davisson foi efetuado utilizando-se um parâmetro  $\alpha = 0,88 \pm 0,05$ .

#### 4.2. Análise do tempo característico - Energia de anisotropia

A Figura 5.6 apresenta no caso da amostra M35-22 ( $d_{RX} = 10,7$  nm) uma curva típica da amplitude normalizada obtida para um máximo da parte imaginária da resposta



correspondendo a  $\omega\tau=1$ . Nesse caso, o modelo de Debye e uma detecção linear conduzem<sup>6</sup> a  $A/A_0=0,7$ , um valor que permite determinar o tempo característico de relaxação  $\tau_{\perp}$ , aqui denominado tempo experimental de relaxação  $\tau_{exp}$ , a partir das curvas de  $A/A_0$  em função da frequência. O valor de  $\tau_{exp}$  foi encontrado para amostras com quatro diâmetros diferentes e para todos os valores de  $(H_A, H_C)$ .

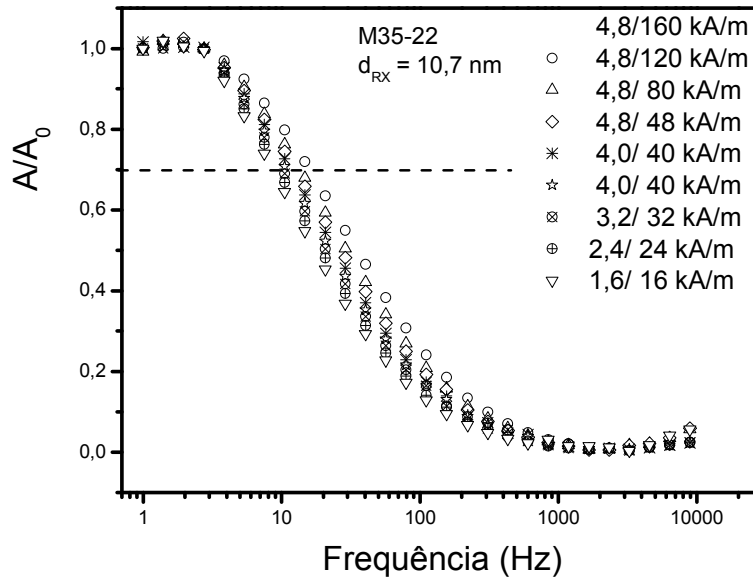
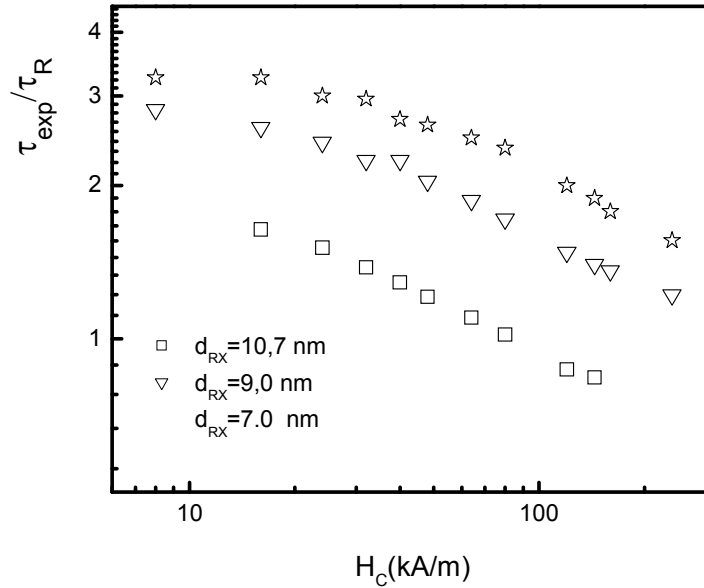


Figura 5.6: Amplitude normalizada obtida para diversos pares  $(H_A, H_C)$  no caso da amostra M35-22.

Os tempos característicos experimentais  $\tau_{exp}$  encontrados para nossas amostras em glicerol, são apresentados na Figura 5.7 normalizados pelo tempo de relaxação  $\tau_R$  encontrado por birrefringência dinâmica a campo pulsado. O tempo de relaxação  $\tau_R$  é relacionado com o tempo de relaxação Browniano<sup>7</sup>  $\tau_R = \tau_B/3$ , o que permite compara a curva experimental obtida ao modelo apresentado no capítulo 2 seção 2.4.1.

Neste contexto o limite de  $\tau_{exp}/\tau_R$  a campo alto campo permite determinar  $\tau_a$ , e no caso da representação normalizada por  $\tau_R$  temos que  $\tau_a = 3/\sigma$ . Conhecendo-se então o valor de  $\tau_a$  foi possível determinar a energia de anisotropia magneto-ótica ( $E_a$ ) no caso das nanopartículas de ferrita de cobre. Mais particularmente, este resultado por ser obtida a

temperatura ambiente e em regime diluído, permite descartar as interações entre as partículas e considerar que  $E_a$  é um valor correspondendo à partícula isolada.



**Figura 5.7:** Tempos característicos experimentais normalizados pelo tempo de relaxação  $\tau_R$ . Para o caso de amostras com três diâmetros diferentes.

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$E_a$ ( $\times 10^{-21}$ J)	$K_{ef}$ ( $\times 10^4$ J/m <sup>3</sup> )
<b>M35-22</b>	10,7	18,0	2,8
<b>M35-21</b>	9,0	10,0	2,6
<b>M35-12</b>	8,4	6,6	2,1
<b>M35-11</b>	7,0	7,9	4,4

**Tabela 5.3:** Valores de energia de anisotropia e  $K_{ef}$  deduzidos para as diferentes amostras de medidas de birrefringência magneto-ótica a campo cruzado.

A tabela 5.3 apresenta os valores obtidos para a energia de anisotropia e para a constante  $K_{ef}$  definida pela equação 3.10. Observa-se que, para as amostras de maiores diâmetros os valores calculados são muito próximos do valor do material maciço igual a

$2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ , com uma média em torno de  $2,5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ . Isto tende neste caso para uma anisotropia associada à origem magneto-cristalina. No caso das nanopartículas de menor diâmetro médio, a constante  $K_{ef}$  é maior, e deve ser considerada uma contribuição de superfície. Utilizando a expressão<sup>8, 9</sup>  $K_{ef} = K_V + \frac{6}{d} K_S$ , obtemos  $K_S = 2,8 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ , em bom acordo com o valor obtido por medidas de espectroscopia Mössbauer (ver Capítulo 4) para a amostra de ferrita de cobre de 3,5 nm de diâmetro.

## 5. Considerações finais

Esse resultado obtido por medidas de birrefringência magneto-ótica efetuadas em soluções diluídas de nanocolóides magnéticos é relacionado com a anisotropia individual de cada nanopartícula. Nesse sentido, a proximidade dos resultados deduzidos da análise de birrefringência e de Espectroscopia Mössbauer sugere que a existência das interações dipolares não modifica a variação térmica do campo hiperfino (ver capítulo 4). Nesse caso, a dinâmica investigada corresponde à dinâmica de nanopartículas isoladas. Para as partículas de maiores diâmetros médios, a anisotropia é dominada pelo termo de origem magneto-cristalina. Para as partículas de menores diâmetros médios, deve ser considerada uma contribuição de superfície associada a uma constante  $K_S$ . O valor dessa constante,  $K_S = 2,8 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ , é comparável com o valor associado à nanopartículas de maguemita. Ele é também associado a uma constante  $K_{SR}$  dentro dos limites especificado por Néel, entre  $10^{-3}$  a  $10^{-4} \text{ J/m}^2$ , considerando uma fuga de esfericidade de 10%, ( $e = 0,4$ , valor compatível com a microscopia eletrônica).

Entretanto, outro modelo proposto por Aharoni<sup>10</sup>, considera que somente o valor da constante é alterado na vizinhança da superfície enquanto a sua direção não muda. Este conduz a uma contribuição de superfície para o campo de anisotropia, e parece coerente com observações de RFM em nanopartículas de maguemita<sup>11</sup>. Os modelos de Néel e Aharoni são equivalentes no caso de um filme fino magnético, mas são diferentes para nanopartículas. Neste último, baseado na teoria de ondas de spin, os spins ancorados na superfície perturbam fortemente a dinâmica do momento magnético associado ao núcleo das nanopartículas. Diferenciam-se dois regimes de ancoramento dos spins de superfície.

No caso de um ancoramento fraco, a anisotropia de superfície domina a rigidez de troca<sup>13</sup>. No caso de um ancoramento forte, a contribuição relativa à rigidez de troca é o termo dominante e as leis de escala em função do diâmetro são modificadas: temos, por exemplo,  $H_a \propto d^2$  como observado na referência 12, a constante de proporcionalidade sendo relacionada com a rigidez de troca.

Devemos, portanto entender a origem da anisotropia em nossas partículas na existência de spins ancorados na superfície e mal correlacionados com o núcleo monodomínio das nanopartículas<sup>13,14,15</sup>. Essa mesma origem é também invocada em vários trabalhos. Estes spins de superfície flutuam fortemente a altas temperaturas, pois a energia de troca na superfície é menor que aquela entre spins do núcleo da nanopartícula. No caso de nossas partículas, o ancoramento é fraco e os spins de superfície perturbam a dinâmica do momento magnético associado ao núcleo, ao flutuarem a altas temperaturas tanto quanto ao sofrerem um processo de congelamento a baixas temperaturas.

