



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Propriedades magnéticas do sistema de nanopartículas



sintetizadas pelo método Pechini

Pablo Rafael Trajano Ribeiro

CAMPINA GRANDE - PB

- 2013 -

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Propriedades magnéticas do sistema de nanopartículas
 $NiFe_2O_4 + NiO + Fe_2O_3$
sintetizadas pelo método Pechini

Pablo Rafael Trajano Ribeiro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo

Coorientador:

Fernando Luís de Araújo Machado

CAMPINA GRANDE - PB

- 2013 -

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R484p Ribeiro, Pablo Rafael Trajano.
Propriedades magnéticas do sistema de nanopartículas
 $NiFe_2O_4 + NiO + Fe_2O_3$ sintetizadas pelo método Pechini / Pablo Rafael
Trajano Ribeiro. – Campina Grande, 2013.
71 f. : Color.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Campina
Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo, Prof.
Fernando Luís de Araújo Machado".

Referências.

1. Nanopartículas. 2. Magnetismo. 3. Relaxação de Magnetização. I.
Araújo, Lincoln Rodrigues Sampaio de. II. Machado, Fernando Luís de
Araújo. III. Título.

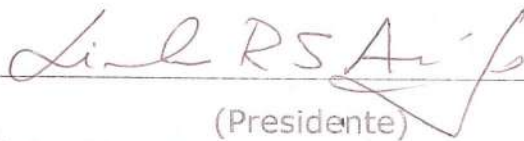
CDU 537.6(043)

PABLO RAFAEL TRAJANO RIBEIRO

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO SISTEMA DE NANOPARTÍCULAS
NiFe₂O₄+NiO+Fe₂O₃ SINTETIZADAS PELO MÉTODO PECHINI**

Dissertação aprovada em 11/04/2013

BANCA EXAMINADORA



(Presidente)

Prof. Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo
Unidade Acadêmica de Física - UFCG



(Membro Interno)

Prof. Dr. Danieverton Moretti
Unidade Acadêmica de Física - UFCG



(Membro Externo)

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
Departamento de Física - UFPE

*Se Deus, em seus desígnios, vos fez
nascer num meio onde pudestes
desenvolver a vossa inteligência, é que
quer a utilizeis para o bem de todos. . .*

*Ferdinando (Bordéus, 1862)
Evangelho Segundo o Espiritismo
capítulo VII item 13.*

*A presente dissertação é dedicada à
minha Mãe, Terezinha Trajano Ribeiro,
e ao meu Pai, José Antônio Ribeiro.*

Agradecimentos

Agradeço à Unidade Acadêmica de Física da UFCG com todos seus professores e funcionários pela oportunidade e colaboração.

Ao Departamento de Física da UFPE pela oportunidade de complementar minha formação através do mestrado sanduíche. E a todos os membros do Núcleo de Magnetismo do DF-UFPE pelo acolhimento recebido em seus laboratórios.

Aos amigos da UFCG, turma da sala 103, Cícero, Júlio, Luís, Marcílio, Mikael, Pablo, Romeu e Thiago. Aos amigos da UFPE Allan, Augusto, Davi, Geovani, Jorlandio, Marco, Milrian e Rafael. E a colaboração técnica dos amigos Sérgio e Rodrigo.

A todos amigos e amigas da Associação Espírita Amor e Sabedoria.

A meus irmãos Pleycianna, Pleycienne e Pleyston Rômulo bem como a todos meus familiares.

Ao meu coorientador oficial Prof. Fernando Machado e aos meus coorientadores não oficiais Profs. Alexandre Ricalde e Geovani Barbosa. Pela dedicação, experiência e aprendizado.

Ao meu orientador Prof. Lincoln R. S. de Araújo por abrir as portas para essa fascinante área da física.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq e à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco FACEPE pelo apoio financeiro.

Resumo

O material estudado consiste de um sistema de nanopartículas de ferrita de níquel, óxido de níquel e hematita, ou $NiFe_2O_4 + NiO + Fe_2O_3$, preparado pelo método Pechini através da síntese dos precursores nitrato de ferro, etileno glicol, ácido cítrico e nitrato de níquel. Variamos a quantidade de nitrato de níquel em relação à estequiometria inicial preparamos amostras com 0 %, 10 % e 20 % de excesso de nitrato de níquel, a fim de variar a quantidade final do NiO na composição. A formação de $NiFe_2O_4 + NiO + Fe_2O_3$ ocorreu após tratamento térmico a 1000 K durante 1 h. A análise microestrutural foi feita por meio de difração de raios-x XRD, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura SEM. Realizamos também análises de termomagnetometria TM e de calor específico C_p . A análise magnética consistiu de medidas de histerese em temperaturas entre 300 K e 540 K utilizando um magnetômetro de amostra vibrante VSM. Além disso, curvas de magnetização ZFC-FC, susceptibilidade magnética AC e magnetização em função do tempo entre 5 K e 300 K foram feitas utilizando um PPMS no modo ACMS. Dentre os resultados, podemos destacar a observação de uma forte dependência temporal da magnetização (relaxação tipo vidro-de-spin) para temperaturas até 300 K, possivelmente atribuída à desordem superficial de spins na superfície das nanopartículas de $NiFe_2O_4$. Esta hipótese é reforçada pelas curvas de magnetização ZFC-FC, que apresentam cruzamentos típicos de vidros-de-spin acoplados em baixas temperaturas.

Palavras-chaves: Nanopartículas, Magnetismo, Relaxação da magnetização.

Conteúdo

Lista de Figuras	p. iv
Lista de Tabelas	p. viii
Introdução	p. 1
1 Fundamentação Teórica	p. 3
1.1 Magnetismo e propriedades magnéticas	p. 3
1.1.1 Ferromagnetismo	p. 5
1.1.2 Ferrimagnetismo	p. 6
1.1.3 Antiferromagnetismo	p. 7
1.1.4 Domínios magnéticos	p. 8
1.2 Interações em nanopartículas magnéticas	p. 11
1.2.1 Interação dipolar	p. 11
1.2.2 Interação de troca	p. 12
1.2.3 Anisotropias magnéticas	p. 13
1.3 Efeitos de superfície	p. 15
2 Materiais e Métodos	p. 17
2.1 Técnica dos precursores poliméricos	p. 17
2.2 Técnicas de caracterização microestrutural e morfológica	p. 18

2.2.1	Difração de raios-x	p. 18
2.2.1.1	Refinamento Rietveld	p. 21
2.2.1.2	Tamanho médio de cristalito	p. 21
2.2.2	Espectroscopia Mössbauer	p. 22
2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	p. 26
2.2.3.1	Espectroscopia por dispersão de energia	p. 27
2.3	Medidas Térmicas	p. 28
2.3.1	Termogravimetria	p. 29
2.3.2	Termomagnetometria	p. 32
2.3.3	Calor específico em altas temperaturas	p. 33
2.4	Medidas magnéticas	p. 36
2.4.1	Magnetometria por amostra vibrante	p. 37
2.4.2	Magnetometria por extração	p. 39
2.4.3	Susceptibilidade AC	p. 40
3	Resultados e Discussões	p. 43
3.1	Preparação das amostras	p. 43
3.2	Caracterização microestrutural e morfológica	p. 45
3.3	Análises térmicas	p. 51
3.4	Magnetização em função do campo aplicado	p. 52
3.5	Magnetização em função da temperatura ZFC-FC	p. 58
3.6	Relaxação da magnetização	p. 61
3.7	Susceptibilidade AC	p. 63

4 Conclusões e Perspectivas	p. 64
Apêndice A - Tabela de conversão de unidades	p. 66
Apêndice B - Magnetização para várias temperaturas	p. 67
Referências	p. 68

Lista de Figuras

1	Ilustração do ordenamento ferromagnético abaixo de T_C sem campo (a) e com campo aplicado (b).	p. 6
2	Ilustração do ordenamento ferrimagnético.	p. 7
3	Ilustração do ordenamento antiferromagnético.	p. 7
4	Representação da estrutura dos domínios magnéticos dispostos aleatoriamente em um material policristalino.	p. 8
5	Representação da mudança gradual na orientação de dipolo magnético através de uma parede de domínio 180°	p. 9
6	Ilustração de uma curva de histerese com seus principais estágios no processo de magnetização e desmagnetização.	p. 10
7	Curva de magnetização para um monocristal de ferro <i>Fe</i>	p. 13
8	Esferóide prolato.	p. 15
9	Configuração calculada de spins em nanopartículas de 400 nm de $NiFe_2O_4$	p. 16
10	Lei de Bragg para difração de raios-x.	p. 20
11	Esquema da espectroscopia Mössbauer com uma linha de absorção à velocidade zero.	p. 24
12	Desvio isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (Δ) no espectro Mössbauer.	p. 25
13	Efeito do desdobramento magnético nos níveis nucleares do ^{57}Fe	p. 25

14	Esquema de alguns sinais gerados quando o feixe de elétrons atinge uma amostra. Note que para amostras que tenham mais do que algumas centenas de nanômetros, os elétrons são absorvidos e não transmitidos.	p. 27
15	Labsys TM Evo <i>Setaram</i> .	p. 28
16	Esquema simplificado da medida TGA, <i>top loading</i> .	p. 30
17	Gráfico de uma reação de decomposição simples.	p. 31
18	Haste TGA/DSC.	p. 31
19	Haste TGA/DTA.	p. 31
20	Gradiente de campo magnético aplicado na região da amostra e o aparato experimental para medida termomagnetométrica, respectivamente.	p. 32
21	Haste C_p .	p. 34
22	Gráfico da medição para cada ponto no método C_p <i>step</i> .	p. 34
23	Curvas de calor específico do <i>Fe</i> puro em pó.	p. 36
24	VSM EV7 da <i>MicroSense</i> .	p. 37
25	Sistema simplificado de captação da magnetização em um magnetômetro por extração.	p. 39
26	<i>Quantum Design</i> PPMS.	p. 40
27	Configuração simplificada de um suceptômetro AC auto-balanceado.	p. 41
28	Diagrama de preparação das amostras onde variamos as temperaturas de calcinação: 700 °C, 900 °C e 1100 °C.	p. 44
29	Diagrama de preparação das amostras onde variamos o excesso de nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em : 0 %, 10 % e 20 %.	p. 45

30	Difratograma da amostra P7 refinado pelo método Rietveld com temperatura de calcinação de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$	p. 46
31	Difratogramas refinados pelo método Rietveld com temperaturas de <i>annealing</i> de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	p. 47
32	Difratogramas refinados pelo método Rietveld com 0%, 10% e 20% de excesso de $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	p. 48
33	Concentração mássica percentual das fases presentes na amostra.	p. 49
34	Tamanho de cristalito de cada fase.	p. 49
35	Espectro Mössbauer da amostra P720-Ni.	p. 49
36	Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários.	p. 50
37	EDS da amostra P7-20Ni.	p. 51
38	Região 1.	p. 51
39	Região 2.	p. 51
40	Região 3.	p. 51
41	Termomagnetometria da amostra P7-20Ni com taxa de aquecimento $20\text{ K}/\text{min}$, atmosfera de argônio e cadinho de alumina.	p. 52
42	Curva de calor específico da amostra P7-20Ni com passos de 20 K e taxa de aquecimento de $5\text{ K}/\text{min}$	p. 53
43	Curvas de histerese medidas no VSM para as amostras onde variamos as temperaturas de calcinação de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	p. 54
44	Curvas de histerese medidas no VSM para as amostras onde variamos o excesso de nitrato de níquel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	p. 55
45	Curvas de histerese medidas no PPMS da amostra P7-20Ni, para diversas temperaturas entre 5 K e 300 K	p. 56

46	Campo coercivo H_C , da amostra P7-20Ni, em função da temperatura. .	p. 56
47	Magnetização remanente M_R , da amostra P7-20Ni, em função da temperatura.	p. 57
48	Magnetização de campo aplicado máximo M_{Hmax} , da amostra P7-20Ni, em função da temperatura.	p. 57
49	Curvas ZFC FC em função da temperatura com campo aplicado de 5 kOe .	p. 59
50	Curvas ZFC FC em função da temperatura com campo aplicado de 10 kOe .	p. 59
51	Curvas ZFC FC em função da temperatura com campo aplicado de 18 kOe .	p. 60
52	Curvas ZFC FC em função da temperatura com campo aplicado de 85 kOe .	p. 60
53	Curva de relaxação da magnetização em função do tempo.	p. 61
54	Susceptibilidade AC.	p. 63

Lista de Tabelas

1	Valores de calibração para a safira $\alpha - Al_2O_3$, massa molar= 101,96 g/mol.	p. 35
2	Amostras com temperaturas de calcinação de 700 °C, 900 °C e 1100 °C.	p. 47
3	Amostras calcinadas a 700 °C durante 1 h com 0 %, 10 % e 20 % de excesso de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$).	p. 48
4	Dados extraídos das curvas de histerese obtidas por VSM para as amostras onde variamos as temperaturas de calcinação de 700 °C, 900 °C e 1100 °C	p. 54
5	Dados extraídos das curvas de histerese obtidas por VSM para as amostras onde variamos o excesso de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$).	p. 55
6	Unidades magnéticas e fatores de conversão para os sistemas SI e CGS.	p. 66
7	Dados extraídos das curvas de histerese em diferentes temperaturas medidas no PPMS.	p. 67

Introdução

Nanopartículas magnéticas possuem um grande potencial para aplicações em tecnologias como meios de gravação de alta densidade de armazenamento de dados [1], matéria-prima nanoparticulada para fluidos magnéticos [2] e na aplicação em biomedicina [3, 4].

Normalmente materiais magnéticos duros possuem elevado valor do campo coercivo (H_c) com baixa magnetização de saturação (MS) enquanto que os materiais magnéticos moles tem alto MS com pequeno valor de H_c . Para estas aplicações os materiais devem ter características peculiares como alta coercividade H_c , elevado valor de magnetização de saturação MS , bem como fases estáveis e outras propriedades específicas [5]. O método químico de síntese de materiais Pechini fornece a oportunidade de fabricação de novos sólidos nanoestruturados com propriedades diferenciadas [6].

Em um sistema de partículas compostas por mais de uma fase, existe a possibilidade destas fases se acoplarem (exchange ou dipolar) e, assim, mudar significativamente as propriedades magnéticas do sistema. No caso onde temos uma composição de matriz de ferrita de níquel $NiFe_2O_4$ na presença de óxido de níquel NiO e hematita Fe_2O_3 existe a possibilidade de encontrarmos diversos acoplamentos como exchange-bias [7], exchange-spring [8], formação de core-shell [9, 10], canted-spin [11] e comportamentos de desordem do tipo spin-glass [12]. O estudo de sistemas nanocristalinos magnéticos com mais de uma fase são relevantes, portanto, pela possibilidade de controle de suas propriedades magnéticas através do acoplamento entre as fases.

No capítulo 1, discutiremos em linhas gerais os conceitos básicos de magnetismo e de acoplamento magnético em arranjos de nanopartículas magnéticas. No capítulo 2, descreveremos as técnicas utilizadas para preparar e caracterizar o sistema estudado.

A preparação das amostras foi feita através da técnica de Pechini, e a caracterização microestrutural foi feita a partir de difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. Medidas de Mossbauer, termogravimetria e calor específico C_p complementaram a caracterização microestrutural. A caracterização magnética consistiu de medidas de histerese, magnetização em função da temperatura e do tempo, e susceptibilidade AC. No capítulo 3, são apresentados os resultados experimentais das caracterizações microestrutural e magnética, bem como a discussão destes resultados. As conclusões e perspectivas complementam este trabalho de dissertação.

1 *Fundamentação Teórica*

1.1 Magnetismo e propriedades magnéticas

O magnetismo de materiais é uma área de pesquisa em constante crescimento. Diversos fenômenos são explicados e trabalhados no estudo do magnetismo de materiais, o que torna esta linha de pesquisa de grande importância, tanto para a ciência quanto para aplicação em inovações tecnológicas. Dessa maneira, neste capítulo vamos apresentar alguns dos conceitos fundamentais em magnetismo; eles servirão de base para a discussão dos resultados desta dissertação.

A indução magnética, ou, densidade de fluxo magnético \vec{B} , é diretamente influenciada pelo meio em que se encontra (permeabilidade magnética μ). Quando este meio é homogêneo, isotrópico e não dispersivo podemos afirmar que ele é diretamente proporcional ao campo magnético \vec{H} . Então, podemos expressar a indução magnética, no vácuo, como sendo:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1.1.1)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$ é a permeabilidade magnética no vácuo.

A razão entre a permeabilidade magnética em um material e a permeabilidade no vácuo, conhecida como a permeabilidade relativa μ_r , é definida logo abaixo na equação 1.1.2.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.1.2)$$

onde μ_r é adimensional, uma quantidade que nos informa até que ponto um material

pode ser magnetizado, ou, a facilidade com a qual um campo \vec{B} pode ser induzido na presença de um campo externo aplicado \vec{H} .

Outra quantidade muito importante é a magnetização \vec{M} do material. Microscopicamente, a magnetização surge da ordenação dos momentos magnéticos atômicos. Ela é definida como a soma vetorial dos momentos magnéticos por unidade de volume do material.

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (1.1.3)$$

Então, para que exista uma magnetização total não-nula, é preciso a presença dos momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$ e é necessário que estes momentos apontem, em média, para mesma direção [5, 13].

No interior de um material magnético, \vec{B} e \vec{H} podem diferir em magnitude e direção devido a \vec{M} . A relação entre essas três quantidades é:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.1.4)$$

Então quando aplicamos um campo \vec{H} em um material, os momentos magnéticos dentro dele tendem a se tornar alinhados com este campo e reforçá-lo junto com a magnetização \vec{M} que conseqüentemente aumenta¹. Assim, a intensidade de \vec{M} é proporcional ao campo aplicado, veja a equação 1.1.5.

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (1.1.5)$$

A susceptibilidade magnética χ_m representa a magnetização induzida num material pela aplicação de um campo externo. Lembrando que a susceptibilidade χ_m é uma quantidade adimensional.

É importante ressaltar que as unidade magnéticas podem ser representadas tanto pelo sistema internacional SI como pelo sistema CGS (centímetro grama segundo). O apêndice

¹Se \vec{M} for diferente de zero, \vec{H} não estará relacionado apenas às correntes externas, mas também à magnetização do meio [13].

A apresenta uma tabela de conversão dessas unidades.

Se observarmos de uma forma mais geral, existem dois tipos de magnetismo nos materiais. São eles o magnetismo induzido, que só existe na presença de um campo magnético aplicado, e o magnetismo espontâneo, que não necessita da aplicação de um campo externo para se manifestar. Estas características estão intimamente ligadas aos ordenamentos dos estados magnéticos (momentos magnéticos) dos materiais. A seguir relataremos algumas características dos materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

1.1.1 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos apresentam susceptibilidade positiva elevada e possuem magnetização espontânea abaixo de uma certa temperatura crítica T_C (Temperatura de Curie). Isto só é possível quando existe algum tipo de interação entre os momentos magnéticos atômicos que os ordena direcionalmente, resultando em um momento magnético total não nulo [14].

Elementos como ferro, cobalto, níquel e alguns metais terras raras, como gadolínio, exibem esta propriedade devido a um efeito quântico chamado *exchange coupling* (acoplamento de troca). Neste efeito, os spins de um átomo interagem com os do átomo vizinho resultando no alinhamento dos momentos magnéticos dos mesmos [15]. A média desses alinhamentos é o que confere aos materiais ferromagnéticos seu magnetismo permanente, mesmo com campo nulo, figura 1 (a).

No caso em que a temperatura de um material ferromagnético for elevada acima da temperatura de Curie, T_C , o acoplamento de troca deixa de ser eficaz. Isto faz com que o material se torne paramagnético e sua susceptibilidade χ_m dependa linearmente com o inverso da temperatura (para campos baixos) [13].

Os valores típicos de susceptibilidade magnética estão entre $10^{-2} < \chi_m < 10^{+6}$ [5]. A máxima magnetização possível, ou magnetização de saturação M_S de um material ferromagnético representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos

em um material estão alinhados paralelamente, veja a figura 1 (b).

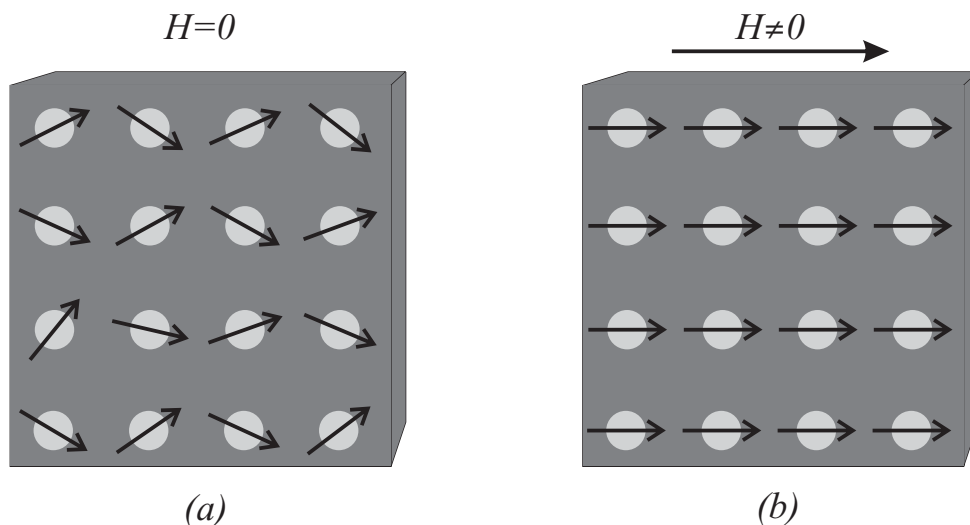


Figura 1: Ilustração do ordenamento ferromagnético abaixo de T_C sem campo (a) e com campo aplicado (b).

