



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

Tese de Doutorado

**Critérios de saturação e acoplamento de troca em  
nanopartículas bimagnéticas ultrapequenas**

TATIANE QUETLY MUNIZ DE OLIVEIRA DA SILVA

Orientador  
JÉRÔME DEPEYROT

BRASÍLIA – DF, Brasil  
Dezembro, 2020



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

TATIANE QUETLY MUNIZ DE OLIVEIRA DA SILVA

**Crítérios de saturação e acoplamento de troca em  
nanopartículas bimagnéticas ultrapequenas**

Tese de Doutorado apresentada ao PRO-  
GRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
da UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA como re-  
quisito para obtenção do grau de Doutora em  
FÍSICA.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite

Membro - IFPI - Brasil

Prof. Dr. Jean-Jacques Bonvent

Membro - CCNH/UFABC - Brasil

Prof. Dr. Geraldo J. da Silva

Membro - IF/UnB - Brasil

Prof. Dr. Jérôme Depeyrot

Presidente - IF/UnB - Brasil

---

## Agradecimentos

---

À CAPES pelo fornecimento da bolsa, sem isso não seria possível a elaboração dessa tese. Muito obrigada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jérôme Depeyrot por ter me recebido no Laboratório de Fluidos Complexos (LFC). Sou muito grata por tudo o que me ensinou e por ter contribuído para que eu me torne a pesquisadora que sempre quis ser. Com você aprendi a importância de fazer o nosso trabalho com seriedade e dedicação.

Ao Dr. Guilherme Gomide, por ter aceitado me orientar no final desse processo. Obrigada pelas conversas esclarecedoras que foram muito importantes para o meu amadurecimento como pesquisadora e também pela amizade. Gostaria de manifestar aqui toda admiração que tenho pelo profissional e ser humano que você é.

À prof. Dr<sup>a</sup> Renata Aquino, por toda a atenção e orientação que me dedicou durante esse período.

Aos meus avós José e Áurea, por todo amor, carinho e atenção que me deram. Sou humildemente grata por sempre terem cuidado de mim como se fosse a sua própria filha. Meus pensamentos sempre estarão com vocês.

Ao professor Dr. Jorge Luís Lopez Aguilar, por todo o apoio que deu para que eu chegasse até aqui. Você foi a primeira pessoa a acreditar no meu potencial, serei eternamente grata por tudo o que fez por mim.

À minha querida amiga Barbara, por ter me ajudado com as análises das medidas magnéticas e principalmente pelo seu apoio, atenção e amizade sincera.

Aos meus amigos, Thiago, Cyntia, Moniquinha, Dri, Mayke, Cícera, Lauriane, Glaucia, Marco e Yuri por toda atenção, amor e carinho que me dedicaram. Todos vocês foram um alicerce para mim e essenciais para que esse trabalho chegasse ao fim.

Ao meu amigo Franciscarlos, por todo seu apoio e amizade. Que o universo continue a te conservar essa pessoa humilde e fraterna.

À prof. Dr<sup>a</sup> Priscilla Coppola, que foi fundamental no desenvolvimento desse trabalho. Admiro muito a profissional que você é, espero sempre levar comigo algumas de suas qualidades profissionais que eu mais aprecio como dedicação e responsabilidade. Gostaria de agradecer também pela amizade e por todas as palavras de apoio que você me deu. Mais do que uma colega de profissão, eu ganhei uma amiga.

Ao meu amigo Vinícius, por todas as mensagens de força e pelo seu apoio incondicional.

À minha massoterapeuta Fran, por ter contribuído através das suas mãos maravi-

lhosas para a concretização desse trabalho e também pela amizade e por todos os seus conselhos.

Aos meus amigos do grupo GFC, Rafael, Thiago, Rachel, Helena, Márcio, Deborah, Clauber, Vanessa, Carlos, Priscila, pelas conversas e risadas.

Ao prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite, pelas medidas de difração de raios-X e pela amizade.

Ao prof. Dr. José Coaquira Huamaní, pela colaboração e por ter proporcionado algumas das medidas magnéticas que estão nessa tese. Muito obrigada!!

*O conhecimento foi o caminho que eu escolhi para fazer do mundo um  
lugar melhor.*

---

# Critérios de saturação e propriedades de *exchange bias* em nanopartículas bimagnéticas ultrapequenas

---

## Resumo

Ferrofluidos baseados em nanopartículas magnéticas têm sido amplamente investigados devido às inúmeras possibilidades de aplicações que vão da biomedicina até a remoção de poluentes no meio ambiente, entre outros. Em consequência disso, as nanopartículas magnéticas são alvo de estudos em diversas áreas da ciência, que tem como objetivo melhorar as propriedades desses nanomateriais buscando meios de torná-los mais eficientes. A redução do tamanho à nanoescala e a quebra de simetria da rede no limite da partícula, produz uma estrutura com um núcleo ordenado magneticamente e uma casca de *spins* desordenados. Essa interface proporciona o aparecimento de efeitos de superfície interessantes como é o caso do acoplamento de troca, conhecido como *Exchange bias* (EB), que está relacionado à interação magnética entre *spins* nessa interface. Esse trabalho objetiva sintetizar nanopartículas com frações variáveis de núcleo e casca e investigar o efeito da espessura da camada de maguêmita sobre o acoplamento de troca na interface da nanopartícula. Foram sintetizados fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto via coprecipitação hidrotérmica, em que a modificação de alguns parâmetros permitiram o controle da espessura do *shell*. As análises da dosagem química obtidas por meio da técnica de AAS confirmaram a variação nas proporções de núcleo e casca das nanopartículas. A caracterização morfológica e estrutural se deu por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Raios X (DRX), confirmando a formação de partículas com boa esfericidade e baixa polidispersão que apresentam estrutura cristalina tipo espinélio e com diâmetros cristalinos  $\sim 4$  nm. Por fim, foi realizada uma extensa caracterização magnética, utilizando diversos protocolos que permitiram sondar a anisotropia magnética e os efeitos oriundos do acoplamento de troca. Desses resultados podemos destacar dois que são muito relevantes: o primeiro está relacionado com aumento do acoplamento de troca em função da variação da espessura da casca, mostrando assim que esse aumento do *shell* químico provoca um aumento da quantidade de *spins* na superfície da partícula que tem consequência direta na intensidade do EB. Outro resultado significativo do aumento da camada de maguêmita teve reflexo no aumento da coercividade, indicando assim que a intensidade do acoplamento de troca reverbera no campo de anisotropia do núcleo.

**Palavras-chave:** Nanopartículas magnéticas, *Exchange bias*, Saturação magnética, Ferritas bimagnéticas, Desordem magnética, Partículas ultrapequenas.

---

# Saturation criteria and exchange bias properties in ultra-small bimagnetic nanoparticles

---

## Abstract

Ferrofluids based on magnetic nanoparticles have been extensively investigated due to the numerous possibilities of applications ranging from biomedicine to the removal of pollutants in the environment, among others. As a result, magnetic nanoparticles are the target of studies in several areas of science, which aim to improve the properties of this nanomaterials, looking for ways to make them more efficient. Reducing the size at the nanoscale and breaking the symmetry of the lattice at the particle boundary produces a structure with a magnetically ordered nucleus and a shell with disordered spins. This interface provides the appearance of interesting surface effects such as the exchange coupling, known as Exchange bias (EB), which is related to the magnetic interaction between spins on this interface. This work aims to synthesize nanoparticles with variable fractions of core and shell and to investigate the effect of the thickness of the maghemite layer on the exchange coupling at the nanoparticle interface. Magnetic fluids were synthesized based on cobalt ferrite nanoparticles via hydrothermal coprecipitation, in which the modification of some parameters allowed the control of the shell thickness. Analyzes of chemical dosage obtained using the AAS technique confirmed the variation in the proportions of core and shell of the nanoparticles. The morphological and structural characterization are carried out by using the techniques of Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction (XRD), confirming the formation of particles with good sphericity and low polydispersity that present spinel-like crystalline structure and crystalline diameters  $\sim 4$  nm. Finally, an extensive magnetic characterization was performed, using several protocols that allowed to probe the magnetic anisotropy and the effects arising from the exchange coupling. Of these results, we can highlight two that are very relevant: the first is related to an increase in the exchange coupling due to the variation in the thickness of the shell, thus showing that this increase in the chemical shell causes an increase in the amount of spins on the surface of the particle that has direct consequence in the intensity of the EB. Another significant result of the increase in the maghemite layer was reflected in the increase in coercivity, thus indicating that the intensity of the exchange coupling reverberates in the anisotropy field of the nucleus.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles, Exchange bias, Magnetic saturation, Bimagnetic ferrites, Magnetic disorder, Ultra-small particles.

---

# Sumário

---

<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Elaboração e caracterização de nanopartículas bimagnéticas de ferrita</b>	<b>4</b>
1.1 Síntese e dispersão de partículas bimagnéticas ultrapequenas	4
1.1.1 Esquema geral da síntese química de um ferrofluido	4
1.1.2 Mecanismos de formação de nanopartículas magnéticas via coprecipitação hidrotérmica	6
1.1.3 Controle das variáveis experimentais de síntese	7
1.1.4 Sínteses realizadas nessa tese	8
1.2 Análise estrutural e morfológica	10
1.2.1 Estudo das propriedades cristalográficas das nanopartículas	10
1.2.1.1 Estrutura cristalina das ferritas	10
1.2.1.2 Caracterização por difração de raios X	11
1.2.1.3 Determinação dos parâmetros estruturais do nanocristal	12
1.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	13
1.2.2.1 Aspectos teóricos	13
1.2.2.2 Distribuição de tamanhos	14
1.2.3 Modelo núcleo/casca de composição química	17
1.3 Composição química de nanopartículas de ferrita bimagnéticas	19
1.3.1 Investigação por Espectroscopia de Absorção Atômica da influência do tratamento superficial na composição química de colóides magnéticos	19
1.4 Condensação das principais características estruturais, químicas e morfológicas das amostras	21
<b>2 Magnetismo de nanopartículas bimagnéticas de ferrita</b>	<b>22</b>
2.1 Propriedades magnéticas das ferritas do tipo espinélio	22
2.1.1 Interações de troca e supertroca	22
2.1.2 Magnetização espontânea	24
2.1.3 Anisotropia magnetocristalina	26
2.2 Aspectos teóricos do magnetismo em nanopartículas magnéticas	28
2.2.1 Anisotropia magnética em nanopartículas	28
2.2.2 Histerese magnética e o modelo de Stoner e Wohlfart	29

---

2.2.3	Superparamagnetismo de Néel	33
2.2.4	Lei de Kneller	35
2.3	Acoplamento de troca em nanopartículas bimagnéticas de ferrita	36
2.3.1	Noções básicas	36
2.3.2	Interface magnética em nanopartículas bimagnéticas	37
2.3.3	Laços menores	40
2.3.4	Parâmetros de controle do acoplamento de troca	41
2.3.4.1	Campo de resfriamento	41
2.3.4.2	Contraste entre as anisotropias magnéticas do núcleo e da superfície	42
2.3.4.3	Efeito da temperatura	44
2.3.4.4	Interações interpartículas	45
<b>3</b>	<b>Saturação, irreversibilidade e acoplamento de troca</b>	<b>47</b>
3.1	Critérios de saturação e irreversibilidade magnética	47
3.1.1	Ciclos maiores e ciclos menores forçados ZFC	48
3.1.2	Irreversibilidade magnética e coercividade	50
3.1.3	Ciclos menores forçados FC e acoplamento de troca	52
3.2	Anisotropia das nanopartículas com frações variáveis de núcleo e casca	53
3.2.1	Magnetização DC em baixo campo	53
3.2.2	Ciclos de histerese ZFC	56
3.2.3	Dependência térmica do campo coercivo	59
3.3	Viés de troca em nanopartículas bimagnéticas com frações variáveis	62
3.3.1	Dependência térmica da magnetização	62
3.3.2	Procedimento de ciclos menores forçados FC	65
3.3.3	Coercividade e acoplamento de troca em função do campo de resfriamento	66
	<b>Considerações finais e perspectivas</b>	<b>71</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>80</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>81</b>

---

## Lista de Figuras

---

- 1.1 Diagrama da elaboração de um ferrofluido à base de nanopartículas de ferritas magnéticas. Figura adaptada de [11]. 4
- 1.2 Diagrama dos processos de formação de germes cristalinos: Curva I: Nucleação isolada e crescimento por difusão (Modelo clássico de Lamer e Dinegar); Curva II: Modelo Ocaña (crescimento agregativo); Curva III: Modelo Sugimoto/Maturação de Ostwald. Fonte: [28]. 7
- 1.3 Esquema geral da síntese dos ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto desta tese. 9
- 1.4 Estrutura cristalina do tipo espinélio com os interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e octaédrica (sítios B). Figura retirada da referência [32]. 10
- 1.5 Padrão de interferência construtiva para redes cristalinas onde a diferença de caminho ótico (percurso ABC) entre dois feixes difratados (1 e 2) é  $2d \sin \theta$ . 11
- 1.6 Espectros de DRX correspondentes a estrutura cristalina do tipo espinélio das amostras pó P010 e P016 (a) e P009 (b). 12
- 1.7 Sinais gerados da interação de um feixe de elétrons de alta energia em uma amostra fina. Figura extraída da referência [36]. 14
- 1.8 Imagens de TEM (lado esquerdo) e HRTEM (lado direito) da amostra P009 evidenciando os planos cristalinos da nanopartícula. As linhas tracejadas delimitam a nanopartícula. 15
- 1.9 Imagens de TEM (lado esquerdo) e HRTEM (lado direito) da amostra P010 evidenciando os planos cristalinos. As linhas tracejadas delimitam a nanopartícula. 15
- 1.10 Imagens de HRTEM (lado esquerdo) evidenciando os planos cristalinos da amostra P016 e no lado direito sua transformada de Fourier. As linhas tracejadas delimitam a partícula. 16
- 1.11 Histogramas das amostras P009, P010, e P016 obtidos a partir da análise dos diâmetros das nanopartículas nas micrografias. As linhas em vermelho representam o ajuste da distribuição de tamanhos pela função densidade de probabilidade do tipo log-normal. 17
- 1.12 Esquema Ilustrativo de uma nanopartícula *core-shell* de acordo com o modelo de composição química. 18

- 2.1 Ilustração esquemática da interação de *superexchange*. A figura (a) exhibe íons de manganês não adjacentes (distantes um do outro) separados por um íon de oxigênio. (b) Acoplamento de troca indireto entre os íons de Mn mediado pelo íon oxigênio. Figura retirada da referência [41]. 23
- 2.2 Figura esquemática da estrutura espinélio com os seus sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B]. Imagem produzida com o software VESTA 3. 24
- 2.3 Ilustração da origem do campo desmagnetizante em um esferoide, onde em (a) temos seus momentos magnéticos intrínsecos sendo representados por pequenos ímãs, nesse caso, cada pólo é compensado por outro oposto. Na figura (b) têm-se as extremidades do material com seus pólos não compensados, o que gera cargas magnéticas que criam o campo desmagnetizante. As setas indicam o sentido da magnetização e do campo desmagnetizante ( $H_d$ ). 28
- 2.4 Barreira de anisotropia magnética que separa os dois mínimos de energia para uma partícula monodomínio. Figura retirada da referência [53]. 30
- 2.5 Ilustração de um esferoide prolato na presença de um campo externo  $H$ . Figura retirada da referência [53]. 31
- 2.6 Perfis energéticos da energia livre em função do ângulo  $\theta$ . Figura retirada da referência [54]. 32
- 2.7 Figura esquemática da interação de troca entre as interfaces FM/AFM. (a) Configuração das bicamadas quando estão submetidas a uma temperatura acima de Néel e abaixo da de Curie em *Zero-Field-Cooling*. (b) Observação do fenômeno de *exchange bias* entres as interfaces quando a temperatura do sistema é maior que a temperatura de Néel em *Field de Cooling*. Figura extraída da referência [53]. 36
- 2.8 Ilustração de uma nanopartícula bimagnética com uma interface Ferrimagnética/*Spin Glass Like* (FI/SGL). 39
- 2.9 Magnetização de saturação em função da temperatura da amostra diluída P009 com campo máximo aplicado de 9 T. O inset apresenta a variação da magnetização dos *spins* de superfície. Figura retirada da referência [53]. 40
- 2.10 Medidas de *minor loops* forçados  $H_{\text{shift}}$  em função de  $H_{\text{max}}$  usando o protocolo de *Field Cooling* para nanopartículas de ferrita de manganês. As linhas são guias para os olhos. Figura retirada da referência [76]. 41
- 2.11 Intensidade do campo de *exchange* ( $H_{\text{ex}}$ ) em função do campo de *cooling* ( $H_{\text{cool}}$ ) à 5 K para a amostra pó Mn4 ( $\diamond$ ) à base de nanonopartículas de ferrita de manganês. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Figura adaptada da referência [76]. 42

- 2.12 Intensidade do campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ) em função do campo de *cooling* ( $H_{cool}$ ) à 5 K para as amostras diluídas P009 ( $\triangle$ ) e Mn4 ( $\bullet$ ), correspondentes as nanopartículas de ferritas de cobalto e manganês, respectivamente. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Figura adaptada da referência [76]. 43
- 2.13 Dependência térmica do campo de *exchange bias* para a amostra P009 no regime de ferrofluido diluído. Figura adaptada da referência [76]. 44
- 2.14 (a) Dependência da intensidade do campo de *exchange* em função da fração volumétrica ( $\phi_P$ ) com dois valores do campo de *cooling*. (b) Variação da intensidade do  $H_{ex}$  com o campo de *cooling* ( $H_{cool}$ ) à 5 K para nanopartículas de ferrita de manganês. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Figuras retiradas das referências [76] e [82]. 45
- 2.15 Ilustração esquemática de grupos de partículas. À esquerda: não existe contato, a interação de troca tem origem intrínseca as partículas (ferrofluidos bem diluídos). À direita, há interações de troca entre as nanopartículas em contato direto (amostra em pó). Figura extraída da referência [72]. 46
- 3.1 Curvas de histerese ZFC à 5 K para a amostra P009 em regime de pó comprimido. O inset apresenta de maneira detalhada a curva MxH, onde o símbolo \* indica o campo de irreversibilidade. A região de alto campo é representada pelo símbolo. 48
- 3.2 Curvas MxH ZFC para a amostra P009 em regime de fluido diluído (0.6 %), medida com diferentes  $-H_{max}$  à temperatura de 5 K. (a) Curvas de *minor loops* forçados. (b) região ampliada da área do campo coercivo. (c) gap entre as curvas. (d) resultados dos valores de  $h_{shift}$  para o *minor loops* forçado. 49
- 3.3 Figura comparativa de ciclos de histerese realizados em amostras pó de ferrita de manganês (Mn3) e cobalto (P009) à temperatura de 5 K. 50
- 3.4 (a) Ciclos de histerese FC à 5 K com diferentes  $\pm H_{max}$  e campo de resfriamento de  $\mu_0 H_{cool} = 1T$  para a amostra P009 em regime diluído ( $\phi \approx 0.6\%$ ). (b) região de saturação magnética. (c) região ampliada do campo coercivo. (d) deslocamento horizontal  $h_{shift}$  em função do campo máximo  $H_{max}(T)$ . 52
- 3.5 Curvas ZFC/FC para as amostras P009, P010 e P016 em regime de ferrofluido diluído congelado. As setas indicam a temperatura de bloqueio máxima ( $T_B^{max}$ ). 54
- 3.6 Curva da derivada da diferença entre as magnetizações das curvas ZFC e FC. 55

- 3.7 (a) Curvas de histerese ZFC à 5 K para as amostras P016 e P010 em regime de fluido diluído ( $\phi = 0,8\%$ ) (b) região de saturação aumentada (c) região de coercividade ampliada. O símbolo \* indica o campo de irreversibilidade ( $H_{irr}$ ). 57
- 3.8 Histereses magnéticas ZFC para a amostra pó P010 em diferentes temperaturas. 59
- 3.9 Campo coercivo em função da temperatura ( $H_c \times T$ ) das amostras P009 ( $\diamond$ ), P010 ( $\triangle$ ) e P016 ( $\square$ ). As linhas sólidas correspondem aos ajustes da equação 2.20. 60
- 3.10 A figura apresenta o comportamento do diâmetro crítico ( $D_c$ ) em função da temperatura para as amostras P009, P010 e P016, respectivamente. A região amarela representa a fração de partículas superparamagnéticas, já a região em azul refere-se a fração de partículas que encontram-se bloqueadas. Os valores do diâmetro mediano ( $D_0$ ) e da polidispersão ( $\sigma$ ) obtidos da distribuição log-normal podem ser encontrados na tabela 1.3. 61
- 3.11 Os gráficos (a) e (b) apresentam as variações térmicas de  $M_s$  para as amostras P010 e P016, com máximo aplicado de 7T. As linhas sólidas vermelhas representam o melhor ajuste para o primeiro termo da equação 2.23. (c) Representação log-log do desvio da magnetização  $M_s(0) - M_s(T)$ . (d) Variação da magnetização em função da temperatura proveniente da camada superficial de *spins* desordenados. A linha em vermelho representa o melhor ajuste fornecido pela equação 3.4. 63
- 3.12 (a) Curvas  $M \times H$  FC para o fluido P010 com diferentes  $\pm H_{max}$  em 5 K e campo de resfriamento de  $\mu_0 H_{cool} = 1T$  (b) região do campo coercivo ampliada. As curvas (c) e (d) mostram a aproximação do campo de *exchange* ( $H_{exc}$ ) com o campo máximo aplicado  $H_{max}$  para as amostras diluídas P010 e P016. 65
- 3.13 Região aumentada do campo coercivo dos ramos descendentes das curvas de histereses ZFC e FC à 5 K com diferentes campos de *cooling* de para a amostra diluída P010. 67
- 3.14 (a) Coercividade em função do campo de *cooling* para os fluidos P009 ( $\phi \approx 0,6\%$ ), P010 ( $\phi \approx 0,7\%$ ) e P016 ( $\phi \approx 0,7\%$ ) à 5 K. O gráfico (b) exhibe o comportamento do campo de *bias* ( $H_{exc}$ ) em função do campo de *cooling* ( $H_{cool}$ ) à 5 K. As linhas tracejadas são guias para os olhos. 68

---

## Lista de Tabelas

---

- 1.1 Principais parâmetros químicos variados durante a síntese. 9
- 1.2 Valores dos diâmetros médios ( $D_{RX}$ ) e parâmetros de rede ( $\langle a \rangle$ ) dos nanocristais adquiridos por meio de difração de raios X do pó. 13
- 1.3 A tabela apresenta os resultados dos diâmetros medianos  $D_0$  e da polidispersão ( $\sigma$ ) das nanopartículas. 16
- 1.4 A tabela traz os resultados das análises químicas, onde as colunas representam, consecutivamente: a fração molar de metal divalente  $\chi_M$ , as frações volumétricas do núcleo ( $\phi_c/\phi_p$ ) e da casca ( $\phi_s/\phi_p$ ) e  $e$  é a espessura da casca superficial. 20
- 1.5 Resultados das análises química, estrutural e morfológica. As colunas representam respectivamente: Nome da amostra, fração volumétrica de metal divalente ( $X_M$ ), frações volumétricas do núcleo ( $\phi_c/\phi_p$ ) e da superfície ( $\phi_s/\phi_p$ ), espessura da camada de maguemita ( $e$ ), diâmetro médio cristalino ( $D_{RX}$ ) obtido pela equação de Scherrer, parâmetro de rede  $\langle a \rangle$ , diâmetro mediano ( $D_0$ ) e a polidispersão ( $\sigma$ ). 21
- 2.1 Momento magnético de *spin* dos cátions metálicos e número de elétrons  $d$  de algumas ferritas comumente estudadas na literatura. Dados adaptados da referência [41]. 25
- 2.2 A tabela apresenta algumas propriedades de ferritas maciças típicas. As colunas representam, respectivamente, o parâmetro de rede ( $a$ ), o grau de inversão ( $j$ ), a densidade ( $d$ ), o momento magnético efetivo ( $\mu_{efet}$ ), a magnetização em 0 K ( $M_s(0)$ ) e a constante de anisotropia magnetocristalina ( $K$ ). 26
- 3.1 As colunas apresentam os parâmetros físico-químico como diâmetro médio cristalino ( $D_{RX}$ ) e fração de maguemita ( $\phi_s/\phi_p$ ) assim como os parâmetros obtidos dos ciclos de histerese ZFC à 5 K : campo de irreversibilidade ( $\mu_0 H_{irr}$ ), campo coercivo ( $\mu_0 H_c$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) em  $\mu_0 H_{irr}$ , constante de anisotropia efetiva calculada a partir de  $k_{eff} = \mu_0 H_{irr} m_s/2$ , constante de anisotropia do core deduzida da equação  $k_v = \mu_0 H_c m_s/(2\zeta)$  e a constante anisotropia do shell obtida da expressão shell obtida da expressão  $k_s^{shell} = d(k_{eff} - k_v/6)$ . 51

- 3.2 A tabela contém informações sobre as principais características das medidas ZFC/FC em ferrofluido diluído. As colunas apresentam o diâmetro médio cristalino ( $d_{RX}$ ), a temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ), a temperatura média de bloqueio ( $\bar{T}_B$ ), temperatura de bloqueio ( $T_B^{max}$ ), a energia de anisotropia ( $\bar{E}_a$ ), a constante de anisotropia cristalina ( $\bar{K}$ ) e a constante de proporcionalidade ( $\beta$ ). 55
- 3.3 As colunas representam respectivamente os parâmetros obtidos histereses ZFC à 5 K: diâmetro médio cristalino ( $D_{RX}$ ), campo de irreversibilidade ( $\mu_0 H_{irr}$ ), campo coercivo ( $\mu_0 H_c$ ), magnetização de saturação ( $m_s$ ) em  $\mu_0 H_{irr}$ , constante de anisotropia efetiva calculada a partir de  $k_{eff} = \mu_0 H_{irr} m_s / 2$ , constante de anisotropia do *core* deduzida da equação  $k_v = \mu_0 H_c m_s / (2\zeta)$  e a constante anisotropia do shell obtida da expressão shell obtida da expressão  $k_s^{shell} = d(k_{eff} - k_v/6)$ . 58
- 3.4 Tabela com os ajustes dos dados experimentais da figura 3.9 usando a equação 2.20 quando  $T \rightarrow 0$ . As colunas apresentam os valores do diâmetro médio cristalino ( $D_{RX}$ ), o campo coercivo  $H_c(0)$  que corresponde à  $\zeta 2K / \mu_0 m_s$ , a temperatura de bloqueio ( $T_b$ ), a energia de anisotropia ( $E_a$ ) e a constante de anisotropia efetiva ( $K$ ). 62
- 3.5 A tabela apresenta os resultados dos ajustes dos valores experimentais obtidos por meio das equações 2.23 e 3.4, onde as colunas representam respectivamente, diâmetro cristalino ( $D_{RX}$ ), fração volumétrica de casca ( $\phi_s / \phi_p$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ), expoente crítico ( $\alpha$ ), constante de Bloch ( $B$ ), temperatura de *freezing* ( $T_f$ ) e a constante de proporcionalidade ( $A$ ). 64
- 3.6 A tabela apresenta os resultados deduzidos da coercividade e do campo de *exchange*. As colunas representam consecutivamente, diâmetro cristalino ( $D_{RX}$ ), fração volumétrica da casca ( $\phi_s / \phi_p$ ), campo de anisotropia do núcleo ( $H_a$ ) obtido a partir de  $H_a = H_c / 0,48$ , máximo do campo coercivo ( $H_c^{max}$ ) no campo de *cooling* máximo ( $H_{cool}^{max}$ ) e o campo de *exchange* máximo ( $H_{exc}^{max}$ ) em  $H_c^{max}$ . 68

---

# Introdução

---

Nas últimas décadas, nanopartículas magnéticas têm sido objeto de amplo estudo. Todos os esforços em compreender os fenômenos físicos em sistemas de partículas finas podem ser associados às propriedades magnéticas que surgem em decorrência do confinamento geométrico. Quando reduzidos à escala nanométrica, esses elementos exibem comportamentos magnéticos diferentes de materiais na forma *bulk*, uma vez que com o aumento da razão superfície/volume, o ordenamento magnético desses entes é fortemente afetado por flutuações térmicas que dão origem a fenômenos interessantes como o superparamagnetismo.