## Referências

- <sup>1</sup> E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. C. Bacri, and R. Perzynski, *Eur. Phys. J. B* **21**, 19 (2001).
- <sup>2</sup> J. Depeyrot, G. J. da Silva, C. R. Alves, E. C. Sousa, M. Magalhães, A. M. Figueiredo Neto, M. H. Sousa, and F. A. Tourinho, *Braz. J. Phys.* **31**, 390 (2001)
- <sup>3</sup> J. -C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.* **62**, 36 (1986).
- <sup>4</sup> H. Benoit, *Ann. Phys. Paris*, **12**, 6 (1951).
- <sup>5</sup> D. W. Davisson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484 (1951).
- <sup>6</sup> D. G. Mitchell, *J. Magn. Reson. Imaging.* **7** (1997) 1.
- <sup>7</sup> H. Benoit, *Ann. Phys.* **12**, 6 (1951).
- <sup>8</sup> Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- <sup>9</sup> H. Kachkachi, A Ezzir, M. Nogues, E. Tronc, *Eur. Phys. J. B*, **14**, 681 (2000)
- <sup>10</sup> A. Aharoni, *J. Appl Phys.* **61**, 3302 (1987) ; A. Aharoni, *J. Appl Phys.* **63**, 4605 (1988).
- <sup>11</sup> F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, E. Dubois, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 175 (1998).
- <sup>12</sup> J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, C. G Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* **76**, 6316 (1994).
- <sup>13</sup> R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 175 (1996)
- <sup>14</sup> D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, H. Romero, *Physica B*, **320**, 122 (2002)
- <sup>15</sup> J. L. Dormann, D. Fiorani (Eds) *Magnetic properties of fine particles*, North Holland, Amsterdam, 1992.

## CONCLUSÃO GERAL

Apresentamos no capítulo 1 a rota de síntese utilizada para obter partículas magnéticas em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de nanocolóides magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita. Esse método de síntese oferece a vantagem de termos partículas que não são envolvidas por nenhum tipo de moléculas. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, polidispersão), do estado da superfície das nanopartículas como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz. Trata-se de fato de um trabalho de síntese coloidal de ponta. Mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície”. Essa tática foi imposta pela não estabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético, assim como determinar as proporções relativas do núcleo a camada superficial.

Abordamos as várias técnicas experimentais utilizadas para investigar as propriedades dos nanocolóides magnéticos e das nanopartículas a base de ferrita de cobre objeto desse trabalho. Essas técnicas constituem ferramentas poderosas no estudo dos fenômenos e a combinação das análises dos diversos resultados permite a elaboração de um modelo coerente.

Os resultados das medidas estáticas de magnetização à temperatura ambiente, mostram que o comportamento magnético dos nanocolóides magnéticos é bem descrito utilizando uma configuração monodomínio e o modelo de Langevin permite ter acesso aos parâmetros da distribuição de tamanhos. Do ponto de vista das propriedades magneto-ópticas, a análise também leva em conta uma contribuição individual dada por uma função de Langevin ponderada pela distribuição log-normal

de partículas. As características das distribuições de tamanho encontrados pelos dois métodos são coerentes com os tamanhos cristalinos.

Em baixas temperaturas, as medidas de magnetização mostram que o comportamento termodinâmico das nanopartículas investigadas ressalta combinação de efeitos de tamanho finito e interface (superfície). No caso das partículas de menor tamanho médio, a dependência térmica da magnetização é modificada em relação à lei de Bloch em  $T^{3/2}$ . Um expoente efetivo, em torno de 2, é encontrado no lugar do valor esperado igual a 1,5. Para as partículas de maior tamanho médio, o comportamento é similar a um ferromagneto infinito. Em temperaturas menores que 70 -100 K, uma contribuição adicional é observada e associada aos *spins* de superfície, mal alinhados com os *spins* do núcleo, que congelam em uma estrutura desordenada (tipo vidro de *spin*). No caso de nanopartículas não interativas - ferrofluido diluído, abaixo de 70 K, essa contribuição apresenta uma variação exponencial em função da temperatura, onde a temperatura de congelamento é igual a 20 K. A energia associada  $k_B T_{Freezing} \approx 3 \times 10^{-22}$  J é da mesma ordem de grandeza que a constante de supertroca do material associado. No caso de amostras na forma de pó, a temperatura de congelamento é de 45 K e a contribuição adicional a magnetização é bem descrita por uma relação linear. Esse resultado pode ser devido à existência das interações dipolares magnéticas que favorecem o congelamento dos spins de superfície levando a um aumento da temperatura de congelamento.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas que apresentamos nesse capítulo completam de forma adequada as conclusões deduzidas das medidas de magnetometria. Em presença de um campo magnético aplicado de 8 T, paralelo ao eixo de propagação, é possível determinar a fração de *spins* que não estão alinhados paralelamente ou antiparalelamente ao campo aplicado. Considerando um modelo do tipo núcleo-superfície, com um núcleo de *spins* magneticamente bem ordenados e uma camada superficial de *spins* desordenados, mostramos que essa fração de *spins* desordenados aumenta com a redução do tamanho das nanopartículas. Ainda a espessura da camada superficial de *spins* desordenados é sempre inferior à espessura da camada de maguemita. A aplicação de um campo externo também permite separar as contribuições dos sítios tetraédricos e octaédricos que não são resolvidas em ausência de campo. O grau de redistribuição catiônica ou de inversão é determinado e indica uma estrutura espinélio parcialmente invertida com 21% dos

íons de  $\text{Cu}^{2+}$  localizados em sítios  $A$ , em bom acordo com medidas de absorção e difração de raios X.

As propriedades de histerese em baixo campo através das medidas de campo irreversível e campo coercivo permitem analisar a energia de anisotropia. Determinamos para cada amostra investigada tanto a energia quanto o campo de anisotropia das nanopartículas. O comportamento do campo de anisotropia e da energia correspondente é governado por leis de potência, em função do tamanho das nanopartículas. O comportamento observado, com uma dependência do campo de anisotropia em  $1/d$  e da energia em  $d^2$  permite concluir que a anisotropia magnética é de origem puramente superficial. Entretanto, o valor da energia de anisotropia é tipicamente de uma a duas ordens de grandeza maior quando comparado com o valor determinado por temperatura de bloqueio e o valor da energia de anisotropia magneto-cristalina. Esse resultado pode refletir o efeito das interações dipolares magnéticas no qual a estrutura atômica da superfície e da interface é um fator determinante.

Por outro lado, em ausência de campo aplicado, a investigação da relaxação do momento magnético por espectroscopia Mössbauer mostra que no caso das nanopartículas de menor tamanho médio, existe uma contribuição superficial à energia de anisotropia caracterizada com uma constante  $K_S = 1,9 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$ . Essa anisotropia peculiar deve ser relacionada com a existência de *spins* ancorados na superfície e mal correlacionados com o núcleo magneticamente ordenado das partículas. Esse resultado é confirmado por medidas de birrefringência magneto-ótica efetuadas em soluções diluídas de nanocolóides magnéticos e é relacionado com a anisotropia individual de cada nanopartícula. Nesse sentido, a proximidade dos resultados deduzidos da análise de birrefringência e de Espectroscopia Mössbauer sugere que a existência das interações dipolares não modifica a variação térmica do campo hiperfino. Nesse caso, a dinâmica investigada também corresponde à dinâmica de nanopartículas isoladas. Para as partículas de maiores diâmetros médios, a anisotropia é dominada pelo termo de origem magneto-cristalina. Para as partículas de menores diâmetros médios, deve ser considerada uma contribuição de superfície associada a uma constante  $K_S$ .

A análise combinada dos resultados mostra que a anisotropia de nossas partículas é governada pela existência de *spins* ancorados na superfície e mal correlacionados com o núcleo monodomínio das nanopartículas. Estes *spins* de



superfície flutuam fortemente a altas temperaturas, pois a energia de troca na superfície é menor que aquela entre *spins* do núcleo da nanopartícula. No caso de nossas partículas, o ancoramento é fraco e os spins de superfície perturbam a dinâmica do momento magnético associado ao núcleo, ao flutuarem a altas temperaturas tanto quanto ao sofrerem um processo de congelamento a baixas temperaturas.

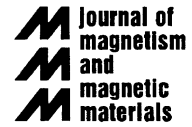


ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 289 (2005) 118–121



[www.elsevier.com/locate/jmmm](http://www.elsevier.com/locate/jmmm)

# Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles

E.C. Sousa<sup>a</sup>, C.R. Alves<sup>a</sup>, R. Aquino<sup>b</sup>, M.H. Sousa<sup>b</sup>, G.F. Goya<sup>c</sup>,  
H.R. Rechenberg<sup>c</sup>, F.A. Tourinho<sup>b</sup>, J. Depeyrot<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Complex Fluids Group, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Caixa Postal 04455, 70919-970 Brasília (DF), Brazil

<sup>b</sup>Complex Fluids Group, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 04478, 70919-970 Brasília (DF), Brazil

<sup>c</sup>Instituto de Física Universidade de São Paulo, Caixa postal 66318, 05315-970 São Paulo (SP), Brazil

Available online 26 November 2004

## Abstract

The magnetic dynamics behavior of copper and nickel ferrite nanoparticles used in the magnetic fluid elaboration and with mean sizes between 3.5 to 10.4 nm is investigated by measurements of magnetic hysteretic properties and zero field cooling (ZFC) susceptibility. The dependence of the irreversibility field, inversely proportional to the particle size, clearly indicates that the magnetic anisotropy of our particles finds its origin on the surface layer.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Mm; 75.40.Gd; 75.30.Pd

Keywords: Magnetic liquids; Magnetic nanoparticles; Spinel ferrites; Surface effects; Magnetic dynamics

## 1. Introduction

Magnetic ferrite nanoparticles are currently very promising new materials in technological applications and also in the design of new magneto-pharmaceuticals [1]. From a more fundamental point of view, these applications require the knowledge of how the properties of magnetic systems differ from bulk ones when the size decreases to the nanometric range. At this scale, the spatial confinement induces finite size effects of the magnetic core and the existence of an interface leads to an incomplete and distorted atomic surrounding in the surface shell [2]. As an example, significant deviations of the Bloch law were predicted and observed due to finite size effects [3]. Moreover, surface spin canting, non-

saturated magnetization curves, freezing of surface spin in a disordered state and surface anisotropy are one of the most current experimental manifestations of surface effects [4]. In this work, we investigate the magneto-dynamic properties of copper- and nickel-based spinel ferrite nanoparticles used in the elaboration of electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) [5]. Our measurements point the main role played by surface spins in the thermal activated relaxation and in high field irreversibility.

## 2. Experimental details

The investigated spinel  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles are prepared by hydrothermal coprecipitation, in alkaline medium, of a ferrite stoichiometric mixture of aqueous solutions of  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{NiCl}_2$  with

\*Corresponding author. Tel.: +55 61 307 2900;  
fax: +55 61 307 2363.

E-mail address: [depeyrot@fis.unb.br](mailto:depeyrot@fis.unb.br) (J. Depeyrot).