1.1.2 Ferrimagnetismo

Na perspectiva macroscópica, os materiais ferrimagnéticos possuem propriedades muito semelhantes às dos materiais ferromagnéticos, como uma leve magnetização espontânea. O termo ferrimagnetismo é usado para indicar qualquer composto constituído por íons distintos, cuja orientação dos seus momentos magnéticos alinham-se antiparalelamente uns com os outros, mas com uma magnetização líquida diferente de zero.

A magnetização espontânea desses materiais surge da soma das magnetizações de duas sub-redes cristalinas opostas ordenadas ferromagneticamente, veja a figura 2. Onde o alinhamento paralelo é mais intenso que o antiparalelo, fazendo com que a magnetização de saturação dos materiais ferrimagnéticos não seja tão alta como nos materiais ferromagnéticos.

Na maioria dos casos, acima da temperatura de Curie, o alinhamento espontâneo dos momentos é destruído pela desordem térmica, tornando esses materiais paramagnéticos [5].

O exemplo mais conhecido de material ferrimagnético é a magnetita Fe_2O_4 , onde os

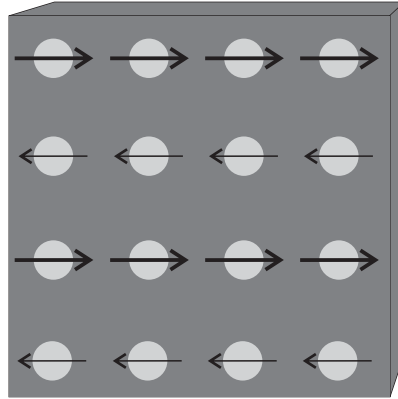


Figura 2: Ilustração do ordenamento ferrimagnético.

íons Fe^{3+} estão distribuídos em dois sítios diferentes da rede, mas com spins magnéticos opostos [14].

1.1.3 Antiferromagnetismo

Da mesma forma que no ferrimagnetismo, em um material antiferromagnético, há o alinhamento antiparalelo de suas subredes. Porém, no antiferromagnetismo, os momentos magnéticos dessas subredes são de mesma magnitude e o alinhamento antiparalelo resulta em uma magnetização espontânea nula.

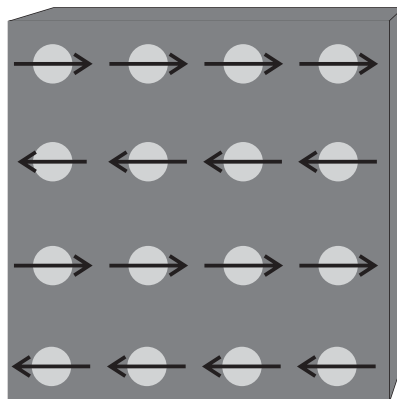


Figura 3: Ilustração do ordenamento antiferromagnético.

Para o antiferromagnetismo, a temperatura crítica é chamada de temperatura de Néel T_N , acima da qual o alinhamento espontâneo desaparece e o material torna-se paramagnético. A susceptibilidade magnética nestes materiais possui valores baixos e po-

sitivos, entre $0 < \chi_m < 10^{-2}$ [5]. O óxido de manganês MnO é um exemplo do comportamento antiferromagnético, onde os íons O^{2-} são magneticamente neutros e os íons Mn^{2+} estão alinhados em uma configuração alternada na estrutura cristalina de modo antiparalelo, para o MnO a temperatura de Néel é $T_N = 117,5 K$ [16, 14].

1.1.4 Domínios magnéticos

Como vimos na seção 1.1.1, em temperaturas muito menores do que a temperatura de Curie, os momentos magnéticos de uma substância ferromagnética estão praticamente paralelos em escala microscópica. Entretanto, para a amostra como um todo, o momento magnético pode ser muito menor do que o momento de saturação e pode ser necessária a aplicação de um campo magnético externo para que a magnetização atinja o maior valor possível.

Então uma amostra ferromagnética contém pequenas regiões chamadas domínios, no interior das quais a magnetização local possui o maior valor possível, como representado na figura 4. Mas, nem sempre as direções de magnetização de diferentes domínios são paralelas. Embora estas regiões estejam espontaneamente magnetizadas em uma direção, os domínios no material estão dispostos aleatoriamente uns em relação aos outros, de maneira a minimizar a energia global do sistema.

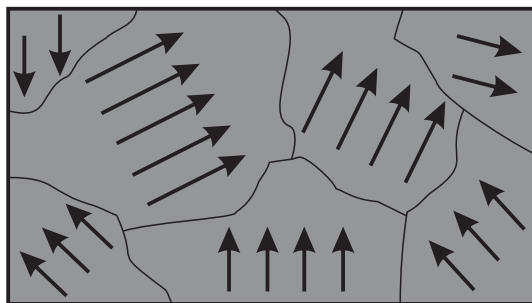


Figura 4: Representação da estrutura dos domínios magnéticos dispostos aleatoriamente em um material policristalino.

Para campos magnéticos fracos, o volume dos domínios orientados favoravelmente em relação ao campo aumenta à custa dos domínios orientados desfavoravelmente, enquanto

que para campos magnéticos intensos, a magnetização dos domínios tende a se alinhar com a direção do campo [17].

A transição entre dois domínios magnéticos com orientações diferentes não acontece de forma abrupta, pois esta configuração exige uma alta energia de troca. Assim, para minimizar a energia, a transição entre dois domínios polarizados ocorre de forma gradual. Os momentos magnéticos podem ser representados como mostra a figura 5. Este tipo de interface entre dois domínios magnéticos é chamado parede de Bloch ou parede de domínio.

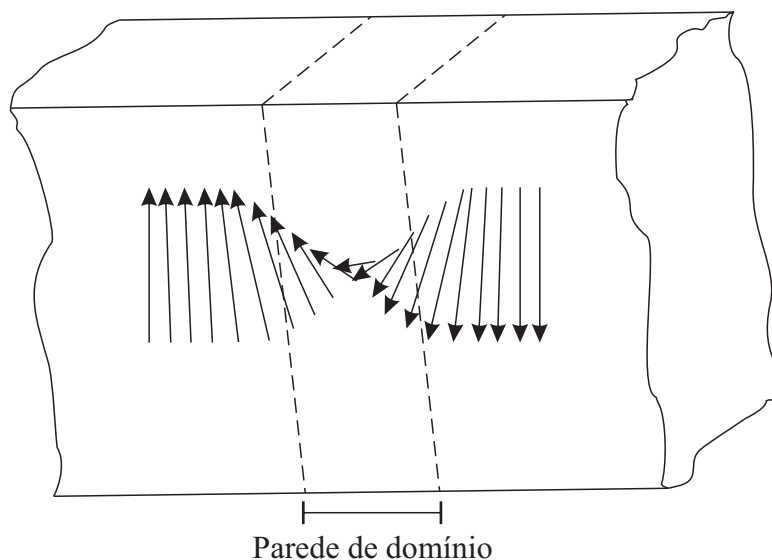


Figura 5: Representação da mudança gradual na orientação de dipolo magnético através de uma parede de domínio 180° .

Na situação em que um material ferromagnético, inicialmente desmagnetizado, é submetido à ação de um campo magnético variável, as curvas de magnetização possuem o formato do gráfico da figura 6, adaptado da referência [13]. Este comportamento está relacionado com a dinâmica do movimento das paredes de domínio ou, em caso de monodomínios, aos mecanismos que oferecem dificuldades no processo de inversão da magnetização [5].

A curva de magnetização em função do campo aplicado nos oferece algumas das quantidades que caracterizam um ciclo de histerese. Quando o material ferromagnético

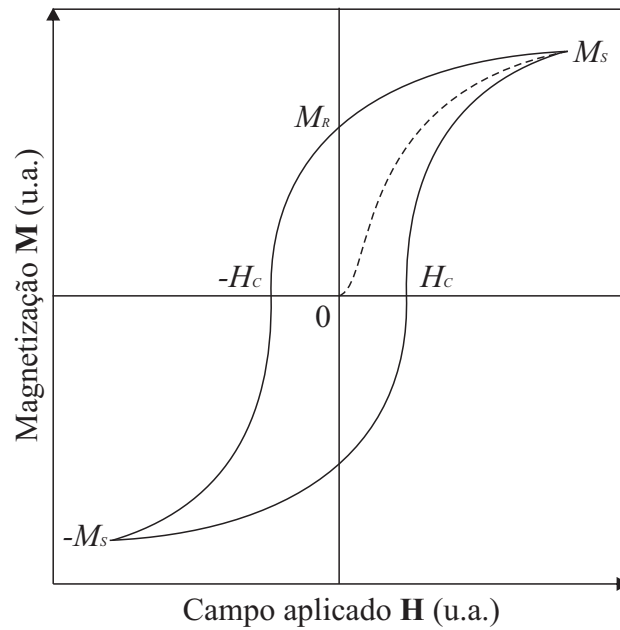


Figura 6: Ilustração de uma curva de histerese com seus principais estágios no processo de magnetização e desmagnetização.

é colocado num campo magnético que aumenta gradualmente, os momentos magnéticos tendem a se orientar em favor do campo. O valor da magnetização quando todos os momentos se encontram alinhados é conhecido como a magnetização de saturação M_S . Ao retirar o campo aplicado, ocorrem processos de relaxação que tentam levar o sistema ao seu estado inicial. Porém, devido a processos irreversíveis no movimento das paredes de domínio, o material fica com uma magnetização remanente M_R quando o campo é anulado. Aplicando o campo magnético em sentido oposto e aumentando gradualmente, ocorre a diminuição da magnetização até zero no campo coercivo H_C . Um material pode ser classificado magneticamente como duro ou mole de acordo com o valor de H_C . Não existe um limite exato que separe estas duas denominações, porém quando $H_C > 100 Oe$, o material pode ser considerado duro, e se $H_C < 5 Oe$, ele é classificado como mole. O valor das magnitudes mencionadas está fortemente condicionado ao movimento das paredes de domínio ou da rotação dos momentos da partículas no caso de monodomínio [5].

1.2 Interações em nanopartículas magnéticas

O magnetismo de amostras de tamanho nanoscópico apresenta importantes diferenças quando comparadas ao magnetismo de amostras macroscópicas. Estas diferenças residem no fato de que sistemas magnéticos de escala nanoscópica apresentam dimensões comparáveis a comprimentos característicos, como o tamanho limite de monodomínios magnéticos, quebra de simetria de translação que resulta em sítios com número de coordenadas reduzido e maior proporção de átomos superficiais [18].

Assim, em arranjos de nanopartículas, o comportamento magnético está fortemente condicionado pelas propriedades intrínsecas das partículas individuais e pelas interações entre elas. A seguir, apresentaremos algumas dessas interações.

1.2.1 Interação dipolar

Se considerarmos, em primeiro momento, a energia associada ao campo magnético produzido por uma amostra ferromagnética (energia magnetostática), vemos que esta energia é reduzida com a formação de domínios magnéticos. O processo de redução da energia contida no campo magnético externo se dá na razão inversa do número de domínios magnéticos. Com um maior número de domínios magnéticos, o campo magnético fica mais confinado aos limites do ferromagneto. Dessa forma, o campo magnético ocupa uma menor região no espaço e, portanto, possui uma menor energia magnetostática. Podemos concluir que a formação de domínios magnéticos no interior do material leva o mesmo a um estado de menor energia magnetostática [19].

Agora vamos considerar apenas dois momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$ separados por uma distância \vec{r} . A energia associada a esse sistema é dada por.

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \left(\frac{3}{r^2} \right) (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (1.2.6)$$

Podemos estimar a energia dessa interação assumindo que $\mu_1 = \mu_2 = \mu_B$ e $r = 2 \text{ \AA}$.

Assim a energia será.

$$E = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{2\pi r^3} = 2,1 \cdot 10^{-24} \text{ J} \quad (1.2.7)$$

A temperatura que corresponde a essa energia $E = k_B T$ é muito inferior a 1 K . Mas a temperatura típica de ordenamento de muitos materiais ferromagnéticos gira em torno de 100 K a 1000 K . Portanto, a interação dipolar é muito pequena para gerar o ferromagnetismo. Por outro lado, no caso da interação dipolar entre nanopartículas magnéticas, o momento de cada nanopartícula pode chegar a milhares de magnetons de Bohr, e a interação dipolar entre elas pode não ser mais desprezível [14].

1.2.2 Interação de troca

As interações de troca entre momentos magnéticos atômicos vizinhos da rede cristalina são responsáveis pelo ordenamento dos momentos dos materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos. Abaixo da temperatura de Curie essa interação é preponderante nestes materiais, visto que a temperatura acima de T_C tende a desordenar o alinhamento espontâneo proporcionado pela interação de troca [14].

O campo molecular é uma representação aproximada da interação quântica conhecida como interação de exchange. De acordo com a mecânica quântica, em certas circunstâncias, a energia de interação entre átomos vizinhos i e j com spins eletrônicos S_i e S_j é da forma [5]:

$$E_{troca} = -2J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.2.8)$$

Onde J é uma constante conhecida como integral de exchange, relacionada à superposição das funções de onda dos átomos i e j . A equação 1.2.8 é conhecida como equação de Heisenberg [5].

O alinhamento dos momentos magnéticos varia se o coeficiente J for positivo ou negativo. Materiais ferromagnéticos possuem $J > 0$, e a energia de troca é mínima quando todos os spins estão paralelos. Para materiais antiferromagnéticos, $J < 0$, e assim teremos um ordenamento antiparalelo para a energia ser mínima [14].

1.2.3 Anisotropias magnéticas

A energia de troca é isotrópica por natureza e a princípio qualquer direção seria igualmente favorável para o ordenamento magnético. No entanto as curvas de magnetização podem mudar drasticamente segundo a direção do campo magnético aplicado. A figura 7 mostra diferentes comportamentos da magnetização em função do campo magnético, quando este é aplicado em diferentes direções cristalográficas de uma estrutura cúbica de corpo centrado [5]. Esta anisotropia decorre de diversos fatores como estrutura cristalina, forma da amostra, *stress* interno e temperatura.

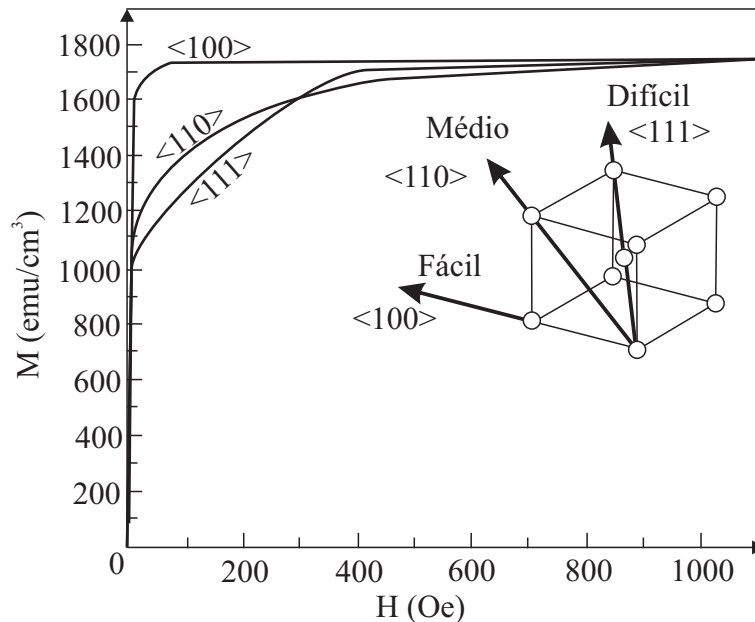


Figura 7: Curva de magnetização para um monocristal de ferro *Fe*.

A anisotropia magnética significa que as propriedades magnéticas dos materiais dependem da direção em que elas são medidas. Então, quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético, a magnetização observada depende tanto da magnitude do campo quanto da direção cristalográfica ao longo da qual é aplicado.

A distribuição dos momentos magnéticos no cristal reflete a simetria da rede a que pertencem e se traduz no que chamamos de anisotropia magnetocristalina. A energia magnetocristalina depende da estrutura cristalina da fase presente, resultando na existência

de direções cristalinas preferenciais para o alinhamento dos momentos magnéticos. Conhecemos essas direções preferenciais como eixos de fácil magnetização. A origem desta anisotropia está na interação entre os orbitais eletrônicos e o spin do elétron, denominada interação spin-orbita.

No caso em que exista apenas uma direção de fácil magnetização, a energia de anisotropia é invariante à rotação em torno do eixo de simetria e depende apenas da orientação da magnetização com relação ao eixo fácil. Então para sistemas com simetria uniaxial a energia de anisotropia magnetocristalina E_c pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_c = K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_1 \sin^4(\theta) + \dots \quad (1.2.9)$$

onde θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo fácil.

Para materiais com estrutura de simetria cúbica, a anisotropia magnetocristalina é escrita tomando como referência os eixos cristalográficos. A energia magnetocristalina é escrita de acordo com a equação 1.2.10.

$$E_c = K_0 + K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2) + K_2\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2 \quad (1.2.10)$$

Os termos α_i são os cossenos diretores da magnetização em relação aos eixos cristalográficos e as constantes K_i apresentam dimensões de energia por unidade de volume. As constantes de anisotropia associadas a estas energias são determinadas experimentalmente [5, 14].

A interação dipolar conseqüentemente à energia magnetostática é a origem ao mecanismo de anisotropia magnética de forma. A anisotropia de forma pode ser tão importante como a anisotropia magnetocristalina no processo de inversão da magnetização. Ela surge quando o corpo magnetizado possui forma não esférica.

Podemos citar o exemplo de partículas com formatos de um esferóide prolato, figura 8 retirada da referência [5]. A magnetização desta partícula será mais fácil ao longo do eixo maior de que ao longo do menor. Isto se deve ao campo de desmagnetização, que é

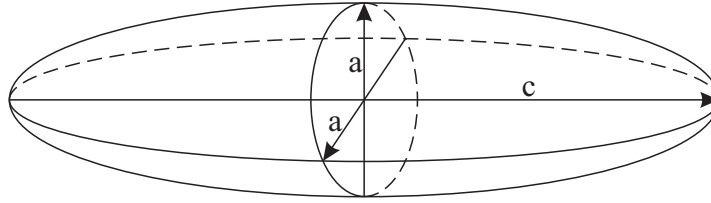


Figura 8: Esferóide prolato.

menor na direção do eixo longo, pois os polos induzidos na superfície da amostra estão mais afastados um do outro [5].

1.3 Efeitos de superfície

Na superfície de pequenas partículas ou agregados magnéticos a quebra de simetria de translação conduz a uma complexa distribuição de direções dos spins. Em alguns casos estruturas deste tipo são chamadas de *core-shell*, ou, núcleo casca. Assim teremos no núcleo da partícula um ordenamento regular de momentos magnéticos enquanto que em sua casca teremos uma distribuição de momentos magnéticos descompensados. Então a imagem que se tem da casca das partículas é uma região com desordem de spins, semelhante a um *spin glass*, acoplada magneticamente ao núcleo ordenado da partícula. Quando essa desordem na superfície ocorre em arranjos de nanopartículas, então é possível observar nestes sistemas comportamentos irreversíveis da magnetização, fenômenos dependentes do tempo, e uma dureza magnética aumentada [20].

Essa estrutura de desordem dos spins na superfície de um partícula magnética pode ser ilustrada a partir de uma configuração de spins, calculada usando método de Monte Carlo, aplicada a uma partícula de $NiFe_2O_4$ com 400 nm de diâmetro; como na figura 9 retirada de [21].

Geralmente, o efeito de quebra de simetria na superfície de um sólido magnético leva ao surgimento de um termo a mais na anisotropia, da seguinte forma.

$$\mathcal{H} = K_S S_{\perp}^2 \quad (1.3.11)$$

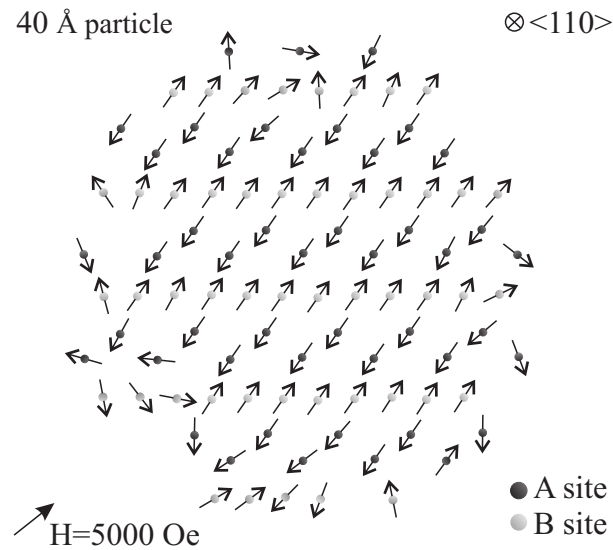


Figura 9: Configuração calculada de spins em nanopartículas de 400 nm de $NiFe_2O_4$.

onde S_{\perp} é a componente perpendicular do spin. A constante de anisotropia K_S pode ser positiva ou negativa: no primeiro caso, a superfície se torna um plano fácil, e no segundo sua normal torna-se um direção fácil. Este termo de anisotropia pode ser dominante para os átomos de superfície.