Dentre as potenciais aplicações existentes dessas partículas, podemos destacar algumas como a magnetohipertemia, que propõe o uso nanopartículas magnéticas (NPs) no tratamento de alguns tipos de câncer devido a sua capacidade de converter energia magnética em calor quando submetidas a uma variação de campo magnético. Desse modo, nanopartículas magnéticas poderiam ser utilizadas para gerar calor na região de um tumor destruindo assim as células cancerosas [1, 2, 3]. Outra aplicação inovadora de NPs, mas não tão explorada ainda, refere-se a área de termoeletricidade, que tem como objeto de estudo a conversão de energia térmica dissipada em eletricidade aproveitável. No caso de suspensões coloidais carregadas, como por exemplo, os fluidos magnéticos à base de nanopartículas, o efeito termoelétrico pode ocorrer pela indução do comportamento termodifusivo ao submeter esses entes a um gradiente de temperatura e desse modo gerando um acúmulo de campo elétrico interno (efeito Seebeck) [4, 5, 6].

Ademais, também tem surgido um grande interesse no uso de nanopartículas bimagnéticas como despoluentes ambientais. Resultados recentes demonstram que NPs podem ser utilizadas como eficientes adsorventes via separação magnética para remoção substâncias com alta toxicidade como o cromo hexavalente (Cr(VI)) [7] e o arsenato [8] de resíduos advindos de atividades humanas, como no caso de processos industriais.

Como vemos, existe uma vasta gama de possibilidades de exploração de nanopartículas magnéticas, que vai da medicina até ao meio ambiente. Isso acontece em virtude da possibilidade de construir em uma única estrutura, um sistema com distintas propriedades de diferentes constituintes, o que torna as NPs uma fonte de grande interesse. Outra vantagem além da multifuncionalidade é a possibilidade de melhorar propriedades de uma única fase. Nanopartículas bimagnéticas podem apresentar propriedades desejáveis como alta coercividade e magnetização advindas de fases magnéticas dura e mole [9].

A redução de materiais magnéticos à escala nanométrica leva ao surgimento de

efeitos de superfície oriundos da quebra de simetria da rede no limite da partícula. Essa quebra de simetria afeta as interações de troca e provoca o surgimento de uma camada de *spins* desordenados, que foi observada inicialmente por Coey [10] em 1971. Um dos efeitos de superfície que surge em vista dessa camada superficial de *spins* desordenados é o acoplamento de troca, mais conhecido como *exchange bias* (EB). Esse, observado em processos de *Field Cooling* à baixas temperaturas, é um fenômeno magnético intrínseco, atribuído as interações de troca entre spins na interface de materiais bimagnéticos. Alguns fatores que governam o efeito de EB, como a natureza (mole ou dura) do núcleo magnético, a temperatura e as interações interpartículas, já têm sido reportados na literatura. Nesse cenário, nos indagamos sobre quais outros elementos poderiam influenciar esse efeito. Assim, o objetivo desse trabalho é investigar o comportamento do campo de *exchange* em nanopartículas magnéticas com frações variáveis de *core* e *shell*. Dentre os nossos objetivos específicos, podemos destacar:

(i) Síntese de fluidos à base de nanopartículas *core-shell* de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com diferentes frações de casca e núcleo magnético via coprecipitação hidrotérmica.

(ii) Caracterização estrutural, morfológica e química, a fim de investigar a cristalinidade, os diâmetros e a estequiometria das partículas.

(iii) Estudo do comportamento da anisotropia magnética de nanopartículas bimagnéticas com fração de núcleo e casca variável.

(iv) Investigar por meio de medidas de magnetização, a coercividade e a anisotropia de *exchange* em função da desordem magnética de superfície.

Para dar coerência aos temas abordados e conectá-los em uma sequência lógica e de fácil compreensão, essa tese está dividida em 3 capítulos que descrevemos abaixo:

**Cap. 1 - Elaboração e caracterização de nanopartículas bimagnéticas de ferrita** - Nesse capítulo são explicadas detalhadamente as etapas de elaboração e dispersão de nanopartículas magnéticas. Além disso, também são discutidos os mecanismos de formação de NPs via método *bottom-up* e a importância do controle de determinados parâmetros no processo de síntese. Além disso, é apresentada uma revisão teórica das técnicas usadas na caracterização estrutural, química e morfológica, onde a segunda é essencial para verificar se um dos objetivos do trabalho foi alcançado com sucesso e em seguida são exibidos os resultados experimentais.

**Cap. 2 - Magnetismo de nanopartículas bimagnéticas de ferrita** - Esse capítulo tem como objetivo fazer uma revisão teórica básica acerca do magnetismo (global) e em nanopartículas bimagnéticas e de fenômenos magnéticos que surgem devido à efeitos de tamanho e superfície como é o caso do *exchange bias*, também conhecido como viés de troca. Esse, é o objeto de estudo dessa tese, que busca encontrar outros parâmetros que governam o *exchange bias*, além dos já conhecidos na literatura (natureza do núcleo, interações dipolares e temperatura). Também são discutidos detalhadamente os protocolos

de medidas de magnetização ZFC e FC.

**Cap. 3 - Saturação, irreversibilidade e acoplamento de troca** - Esse último capítulo é dedicado à investigação das propriedades magnéticas de fluidos magnéticos à base de nanopartículas *core-shell* com diferentes frações do *shell* de maguemita. Inicialmente é discutido o critério de saturação básica por meio da irreversibilidade magnética e dos ciclos menores forçados, procedimentos importantes para descartar o efeito de *minor loops*. Ademais, é estudado também a influência do aumento da camada superficial na anisotropia magnética. E por fim, é sondado o comportamento do campo coercivo e de *exchange* em razão do aumento da desordem superficial.

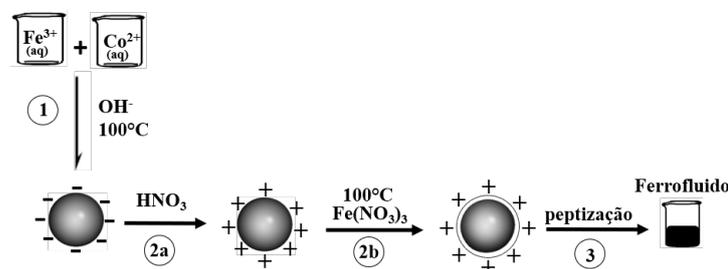
## Elaboração e caracterização de nanopartículas bimagnéticas de ferrita

Este capítulo trata inicialmente da produção de nanopartículas de ferrita ultrapequenas e de suas dispersões em meio aquoso para obtenção de líquidos magnéticos. Nesse sentido, descreveremos as principais etapas que permitem a elaboração de ferrofluidos. Aqui serão detalhados os procedimentos utilizados para obter nanopartículas da ordem de 3-4 nm com proporções variáveis de núcleo de ferrita de cobalto e casca de maguemita. Em seguida, as nanopartículas sintetizadas serão caracterizadas utilizando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de absorção atômica. O conjunto desses resultados permitirá extrair tamanho médio e polidispersão, investigar a estrutura cristalina e determinar as frações de cada fase (*core-shell*).

### 1.1 Síntese e dispersão de partículas bimagnéticas ultrapequenas

#### 1.1.1 Esquema geral da síntese química de um ferrofluido

O processo de elaboração de um fluido magnético de dupla camada elétrica (EDL-MF) é constituído basicamente de 3 etapas: síntese das nanopartículas magnéticas, tratamento químico superficial e peptização. Esse processo encontra-se ilustrado na figura 1.1.



**Figura 1.1** Diagrama da elaboração de um ferrofluido à base de nanopartículas de ferritas magnéticas. Figura adaptada de [11].

*Obtenção das nanopartículas* - A elaboração das nanopartículas magnéticas acontece via coprecipitação hidrotérmica, onde são misturados soluções aquosas de sais dos metais  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{M}^{2+}$  em uma base alcalina [12, 13, 14, 15]. Após a síntese, é obtido um precipitado

magnético do tipo  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal de transição *d-block* (Fe, Co, Mn, Ni, Cu e Zn). No caso dessa tese, a ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) foi escolhida como objeto de investigação. O balanço global dessa reação química é dado por:



Após o processo de fabricação das partículas, o próximo passo é fazer um tratamento de superfície, a fim de prepará-las para a peptização.

*Tratamento químico superficial* - Após o processo de coprecipitação hidrotérmica, em virtude de estarem em um meio fortemente alcalino, as superfícies das partículas encontram-se carregadas negativamente. A forte presença de coíons e contraíons decorrentes das soluções precursoras no seio da dispersão resulta em um efeito de blindagem. A consequência desse efeito é uma força iônica extremamente alta, inviabilizando assim, a dispersão das partículas nesta etapa. Com o intuito de diminuir a força iônica no seio da dispersão, o precipitado é submetido a diversas lavagens com água. Em seguida, com o objetivo de dissolver produtos secundários que podem ter se formado no processo de elaboração das partículas, o precipitado é lavado com uma solução de ácido nítrico ( $HNO_3$ ). Logo depois, todo sobrenadante é sugado e as partículas são tratadas com uma solução de nitrato férrico ( $Fe[NO_3]_3$ ) à temperatura de 100 °C. Esse tratamento tem por objetivo produzir uma camada de maguemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) na superfície das partículas, evitando assim, sua dissolução pelo ataque ácido, tornando-as quimicamente estáveis [13]. Logo após esse tratamento, as nanopartículas terão um estrutura química conhecida como *core-shell* ou núcleo/casca, onde o núcleo é constituído de uma ferrita estequiométrica e a casca é constituída por uma camada de maguemita [16].

*Peptização* - Por fim, o precipitado é lavado diversas vezes com acetona ( $C_3H_6O$ ) com o intuito de diminuir a força iônica do meio através da retirada do excesso de contraíons, e desse modo, facilitar a dispersão mediante a adição de aliquotas de água, produzindo um ferrofluido magnético estável a  $pH \sim 2$  [17].

As diversas aplicações das nanopartículas tanto na indústria como na medicina impulsionaram o desenvolvimento de métodos de síntese, que permitem um maior controle sobre o tamanho, a composição química e a morfologia desses nanomateriais. Dentre os métodos existentes de produção de nanopartículas magnéticas, um que se destaca por sua versatilidade e rapidez é o do tipo *bottom-up*. Esse método consiste na construção da partícula átomo por átomo e molécula por molécula [18]. Existem uma variedade de métodos *bottom-up* que podem ser utilizados na elaboração de nanopartículas magnéticas, onde se pode destacar alguns como o método poliol [19], decomposição térmica [20], coprecipitação hidrotérmica [21], entre outros.

### 1.1.2 Mecanismos de formação de nanopartículas magnéticas via coprecipitação hidrotérmica

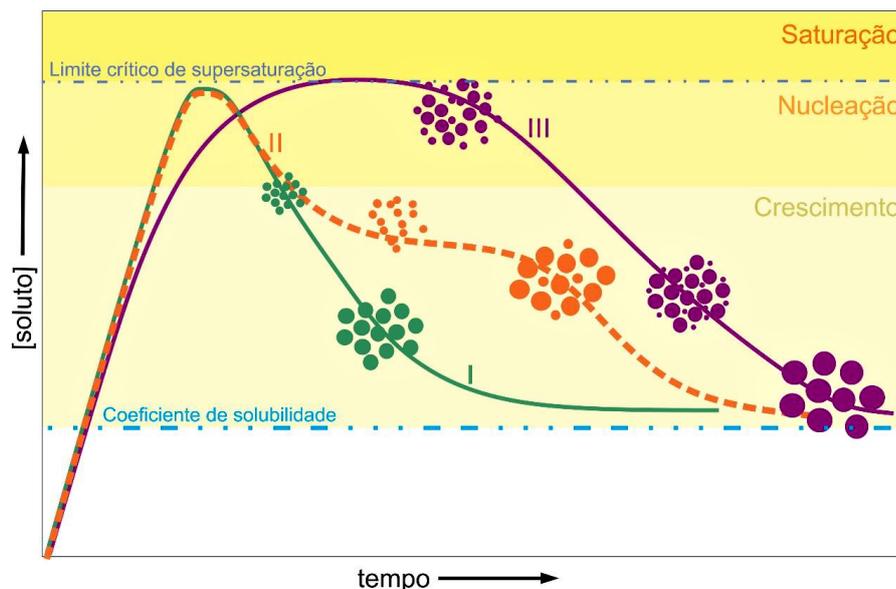
A formação de uma nanopartícula magnética ocorre, de modo simultâneo, por meio dos processos de nucleação e crescimento cristalino. Na nucleação, íons, átomos ou moléculas juntam-se e formam diversos núcleos cristalinos onde, logo depois, segue o crescimento até um tamanho final de uma partícula coloidal estável. O tamanho da partícula é resultado da predominância de um desses dois mecanismos, onde temos que se o processo de nucleação se sobressai, haverá um grande número de núcleos menores, porém, se o crescimento é predominante, têm-se partículas de tamanhos maiores [22].

No diagrama da figura 1.2, podemos observar três modelos que sugerem como ocorrem esses dois mecanismos de formação de nanopartículas. Na curva I, vemos representado o processo de precipitação segundo o modelo de LaMer e Dinegar [23], que propõe que ao aumentar a concentração das espécies precursoras acima da solubilidade de equilíbrio, as mesmas atingirão uma concentração de supersaturação mínima, dando início assim o processo de nucleação homogênea. Em seguida, a taxa de nucleação começa a diminuir devido a redução dessas espécies em solução. Por fim, uma vez formados os núcleos estáveis, a etapa seguinte é o crescimento cristalino uniforme por difusão dos solutos sobre os núcleos já existentes até os mesmos atingirem um tamanho final. Como vemos, esse modelo considera que existe uma separação temporal entre os processos de nucleação e crescimento cristalino. Contudo, essa ideia não se aplica a maioria das partículas, é possível ver frequentemente na literatura a obtenção de partículas polidispersas, o que indica que esses mecanismos acontecem simultaneamente [13, 24, 25].

Já no modelo de Ocaña, como podemos visualizar na curva II, o processo de nucleação também ocorreria de maneira rápida como no modelo de Lamer e Dinegar (curva I), levando à formação de núcleos menores que se agregariam e formariam núcleos maiores [26].

No modelo de Sugimoto (curva III), o processo de nucleação acontece de modo muito lento, produzindo núcleos polidispersos. O crescimento, então, pode ser explicado através do processo de *Ostwald ripening* (maturação de Ostwald), no qual núcleos menores se dissolvem devido ao pequeno tamanho dos seus raios e se re-precipitam na superfície de partículas maiores por meio da difusão de solutos [27].

Dentre todos os modelos citados acima, o modelo de Ocaña é o mais adequado para representar os processos de nucleação e crescimento das amostras elaboradas nessa tese. Por meio de eletromicrografias, foi observado a existência de partículas de diferentes tamanhos, sugerindo assim, que esses processos ocorrem de maneira simultânea como o modelo propõe.



**Figura 1.2** Diagrama dos processos de formação de germes cristalinos: Curva I: Nucleação isolada e crescimento por difusão (Modelo clássico de Lamer e Dinegar); Curva II: Modelo Ocaña (crescimento agregativo); Curva III: Modelo Sugimoto/Maturação de Ostwald. Fonte: [28].

### 1.1.3 Controle das variáveis experimentais de síntese

Apesar do mecanismo de formação de nanopartículas ainda não ser bem compreendido, é possível observar experimentalmente que a combinação de alguns parâmetros de síntese leva a um melhor controle do tamanho e da cristalinidade das partículas. Dentre as variáveis que influenciam nesse processo, podemos destacar algumas como:

*Concentração e natureza da base* - É bem conhecido na literatura que a elaboração de nanopartículas de ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) utilizando como bases, hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) produzem a diminuição dos diâmetros que segue a sequência  $D_{\text{NaOH}} > D_{\text{CH}_3\text{NH}_2} > D_{\text{NH}_3}$  [29]. Além disso, considerando uma única base, porém, em concentrações diferentes, foi observado que há um favorecimento ao mecanismo de crescimento cristalino naquela de maior concentração. Por outro lado, verificou-se que na base que tinha menos hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) disponíveis, os diâmetros das partículas diminuíram [25].

*Modo e velocidade de adição* - O modo de adição dos metais à base ou o mesmo protocolo porém, ao contrário, somado à velocidade do procedimento tem grande influência nos diâmetros das nanopartículas. A adição rápida da base à uma solução de metais, favorece a nucleação, levando a diâmetros menores. Em contrapartida, velocidades lentas de adição favorecem ao crescimento cristalino, o que pode estar relacionado com a lenta disponibilização das espécies necessárias para a formação das nanopartícula [29].

*Velocidade de agitação* - O aumento desse parâmetro possibilita a formação de um maior número de cristalitos em decorrência do crescimento da difusão dos solutos das soluções precursoras, favorecendo, desse modo, o processo de nucleação que leva a

formação de nanopartículas com diâmetros menores [30].

*Temperatura de reação* - Parâmetro fundamental para a obtenção de partículas cristalinas, sendo que a utilização de baixas temperaturas no processo de coprecipitação hidrotérmica pode levar a não formação de estruturas do tipo espinélio [29].

Todas essas variáveis são de extrema importância para a elaboração de partículas bem pequenas com polidispersão controlada. A próxima seção abordará de maneira mais detalhada, os parâmetros utilizados na elaboração dos fluidos magnéticos que iremos investigar nessa tese.

#### 1.1.4 Sínteses realizadas nessa tese

Para alcançarmos o nosso objetivo de produzir nanopartículas *core-shell* com proporções variadas de núcleo e casca, iremos modificar alguns parâmetros no processo de síntese como:

- A concentração da solução de ácido nítrico utilizado na etapa 2a.
- A concentração da solução de nitrato férrico e o tempo duração do tratamento de superfície na etapa 2b.

Com isso, é esperado que a alteração destas variáveis tenha influência nos processos de difusão de íons na interface da partícula, permitindo assim, a produção de nanopartículas bimagnéticas com diferentes espessuras do *shell*.

As amostras elaboradas nessa tese, são ferrofluidos magnéticos de dupla camada elétrica feitos à base de nanopartículas bimagnéticas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). A formação das partículas desses fluidos se deu por meio da adição à frio de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado na mistura de soluções aquosas contendo íons metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na proporção volumétrica de 2:1, sendo o sistema mantido sob agitação mecânica vigorosa (800 RPM) e aquecimento por 30 minutos. Neste contexto, a reação de coprecipitação hidrotérmica é dada por:



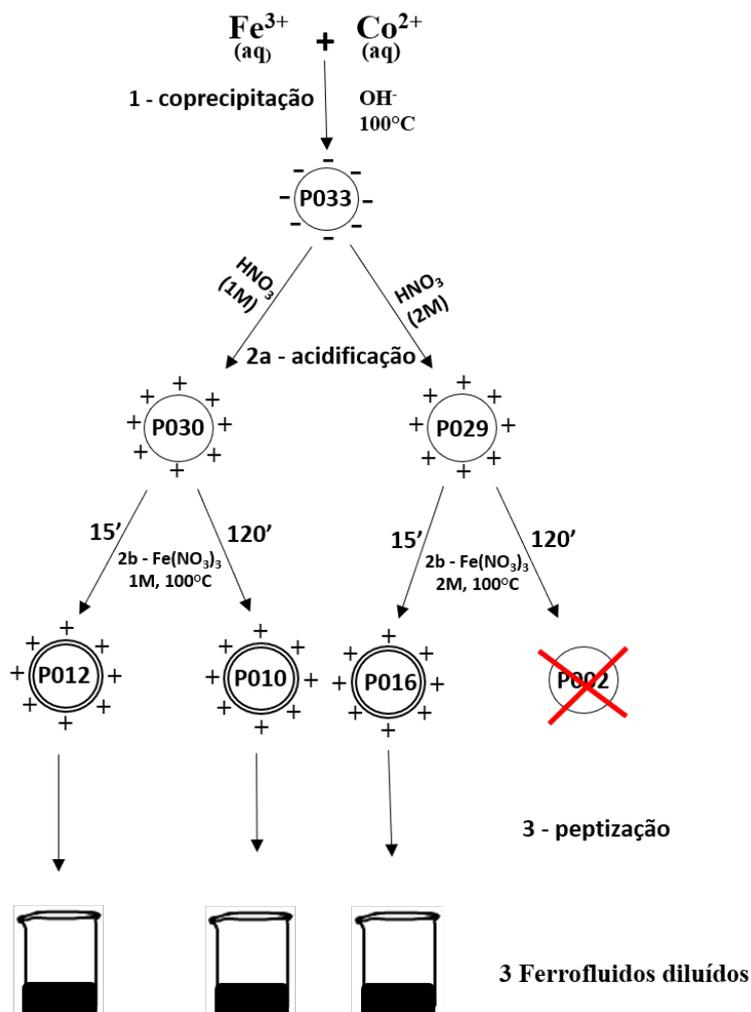
Após a síntese, o precipitado inicial (P033) foi lavado diversas vezes com água e em seguida, dividido em outros dois: P030 e P029. Após a lavagem, o precipitado P030 foi tratado com uma solução de ácido nítrico (1M) por 3h. Depois de sugado o ácido, foi adicionado nitrato férrico e as partículas foram deixadas agitando à temperatura ambiente por 5 minutos. Em seguida foram divididas em volumes iguais e chamadas de P010 e P016. Após a divisão, ambas foram tratadas à temperatura de 100 °C por 15 e 120 minutos, respectivamente (ver figura 1.3). Por fim, as partículas foram lavadas com acetona e depois para dispersá-las adicionou-se alíquotas de água.

O mesmo processo foi repetido para tratar o precipitado P029, porém, neste caso, a concentração da solução de ácido nítrico foi de 2M. Após o banho de ácido, depois de agitado

Amostra	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mol/l)	$\text{HNO}_3$ (mol/l)	Tempo de tratamento $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (minutos)
P010	1	1	120
P016	1	2	15

**Tabela 1.1** Principais parâmetros químicos variados durante a síntese.

com nitrato férrico, o precipitado foi dividido em P016 e P002 e ambos foram submetidos sucessivamente ao tratamento térmico com nitrato férrico por 15 e 120 minutos, como pode ser observado na tabela 1.1. No entanto, devido a problemas técnicos, o precipitado P002 foi descartado por não ter formado partículas com a composição química desejada para o estudo em mente. Vale ressaltar, que os valores das variáveis foram alteradas em relação as que se usam tradicionalmente. Em uma síntese padrão são empregados os seguintes valores: banho com ácido nítrico (2M) por 12h e tratamento com nitrato férrico (0,5M) por 30 minutos.



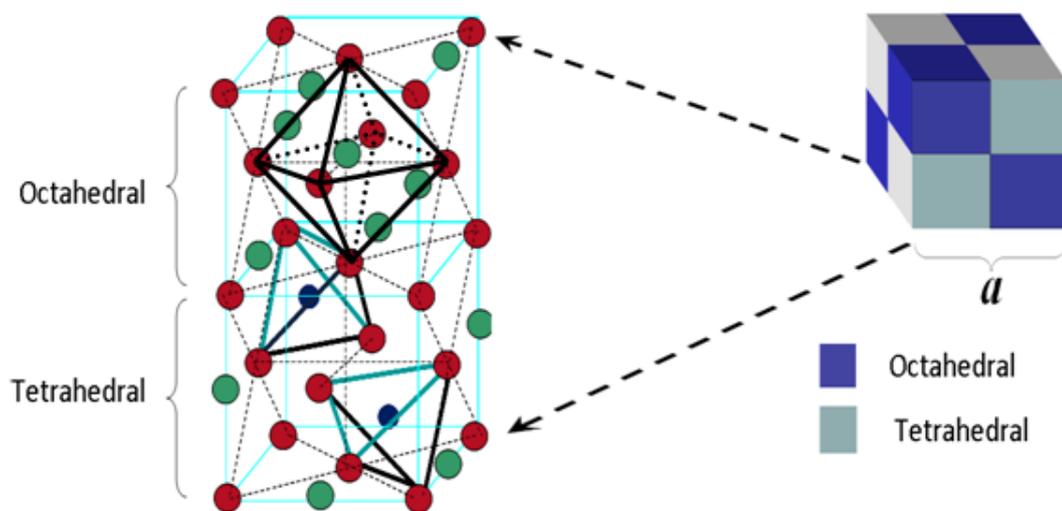
**Figura 1.3** Esquema geral da síntese dos ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto desta tese.

## 1.2 Análise estrutural e morfológica

### 1.2.1 Estudo das propriedades cristalográficas das nanopartículas

#### 1.2.1.1 Estrutura cristalina das ferritas

As nanopartículas elaboradas nesse trabalho e dispersas em meio aquoso são feitas à base de ferritas. Esses materiais possuem um arranjo cristalino similar ao do mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ), tendo como fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal divalente ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ). A célula unitária da estrutura espinélio é formada por 32 ânions de oxigênio  $O^{-2}$ , 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). No entanto, esses sítios são parcialmente preenchidos pelos íons metálicos, onde apenas 1/8 dos sítios (A) e 1/2 dos sítios [B] são ocupados [31].



**Figura 1.4** Estrutura cristalina do tipo espinélio com os interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e octaédrica (sítios B). Figura retirada da referência [32].

Dependendo de como os cátions metálicos estão distribuídos nos sítios A ou B, a estrutura espinélio pode ser classificada como normal, inversa ou mista. A ocupação catiônica nos interstícios pode ser representada pela seguinte fórmula cristalográfica:

$$[M_{(1-x)}^{2+}Fe_x^{3+}]_A [Fe_{(2-x)}^{3+}M_x^{2+}]_B O_4^{-2}, \quad (1.3)$$

onde  $x$  é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos. Desse modo, quando  $x = 0$  existem apenas cátions divalentes  $M^{2+}$  nos sítios tetraédricos, sendo o espinélio chamado de normal. Porém se  $x = 1$ , os cátions trivalentes ocupam sozinhos todos os sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos, sendo a outra metade ocupada por cátions divalentes, logo o espinélio é inverso. Caso se tenha uma ocupação intermediária  $0 < x < 1$  entre os

interstícios tetraédricos e octaédricos, têm-se um espinélio misto.