Table 1

Blocking temperature  $T_B$ , anisotropy energy  $E_A$  and effective constant  $K_{\text{eff}}$  deduced from susceptibility temperature dependence measurements

	$d_{XR}$ (nm)	$T_B$ (K)	$E_A$ ( $10^{-20}$ J)	$K_{\text{eff}}$ $10^5$ J m $^{-3}$	$K_S$ ( $10^{-4}$ J m $^{-2}$ )
CuFe $_2$ O $_4$	3.5	40.6	1.40	6.24	3.6
	7.5	104.2	3.60	1.63	2.0
	10.4	156.8	7.00	1.19	2.1
NiFe $_2$ O $_4$	4.3	51.0	1.76	4.23	3.0
	5.9	132.3	4.50	4.19	4.1
	7.7	195.5	6.74	2.82	3.6
	8.9	175.5	6.05	1.19	1.8

FeCl $_3$  [5]. Then, in order to ensure the chemical thermodynamical stability of acidic colloidal dispersion, the nanoparticles are submitted to a hydrothermal (100 °C) treatment with ferric nitrate that induces the formation of a protective shell, rich in iron, surrounding the ferrite core [6]. Afterwards, the resulting magnetic nanocrystals are peptized in aqueous medium leading to EDL-MF. Samples based on different mean sizes are obtained directly during the coprecipitation process, by changing the velocity of adding the reagents, in the case of NiFe $_2$ O $_4$  nanoparticles. A colloidal size sorting method [7], which also reduces the polydispersity typically below 0.2, is used for CuFe $_2$ O $_4$  samples.

All our experiments are made on powder samples obtained after evaporation of the liquid solution. X-ray diffraction (XRD) measurements are carried out using a Rigaku/Geigerflex powder diffractometer using Cu-K $\alpha$  radiation and the nanoparticle mean size (see Table 1) is deduced from the Scherrer formula applied to the main reflections of the diffraction pattern. Investigations of the magnetic behavior of our nanosized material use two different experiments. Both are performed by first cooling the samples from room temperature in zero applied field (ZFC processes) to the temperature of 5 K. Then, hysteresis loops are obtained in a vibrating sample magnetometer in fields up to 90 kOe. Moreover, measurements as a function of the temperature are carried out in a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer (Quantum design). In this case, after the ZFC process, a field of 100 Oe is applied and the variation of the susceptibility is measured with increasing temperature.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 presents typical results obtained for both samples: a hysteresis loop measured at 5 K for NiFe $_2$ O $_4$  nanoparticles based on smallest mean size (4.3 nm) and the temperature dependence of the susceptibility for our

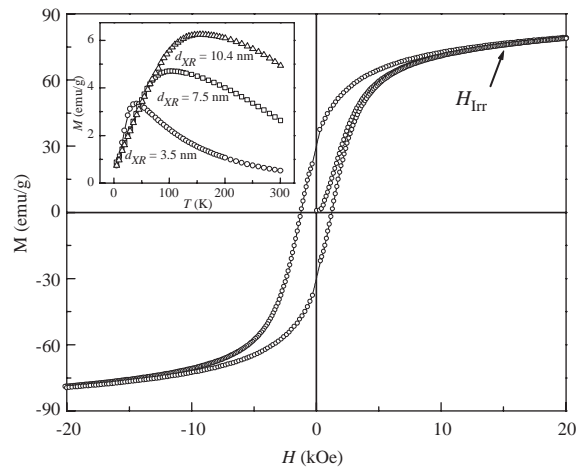


Fig. 1. Hysteresis loop at 5 K of NiFe $_2$ O $_4$  nanoparticles (4.3 nm). The inset displays the thermal variation of the ZFC susceptibility for all CuFe $_2$ O $_4$  samples.

size-sorted CuFe $_2$ O $_4$  nanoparticles. We will first analyze the latter data.

The ferrimagnetic nanoparticles are superparamagnetic [1] and their magnetic behavior can be first described following the Néel model of relaxation [8]. In such a context, each single-domain particle bears a magnetic moment  $\mu$  that can thermally fluctuate, overcoming the anisotropy energy barrier between the two easy directions. In the presence of very low field and for uniaxial anisotropy, the characteristic time associated to this process is well described by a Néel–Arrhenius law [4]  $\tau = \tau_0 \exp(E_A/k_B T)$ , where  $\tau_0$  is of the order of  $10^{-9}$  s,  $E_A$  being the anisotropy energy,  $T$  the temperature and  $k_B$  the Boltzmann constant. Thus, the outcome of a measurement of magnetic properties depends on the measuring time related to each experimental technique. The blocking temperature  $T_B$  is defined as the temperature for which the measuring time is equal to the

relaxation time. For magnetic measurements,  $\tau \approx 100$  s and then,  $E_A \approx 25 k_B T_B$  provides an experimental estimate of the anisotropy energy.

The inset of Fig. 1 indicate a superparamagnetic behavior of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. Indeed, when an ensemble of individual particles is frozen without applied field, the magnetic moments are randomly oriented and the resulting magnetization is zero. With increasing temperature, the magnetic moments can fluctuate and then align in the direction of the field, leading to an increase of the total magnetization. Above the blocking temperature superparamagnetic behavior sets in, leading to a decrease of the total magnetization. The presence of a maximum in the ZFC susceptibility curve is therefore associated to the transition between superparamagnetic and blocked behavior. Moreover, the transition is not sharp as a consequence of the size distribution. Our results (see the inset of Fig. 1) evidence that as the nanocrystal mean size increases, the blocking temperature is shifted towards higher temperatures, reflecting as expected, larger anisotropy energy. Similar results are obtained with  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles.

Table 1 lists, for both nanomaterials, the values of the measured blocking temperature and the deduced anisotropy energy. Table 1 also presents the values of the effective magnetic anisotropy constant, calculated by considering that the total anisotropy is proportional to the particle volume, and the value of the resulting surface constant  $K_S = K_{\text{eff}}d/6$ ,  $d$  being the particle diameter. Both values are extracted using the XRD mean size. It is worth to underline the large values of the effective constant deduced here, especially when compared to the first-order magneto-crystalline anisotropy constant of bulk  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , equal to  $2.1 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$  and of bulk  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  equal to  $1.1 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ . The one order of magnitude difference between both determinations, associated with the increase of the effective value with decreasing size, constitute a fingerprint of the surface anisotropy domination in the magnetic behavior of the investigated nanoparticles. Moreover, the values found for  $K_S$  are in good agreement with values found for maghemite nanoparticles of similar mean sizes [9].

Let us now analyze the typical hysteresis loop presented in Fig. 1 and more specifically the field above which the cycle is reversible (loop closure)  $H_{\text{irr}}$ . For each sample, this field is determined from similar  $M$  vs.  $H$  cycles recorded at 5 K and then,  $H_{\text{irr}}$  is plotted in a double logarithmic representation as a function of the XRD mean size (see Fig. 2). As it can be seen, the values obtained for both kinds of samples, composed of different spinel ferrite material lie on a master curve, a result that therefore supports a common surface structure and is related with the surface treatment done

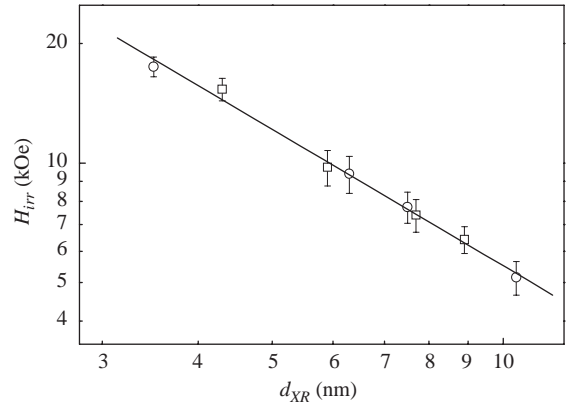


Fig. 2. Mean particle size dependence of the irreversibility field  $H_{\text{irr}}$ .  $\square$ : Ni ferrite,  $\circ$ : Cu ferrite. Straight line: best double-logarithmic fit (slope =  $-1$ ).

during the chemical synthesis of our nanoparticles. Indeed, measurements of the surface charge density performed in similar samples of magnetic fluids made of different ferrite nanoparticles strongly support such hypothesis [10]. In a very near future we will explore this behavior using electrochemical experiments. Moreover, a fit using a  $d^z$  power law would give in double logarithmic plot a straight line of slope  $\alpha$ . The full line in Fig. 2 corresponds to the best fit and leads to  $\alpha \approx -1$ , showing therefore that the irreversibility field is inversely proportional to the reference particle size, a result which indicates surface-related phenomena [11]. Indeed, as in Ref. [11], the irreversibility field is well compared with the effective internal field  $H_{\text{eff}} = 2E_A/\mu_0\mu$ , which maintains the magnetic moment in the easy magnetization direction. Thus, if the anisotropy energy is mainly proportional to a surface contribution,  $H_{\text{irr}}$  only can scale with  $1/d$ . Finally, the theoretical model developed in Ref. [4] for 2.5 nm sized  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  particles show that with surface spin disorder, the surface anisotropy results in irreversibility up to more than 10 kOe, a value in excellent agreement with our experimental measurements.

In conclusion, our experimental determination of the single-domain anisotropy energy and the irreversibility field of Ni and Cu ferrite nanoparticles have provided direct evidence for the importance of surface effects for the magnetic behavior at the nanometric size scale.

#### Acknowledgments

We acknowledge the Brazilian agencies CNPq, FAPESP, FINATEC and CAPES through the contract of cooperation PROCAD/CAPES no. 0054/01-1.

**References**

- [1] J.F. Deux, C. Riviere, F. Gazeau, J. Roger, E. Allaire, F. Boudghene, J.B. Michel, D. Letourneur, *Circulation* 108 (17) (2003) 2497.
- [2] R. Perzynski, Yu.L. Raikher, in: D. Fiorani (Ed.), *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Kluwer, Dordrecht, to appear in 2004.
- [3] P.V. Hendriksen, S. Linderoth, P.A. Lindgard, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7259.
- [4] R.H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 359.
- [5] M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1168.
- [6] M.H. Sousa, Thesis, University of Brasília and University of Paris, 2003.
- [7] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay, *J. Magn. Magn. Mater.* 149 (1995) 1.
- [8] L. Néel, *Ann. Geophys.* 5 (1949) 664.
- [9] F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bracri, F. Boué, A. Cebers, R. Perzynski, *Phys. Rev. E* 65 (2002) 031403.
- [10] A.F.C. Campos, Thesis, University of Brasília, 2004.
- [11] D. Fiorani, A.M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, H. Romero, *Physica B* 320 (2002) 122.