A anisotropia efetiva para pequenas partículas esféricas apresenta, usualmente, a seguinte dependência com o diâmetro d das partículas [9].

$$K_{ef} = K_{vol} + \frac{6}{d}K_S \quad (1.3.12)$$

K_{vol} é a constante de anisotropia de uma amostra macroscópica², e K_S é dada em unidades de energia por área [18].

²Tomar na equação K_{vol} como idêntica à constante de anisotropia de um sistema macroscópico é apenas uma aproximação.

2 *Materiais e Métodos*

2.1 Técnica dos precursores poliméricos

Sínteses químicas desenvolvidas com base em poliésteres obtidos a partir de citratos que resultam na formação de uma resina polimérica foram desenvolvidas, pela primeira vez, por Pechini [6] no ano de 1967. Em sua homenagem, esta técnica também é conhecida como método Pechini. Esta forma de síntese é bastante difundida, pois apresenta precisão em estequiometria, boa morfologia e controle de tamanho do material nanoestruturado [22].

Muitos óxidos metálicos podem ser obtidos por meio desta técnica, dentre os quais podemos citar a ferrita de níquel. A sua síntese é baseada no processo de poliesterificação a partir de determinados hidrocarboxílicos, como o ácido cítrico, numa solução aquosa formando um complexo metálico quelatado [23]. Esta solução misturada com um álcool polihidróxi (etileno glicol) é aquecida a temperaturas por volta de $90\text{ }^{\circ}\text{C} - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ até que toda a água seja evaporada, resultando na formação de uma resina polimérica produzida pela reação de poliesterificação. A resina polimérica resultante apresenta um elevado grau de viscosidade [22].

Além desta técnica ser composta de um processamento relativamente simples, controle da estequiometria dos metais nos óxidos desejados e como resultado um material nanoestruturado, ela ainda nos fornece um precursor polimérico homogêneo [24].

Após o estágio de obtenção da resina pelo processo de poliesterificação, a mesma é decomposta a temperaturas entre $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (calcinação primária ou pirólise).

Isto causa a quebra das ligações do polímero resultando na expansão do material por conta da retenção dos gases CO , CO_2 e H_2O [23]. Depois deste processo, a resina é expandida transformando-se em um material semicarbonizado, apresentando um reticulado macroscópico semelhante a uma espuma, comumente denominada de *puff*. Em seguida o material é desagregado e calcinado em determinadas temperaturas, resultando em óxidos particulados finos combinados quimicamente [22].

A desvantagem dos métodos baseados nos precursores poliméricos é a grande quantidade de massa perdida e a formação de fortes aglomerações durante a calcinação. A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode fornecer uma combustão adicional ao calor fornecido, ocasionando formação de aglomerações parcialmente sinterizadas [22].

2.2 Técnicas de caracterização microestrutural e morfológica

Quando nos deparamos com materiais policristalinos, geralmente, iniciamos a sua investigação analisando características microestruturais e morfológicas. Esta investigação pode ser feita através de técnicas de difração, de microscopia e até de espectroscopia, se necessário. Nesta seção, iremos abordar as técnicas de difração de raios-x, a espectroscopia Mössbauer, a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia por dispersão de energia, ressaltando, para cada uma delas, os seus pontos de maior relevância.

2.2.1 Difração de raios-x

O raio-x é uma radiação eletromagnética de comprimento de onda da ordem de 1 \AA^1 . Esta radiação é produzida pela desaceleração dos elétrons de alta energia cinética ao colidirem com um alvo metálico. Neste processo, ocorre a liberação de elétrons das camadas mais internas dos átomos do alvo na forma de fotoelétrons, deixando vacâncias nessas

¹ $1 \text{ \AA}(\text{Angstrom})$ equivale à 10^{-10} m .

camadas eletrônicas. Para que o átomo recupere seu estado estável, um outro elétron de uma camada mais externa passa a preencher a vacância deixada, liberando fótons de raio-x com energia correspondente à diferença entre as energias das duas camadas. Algumas descrições mais detalhadas sobre a produção dos raios-x podem ser encontradas nas referências [25, 26].

O fenômeno da difração de raios-x XRD² ocasionado pela interação destes raios com a matéria é de fundamental importância para estudos de cristalografia. Isso se deve à simetria das estruturas cristalinas e aos espaçamentos atômicos possuírem tamanhos da ordem do comprimento de onda dos raios-x. Dessa forma, é possível analisar estruturas cristalinas com tamanhos da ordem de alguns angstroms [25, 27].

Quando utilizamos a abordagem da difração de Bragg, estamos considerando camadas ou planos de cristais como se funcionassem de forma semelhante a espelhos semi-transparentes. Alguns raios-x são refletidos de um plano, com o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência, outros feixes são transmitidos e então refletidos por planos mais profundos. Os planos de difração do cristal são caracterizados por três números, hkl , chamados de índices de Miller [25].

Podemos entender melhor a lei de Bragg observando a figura 10, onde vemos dois feixes de raios-x, 1 e 2, que incidem nos planos A e B do cristal. Devemos observar o caminho percorrido pelo feixe compreendido por (22'). Vemos que este feixe percorre uma distância extra xyz , quando o comparamos com o feixe compreendido por (11'). Então, para que os feixes refletidos, 1' e 2', estejam em fase, a distância percorrida por xyz deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio-x incidente [26].

O espaçamento entre os planos A e B é representado por d e o ângulo de incidência, ou ângulo de Bragg, é representado por θ . Assim, estes termos estão relacionados com a

²XRD: *X-ray diffraction*.

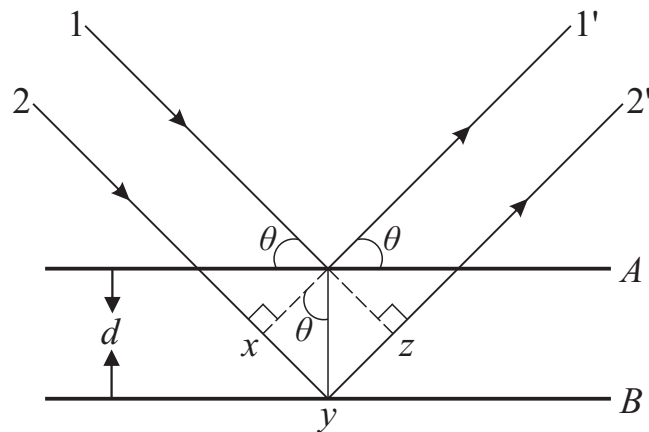


Figura 10: Lei de Bragg para difração de raios-x.

lei de Bragg da seguinte forma $xy = yz = d \text{ sen}\theta$:

$$xyz = 2d \text{ sen}\theta$$

Com

$$xyz = n\lambda$$

Teremos

$$2d \text{ sen}\theta = n\lambda \quad (2.2.1)$$

Quando a lei de Bragg é satisfeita, os feixes são refletidos em fase, resultando em uma interferência construtiva. Nos ângulos de incidência diferentes do ângulo de Bragg, os feixes são refletidos fora de fase ocorrendo interferência destrutiva [26]. Assim, o gráfico de um padrão de difração está diretamente relacionado à estrutura cristalina do material, que define os planos cristalográficos difratantes e os correspondentes ângulos de Bragg onde observamos picos distintos para cada material [25].

O equipamento usado para a aquisição dos difratogramas foi o difratômetro Bruker Siemens *D5000*, que pertence ao Departamento de Física da UFPE.

2.2.1.1 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é um método bastante poderoso para o estudo de estruturas cristalinas, através do tratamento matemático dos difratogramas das amostras investigadas. Este método permite realizar refinamento de célula unitária³, estrutura cristalina, análise microestrutural e quantificação de fases [28]. Existem atualmente no mercado vários programas que foram criados no intuito de fazer refinamentos utilizando o método Rietveld, dos quais podemos citar o Maud, DBWS, Fullprof, GSAS entre outros.

O refinamento Rietveld faz uso do método dos mínimos quadrados, de forma a calcular um difratograma teórico que se aproxime do difratograma medido. Este método baseia-se em uma função para ajustar as formas dos picos em todo o padrão de difração, chamada de função perfil. Como exemplo, podemos utilizar a função pseudo-Voigt, que é uma combinação da função Gaussiana com a função Lorentziana. A largura à meia altura FWHM⁴, que depende fortemente da forma do pico, é um dos parâmetros de extrema importância na análise, pois, nos permite obter informações sobre os tamanhos dos cristalitos⁵ e micro deformações [28]. Informações detalhadas sobre os ajustes e cálculos envolvendo o refinamento Rietveld podem ser obtidos através das seguintes referências [28, 24].

Para realizar o refinamento Rietveld dos difratogramas contamos com o auxílio do *software* computacional, MAUD⁶ versão 2.33. Maiores detalhes sobre o uso deste *software* podem ser encontrados nas referências [29, 30], ou pela página <http://www.ing.unitn.it/maud/>.

2.2.1.2 Tamanho médio de cristalito

O tamanho médio de cristalito é uma medida do tamanho de um aglomerado cristalográfico que difrata coerentemente. Para encontrar essa quantidade, utilizamos a equação

³Cela unitária ou célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal.

⁴FWHM: *Full Width at Half Maximum*.

⁵Cristalito ou grão é a menor estrutura formada por um agregado de células unitárias.

⁶MAUD: *Material Analysis Using Diffraction*

de Scherrer, que relaciona o tamanho de cristalito com a largura à meia altura FWHM do pico de difração [31], definida da seguinte maneira:

$$D_m = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.2.2)$$

onde D_m é o tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (por exemplo a radiação do $Cu-K_\alpha$), β é a largura à meia altura do pico de difração, θ_B é o ângulo de difração (ângulo de Bragg) e K é a constante que depende da forma e simetria dos cristalitos e dos índices de reflexão hkl [25, 32].

Podemos corrigir o parâmetro β a partir de uma amostra padrão de hexaborato de lantânio (LaB_6), através da expressão 2.2.3. O objetivo deste ajuste é levar em conta o efeito do equipamento de medida no alargamento dos picos de difração estudados. A correção é

$$\beta = \sqrt{(\beta_{FWHM})^2 - (\beta_{pad})^2}, \quad (2.2.3)$$

onde β_{FWHM} é a largura à meia altura obtida a partir do ajuste Lorentziano dos picos de difração, β_{pad} é a largura à meia altura dos picos de difração do padrão de hexaborato de lantânio.

2.2.2 Espectroscopia Mössbauer

A emissão de raios- γ ocorre quando um núcleo radioativo no estado excitado decai para um estado de mais baixa energia. Consequentemente, esta emissão excita outro núcleo estável do mesmo isótopo absorvendo energia ressonante acima de seu estado fundamental [33]. No entanto, tentativas para detectar este processo ressonante foram mal sucedidas, principalmente pelo recuo nuclear observado que acompanha tanto a emissão quanto a absorção de raios- γ pelo núcleo livre. Assim, para o núcleo livre, a energia de recuo impede a absorção ressonante de raios- γ [34].

No ano de 1957, Mössbauer mostrou que um núcleo em um material sólido pode emitir e absorver raios- γ sem recuo [35]. Quando o núcleo pertence a uma matriz sólida, o mesmo

faz parte de uma rede, não podendo mais ser tratado como isolado e livre. Nesta situação, a energia de recuo pode ser inferior a menor energia vibracional da rede, e assim os raios- γ podem ser emitidos sem perda considerável de energia devido ao recuo do núcleo. Uma vez que a probabilidade de um evento de recuo livre depende da energia do raio- γ nuclear, o efeito Mössbauer é restrito a certos tipos de isótopos com baixos estados excitados. Esta probabilidade também depende da temperatura e das propriedades vibracionais do sólido em que o núcleo está situado [34].

Na espectroscopia Mössbauer é utilizado um isótopo radioativo (fonte) em um estado excitado, e um material a ser analisado que contém o mesmo isótopo. O isótopo mais estudado é o ^{57}Fe , na qual a fonte radioativa é o ^{57}Co . O processo de emissão de raios- γ é mostrado em detalhes nas seguintes referências [33, 34]. A fonte move-se em direção a um absorvedor estacionário, ocorrendo uma mudança de energia dos raios- γ devido ao efeito Doppler de primeira ordem relativista [34].

A absorção ressonante ocorre quando a energia do raio- γ corresponde apenas à energia de transição nuclear para um núcleo absorvedor. O espectro Mössbauer resultante é constituído por um gráfico da contagem de raios- γ , ou absorção relativa, em função da velocidade da fonte em relação ao absorvente, geralmente medido em milímetros por segundo [34]. Para a situação mais simples, onde os núcleos de absorção e emissão estão em ambientes idênticos, o espectro é constituído por uma única linha de absorção a uma velocidade zero, como vemos na figura 11 retirada e adaptada de [34].

A intensidade relativa, posição e tamanho dos picos de absorção no espectro Mössbauer estão relacionados com as interações hiperfinas que afetam os núcleos da amostra [33]. Através do espectro Mössbauer calculam-se três parâmetros: o desvio isomérico, o desdobramento quadrupolar e desdobramento magnético [36].

Normalmente, os ambientes em torno dos átomos da fonte e da amostra são distintos, e o espectro de absorção não se encontra centrado no zero de energia relativa. Este desvio é chamado de desvio isomérico ou desvio químico (δ). Este é resultado da interação

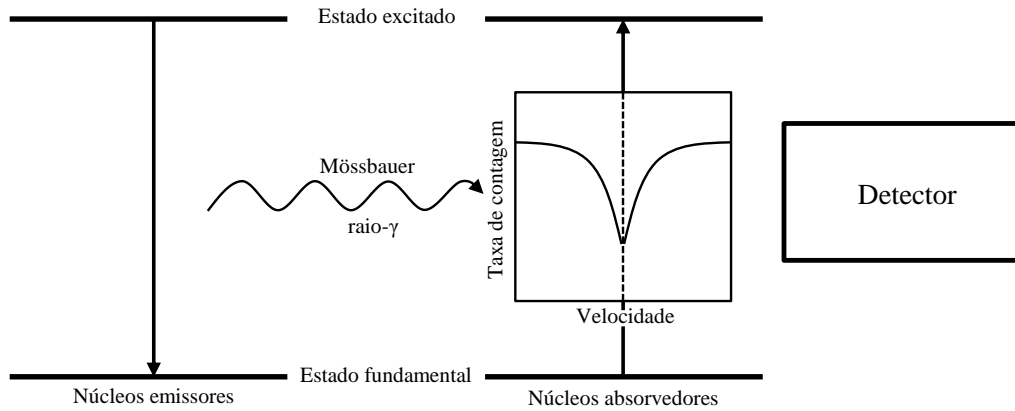


Figura 11: Esquema da espectroscopia Mössbauer com uma linha de absorção à velocidade zero.

eletrostática derivada da sobreposição das distribuições de carga nuclear e eletrônica, que resulta num desvio dos níveis nucleares [34]. Os valores deste desvio são expressos relativamente a um absorvedor de referência, geralmente o α -Fe. O (δ) nos fornece informações químicas, mudanças nas densidades eletrônicas relacionadas com os tipos de ligações, processos de oxidação-redução e diferenças de eletronegatividade dos ligantes presentes na coordenação [33].

No momento em que um núcleo se encontra em um nível com spin superior a $\frac{1}{2}$, apresenta uma distribuição de carga não esférica. Assim, ocorrerá um desdobramento quadrupolar (Δ). No caso do ^{57}Fe , o estado excitado ($I = \frac{3}{2}$) sofre um desdobramento em dois subníveis ($m_l = \pm\frac{1}{2}$ e $\pm\frac{3}{2}$). O estado fundamental ($I = \frac{1}{2}$) apresenta densidade eletrônica esférica, assim não apresenta desdobramento quadrupolar (figura 12) [34].

Quando temos o núcleo na presença de um campo magnético, ocorre a interação magnética hiperfina, resultando em um acoplamento dos momentos magnéticos nucleares do estado fundamental e do estado excitado. Desta interação resulta o desdobramento total dos níveis nucleares em $2S + 1$ subníveis, como na figura 13. Este desdobramento designa-se desdobramento magnético [34].

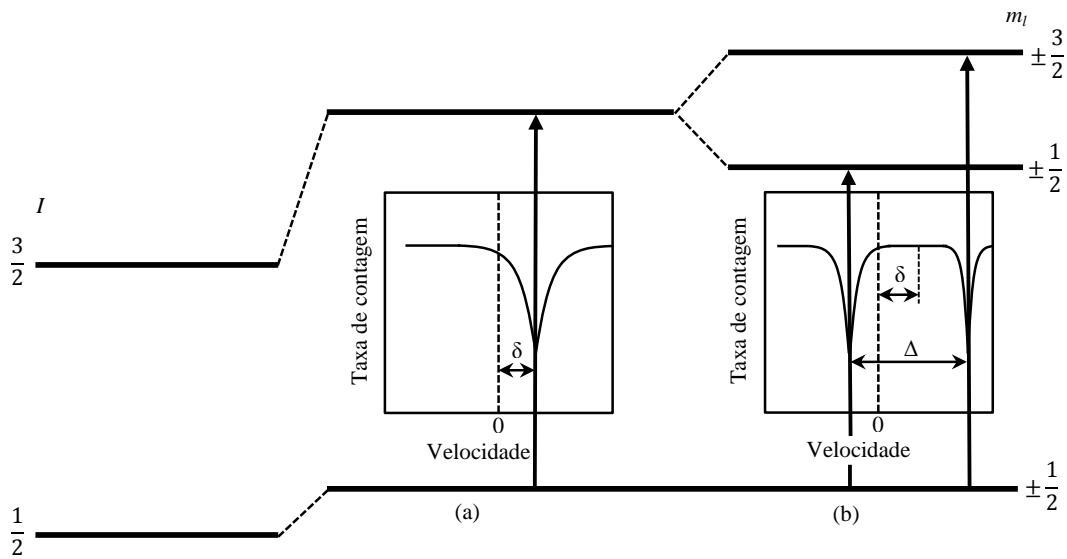


Figura 12: Desvio isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (Δ) no espectro Mössbauer.

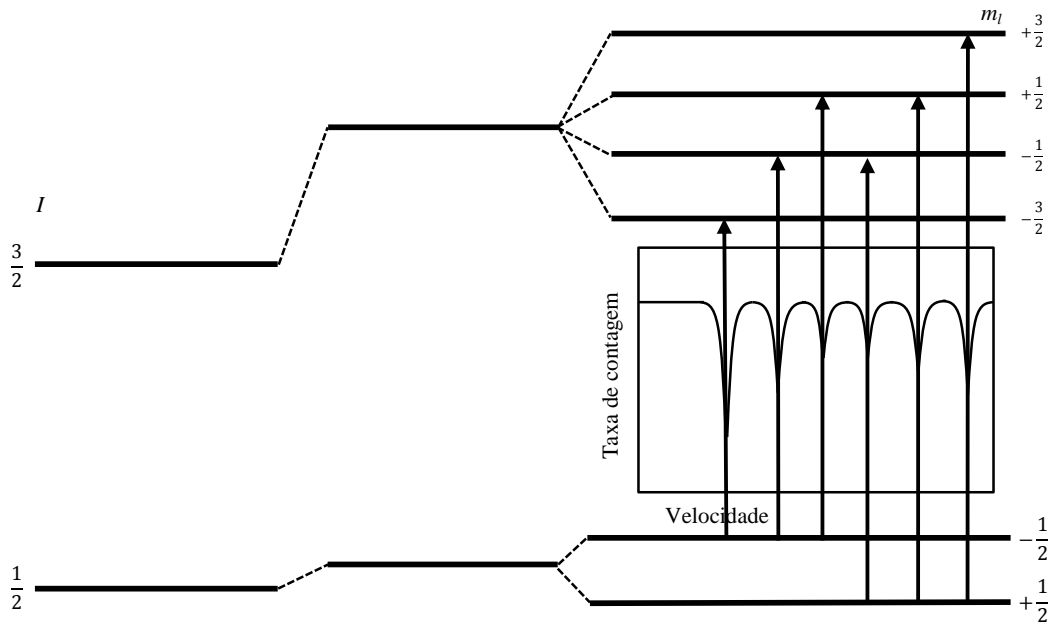


Figura 13: Efeito do desdobramento magnético nos níveis nucleares do ^{57}Fe .

Os espectros desta técnica podem ser usados na identificação dos óxidos de ferro. Através dos parâmetros δ e Δ consegue-se identificar o estado de valência, e com o desdobramento magnético é possível saber se a amostra é magnética ou não [33].

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas no espectrômetro Wiessel (Germany), na qual a fonte radioativa é o ^{57}Co , pertencente ao Departamento de Física da

UERN com colaboração do professor Dr. João Maria Soares.

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A compreensão da microscopia eletrônica de varredura SEM⁷ reside no entendimento da captura e medição das mais variadas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Esta interação se dá quando um feixe de elétrons atinge a superfície da amostra. Como resultado destas interações, obtemos informações que nos mostram composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostras [37].

Os elétrons que irão interagir com a matéria podem ser extraídos a partir de várias fontes, sendo estes acelerados por um potencial elétrico ao longo de uma câmara de vácuo. Os elétrons gerados dessa forma são chamados de elétrons primários [38]. Ao atingir a superfície da amostra os elétrons primários vão interagir com os átomos da amostra. Estes elétrons sofrem modificações na sua velocidade inicial que podem ser somente na direção ou podem ocorrer tanto na direção quanto na intensidade. As interações nas quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética, são chamadas interações elásticas, e aquelas em ocorre transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas [37].