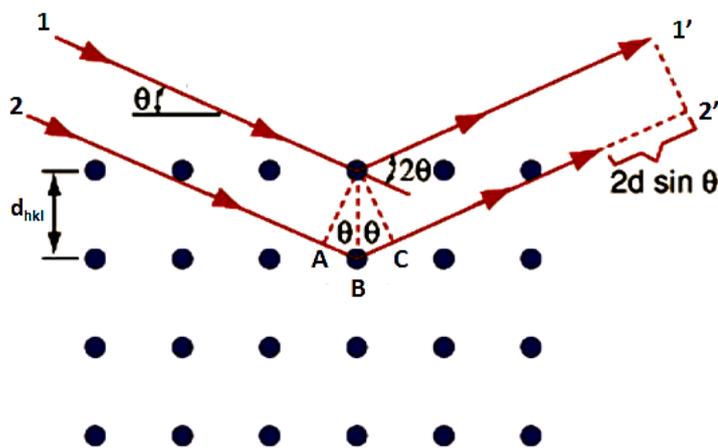
### 1.2.1.2 Caracterização por difração de raios X

Uma das principais técnicas de investigação da estrutura de materiais cristalinos, entre os quais podemos citar as nanopartículas, é a difração de raios X (DRX). Devido ao comprimento de onda  $\lambda$  desses raios serem da mesma ordem das distâncias entre os átomos, esta técnica possibilita a obtenção de informações sobre a rede cristalina como a simetria do cristal, o parâmetro de rede ( $a$ ), a distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) e etc.

O fenômeno de difração de raios X baseia-se em um padrão de interferência construtiva devido ao espalhamento de ondas ao se incidir raios X contra um cristal [33]. Para que ocorra interferência construtiva entre duas ondas difratadas e elas cheguem em fase no detector, é necessário que a diferença de caminho óptico entre elas seja o múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente [34]. Essa condição é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (1.4)$$

em que  $n$  é um número inteiro conhecido como ordem de difração,  $\theta$  é o ângulo da radiação incidente,  $\lambda$  é comprimento de onda incidente e  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos cristalinos.

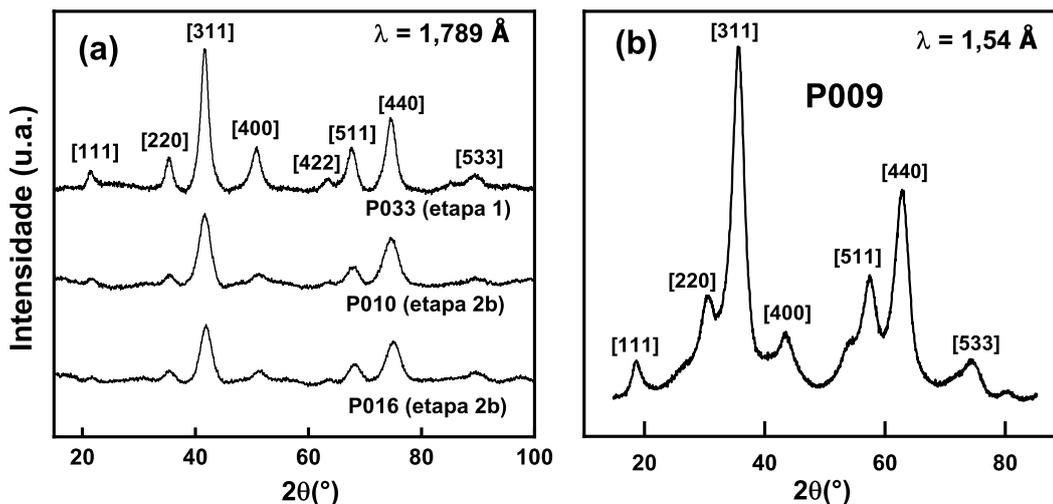


**Figura 1.5** Padrão de interferência construtiva para redes cristalinas onde a diferença de caminho óptico (percurso ABC) entre dois feixes difratados (1 e 2) é  $2d \sin \theta$ .

Para as estruturas com simetrias cúbicas, a distância interplanar relaciona-se com a orientação das famílias dos planos cristalinos  $\{hkl\}$  conhecidos como *índices de Miller*. Cada família de plano possui uma distância interplanar específica dada pela equação:

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

onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller. Por meio da indexação



**Figura 1.6** Espectros de DRX correspondentes a estrutura cristalina do tipo espinélio das amostras pó P010 e P016 (a) e P009 (b).

dos picos de intensidade em um difratograma de raios X é possível identificar o tipo de estrutura cristalina do material. Além disso, através do ajuste do pico mais intenso, pode-se calcular o tamanho médio das nanopartículas por meio da relação de Scherrer:

$$D_{\text{RX}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1.6)$$

em que  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de maior intensidade e  $k$  é uma constante adimensional que depende da forma das partículas (0,9 para partículas esféricas) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

### 1.2.1.3 Determinação dos parâmetros estruturais do nanocristal

As medidas de DRX de todas as amostras estudadas nessa tese foram realizadas em um difratômetro da PANalytical modelo Empyrean, utilizando a radiação  $K_{\alpha}$  do cobalto com comprimento de onda 1,789 Å e na faixa de ângulos de varredura de 6° - 99°(2 $\theta$ ), instalado no Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí (IFPI). Através da análise dos picos de difração dos difratogramas obtidos, foi possível calcular os valores das distâncias interplanares através da equação 1.4 associadas as famílias de planos cristalinos hkl, o que permitiu a identificação e indexação dos picos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533) por meio de comparação com a ficha cristalográfica No. 00-022-1086 do banco de dados cristalográficos ICDD (*International Centre For Diffraction Data*). O padrão dos picos indexados comprova a formação de uma estrutura cristalina do tipo espinélio. Além disso, os espectros de DRX das etapas de coprecipitação (etapa 1) e tratamento superficial (etapa 2b) permitem concluir que não houve a formação de qualquer outro produto intermediário de natureza amorfa ou cristalina, como pode ser notado na figura 1.6.

O diâmetro médio cristalino das nanopartículas foi calculado pela equação 1.6, onde  $\beta$  (largura à meia altura) foi obtida pelo ajuste do pico mais intenso [311] com uma função pseudo-Voigt. Na tabela 1.2, são apresentadas as médias dos parâmetros de malha  $\langle a \rangle$  das nanopartículas calculados através da equação 1.5 para o pico mais intenso dos espectros de DRX.

Amostra	$D_{\text{RX}}$ (nm)	$\langle a \rangle$ Å
P033	5.3	8.34
P009	3.1	8.36
P010	3.9	8.34
P016	4.0	8.29

**Tabela 1.2** Valores dos diâmetros médios ( $D_{\text{RX}}$ ) e parâmetros de rede ( $\langle a \rangle$ ) dos nanocristais adquiridos por meio de difração de raios X do pó.

É importante ressaltar que vamos comparar os resultados obtidos das amostras que investigamos nessa tese com os da amostra P009, pela mesma exibir características semelhantes com as produzimos, como a mesma composição química (ambas são ferrita de cobalto) e diâmetros aproximados já que foram elaboradas pelo mesmo método de síntese. A figura 1.6, mostra o difratograma da amostra P009 com indexação dos índices de Miller, indicando também a formação de uma estrutura cristalina do tipo espinélio. Para essa amostra os experimentos de DRX foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, com ângulos de varredura entre  $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ .

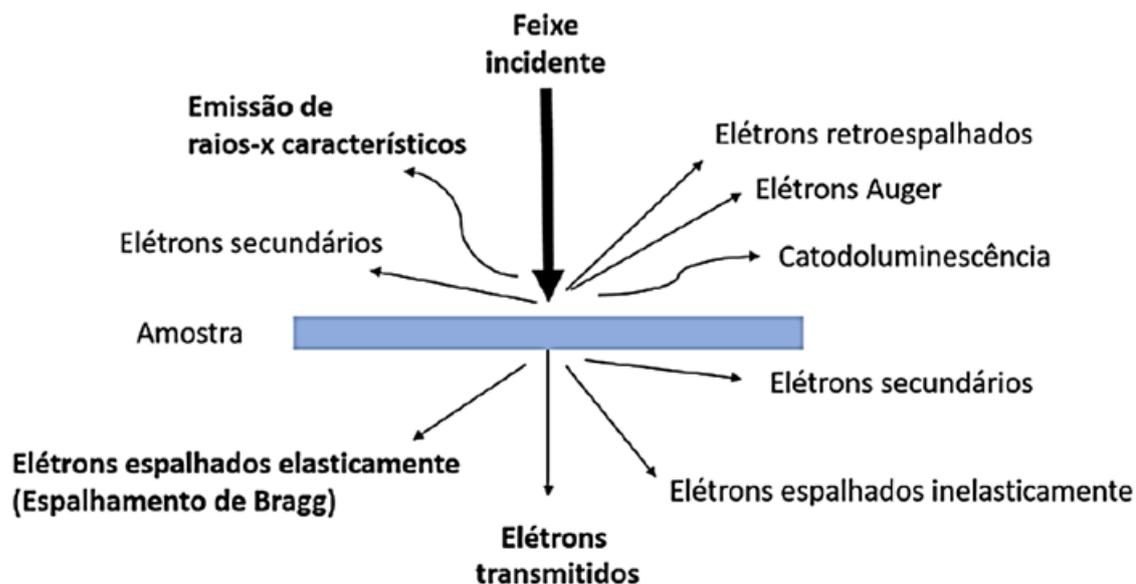
Ainda que a técnica de DRX forneça dados valiosos sobre a fase cristalográfica do material ou o diâmetro médio do cristal por meio do formalismo de Scherrer, não é possível obter por meio dela informações como distribuição de tamanhos, esfericidade e etc. Em razão disso, foi necessária a utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão com o intuito de se investigar de maneira mais direta as características morfológicas das nanopartículas.

## 1.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

### 1.2.2.1 Aspectos teóricos

Outra técnica poderosa na obtenção de informações sobre materiais na escala nanométrica é a microscopia eletrônica de transmissão (*TEM-Transmission Electron Microscopy*). Esse método de análise morfológica, permite compreender por meio de observação direta, a natureza físico-química de diversos materiais, dentre eles, as nanopartículas. Além disso, através da microscopia eletrônica de alta resolução (*HRTEM-High Transmission Electron Microscopy*) é possível observar a estrutura cristalográfica de um material na escala atômica.

O funcionamento dessa técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons acelerado de alta energia em uma amostra ultrafina (espessura inferior  $\sim 500$  nm). Na interação dos elétrons com a espécime, vários sinais são emitidos. Dentre eles, os raios X característicos fornecem informações sobre os elementos químicos presentes em diferentes regiões da amostra [35].

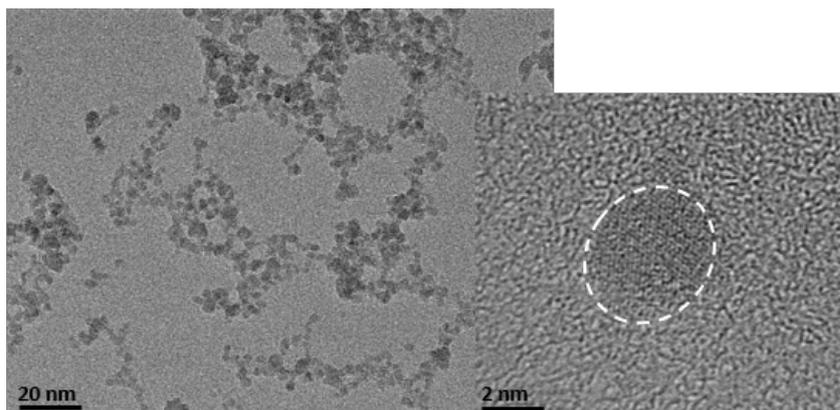


**Figura 1.7** Sinais gerados da interação de um feixe de elétrons de alta energia em uma amostra fina. Figura extraída da referência [36].

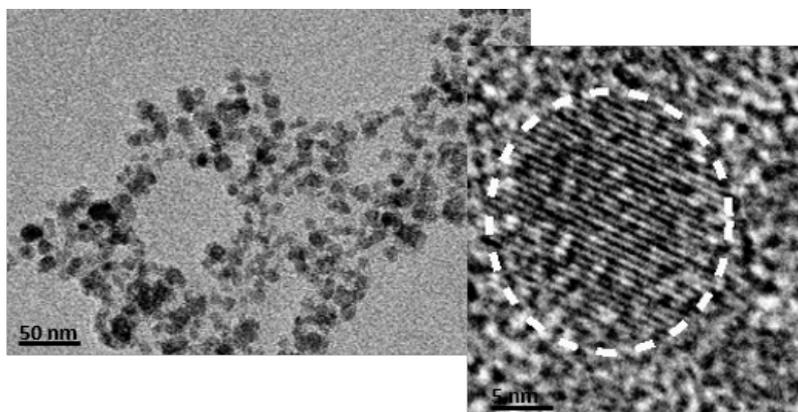
### 1.2.2.2 Distribuição de tamanhos

As micrografias utilizadas nas análises da distribuição de tamanhos das amostras desse trabalho foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de transmissão da marca Jeol modelo JEM 2100, operando em 100 keV com  $\lambda = 3.7 \times 10^{-3}$  nm, instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da Universidade Federal do Goiás.

Antes de serem levadas ao microscópio, todas as amostras foram preparadas através da deposição de uma gota diluída do fluido magnético sobre uma tela de cobre com área de aproximadamente  $3\text{mm}^2$  recoberta com carbono. Por fim, depois de todo o líquido ser evaporado, a amostra é colocada no microscópio para a obtenção das eletromicrografias.

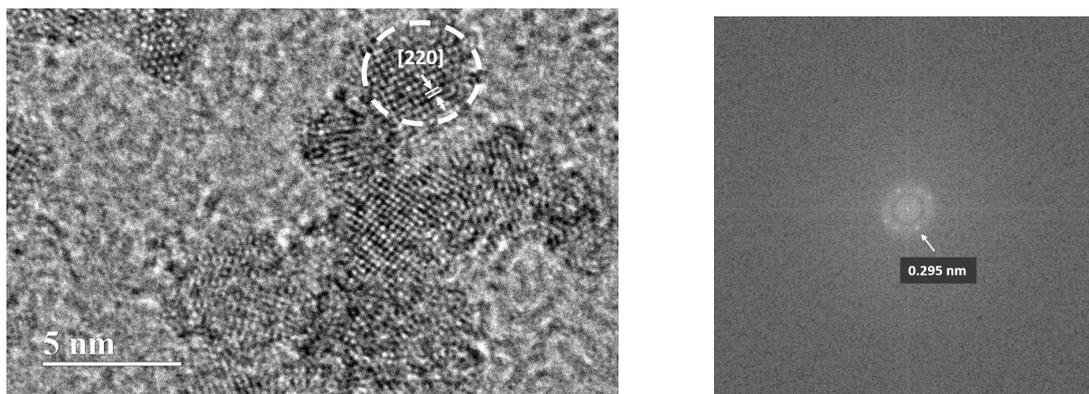


**Figura 1.8** Imagens de TEM (lado esquerdo) e HRTEM (lado direito) da amostra P009 evidenciando os planos cristalinos da nanopartícula. As linhas tracejadas delimitam a nanopartícula.



**Figura 1.9** Imagens de TEM (lado esquerdo) e HRTEM (lado direito) da amostra P010 evidenciando os planos cristalinos. As linhas tracejadas delimitam a nanopartícula.

As figuras 1.8, 1.9 e 1.10 apresentam as micrografias das amostras P009, P010 e P016, onde é possível observar nesse conjunto de amostras uma característica semelhante, no caso, partículas aproximadamente esféricas. Na figura 1.9 temos do lado esquerdo uma imagem de baixa resolução com escala da ordem de 50 nm, isso permite que tenhamos uma visualização morfológica global das partículas e também possibilita a construção de um histograma da distribuição de tamanhos mediante a contagem de um bom número de partículas. Já do lado direito, têm-se uma imagem de micrografia de alta resolução com escala da ordem de 5 nm (HRTEM). Nesse caso, conseguimos observar de modo mais nítido a esfericidade e os planos cristalinos das partículas. Para a amostra P016, temos no lado esquerdo da figura 1.10 uma imagem em alta resolução, onde é possível distinguir o plano [220] correspondente a estrutura da ferrita do tipo espinélio. No lado direito, têm-se a transformada de Fourier da imagem à esquerda.



**Figura 1.10** Imagens de HRTEM (lado esquerdo) evidenciando os planos cristalinos da amostra P016 e no lado direito sua transformada de Fourier. As linhas tracejadas delimitam a partícula.

Além disso, corroborando os resultados dos experimentos de difração de raios X (DRX), pode-se concluir que não houve a formação de quaisquer outros subprodutos ou bastonetes de natureza amorfa ou cristalina. É importante ressaltar também a esfericidade e a homogeneidade de uma grande parte das nanopartículas, comportamento muito observado em amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação hidrotérmica.

Nas imagens é possível visualizar a existência de aglomerados de partículas em algumas regiões, o que pode estar relacionado com o processo de fabricação inicial ou durante a evaporação do solvente da amostra antes de ser submetida ao microscópio.

Amostra	$D_0$ (nm)	$\sigma$
P009	3.3	0.30
P010	3.5	0.15
P016	3.5	0.15

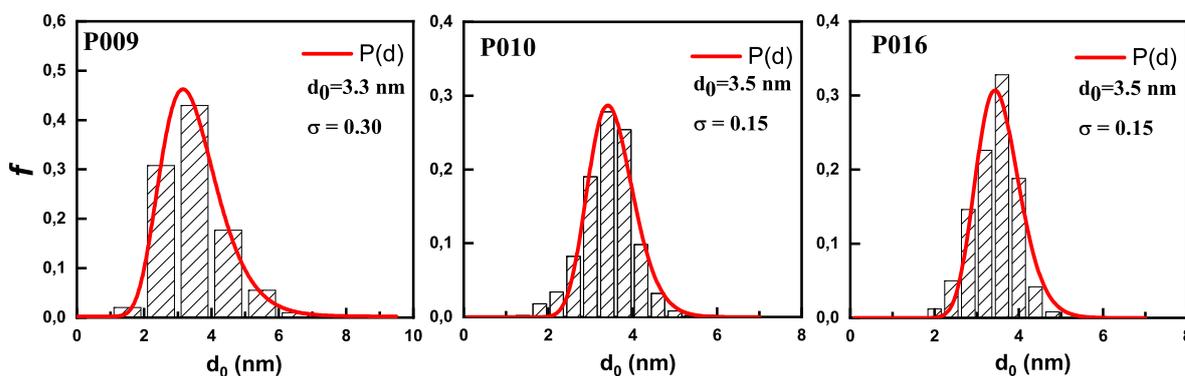
**Tabela 1.3** A tabela apresenta os resultados dos diâmetros medianos  $D_0$  e da polidispersão ( $\sigma$ ) das nanopartículas.

Além de informações sobre a forma e a cristalinidade das partículas, foi possível quantificar o diâmetro mediano  $D_0$  e a distribuição em tamanhos através de análises das imagens de microscopia. Nesse sentido, foram contabilizadas 500 nanopartículas não aglomeradas ou que se pudesse visualizar os limites dos grãos, o que resultou na construção das curvas da imagem 1.11. Notamos através dos histogramas que os diâmetros das nanopartículas se distribuem em uma pequena escala de tamanhos.

A função que ajusta de maneira mais adequada os histogramas resultantes com esse perfil de distribuição de tamanhos é a função densidade de probabilidade do tipo log-normal, dada por:

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right), \quad (1.7)$$

onde  $D_0$  (sendo  $\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$ ) é o diâmetro mediano  $\sigma$  é a polidispersão em torno de  $D_0$  e  $D$  é a variável distribuída. Os momentos dessa distribuição são expressos por  $\langle D^n \rangle = \int D^n P(D) dD = D_0^n \exp(\frac{n^2 \sigma^2}{2})$ , onde o diâmetro médio é o primeiro momento da distribuição dado por  $\langle D \rangle = D_0 \exp(\frac{\sigma^2}{2})$  e o diâmetro mais provável é representado por  $D_{mp} = D_0 \exp(-\sigma^2)$ . O ajuste dos histogramas por meio desta função fornece informações sobre o diâmetro mediano  $D_0$  e a polidispersão  $\sigma$  das nanopartículas. Notamos através dos histogramas que os diâmetros se distribuem em uma pequena escala de tamanhos e que os índices de polidispersão foram menores dos que geralmente são observados para nanopartículas sintetizadas pelo método de coprecipitação hidrotérmica [25, 36, 37].



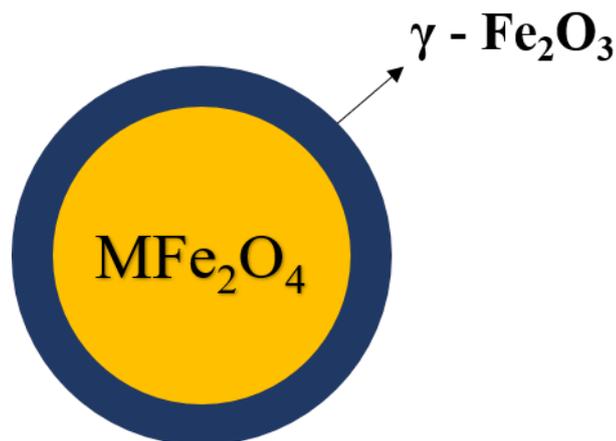
**Figura 1.11** Histogramas das amostras P009, P010, e P016 obtidos a partir da análise dos diâmetros das nanopartículas nas micrografias. As linhas em vermelho representam o ajuste da distribuição de tamanhos pela função densidade de probabilidade do tipo log-normal.

Para a amostra P009 foram contabilizadas 200 nanopartículas de diferentes micrografias e o resultado pode ser visto na figura 1.11. Através do ajuste do histograma pela função log-normal foram encontrados os valores de 3.3 nm para o diâmetro mediano e 0.3 para a polidispersão. Até aqui, foram obtidas informações de extrema relevância por meio das técnicas de DRX e TEM. Os resultados das análises estruturais e morfológicas possibilitaram o conhecimento dos diâmetros e a observação direta das nanopartículas. Porém, esses métodos de caracterização ainda não são suficientes para determinar se o objetivo de aumentar a espessura da camada superficial foi alcançado. Desse modo, foram feitas medidas de análise química, a fim de determinar de maneira qualitativa a presença dos metais desejados e de maneira quantitativa utilizando o modelo núcleo/casca, o enriquecimento em ferro da camada protetora.

### 1.2.3 Modelo núcleo/casca de composição química

Como já foi mencionado na subseção 1.1.1, a fim de eliminar quaisquer produtos indesejados que possam ter se formado durante a coprecipitação, as partículas são submetidas a um banho ácido que acaba tornando-as suscetíveis à dissolução. Devido a essa condição de instabilidade química é feito um tratamento térmico com uma solução de nitrato férrico (etapa 2b) em suas superfícies, criando assim, uma camada superficial rica

em ferro ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que é essencial para protegê-las do ataque ácido. Após esta etapa, as partículas passam a ter uma composição heterogênea. Em virtude dessa nova configuração, foi proposto um modelo de composição química que leva em consideração tanto o núcleo quanto a camada superficial da nanopartícula. Este modelo propõe que a nanopartícula é formada por um núcleo com composição igual ao de uma ferrita estequiométrica ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) e que está coberta por uma camada superficial feita de maguemita (ver figura 1.12) [16].



**Figura 1.12** Esquema Ilustrativo de uma nanopartícula *core-shell* de acordo com o modelo de composição química.

Desse modo, a fração volumétrica de partículas no fluido magnético ( $\phi_p$ ) é expressa como a soma das contribuições das frações volumétricas do núcleo e da casca, isto é:

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \quad (1.8)$$

onde  $\phi_c$  e  $\phi_s$  são as frações volumétricas do núcleo e da superfície. Essas frações são expressas em função dos metais, da seguinte maneira:

$$\phi_c = [\text{M}^{2+}]V_M^c, \quad (1.9)$$

$$\phi_{\text{casca}} = [0,5([\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{M}^{2+}])]V_M^s, \quad (1.10)$$

onde têm-se que a fração volumétrica do núcleo da nanopartícula é proporcional a quantidade de metal divalente, sendo  $V_M^c$  e  $V_M^s$  os volumes molares do núcleo e da casca superficial.

As nanopartículas sintetizadas nesse trabalho possuem um núcleo estequiométrico de ferrita de cobalto com um volume molar de 0,0435 L/mol e uma camada superficial composta de maguemita com volume molar de 0,032 L/mol.

## 1.3 Composição química de nanopartículas de ferrita bimagnéticas

### 1.3.1 Investigação por Espectroscopia de Absorção Atômica da influência do tratamento superficial na composição química de colóides magnéticos

A fim de determinar a concentração dos metais nas nanopartículas e a concentração de partículas nos fluidos magnéticos, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectroscopy*). Todas as medidas foram feitas em um espectromêtro SOLAAR modelo S4 da Thermo Scientific instalado no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Esta técnica é muito utilizada na determinação qualitativa e quantitativa de elementos metálicos em níveis de concentrações da ordem de mg/L. O experimento consiste em excitar por meio de uma fonte de radiação eletromagnética átomos gasosos livres que se encontram no estado fundamental e passam para um estado mais energético ao absorverem energia, onde em seguida sofrem relaxação e retornam ao seu estado de origem, emitindo o mesmo comprimento de onda da fonte de radiação incidente que é constituída do mesmo elemento de análise [38]. Devido a essa característica dos átomos de serem capazes de absorver radiação da mesma ordem de comprimento de onda que eles mesmos podem emitir, torna-se possível sua identificação elementar. Todo esse processo pode ser entendido da seguinte maneira: Considere M um átomo gasoso no estado neutro que ao absorver energia de uma determinada fonte sofre excitação e passa a um nível de maior energia  $M^*$  para em seguida emitir fótons ao retornar ao seu estado de energia inicial. Desse modo, os processos de absorção e emissão de radiação podem ser representados sucessivamente pelas seguintes equações:



A tabela 1.4 mostra os resultados das dosagens químicas dos fluidos magnéticos para as diferentes etapas. A fração molar em metal divalente  $\chi_M$  foi calculada por meio da expressão  $\chi_M = [M^{2+}]/[M^{2+}] + [Fe^{3+}]$ . Como esperado, é possível observar que após a coprecipitação hidrotérmica (etapa 1) foram obtidas nanopartículas de ferrita de cobalto com um núcleo estequiométrico ( $\chi_M = 0.33$ ). No caso das amostras que foram submetidas ao tratamento superficial (etapa 2b) com variados tempos de tratamento, houve uma redução significativa no valor de  $\chi_M$ , indicando assim que ocorreu um enriquecimento de ferro na superfície das partículas.

Por meio do modelo núcleo/superfície foram extraídas mediante a utilização das

Amostra	$\chi_M$	$\phi_c/\phi_p$ (%)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$e$ (nm)
P033	0.33	-	-	-
P009	0.09	26	74	0.5
P010	0.10	28	72	0.7
P016	0.16	44	56	0.5

**Tabela 1.4** A tabela traz os resultados das análises químicas, onde as colunas representam, consecutivamente: a fração molar de metal divalente  $\chi_M$ , as frações volumétricas do núcleo ( $\phi_c/\phi_p$ ) e da casca ( $\phi_s/\phi_p$ ) e  $e$  é a espessura da casca superficial.

equações 1.9 e 1.10, as frações volumétricas do núcleo ( $\phi_c$ ) e da superfície ( $\phi_s$ ). Os resultados dessas análises estão reunidos na tabela 1.4 e mostram uma variação de cerca de 16 % de  $\phi_s/\phi_p$  entre as amostras P010 e P016. A diferença entre a espessura do *shell* entre essas duas amostras foi pequena, porém, devido ao confinamento espacial, os efeitos de superfície são potencializados e se tornam mais significativos. Esse resultado é essencial para que possamos investigar as propriedades de acoplamento de troca nessas partículas.