# Surface spin freezing of ferrite nanoparticles evidenced by magnetization measurements

C. R. Alves, R. Aquino,<sup>a)</sup> and J. Depeyrot

*Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 4455, 70919-970 Brasília, Brazil*

T. A. P. Cotta, M. H. Sousa, and F. A. Tourinho

*Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70919-970 Brasília, Brazil*

H. R. Rechenberg and G. F. Goya

*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, Brazil*

(Presented on 3 November 2005; published online 18 April 2006)

Magnetization and in-field Mössbauer measurements were performed on copper ferrite nanoparticles with average sizes ranging from 3.5 to 10.4 nm. Our results show that the nanoparticles are well-crystallized single domains with a magnetically disordered surface shell. A sharp increase in the saturation magnetization at low temperatures, in addition to the usual modified Bloch behavior, was observed for the smallest particles. This jump in magnetization curves seems to be related to the freezing of the surface spins below a temperature of about 45 K. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: [10.1063/1.2163844](https://doi.org/10.1063/1.2163844)]

## I. INTRODUCTION

Magnetic properties of nanosized particles are a subject of great interest due in part to their use in high-density information storage,<sup>1</sup> electronics and optoelectronics,<sup>2</sup> and also in biological applications.<sup>3</sup> For magnetic particles at the nanometric scale, the spatial confinement induces finite-size effects of the magnetic core and the existence of an interface leads to an incomplete and distorted atomic surrounding in the surface shell.<sup>4</sup>

Surface effects are related to the broken exchange bonds which reduce the coordination of surface cations and modify the superexchange near the surface.<sup>5</sup> Spin canting at surface ions of ferrite magnetic nanoparticles has been revealed by Mössbauer spectra in applied fields.<sup>6</sup> Magnetization measurements in amorphous ferromagnetic nanoparticles<sup>7,8</sup> have shown a large surface magnetic contribution: This contribution rapidly increases with decreasing temperature and was associated to high surface anisotropy. Studies of low-field zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization curves of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles<sup>9</sup> evidence the existence of a spin-glass-like surface layer that undergoes a magnetic transition to a frozen state below  $T_F \sim 42$  K.<sup>9</sup> Indeed, magnetization measurements in ultrafine  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles<sup>10</sup> have recently shown that the saturation magnetization presents a sharp increase for temperatures typically lower than 70 K. Such behavior, more pronounced at decreasing particle size, has also been associated to the contribution of disordered surface spins that freeze in a disordered state.

In this work, we present low-temperature magnetic measurements performed on powder of copper ferrite nanoparticles chemically synthesized by hydrothermal coprecipitation in order to produce electric double-layered magnetic fluid (EDL-MF).<sup>11</sup> At the nanometer scale, due to finite-size

effects, the spin-wave spectrum is modified and the magnetization is better accounted by a  $T^\alpha$  power law,<sup>12</sup> with a Bloch exponent larger than its bulk value. Such results have been confirmed in our copper ferrite nanoparticles<sup>13</sup> using the analysis of the magnetization temperature dependence, from typically 50 K until room temperature. Here, we focus on the results at temperatures lower than 50 K and our measurements point the effect of the misaligned surface spins in the thermal dependence of the saturation magnetization.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Sample synthesis

The spinel CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were prepared by hydrothermal coprecipitation in alkaline medium of a ferrite stoichiometric mixture of aqueous solutions of CuCl<sub>2</sub> with FeCl<sub>3</sub>. Then, the particles were conveniently peptized in aqueous medium, resulting in a stable sol of high quality. A colloidal size-sorting process was performed in order to obtain samples of different mean sizes and low polydispersity,<sup>14</sup> generally lower than 0.2. In this work, the initial ferrofluid sample is named E0 and the size-sorted samples are called E11, E12, E2, E21, and E22. All of our measurements were made on powders obtained after evaporation of the liquid carrier.

### B. Synthesized nanoparticle size

Structural investigations of the synthesized nanoparticles were performed by x-ray diffraction, also allowing the crystalline mean size to be determined. Transmission electron microscopy (TEM) was done in a JEOL 100CX2 and the obtained pictures were used to characterize the morphology as well as to determine the nanoparticles mean diameter.

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: [reaquino@unb.br](mailto:reaquino@unb.br)

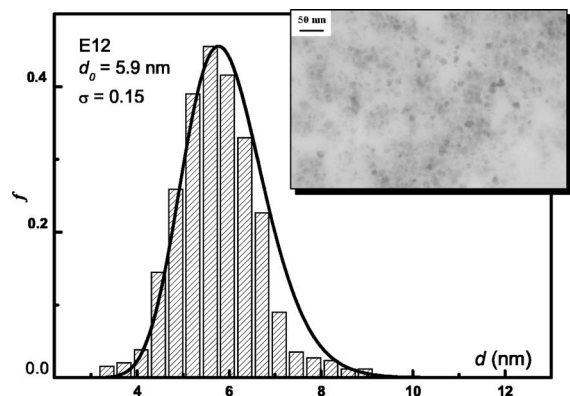


FIG. 1. Typical nanoparticle size histogram fitted with a log-normal distribution law. The inset displays the TEM picture for sample E12.

### C. Magnetic characterization

Mössbauer measurements were performed with a conventional constant-acceleration spectrometer in transmission geometry with a source of about 50 mCi<sup>57</sup>Co in a Rh matrix, in the presence of an applied magnetic field of 8 T parallel to the direction of the incident  $\gamma$  rays. Magnetization measurements were carried out between 4.2 and 300 K in fields up to 90 kOe, using a vibrating sample magnetometer.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

The inset of Fig. 1 presents the TEM picture obtained for sample E12 showing that the particles are spherical. Figure 1 displays a size histogram for the same sample, fitted with a log-normal distribution law from which the average diameter  $d_0$  and dispersion  $\sigma$  were determined. Mean particle sizes were also determined from x-ray powder diffractograms using the Scherrer equation. Results for all samples are collected in Table I.

The results of Table I demonstrate the efficiency of the size-sorting method used, as the polydispersity of the initial sample  $\sigma=0.35$  was reduced to values smaller than 0.2 after two steps in the sorting process.

Figure 2 exhibits typical in-field Mössbauer spectra recorded at 4.2 K. As a consequence of the ferrimagnetic ordering between the spins of Fe<sup>3+</sup> ions at A and B sites, the external field adds to the magnetic hyperfine field at A site and subtracts from the one at B site, thereby separating the

TABLE I.  $d_{XR}$  is the crystalline mean size,  $d_0$  and  $\sigma$  are the mean size and the polydispersity deduced from TEM,  $M_S(0)$  is the magnetization extrapolated to 0 K, and  $e$  is the calculated thickness for the misaligned surface spin layer.

Sample	$d_{XR}$ (nm)	$d_0$ (nm)	$\sigma$	$M_S(0)$ (emu/g)	$e$ (nm)	$2e/d_{XR}$
E11	3.5	3.2	0.17	30	0.46	0.26
E12	6.3	5.9	0.15	45	0.72	0.23
E21	7.5	7.0	0.16	42	0.45	0.12
E0	8.6	6.3	0.35	41	0.41	0.10
E2	9.3	8.3	0.20	41	0.26	0.06
E22	10.4	9.6	0.18	45	0.27	0.05

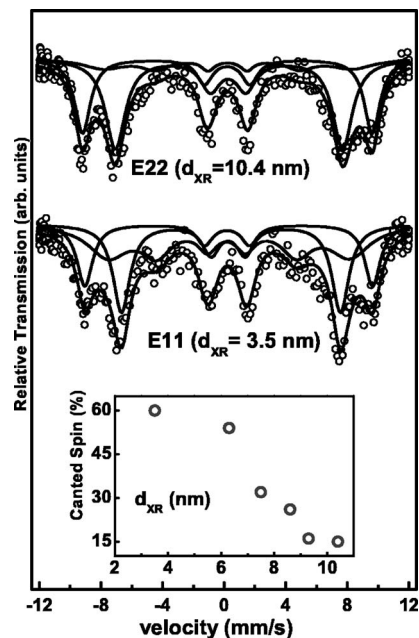


FIG. 2. In-field Mössbauer spectra of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples at 4.2 K. The inset displays the canted spins fraction as a function of nanoparticle mean size.

otherwise unresolved sextets.<sup>15</sup> The second and fifth lines of the corresponding sextets have vanishing intensity since the spins are collinear to the  $\gamma$ -ray direction.

As Fig. 2 shows, a third sextet was required to correctly fit the spectra. This extra contribution, with nonzero intensity at lines 2 and 5, is attributed to Fe<sup>3+</sup> surface spins which are canted with respect to the field direction.<sup>6</sup> Thus, experimental data were fitted with the superposition of three subspectra, two accounting for Fe<sup>3+</sup> in the sites A and B of the spinel structure and the third associated with Fe<sup>3+</sup> ions on the surface. The cation distribution and the fraction of canted spins were deduced from the relative areas of the corresponding sextets. The inset of Fig. 2 displays the canted spin fraction.

By writing the fraction of canted spins as the ratio between the volumes of the misaligned spin surface shell and the whole particle, one can determine the thickness  $e$  of the surface layer. The obtained values are listed in Table I and show that this thickness is not maximized for the sample based on smallest particle mean sizes, a puzzling result that is yet comparable to similar experimental results obtained for  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles.<sup>16</sup> The ratio  $2e/d_{XR}$  probably represents in a better way the importance of the disordered surface shell since it corresponds to the proportion of the shell thickness in the nanocrystalline diameter, and as it can be seen in Table I, this value increases as the nanoparticle size decreases.