Assim, a incidência do feixe de elétrons primários na amostra promove a emissão de elétrons retroespalhados BSE⁸ pela interação elástica, elétrons secundários SE⁹, Auger, e absorvidos (raios-x característicos e catodoluminescência) pela interação inelástica, na figura 14 vemos um esquema com alguns sinais gerados pela interação do feixe de elétrons primários com a amostra [38].

A imagem de microscopia eletrônica de varredura representa, em tons de cinza, a contagem e o mapeamento de SE e BSE emitidos pelo material [39]. O sinal SE é o

⁷SEM: *Scanning electron microscopy*.

⁸BSE: *Backscattered*.

⁹SE: *Secondary electrons*.

mais utilizado no SEM por apresentar imagens com maior nitidez sobre informações tridimensionais da superfície da amostra. Já o sinal BSE não nos mostra uma imagem tão nítida, mas em compensação, pode oferecer contraste resultante do número atômico médio da região onde permite que se distingam na imagem regiões com diferentes composições [40, 38].

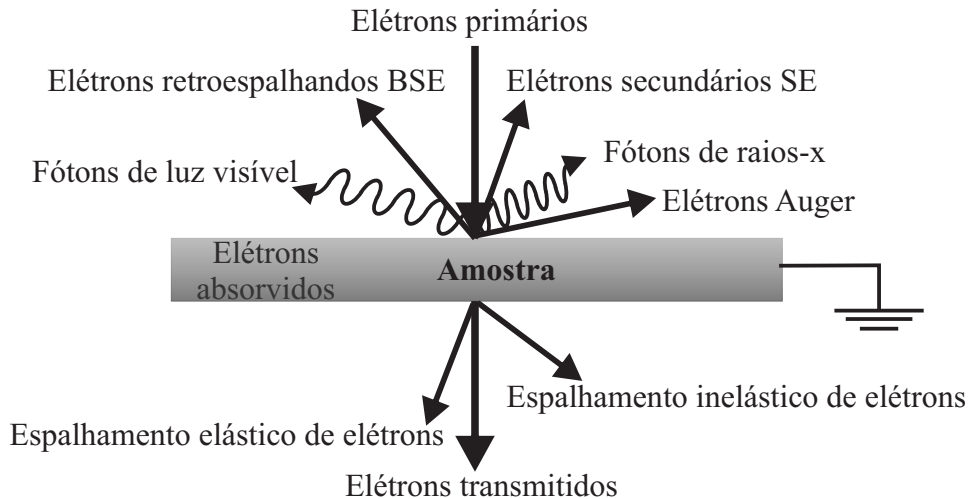


Figura 14: Esquema de alguns sinais gerados quando o feixe de elétrons atinge uma amostra. Note que para amostras que tenham mais do que algumas centenas de nanômetros, os elétrons são absorvidos e não transmitidos.

2.2.3.1 Espectroscopia por dispersão de energia

O aparato de medição do EDS¹⁰ possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa, de determinadas regiões de interesse em imagens, a partir da emissão de raios-x característicos. Este aparato pode estar acoplado tanto em sistemas de SEM como em sistemas TEM. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como tempo de contagem, por exemplo [41].

Nesta técnica, um detector semicondutor é posicionado de tal forma que a maior quantidade de raios-x emitidos pela amostra sejam coletados por ele. O sinal captado pelo semicondutor é proporcional à energia do fóton de raios-x proveniente da amostra. O arranjo de detecção é composto por uma fenda de berílio onde os raios-x atravessam

¹⁰Energy dispersive x-ray spectroscopy, onde pode ser abreviado como EDS ou EDX [38].

e colidem com um cristal de silício dopado com lítio produzindo um par elétron-buraco neste cristal. Cada par precisa, para sua formação, uma energia de $3,8\text{ eV}$ e o número de pares produzidos por fóton de energia E será $E/3,8$ [41, 39].

A corrente gerada, de intensidade proporcional à energia do fóton incidente, é pré-amplificada e processada em um circuito eletrônico. Então o sinal é encaminhado para um analisador multicanal, onde são armazenadas as contagens correspondentes à energia de cada fóton processado. Esta contagem é representativa da produção de cada elemento presente e dá origem a um espectro. Desta forma, esta técnica permite a identificação dos elementos químicos constituintes da região analisada [41, 40, 42].

As imagens de SEM bem como as medidas de EDS deste trabalho foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura JEOL 5900 do Departamento de Física da UFPE, Recife.

2.3 Medidas Térmicas

O comportamento de materiais, acerca de suas características gerais, está intimamente ligado à temperatura da amostra. Pode-se, então, mensurar as mudanças desse comportamento com a temperatura em que o sistema está sendo submetido. Este é o objetivo da análise térmica, medir as propriedades físicas do material em função da temperatura.

O equipamento que utilizamos para as análises térmicas deste trabalho é o LabsysTM Evo Setaram (figura 15 ao lado) pertencente ao laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE, Recife.

Veremos mais adiante que esse modelo permite a realização simultânea da análise



Figura 15: LabsysTM Evo Setaram.

termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura TGA/DSC, ou análise termogravimétrica e análise térmica diferencial TGA/DTA, bem como calor específico C_p , todos no intervalo de temperatura entre 300 K e 1900 K [43].

Os usos de análises térmicas em matéria condensada são muitos e variados e incluem o estudo de reações em estado sólido, decomposições térmicas, transições e identificações de fases [26]. Nesta seção vamos abordar as principais ideias sobre as seguintes técnicas: termogravimetria TGA, termomagnetometria TM, análise térmica diferencial DTA, calorimetria diferencial de varredura DSC e calor específico em altas temperaturas C_p .

2.3.1 Termogravimetria

A análise termogravimétrica TGA¹¹ é uma técnica que permite realizar medidas de mudanças de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, enquanto o material é submetido a uma taxa de aquecimento ou resfriamento pré-programada. [44, 45].

A configuração experimental utilizada para realizar esta medida consiste, veja a figura 16, de uma haste que sustenta uma bandeja onde se acoplam o recipiente da amostra e o recipiente da referência¹². Na parte superior da haste existe um forno que encobre a bandeja onde estão a amostra e a referência, enquanto na parte de baixo temos uma balança de alta precisão que sustenta a haste [43, 46]. Esta configuração é conhecida com *top loading* [45].

A atmosfera no interior do forno é controlada usando diferentes tipos de gases, dependendo da motivação requerida pela medida. Geralmente, usam-se gases inertes para proteger os componentes internos do forno para a não formação de gases corrosivos que surgem durante o aquecimento de uma amostra. Além disso, os gases inertes são importantes para impedir oxidações indesejadas da amostra durante a medida. Os gases que usamos para criar essa atmosfera podem ser hélio, argônio ou nitrogênio, todos com alto

¹¹TGA: *thermogravimetric analysis*.

¹²Pode-se usar este recipiente vazio ou com um material de referência, geralmente alumina [44]

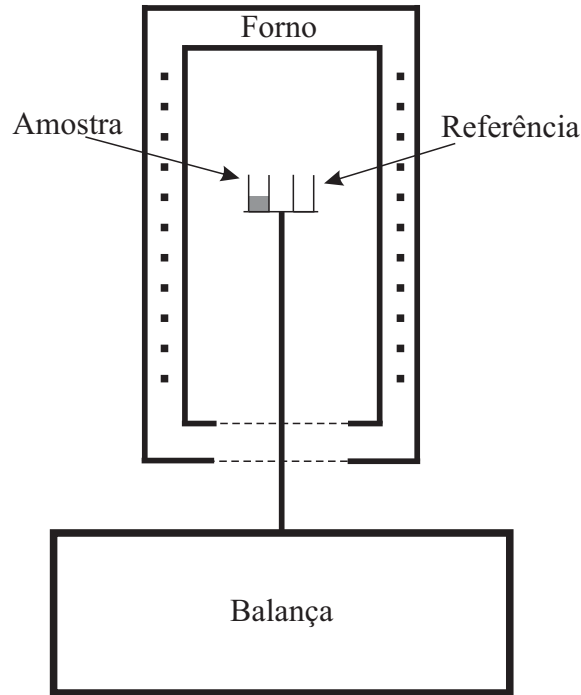


Figura 16: Esquema simplificado da medida TGA, *top loading*.

grau de pureza [45].

Para um melhor contato térmico com as paredes do recipiente, e conseqüentemente de seus termopares, se usa entre 10 *mg* e 50 *mg* de amostra, que é aquecida a uma taxa constante, normalmente no intervalo de 1 *K/min* a 20 *K/min*. No início da rampa de aquecimento, a massa da amostra m_i permanece constante, até começar a se decompor à temperatura T_i . Sob condições de aquecimento dinâmico, a decomposição ocorre normalmente ao longo de um intervalo de temperaturas até surgir uma segunda reta a partir de T_f , que corresponde à massa residual m_f , como na figura 17 [26, 44].

As massas m_i e m_f e a diferença entre elas Δm são propriedades fundamentais da amostra e podem ser usados para cálculos quantitativos de decomposição e oxidação da amostra. Por outro lado, as temperaturas T_i e T_f dependem de variáveis tais como a taxa de aquecimento, a natureza do material (por exemplo, tamanho de partículas) e a atmosfera dentro do forno [26].

A medida de TGA também pode ser acompanhada por outras medidas térmicas, como

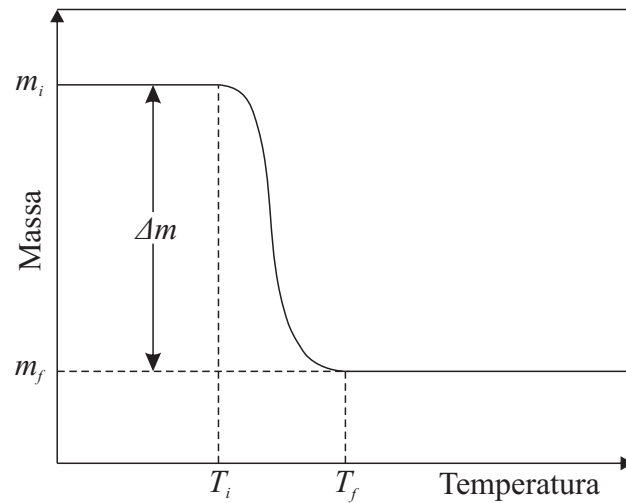


Figura 17: Gráfico de uma reação de decomposição simples.

a análise térmica diferencial DTA¹³ e a calorimetria diferencial por varredura DSC¹⁴. Estas são técnicas muito poderosas para a caracterização térmica dos materiais. O aparato instrumental utilizado para estas medidas é semelhante ao TGA, com a diferença que neste caso a balança de precisão não é necessária. Uma das versatilidades destas medidas é a possibilidade de se fazer caracterizações simultâneas, por exemplo: TGA/DSC ou TGA/DTA usando as hastes que aparecem nas figuras 18 e 19 respectivamente [43]. Mais informações sobre análises térmicas diferenciais podem ser obtidas na literatura [44, 45, 46, 47].



Figura 18: Haste TGA/DSC.

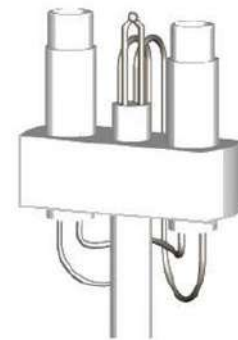


Figura 19: Haste TGA/DTA.

¹³DTA: *differential thermal analysis*.

¹⁴DSC: *differential scanning calorimetry*.

2.3.2 Termomagnetometria

A técnica de termomagnetometria TM¹⁵ consiste em aplicar um campo magnético na região da amostra que pode alterar seu peso aparente devido a uma força magnética que surge na amostra. Em materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos, esta variação não é significativa, porque a força magnética que atua na amostra é muito pequena em comparação ao peso (força gravitacional). No entanto, nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, a força magnética pode ser mais significativa dependendo da intensidade do gradiente do campo magnético [46, 45].

Os aparatos usados em TM são basicamente os mesmos do TGA, com o acréscimo dos meios de produção do gradiente de campo magnético. A intensidade do gradiente de campo na região da amostra depende da motivação da medida sobre a amostra. Se apenas queremos encontrar a temperatura de transição magnética T_C , então o gradiente de campo magnético não precisa ser tão intenso quanto se o objetivo é observar a formação de fases magnéticas durante a medida¹⁶ [45].

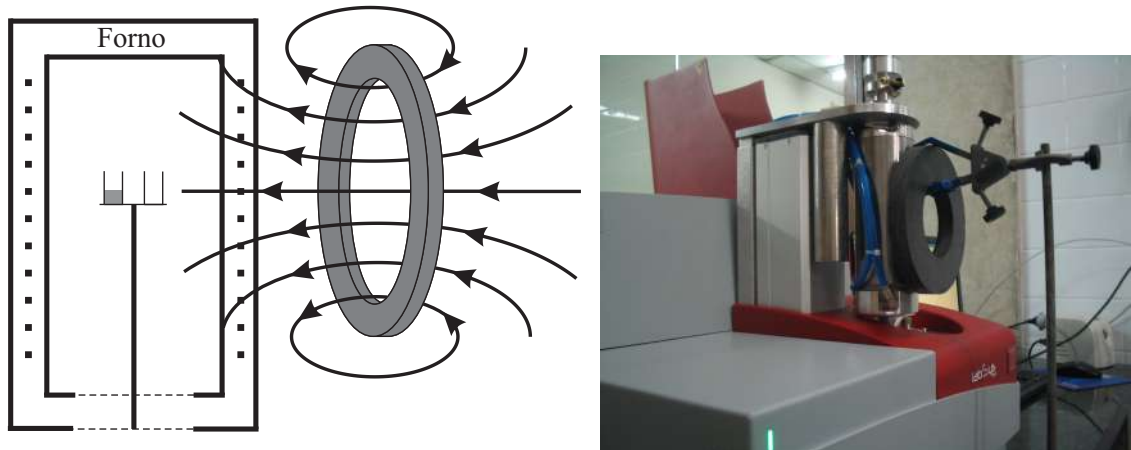


Figura 20: Gradiente de campo magnético aplicado na região da amostra e o aparato experimental para medida termomagnetométrica, respectivamente.

Na configuração mostrada na figura 20, o gradiente de campo magnético é aplicado sem afetar os componentes da balança. É importante observar o efeito do campo

¹⁵TM: *thermomagnetometry*.

¹⁶Deve-se ter o cuidado, campos magnéticos intensos podem afetar o mecanismo e a eletrônica da termobalança [47].

magnético sobre o porta amostra, o qual deve, por exemplo, ter baixa susceptibilidade magnética como a alumina [47]. O módulo da componente (eixo z) do campo magnético ao longo do eixo do anel foi de 100 *Oe*, medido com uma ponta Hall.

Com TM nesta configuração é possível medir com precisão a temperatura crítica de materiais que possuem temperatura de Curie T_C bem acima da temperatura ambiente.

2.3.3 Calor específico em altas temperaturas

A medida da capacidade térmica mássica ou calor específico C_p ¹⁷ é de extrema importância, não apenas na matéria condensada mas na física como um todo, por fornecer informações como transição de fase, entropia do sistema, mudanças na estrutura cristalina e transições magnéticas [26].

O aparato usado na medida de C_p é o mesmo utilizado na medida TGA/DSC ou TGA/DTA. Porém no caso de C_p , a termobalança permanece travada e o recipiente que acomoda a amostra possui uma geometria tridimensional dos sensores de temperatura, como pode ser observado na figura 21 [43]. Isto confere uma melhor precisão para a medição quantitativa de C_p , quando comparados aos sensores bidimensionais usados no DTA ou DSC. Tanto a amostra quanto a referência são completamente rodeadas por um medidor de fluxo, o que significa que todo o fluxo de calor diferencial associado com a transformação ou reação estudada pode ser medido [48].

Para realizarmos esta medida utilizamos o método conhecido como C_p *step*. O método consiste em realizar três medidas consecutivas utilizando os dois recipientes da haste. A primeira medida é realizada com os dois recipientes vazios, na segunda medimos uma referência padrão em um recipiente mantendo o outro vazio e na terceira medimos a amostra também mantendo o outro recipiente vazio. Cada uma destas medidas é formada por sucessivas rampas de temperatura ΔT , com taxa de aquecimento pré-definida. Depois de cada rampa de aquecimento é observado um período de espera de forma a obter um

¹⁷O calor específico pode ser expresso em duas formas distintas: o calor específico sob volume constante C_v e o calor específico sob pressão constante C_p . Nossas medidas foram realizadas sobre C_p [43].



Figura 21: Haste C_p .

sinal estável¹⁸, veja figura 22 [43].

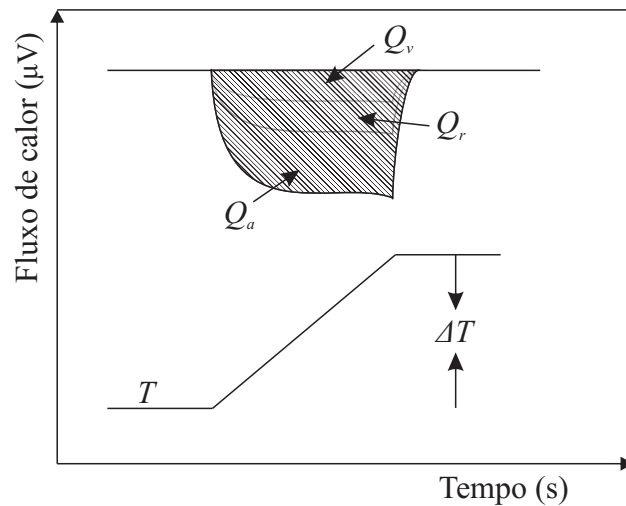


Figura 22: Gráfico da medição para cada ponto no método C_p step.

Vemos que Q_v , Q_r e Q_a são áreas que representam as quantidades de calor (μ Vs) do recipiente vazio, da referência e da amostra, respectivamente. O calor específico é então calculado da seguinte maneira:

$$C_p = \frac{m_c(Q_a - Q_v)}{m_a(Q_r - Q_v)} C_{pr} \quad (2.3.4)$$

Para encontrarmos o valor de C_p , dado pela unidade de medida [$Jg^{-1}K^{-1}$]¹⁹, necessitamos

¹⁸Este tempo de espera serve para obtermos o máximo de equilíbrio termodinâmico possível na medida [26].

¹⁹No sistema SI o calor específico C_p tem a seguinte unidade de medida [$Jkg^{-1}K^{-1}$]. Usamos a unidade de grama [g] por conta do software do equipamento (*Calisto*) e seus manuais trabalharem com esta unidade [43].

conhecer bem o comportamento do calor específico da referência na faixa de temperatura desejada. Isto é possível pois a safira (referência utilizada em nossas medidas) apresenta um comportamento conhecido de calor específico através do polinômio da equação 2.3.5, que é bem documentado nas faixas de temperatura da tabela 1 [43].

$$C_{pr} = A_0 + A_1T + A_{-2}T^{-2} \quad (2.3.5)$$

Tabela 1: Valores de calibração para a safira $\alpha - Al_2O_3$, massa molar= 101,96 g/mol.

Temperatura	C_p em [$J.g^{-1}K^{-1}$]
entre 343 K e 1873 K erro < 1,0 %	$A_0 = 1,1583$ $A_1 = 1,0247.10^{-4}$ $A_{-2} = -3,9999.10^4$
entre 300 K e 765 K erro < 0,5 %	$A_0 = 1,0413$ $A_1 = 2,4003.10^{-4}$ $A_{-2} = -30603$
entre 210 K e 320 K erro < 0,5 %	$A_0 = 4,314.10^{-1}$ $A_1 = 1,5077.10^{-3}$ $A_{-2} = -9403,4$

Uma das principais preocupações no processo medição de C_p é o de minimizar a quantidade de ruído no sinal resultante de nossa amostra. Para isto devemos garantir o maior contato possível da amostra com as paredes do recipiente para que aconteça uma melhor troca de calor e maior contato com o sensor 3D- C_p . Outro parâmetro importante é a relação das sucessivas rampas de temperatura ΔT com a taxa de aquecimento. Encontramos valores com boa precisão de medida trabalhando com taxas de aquecimento de 5 K/min e com ΔT de 20 K. Para corroborar com nossas medidas, realizamos testes com uma amostra de ferro puro na forma de pó, e comparamos seus resultados com aqueles bem relatados na literatura [49], como mostrado na figura 23.

Para nós, uma importante vantagem dessa medida é a de observar transições magnéticas, para determinação da temperatura de Neel T_N e da temperatura de Curie T_C , sem necessidade de aplicar um gradiente de campo magnético externo como acontece na medida TM [50]. A curva formada pelos valores de calor específico em função da temperatura

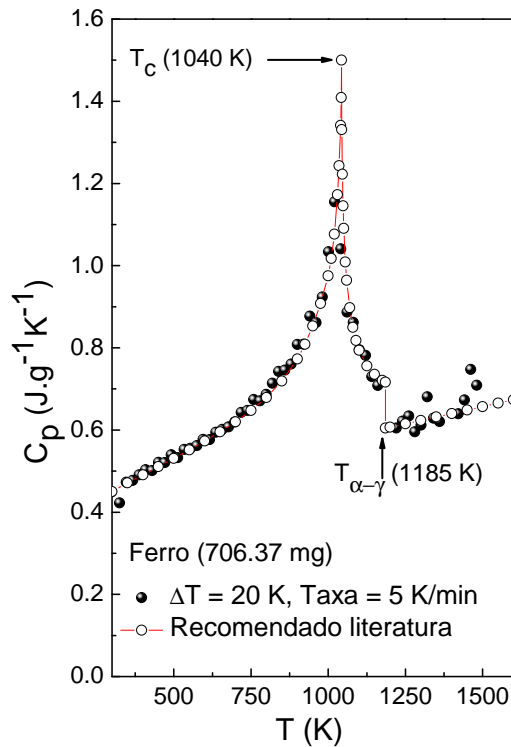


Figura 23: Curvas de calor específico do *Fe* puro em pó.

também nos fornece informações sobre possíveis mudanças na estrutura cristalina do material, como é o caso do ferro puro a 1185 K. Na figura 23 podemos observar a transição estrutural daquela cúbica de corpo centrado (α) para a cúbica de face centrada (β) [49].