## 1.4 Condensação das principais características estruturais, químicas e morfológicas das amostras

---

Com o interesse de tornar mais prático o acesso aos principais resultados deste capítulo, foi construída uma tabela que é apresentada abaixo e se encontra organizada da seguinte maneira:

Amostra	$\chi_M$	$\phi_c/\phi_p$ (%)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$e$ (nm)	$D_{RX}$ (nm)	$\langle a \rangle$ (nm)	$D_0$ (nm)	$\sigma$
P033	0.33	-	-	-	5.6	8.34	-	-
P009	0.09	26	74	0.5	3.1	8.36	3.3	0.30
P010	0.10	28	72	0.7	4.1	8.34	3.5	0.15
P016	0.16	44	56	0.5	4.0	8.29	3.5	0.15

**Tabela 1.5** Resultados das análises química, estrutural e morfológica. As colunas representam respectivamente: Nome da amostra, fração volumétrica de metal divalente ( $\chi_M$ ), frações volumétricas do núcleo ( $\phi_c/\phi_p$ ) e da superfície ( $\phi_s/\phi_p$ ), espessura da camada de maguemita ( $e$ ), diâmetro médio cristalino ( $D_{RX}$ ) obtido pela equação de Scherrer, parâmetro de rede  $\langle a \rangle$ , diâmetro mediano ( $D_0$ ) e a polidispersão ( $\sigma$ ).

## Magnetismo de nanopartículas bimagnéticas de ferrita

---

A redução de materiais à nanoescala tem sido objeto de grande interesse e investigação tanto por parte comunidade científica como também das indústrias tecnológicas e biomédicas. O aumento da razão superfície/volume de nanopartículas tem como consequência o surgimento de propriedades magnéticas diferentes do que se observa nos materiais *bulk*. Ao ingressarmos na escala dos nanômetros, os materiais passam a exibir fenômenos únicos, que se manifestam de modo individual (efeitos de tamanho-finito ou de superfície) ou coletivo (oriundos das interações interpartículas). Isso tudo permite vislumbrar inovações tecnológicas, dentre os quais podemos destacar: entrega de drogas (drug delivery), mídias de gravação magnética, hipertermia, remoção de poluentes, catálise de reações químicas para geração de energia de forma limpa e renovável e recuperação de energia fatal por termoelectricidade, etc.

Nesse sentido, a vantagem de se trabalhar com estruturas multicomponentes são as possibilidades de melhorar as propriedades das partículas monofásicas modulando por exemplo magnetização e anisotropia. Um tipo de partícula que tem gerado grande interesse devido à capacidade de serem bimagnéticas são as nanopartículas *core-shell*. O fato de poderem exibir tanto um núcleo como uma casca magnética cria novos fenômenos magnéticos, como a interação de troca interfacial (acoplamento *exchange*). Desse modo, este capítulo é dedicado a compreensão da origem do magnetismo em nanopartículas magnéticas e o quanto que o confinamento em nanoescala, além da composição química e estrutura cristalina tem impacto em suas propriedades magnéticas.

### 2.1 Propriedades magnéticas das ferritas do tipo espinélio

---

#### 2.1.1 Interações de troca e supertroca

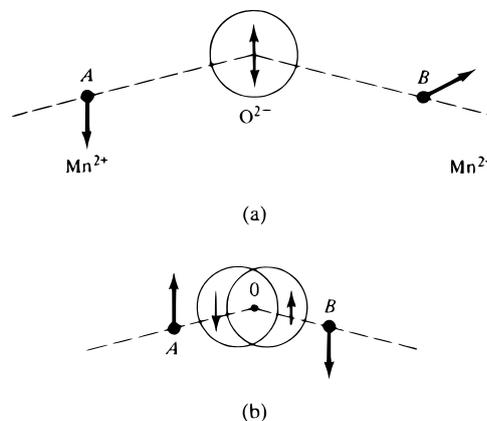
As propriedades magnéticas que observamos em materiais magnéticos encontram explicação nas interações magnéticas que acontecem na escala atômica. Nessa caso, *spins* eletrônicos de íons magnéticos vizinhos interagem, de modo a assumirem uma ordem magnética condicionada à magnitude desta interação. Nesse caso, o magnetismo é advindo de comportamento cooperativo entre os momentos magnéticos, sendo assim, a aplicação de um campo externo apenas maximiza uma ordem já existente. Tal comportamento pode

ser observado nos sólidos ou óxidos metálicos, onde a interação de troca entre os *spins* desemparelhados de átomos vizinhos causa o ordenamento ferromagnético (*spins* paralelos) ou antiferromagnético (*spins* antiparalelos). Essa interação pode ser compreendida através do princípio de exclusão de Pauli, que diz que dois férmions não podem existir em um mesmo estado quântico. Dependendo das direções relativas dos *spins* desses elétrons (paralelos ou antiparalelos), a interação de troca pode ocasionar em um aumento ou uma diminuição na energia eletrostática do sistema. A compreensão desse efeito é a base para que se possa entender o ordenamento magnético nos materiais. Esse acoplamento, mais comumente conhecido como interação de troca (ou *exchange*) foi descrito por Werner Heisenberg através da energia de interação de troca entre dois íons vizinhos  $i$  e  $j$ , com *spins*  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$  que pode ser escrita como [39]:

$$E_{ex} = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

onde  $J_{ij}$  é chamado de integral ou parâmetro de troca.

Os ordenamentos magnéticos originados dependem do valor do parâmetro de troca. Assim, temos que quando  $J_{ij} > 0$ , o estado de menor energia corresponde aos dois *spins* paralelos (ordenamento ferromagnético). No entanto, se  $J_{ij} < 0$  o estado de menor energia tem os *spins* antiparalelos (ordenamento antiferromagnético). No caso das ferritas do tipo espinélio, o comportamento ferrimagnético (momentos magnéticos antiparalelos) dos cátions metálicos pode ser explicado por meio do mecanismo de supertroca (ou *superexchange*), descoberto em 1934 por Kramers [40]. A figura 2.1 ilustra a interação de *superexchange* entre íons de manganês (Mn). Apesar de existirem ânions não magnéticos de oxigênio ( $O^{2-}$ ) entre os cátions metálicos, os seus elétrons ainda são capazes de interagir entre si e desse modo orientar os momentos magnéticos gerando assim um ordenamento magnético.

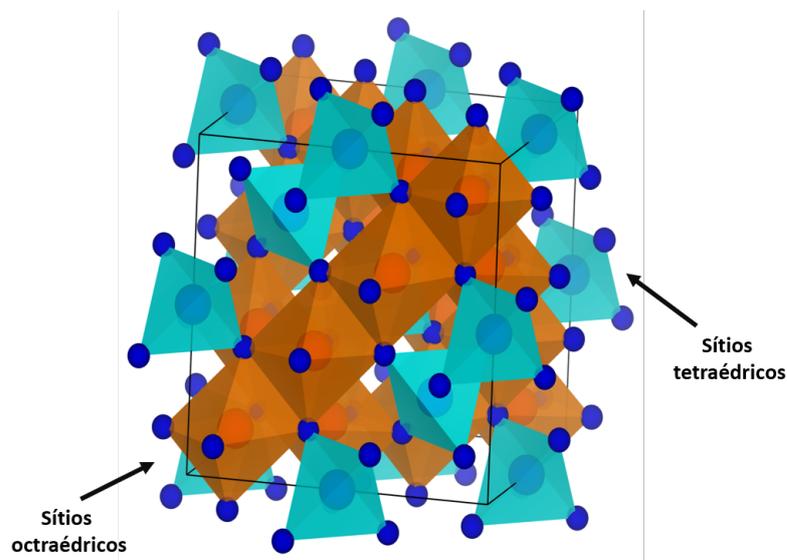


**Figura 2.1** Ilustração esquemática da interação de *superexchange*. A figura (a) exibe íons de manganês não adjacentes (distantes um do outro) separados por um íon de oxigênio. (b) Acoplamento de troca indireto entre os íons de Mn mediado pelo íon oxigênio. Figura retirada da referência [41].

Desse modo, a interação de supertroca somada a distribuição catiônica nas sub-redes é o que dá origem ao magnetismo nas ferritas em ausência de campo magnético externo, como veremos na próxima seção.

### 2.1.2 Magnetização espontânea

O fenômeno de magnetização espontânea, que é o alinhamento dos momentos magnéticos atômicos na ausência de campo externo é resultado da interação de supertroca. Desse modo, a magnetização da partícula tem dependência direta com a estrutura e as relações de interação de troca na rede. Em estruturas do tipo espinélio que possuem duas sub-redes com os sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B], a interação de *superexchange* acontece de modo muito mais complexo, onde podem ser observadas três tipos de interações:  $J_{AA}(A-O-A)$ ,  $J_{BB}(B-O-B)$  e  $J_{AB}(A-O-B)$ . Na ligação A-O-A, os cátions que ocupam os sítios tetraédricos (A) não compartilham um oxigênio com sítios tetraédricos vizinhos (ver figura 2.2), sendo assim essa interação não é tão importante por ser dez vezes mais fraca que a interação A-O-B [42]. Por outro lado, os sítios octaédricos [B] dividem dois oxigênios com os seus sítios vizinhos. E por fim, têm-se a ligação A-O-B onde a interação de *superexchange* é bem forte em virtude do compartilhamento de um oxigênio entre as duas sub-redes, de modo que todos os momentos magnéticos são paralelos entre si nos sítios (A) e antiparalelos aos dos sítios [B] [41]. No caso de um sistema em que a interação de troca entre as sub-redes (A) e [B] é negativa ( $J_{ij} < 0$ ) surge um ordenamento antiferromagnético não compensado (ferrimagnetismo), que é o caso das ferritas que estudamos aqui. A intensidade dessas interações depende da distância entre os íons metálicos e o oxigênio. Então, quanto mais perto do ângulo de  $180^\circ$  mais intensas serão as interações de troca.



**Figura 2.2** Figura esquemática da estrutura espinélio com os seus sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B]. Imagem produzida com o software VESTA 3.

Em estruturas do tipo espinélio inverso, como é o caso de alguns óxidos (Co, Ni e Cu) com configuração eletrônica  $d^7$ ,  $d^8$  e  $d^9$ , a contribuição dos cátions de ferro que estão nos sítios [B] cancelam a contribuição dos cátions de ferro dos sítios (A), sendo assim, o momento magnético global é consequência única dos cátions divalentes localizados nos sítios [B]. Já no caso da ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ), o momento magnético global é igual a zero, uma vez que seus cátions divalentes possuem uma configuração eletrônica  $d^{10}$ , o que produz um espinélio do tipo normal, com todos os íons de  $Zn^{2+}$  ocupando os sítios tetraédricos (A). No caso da ferrita de manganês ( $d^5$ ), observa-se a existência de espinélios mistos ( $x=0.2$ ) bem próximo do espinélio normal. Na tabela 2.1, podemos ver os momentos magnéticos de alguns tipos de ferritas.

Íons		Número 3d de elétrons	Momento magnético de Spin em $\mu_B$
$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$	5	5
	$Fe^{2+}$	6	4
	$Co^{2+}$	7	3
	$Ni^{2+}$	8	2
	$Cu^{2+}$	9	1
	$Zn^{2+}$	10	0

**Tabela 2.1** Momento magnético de *spin* dos cátions metálicos e número de elétrons d de algumas ferritas comumente estudadas na literatura. Dados adaptados da referência [41].

Conhecendo o momento magnético de cada íon, a distribuição dos íons entre os sítios (A) e [B] é possível calcular a magnetização de saturação ( $M_s$ ) da ferrita à temperatura 0 K por meio da equação:

$$M_s = \frac{N \cdot d}{M_M} \left[ \sum_B n_{\mu_B, B} - \sum_A n_{\mu_B, A} \right] \mu_B = \frac{N \cdot d}{M_M} \mu_{efet}, \quad (2.2)$$

onde  $M_M$  é a massa molar da ferrita,  $d$  é a densidade,  $N$  é o número de Avogadro e  $n_{\mu_B, i}$  é o número de magnétons de Bohr nos sítios  $i$  (A ou B) da malha elementar.

Através da equação acima, vemos o quão importante é a distribuição dos cátions nas sub-redes para a magnetização em ferritas do tipo espinélio. Um exemplo disso é a ferrita de zinco, que em sua forma *bulk* possui todos os íons de  $Zn^{2+}$ , diamagnéticos, nos sítios A, o que faz com a interação A-O-B se anule, gerando assim uma magnetização de saturação igual a zero. Por outro lado, estudos em nanopartículas de ferrita de zinco mostram que pode ocorrer uma redistribuição catiônica levando à uma magnetização de saturação não-nula devido à migração dos íons  $Zn^{2+}$  para os sítios B e de  $Fe^{3+}$  para os sítios A [16]. A tabela 2.2 exibe algumas características de ferritas *bulks* bem conhecidas.

Apesar de observarmos o fenômeno de magnetização espontânea em materiais ferro ou ferrimagnéticos, os mesmos também podem existir em um estado desmagnetizado. Isso

Ferrita	$a$ (nm) <sup>†</sup>	$j$	$d$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>†</sup>	$\mu_{\text{efet}}$ ( $\mu_B$ /molécula) <sup>♣</sup>	$M_s(0)$ (kA/m)	$K$ (x10 <sup>4</sup> J/m <sup>3</sup> ) <sup>♣</sup>
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,851	0,2	4,96	4,6	552	0,3
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,839	1	5,27	3,7	464	20
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,833	1	5,37	2,3	294	0,62
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,844	0	5,32	0	-	-

<sup>†</sup> Dados extraídos das tabelas do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

<sup>♣</sup> Dados extraídos da referência [41].

**Tabela 2.2** A tabela apresenta algumas propriedades de ferritas maciças típicas. As colunas representam, respectivamente, o parâmetro de rede ( $a$ ), o grau de inversão ( $j$ ), a densidade ( $d$ ), o momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{efet}}$ ), a magnetização em 0 K ( $M_s(0)$ ) e a constante de anisotropia magnetocristalina ( $K$ ).

foi explicado por Pierre Weiss, que estabeleceu que dentro desses materiais uma vez que se encontram abaixo da temperatura de Curie existem regiões denominadas domínios magnéticos. Em cada região, os momentos magnéticos se orientam em uma mesma direção. Porém apesar dos momentos estarem magnetizados em uma mesma direção, os domínios no material estão dispostos aleatoriamente e a soma vetorial das magnetizações de cada um pode levar a uma resultante nula da magnetização.

Como vimos, o ordenamento magnético nas ferritas é uma consequência da interação de troca entre os *spins* dos átomos na sua estrutura cristalina, o que resulta no efeito de magnetização espontânea. Todavia, todas essas ponderações nada informam sobre as direções preferenciais do vetor magnetização devido a estrutura do material. Um fator que é responsável pela preferência da magnetização espontânea por direções privilegiadas como veremos a seguir é a anisotropia magnética.

### 2.1.3 Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia magnética pode ser definida como uma propriedade que permite que a magnetização tenha preferência por uma determinada direção. Tais direções são geralmente conhecidas como direções de fácil magnetização [43]. Um material que exibe tal característica é dito anisotrópico. Nesse caso, as propriedades magnéticas dependem das direções em que elas serão medidas [44]. Materiais com alta anisotropia são muito vantajosos em tecnologias como mídia de gravação e ímãs permanentes, pois fazem com que o momento permaneça fixo em uma direção desejada. Existem vários tipos de anisotropia, dentre as mais importantes podemos destacar: a anisotropia magnetocristalina, de forma e de superfície.

A anisotropia magnetocristalina está relacionada com a predileção que a magnetização espontânea tem de se orientar em certas direções cristalográficas energeticamente favoráveis. Portanto, esse tipo de anisotropia reflete a simetria da rede cristalina. Devido ao campo cristalino, existe uma anisotropia do momento angular orbital [33]. A anisotropia

magnetocristalina pode ser explicada então pelo acoplamento dos momentos angulares orbitais e momentos angulares de *spin* do elétron, conhecido comumente como interação *spin*-órbita. Para as ferritas do tipo espinélio, que possuem um arranjo de empacotamento compacto com estrutura cúbica de face centrada, a direção de fácil magnetização é a [111], com exceção da ferrita de cobalto. No caso dessa última, a direção de fácil magnetização é a [100] [41]. A ferrita de cobalto também apresenta uma constante de anisotropia de  $2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  aproximadamente duas ordens de grandeza maior que o valor correspondente das outras ferritas.

A redução de materiais à nanoescala maximiza a anisotropia magnética. Ao compararmos os valores de ferritas ultrapequenas com valores de ferritas *bulk* ( $K_{\text{Co}}^{\text{bulk}} = 2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ) [41] para nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , por exemplo, vemos uma diferença de até 12 vezes mais (ver Cap 4, tabela 3.2). No caso da ferrita de manganês essa diferença pode ser de 20 vezes ao se comparar valores das constantes de anisotropia de nanoferritas com diâmetros de 7,4 nm  $K_{\text{Mn}} = 5,6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  [45] com materiais massivos ( $K_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} = 3 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ ). Podemos observar que a ferrita de cobalto é muito mais anisotrópica que a ferrita de manganês, uma que vez esta última tem um acoplamento *spin*-órbita muito fraco, criando assim uma barreira de energia de anisotropia pequena [45].

As simetrias mais comuns de anisotropia magnetocristalina são a uniaxial e a cúbica [43]. A anisotropia uniaxial está relacionada com a preferência do vetor magnetização por uma única direção, como pode ser observado em materiais como o cobalto que possui uma rede cristalina hexagonal. Já em cristais com simetria cúbica, a magnetização acontece de forma homogênea em 3 direções preferenciais como pode ser visto em cristais de ferro e níquel. Do ponto de vista energético, a direção de fácil magnetização da ferrita corresponde ao mínimo da energia de anisotropia magnética. Para um sistema com apenas um eixo preferencial, a densidade de energia de anisotropia pode ser expressa como:

$$\epsilon = K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + \dots, \quad (2.3)$$

onde  $K_0, K_1, K_2, \dots$  são as constantes de anisotropia do material e  $\theta$  o ângulo entre a magnetização e o eixo de fácil magnetização.

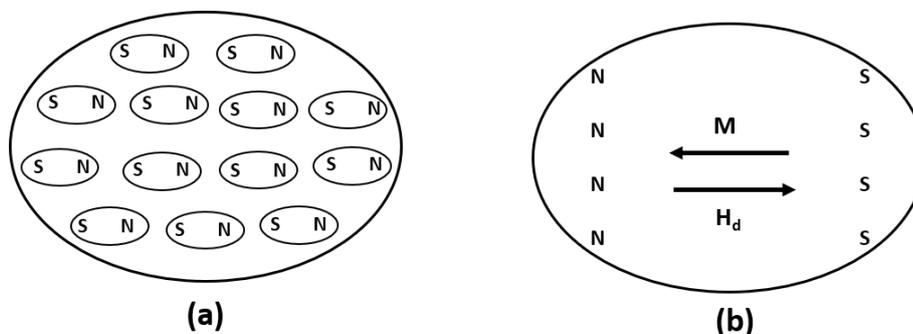
Bem, até aqui falamos da anisotropia oriunda da simetria da rede cristalina. No entanto, à medida que materiais são confinados à nanoescala, eles começam a exibir outros tipos de anisotropias como veremos na próxima seção.

## 2.2 Aspectos teóricos do magnetismo em nanopartículas magnéticas

Nanopartículas ferro/ferrimagnéticas tendem a serem monodomínios abaixo de um diâmetro crítico e assim tem sua magnetização em uma única direção. Apresentamos aqui os cálculos teóricos da magnetização e da coercividade de partículas uniaxiais monodomínios.

### 2.2.1 Anisotropia magnética em nanopartículas

Os efeitos de tamanho finito e de superfície governam o comportamento magnético em sistemas de partículas finas [46]. A competição entre esses dois efeitos pode levar a interpretações errôneas sobre a natureza de fenômenos magnéticos.



**Figura 2.3** Ilustração da origem do campo desmagnetizante em um esferoide, onde em (a) temos seus momentos magnéticos intrínsecos sendo representados por pequenos ímãs, nesse caso, cada pólo é compensado por outro oposto. Na figura (b) têm-se as extremidades do material com seus pólos não compensados, o que gera cargas magnéticas que criam o campo desmagnetizante. As setas indicam o sentido da magnetização e do campo desmagnetizante ( $H_d$ ).

Considera-se inicialmente os efeitos de tamanho finito são aqueles que são oriundos do confinamento geométrico de um número pequeno de malhas elementares. A delimitação do tamanho a volumes muito pequenos afeta fortemente o comportamento magnético da amostra, fazendo que apareça por exemplo, anisotropias relacionadas com a forma da partícula. Esse comportamento pode ser observado em partículas elipsoidais, uma vez que estas não possuem uma forma esférica. Nesse caso, quando um elipsóide de tamanho finito é magnetizado por um campo magnético externo, os dipolos não compensados na superfície geram um campo desmagnetizante ( $H_d$ ) interno que possui sentido contrário a magnetização, como pode ser visto na figura 2.3. Assim sendo, a magnetização assumirá uma orientação não uniforme com preferência por eixos mais longos, a fim de minimizar a energia magnetostática advinda da interação da magnetização com o campo desmagnetizante. Desse modo, a anisotropia de forma pode ser uniaxial. A intensidade do campo desmagnetizante é proporcional a densidade de polos magnéticos livres e a magnetização, como vemos através da relação:

$$\mathbf{H}_d = -\mathbf{N}_d \mathbf{M}, \quad (2.4)$$

onde  $\mathbf{N}_d$  é o tensor de desmagnetização que depende da forma do material.  $\mathbf{N}$  se aproxima de zero para uma amostra alongada magnetizada ao longo de seu eixo longo. A interação da magnetização com o campo desmagnetizante de um elipsóide com volume  $V$  gera a energia magnetostática que pode ser escrita como:

$$E_d = \frac{1}{2} V \mu_0 \mathbf{N}_d \mathbf{M}^2 \quad (2.5)$$

Além disso, a redução do tamanho também origina efeitos de superfície advindos da quebra de simetria da rede na interface. Em consequência da redução do número de coordenação dos átomos da superfície e com isso da descontinuidade das interações de troca produzem fenômenos como frustração e desordem de *spins* no limite da nanopartícula [47, 48]. A combinação desses fatores pode levar os momentos magnéticos atômicos a terem preferência por determinadas direções. Os efeitos de superfície dominam as propriedades magnéticas de partículas pequenas, uma vez que se aumenta fortemente a proporção de átomos e *spins* superficiais.

Como consequência dos efeitos de tamanho finito e superfície, a magnetização na partícula não é uniforme, visto que se tem núcleo ordenado e uma superfície desordenada. Desse modo, a energia de anisotropia magnética da partícula pode ser escrita como a soma as contribuições da superfície e do volume, por meio da expressão [49, 50, 51]:

$$E_a = E_a^{\text{volume}} + E_a^{\text{superfície}} = K_{\text{eff}} V = K_v V + K_s S, \quad (2.6)$$

onde  $S$  é a área da superfície e  $V$  o volume da partícula. Reescrevendo  $V$  e  $S$  em função do diâmetro, obtém-se a constante de anisotropia magnética efetiva  $K_{\text{eff}}$  [42]:

$$K_{\text{eff}} = K_v + \frac{6}{d} K_s \quad (2.7)$$

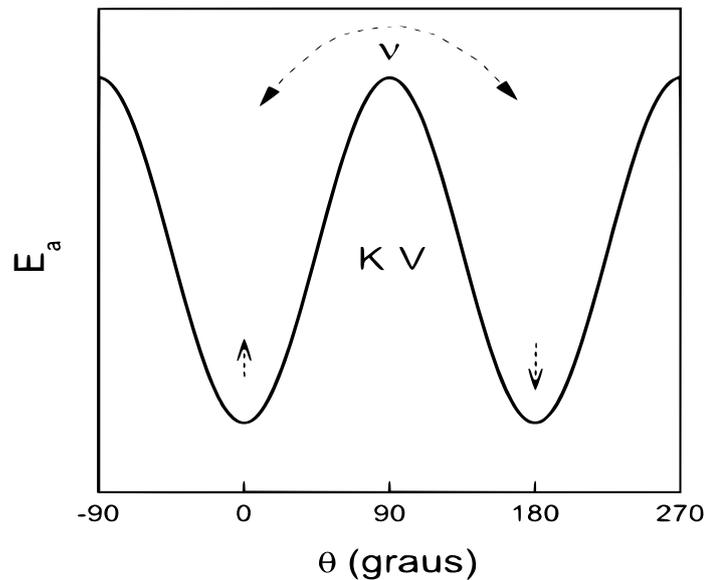
onde  $K_v$  e  $K_s$  são as constantes de anisotropia de volume e superfície da partícula.

### 2.2.2 Histerese magnética e o modelo de Stoner e Wohlfart

Partículas monodomínios apresentam como mecanismo de magnetização a rotação do momento magnético ( $\mu$ ). No caso em que a anisotropia é do tipo uniaxial e há a ausência de campo externo, a partícula possui dois mínimos de energia ( $0^\circ$  e  $180^\circ$ ). Para que o momento da partícula rotacione e possa ir de mínimo ao outro é necessário que seja vencida uma barreira de energia ( $E_a = KV$ ). A figura 2.4 ilustra o perfil energético de uma nanopartícula nas duas configurações de mínima energia.

No entanto ao se aplicar um campo magnético externo, observa-se a modificação

dessa barreira e o surgimento de outras configurações energéticas que podem ser compreendidas pelo modelo proposto por Stoner e Wohlfart em 1948 [52]. Tal modelo é amplamente utilizado para explicar o comportamento magnético de partículas monodômios com anisotropia uniaxial e não-interagentes quando submetidas a um campo magnético externo.



**Figura 2.4** Barreira de anisotropia magnética que separa os dois mínimos de energia para uma partícula monodômio. Figura retirada da referência [53].

Nessa teoria, considera-se elipsoide prolato com anisotropia uniaxial que possui um semi-eixo maior ( $c$ ) e dois semi-eixos menores e iguais ( $a$  e  $b$ ). É válido ressaltar que as previsões do modelo são as mesmas para qualquer tipo de anisotropia uniaxial, e o eixo  $c$  corresponde ao eixo de fácil magnetização (ver figura 2.5). Nesse contexto, a energia de anisotropia da partícula calculada até a segunda ordem pode ser expressa como:

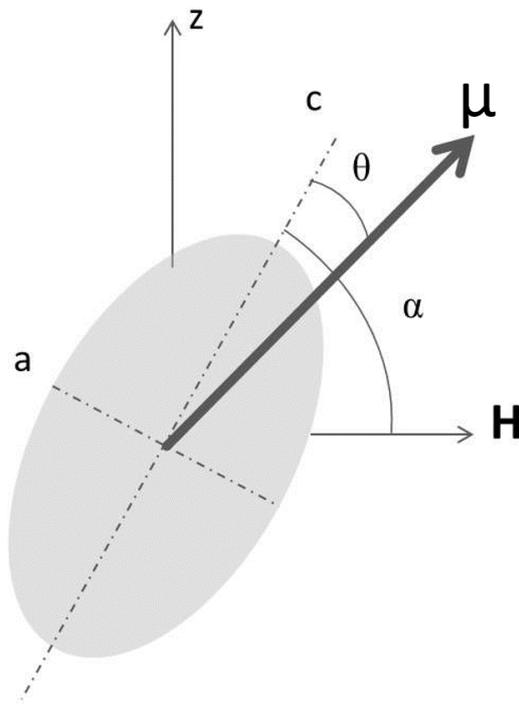
$$E_A = KV \sin^2(\theta), \quad (2.8)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o semi-eixo  $c$  e o momento magnético ( $\mu$ ).