Our CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles are superparamagnetic and their magnetic dynamics behavior has recently been investigated by measuring the thermal variation of the ZFC susceptibility<sup>17</sup> showing that their blocking temperatures vary from 40.6 K for sample E11 to 156.8 K for sample E22. Figure 3 shows, for samples E11 and E22, the semilogarithmic representation of the temperature dependence of the saturation magnetization  $M_S$ , deduced from hysteresis loops. As an example, the inset of Fig. 3 displays a typical  $M \times H$



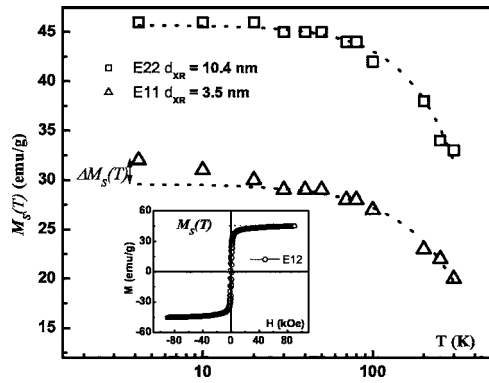


FIG. 3. Temperature dependence of the saturation magnetization  $M_S$  (the dotted line is an eye guide). The inset displays a typical hysteresis loop recorded at 4.2 K for sample E12.

loop and shows the determination of  $M_S$ , corresponding to the magnetization value measured at the maximum value of our applied field, equal to 90 kOe. Indeed, in our measurements performed at large field, the magnetic moment associated to the well-ordered nanoparticle core is saturated and blocked in the direction of the applied field, preventing the Néel relaxation. The line in Fig. 3 is a guideline that permits to better visualize the smooth variations of  $M_S(T)$  associated to the magnetic core behavior, and the core magnetization extrapolated to  $T=0$  K,  $M_S(0)$ , is given in Table I.

For temperatures lower than approximately 50 K, both samples exhibit different behaviors. The magnetization of sample E11 (3.5 nm mean size) presents a steep rise, reaching about 10% of the global magnetization value. This increase, associated with surface spin contribution, represents an additional contribution not included in the modified Bloch law behavior resulting from spatial confinement.<sup>12</sup> In contrast, sample E22 (10.4 nm mean size) presents smooth variations on the whole temperature range.

Figure 4 shows, for samples based on smaller mean sizes, the normalized thermal variation of the additional contribution  $\Delta M_S(T) = M_S(T) - M_S(0)$ , here introduced in a phenomenological way and associated to the contribution of the canted spins which freeze into a disordered phase. This term is well described by a linear relationship:

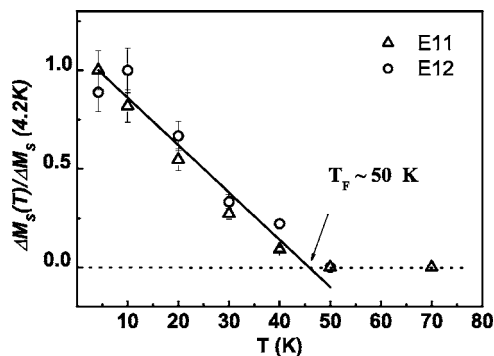


FIG. 4. Temperature dependence of  $\Delta M_S(T)/\Delta M_S(4.2 \text{ K})$  for samples E11 and E12.

$$\Delta M_S(T)/\Delta M_S(4.2 \text{ K}) \propto 1 - \frac{T}{T_F}, \quad (1)$$

with  $T_F = 45 \pm 3$  K, irrespective of particle size. Thus,  $T_F$  is a surface freezing temperature above which the surface contribution to the magnetization vanishes. As mentioned above, for low temperatures, such a sharp increase of the magnetization has been already evidenced for ferrite nanoparticles but never carefully measured as a function of nanoparticle size. It has been attributed to misaligned surface spins due to broken exchange bonds. Those spins fluctuate more freely at high temperatures than those from the core and freeze progressively at low temperatures into a disordered structure.<sup>18,19</sup> Such a progressive surface spin freezing has already been observed in maghemite nanoparticles using several dynamic techniques such as ac susceptibility measurements<sup>19</sup> and quasielastic neutron scattering.<sup>18</sup>

#### IV. CONCLUSIONS

In-field Mössbauer spectra have revealed the existence of canted spins at the surface, whose relative fraction increases with decreasing particle size. The saturation magnetization showed deviations from the Bloch law for temperatures lower than  $T_F \sim 50$  K. This additional contribution could be associated to the canted surface spins which freeze progressively into a disordered state.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support from the Brazilian agencies CNPq, FAPESP, FINATEC, and CAPES through the contract of cooperation PROCAD/CAPES no: 0054/01-1.

- <sup>1</sup>R. Gensler, P. Groppe, V. Muhrer, and N. Müller, *Part. Part. Syst. Charact.* **19**, 293 (2002).
- <sup>2</sup>M. Salerno, J. R. Krenn, B. Lamprecht, G. Schinder, H. Diltbacher, N. Felidj, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Opto-Electron. Rev.* **10**, 217 (2002).
- <sup>3</sup>J. F. Deux, C. Riviere, F. Gazeau, J. Roger, E. Allaire, F. Boudghene, J. B. Michel, and D. Letourneur, *Circulation* **108**, 2497 (2003).
- <sup>4</sup>Yu. L. Raikher and R. Perzynski, in *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, edited by D. Fiorani (Springer, New York, 2005).
- <sup>5</sup>R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, and S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).
- <sup>6</sup>A. H. Morrish and K. Haneda, *J. Appl. Phys.* **52**, 2496 (1981).
- <sup>7</sup>E. de Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, and H. Romero, *Phys. Rev. B* **65**, 144416 (2002).
- <sup>8</sup>R. D. Zysler, H. Romero, C. A. Ramos, E. de Biasi, and D. Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 233 (2003).
- <sup>9</sup>B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
- <sup>10</sup>E. Tronc *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 6 (2003).
- <sup>11</sup>M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, and M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1168 (2001).
- <sup>12</sup>P. V. Hendriksen, S. Linderth, and P.-A. Lingard, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 5675 (1993).
- <sup>13</sup>C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, H. R. Rechenberg, G. F. Goya, F. A. Tourinho, and J. Depeyrot, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20–21**, 694 (2004).
- <sup>14</sup>R. Massart *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1 (1995).
- <sup>15</sup>G. F. Goya *et al.*, *J. Appl. Phys.* **84**, 1101 (1998).
- <sup>16</sup>E. Tronc *et al.*, *Hyperfine Interact.* **112**, 97 (1998).
- <sup>17</sup>E. C. Sousa *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 118 (2005).
- <sup>18</sup>F. Gazeau *et al.*, *Europhys. Lett.* **40**, 575 (1997).
- <sup>19</sup>J. Dormann *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).



# Superparamagnetic relaxation evidences large surface contribution for the magnetic anisotropy of $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles of ferrofluids

C. R. Alves · Renata Aquino · Jérôme Depeyrot ·  
Francisco A. Tourinho · Emmanuelle Dubois ·  
Régine Perzynski

Received: 8 November 2005 / Accepted: 20 June 2006 / Published online: 27 February 2007  
© Springer Science+Business Media, LLC 2007

**Abstract** Manganese ferrite nanoparticles, in the size range 3.3–9.0 nm, are prepared by a hydrothermal coprecipitation process and peptized in aqueous solution. The magnetization curves recorded at room temperature on diluted colloidal sols allow characterizing the distribution of magnetic moment by using a simple Langevin formalism. Mössbauer spectroscopy measurements performed on powder samples at 77 K exhibit a quadrupolar doublet which intensity grows at the expense of the hyperfine sextet pattern as the nanoparticles mean size decreases. The magnetic dynamics behavior is then investigated by measurements of magnetic hysteretic properties at 5 K and temperature dependence of the zero field cooling (ZFC) susceptibility. The values found for the effective anisotropy constant and the dependence of the irreversibility field, inversely proportional to the reference size, clearly indicate that the magnetic anisotropy of our nanoparticles finds its origin on the disordered surface layer.

## Introduction

Magnetic properties of nanosized ferrites particles are a subject of great interest from both technological and theoretical research [1, 2]. When dispersed in a liquid carrier at room temperature, it leads to magnetic liquids, which are widely used in technological devices applications such as sensors of acceleration or pressure, in assisted shock absorbers or magneto-optical modulators [3, 4]. Magnetic nanoparticles are also currently very promising materials for the design of new magneto-pharmaceuticals [5]. When dispersed in a complex medium like a gel, a liquid crystal, or a biological cell, they can behave as nanoscaled magnetic probes in order to investigate the local rheological properties of the medium carrier [6]. When dispersed in a solid matrix, their interest essentially lies in their use in ultra-high density magnetic information storage [1]. From a more fundamental point of view, these applications require the knowledge of how the properties of magnetic systems differ from bulk ones when the size decreases to the nanometric range [7]. Indeed, the reduction of particle size at nanoscale leads to a complex interplay, between finite-size and interface effects, which is responsible for the magnetic behavior of nanoparticles and enhanced as the particle size decreases. The reduced symmetry of surface atoms, which have a nearest neighbor on one side and none on the other side, does induce a large number of broken exchange bonds and can result in surface anisotropy, frustration and spin disorder [2].

With the reduction of the particle size at nanoscale, the surface to volume ratio becomes very large and enhanced surface anisotropy is expected. If several theoretical approaches exists [2, 8, 9], nevertheless, little work has been done with ferrite nanoparticles to

---

C. R. Alves · R. Aquino · J. Depeyrot (✉)  
Complex Fluid Group, Instituto de Física, Universidade de  
Brasília, CP 04455, Brasília, DF 70919-970, Brazil  
e-mail: depeyrot@fis.unb.br

F. A. Tourinho  
Complex Fluid Group, Instituto de Química, Universidade  
de Brasília, CP 04478, Brasília, DF 70919-970, Brazil

R. Aquino · E. Dubois · R. Perzynski  
Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées,  
Université Pierre et Marie Curie, Bât. F, Case 63, 4 place  
Jussieu, Paris Cedex 05 75252, France

investigate experimentally the surface contribution to the total anisotropy. Very recently, low temperature magnetization and AC susceptibility measurements have shown that the anisotropy of maghemite nanoparticles systems [10] is induced by the particle surface. Such results are in good agreement with those obtained by ferromagnetic resonance experiments performed on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles of ferrofluids [11]. A systematic experimental determination of the anisotropy energy or field as a function of the size of the nanoparticle would allow, by tuning the surface to volume ratio, to establish the size scaling laws for these properties [7].