2.4 Medidas magnéticas

Medidas magnéticas, especialmente quando tratamos com amostras em forma de pó, exigem certos cuidados que devem ser tomados para que possamos realizar uma medida confiável e segura para o equipamento. A acomodação da amostra no cadinho²⁰ de medição é fator fundamental para se obter uma boa medida.

Se a amostra em forma de pó estiver solta no interior do cadinho não vamos distinguir os momentos magnéticos intrínsecos da amostra, dos movimentos mecânicos dos grãos do pó, nos levando isto a um sério erro experimental. Além disso temos o risco do pó vazar pelas paredes do cadinho e danificar as paredes de uma bobina de medição ou os polos de

²⁰O cadinho para medição da magnetização deve possuir sinal magnético desprezível.

um magneto.

Nós Utilizamos de 10 *mg* a 40 *mg* de amostra a cada medida magnética, com o cuidado de fazer com que o pó fique razoavelmente compactado no cadinho. Além do cadinho para acomodar a amostra usamos *teflon* para isolar o pó em seu interior e ajudar na sua compactação, ressaltando que o *teflon* apresenta sinal magnético muito menor ao do nosso material, não sendo capaz de interferir na medida da magnetização.

2.4.1 Magnetometria por amostra vibrante

A magnetometria por amostra vibrante VSM²¹ é uma técnica muito poderosa para a investigação magnética de pós nanocristalinos, ímãs permanentes, filmes finos, arranjos de nanofios, entre outros. A versatilidade desta técnica para o uso em diferentes tipos de amostras, aliada à relativa simplicidade de montagem de seu aparato experimental, processamento do sinal e aquisição de dados, fazem dela uma das mais usadas para a caracterização magnética de materiais.

As nossas medidas foram realizadas em um VSM *MicroSense* EV7 com ruído abaixo de 0,5 μemu , com capacidade para aplicar campo uniforme até 2 *T* e temperaturas de até 1000 *K* em seu forno [51] (figura 24). Este equipamento pertence ao laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE e é operado pelo professor Alexandre Ricalde Rodrigues.

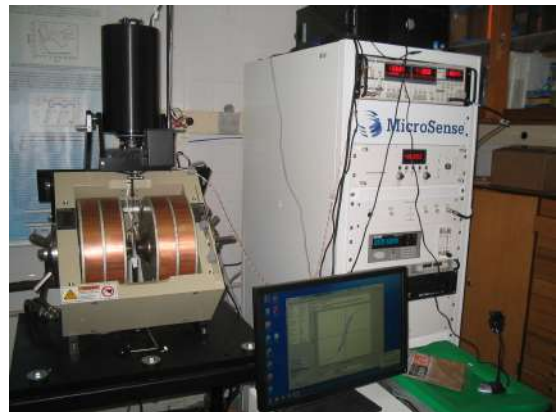


Figura 24: VSM EV7 da *MicroSense*.

Desenvolvido por S. Foner na década de 1950, o VSM funciona da seguinte forma: uma amostra magnética é colocada sobre a ponta de uma haste rígida não-magnética enquanto a outra ponta é acoplada a um vibrador mecânico (uma membrana de alto falante); a

²¹VSM: *Vibrating Sample Magnetometer*.

amostra deve estar localizada no centro entre dois magnetos para que a vibração da amostra seja perpendicular ao campo magnético uniforme gerado; o movimento oscilatório da amostra magnetizada induz uma tensão em bobinas de detecção que estão localizadas no entorno da amostra [52, 53].

Assim, temos que a força eletromotriz²² induzida nos terminais das bobinas de captação é proporcional à magnetização da amostra, à frequência e amplitude de vibração, e à geometria das bobinas. Então a tensão gerada nos terminais das bobinas é uma medida da magnetização da amostra [32].

O VSM mede a diferença entre uma região do espaço com a amostra e outra sem a amostra, permitindo então calcular o momento magnético, m_l geralmente com uma sensibilidade da ordem de $5 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$. A influência de diversos fatores pode gerar ruídos indesejados na medida, como: a qualidade do amplificador e filtro do sistema *lock-in*; a rigidez da haste para evitar o deslocamento vertical da amostra; e a sua centralização numa região de homogeneidade do campo [32]. Como mencionamos no início, na seção 2.4, quando trabalhamos com amostras na forma de pó, deve-se ter bastante cuidado com a acomodação da mesma na haste. Se as partículas da amostra, no recipiente de acomodação da haste, ficarem demasiadamente espaçadas, então os seus livres deslocamentos produziriam sinais espúrios que afetariam a medida de magnetização.

A versatilidade deste equipamento para a medida de magnetização nos permite variar diversos parâmetros de medida, como campo magnético aplicado, temperatura da amostra e o tempo de resposta da magnetização após alguma mudança de parâmetro [32]. Por exemplo, medindo magnetização através do VSM obtemos ciclos de histerese para várias temperaturas.

²²De acordo com a lei de Faraday, a força eletromotriz induzida num circuito fechado é proporcional a variação temporal do fluxo magnético que atravessa o circuito [54].

2.4.2 Magnetometria por extração

Assim como o VSM, a magnetometria por extração também é uma técnica versátil e bastante utilizada para estudar a magnetização de materiais. Esta técnica consiste na obtenção da magnetização de uma amostra quando esta atravessa a seção reta de um par de bobinas de captação com uma velocidade \vec{v} constante, figura 25 adaptada de [32].

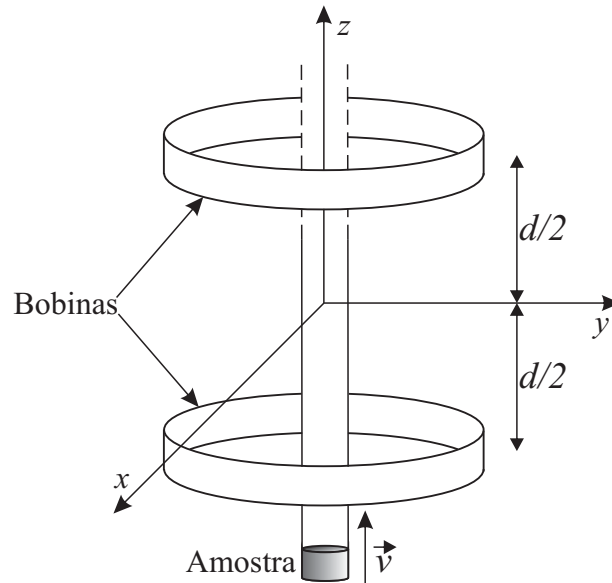


Figura 25: Sistema simplificado de captação da magnetização em um magnetômetro por extração.

O movimento uniforme da amostra magnetizada atravessando as bobinas resulta em variação do fluxo magnético que atravessa a área dessas bobinas, conforme o enunciado da lei de Faraday. O sinal induzido nas bobinas é proporcional à magnetização da amostra e, conseqüentemente, podemos determinar o momento magnético [32].

O equipamento de magnetometria por extração que utilizamos em nossas medidas é um PPMS²³ da *Quantum Design* no modo ACMS²⁴ com uma bobina supercondutora capaz de atingir 9 T e um controle de temperatura com possibilidade de fazer medidas entre 2 K e 350 K [55].

²³PPMS: *Physical Property Measurement System*.

²⁴ACMS: *AC Measurement System*.

Este equipamento pertence ao laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE. Para operá-lo, contamos com o auxílio dos professores Fernando Luís de Araújo Machado e Geovani Ferreira Barbosa.



Figura 26: *Quantum Design* PPMS.

O controle do equipamento e os sistemas de aquisição de dados são processados usando a interface *Multivu* [56]. Através deste *software*, é possível programar sequências de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (curvas de histerese) e magnetização em função da temperatura. Mais detalhes sobre o funcionamento do PPMS podem ser obtidos através de seus manuais [55, 56], ou através da página digital <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>.

2.4.3 Susceptibilidade AC

A susceptibilidade magnética χ representa a forma como a magnetização M da amostra varia com um campo aplicado H , podendo ser representada matematicamente como na equação 2.4.6. Quando o momento da amostra é dependente do tempo e o campo aplicado varia no tempo, a susceptibilidade magnética obtida é chamada de susceptibilidade AC χ_{AC} , e esta pode fornecer informações sobre a dinâmica de magnetização do material.

$$\chi_{AC} = \frac{dM}{dH} \quad (2.4.6)$$

A configuração do PPMS no modo ACMS, além de fazer medidas magnéticas de extração, também pode ser usado para medidas de susceptibilidade AC. A figura 27, adaptada da referência [57], mostra o diagrama simplificado de um susceptômetro AC.

Um campo magnético estático pode ser aplicado pela bobina DC. Uma corrente alternada na bobina primária produz um campo magnético AC. Assim podemos gerar o

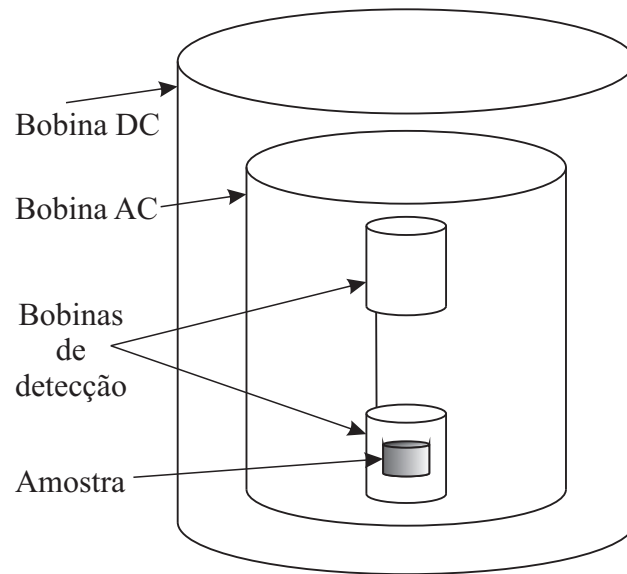


Figura 27: Configuração simplificada de um susceptômetro AC auto-balanceado.

seguinte campo dependente do tempo, equação 2.4.7.

$$H(t) = H_{DC} + H_1 \text{sen}\omega t \quad (2.4.7)$$

A quantidade medida com esta técnica é a voltagem induzida em uma combinação em série de duas bobinas de detecção, que surge devido à variação do fluxo magnético através delas, pela lei de Faraday.

Estas bobinas de detecção são fabricadas para serem idênticas o máximo possível e são conectadas em oposição em relação ao sentido de enrolamento das mesmas. O circuito de detecção é configurado para captar apenas uma banda de frequências baixas, normalmente na frequência fundamental do campo alternado. Na ausência de uma amostra, a voltagem induzida nas bobinas será igual em intensidade, mas 180° fora de fase, resultando em um sinal nulo²⁵. Com o sistema balanceado, a introdução de uma amostra magnética em uma das bobinas (bobina de *pick-up*) irá causar um desbalanceamento no sinal, restando

²⁵É impossível obter uma simetria exata no enrolamento das bobinas de detecção, então quando elas são colocadas em um campo alternado, uma pequena voltagem residual ainda existirá. Para mais informações sobre os métodos de compensação empregados para cancelar esta voltagem residual no PPMS-ACMS consulte [55].

apenas a voltagem que está associada à amostra.

$$v(t) = \frac{d\phi_1}{dt} + \frac{d\phi_2}{dt}$$

$$v(t) = \mu_0 N A \frac{d[H(t) + M(t)]}{dt} - \frac{dH(t)}{dt}$$

$$v(t) = v_0 \sum_{n=1}^{\infty} n(\chi'_n \cos n\omega t + \chi''_n \text{senn}\omega t) \quad (2.4.8)$$

onde $v_0 = \mu_0 \omega N A H_1$. A tensão do sinal é uma soma infinita de ondas harmônicas sen e cos. No limite de H_1 tende a zero, os harmônicos de ordem mais alta tornam-se desprezíveis.

Assim, a medição da susceptibilidade magnética AC produz duas quantidades: uma componente real (ou em fase) χ' e uma componente imaginária (ou fora de fase) χ'' . Podemos atribuir a essas duas quantidades, significados físicos que se complementam. χ' corresponde à resposta indutiva (armazenamento de energia) da amostra e χ'' corresponde a perdas (dissipação de energia) na amostra. Desta forma, tanto χ' quanto χ'' são muito sensíveis a mudanças de fase termodinâmicas, e muitas vezes são usados para medir temperaturas de transição.

3 *Resultados e Discussões*

3.1 *Preparação das amostras*

As nossas amostras foram sintetizadas pelo método Pechini, onde usamos como reagentes os seguintes compostos: ácido cítrico $C_6H_8O_7$ (Casa da Química), nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich), nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Vetec) e etileno glicol $C_2H_4(OH)_2$ (Casa da Química), ressaltando que todos os compostos relacionados apresentam 99,9% de pureza.

Começamos o trabalho de síntese das amostras aquecendo 150 ml de água destilada em um *becker* sobre uma chapa aquecedora. A partir do momento em que a temperatura da água, sob o movimento constante de um agitador magnético, chega a 70 °C, adicionamos de forma fracionada o ácido cítrico na proporção de 3:1 mols em relação aos cátions metálicos ¹.

Quando observamos a dissolução completa do ácido, são adicionados (também de forma fracionada) os nitratos de ferro e de níquel. Depois da homogeneização dos nitratos com a solução, o etileno glicol foi adicionado à mistura, numa proporção de 40% (em percentual mássico) em relação ao ácido cítrico, valores determinados por cálculos estequiométricos. Após a solubilização completa, elevamos a temperatura da chapa aquecedora para 120 °C removendo o excesso de solvente, promovendo as reações de esterificação e poliesterificação.

A resina polimérica resultante é submetida a uma pré-calcinação a 400 °C por uma

¹Esta proporção é a que realiza melhor formação e estabilidade do citrato metálico [58].

hora com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com o objetivo de eliminarmos a matéria orgânica e quebrar as ligações do polímero por meio de pirólise. O resultado é a formação de um material que possui a aparência de uma espuma (*puff*) preta semicarbonizada com retículos macroscópicos frágeis. Desagregamos este material com auxílio de um almofariz de ágata e uma peneira com malha de 325 mesh e com ($45\text{ }\mu\text{m}$) de abertura.

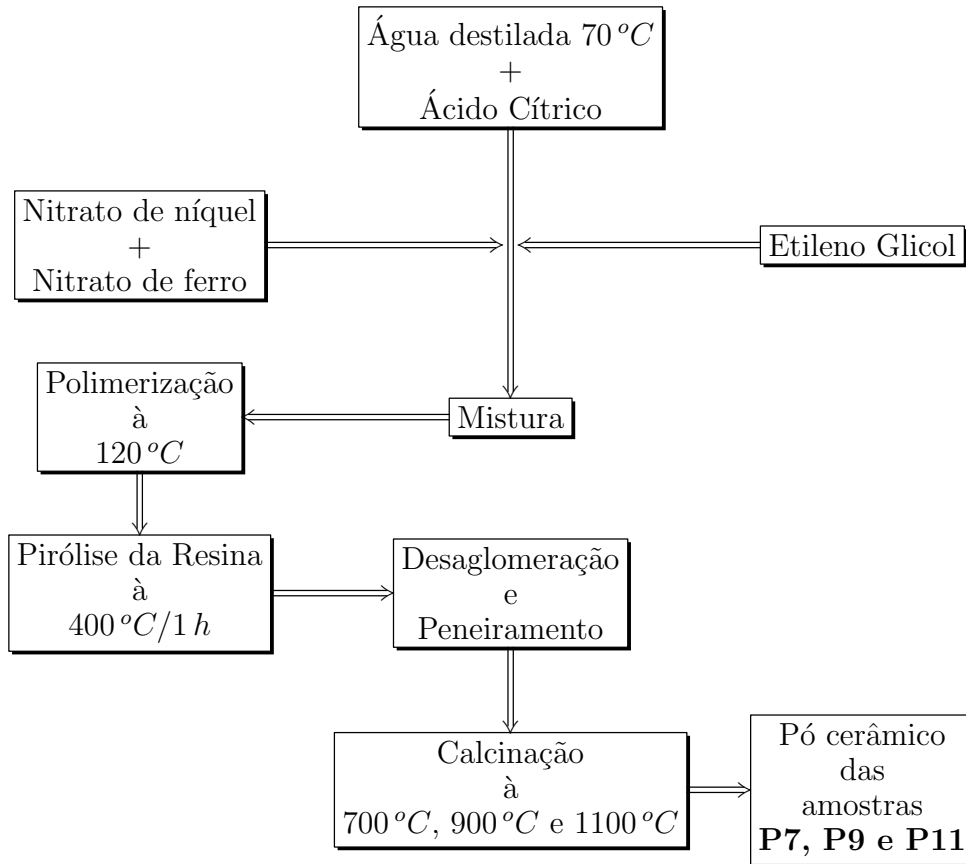


Figura 28: Diagrama de preparação das amostras onde variamos as temperaturas de calcinação: $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A figura 28 mostra o diagrama de preparação destas amostras. Onde com o pó obtido após o peneiramento, aplicamos três temperaturas de calcinação distintas $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora e taxas de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, então denominamos este primeiro grupo de amostras de P7, P9 e P11 respectivamente.

Já é difundido na literatura que amostras de ferritas de níquel calcinadas por volta de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentam interessantes efeitos magnéticos [11, 7]. Assim separamos um segundo grupo de amostras onde mantivemos a temperatura de calcinação em $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e variamos

o excesso de nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 0 %, 10 % e 20 %, então denominamos este grupo de amostras de P7², P7-10Ni e P7-20Ni respectivamente.

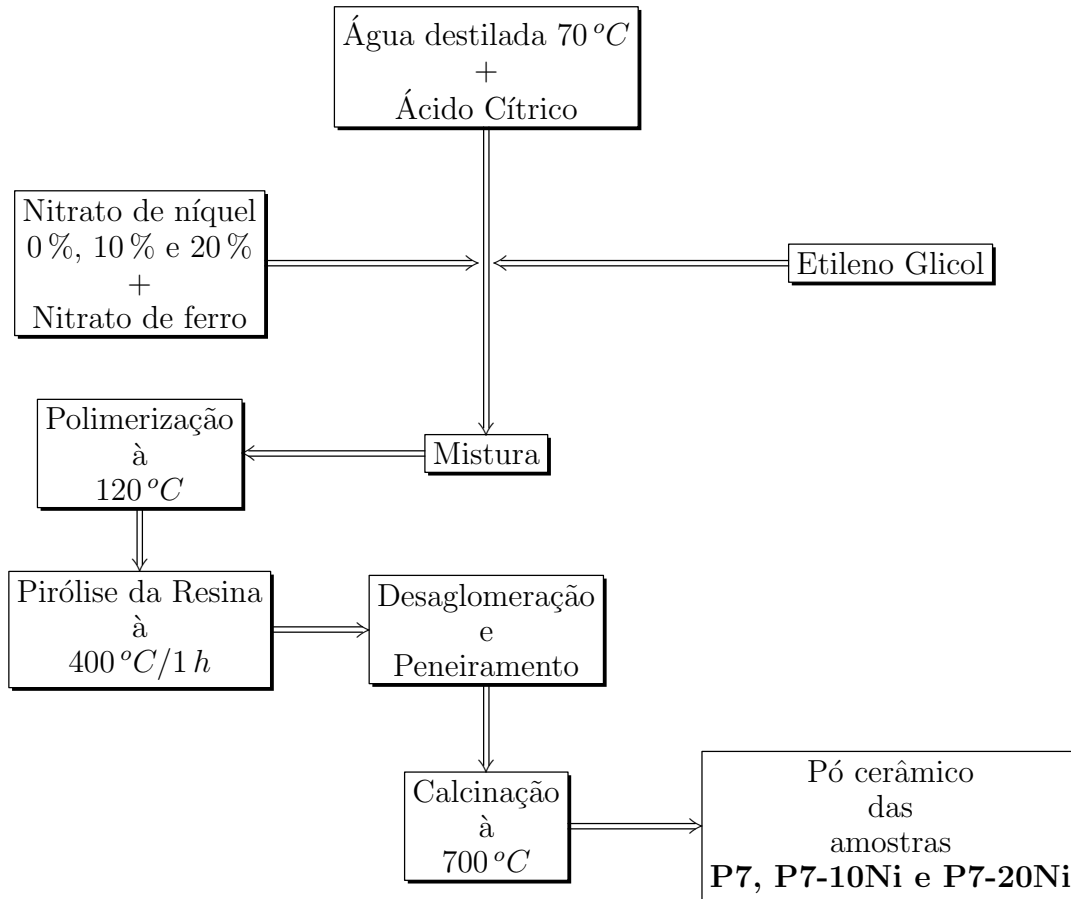


Figura 29: Diagrama de preparação das amostras onde variamos o excesso de nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em : 0 %, 10 % e 20 %.