Quando um campo magnético externo  $H$  é aplicado a uma partícula, há uma contribuição adicional da energia Zeeman à energia total do sistema, que tem a seguinte forma:

$$E_z = -\mu_0 \mu H \cos(\alpha - \theta), \quad (2.9)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo entre a eixo de fácil magnetização e o campo aplicado  $H$ .



**Figura 2.5** Ilustração de um esferoide prolato na presença de um campo externo  $H$ . Figura retirada da referência [53].

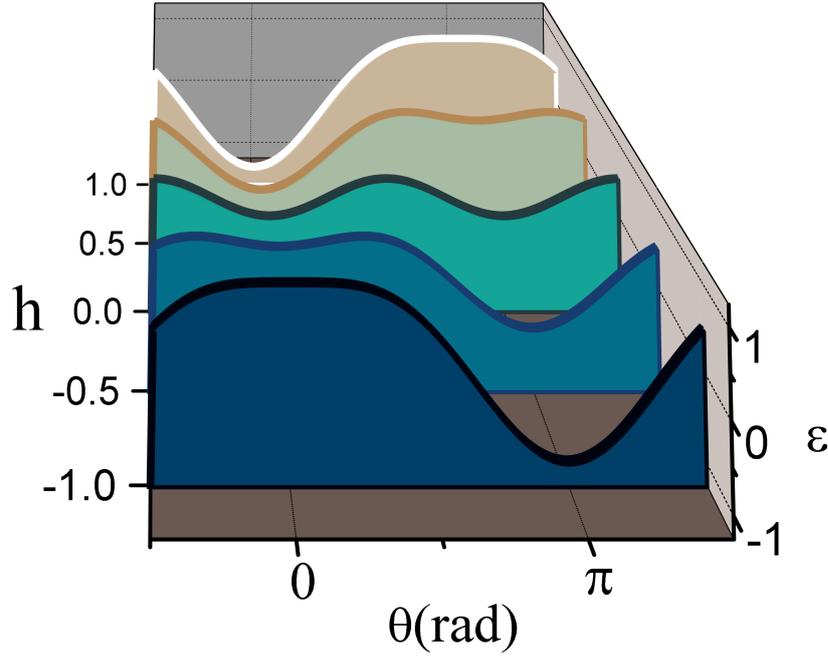
O momento está sujeito ao alinhamento desses dois torques, o que pode ser verificado analisando a energia total, que é a soma da energia de anisotropia  $E_A$  com a energia de Zeeman  $E_z$ :

$$E = E_A + E_z = KV \sin^2(\theta) - \mu_0 \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (2.10)$$

Na posição de equilíbrio, a magnetização aponta em uma direção a qual a energia é mínima em função de um ângulo  $\theta$ . Essa posição pode ser obtida por meio da derivada da energia total em relação a  $\theta$ ,

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 2K \sin(\theta) \cos \theta - M_s H \sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (2.11)$$

Por meio da equação acima, vemos que quando  $H = 0$ , a energia de Zeeman é zero e o momento magnético tende a se alinhar na direção de fácil magnetização. No entanto, quando o campo externo é muito forte, a energia Zeeman prevalecerá e vetor magnetização se alinhará na direção de  $H$ . Em campos intermediários, o perfil energético é modificado e os mínimos energéticos mudam tanto de posição como de altura (ver figura 2.6).



**Figura 2.6** Perfis energéticos da energia livre em função do ângulo  $\theta$ . Figura retirada da referência [54].

Normalizando a equação 2.10 pela constante de anisotropia, temos a variável  $\eta = E/2KV$ , de onde surge o termo  $h = \mu_0 M_s H/2K$ , que é proporcional ao campo magnético, lembrando que o momento magnético é escrito como  $\mu = \vec{M}_s V$ . Desse modo, temos:

$$\eta = \frac{\sin^2 \theta}{2} - h \cos(\alpha - \theta) \quad (2.12)$$

Se um campo é aplicado ao longo da direção de fácil magnetização, isto é  $\alpha = 0$ , então teremos que a equação 2.12 pode ser escrita como:

$$\eta = \frac{\sin^2 \theta}{2} - h \cos \theta \quad (2.13)$$

Desse modo, para cada ângulo  $\theta$  entre o eixo de fácil magnetização utilizando a equação acima, é possível traçar um perfil energético em função de  $\theta$  para diferentes valores de  $h$ . A intensificação de  $h$  (comumente chamado campo de *switch* ( $h_{sw}$ )) muda a configuração energética do sistema. Quando  $h=0$ , a energia livre tem dois mínimos em  $\theta = 0$  e  $\pi$  e existe dois máximos em  $\theta = \pm\pi/2$ . Nesse caso, a vetor magnetização orienta-se na direção do eixo de anisotropia. Podemos observar na figura 2.6 que a medida que se sai de uma região de saturação direção negativa ( $h=-1$ ) para positiva ( $h=1$ ), o mínimo de energia que estava em  $\theta = \pi$  se transforma em um máximo.

Visto que  $m_h$  é a componente da magnetização de saturação ( $M_s$ ) na direção de

campo magnético, a magnetização pode ser expressa por:

$$m_h = M_s \cos \theta \quad (2.14)$$

Feitas essas considerações, agora podemos fazer uma análise do comportamento histórico ( $m$  vs  $h$ ) de um elipsoide prolato quando submetido a ação de campo magnético externo. Conseqüentemente, para cada ângulo  $\theta$  entre a direção de fácil magnetização e o campo magnético, a equação 2.13 terá uma solução com duas curvas. Assim, têm-se um curva onde  $\theta$  está entre 0 e  $\pi$  e outra curva com  $\theta$  entre  $\pi$  e  $2\pi$ . Dessa maneira, em uma medida de histerese magnética comum,  $h$  começa com um grande valor positivo e diminui linearmente para zero e depois decresce para altos valores negativos de campo, até a atingir a saturação no sentido contrário. Nesse caso, o sistema atinge uma configuração energética crítica que resulta no desaparecimento de um máximo e de um mínimo de energia. Logo, a magnetização sai de  $h=1$  e decresce até  $h=0.5$ , ponto no qual se tem uma energia mais baixa visto que está próximo da direção de magnetização. Uma vez que o campo ultrapassa o ponto zero e chega em valores negativos, o estado tem uma energia mais baixa e a magnetização não pode pular para uma nova direção porque existe uma barreira de energia no meio, onde parte da magnetização está em um mínimo de energia e outra aponta em um sentido contrário ao campo. No entanto, quando o sistema chega em  $h=-0.5$ , essa barreira desaparece e a magnetização pode se alinhar na direção do campo [52].

### 2.2.3 Superparamagnetismo de Néel

O confinamento à escala nanométrica faz com que o comportamento magnético das partículas seja fortemente afetado pela influência que a energia térmica tem sobre o ordenamento do momento magnético, dando origem assim ao fenômeno de superparamagnetismo [55]. Quando se tem partículas bem pequenas (abaixo de um diâmetro crítico  $D_c$ ), elas tendem a serem monodomínios e assim tem sua magnetização em uma única direção. Porém, acima de  $D_c$  elas possuem mais de um domínio magnético.

O superparamagnetismo está relacionado com a transição de um estado ordenado (ferromagnético ou ferri) para um estado paramagnético. Esse fenômeno é resultado de um desordenamento das interações de supertroca devido a energia térmica do sistema vencer o mecanismo de *exchange*. A temperatura acima da qual um material passa a ser paramagnético é conhecida como temperatura de Curie ( $T_c$ ).

Do ponto de vista energético, o momento magnético pode passar de um estado de equilíbrio (mínimo de energia) à outro. Esse "salto" pela barreira de anisotropia é conhecido como relaxação superparamagnética (ver figura 2.4) ou relaxação de Néel. Essa transição pode ser ativada termicamente, se  $k_B T$  for comparável ou maior que  $KV$ . O tempo necessário para reverter o momento é conhecido como tempo de relaxação

superparamagnética ( $\tau$ ). Esse tempo é determinado por uma frequência de tentativas de saltos ( $\nu_0 \sim 10^9$  Hz) e por um fator Boltzmann, que é descrito pela lei de Néel Arrhenius[56]:

$$\frac{1}{\tau} = \nu_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (2.15)$$

onde  $KV$  é a barreira de energia de anisotropia e  $k_B T$  é a energia térmica do sistema.

Desse modo, quando  $K_B T \gg E$  (altas temperaturas ou pequenos volumes), o tempo de relaxação ( $\tau$ ) será muito menor que o tempo de medida ( $\tau_m$ ) e assim a partícula se encontrará no estado superparamagnético. Porém, se  $K_B T \ll E$ , o tempo de relaxação é maior que o tempo de medida e a magnetização da partícula permanece no mesmo mínimo de energia, e o estado da partícula é dito bloqueado. Considerando que o tempo de medida ( $\tau_m$ ) magnética convencional é da ordem de 100 s, é possível definir um volume crítico ( $V_c$ ) que separa uma partícula que se encontra no estado bloqueado em uma temperatura constante  $T$  daquela que estará em um regime superparamagnético. Esse volume pode ser quantificado pela equação [57]:

$$V_c = \frac{25k_B T}{K} \quad (2.16)$$

A temperatura é um parâmetro de extrema importância para se entender o superparamagnetismo. A temperatura na qual uma partícula de um certo volume  $V$  sofre transição do regime bloqueado para o superparamagnético é chamada de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), e pode ser expressa por:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (2.17)$$

A equação 2.17 mostra que partículas com diâmetros maiores precisam de elevadas temperaturas para se tornarem superparamagnéticas [51].

Existem medidas magnéticas muito utilizadas na obtenção de informações sobre as propriedades de sistemas superparamagnéticos, as quais podemos destacar, *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC). Esses métodos de medidas de magnetização, são realizados a baixo campo e nos permitem calcular a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). No método ZFC, uma amostra que se encontra no regime superparamagnético é resfriada de uma determinada temperatura até outra bem menor, na ausência de campo magnético externo. O congelamento sem campo garante que os momentos magnéticos do sistema serão bloqueados em direções aleatórias e que o momento magnético é nulo. Após o congelamento, é aplicado um campo de pouca intensidade e a medida de magnetização é realizada enquanto a temperatura é aumentada até alcançar a temperatura em que estava inicialmente. Espera-se que ao aumentar a temperatura os momentos se orientem devido ao campo ao qual estão sendo submetidos e a magnetização atinja um máximo em um determinado  $T_B$ . Após alcançar o seu limite, a magnetização começa a diminuir, em

decorrência do aumento da energia térmica do sistema.

Por outro lado, no procedimento FC a amostra é resfriada na presença de campo magnético (mesmo usado na curva ZFC) e a medida começa logo após o fim do protocolo ZFC. Como consequência disso, a magnetização da amostra aumenta enquanto a temperatura diminui. Quando a amostra é polidispersa, para que se tenha uma contribuição global dos momentos magnéticos ao se alinharem com o campo, é necessário que o congelamento comece em uma temperatura que esteja acima de  $T_B$ .

Um dos fatores que pode contribuir com a reversão da magnetização é a agitação térmica do sistema, que pode ser compreendida pela lei de Kneller.

#### 2.2.4 Lei de Kneller

Como vimos no modelo de Stoner e Wohlfart, a energia total ( $E$ ) de uma partícula uniaxial quando submetida a um campo magnético externo é a soma das contribuições da energia de anisotropia e da energia de Zeeman. O campo magnético modifica a barreira de anisotropia gerando diferentes perfis energéticos. Nesse caso, para se reverter a magnetização é necessário que a barreira de anisotropia seja a diferença entre o mínimo e o máximo dos valores de  $E$ , que pode ser representada pela expressão:

$$\Delta E = KV \left( 1 - \frac{HM_s}{2K} \right)^2 \quad (2.18)$$

No entanto, ao se acrescentar o parâmetro temperatura ao sistema, a barreira de energia pode ser reduzida a energia térmica  $25k_B T$ , o que auxilia as partículas no processo de reversão da magnetização. A reversão da magnetização ocorrerá quando o campo aplicado for igual ao campo coercitivo:

$$\Delta E = KV \left( 1 - \frac{H_c M_s}{2K} \right)^2 = 25k_B T \quad (2.19)$$

Isolando  $H_c$  na equação acima, obtemos a relação entre o campo coercivo e a temperatura do sistema, comumente conhecida como Lei de Kneller [58, 59, 60], que é dada por:

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

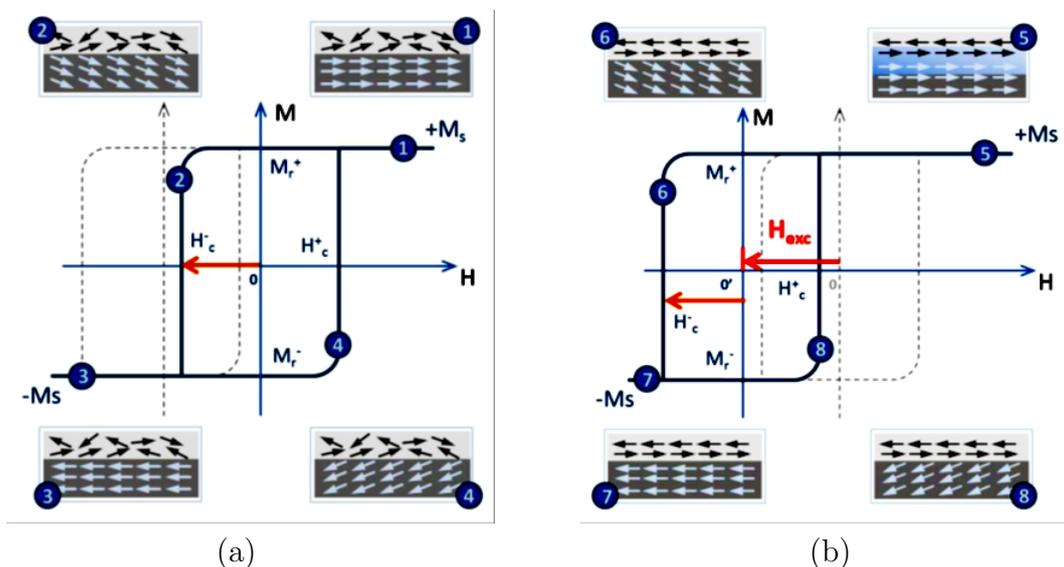
onde o pré-fator  $\zeta$  equivale a 0,48 considerando uma distribuição aleatória para os eixos de anisotropia. Temos por meio da equação 2.20, que o campo coercivo ( $H_c$ ) decresce e alcança zero em  $T = T_B$ . Além disso, trabalhos recentes mostraram que a coercividade tem dependência do tamanho do grão [61]. Foi observado em partículas de ferrita de cobalto com tamanho de 3 nm (diâmetro menor) que a coercividade se aproximava de modo mais rápido de zero do que em partículas com diâmetros maiores [54].

De fato, o confinamento de materiais à escala dos nanômetros tem como consequência o surgimento de efeitos de tamanho finito e de superfície. Como veremos na próxima seção, devido ao pequeno tamanho aparecerão spins com ordenamento magnético diferente do núcleo da partícula.

## 2.3 Acoplamento de troca em nanopartículas bimagnéticas de ferrita

### 2.3.1 Noções básicas

Com a redução de tamanho à nanoescala é possível observar em nanopartículas bimagnéticas quando resfriadas em um processo *Field Cooling* um tipo de anisotropia concebida de uma interação de troca na interface da partícula. Esse efeito é conhecido como *exchange bias* e caracteriza-se pelo deslocamento do ciclo de histerese no eixo horizontal no sentido oposto ao campo de *cooling* magnético aplicado  $H$ . Diversos trabalhos têm sido relatados na literatura sobre os efeitos do fenômeno de *exchange bias* em nanopartículas *core-shell* com diferentes interfaces como FM/AFM [62, 63], AFM/FI [9], FI/AFM [64] e FI/FI [65].



**Figura 2.7** Figura esquemática da interação de troca entre as interfaces FM/AFM. (a) Configuração das bicamadas quando estão submetidas a uma temperatura acima de Néel e abaixo da de Curie em *Zero-Field-Cooling*. (b) Observação do fenômeno de *exchange bias* entre as interfaces quando a temperatura do sistema é maior que a temperatura de Néel em *Field de Cooling*. Figura extraída da referência [53].

O fenômeno de *exchange bias* pode ser entendido fenomenologicamente da seguinte maneira: Imagine uma superfície com uma interface ferromagnética/antiferromagnética (FM/AFM) como temos na figura 2.7. Considerando que esse material se encontra entre

as temperaturas de Néel <sup>1</sup> e Curie <sup>2</sup> ( $T_n < T < T_c$ ), temos que ao submetê-lo a um campo magnético externo, os *spins* da camada ferromagnética (FM) acabam por se alinhar com o campo (H), enquanto os *spins* da camada antiferromagnética (AFM) permanecem dispostos aleatoriamente, uma vez que estão em transição para o estado paramagnético [66]. Desse modo, quando  $T < T_n$  o ordenamento antiferromagnético deixa de existir, possibilitando assim que os *spins* dessa camada interajam e tenham suas direções induzidas pela direção de magnetização dos *spins* ferromagnéticos [66].

Logo, uma vez que os *spins* AFM se orientam paralelamente na direção dos *spins* FM, a energia de acoplamento entre os momentos magnéticos na interface dessas camadas pode ser escrita como:

$$E_{exc} = -J \cos \beta, \quad (2.21)$$

onde J é a constante de interação de troca e  $\beta$  é o ângulo entre os momentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos. A equação 2.24 reflete um estado de mínima energia quando momentos da camada FM e AFM são paralelos.

Em um laço de histerese, o fenômeno de EB pode compreendido intuitivamente da seguinte maneira: à medida que o campo magnético é revertido, os momentos magnéticos da camada FM começam a rotacionar, porém, por estarem fortemente presos devido ao acoplamento de troca interfacial, os *spins* da camada AFM tentam impedir que os *spins* FM se reorientem aplicando neles um torque no sentido contrário, a fim de manter sua posição original (2.24.b(6)). Assim, é necessário aplicar na amostra um campo H superior ao usado quando as camadas estavam desacopladas para que o torque imposto à camada FM seja superado. Esse campo extra é conhecido como campo de *exchange bias* ( $H_{ex}$ ) que pode ser mensurado através da equação:

$$H_{exc} = \frac{H_c^+ + H_c^-}{2}, \quad (2.22)$$

onde  $H_c^+$  e  $H_c^-$  são os campos coercivos dos lados positivos e negativos da curva.

É importante salientar que para afirmarmos a presença do fenômeno de EB em uma amostra é imprescindível que a mesma tenha alcançado a saturação magnética ( $H > H_k$ ), do contrário, o deslocamento que se observa do ciclo de histerese corresponde aos chamados *minor loops*.

### 2.3.2 Interface magnética em nanopartículas bimagnéticas

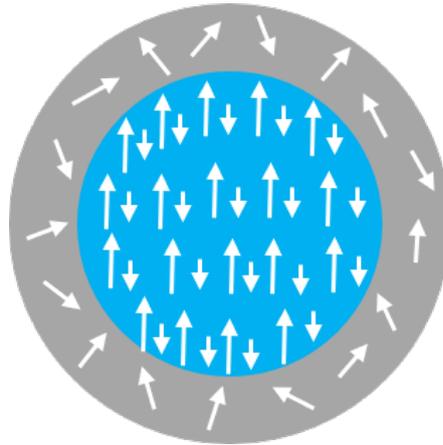
A desordem de *spins* na superfície foi investigada por Coey em 1971 [10] em nanopartículas de magueta com tamanhos de 6 nm. Foi observado através de medidas de espectroscopia Mossbauer em presença de campo externo, que as intensidades das linhas

<sup>1</sup>A temperatura de Néel é a temperatura crítica onde um material muda do estado antiferromagnético para o paramagnético.

<sup>2</sup>É a temperatura a qual um material deixa de ser ferromagnético e transforma-se em paramagnético.

2 e 5 do espectro não desapareciam. Esse resultado foi associado com a existência de uma camada de *spins canted* dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície, esses *spins* não estariam dispostos de modo aleatório, mas teriam diferentes angulações em relação à direção do campo aplicado. Nesse contexto, foi sugerido então que as partículas exibiam uma estrutura com um núcleo de *spins* ordenados e uma camada superficial, na qual os spins encontram-se desordenados. Foi constatado também que a redução na magnetização de saturação ( $M_s$ ) ocorria em virtude da competição antiferromagnética entre sub-redes desses *spins* na superfície. Como consequência dessa estrutura bimagnética, a magnetização não tem um perfil uniforme e é menor na superfície do que no interior da partícula. Desse modo, o modelo de Néel onde se pressupõe que cada partícula é formada por *spins* alinhados rigidamente e que rotacionam coerentemente durante o processo de reversão da magnetização não é adequado [67, 68].

Ao longo dos anos, muitas pesquisas tem sido relatadas na literatura sobre a influência de *spins* de superfície nas propriedades magnéticas de nanopartículas de óxidos metálicos [10, 55, 67, 69]. Trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Fluidos Complexos (LFC/UnB) com nanopartículas de diferentes metais divalentes ( $M = \text{Mn}, \text{Cu}$  e  $\text{Ni}$ ) tem contribuído para a elucidação dos efeitos do fenômeno de desordem de superfície na modificação das propriedades magnéticas dessas nanoestruturas [70, 71]. Dentre esses estudos, podemos destacar a investigação por meio da técnica de espectroscopia Mossbauer da desordem de superfície em nanopartículas à base de ferrita de níquel (4 – 13 nm) com campos magnéticos de 4-12 T. Nesse caso, foram encontradas três contribuições distintas dos espectros: duas contribuições relativas aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  dos sítios tetraédricos e octaédricos do núcleo ferrimagnético com *spins* alinhados colinearmente com o campo e uma terceira originada de *spins* não alinhados paralelamente com o campo magnético. Além disso, também foi constatada a contração da camada de *spins* desordenados a medida que o campo se intensificou. Esse comportamento indica o alinhamento de parte desses *spins* com o campo magnético [71]. A não saturação magnética dessa camada de *spins* desordenados foi confirmada através de medidas de magnetização com campos intensos ( $H > 52\text{T}$ ) em nanopartículas de ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) com tamanhos de  $D_{rx} = 3.3 \text{ nm}$  [72]. Essas partículas magnéticas de ferritas do tipo espinélio são constituídas por uma estrutura bimagnética como ilustrada na figura 2.10, formada por um núcleo com um ordenamento ferrimagnético com uma superfície de *spins* desordenados. Esse tipo de interface viabiliza a interação de troca entre os *spins* do núcleo e da casca, originando o efeito de *exchange bias* (EB).



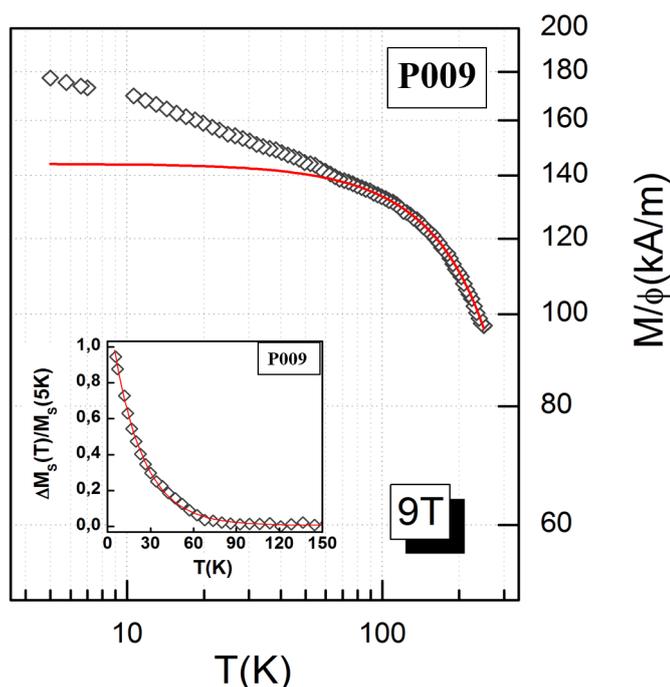
**Figura 2.8** Ilustração de uma nanopartícula bimagnética com uma interface Ferrimagnética/*Spin Glass Like* (FI/SGL).

A existência da interface entre um núcleo magnético ordenado e uma camada superficial do tipo *spin glass* (SGL) é também evidenciada através do estudo da dependência térmica da magnetização [70]. Esta foi investigada em sistemas diluídos de nanopartículas de ferritas de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) e cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) com tamanhos de 3.3-10.4 nm. Foi constatado que em baixas temperaturas ( $<70$  K), ocorre um aumento significativo da magnetização de saturação ( $M_s$ ), mais pronunciado em partículas de menor tamanho uma vez que a fração de *spins* desordenados na superfície é maior.

Já em altas temperaturas ( $>70$  K), estes *spins* flutuam livremente e  $M_s$  diminui em virtude das excitações térmicas de ondas de *spins* no núcleo magnético ordenado [43]. A figura 2.9 exibe um gráfico da variação da magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função da temperatura para a amostra diluída P009. É possível distinguir a região de altas temperaturas onde a magnetização obedece a lei de Bloch e a região de baixas temperaturas em que há um aumento brusco da magnetização com a redução da temperatura. Nesse contexto é possível escrever, considerando um modelo aditivo de duas contribuições [70, 73]:

$$M_s = M_s(0)(1 - BT^\alpha) + \Delta M_s(T), \quad (2.23)$$

onde o primeiro termo de ondas de *spins* associado ao núcleo ordenado é somado ao segundo termo que representa a contribuição magnética dos *spins* desordenados de superfície (ver a dependência térmica no inset da figura 2.9). O parâmetro  $\alpha$  para materiais *bulks* equivale a  $3/2$  e B é a constante de Bloch que depende principalmente das integrais de supertroca  $J_{AB}$ ,  $J_{AA}$  e  $J_{BB}$ .

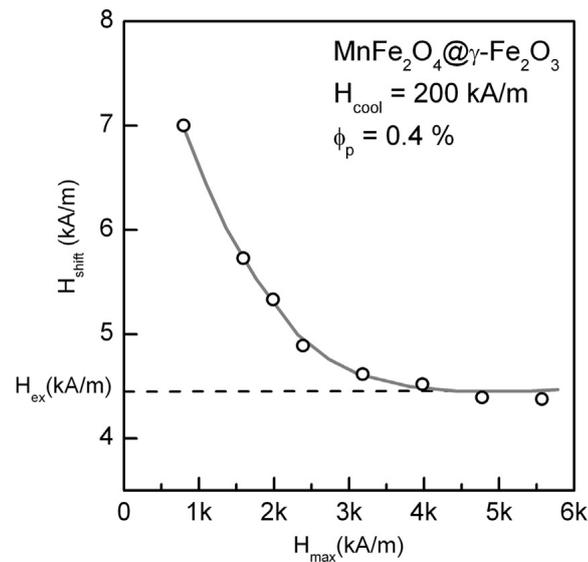


**Figura 2.9** Magnetização de saturação em função da temperatura da amostra diluída P009 com campo máximo aplicado de 9 T. O inseto apresenta a variação da magnetização dos *spins* de superfície. Figura retirada da referência [53].