In this work, we investigate the magneto-dynamic properties of manganese spinel ferrite nanoparticles of Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF). Very recently, it has been analyzed in details the thermal and nanoparticle size dependences of the high field magnetization of colloidal dispersions of such nanoparticles [12]. The thermal variations of magnetization are interpreted in terms of a modified Bloch law, accounting for finite size effect, and an extra surface contribution, corresponding to surface spins misaligned with those of the ordered core, which freezes in a disordered structure at temperatures lower than 70 K. In the present paper, before detailing our experimental results, we present a theoretical background which seems to us essential in order to make easier the understanding of this work. Then we show how our measurements point the main role played by surface spins in the thermal activated relaxation and in high field irreversibility.

## Experimental section

### Particle synthesis and magnetic fluid elaboration

The EDL-MF preparation is carried out using a hydrothermal coprecipitating aqueous solution of a MnCl<sub>2</sub>–FeCl<sub>3</sub> mixture in alkaline medium [13, 14]. After the coprecipitation step, the precipitate is washed in order to reduce the high ionic strength of the medium and the particle surface is cleaned by a

HNO<sub>3</sub> solution (2 mol L<sup>-1</sup>). Moreover, to ensure the thermodynamical stability of the particles an empirical process is used: the precipitates are boiled with a 0.5 mol L<sup>-1</sup> Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution. Then, the particles are conveniently peptized in an acidic medium by adjustment of the ionic strength, resulting in a stable sol of high quality. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with different mean sizes have been obtained by monitoring the hydroxide concentration during the coprecipitation step of the ferrofluid chemical synthesis [15].

### Synthesis characterization

In order to determine the samples composition, suitable chemical titrations are performed. Iron (III) titration is performed by dichromatometry and the manganese (II) concentration is determined using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Table 1 lists the volume fraction  $\phi$  in magnetic nanomaterial of all the samples investigated in this work.

### X-ray diffraction (XRD) measurements

In order to determine the nanocrystal size and structures, XRD spectra are recorded from powder samples obtained by evaporation of the liquid carrier and by using a diffractometer installed in a conventional Rigaku-Denki generator operating at 40 kV/20 mA and the CuK $\alpha$  radiation monochromatized by a graphite monochromator.

### Transmission electron microscopy (TEM)

In order to obtain the size distribution of our nanoparticles, electron microscopy measurements were performed on a Transmission Electronic Microscope JEOL 100CX2, after evaporation of a very dilute fluid sample.

### Mössbauer measurements

Mössbauer absorption spectra were performed at 77 K using a conventional constant-acceleration

parameter of dipolar interaction at 300 K,  $M_{\max}/\phi$  is the normalized magnetization of the liquid solution and  $m_s$  is the magnetization of the nanomaterial at 300 K obtained from the fit with a Langevin formalism

**Table 1** Sample characteristics:  $d_{XR}$  is the mean size calculated from X ray powder diffractogram,  $d_0$  is the TEM characteristic diameter,  $s_d$  is the TEM polydispersity index,  $\phi$  is the volume fraction of magnetic material,  $\mu$  is the mean magnetic moment of the nanoparticles,  $s_\mu$  is the polydispersity index,  $\gamma^{300\text{K}}$  is the

Sample	$d_{XR}$ (nm)	$d_0$ (nm)	$s_d$	$\phi^{\text{eff}}\%$	$\langle\mu\rangle$ ( $10^3\mu_B$ )	$s_\mu$	$\gamma^{300\text{K}}$	$M_{\max}/\phi$ (kA/m)	$m_s$ (kA/m)
QMn2	9	8	0.25	0.45	17.2	1.2	0.32	370	375
QMn1	7.4	6.4	0.27	1.54	6.5	1.3	0.36	280	285
QMn4	4.2	3.3	0.3	0.45	3.3	1.4	0.08	242	250
QMn3	3.3	2.8	0.3	0.45	1.1	1.2	0.01	117	130

spectrometer in transmission geometry with a source of about 50 mCi <sup>57</sup>Co in a Rh matrix, on powder samples.

**Magnetic measurements**

The superconducting-quantum-interference-device (SQUID) magnetometer from GPS—UPMC—France is used to perform magnetic measurements for all MF samples between 5 K and 300 K. The hysteresis loops were recorded at 5 K in a magnetic field H range— $4 \times 10^3 \text{ kA/m} < H < 4 \times 10^3 \text{ kA/m}$ . In our experiments, the carrier medium is aqueous so that below 273 K it becomes solid. If the freezing process is sufficiently rapid, the magnetic solution maintains the same state of particle dispersion than at room temperature. Moreover, measurements as a function of the temperature were realized. In this case, after the ZFC process, a field of 30 Oe is applied and the variation of the susceptibility is measured with increasing temperature.

**Results and discussion**

A typical powder diffractogram is shown in Fig. 1 and exhibits several lines corresponding to the characteristic interplanar spacing 220, 311, 400, 422, 511 and 440 of the spinel structure. The size of the cubic cell is found equal to 0.840 nm to be compared with the ASTM value equal to 0.849 nm for MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bulk material. According to the Scherrer equation, the nanoparticle size  $d_{XR}$  is related to the broadening of the diffracted beam and the values, calculated using

the most intense peak, are collected in Table 1. The inset of Fig. 1 presents the TEM picture obtained for the same sample and shows that the particles are roughly spherical. The size histogram is obtained from a statistic over 500 particles and well adjusted with a log-normal distribution law, well described by an average diameter  $d_0$  and a size dispersion index  $s_d$  (polydispersity). Table 1 presents the values of  $d_{XR}$ ,  $d_0$  and  $s_d$  obtained for all samples, using the same described procedure and both determinations well compare using  $d_{XR} = d_0 e^{2.5s_d^2}$  [16].

Diluted magnetic colloidal solutions offer the possibility to investigate the magnetic behavior of a single magnetic nanoparticle since they constitute an ensemble of non interacting magnetic moments [17]  $\mu = m_s V$ ,  $m_s$  being the saturation magnetization of the nanomaterial and  $V$  the particle volume. However, such nanomaterials present a moment distribution that can be well characterized by magnetization measurements performed at room temperature. Indeed, the magnetic fluid response to an applied field H results from the progressive orientation in the field of the magnetic moments of the distribution which are free to rotate in the solvent. This superparamagnetic behavior is therefore well described by the Langevin formalism including a log-normal distribution of magnetic moments [12]:

$$Q(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu s_\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{\mu}{\mu^0}\right)}{2s_\mu^2}\right], \tag{1}$$

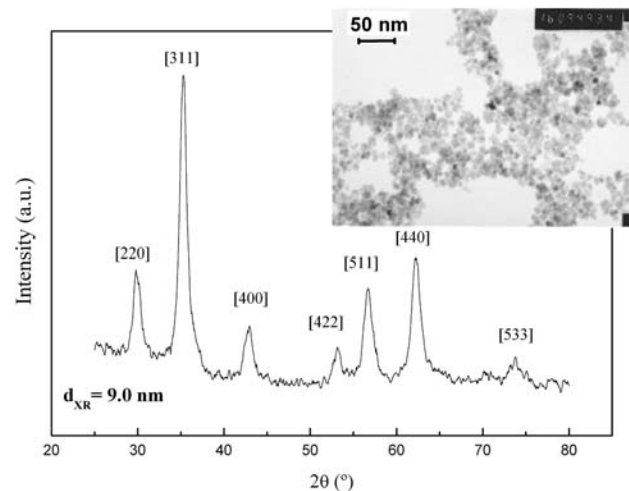
where  $s_\mu$  is the polydispersity index (by definition  $s_\mu = 3s_d$ ) of  $\ln\mu$  and  $\ln\mu^0 = \langle \ln\mu \rangle$ . Then, the magnetization of the colloidal solution is a superposition of the contribution of each individual particle weighted by the distribution of magnetic moments and writes:

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int L[\xi(\mu, s_\mu)] Q(\mu) d\mu}{\int Q(\mu) d\mu}, \tag{2}$$

where  $\xi = \mu_0 \mu H / k_B T$  and  $L(\xi) = \coth \xi - 1/\xi$  are respectively the Langevin parameter and the Langevin function. At low field,  $\xi \ll 1$ , the initial magnetic susceptibility can be related to the dipolar interaction parameter  $\gamma$  using Eq. (2):

$$\chi_0 = \frac{M}{H} = \frac{m_s \phi \mu_0 \mu}{3k_B T} = \frac{\gamma}{3}. \tag{3}$$

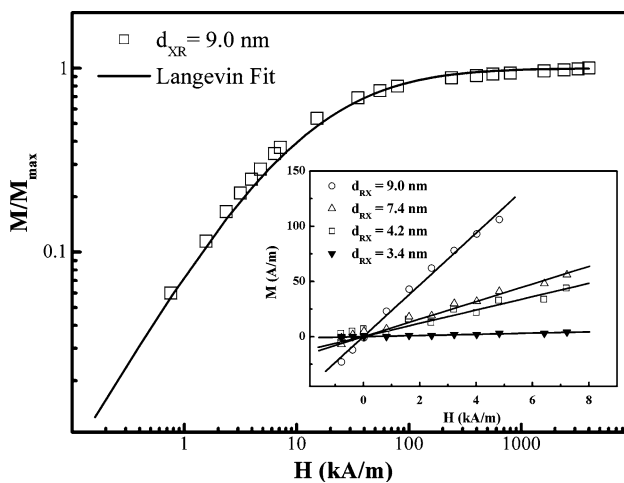
In the following, we will begin by analyzing such room temperature magnetization curves in order to show that our investigated magnetic colloids samples



**Fig. 1** X-ray powder diffractogram of QMn2 sample. The characteristic [hkl] interplanar planes of spinel structure are labeled. The inset displays a TEM picture for the same sample

are diluted enough to be considered as a gas of independent particles, and to determine the parameters of the magnetic moment distribution. Then, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements at low temperatures allow us to investigate the Néel superparamagnetic relaxation of our  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles.