3.2 Caracterização microestrutural e morfológica

Como já foi anteriormente mencionado neste trabalho, utilizamos o difratômetro de raios-x Bruker Siemens modelo *D5000* que pertence ao Departamento de Física da UFPE, com radiação $Cu-K_\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) obtida por 40 *kV* e corrente de filamento de 30 *mA*. A varredura utilizada foi entre 20° e 80°, variando de 2θ , com tempo de exposição de 1 s e passo angular de 0,02°, além do refinamento Rietveld através do *software* MAUD.

Vemos na figura 30 o padrão de difração de raios-x refinado pelo método Rietveld

²Lembrando que esta amostra é mesma do primeiro grupo.

para a amostra P7³. Através dos padrões de difração podemos identificar a presença das fases cristalinas de ferrita de níquel $NiFe_2O_4$ com simetria cúbica e grupo espacial $Fd3m$ [59]; óxido de níquel NiO também de simetria cúbica mas pertence ao grupo espacial $Fm3m$ [60] e por fim óxido de ferro mais precisamente hematita $\alpha - Fe_2O_3$ que apresenta simetria trigonal e grupo espacial $R3c$ [61]. Com os dados obtidos do refinamento Rietveld estimamos o percentual de concentração das fases, parâmetros de rede e o tamanho médio de cristalito pela fórmula de Scherrer, lembrando que a amostra P7 é comum aos dois grupos de amostras analisados.

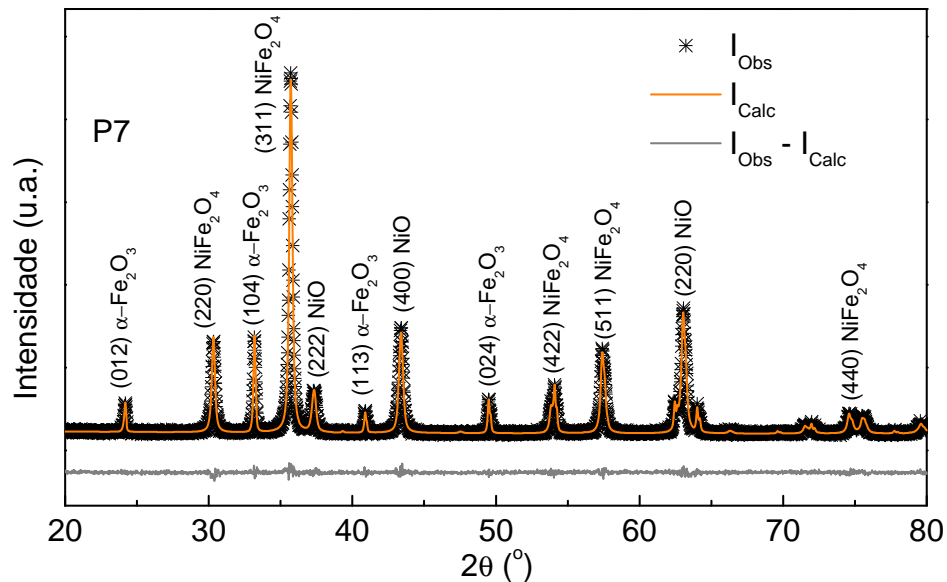


Figura 30: Difratograma da amostra P7 refinado pelo método Rietveld com temperatura de calcinação de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No primeiro grupo de amostras variamos as temperaturas de calcinação de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, tratadas por 1 h , veja a figura 31. Com o acréscimo da temperatura de calcinação, vemos que ocorre o aumento da intensidade e estreitamento gradual dos picos de difração devido ao aumento do tamanho dos cristais de cada uma das fases. No entanto, a fase hematita $\alpha - Fe_2O_3$ sofre um decréscimo em sua concentração percentual ao ponto de não a encontrarmos na amostra P11 onde podemos notar a preponderância da ferrita de níquel $NiFe_2O_4$; veja a tabela 2.

³Denominações das amostras estão definidas na seção 3.1.

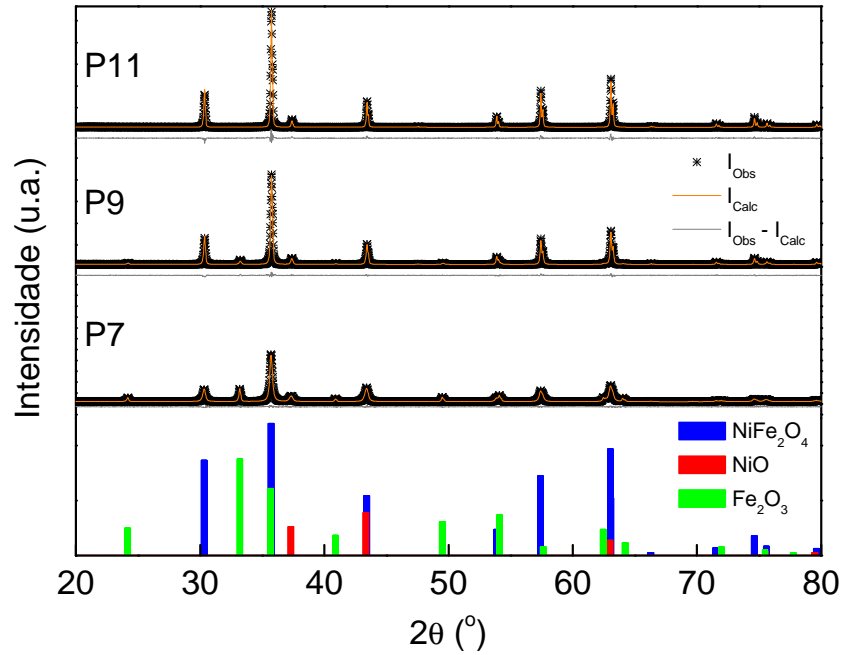


Figura 31: Difractogramas refinados pelo método Rietveld com temperaturas de *annealing* de 700°C , 900°C e 1100°C .

Tabela 2: Amostras com temperaturas de calcinação de 700°C , 900°C e 1100°C .

Amostra	Fase	Concentração (% massa)	Parâmetros de rede (nm) $a = b$	Parâmetros de rede (nm) c	Tamanho médio de cristalito (nm) /Scherrer
P7	$NiFe_2O_4$	66,5	0,8341(1)	0,8341(1)	68,2(2)
	NiO	12,33	0,4177(2)	0,4177(2)	60,8(6)
	Fe_2O_3	22,17	0,5036(1)	1,3754(1)	235,4(1)
P9	$NiFe_2O_4$	85,58	0,8340(6)	0,8340(6)	270,4(1)
	NiO	6,87	0,4179(2)	0,4179(2)	100,0(1)
	Fe_2O_3	7,56	0,5037(6)	1,3755(1)	120,5(6)
P11	$NiFe_2O_4$	98,61	0,8340(1)	0,8340(1)	1393,3(6)
	NiO	1,4	0,4170(2)	0,4170(2)	102,4(2)
	Fe_2O_3	***	***	***	***

Para o segundo grupo de amostras, em que mantivemos a temperatura de calcinação em 700°C por 1 h e variamos o excesso de nitrato de níquel em 0 %, 10 % e 20 %, obtivemos os seguinte resultados; veja figura 32.

Na tabela 3 vemos a formação das três fases distintas. Na amostra P7-20Ni temos um aumento da proporção de ferrita de níquel $NiFe_2O_4$, por conta da formação da mesma em

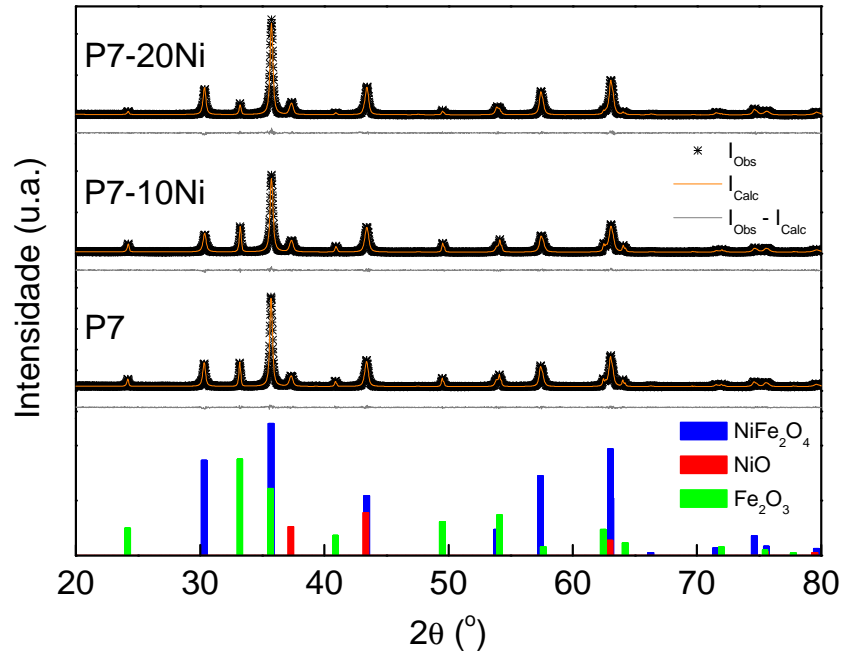


Figura 32: Difratomogramas refinados pelo método Rietveld com 0 %, 10 % e 20 % de excesso de $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$.

Tabela 3: Amostras calcinadas a $700^\circ C$ durante 1 h com 0 %, 10 % e 20 % de excesso de nitrato de níquel $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$.

Amostra	Fase	Concentração (% massa)	Parâmetros de rede (nm) $a = b$	Parâmetros de rede (nm) c	Tamanho médio de cristalito (nm) /Scherrer
P7	$NiFe_2O_4$	66,5	0,8341(1)	0,8341(1)	68,2(2)
	NiO	12,33	0,4177(2)	0,4177(2)	60,8(6)
	Fe_2O_3	22,17	0,5036(1)	1,3754(1)	235,4(1)
P7-10Ni	$NiFe_2O_4$	59,15	0,8341(7)	0,8341(7)	54,8(7)
	NiO	15,22	0,4179(1)	0,4179(1)	59,27(3)
	Fe_2O_3	25,63	0,5036(9)	1,3754(1)	191,6(1)
P7-20Ni	$NiFe_2O_4$	77,71	0,8342(5)	0,8342(5)	64,8(3)
	NiO	12,64	0,4178(1)	0,4178(1)	89,4(6)
	Fe_2O_3	9,65	0,5037(9)	1,3757(3)	179,7(1)

detrimento principalmente da hematita Fe_2O_3 , visto que o óxido de níquel NiO se mantém praticamente estável nas três amostras, figura 33. Podemos notar que o tamanho de grão da hematita Fe_2O_3 é bem superior às demais fases e que além disso o óxido de níquel NiO apresenta um certo crescimento de grão à medida que aumentamos a porcentagem de excesso de nitrato de níquel, figura 34.

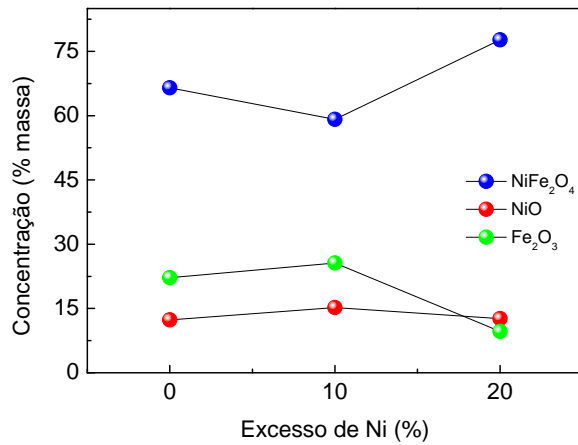


Figura 33: Concentração mássica percentual das fases presentes na amostra.

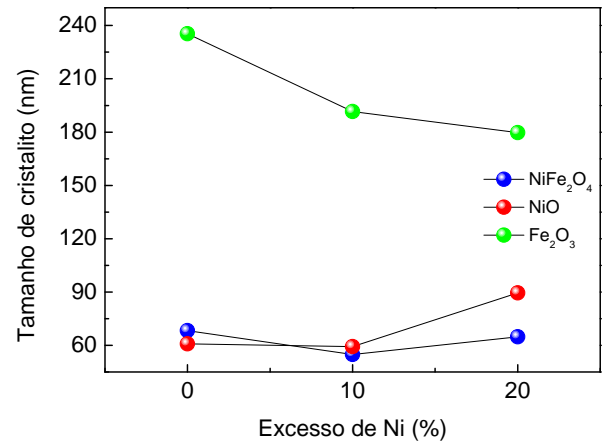


Figura 34: Tamanho de cristalito de cada fase.

Fizemos uma medida de espectroscopia Mössbauer em nossas amostras para sabermos a real natureza da fase óxido de ferro Fe_2O_3 . No espectro, figura 35, podemos observar o efeito do campo hiperfino na presença de dois sextetos referentes à ferrita de níquel $NiFe_2O_4$ e a hematita $\alpha-Fe_2O_3$. Então, confirmamos a presença da hematita $\alpha-Fe_2O_3$ e não da maghemita $\gamma-Fe_2O_3$ como em outros trabalhos da literatura [12].

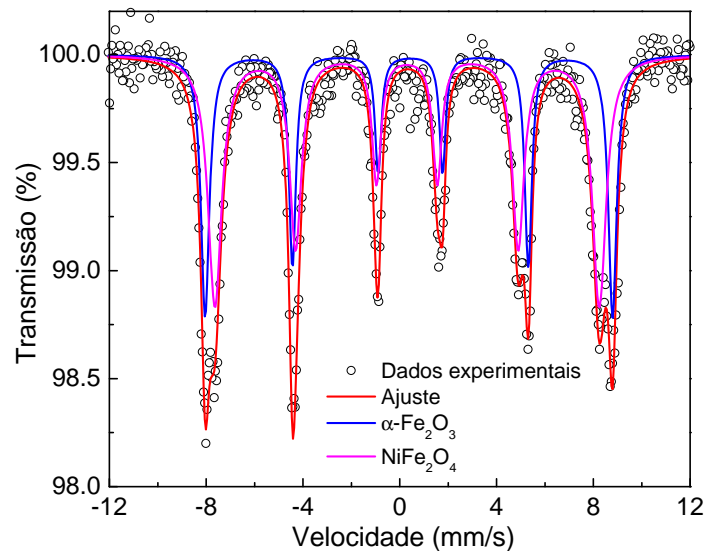


Figura 35: Espectro Mössbauer da amostra P720-Ni.

Com intuito de obter mais informações sobre a morfologia e distribuição de partículas em nossos materiais foram tomadas imagens de microscopia eletrônica de varredura SEM. Como mencionado na seção 2.2.3, utilizamos o microscópio eletrônico de varredura modelo

JEOL 5900 pertencente ao Departamento de Física da UFPE.

Com a amostra acomodada sobre uma fita de carbono *C* fizemos um processo de metalização recobrimo-a com uma camada de 20 *nm* de ouro *Au* para melhorar a condução de elétrons sobre a superfície da amostra, possibilitando uma melhor visualização.

As figuras 36 (a) e (b) mostram as imagens tomadas sobre a amostra calcinada a 700 °C e com 20 % de excesso de nitrato de níquel P7-20Ni. Estas imagens foram tomadas a partir dos elétrons secundários onde na imagem da figura 36 (a) mostra uma distribuição não tão larga de partículas, ou seja, houve a formação de aglomerados com dimensões micrométricas com formas irregulares, enquanto que na imagem da figura 36 (b) observamos uma determinada região da primeira imagem com maior detalhe, na mesma observamos tamanhos de partículas da ordem de 70 *nm* que concordam com as estimativas de tamanho de partícula do $NiFe_2O_4$ retirados dos dados de difratograma de raios-x tabela 3.

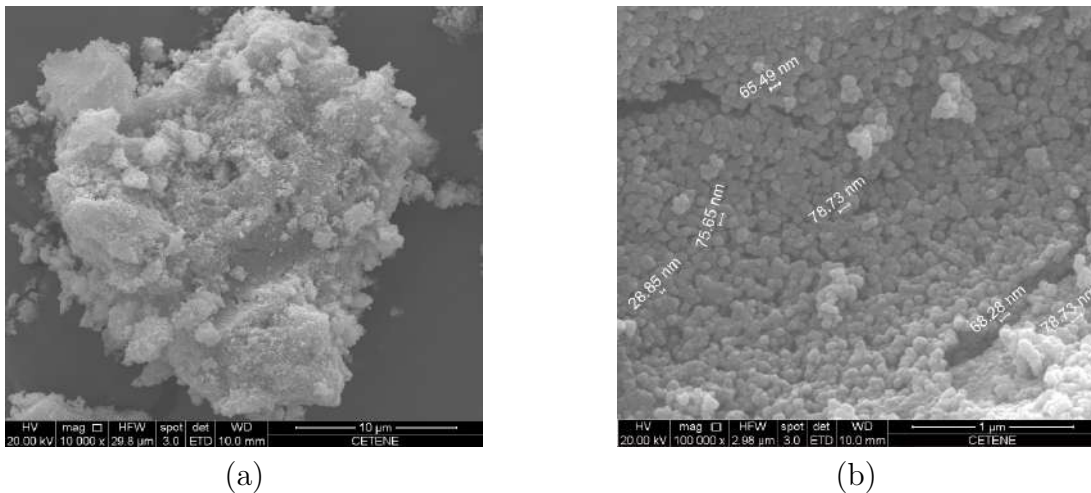


Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários.

A imagem da figura 37 mostra a análise de espectroscopia por dispersão de energia EDS da amostra P7-20Ni. Nesta análise foram tomadas regiões relativamente distantes umas das outras. Observamos que nas regiões superficiais 1 (figura 38) e 2 (figura 39) ocorre a presença preponderante de oxigênio *O* e ferro *Fe*, levando-nos a crer na formação de hematita Fe_2O_3 nestas regiões, enquanto que, na região 3 (figura 40), além do oxigênio

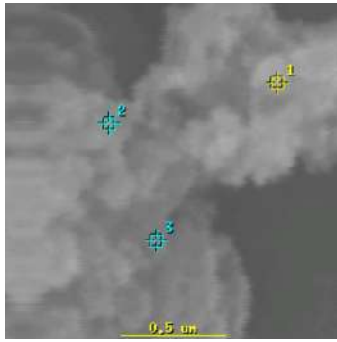


Figura 37: EDS da amostra P7-20Ni.

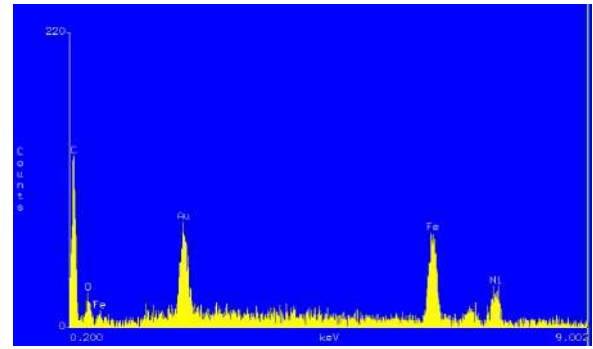


Figura 38: Região 1.

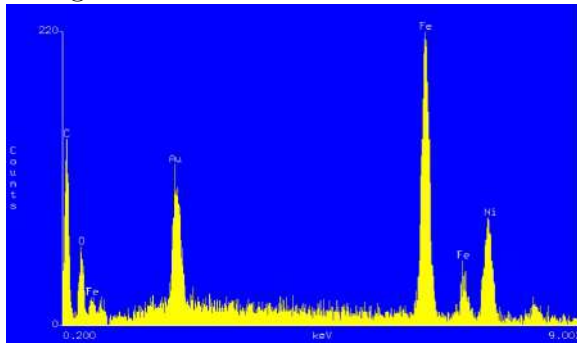


Figura 39: Região 2.

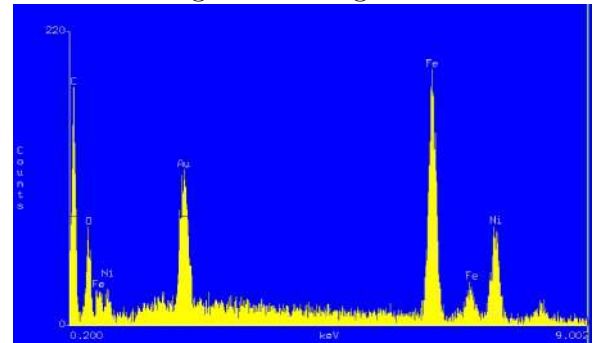


Figura 40: Região 3.

O e ferro *Fe* temos o níquel *Ni*. Ou seja, podemos ter formação de ferrita de níquel $NiFe_2O_4$ bem como óxido de níquel NiO nesta região. Então é possível que o sistema de nanopartículas estudado esteja parcialmente segregado.

3.3 Análises térmicas

Para encontrar temperaturas características de possíveis transformações de fase, realizamos medidas de termogravimetria com campo aplicado ou termomagnetometria TM e calor específico C_p em altas temperaturas. Como está detalhado na seção 2.3 utilizamos o equipamento LabsysTM Evo Setaram do laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE. Estas medidas foram feitas com a amostra P7-20Ni, todas com atmosfera de Argônio *Ar* com grau de pureza de 99,997%.