O fenômeno de *exchange bias* que pode surgir na interface entre o núcleo ordenado (FI) e a camada superficial desordenada (SGL) deve ser investigado com cautela para não ser confundido com laços menores do ciclo de histerese que são observados enquanto a amostra não está saturada. Apresentamos a seguir o caso de nanopartículas ultrapequenas a base de ferrita de Mn.

### 2.3.3 Laços menores

Para que o fenômeno de *exchange bias* (EB) seja observado é essencial que o campo de anisotropia ( $H_k$ ) seja superado pelo campo magnético máximo ( $H_{max}$ ) e assim a amostra esteja saturada magneticamente. Porém, se a espécie não alcança a saturação magnética o deslocamento horizontal do ciclo ocorre devido a existência dos *minor loops* ou ciclos menores [74, 75]. Esse comportamento é evidenciado pelo não fechamento do ciclo de histerese e o deslocamento horizontal do ciclo para a direita  $H_c^+$ . Muitas vezes, os *minor loops* são tratados de maneira errônea como um indício da presença do EB, podendo ser ocasionados por dois fatores: limitação do instrumento utilizado na medida, onde o campo magnético máximo fornecido pelo equipamento não é suficiente para vencer  $H_k$  ou por desconhecimento do experimentador que seleciona um campo externo  $H$  menor que  $H_k$ . Desse modo, é de extrema importância o campo escolhido na medida para a investigação do EB.



**Figura 2.10** Medidas de *minor loops* forçados  $H_{\text{shift}}$  em função de  $H_{\text{max}}$  usando o protocolo de *Field Cooling* para nanopartículas de ferrita de manganês. As linhas são guias para os olhos. Figura retirada da referência [76].

É possível por meio de um procedimento experimental verificar a saturação magnética da amostra e confirmar a autenticidade de  $H_{\text{ex}}$  e descartar assim a presença dos *minor loops*. Esse procedimento baseia-se em executar ciclos de histereses variando o campo máximo aplicado ( $\pm H_{\text{max}}$ ) após o protocolo *Field cooling* (FC). Os campos máximos usados nas medidas vão desde o valor máximo fornecido pelo equipamento até um valor bem baixo, forçando assim uma situação em que o campo externo  $H$  é inferior ao campo de anisotropia da espécie. Para valores muito baixos de  $H_{\text{max}}$  os deslocamentos apresentam grandes variações. No entanto, para altos valores de  $H_{\text{max}}$ , o deslocamento  $H_{\text{shift}}$  torna-se constante até estabilizar no valor de  $H_{\text{ex}}$ , uma vez que este não varia mais com  $H_{\text{max}}$  [77, 78], como pode ser visto na figura 2.10.

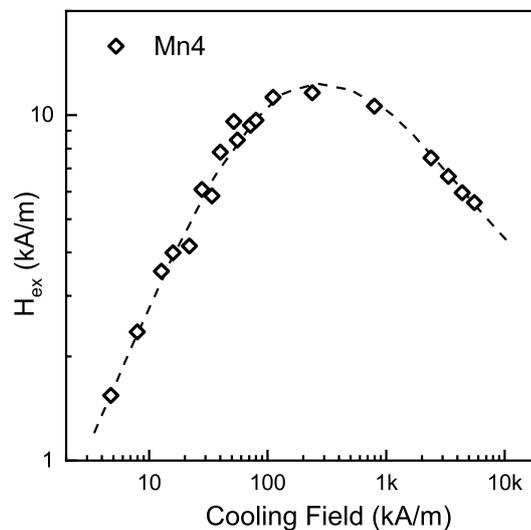
No próximo capítulo, investigaremos de forma mais detalhada as questões de saturação e irreversibilidade magnética em partículas ultrapequenas. Apresentamos a seguir alguns fatores que influenciam na intensidade do acoplamento de *exchange bias*.

### 2.3.4 Parâmetros de controle do acoplamento de troca

#### 2.3.4.1 Campo de resfriamento

Variações da intensidade do campo de *exchange bias* em nanopartículas podem ser observadas em função do campo de resfriamento ( $H_{\text{cool}}$ ). Na figura 2.11, temos uma curva típica de  $H_{\text{ex}} \times H_{\text{cool}}$  para nanopartículas a base de ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Essa curva pode ser dividida em duas regiões. A primeira região é a de baixo  $H_{\text{cool}}$ , que reflete o alinhamento dos *spins* do núcleo ordenado com o campo de resfriamento. À medida que  $H_{\text{cool}}$  aumenta, os *spins* do núcleo vão progressivamente se alinhando em sua

direção e acoplando-se gradativamente com os *spins* da superfície desordenada até o campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ) alcançar o seu máximo. Na região de campo alto, após atingir um valor máximo em um determinado campo de resfriamento que podemos chamar de  $H_{cool}^{max}$ , o valor de  $H_{ex}$  começa a decair à medida que  $H_{cool}$  se intensifica. Esse comportamento é provocado pelos *spins* desordenados de superfície [71, 73], que apesar de serem submetidos à campos locais de anisotropia que podem ser bastante intensos, se acoplam com o campo de *cooling* através da energia Zeeman. Nesse sentido, o pico observado nas variações com o campo de *cooling* representa o limiar de despreendimento dos *spins* desordenados e  $H_{cool}^{max}$  é proporcional ao campo de anisotropia [62, 76].



**Figura 2.11** Intensidade do campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ) em função do campo de *cooling* ( $H_{cool}$ ) à 5 K para a amostra pó Mn4 ( $\diamond$ ) à base de nanopartículas de ferrita de manganês. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Figura adaptada da referência [76].

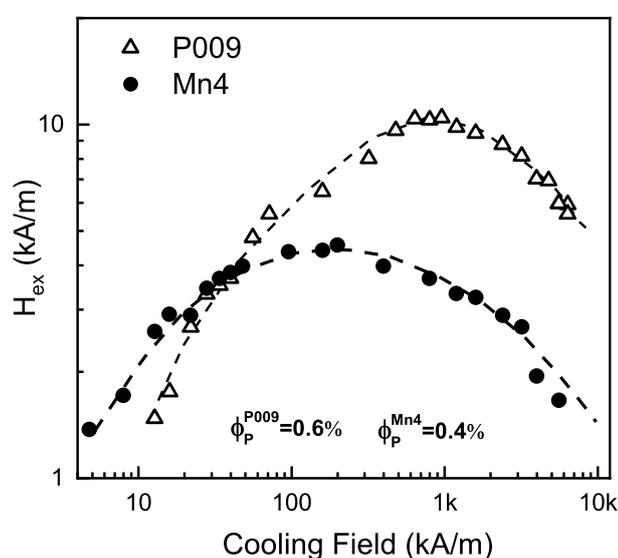
O acoplamento de troca na interface entre os *spins* do núcleo ordenado e os *spins* da casca desordenada é uma propriedade intrínseca que depende da interface das nanopartículas bimagnéticas. Nesse sentido as características magnéticas de cada fase são de fundamental importância e influenciam a intensidade do campo de  $H_{ex}$ . Na próxima subseção, apresentamos resultados no caso de nanopartículas com diferentes contrastes de anisotropia entre as fases *core* e *shell*.

#### 2.3.4.2 Contraste entre as anisotropias magnéticas do núcleo e da superfície

Apesar do fenômeno de *exchange bias* ser estudado intensivamente, os fatores que o governam ainda não estão bem claros. Entretanto, estudos da literatura mostram que em experimentos de magnetohipertermia, a taxa de transferência de energia eletromagnética em calor aumenta no caso de nanopartículas com forte contraste de anisotropia entre as fases compondo o núcleo e a casca das partículas bimagnéticas [79, 80, 81]. Esse melhor desempenho foi atribuído ao acoplamento de *exchange* na interface entre *spins* do núcleo e

*spins* da casca.

Nesse sentido, foi investigado anteriormente no LFC/UnB o fenômeno de EB em amostras de nanopartículas ultrapequenas ( $D_{RX} \sim 3$  nm), com contrastes de anisotropias diferentes. Dois tipos de interface foram sondados: partículas do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (P009) ou  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Mn4), constituídas de núcleos magneticamente duro ou mole recobertos de cascas de maguemita (ferrita mole), respectivamente. Esse estudo da intensidade de  $H_{ex}$  em função do *campo de cooling* foi feito em dispersões diluídas onde as interações entre partículas são desprezíveis.



**Figura 2.12** Intensidade do campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ) em função do campo de *cooling* ( $H_{cool}$ ) à 5 K para as amostras diluídas P009 ( $\Delta$ ) e Mn4 ( $\bullet$ ), correspondentes as nanopartículas de ferritas de cobalto e manganês, respectivamente. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Figura adaptada da referência [76].

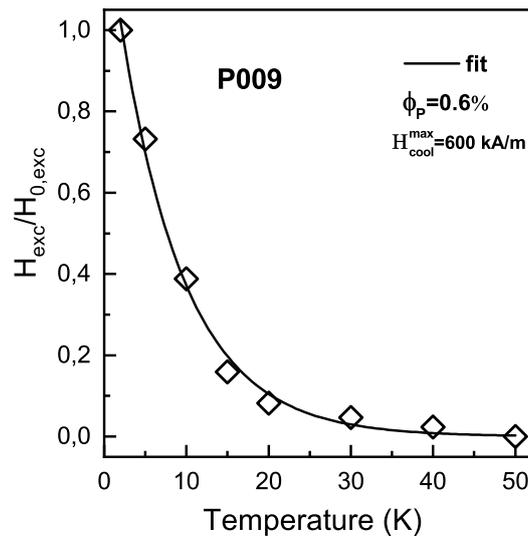
Os resultados encontram-se apresentados na figura 2.12, onde podemos observar que o campo de *exchange* atinge um máximo de  $H_{exc} = 10.4$  kA/m para as nanopartículas a base de ferrita de cobalto e  $H_{exc} = 4.5$  kA/m para nanopartículas a base de ferrita de manganês. Apesar das frações volumétricas de ambas diluições serem próximas, os valores de  $H_{ex}$  são bem distintos, o que demonstra que os *spins* desordenados da superfície são mais fáceis de rotacionar quando o *core* magnético é constituído de ferrita dura. Ainda, em partículas com núcleos de ferritas duras observa-se que o valor de  $H_{cool}^{max}$  pode ser até 3 vezes maior em comparação com núcleos de ferrita mole. Foram obtidos  $H_{cool}^{max} = 600$  kA/m e  $H_{cool}^{max} = 200$  kA/m para nanopartículas à base de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , respectivamente. Isto ilustra como a dureza magnética do núcleo é capaz de modificar o ancoramento dos *spins* desordenados na interface FI/SGL [76].

Esse campo de *exchange* intrapartícula depende do estado de desordem e frustração dos *spins* da superfície. Nesse contexto, é importante ressaltar ainda o papel que a

temperatura exerce nesse efeito estudando as variações do campo de *exchange* em função da temperatura.

### 2.3.4.3 Efeito da temperatura

Dentre todos os fatores que influenciam o acoplamento de *exchange bias*, a temperatura em que os ciclos de histereses são medidos determina a configuração dos *spins* da fase *spin-glass-like* [76]. A dependência térmica da magnetização mostra que estes congelam progressivamente numa estrutura desordenada do tipo SGL e que a contribuição extra da magnetização segue uma variação exponencial (subseção 3.3.2). Assim, com a redução da temperatura e o congelamento gradual dos *spins* de superfície, ocorre a diminuição do grau de liberdade desses *spins*, o que resulta no melhoramento das interações de troca. Na figura 2.13, é apresentada a curva das variações térmicas do  $H_{ex}$  em função de  $T$  para nanopartículas de ferrita de cobalto.



**Figura 2.13** Dependência térmica do campo de *exchange bias* para a amostra P009 no regime de ferrofluido diluído. Figura adaptada da referência [76].

Do mesmo modo que a magnetização, estas variações podem ser ajustadas por uma lei do tipo:

$$H_{ex} = H_{0,ex} \exp[-T/T_f], \quad (2.24)$$

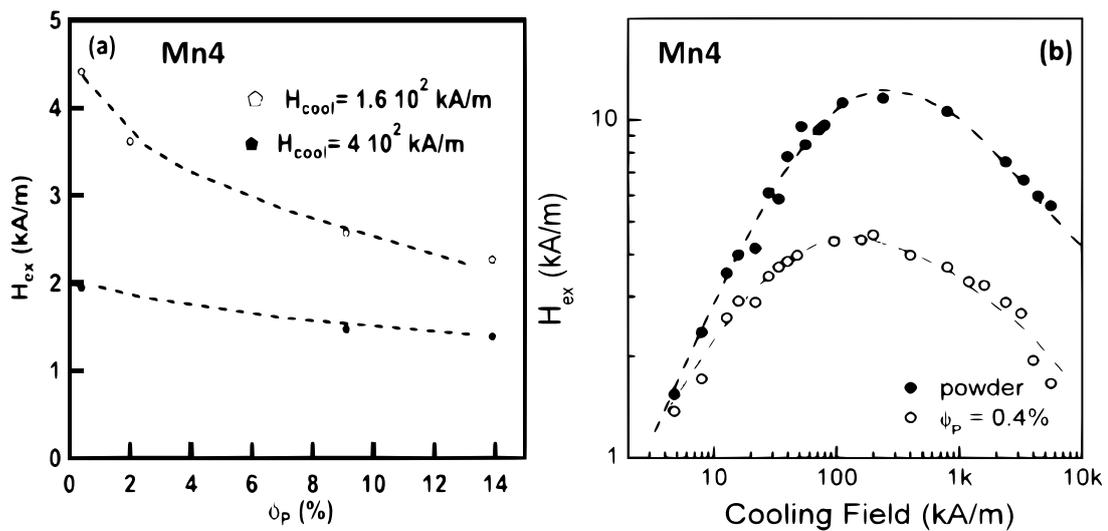
onde  $T_f$  é a temperatura de *freezing* encontrada igual a 7.9 K.

Verifica-se também que quando o sistema atinge uma temperatura em torno de  $T=40$  K ocorre um total desaparecimento do  $H_{ex}$ , o que corresponde a uma contribuição mínima da camada superficial desordenada para magnetização da partícula (ver Figura 2.9) abaixo de 15%.

Os comportamentos que nos descrevemos nas subsecções precedentes concernem ao acoplamento de troca intrínseco (intrapartícula). Este ocorre na interface FI/SGL e pode sofrer perturbações advindas de interações interpartículas de natureza dipolar ou de troca, o que pode resultar na redução ou no aumento da intensidade do campo de *exchange*.

#### 2.3.4.4 Interações interpartículas

Como dito anteriormente, o acoplamento de *exchange bias* em ferrofluidos diluídos, quando as partículas estão a uma certa distância uma das outras e as interações interpartículas desprezíveis, é um fenômeno puramente intrínseco que ocorre na interface entre o núcleo ordenado e a casca desordenada. No entanto, quando comparados os regimes de fluido concentrado e pó, é observado que a intensidade do acoplamento de *exchange* ( $H_{ex}$ ) sofre influência de interações dipolares e de troca entre partículas, respectivamente. A figura 2.14 apresenta o efeito dessas interações interpartículas sobre a intensidade do campo de *exchange* no caso de nanopartículas de ferrita de manganês cobertas com maguemita ( $MnFe_2O_4$ ) com tamanhos de  $D_{RX} = 3.3$  nm [82].

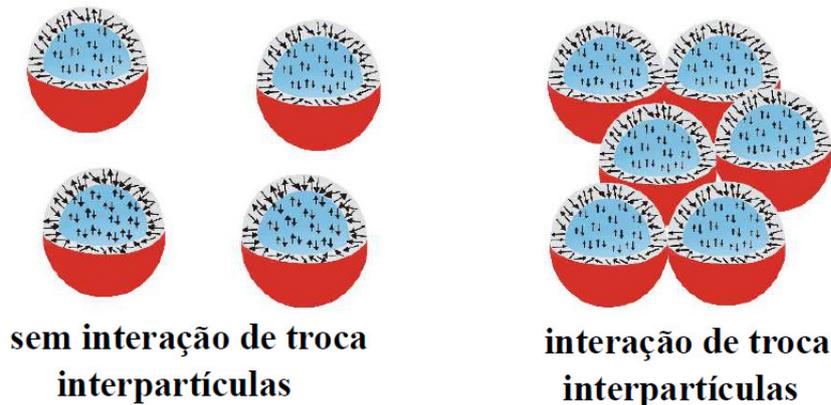


**Figura 2.14** (a) Dependência da intensidade do campo de *exchange* em função da fração volumétrica ( $\phi_p$ ) com dois valores do campo de *cooling*. (b) Variação da intensidade do  $H_{ex}$  com o campo de *cooling* ( $H_{cool}$ ) à 5 K para nanopartículas de ferrita de manganês. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Figuras retiradas das referências [76] e [82].

Na figura 2.14 (a), temos o gráfico das variações do  $H_{ex}$  em função da fração volumétrica da amostra onde foram examinados ferrofluidos com várias concentrações entre  $\phi = 0.4\%$  e  $\phi = 13.9\%$  para dois valores do campo de *cooling*. Nota-se a redução do  $H_{ex}$  quando a fração volumétrica de nanopartículas aumenta, o que está relacionado com o efeito das interações dipolares interpartículas. Essas interações são desmagnetizantes e resultam na perturbação do acoplamento de *exchange bias* devido ao desalinhamento dos *spins* do núcleo. O comportamento observado, de diminuição do acoplamento com a fração de partículas, ocorre para ambos os valores de campo de *cooling*, nota-se um efeito

mais pronunciado no caso dos campos de *cooling* maiores.

Na figura 2.14 (b) podemos ver os comportamentos do campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ) para uma amostra diluída (sistema não-interagente) e outra do tipo pó. Ao compararmos os resultados, percebemos que ( $H_{ex}$ ) é muito mais intenso no pó do que no fluido diluído. Isso acontece porque no regime de pó, o contato direto entre as partículas cria uma espécie de super-casca (interação magnetizante) ao redor dos núcleos que maximiza o efeito [72].



**Figura 2.15** Ilustração esquemática de grupos de partículas. À esquerda: não existe contato, a interação de troca tem origem intrínseca as partículas (ferrofluidos bem diluídos). À direita, há interações de troca entre as nanopartículas em contato direto (amostra em pó). Figura extraída da referência [72].

Uma vez sumarizados os resultados da literatura relativos ao comportamento do campo de *exchange* em partículas bimagnéticas ultrapequenas, apresentamos no próximo capítulo nossas investigações sobre os critérios de saturação e propriedades de irreversibilidade. As propriedades de *exchange bias* são também estudadas em nanopartículas que possuem diferentes proporções núcleo/casca. Nosso objetivo é investigar o acoplamento de troca quando varia a proporção de cada fase magnética, FI e SGL.

# Saturação, irreversibilidade e acoplamento de troca

---

Este capítulo propõe explorar as noções detalhadas no capítulo 3 no caso de nanopartículas ultrapequenas com diferentes frações de núcleo e casca.

Inicialmente, discutiremos as propriedades de saturação e irreversibilidade em nanopartículas ultrapequenas. Mais especificamente, iremos definir os critérios de saturação, a partir de resultados obtidos anteriormente com a amostra P009, que apresenta propriedades de viés de troca como visto no capítulo precedente. Em seguida, investigaremos a anisotropia magnética em nanopartículas com proporções variáveis de ferrita de cobalto e maguemita utilizando medidas magnéticas DC em baixo e alto campo.

Por fim, após ter aplicado o procedimento de ciclos menores forçados FC, apresentamos as características do viés de troca, extraídas dos ciclos de histereses FC obtidos.

## 3.1 Critérios de saturação e irreversibilidade magnética

---

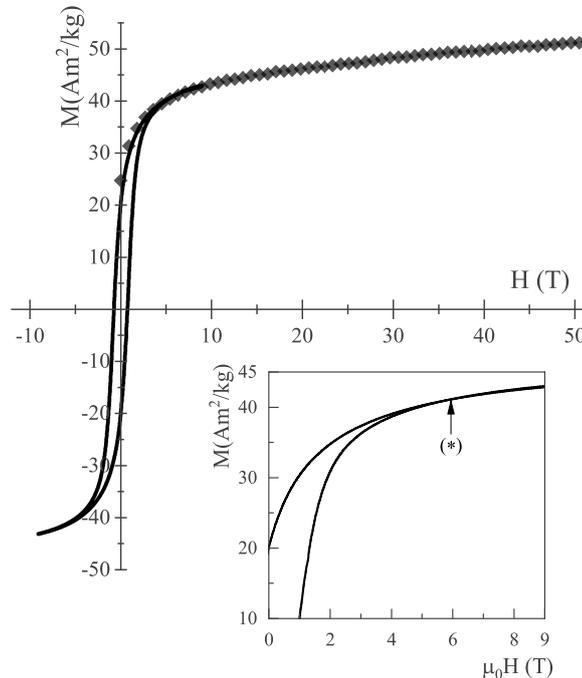
Um problema bem comum em sistemas de partículas finas magnéticas é a não-saturação da magnetização mesmo sob a ação de campos magnéticos intensos [10, 83]. Como mencionado anteriormente, isso tem relação com os *spins* localizados na superfície da partícula que são orientados de forma desordenada e presos nessas direções devido à intensos campos locais de anisotropia [70, 84]. Em nanopartículas ultrapequenas, o efeito é intensificado pois esses *spins*, oriundos dos átomos com coordenação reduzida em razão da existência da interface, se encontram na superfície das partículas em grande proporção. Portanto, a magnetização de partículas que já é dependente do tamanho na escala nanométrica apresenta comportamento peculiar em nanopartículas ultrapequenas pois a razão entre os volumes da camada superficial desordenada (SGL) e do núcleo ordenado (FI) é maximizada.

O critério de obtenção de um ciclo de histerese maior para se atingir a saturação magnética é que o campo de anisotropia  $H_k$  seja superado pelo campo magnético externo ( $H \geq H_k$ ) [85]. Nesse contexto, testamos esse critério por meio da análise de ciclos de histereses obtidos em baixa temperatura após congelamento em ausência ou presença de campo magnético externo como veremos a seguir.

### 3.1.1 Ciclos maiores e ciclos menores forçados ZFC

Experimentos em campos altos à temperatura de 5 K foram realizados para a amostra em pó P009, no *Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses-LNCMI* em Toulouse/France utilizando pulsos de 150 ms de campos até 52 T. Nesse procedimento foi possível obter o ramo descendente da curva  $M \times H$ . Essa foi em seguida calibrada com um magnetômetro convencional. Pode ser observado, o bom acordo entre as duas curvas mesmo se os dois experimentos são realizados em escalas de tempo diferentes e taxas de variação de  $H$  diferentes.

Em materiais do tipo *bulk*, a saturação da magnetização da amostra é caracterizada por um *platô* na região de campos mais altos do ciclo  $M \times H$ . A figura 3.3 mostra que mesmo em campo altos, a magnetização da amostra P009 continua aumentando. Entretanto, os valores da magnetização medidos em campos maiores que  $H_{irr}$  são somente relacionados com a reorientação reversível de *spins* oriundos da camada desordenada superficial. Nesse contexto, a magnetização de saturação é então definida pelo valor da magnetização no campo  $H_{irr}$ . Este corresponde ao campo a partir do qual os dois ramos coincidem e representa portanto o campo de anisotropia do sistema. O inset da figura 3.3 permite visualizar  $H_{irr}$  e extrair para a amostra P009 o valor de  $\mu_0 H_k = 6$  T.

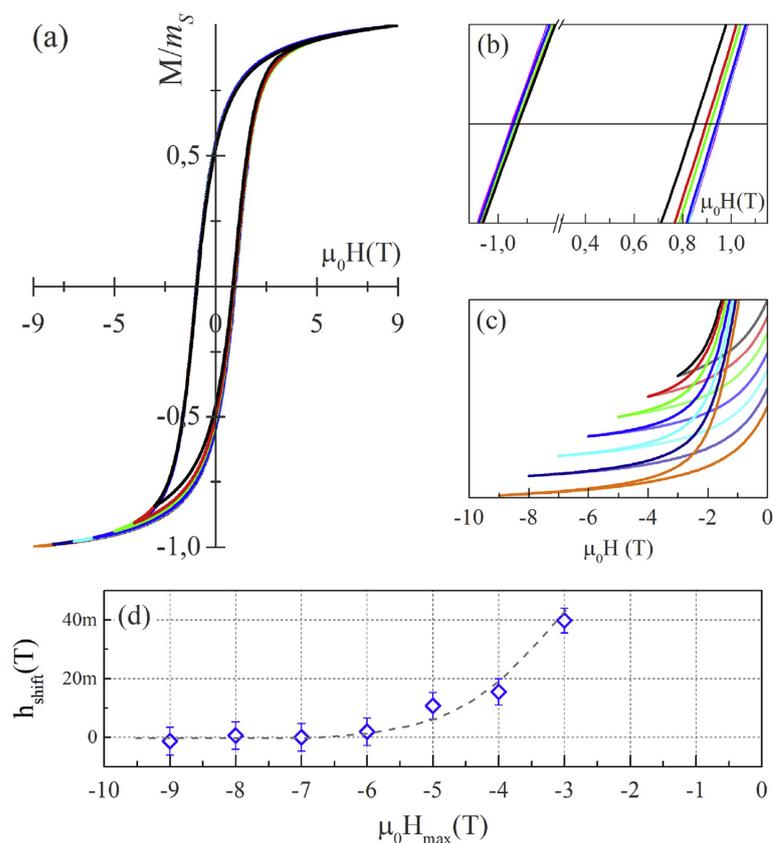


**Figura 3.1** Curvas de histerese ZFC à 5 K para a amostra P009 em regime de pó comprimido. O inset apresenta de maneira detalhada a curva  $M \times H$ , onde o símbolo \* indica o campo de irreversibilidade. A região de alto campo é representada pelo símbolo.

Com o objetivo de verificar este valor, assim como de investigar a saturação magnética, efetuamos ciclos menores forçados ZFC. Esses experimentos foram realizados em um PPMS (*Physical Properties Measurement System*) equipado com um magnetômetro

VSM da Quantum Design, modelo 6000, com campo magnético na faixa de  $\pm 9\text{T}$  e temperaturas de 2 K à 350 K.