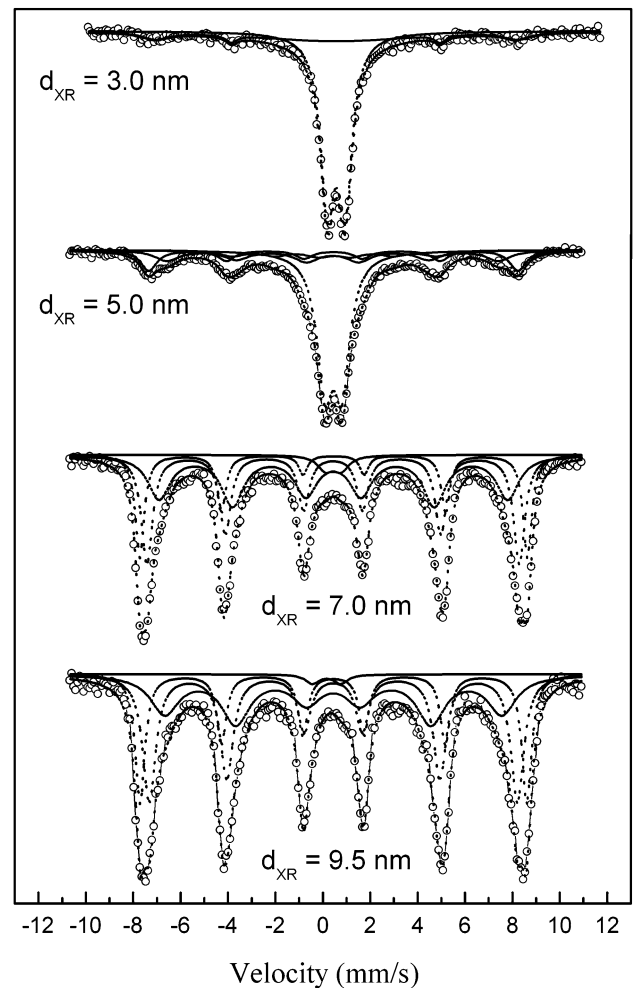
Figure 2 displays a typical experimental magnetization curve obtained at room temperature for sample QMn2. The magnetization is zero in the absence of an external field, is also an increasing function of the applied field and saturates at  $4 \times 10^3$  kA/m, in good qualitative agreement with the Langevin model. All these observations are similar for all samples excepted for the sample QMn3, based on smaller mean size, which presents a magnetization not fully saturated at large field. The inset of Fig. 2 presents for all the samples low field measurements and the slope of the straight line gives the initial susceptibility, thus providing an experimental estimate of the dipolar interaction parameter. The  $\gamma$  values found here (see Table 1) are always lower than 1, a result which indicates [18] that the magnetic particle-particle interactions are negligible for all the volume fractions in magnetic nanoparticle of Table 1, justifying, for all our samples, the use of an independent particle model. In this context, the full line in Fig. 2 is the curve obtained by fitting the experimental data to Eq. 2 using a Fortran numerical routine, based on the least square method, that allows to determine  $m_s$ ,  $\mu^0$  and  $s_\mu$ . The values of these parameters, of the deduced mean magnetic moment  $\langle \mu \rangle = \mu^0 e^{-0.5s_\mu^2}$  and of the normalized magnetization of the liquid solution  $M_{\text{max}}/\phi$ , at  $T = 300$  K and  $H = 4 \times 10^3$  kA/m, are listed, for each



**Fig. 2** Normalized room temperature magnetization curve for QMn2 sample; the full line is the best Langevin adjust. The inset displays the initial magnetic susceptibility for all samples; the full line is a linear fit

sample, in Table 1. In all the cases, the robustness of the fitted parameters values is ensured by a typical correlation coefficient around 0.998. The values of  $s_\mu$  indicate a large moment distribution and show little discrepancy with those of  $s_d$  since the experimental determination of both polydispersity indexes are obtained by using different experimental techniques. Table 1 also indicates that the magnetization (both  $m_s$  and  $M_{\text{max}}/\phi$ ) is largely reduced as the nanoparticle size decreases, a result which can be attributed to finite-size effect of the magnetic core [12]. Moreover, analyzing the difference between both values shows that, at  $4 \times 10^3$  kA/m, the magnetization of samples based on larger nanoparticles is close to saturation when compared to sample QMn3, based on smallest particles, presenting a magnetization not fully saturated.

Figure 3 shows the Mössbauer spectra of powder samples recorded at 77 K after evaporation of the liquid solution. As the nanoparticles mean size



**Fig. 3** 77 K Mössbauer spectra fitted with three hyperfine sextets and one doublet, the exception is the sample with  $d_{\text{XR}} = 3.3$  nm which was fitted with one sextet and one doublet

decreases, the presence of a doublet, which intensity grows at the expense of the sextet, can be observed. This behavior is typical [19] of superparamagnetic relaxation and can be enlightened considering two populations: one based on large particles, which fluctuate slowly (larger anisotropy energy), giving rise to the hyperfine sextet and one other, based on smaller particles (smaller anisotropy energy) with shorter relaxation time, yielding a quadrupolar doublet [20]. A simple approach to fit these spectra provides a qualitative analysis of the magnetic behavior of our nanoparticles. The spectra corresponding to sample QMn3 ( $d_{XR} = 3.3$  nm) is well accounted by considering a superposition of a hyperfine field distribution and a quadrupolar doublet, due to superparamagnetic particles, as already reported for 3 nm sized cobalt ferrite nanoparticles [20]. The intensity of the doublet is much larger than the sextet showing that most of the magnetic moments are not blocked a result due to the very small size of these nanoparticles. All others spectra can be fitted using three sextets, two associated to the well magnetically ordered core and corresponding to  $Fe^{3+}$  atoms at tetrahedral and octahedral site in the spinel structure and a third sextet attributed to a surface shell of disordered spins as a consequence of the incomplete and distorted atomic surrounding at the nanoparticle surface. Indeed, it has been shown, by in field Mössbauer spectroscopy measurements performed at 4.2 K with nickel [21] and copper [22] ferrite nanoparticles of ferrofluids, that a fraction of the spins remains canted with regard to the direction of the applied field. This fraction of misaligned spins increases as the nanocrystal size decreases showing that these spins are those of the surface of the nanoparticles. Moreover, to achieve the fit of the spectra corresponding to samples QMn4 ( $d_{XR} = 4.2$  nm), QMn1 ( $d_{XR} = 7.4$  nm) and QMn2 ( $d_{XR} = 9.0$  nm) the doublet, characteristic of superparamagnetic particles, has also to be

included. This result shows that, even for samples based on large nanoparticles (mean size between 7.4 and 9 nm), a non zero fraction of magnetic moments, associated with the smaller particles of the log-normal size distribution, are already fluctuating at  $T = 77$  K. The Mössbauer parameters deduced from the fitting procedure are given in Table 2. The sextet with the largest hyperfine field value is associated to iron ions located at octahedral sites ( $B$  sites) of the spinel-type nanostructure and the sextet with the smallest isomer shift value corresponds to iron ions at tetrahedral sites ( $A$  sites) [23]. The third broad sextet  $S$  presents the smallest hyperfine field value and is related with disordered surface spins. Table 2 also shows that decreasing the particle size yields a reduction of the hyperfine field value in good accordance with the model of collective magnetic excitations [24].

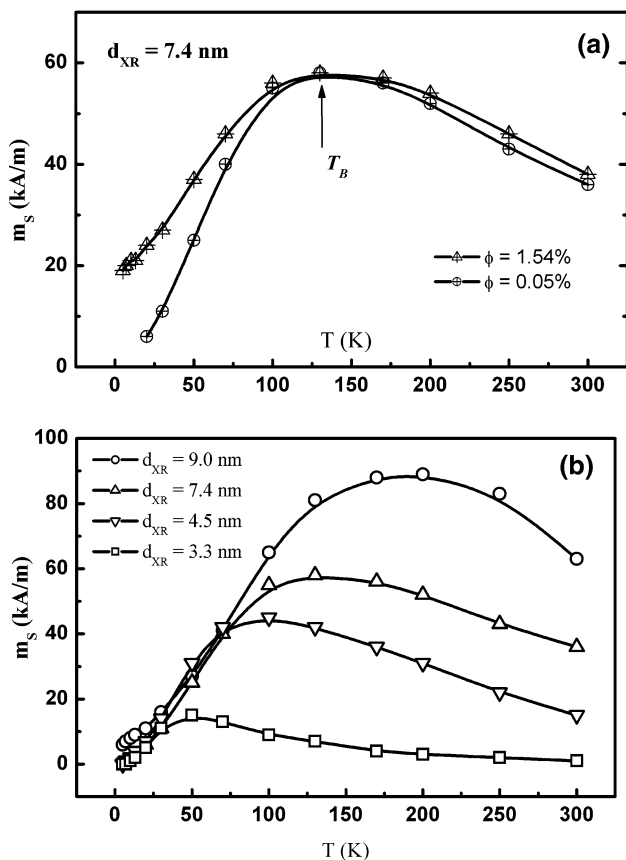
Figure 4(a, b) display the temperature dependence of the susceptibility in the case of ferrofluid sample QMn1 at two different volume fractions and in the case of diluted colloidal solution based on our size-controlled  $MnFe_2O_4$  nanoparticles (see the volume fraction of the diluted sols in Table 3). Let us, first, qualitatively comment both Figures which clearly illustrate the superparamagnetic behavior of the investigated nanoparticles. Indeed, when an ensemble of individual particles is frozen without applied field, the magnetic moments are randomly oriented and the resulting magnetization is zero. With increasing temperature, the magnetic moments can fluctuate and then align in the direction of the very low field applied, leading to an increase of the total magnetization. Above the Blocking temperature, superparamagnetic behavior sets in, leading to a decrease of the total magnetization. The presence of a maximum in the ZFC susceptibility curve is therefore associated to the transition between superparamagnetic and blocked behavior. Moreover, the transition is not sharp as a

**Table 2** Mössbauer parameters at 77 K for our Manganese ferrite nanoparticles,  $H_{hyp}$  is the hyperfine field, IS the isomer shift, QS the quadrupole splitting and  $\Gamma$  the line width

The center shifts are corrected to  $\pm 0.01$  mm/s, quadrupole splitting to  $\pm 0.02$  mm/s, and the hyperfine magnetic fields are corrected to  $\pm 1$  kOe

Sample		$H_{hyp}$ (kOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
QMn2	<i>Doublet</i>	–	0.45	0.71	0.695
	A	488	0.441	0.02	0.662
	B	507	0.45	0.04	0.492
	S	443	0.444	0.015	1.443
QMn1	<i>Doublet</i>	–	0.444	0.673	0.784
	A	483	0.435	0.035	0.574
	B	506	0.457	0.02	0.445
	S	457	0.448	0.025	1.128
QMn4	<i>Doublet</i>	–	0.446	0.726	0.815
	A	435	0.414	0.015	1.235
	B	484	0.442	0.008	0.844
	S	268	0.486	0.02	1.236
QMn3	<i>Doublet</i>	–	0.44	0.744	0.714
	<i>Sextet</i>	473	0.45	0.035	2.2





**Fig. 4** ZFC curves in applied field of 2.4 kA/m. (a) Obtained curve for different values of dipolar interaction parameters (the arrow points the blocking temperature). (b) Blocking temperature evolution with particle size

consequence of the size distribution. Figure 4(a) indicates that when the volume fraction of sample QMn1 varies about 40 times from 0.05% to 1.54% the blocking temperature is the same showing that in this range, the magnetic dynamics of the colloidal solution remains governed by the dynamics of isolated magnetic nanoparticles. Figure 4(b) evidences that as the nanocrystal mean size increases, the Blocking temperature is shifted towards higher temperatures, reflecting as expected, larger anisotropy energy.