Fizemos a medida da termomagnetometria entre 300 *K* e 1500 *K* com taxa de aquecimento de 20 *K/min*. Para determinar a temperatura característica da transformação observada no gráfico da figura 41, devemos considerar a intersecção da reta tangente

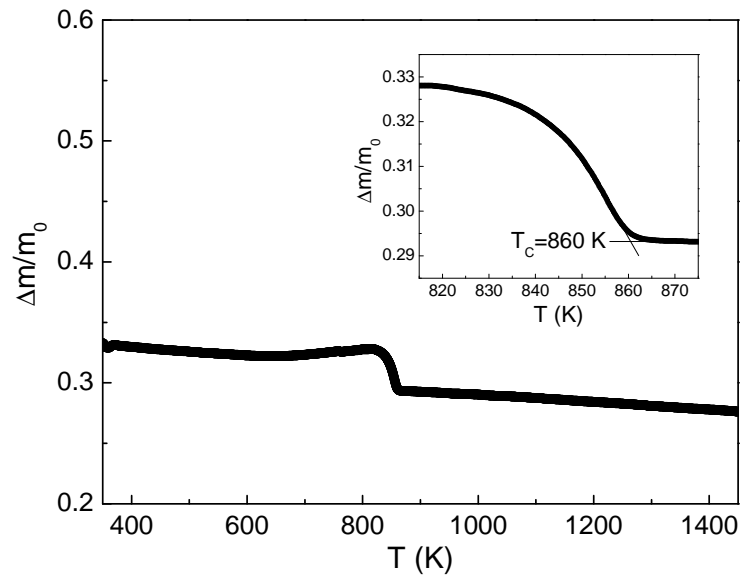


Figura 41: Termomagnetometria da amostra P7-20Ni com taxa de aquecimento $20\text{ K}/\text{min}$, atmosfera de argônio e cadinho de alumina.

(ponto de inflexão) que indica a perda de peso aparente na curva TM com a linha de base final. Vemos que a temperatura no ponto de intersecção entre as duas retas corresponde à temperatura de Curie $T_C = 860\text{ K}$ da ferrita de níquel $NiFe_2O_4$.

Com $254,45\text{ mg}$ da amostra P7-20Ni, passos de 20 K e taxa de aquecimento de $5\text{ K}/\text{min}$ fizemos uma medida de C_p entre 300 K e 1200 K , na figura 42 podemos observar o gráfico de calor específico C_p em função da temperatura. A curva de calor específico de nossa amostra apresentou uma região de máximo na temperatura entre 840 K e 860 K , figura. Como vimos na medida de TM, justamente nessa região se encontra a Temperatura de Curie T_C da fase ferrita de níquel $NiFe_2O_4$ [50].

3.4 Magnetização em função do campo aplicado

As medidas magnéticas apresentadas neste trabalho foram feitas em um magnetômetro por amostra vibrante VSM e em um PPMS no modo ACMS, onde fizemos magnetometria por extração e susceptibilidade. Todas realizadas no laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE; mais detalhes na seção 2.4.

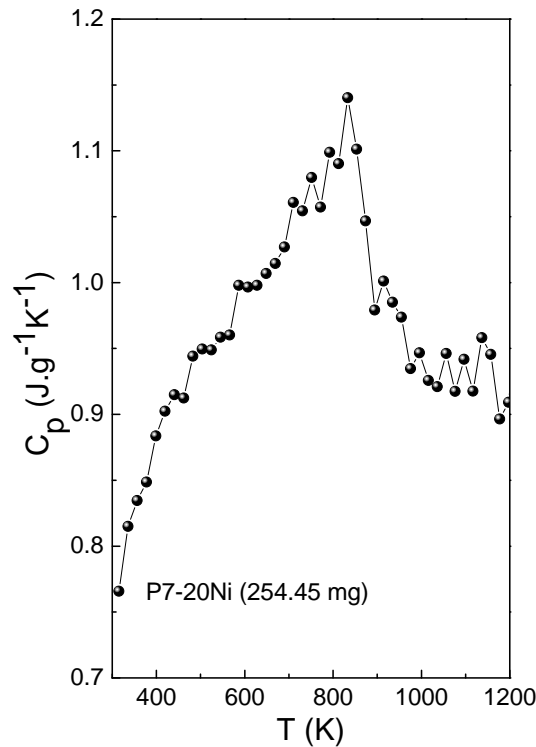


Figura 42: Curva de calor específico da amostra P7-20Ni com passos de 20 K e taxa de aquecimento de 5 K/min.

Num primeiro momento, utilizamos o VSM para fazermos medidas de magnetização em função do campo aplicado sob temperatura ambiente. Nesta série de medidas aplicamos um campo máximo de até 18 kOe .

O primeiro grupo de amostras analisadas foi o formado por aquelas onde variamos as temperaturas de calcinação em 700 °C, 900 °C e 1100 °C; veja o gráfico da figura 43.

Extraímos deste ciclo de histerese informações como campo coercivo H_C , remanência M_R e magnetização de campo máximo M_{Hmax} ⁴. Podemos observar que a magnetização das amostras P9 e P11 esta praticamente saturada para o campo aplicado de 18 kOe. Comparando a tabela 4 abaixo com a tabela 2, podemos perceber que o campo coercivo H_C aumenta com a diminuição dos cristalitos, principalmente com a ferrita de níquel $NiFe_2O_4$, que apresenta maior proporção na amostra.

Também medimos, no VSM, a magnetização em função do campo aplicado sob tempe-

⁴Quando os momentos magnéticos de uma amostra estão saturados em uma só direção, podemos afirmar que esta amostra possui magnetização de saturação M_S .

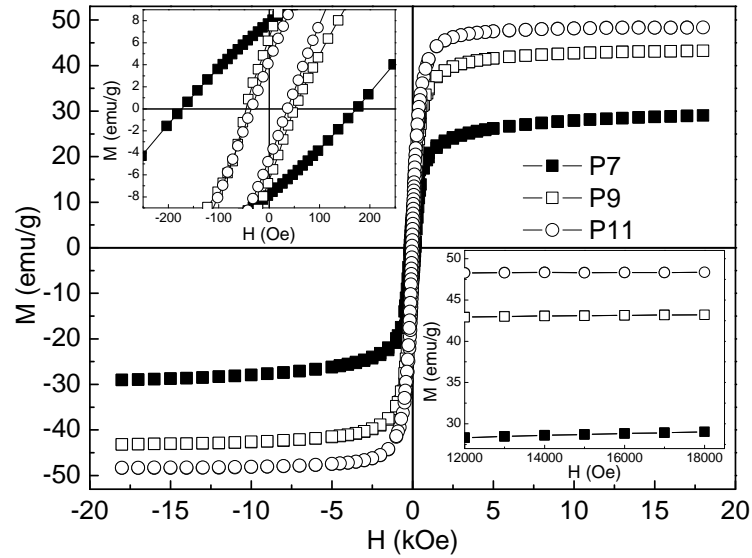


Figura 43: Curvas de histerese medidas no VSM para as amostras onde variamos as temperaturas de calcinação de 700°C , 900°C e 1100°C .

Tabela 4: Dados extraídos das curvas de histerese obtidas por VSM para as amostras onde variamos as temperaturas de calcinação de 700°C , 900°C e 1100°C

Amostra	H_C (Oe)	M_R (emu/g)	M_{Hmax} (emu/g)
P7	174,5	7,84	29,04
P9	48,4	6,47	43,16
P11	36,1	4,49	48,28

ratura ambiente das amostras em que variamos a adição percentual ou excesso de nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 0 %, 10 % e 20 %, a partir da amostra P7 do primeiro grupo; gráfico da figura 44.

Vemos que nenhuma das amostra chega à magnetização de saturação com o campo máximo de 18 kOe . E podemos verificar a diminuição do campo coercivo H_C para a amostra P7-20Ni em contraste com o leve aumento da remanência M_R da mesma comparada com a amostra P7-10Ni; tabela 5.

Interessados em observar o efeito da temperatura no comportamento da magnetização em função do campo aplicado escolhemos a amostra P7-20Ni e traçamos curvas de histerese entre 300 K e 5 K . Nestas medidas utilizamos o PPMS para fazermos magnetometria

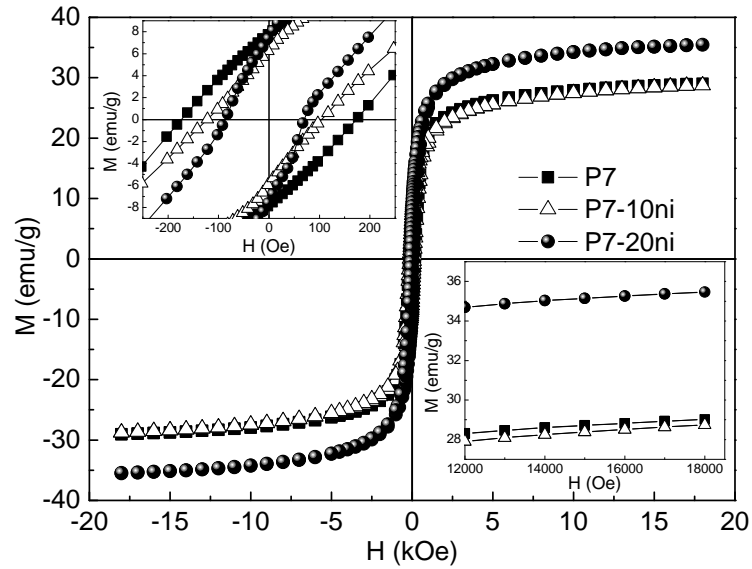


Figura 44: Curvas de histerese medidas no VSM para as amostras onde variamos o excesso de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Tabela 5: Dados extraídos das curvas de histerese obtidas por VSM para as amostras onde variamos o excesso de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Amostra	H_C (Oe)	M_R (emu/g)	M_{Hmax} (emu/g)
P7	174,5	7,84	29,04
P7-10Ni	113,7	6,12	28,76
P7-20Ni	78,2	7,45	35,48

por extração também com campo máximo aplicado de 18 kOe .

Utilizando o *Physical Property Measurement System* PPMS, no modo ACMS, foram realizadas medidas em diversas temperaturas entre 300 K e 5 K ; consulte o apêndice B. Para cada curva de histerese medida foram adotados os seguintes procedimentos: o campo máximo aplicado foi de 18 kOe , medimos a partir da temperatura de 300 K , após cada medida levamos a amostra a temperatura ambiente e desmagnetizamos a mesma com campo máximo de 5 kOe .

Desta série de curvas de histerese retiramos informações relevantes a cerca do campo coercivo H_C , magnetização remanente M_R e magnetização de campo aplicado máximo M_{Hmax} .

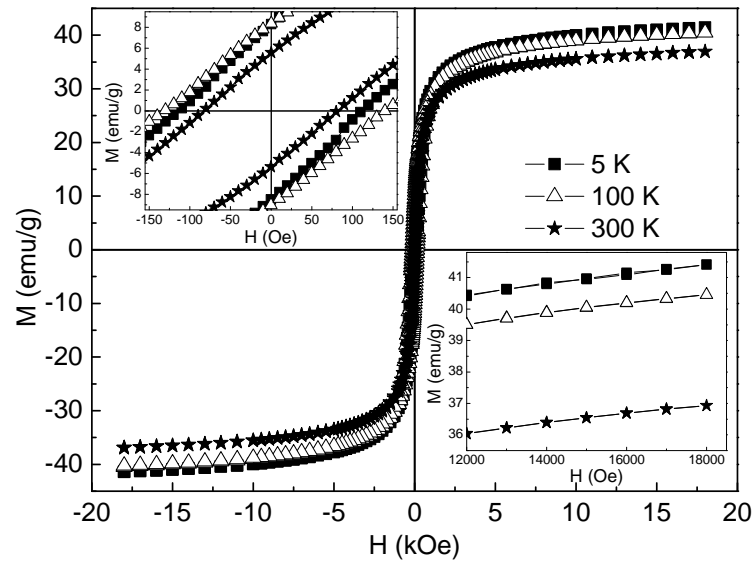


Figura 45: Curvas de histerese medidas no PPMS da amostra P7-20Ni, para diversas temperaturas entre 5 K e 300 K .

No gráfico que representa o campo coercivo em função da temperatura, figura 46, podemos notar um salto abrupto nas temperaturas entre 175 K e 125 K e uma queda acentuada em 20 K do campo coercivo.

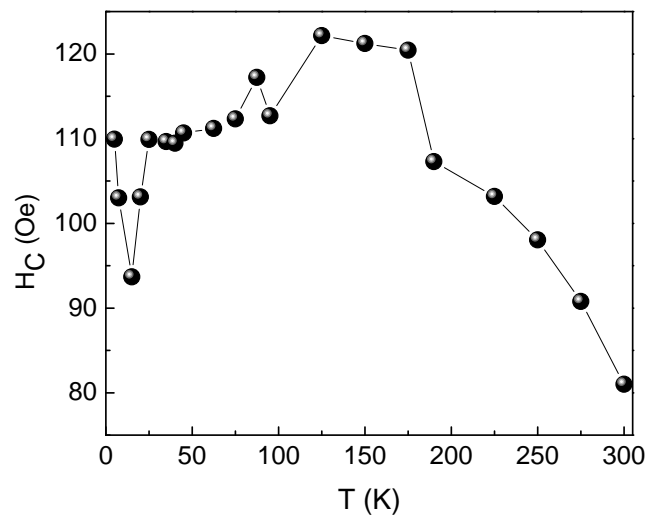


Figura 46: Campo coercivo H_C , da amostra P7-20Ni, em função da temperatura.

No caso da magnetização remanente, figura 47, temos uma certa estabilização da magnetização entre 150 K e 40 K e o decréscimo acentuado na magnetização nas temperaturas

abaixo de 20 K .

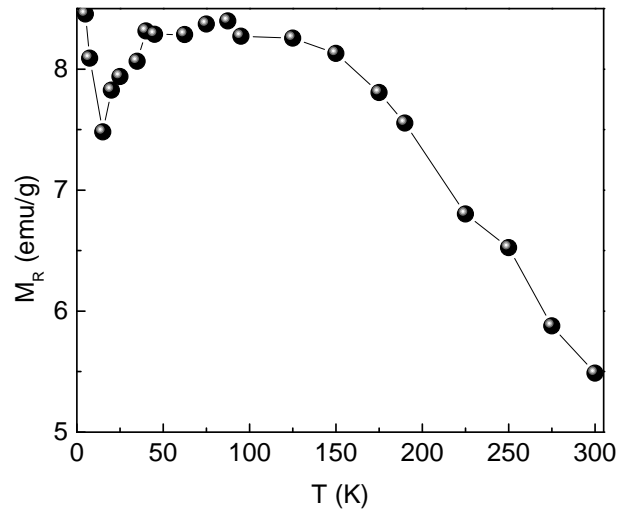


Figura 47: Magnetização remanente M_R , da amostra P7-20Ni, em função da temperatura.

A curva da magnetização de máximo campo aplicado, figura 48, nos mostra um crescimento quase linear da magnetização enquanto a temperatura da amostra vai sendo reduzida. É importante enfatizar que nossa amostra não atingiu a magnetização de saturação nenhuma de nossas medidas. Mesmo aplicando campo de 85 kOe à temperatura de 5 K .

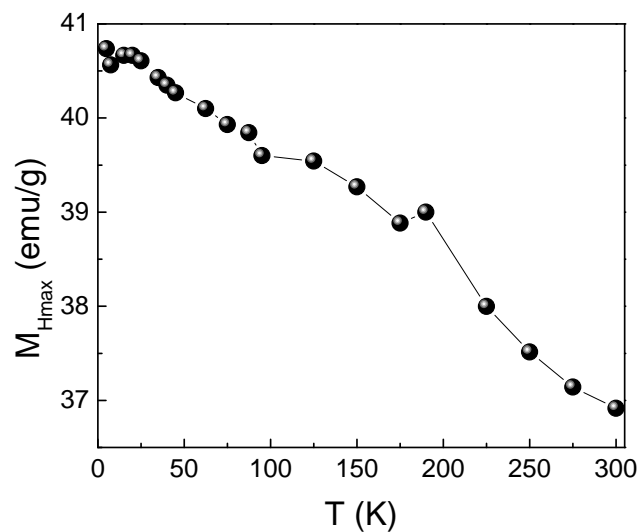


Figura 48: Magnetização de campo aplicado máximo M_{Hmax} , da amostra P7-20Ni, em função da temperatura.

3.5 Magnetização em função da temperatura ZFC-FC

Foram também traçadas curvas ZFC-FC *zero field cooled - field cooled*, os procedimentos de medidas foram os seguintes: para a curva ZFC as amostras foram resfriadas a uma determinada temperatura com campo nulo, ao alcançar a temperatura mínima desejada foi aplicado um campo magnético e mantido fixo enquanto a amostra é aquecida; no caso da medida FC, quando o sistema chega a uma determinada temperatura de interesse, ele é novamente resfriado até a temperatura inicial mantendo o mesmo campo aplicado. Enquanto são traçadas as curvas ZFC-FC em diversas temperaturas estamos medindo a magnetização.

De maneira não usual para medidas de ZFC-FC aplicamos campos considerados intensos em nossas amostras. Observamos efeitos que não são detectados quando aplicamos campos da ordem de dezenas de *Oe*. Nossas medidas foram feitas entre 300 *K* e 5 *K* com campos contínuos aplicados de 5 *kOe*, 10 *kOe*, 18 *kOe* e 85 *kOe*. Lembrando que após cada medida a amostra é desmagnetizada em temperatura ambiente.

A curva ZFC-FC da amostra P7-20Ni para $H = 5 \text{ kOe}$ é mostrada na figura 49. Em altas temperaturas, para T maior que 250 *K*, as curvas ZFC e FC parecem estar sobrepostas, indicando reversibilidade da magnetização nestes processos. Abaixo desta temperatura, a curva ZFC passa a vir por cima da curva FC, até a temperatura da ordem de 160 *K*, quando ocorre o cruzamento das curvas ZFC e FC. Abaixo desta temperatura, a magnetização ZFC passa a ser menor que aquela FC. É comum em sistemas de nanopartículas magnéticas, as curvas ZFC-FC apresentarem irreversibilidade, com a curva ZFC por baixo daquela FC.

À medida em que aumentamos o campo aplicado, podemos observar o cruzamento entre as curvas ZFC e FC acontecendo nas temperaturas 140 *K* para o campo de 10 *kOe* (figura 50), 110 *K* para o campo de 18 *kOe* (figura 51) e múltiplas interseções a partir da temperatura de 70 *K* para o campo de 85 *kOe* (figura 52). Além disso, notamos também

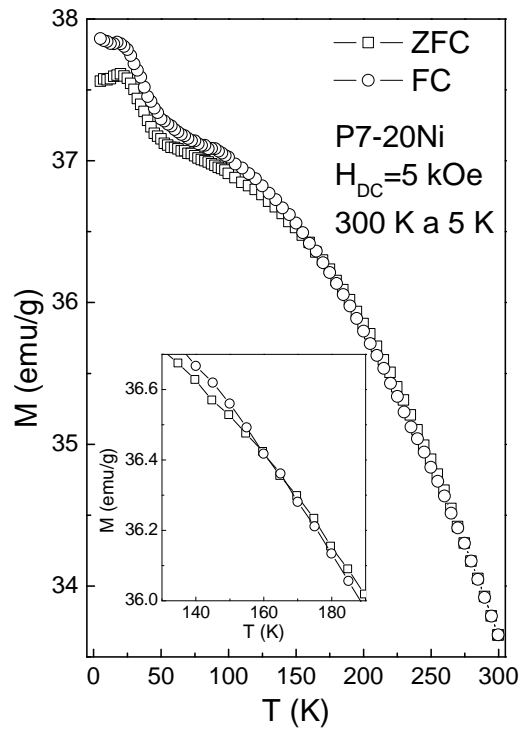


Figura 49: Curvas ZFC FC em função da temperatura com campo aplicado de 5 kOe.

que a maior irreversibilidade ocorre para o campo de 18 kOe.

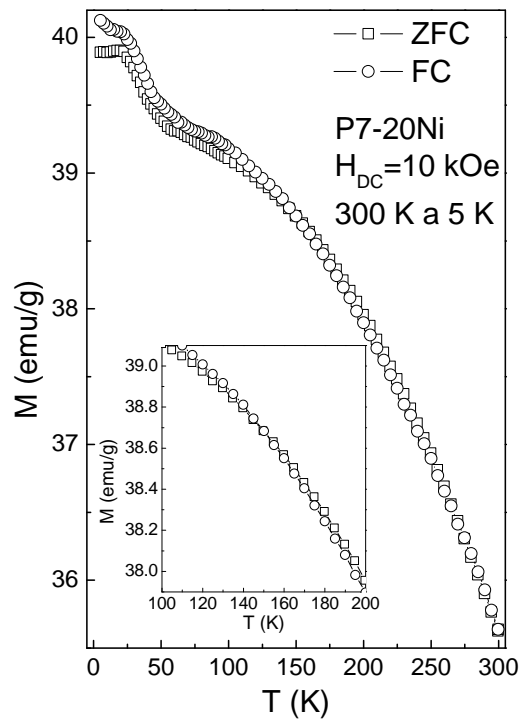


Figura 50: Curvas ZFC FC em função da temperatura com campo aplicado de 10 kOe.