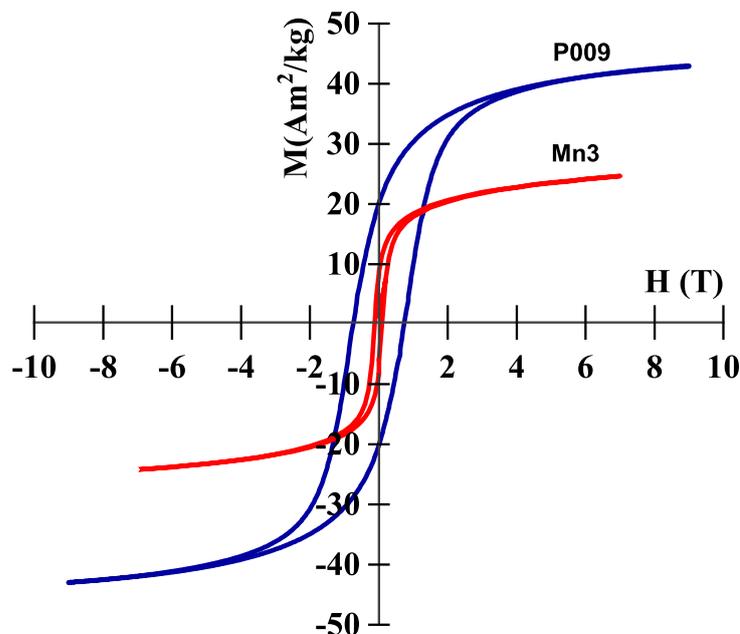
Neste procedimento [86], o ramo superior do ciclo de histerese é obtido, iniciando o ciclo a partir do campo positivo máximo (aqui  $+9\text{T}$ ). Em seguida, cada ciclo é medido variando o campo máximo na direção oposta de  $-1\text{T}$  a  $-9\text{T}$ . A figura 3.2, apresenta o resultado do procedimento de ciclos menores forçados ZFC, no caso da amostra P009. Pequenos deslocamentos dos ciclos podem ser observados na figura 3.2 (b), principalmente devido ao ramo ascendente. A figura 3.2 (c) ilustra a região de saturação. Enfim, o deslocamento do ciclo  $h_{\text{shift}}$  é representado em função do campo máximo na figura 3.2 (d). Pode ser notado que  $h_{\text{shift}}$  tende a zero quando o campo máximo negativo ( $-H_{\text{max}}$ ) ultrapassa  $6\text{T}$ . Este valor é o limiar de campos a partir do qual o ciclo de histeres obtido corresponde a um ciclo maior. Quando o campo externo é superior ou igual ao campo  $H_{\text{irr}}$ , a energia Zeeman permite vencer a barreira de anisotropia e a magnetização é reversível. Portanto, este procedimento de ciclos menores forçados fornece o valor de  $H_k$  que é aquele encontrado pelo campo de irreversibilidade.



**Figura 3.2** Curvas  $M \times H$  ZFC para a amostra P009 em regime de fluido diluído (0.6 %), medida com diferentes  $-H_{\text{max}}$  à temperatura de 5 K. (a) Curvas de *minor loops* forçados. (b) região ampliada da área do campo coercivo. (c) gap entre as curvas. (d) resultados dos valores de  $h_{\text{shift}}$  para o *minor loops* forçado.

### 3.1.2 Irreversibilidade magnética e coercividade

Como já mencionado anteriormente na seção 3.1.3, materiais massivos de ferritas de manganês e de cobalto exibem constantes de anisotropia magnetocristalina com uma diferença de 2 ordens de grandeza,  $K_{\text{MnF}_2\text{O}_4}^{\text{bulk}} = 3 \times 10^3 \text{ J/m}^3$  e  $K_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}^{\text{bulk}} = 2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ . Esse resultado é o reflexo das anisotropias dos íons individuais e portanto da composição química da amostra e da estrutura cristalina da rede. Já no universo nanométrico, somado a esses parâmetros que mencionamos, surgem outros comportamentos oriundos dos efeitos de tamanho finito e superfície que também acabam por influenciar na anisotropia efetiva. O contraste de anisotropia em partículas bimagnéticas com núcleos compostos por metais diferentes pode ser observado de modo bem nítido na figura 3.3, onde temos os ciclos de histerese das amostras de nanopartículas P009 e Mn3, a base de ferrita de manganês (curva vermelha) e de ferrita de cobalto (curva azul), ambas com diâmetros em torno de 3 nm. A disparidade entre as curvas se traduz por meio da grande diferença entre as magnetizações de saturação e os campos coercivos. A magnetização das nanopartículas a base de ferrita de cobalto é maior, um resultado contrário ao observado em material massivo e provavelmente relacionado com a oxidação dos íons de manganês que diminui sua contribuição magnética [87]. A tabela 3.1 apresenta os valores dos campos coercivos e de irreversibilidade extraídos dos ciclos ZFC à 5 K. Observamos uma diferença de quase uma ordem de grandeza entre os valores de  $H_c$ , um resultado que indica que a coercividade é associada com a dureza magnética do núcleo das nanopartículas bimagnéticas.



**Figura 3.3** Figura comparativa de ciclos de histerese realizados em amostras pó de ferrita de manganês (Mn3) e cobalto (P009) à temperatura de 5 K.

Em compensação, os valores do campo de irreversibilidade ( $H_{\text{irr}}$ ) ou de fechamento são bem menos contrastantes entre as amostras P009 e Mn3. Esse comportamento ocorre

em virtude da existência de altos campos de anisotropia locais na superfície das partículas, resultado de *spins* não colineares e que modificam as propriedades magnéticas da superfície das partículas. O campo de fechamento é considerado o ponto onde todas as barreiras de energias de anisotropias são superadas pela energia Zeeman e onde acima dele a magnetização é reversível. O campo de irreversibilidade pode ser considerado como um campo de anisotropia ( $\mu_0 H_k$ ). De acordo com o modelo de Stoner e Wohlfarth esse campo pode ser expresso pela relação [33, 88]:

$$\mu_0 H_k = \mu_0 H_{irr} = \frac{2k_{eff}}{m_s}, \quad (3.1)$$

onde  $E_a^{eff}$  é a anisotropia efetiva da nanopartícula e  $V$  o seu volume.

É possível estimar ainda o campo de anisotropia do núcleo usando o campo coercivo, por meio de:

$$\mu_0 H_c = \zeta \mu_0 H_a = \zeta \frac{2k_v}{m_s}, \quad (3.2)$$

onde  $H_a$  é o campo de anisotropia do núcleo e  $\zeta$  é uma constante que depende da simetria da anisotropia e da distribuição de orientação dos eixos de anisotropia das amostras. No caso de partículas não interagentes e orientadas aleatoriamente com anisotropia do tipo uniaxial esse valor é de 0,48.

Nesse contexto, o campo de irreversibilidade ( $H_{irr}$ ) é associado a anisotropia global da partícula, enquanto  $H_c$  tem relação com o *core* magnético. A diferença entre  $H_{irr}$  e  $H_c$  que vemos na tabela 3.1 é oriunda da contribuição adicional da anisotropia de superfície para anisotropia efetiva ( $E_a^{eff}$ ) da partícula, que é escrita como a adição das anisotropias do núcleo e da casca magnética ( $E_a^{eff} = E_a^{core} + E_a^{shell}$ ).

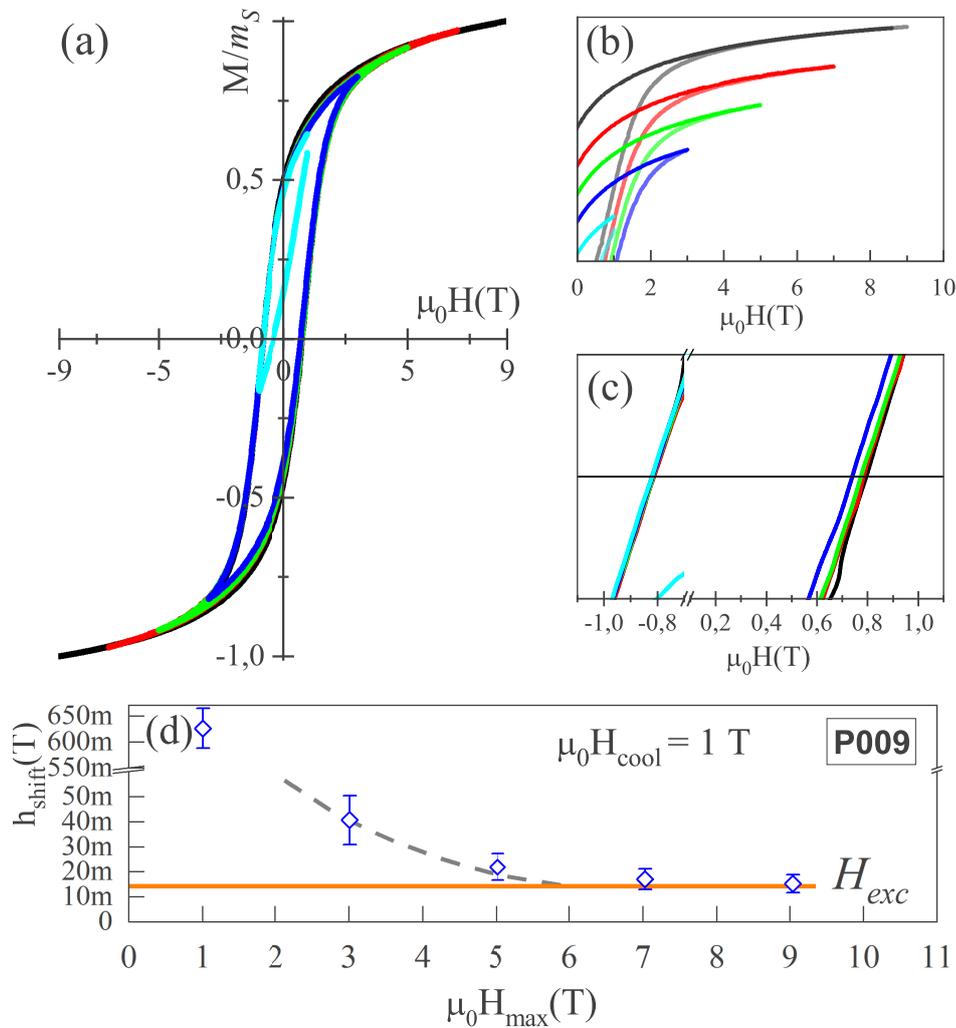
Amostra	$D_{rx}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$\mu_0 H_{irr}$ (T)	$\mu_0 H_c$ (T)	$M_s$ kA/m	$k_{eff}$ ( $\times 10^5$ J/m <sup>3</sup> )	$k_v$ ( $\times 10^5$ J/m <sup>3</sup> )	$k_s^{shell}$ ( $\times 10^{-5}$ J/m <sup>2</sup> )
P009	3,1	74	6,0	0,93	204	6,55	2,13	22,1
Mn3	3,3	56	3,5	0,09	157	1,96	0,10	8,6

**Tabela 3.1** As colunas apresentam os parâmetros físico-químico como diâmetro médio cristalino ( $D_{RX}$ ) e fração de maguemita ( $\phi_s/\phi_p$ ) assim como os parâmetros obtidos dos ciclos de histerese ZFC à 5 K : campo de irreversibilidade ( $\mu_0 H_{irr}$ ), campo coercivo ( $\mu_0 H_c$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) em  $\mu_0 H_{irr}$ , constante de anisotropia efetiva calculada a partir de  $k_{eff} = \mu_0 H_{irr} m_s / 2$ , constante de anisotropia do core deduzida da equação  $k_v = \mu_0 H_c m_s / (2\zeta)$  e a constante anisotropia do shell obtida da expressão shell obtida da expressão  $k_s^{shell} = d(k_{eff} - k_v/6)$ .

Agora que já compreendemos o critério necessário para se atingir a saturação magnética vamos na próxima seção abordá-lo em curvas de histerese FC e mostrar que o deslocamento horizontal observado não é um efeito de ciclos menores (*minor loops*).

### 3.1.3 Ciclos menores forçados FC e acoplamento de troca

Outra maneira de investigar a saturação magnética em nanopartículas *core-shell* é por meio da análise do comportamento da histerese FC. Como vimos na subseção 3.3.1, quando partículas muito pequenas são submetidas ao protocolo *Field Cooling* (FC) ocorre um deslocamento da curva de histerese ao longo do eixo x, relacionado à presença de um acoplamento via interação de troca entre camadas com ordenamentos distintos, fenômeno conhecido como *exchange bias*. No entanto, o deslocamento da histerese também pode ser observado quando a saturação magnética não é atingida, mesmo na ausência de acoplamento de EB, sendo esse efeito chamado de *minor loops*. Nesse sentido, foram realizadas medidas FC à 5 K com valores de  $H_{\max}$  de  $9 \text{ T} > -9 \text{ T}$  à  $1 \text{ T} > -1 \text{ T}$  e campo de resfriamento de  $\mu_0 H_{\text{cool}} = 1 \text{ T}$  [53].



**Figura 3.4** (a) Ciclos de histereses FC à 5 K com diferentes  $\pm H_{\max}$  e campo de resfriamento de  $\mu_0 H_{\text{cool}} = 1 \text{ T}$  para a amostra P009 em regime diluído ( $\phi \approx 0.6\%$ ). (b) região de saturação magnética. (c) região ampliada do campo coercivo. (d) deslocamento horizontal  $h_{\text{shift}}$  em função do campo máximo  $H_{\max}$  (T).

Os resultados dessas medidas podem ser observados na figura 3.4, onde vemos que para ciclos em que  $H_{\max} < H_a$  (por exemplo de  $1 \text{ T} > -1 \text{ T}$ ) os ramos ascendente e descendente do laço histerese não coincidem, e portanto, têm-se uma curva aberta. Ao olharmos o gráfico é bem nítido o deslocamento do ciclo para a esquerda devido a não saturação magnética (ver figura 3.4.(a)). Outro dado importante a ser mencionado é que à medida que o campo máximo aplicado ( $H_{\max}$ ) aumenta, o deslocamento horizontal, conhecido como  $h_{\text{shift}}$  vai diminuindo com um comportamento assintótico onde este passa a ser o próprio campo de  $H_{\text{exc}}$ . Como pode ser visto na figura 3.4.(d), no caso da amostra P009 o deslocamento do ciclo não varia mais com  $H_{\max}$  quando  $\mu_0 H_{\max} = 6\text{T}$  e a amostra atinge a saturação magnética.

Uma vez esclarecidos os critérios de saturação e as noções de coercividade e irreversibilidade, apresentamos nas próximas seções a aplicação desses conceitos no caso das amostras de nanopartículas bimagnéticas com proporções de núcleo e casca variáveis.

## 3.2 Anisotropia das nanopartículas com frações variáveis de núcleo e casca

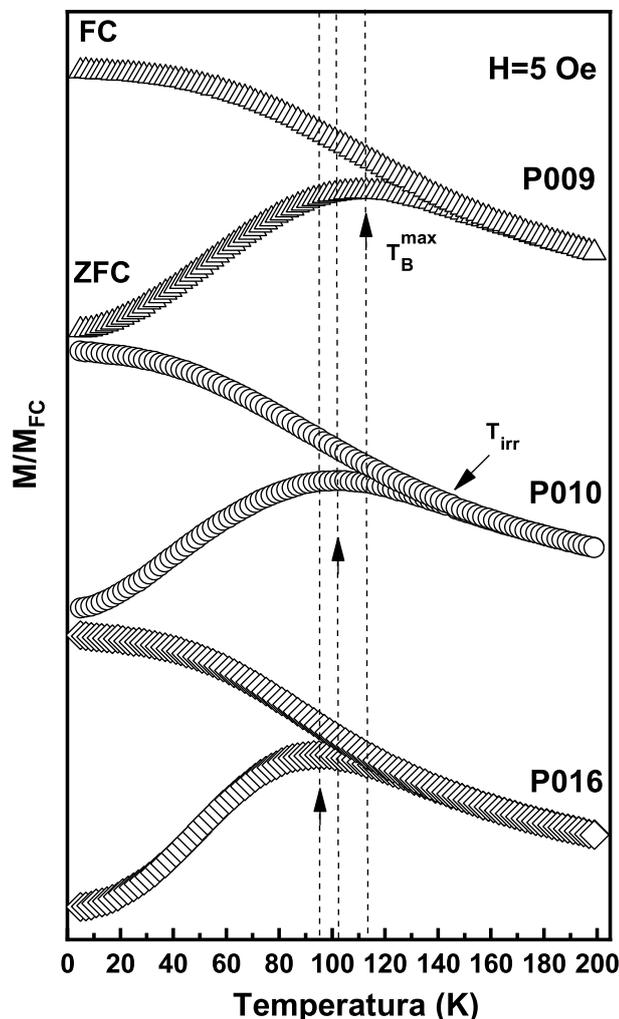
---

### 3.2.1 Magnetização DC em baixo campo

As propriedades superparamagnéticas foram investigadas em amostras diluídas ( $\phi \approx 1\%$ ) por meio do protocolo de ZFC-FC. Nesse caso, uma amostra superparamagnética foi resfriada na ausência de campo (ZFC) até 5 K, assegurando assim o congelamento dos momentos magnéticos em direções aleatórias. Após o congelamento foi aplicado um pequeno campo magnético estático de 5 Oe, momento no qual a magnetização foi medida em função da temperatura até 200 K. Em seguida o sistema foi resfriado novamente, dessa vez em presença do campo de 5 Oe, e a magnetização foi medida durante o resfriamento. Esses experimentos foram realizados em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), da marca Cryogenics, instalado no Laboratório de fluidos complexos (LFC) do Instituto de Física da UnB, operando até 2 K e com campo magnético máximo de 7 T. Esse tipo de medida permite a obtenção de características importantes que surgem dos processos magnéticos de ativação térmica, como por exemplo, a temperatura média de bloqueio ( $T_b$ ) e a temperatura de irreversibilidade ( $T_{\text{irr}}$ ) [89].

A figura 3.5 exhibe as curvas ZFC-FC obtidas nessas condições para os ferrofluidos P009, P010 e P016. As três amostras mostram perfis qualitativos semelhantes. A curva ZFC apresenta um máximo em  $T_B^{\max}$  que caracteriza a transição de um estado bloqueado para um estado superparamagnético. Num conjunto monodisperso de partículas,  $T_B^{\max}$  corresponde à temperatura de bloqueio. Entretanto a distribuição de tamanhos dificulta a análise já que a temperatura de bloqueio é afetada pelo tamanho médio e pela polidispersão.

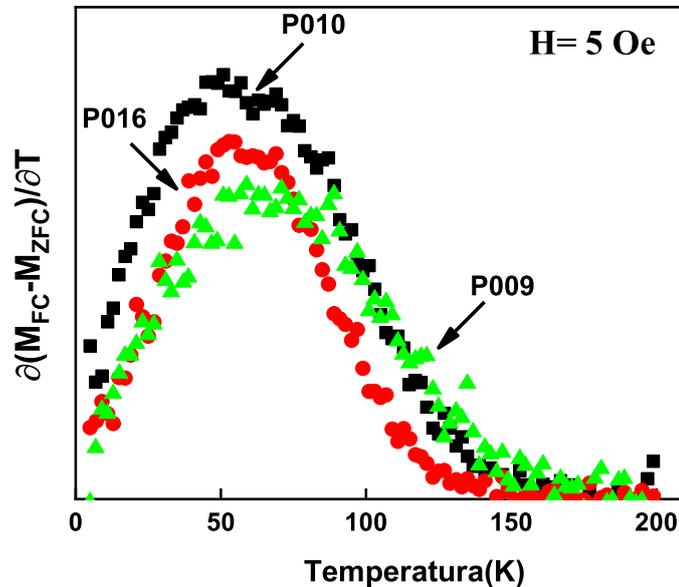
Nesse sentido, a magnetização ZFC-FC de um sistema polidisperso reflete uma distribuição de temperaturas de bloqueio. Em cada temperatura, a magnetização corresponde à contribuições provenientes de proporções de partículas bloqueadas e superparamagnéticas [90]. Nesse caso, para levar a conta essas duas populações dependentes da temperatura, a temperatura média de bloqueio ( $\bar{T}_B$ ) é extraída da temperatura do pico da derivada da diferença entre as magnetizações ZFC e FC ( $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ ) [90, 91]. Portanto, em um conjunto polidisperso de partículas  $T_B^{\max}$  representa sobretudo a contribuição das partículas do pico da distribuição de tamanhos (em torno do diâmetro mediano ( $D_0$ )) [45]. Também pode ser obtida a temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ), que corresponde a temperatura onde as curvas ZFC e FC se encontram e a partir da qual a magnetização é reversível. Esta temperatura tem relação com o desbloqueio da partícula de maior  $T_B$  [54].



**Figura 3.5** Curvas ZFC/FC para as amostras P009, P010 e P016 em regime de ferrofluido diluído congelado. As setas indicam a temperatura de bloqueio máxima ( $T_B^{\max}$ ).

A figura 3.6 exibe a curva que representa a derivada ( $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ ) em função da temperatura. Para cada amostra, esta fornece um perfil de barreiras de energia de anisotropia implicado no processo de magnetização. No caso da amostra P009, essa

barreira é menor que as demais, uma vez que o volume dessas partículas é menor. Ainda a figura 3.6 indica que quando comparada com a amostra P016, a amostra P010, composta de nanopartículas com maior fração de maguemita, apresenta barreira de energia mais elevada.



**Figura 3.6** Curva da derivada da diferença entre as magnetizações das curvas ZFC e FC.

A tabela 3.2 reúne os valores da temperatura que corresponde ao máximo da magnetização DC (temperatura do pico,  $T_B^{max}$ ), da temperatura média de bloqueio ( $\bar{T}_B$ ) e da temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ).

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$T_B^{max}$ (K)	$\bar{T}_B$ (K)	$T_{irr}$ (K)	$\beta$	$\bar{E}_a$ ( $\times 10^{-20}$ J)	$\bar{K}$ ( $\times 10^5$ J/m <sup>3</sup> )
P009	3,1	74	113	70	161	1,6	2,4	14,8
P010	4,1	72	102	61	144	1,6	2,1	5,8
P016	4,0	56	95	59	129	1,6	2,0	5,9

**Tabela 3.2** A tabela contém informações sobre as principais características das medidas ZFC/FC em ferrofluido diluído. As colunas apresentam o diâmetro médio cristalino ( $d_{RX}$ ), a temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ), a temperatura média de bloqueio ( $\bar{T}_B$ ), temperatura de bloqueio ( $T_B^{max}$ ), a energia de anisotropia ( $\bar{E}_a$ ), a constante de anisotropia cristalina ( $\bar{K}$ ) e a constante de proporcionalidade ( $\beta$ ).

As temperaturas de bloqueio máxima  $T_B^{max}$  e média  $\bar{T}_b$  obtidas da curva ZFC podem ser relacionadas por meio da expressão [83]:

$$T_B^{max} = \beta \bar{T}_B, \quad (3.3)$$

onde  $\beta$  é uma constante de proporcionalidade que tem dependência do tipo de distribuição de tamanhos. No caso de distribuições do tipo log-normal esse valor se encontra entre

1.5-2.5 [92]. Para as amostras diluídas examinadas aqui, os valores de  $\beta$  podem ser encontrados na tabela 3.2, onde podemos observar que os mesmos encontram-se dentro do mencionado pela literatura.

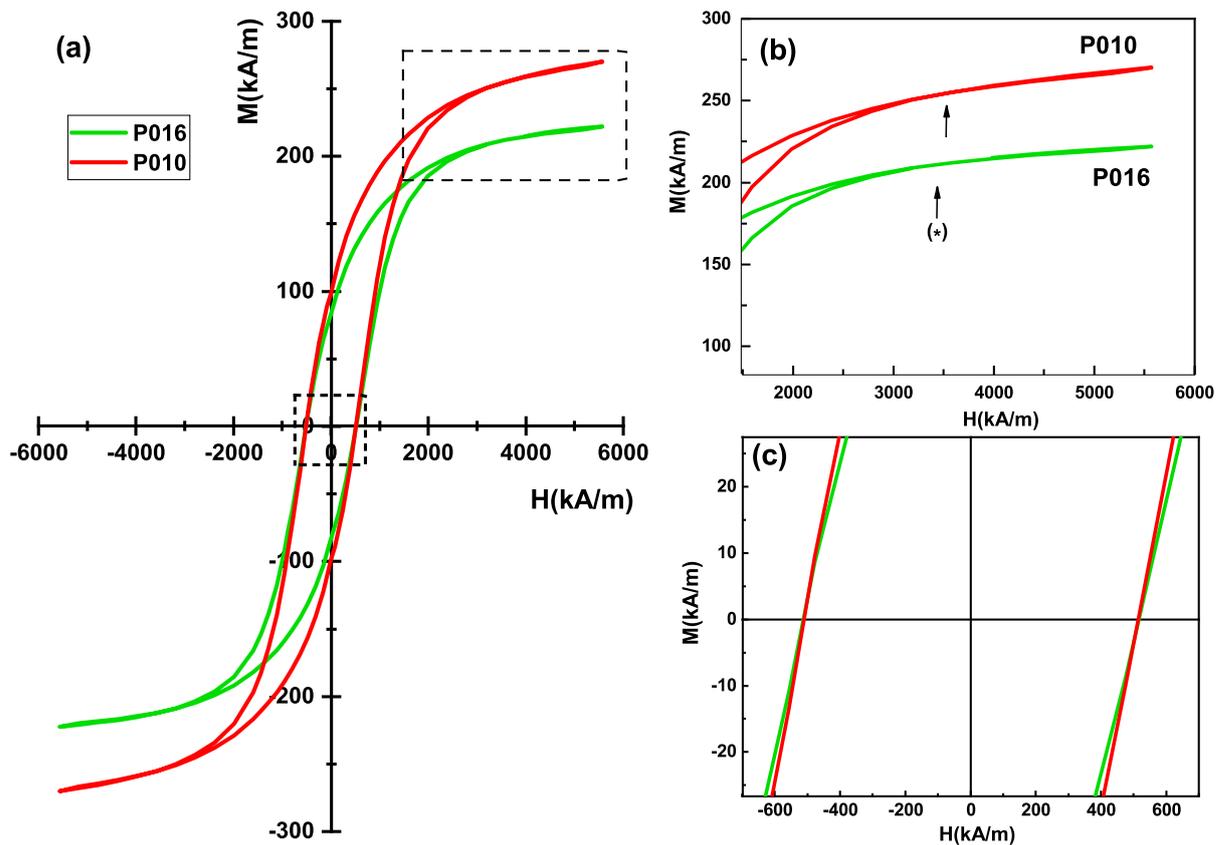
A partir dos valores de  $\bar{T}_B$ , foi calculada a energia de anisotropia média ( $\bar{E}_a$ ) por meio da equação 2.17 utilizando o diâmetro extraído por difração de raios-X. Também deduzimos o valor da constante efetiva de anisotropia  $K$ . Os valores estão reunidos nas duas últimas colunas da tabela 3.2. Apesar das diferenças serem muito tênues entre os valores de energia de anisotropia, os valores encontrados da constante média  $\bar{K}$  indicam que em todas as amostras deve ser levado em conta uma contribuição suplementar já que os valores de ( $\bar{K}$ ) são sempre maiores que o valor de referência para material *bulk* ( $K_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}^{\text{bulk}} = 2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ). Mais particularmente, observamos que esse valor chega a ser 7 vezes maior no caso da amostra P009. Por um lado, esse resultado sugere a existência de uma contribuição superficial que aumenta fortemente quando o tamanho diminui. Por outro lado, como a amostra P010 possui uma proporção de maguemita (dureza magnética bem menor que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) maior, seria esperado que esta seja menos anisotrópica que a amostra P016. No entanto, os resultados demonstram que o tratamento de superfície realizado com as partículas da amostra P010 contribuiu para o aumento da anisotropia efetiva da partícula ( $\bar{T}_B$  e  $T_B^{\text{max}}$  maiores). Já que a etapa 2a do tratamento foi realizada com ácido nítrico em diferentes concentrações, pode ter modificado a coordenação dos átomos da superfície aumentando os campos locais de anisotropia que prendem os *spins* superficiais em direções peculiares.