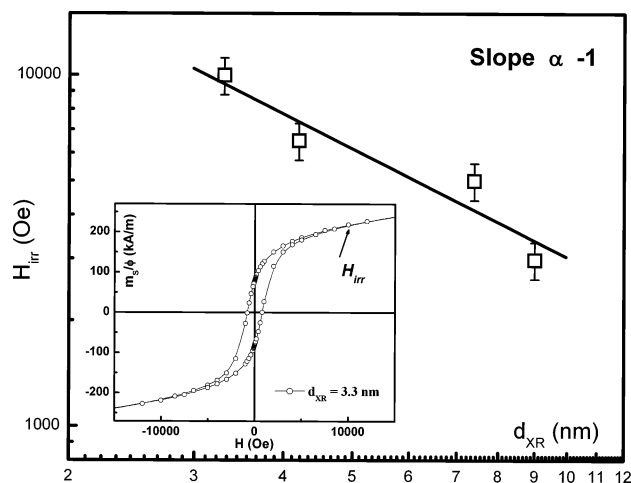
Table 3 lists the values of the measured Blocking temperature and the deduced anisotropy energy.

**Table 3** Blocking temperature  $T_B$ , anisotropy energy  $E_A$ , effective constant  $K_{eff}$ , deduced from temperature dependence of susceptibility measurements, and the value of the irreversible field  $H_{irr}$  determined from the hysteresis loop

Sample	$\phi$ (%)	$T_B$ (°K)	$E_A$ (J)	$K_{eff}$ (J/m <sup>3</sup> )	$H_{irr}$ (Oe)
QMn2	0.01	200	6.50E-20	1.70E+05	2.98
QMn1	0.05	130	4.23E-20	2.00E+05	5
QMn4	0.07	100	3.25E-20	8.40E+05	6.5
QMn3	0.045	50	1.63E-20	8.70E+05	9.98

Table 3 also presents the values of the effective magnetic anisotropy constant  $K_{eff}$ , extracted from the total energy anisotropy, proportional to the particle volume, by using the average particle diameter from X ray diffraction data listed in Table 1. One can note the large values of  $K_{eff}$  deduced here, especially when compared to the first-order magneto-crystalline anisotropy constant of bulk  $MnFe_2O_4$ , equal to  $4.0 \times 10^3 \text{ J m}^{-3}$  [25]. The two order of magnitude difference between both determinations and the increase of the effective value with decreasing size denote the surface anisotropy domination in the magnetic dynamics of our nanoparticles. The average value of the resulting surface constant  $K_S = K_{eff}d/6$ ,  $d$  being the particle diameter is about  $3.9 \times 10^{-4} \text{ J m}^{-2}$ , comparable with the values found for maghemite [11] and nickel ferrite [21] nanoparticles of similar mean sizes obtained by using the same chemical synthesis.

We propose now to analyze at 5 K the size dependence of the field  $H_{irr}$  under which the hysteresis cycle  $M \times H$  is irreversible (loop closure). In Fig. 5,  $H_{irr}$  is plotted in a double logarithmic representation as a function of the nanocrystal size  $d_{XR}$ . The inset displays the typical opened hysteresis loop measured at 5 K for sample QMn3 where the arrow indicates the irreversible field. The value of  $H_{irr}$  between 3 kOe and 10 kOe, is in good agreement with high closure fields in the hysteresis loops obtained for nickel ferrite nanoparticles [26]. In double logarithmic plot, a fit performed using a  $d^\alpha$  law should give a straight line of slope  $\alpha$ . The full line in Fig. 5 corresponds to the best fit and leads to  $\alpha \approx -1$ , showing therefore that the irreversibility field is inversely proportional to the reference size, a result



**Fig. 5** Double Logarithmic representations of the irreversible field with the particle mean size at 5 K. The inset displays a detail of a hysteresis loop indicating the determination of  $H_{irr}$

which indicates surface-related phenomena. Indeed, the irreversibility field well compares with the effective internal field or anisotropy field  $H_A$ , which maintains the magnetic moment in the easy magnetization direction [10]. Then, if one writes the magnetic anisotropy energy of a particle as a surface contribution,  $H_{\text{irr}}$  only can scale with  $1/d$ . The dependence of the effective internal field on the inverse reference size is a fingerprint of the surface anisotropy domination in the magnetic dynamics properties [7].

## Summary

Using a soft chemical route, we successfully synthesized manganese ferrite nanoparticles of controlled average size ranging between 3 nm and 9 nm. Magnetization measurements have shown that the magnetic properties at 300 K are well described by a single domain configuration and a simple Langevin model leads to the magnetic moments distribution.

Mössbauer spectroscopy measurements performed at 77 K, as a function of the particle size, indicate typical superparamagnetic behavior and a model of two populations, one based on magnetic moments which fluctuate slowly and one other based on magnetic moments which relax more rapidly, allow fitting the spectra.

Our experimental determination of the single-domain anisotropy energy and the irreversibility field of manganese ferrite nanoparticles have provided direct evidence for the importance of surface effects for the magnetic behavior at the nanometric size scale. The effective magnetic anisotropy constant  $K_{\text{eff}}$ , extracted from the total energy anisotropy, proportional to the particle volume, is two order of magnitude larger than the bulk value. The effective internal field which maintains the magnetic moment blocked in the easy direction well scale with  $1/d$ , showing unambiguously an enhanced surface contribution for the magnetic anisotropy.

**Acknowledgments** The authors are greatly indebted to L. Legrand, from the Groupe de Physique des Solides of Université Paris 6, which allows us to perform our magnetization measurements using a SQUID magnetometer. This work was supported by the Brazilian agencies Finatec, CNPq and CAPES through the contract of international cooperation CAPES/COFECUB no. 496/05.

## References

- Batle X, Labarta A (2002) *J Phys D Appl Phys* 35:R15
- Kodama RH (1999) *J Magn Magn Mat* 200:359
- Berkovsky B (1996) *Magnetic fluids and applications – Handbook*. Begell House, New York, p 36
- Rosensweig R (1985) *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge
- Deux JF, Riviere C, Gazeau F, Roger J, Allaire E, Boudghene F, Michel JB, Letourneur D (2003) *Circulation* 108:2497
- Wilhelm C, Gazeau F, Roger J, Pons JN, Salis MF, Perzynski R, Bacri JC (2002) *Phys Rev E* 66:021203
- Raikher YUL, Perzynski R (2005) In: D. Fiorani (ed) *Surface effects in magnetic nanoparticles*. Springer Publ., New York
- Garanin DA, Kachkachi H (2003) *Phys Rev Lett* 90:065504
- Iglesias O, Labarta A (2005) *J Magn Magn Mater* 290–291:738
- Fiorani D, Testa AM, Lucari F, D’orazio F, Romero H (2002) *Physica B* 320:122
- Gazeau F, Bacri JC, Gendron F, Perzynski R, Raikher YUL, Stepanov VI, Dubois E (1998) *J Magn Magn Mater* 186:175
- Aquino R, Depeyrot J, Sousa MH, Tourinho FA, Dubois E, Perzynski R (2005) *Phys Rev B* 72:184435
- Tourinho FA, Franck R, Massart R (1990) *J Mater Sci* 25:3249
- Sousa MH, Tourinho FA, Depeyrot J, Da Silva GJ, Lara MCFL (2001) *J Phys Chem B* 105:1168
- Aquino R, Tourinho FA, Itri R, Lara MCFL, Depeyrot J (2002) *J Magn Magn Mater* 252:23
- Tronc E, Bonnin D (1985) *J Phys Lett* 46:L437
- Cousin F, Dubois E, Cabuil V (2003) *Phys Rev E* 68:021405
- Gazeau F, Boué F, Dubois E, Perzynski R (2003) *J Phys Cond. Mat* 15:S1305
- Mørup S, Dumesic JA, Topsøe H (1980) In: L. R. Chen (ed) *Applications of Mössbauer spectroscopy, vol. II*. Academic Press, New York, p 1
- Moumen N, Bonville P, Pileni MP (1996) *J Phys Chem* 100:14410
- Sousa EC, Sousa MH, Goya GF, Rechenberg HR, Lara MCFL, Tourinho FA, Depeyrot J (2004) *J Magn Magn Mater* 272:1215
- Alves CR, Sousa MH, Aquino R, Rechenberg HR, Goya GF, Tourinho FA, Depeyrot J (2004) *J Metastable Nanocryst Mat* 21:17
- Chinnasamy CN, Narayanasamy A, Ponpandian N, Chattopadhyay K, Shinoda K, Jeyadevan B, Tohji K, Nakatsuka N, Furubayashi T, Nakatani I (2001) *Phys Rev B* 63:184108
- Mørup S (1983) *J Magn Magn Mater* 37:39
- Cullity BD (1972) *Introduction to magnetic materials*. Addison Wesley, New York
- Kodama RH, Berkowitz AE (1999) *Phys Rev B* 59:6321