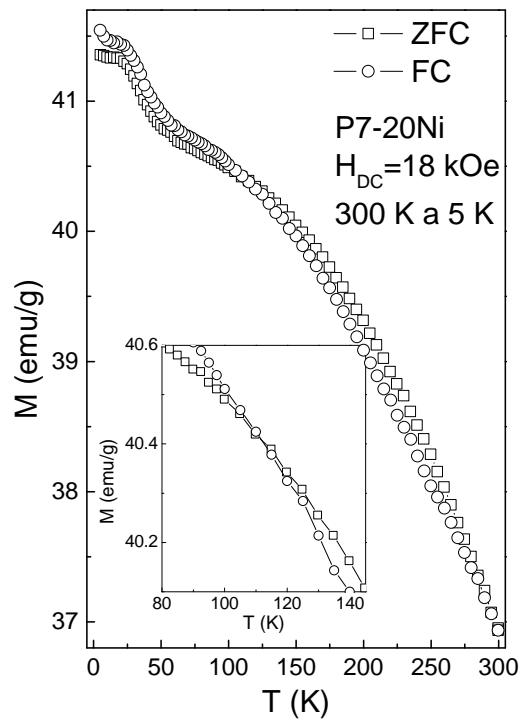


Figura 51: Curvas ZFC FC em função da temperatura com campo aplicado de 18 kOe .

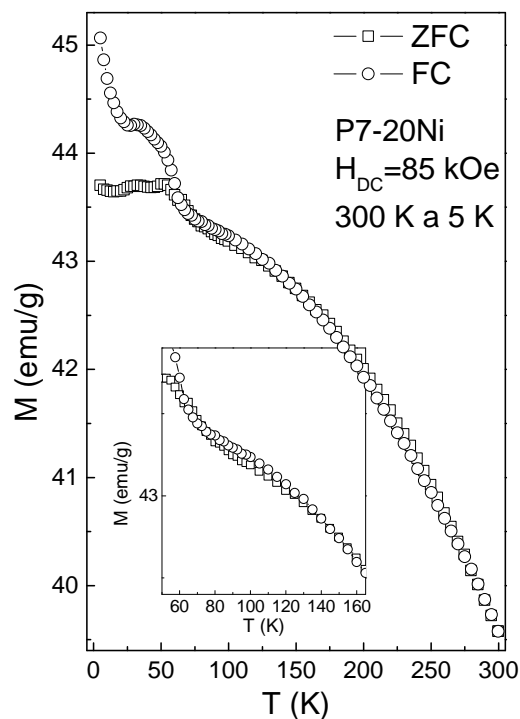


Figura 52: Curvas ZFC FC em função da temperatura com campo aplicado de 85 kOe .

As curvas de irreversibilidade ZFC-FC se complementam com as curvas da dependência temporal da magnetização ZFC, que serão discutidas mais adiante.

3.6 Relaxação da magnetização

Durante várias medidas realizadas em nossas amostras, notamos que elas possuem uma forte dependência com sua história. Por conta disso, entre uma medida e outra, nos preocupamos em desmagnetizar a mesma para fins de reprodutibilidade das medidas realizadas. Outra dependência bastante significativa, presente em nossas amostras, é a intensidade da magnetização no decorrer do tempo de exposição a campos magnéticos aplicados, fenômeno denominado de relaxação da magnetização.

Na quantificar essa dependência da magnetização com o tempo, aplicamos um campo contínuo de -18 kOe para diversas temperaturas e medimos a magnetização no decorrer de 10 horas, figura 53. Note que $\delta M = M(t) - M(t = 0)$, onde $M(t = 0)$ é a magnetização do sistema no instante em que ligamos o campo de 18 kOe para uma dada temperatura. Vale lembrar que após a medida, o campo era desligado, o sistema era exposto a temperatura ambiente, e na sequência era desmagnetizado. Somente após este procedimento, a medida era realizada em outra temperatura.

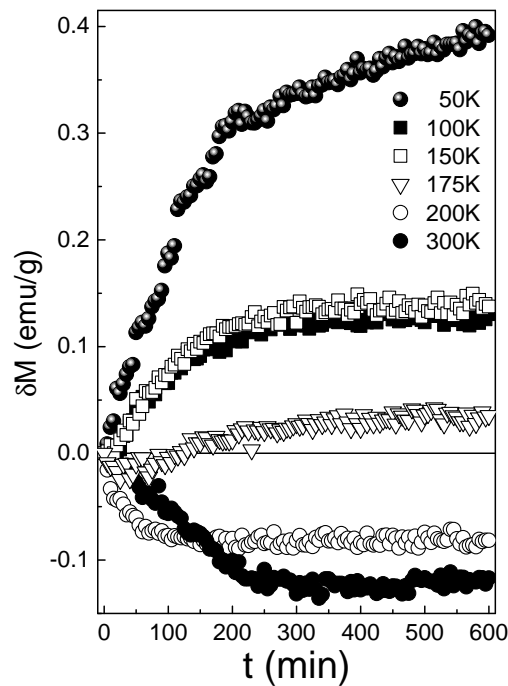


Figura 53: Curva de relaxação da magnetização em função do tempo.

Para a figura 53, é possível observar que, para $T = 50 K$, a magnetização cresce com o tempo. Essa relaxação positiva da magnetização também ocorre para as medidas em $T = 100 K$ e $150 K$. Observando a curva ZFC-FC para este campo de $18 kOe$ (figura 51), vemos que nessa região em temperatura ($50 K$ a $150 K$), a magnetização ZFC vem por baixo da curva FC. A medida de relaxação ZFC neste regime de temperatura indica que a magnetização ZFC relaxa na direção da curva FC, apresentando assim uma magnetização crescente. Para $T = 175 K$, a relaxação da magnetização é negativa para os primeiros 100 minutos de medida, e passa a ser ligeiramente positiva para tempos maiores. Assim, nesta temperatura, há um cruzamento do comportamento de relaxação negativa para aquele visto anteriormente ($T < 175 K$). Para temperaturas maiores, é observado que a relaxação da magnetização é negativa. Lembrando da curva ZFC-FC para $18 kOe$, neste regime de temperatura, a curva ZFC cruza aquela FC e passa a vir por cima dela. Assim, notamos que a magnetização ZFC relaxa (diminuindo) na direção da magnetização FC. Este cruzamento de comportamento está relacionado com o acoplamento entre a fase ferrita de níquel com uma outra fase, que pode ser os spins desordenados da casca das nanopartículas de ferrita, ou o acoplamento pode ser com a fase hematita. Este acoplamento FM-AFM é conhecido por gerar o cruzamento das curvas ZFC-FC.

3.7 Susceptibilidade AC

Medimos a susceptibilidade AC χ_{AC} de nossa amostra em uma frequência de 100 Hz e um campo aplicado AC H_{AC} de 10 Oe .

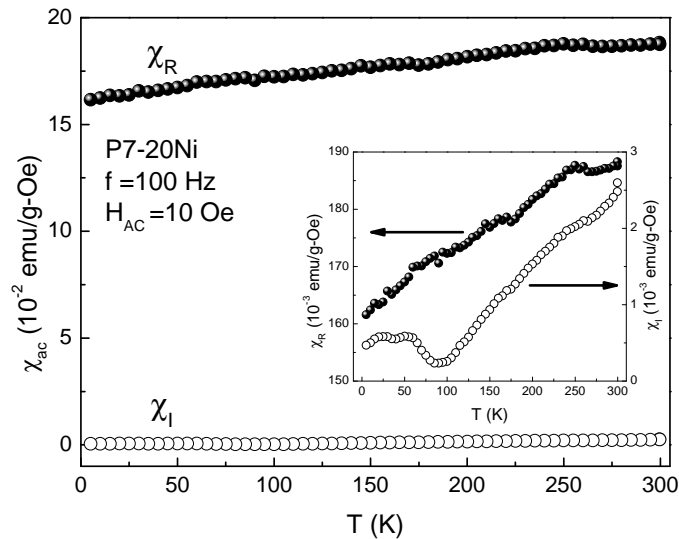


Figura 54: Susceptibilidade AC.

É possível verificar, através da parte real da susceptibilidade, que em 260 K há uma elevação levemente acentuada, que está relacionada à temperatura de Morim da fase hematita Fe_2O_3 ⁵. Na curva imaginária da susceptibilidade, abaixo de 75 K , podemos observar um platô provavelmente associado ao comportamento tipo vidro de spin na amostra em baixas temperaturas.

⁵Temperatura de transição ferrimagnética para antiferromagnética.

4 *Conclusões e Perspectivas*

- Foram preparados arranjos de nanopartículas de $NiFe_2O_4 + NiO + Fe_2O_3$ através da técnica dos precursores poliméricos, Pechini. Um conjunto de amostras foi preparado variando a temperatura de calcinação após a fabricação do sistema com o Pechini. Em outro conjunto de amostras, variou-se a quantidade do nitrato de níquel durante a fabricação por Pechini, a fim de controlar a quantidade das fases NiO e Fe_2O_3 . Verificamos, a partir da análise microestrutural, que o tamanho das nanopartículas das fases presentes era dependente da temperatura de calcinação, sendo maiores para maiores temperaturas de calcinação. A amostra P7 apresentou maior quantidade das fases NiO e Fe_2O_3 , também tendo sido observado um menor tamanho de cristalitos para esta amostra;
- A partir de medidas Mössbauer na amostra P7-20Ni, foi possível comprovar a existência da fase hematita no sistema. Para as medidas de SEM, também na amostra P7-20Ni, foi observado que a fase NiO está segregada da fase ferrita, indicando que não há acoplamento de *exchange* entre estas fases. Medidas de termogravimetria e de C_p em altas temperaturas indicaram, independentemente, a temperatura de transição T_c da fase ferrita de níquel como sendo $860K$, como conhecido da literatura;
- A partir das curvas de histerese em temperatura ambiente, foi possível observar uma dependência de H_C , M_R e M_S com os tamanhos médios de cristalito das fases presentes, no primeiro conjunto de amostras. Para a amostra P7-20Ni, curvas de

histerese em diferentes temperaturas ($T < 300K$) foram realizadas, de maneira que H_C apresentou alteração brusca de comportamento para temperaturas menores de 200 K, que posteriormente foram relacionadas a um acoplamento de exchange entre as nanopartículas de ferrita e as cascas destas nanopartículas;

- Curvas de magnetização ZFC-FC em baixas temperaturas e medidas da relaxação da magnetização ZFC para a amostra P7-20Ni mostraram, de forma complementar, que há um acoplamento de exchange entre as nanopartículas de ferrita de níquel e sua superfície (na forma de uma fase tipo vidro de spin). As medidas ZFC-FC apresentaram um cruzamento típico deste tipo de acoplamento. Da mesma maneira, as curvas de magnetização em função do tempo indicaram que a relaxação ZFC ocorre sempre na direção da curva FC. Assim, quando a curva ZFC vem por baixo da curva FC, a relaxação é positiva, e quando a curva ZFC vem por cima da FC, a relaxação é negativa;
- Referências importantes sobre ferrita de níquel e os efeitos *core-shell*, [10], [11], [7], [12],[2] serão estudadas com maiores detalhes a fim de elucidar a natureza do acoplamento observado indiretamente em nossas medidas magnéticas.

APÊNDICE A – Tabela de conversão de unidades

Tabela 6: Unidades magnéticas e fatores de conversão para os sistemas SI e CGS.

Quantidade	Símbolo	Sistema CGS	Fator de conversão	Sistema Internacional SI
Indução magnética	\vec{B}	<i>gauss (G)</i>	10^{-4}	<i>Tesla (T)</i> ou Wbm^{-2}
Campo magnético	\vec{H}	<i>oersted (Oe)</i>	$10^3/4\pi$	Am^{-1}
Magnetização (volume)	\vec{M}	<i>emucm⁻³</i>	10^3	Am^{-1}
Magnetização (massa)	\vec{M}	<i>emug⁻¹</i>	1	Am^2kg^{-1}
Susceptibilidade magnética (Vol.)	χ_m	adimensional	4π	adimensional
Permeabilidade magnética	μ	<i>GOe⁻¹</i>	$4\pi 10^{-7}$	Hm^{-1}

APÊNDICE B – Magnetização para várias temperaturas

Tabela 7: Dados extraídos das curvas de histerese em diferentes temperaturas medidas no PPMS.

Temperatura (K)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)	M_{Hmax} (emu/g)
5,0	109,9	8,45	40,736
7,5	103,0	8,09	40,56
15,0	93,7	7,48	40,67
20,0	103,1	7,82	40,67
25,0	109,9	7,93	40,60
35,0	109,6	8,06	40,43
40,0	109,4	8,31	40,35
45,0	110,6	8,29	40,27
62,5	111,2	8,28	40,10
75,0	112,3	8,37	39,93
87,5	117,22	8,40	39,84
95,0	112,7	8,27	39,60
125,0	122,2	8,25	39,54
150,0	121,2	8,13	39,27
175,0	120,4	7,81	38,88
190,0	107,3	7,55	38,00
225,0	103,2	6,80	37,92
250,0	98,1	6,52	37,51
275,0	90,8	5,89	37,14
300,0	80,0	5,48	36,92

Referências

- [1] S. A. Majetich and Y. Jin, “Magnetization directions of individual nanoparticles,” *Science*, vol. 284, no. 5413, pp. 470–473, 1999.
- [2] I. Sharifi, H. Shokrollahi, and S. Amiri, “Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 6, pp. 903 – 915, 2012.
- [3] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 13, p. R167, 2003.
- [4] I. Brigger, C. Dubernet, and P. Couvreur, “Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 54, no. 5, pp. 631–651, 2002. cited By (since 1996)1255.
- [5] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc. and IEE Press Editorial Board, 2 ed., 2009.
- [6] M. P. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.,” US Patent, 3.330. 697, 1967.
- [7] Z. M. Tian, S. L. Yuan, L. Liu, S. Y. Yin, L. C. Jia, P. Li, S. X. Huo, and J. Q. Li, “Exchange bias training effect in $NiFe_2O_4/NiO$ nanocomposites,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 3, p. 035008, 2009.
- [8] J. M. Soares, F. A. O. Cabral, J. H. de Araújo, and F. L. A. Machado, “Exchange-spring behavior in nanopowders of $cofe_{2o4}$ – $cofe_2$,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 7, pp. –, 2011.
- [9] R. Kodama, “Magnetic nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 13, pp. 359 – 372, 1999.
- [10] J. Soares, V. Galdino, O. Conceição, M. Morales, J. de Araujo, and F. Machado, “Critical dimension for magnetic exchange-spring coupled core/shell nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 326, no. 0, pp. 81 – 84, 2013.
- [11] V. Šepelák, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F. Litterst, S. Campbell, and K. Becker, “Nanocrystalline nickel ferrite, $NiFe_2O_4$: Mechano-synthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and magnetic behavior,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 13, pp. 5026–5033, 2007.

- [12] K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussnig, R. Wurschum, D. Szabó, and I. Letofsky-Papst, “Spin-glass freezing of maghemite nanoparticles prepared by microwave plasma synthesis,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 11, pp. 113911–113911, 2012.
- [13] I. S. Oliveira and V. L. B. de Jesus, *Introdução à Física do Estado Sólido*. São Paulo: Livraria da Física, 1 ed., 2005.
- [14] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*. New York: Springer, 2008.
- [15] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*. New York: Springer, 3 ed., 2007.
- [16] U. S. R. M. Cornell, *The Iron Oxides*. Weinheim: Wiley-VCH GmbH and Co. KGaA, 2 ed., 2003.
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 8 ed., 2005.
- [18] A. P. Guimarães, “Introdução ao nanomagnetismo.” Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2006.
- [19] L. F. C. P. L. R. N. Faria, *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [20] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., and S. Foner, “Surface spin disorder in $NiFe_2O_4$ nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 394–397, Jul 1996.
- [21] R. H. Kodama and A. E. Berkowitz, “Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 6321–6336, Mar 1999.
- [22] E. Leite, C. Sousa, E. Longo, and J. Varela, “Influence of polymerization on the synthesis of $SrTiO_3$: Part i. characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition,” *Ceramics International*, vol. 21, no. 3, pp. 143–152, 1995.
- [23] L. S. Neiva, *Síntese de catalisadores de Cu/CeO₂ para utilização na oxidação preferencial do CO (Prox)*. PhD thesis, Universidade Federal de Campina Grande, 2011.
- [24] S. O. S. Batista, “Síntese pelos métodos de combustão e pechini e caracterização de ferrita de níquel para a aplicação como dispositivos de sensor de umidade.” Master’s thesis, Universidade Federal de Campina Grande, 2012.
- [25] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. California: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 2 ed., 1978.
- [26] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, vol. 1. John Wiley and Sons Ltd, 1 ed., June 1987.
- [27] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, *Powder diffraction theory and practice*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [28] R. A. Young, *The Rietveld Method*. II, New York: Oxford University Press Inc, 1 ed., 1993.

- [29] S. M. M. Ferrari and H. R. Wenk, “Maud (material analysis using diffraction): a friendly java program for material analysis using diffraction,” *IUCr: Newsletter of the CPD*, vol. 21, pp. 14–15, 1999.
- [30] M. Ferrari and L. Lutterotti, “Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction,” *J. Appl. Phys.*, vol. 76, pp. 46–55, 1994.
- [31] P. Scherrer, “Nachrichten von der gesellschaft der wissenschaften zu göttingen,” *Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, p. 98, 1918.
- [32] L. R. S. Araújo, *Propriedades Magnéticas do Nanocompósito $(Fe_{1-x}Co_x)_y(MnO)_{1-y}$* . PhD thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 6 2009.
- [33] V. V. Ovchinnikov, *Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys*. Cambridge International Science Publishing, 11 2006.
- [34] F. J. B. Dominic P. E. Dickson, *Mössbauer spectroscopy*. Cambridge University Press, 2005.
- [35] R. Mossbauer, “Z. physik 151, 124 (1958),” *Naturwissenschaften*, vol. 45, p. 538, 1958.
- [36] A. R. L. Pimenta, “Nanopartículas magnéticas para nanomedicina,” Master’s thesis, Universidade Técnica de Lisboa, 10 2010.
- [37] A. M. Maliska, “Microscopia eletrônica de varredura.” Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, LABMAT-LCMAI, Florianópolis, 3 2004.
- [38] D. J. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/Environment Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. John Wiley and Sons Ltd, 1 ed., 2008.
- [39] L. Duarte, P. Juchem, G. Pulz, T. Brum, N. Chodur, A. Liccardo, A. Fischer, and R. Acauan, “Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros,” *Pesquisas em Geociências*, vol. 30, no. 2, pp. 3–15, 2003.
- [40] R. B. Peter J. Goodhew, John Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*. New York: Taylor and Francis, 3 ed., 2000.
- [41] D. C. B. A J Garratt-Reed, *Energy-Dispersive X-ray Analysis in the Microscope*. BIOS Scientific Publishers Ltd, 1 ed., 2003.
- [42] A. Hannickel, “Estudo de nanopartículas de magnetita obtidas pelos métodos de coprecipitação, biossíntese e moagem,” Master’s thesis, Instituto Militar de Engenharia, 5 2011.
- [43] Setaram Instrumentation, Kep Technologies, Caluire, *LabsysTM EVO. Putting into service / Applications*, 4 2010.
- [44] L. Z. T Hatakeyama, *Handbook of Thermal Analysis*. West Sussex: John Wiley and Sons Ltd, 1 ed., 1999.

- [45] G. F. Barbosa, *Sínteses e caracterizações estruturais, magnéticas e estabilidade térmica das ligas $Fe_{64}Co_7Nd_3Zr_6B_{20}$ e $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$* . PhD thesis, Universidade Federal de Pernambuco, Novembro 2011.
- [46] P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 2002.
- [47] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*, vol. 1. Dordrecht: Klumer Academic Publishers, 2001.
- [48] J.-Y. Coxam, J. Quint, and J.-P. Grolier, “Modification of a c-80 setaram calorimeter for measuring heat capacities of liquids at temperatures up to 548 k and pressures up to 20 mpa,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 23, no. 11, pp. 1075 – 1083, 1991.
- [49] P. Desai, “Thermodynamic properties of iron and silicon,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 15, no. 3, pp. 967–983, 1986.
- [50] S. Ziemniak, L. Anovitz, R. Castelli, and W. Porter, “Magnetic contribution to heat capacity and entropy of nickel ferrite ($NiFe_2O_4$),” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, no. 1, pp. 10 – 21, 2007.
- [51] MicroSense, Massachusetts, *Models EV5, EV7 Vibrating Sample Magnetometer Facilities Requirements*, 2005.
- [52] S. Foner, “Vibrating sample magnetometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 27, no. 7, pp. 548–548, 1956.
- [53] S. Foner, “Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [54] D. J. Griffiths, *Eletrodinâmica*. São Paulo: Pearson Education, 3 ed., 2011.
- [55] Quantum Design, California, *Physical Property Measurement System: Hardware and Options Manuals*, 2002.
- [56] Quantum Design, California, *Physical Property Measurement System: PPMS MultiVu Applications User’s Manual*, 2002.
- [57] D. Martien, *Introduction to: AC Susceptibility*. Quantum Design, California, 2002.
- [58] N. Carreño, A. Valentini, A. Maciel, I. Weber, E. Leite, L. Probst, and E. Longo, “Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos,” *Cerâmica*, vol. 48, no. 307, pp. 163–171, 2002.
- [59] A. Kremenović, B. Antić, M. Vučinić-Vasić, P. Colomban, Č. Jovalekić, N. Bibić, V. Kahlenberg, and M. Leoni, “Temperature-induced structure and microstructure evolution of nanostructured $Ni_{0.9}Zn_{0.1}O$,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, pp. 699–709, Aug 2010.
- [60] S. H. Andreas Leineweber, Herbert Jacobs, “Ordering of nitrogen in nickel nitride Ni_3N determined by neutron diffraction,” *Inorganic Chemistry*, vol. 40, pp. 5818–5822, 2001.

- [61] E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, and N. Ishizawa, "Synchrotron X-ray study of the electron density in α -Fe₂O₃," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 50, pp. 435–441, Aug 1994.