### 3.2.2 Ciclos de histerese ZFC

Utilizando os mesmos experimentos que foram realizados com a amostra P009, curvas  $M \times H$  foram obtidas com as amostras P010 e P016 para investigar suas propriedades de saturação magnética, coercividade e irreversibilidade. As medidas foram realizadas por meio do protocolo de medida ZFC à 5 K em regime de fluido diluído ( $\phi = 0,8\%$ ) e amostras não texturizadas. Os resultados podem ser observados na figura 3.7, que mostra poucas diferenças visíveis em termo de campo coercivo e campo de irreversibilidade, mas apresenta em altos campos, valores e comportamentos diferentes da magnetização  $M_s$  (ver figura 3.7.(b,c)). Por um lado, podemos notar que para a amostra P010, com partículas mais ricas em maguemita,  $M_s$  é maior que o valor encontrado no caso da amostra P016. Este resultado é associado à inserção de um íon mais magnético  $\text{Fe}^{3+}$  (contribuição de  $5 \mu_B$ ) no lugar de um menos magnético  $\text{Co}^{2+}$  (contribuição de  $3 \mu_B$ ) na superfície das partículas durante o tratamento hidrotérmico. Além disso, a inclinação da magnetização em altos campos é mais pronunciada no caso da amostra P010 o que indica um efeito de desordem magnética de superfície maior nas partículas com maior proporção de maguemita.

A Tabela 3.3 reúne as grandezas características dos ciclos obtidos para as amostras

P010 e P016 em comparação com os valores obtidos no caso da amostra P009. A magnetização das partículas (valor tomado em  $H=H_{irr}$ ) obtida no caso da amostra P010 é em torno de 20% maior, de acordo com uma casca mais rica em ferro. Já, o valor menor de  $M_s$  obtido no caso da amostra P009 é associado a um maior efeito do confinamento espacial nessas partículas ultrapequenas (ver subseção 3.1.1).



**Figura 3.7** (a) Curvas de histese ZFC à 5 K para as amostras P016 e P010 em regime de fluido diluído ( $\phi = 0,8\%$ ) (b) região de saturação aumentada (c) região de coercividade ampliada. O símbolo \* indica o campo de irreversibilidade ( $H_{irr}$ ).

Apesar das proporções de núcleo e casca diferentes no caso das amostras P010 e P016, os valores dos campos coercivos são iguais. A amostra P009, com nanopartículas menores, apresenta um aumento de coercividade da ordem de 30% comparado com o valor relativo às amostras P010 e P016. Esse resultado deve ser analisado considerando-se a natureza do campo de anisotropia relacionado com a coercividade. Este reflete a anisotropia sentida pelo núcleo, de simetria uniaxial e fortemente relacionada com os *spins de superfície* [76] da partícula. Recentemente, medidas de Ressonância Ferromagnética permitiram separar três campos de anisotropia no caso de nanopartículas à base de ferrita de manganês [93]. Além da contribuição uniaxial originada na interface estrutural núcleo/casca foram evidenciadas a anisotropia unidirecional de *exchange bias* causada pelo acoplamento de troca entre *spins* na interface FiM/SGL e a anisotropia rodável oriunda dos *spins* parcialmente ancorados

Amostra	$D_{rx}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$M_s$ kA/m	$\mu_0 H_{irr}$ (T)	$\mu_0 H_c$ (T)	$k_{eff}$ ( $\times 10^5$ J/m <sup>3</sup> )	$k_v$ ( $\times 10^5$ J/m <sup>3</sup> )	$k_s^{shell}$ ( $\times 10^{-5}$ J/m <sup>2</sup> )
P009	3,1	74	204	6,0	0,93	6,55	2,13	22,1
P010	4,1	72	253	4,4	0,63	5,6	1,6	26,8
P016	4,0	56	211	4,3	0,63	4,5	1,3	21,6

**Tabela 3.3** As colunas representam respectivamente os parâmetros obtidos histereses ZFC à 5 K: diâmetro médio cristalino ( $D_{RX}$ ), campo de irreversibilidade ( $\mu_0 H_{irr}$ ), campo coercivo ( $\mu_0 H_c$ ), magnetização de saturação ( $m_s$ ) em  $\mu_0 H_{irr}$ , constante de anisotropia efetiva calculada a partir de  $k_{eff} = \mu_0 H_{irr} m_s / 2$ , constante de anisotropia do *core* deduzida da equação  $k_v = \mu_0 H_c m_s / (2\zeta)$  e a constante de anisotropia do shell obtida da expressão  $k_s^{shell} = d(k_{eff} - k_v/6)$ .

na superfície. Ainda esta última apresenta campo de anisotropia maior em nanopartículas menores. Portanto não se pode descartar uma contribuição desses *spins* no aumento de coercividade observado no caso da amostra P009 contendo as menores partículas [94, 95].

A diferença entre os valores de  $H_{irr}$  e  $H_c$  encontra explicação na contribuição de uma anisotropia adicional para  $E_a^{eff}$ . Nesse caso, a anisotropia de superfície é responsável pelo aumento desse valor. É também essa contribuição superficial, exacerbada nos casos das partículas de menores tamanhos, que permite esclarecer a diferença no valor de  $H_{irr}$  entre as amostras com composição química semelhantes P009 e P010.

Os valores da constante de anisotropia efetiva ( $k_{eff}$ ) deduzidos do campo de irreversibilidade através da equação 3.1 estão reunidos na tabela 3.3. Observamos que os valores da constante de anisotropia efetiva são maiores para as partículas estudadas aqui do que para materiais *bulk* nos quais a constante de anisotropia magnetocristalina tem valor de  $2 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> [42]. Também  $k_{eff}$  aumenta com a redução do tamanho com o maior valor obtido no caso da amostra P009. Ainda, quando comparamos as amostras P010 e P016, com partículas de tamanhos semelhantes, os resultados mostram um valor maior de  $k_{eff}$  por parte das partículas com maior proporção de maguemita na sua superfície.

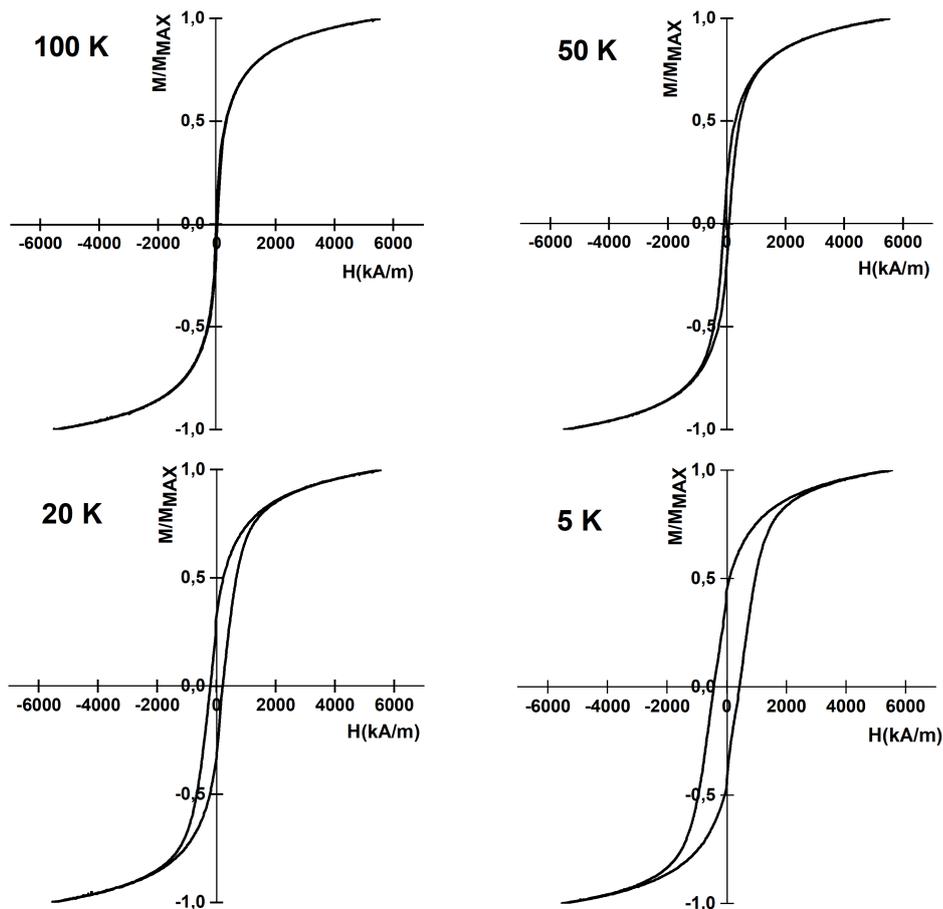
Em coerência com a subseção 3.1.2, associamos o campo coercivo com o campo de anisotropia do núcleo, o que permite calcular a constante de anisotropia do *core* ( $k_v$ ) a partir da equação 3.2. No caso de partículas de ferrita de cobalto com diâmetros em torno de 3 nm, foram encontrados para a constante de anisotropia do *core* ( $k_v$ ) valores na faixa de  $1 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> –  $3 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> [83, 96, 97]. Utilizando a diferença entre os valores de  $k_{eff}$  e ( $k_v$ ), é possível calcular a constante de anisotropia de superfície ( $k_s^{shell}$ ). Os resultados indicam variações da ordem de 20%, sendo o maior valor obtido no caso da amostra P010, de 4 nm e com maior proporção de maguemita. No entanto, a redução da coordenação dos átomos de ferro localizados na superfície das partículas induz intensos campos locais de anisotropia que prendem os spins da casca em direções peculiares [42, 47]. O resultado aqui obtido aponta o papel importante do tratamento hidrotérmico de superfície na magnitude da constante de anisotropia de superfície ( $k_s^{shell}$ ). Vale também correlacionar

esse comportamento com o aumento da magnetização na região de altos campos, mais pronunciado na amostra P010 que para P016.

### 3.2.3 Dependência térmica do campo coercivo

As medidas de histereses magnéticas em várias temperaturas foram realizadas em amostras do tipo pó utilizando um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), modelo MPMS3 (Quantum Design), instalado no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética (LSNCM) do Instituto de Física da UnB. Usando o procedimento *zero field cooling* (ZFC) foram levantados ciclos de histereses em um intervalo de temperatura entre 5 K e 100 K e com campos magnéticos variando na faixa de 7 T > -7 T.

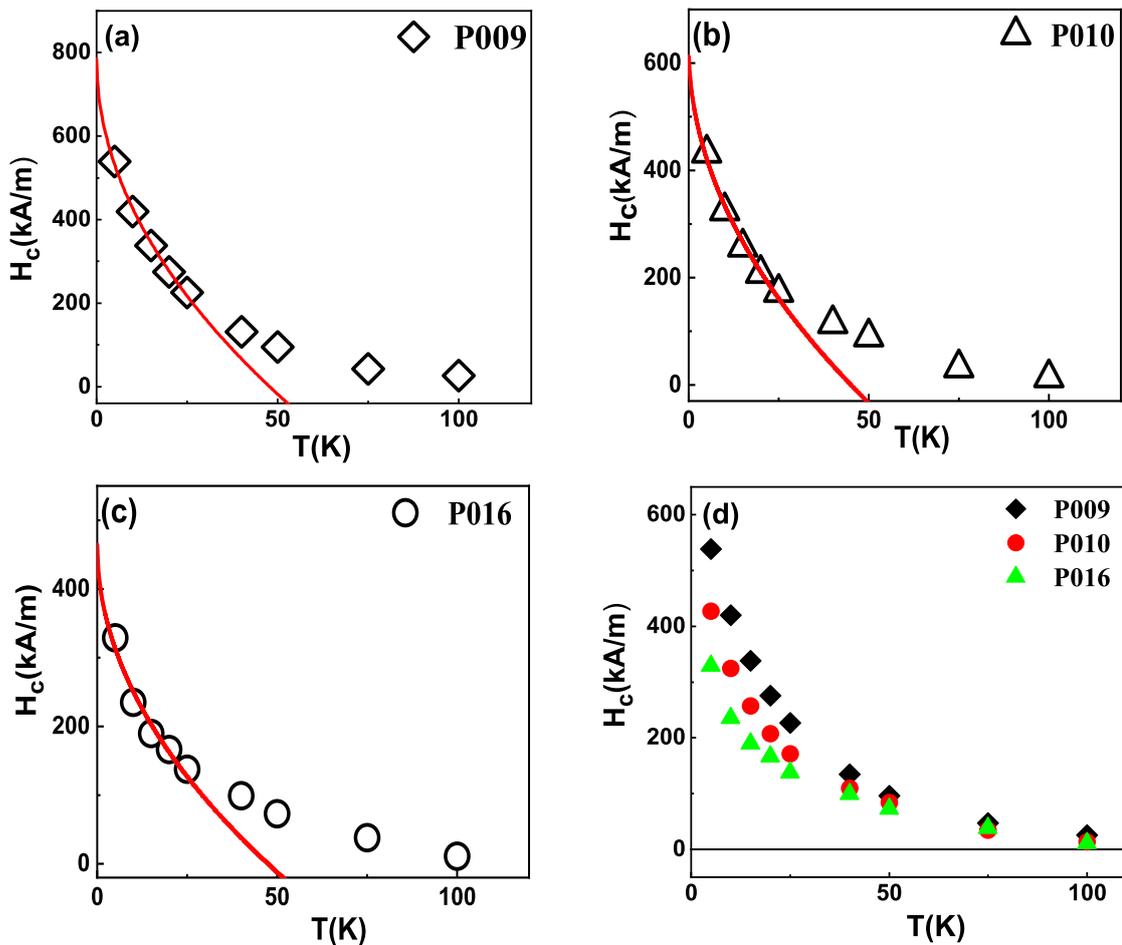
A figura 3.8 apresenta as histereses magnéticas obtidas em diferentes temperaturas para a amostra P010. Esta ilustra a redução da coercividade quando a temperatura aumenta.



**Figura 3.8** Histereses magnéticas ZFC para a amostra pó P010 em diferentes temperaturas.

O valor do campo coercivo ( $H_c$ ) pode ser determinado pela análise gráfica do laço de histerese. Esse campo é quantificado pela seguinte expressão:  $H_c = (H_c^+ - H_c^-)/2$ , sendo  $H_c^+$  e  $H_c^-$  os pontos onde os ramos superior e inferior do ciclo interceptam o eixo do

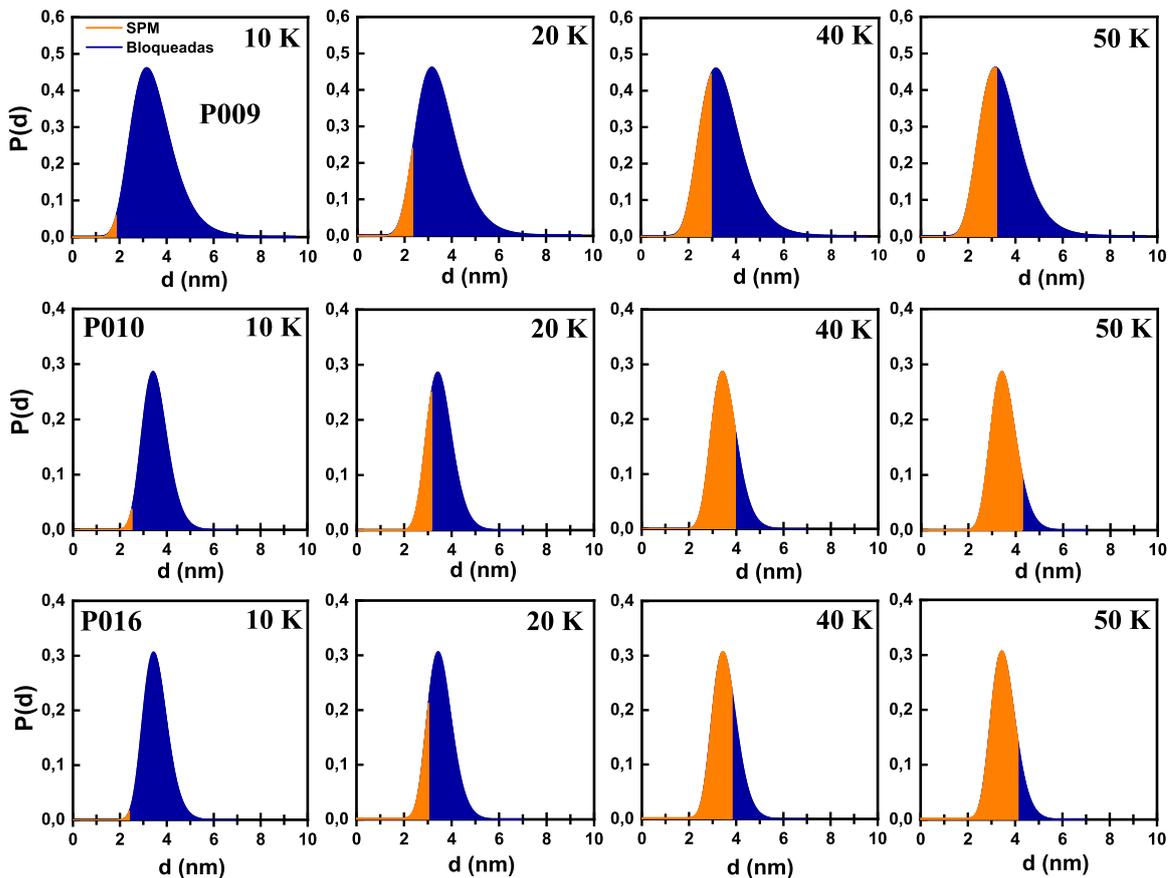
campo magnético quando a magnetização é zero. Os detalhes da dependência térmica do campo coercivo podem ser observados em curvas de  $H_c \times T$  como apresentado na figura 3.9. Como pode ser visto, a coercividade do sistema vai tendendo a zero, o que indica que as partículas se tornaram superparamagnéticas acima de uma dada temperatura (aqui, tipicamente 100 K).



**Figura 3.9** Campo coercivo em função da temperatura ( $H_c \times T$ ) das amostras P009 ( $\diamond$ ), P010 ( $\triangle$ ) e P016 ( $\square$ ). As linhas sólidas correspondem aos ajustes da equação 2.20.

O modelo teórico que descreve a variação térmica do campo coercivo foi apresentado na seção 2.2.4. As linhas sólidas no gráfico abaixo correspondem ao melhor ajuste utilizando a equação 2.20. É possível observar que a aplicação da Lei de Kneller somente reproduz as variações experimentais na região de baixas temperaturas. As principais razões dessas diferenças são atribuídas à polidispersão de tamanhos de partículas e à dependência térmica da constante de anisotropia [54]. A primeira implica que no caso de um conjunto polidisperso a fração de partículas bloqueadas e superparamagnéticas varia com a temperatura. A figura 4.10 apresenta para cada amostra, a variação dessas populações em algumas temperaturas. O diâmetro crítico  $D_c(T) = \left(\frac{150k_B T}{\pi K}\right)^{1/3}$  mostra o limiar acima do qual as partículas estarão bloqueadas numa dada temperatura. Os valores de  $K$  utilizados para obtenção de  $D_c$  podem ser vistos na tabela 3.4. Observamos que a

fração de partículas superparamagnéticas se torna rapidamente majoritária com o aumento da temperatura, o que implica num maior desvio da lei de Kneller. O segundo efeito que deve ser considerado para entender a fuga da lei de Kneller é a dependência térmica da magnetização e da constante de anisotropia que tem impacto direto nas variações da coercividade com a temperatura.



**Figura 3.10** A figura apresenta o comportamento do diâmetro crítico ( $D_C$ ) em função da temperatura para as amostras P009, P010 e P016, respectivamente. A região amarela representa a fração de partículas superparamagnéticas, já a região em azul refere-se a fração de partículas que encontram-se bloqueadas. Os valores do diâmetro mediano ( $D_0$ ) e da polidispersão ( $\sigma$ ) obtidos da distribuição log-normal podem ser encontrados na tabela 1.3.

Ambos os efeitos foram considerados em trabalho recente e nosso propósito aqui é somente uma avaliação cruzada com outras técnicas da anisotropia magnética das nanopartículas bimagnéticas sintetizadas. Nesse sentido, a tabela 3.4 reúne os valores das grandezas extraídos do ajuste utilizando a equação 2.20.

Este ajuste fornece o valor da coercividade em  $T = 0$  K e o valor da temperatura de bloqueio. A comparação entre as amostras P009 e ambas P010 e P016 segue comparável com os resultados da tabela 3.3, onde a coercividade da amostra P009 continua sendo a maior encontrada. Entretanto, observamos diferenças nos valores obtidos no caso das amostras P010 e P016. O fato dos resultados entre as duas tabelas apresentarem

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$\mu_0 H_c(0)$ (T)	$T_B$ (K)	$E_a$ ( $\times 10^{-20}$ J)	$K$ ( $\times 10^5$ J/m <sup>3</sup> )
P009	3,1	74	0,98	48	1,6	10,2
P010	4,1	72	0,79	45	1,5	4,2
P016	4,0	56	0,58	47	1,6	4,7

**Tabela 3.4** Tabela com os ajustes dos dados experimentais da figura 3.9 usando a equação 2.20 quando  $T \rightarrow 0$ . As colunas apresentam os valores do diâmetro médio cristalino ( $D_{RX}$ ), o campo coercivo  $H_c(0)$  que corresponde à  $\zeta 2K/\mu_0 m_s$ , a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), a energia de anisotropia ( $E_a$ ) e a constante de anisotropia efetiva ( $K$ ).

disparidades pode ser associado com o tipo de amostras investigadas, na forma de dispersão coloidal (Tabela 3.3) e na forma de pó (Tabela 3.4). Nesse contexto, é importante lembrar que, em amostra na forma de pó, as interações entre partículas podem ser dificilmente controladas e reprodutíveis de uma amostra para outra. Os valores de  $T_B$  não apresentam as diferenças observadas com os valores deduzidos das curvas de magnetização DC em baixo campo (3.2). Porém se situam nas mesmas faixas, próximo de 50 K.

A constante de anisotropia das nanopartículas pode ser estimada a partir do valor da temperatura de bloqueio, de forma similar a Tabela 3.2.

Podemos observar que este é sempre maior que o valor da constante de anisotropia magnetocristalina da ferrita de cobalto e que vai diminuindo à medida que o diâmetro da partícula aumenta, apontando para uma contribuição superficial.

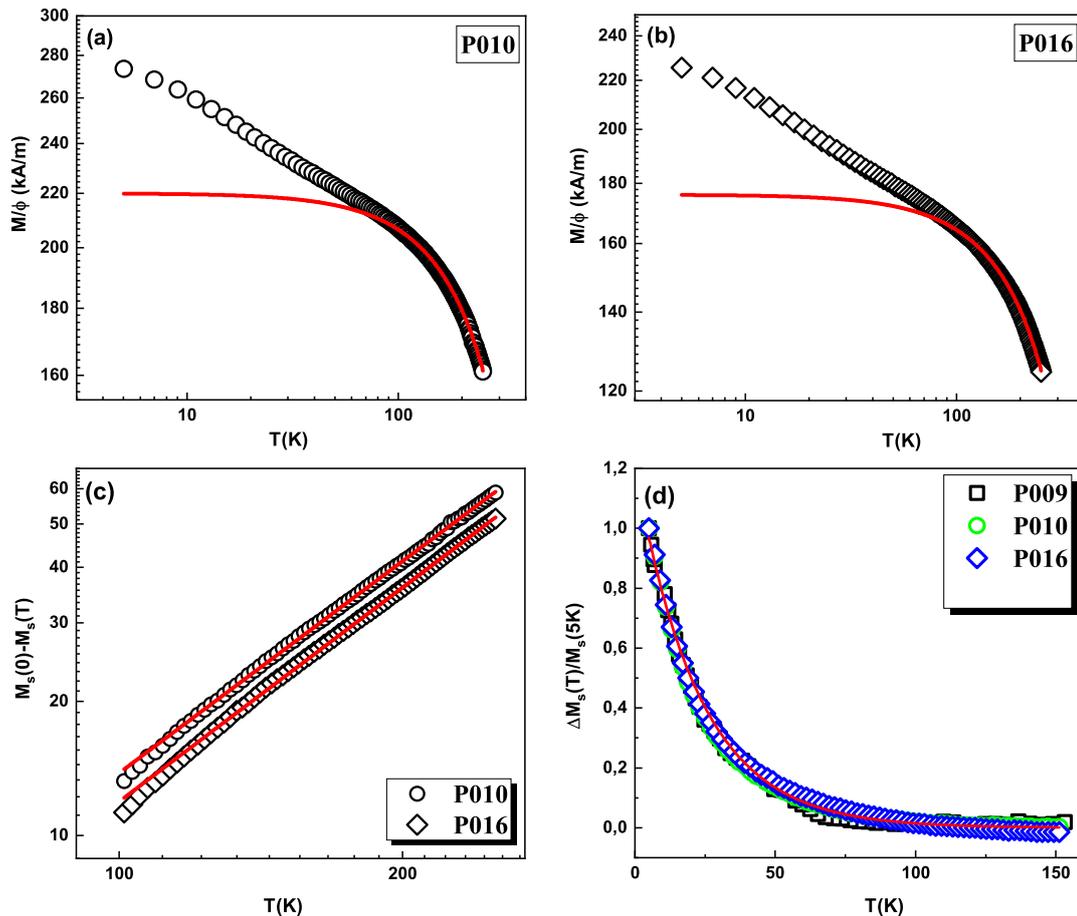
### 3.3 Viés de troca em nanopartículas bimagnéticas com frações variáveis

Uma vez discutida a anisotropia magnética das nanopartículas bimagnéticas e caracterizadas quantitativamente a magnetização e a constante de anisotropia, dedicamos essa seção às propriedades de *exchange bias*. Inicialmente, investigamos a interface intrapartícula FI/SG a partir da análise das variações da magnetização em altos campos em função da temperatura, de maneira a extrair as dependências térmicas do núcleo ordenado e da camada desordenada SGL. Em seguida, aplicamos o procedimento de ciclos menores forçados FC definido na seção 3.1.3) às amostras P010 e P016, assim permitindo associar o deslocamento do ciclo a um real efeito de *exchange bias*. Finalmente, iremos apresentar o comportamento do viés de troca em função do campo de *cooling*.

#### 3.3.1 Dependência térmica da magnetização

A figura 3.5.(a,b) apresenta os resultados de medidas de  $M \times T$  obtidas com campo magnético de 7T para as amostras P010 e P016. Nessas figuras vemos duas regiões

distintas, onde em uma delas (região de altas temperaturas) a magnetização obedece, satisfatoriamente, à lei de *Bloch* e outra em que nota-se um incremento da magnetização à medida que a temperatura vai sendo reduzida. Nesse sentido, os ajustes desses resultados foram realizados utilizando o modelo aditivo de duas contribuições, uma relativa ao núcleo ordenado e outra à camada superficial SGL (ver equação 2.23).



**Figura 3.11** Os gráficos (a) e (b) apresentam as variações térmicas de  $M_s$  para as amostras P010 e P016, com máximo aplicado de 7T. As linhas sólidas vermelhas representam o melhor ajuste para o primeiro termo da equação 2.23. (c) Representação log-log do desvio da magnetização  $M_s(0) - M_s(T)$ . (d) Variação da magnetização em função da temperatura proveniente da camada superficial de *spins* desordenados. A linha em vermelho representa o melhor ajuste fornecido pela equação 3.4.

A figura 3.5.c mostra em representação log-log a diferença  $M_s(0) - M_s(T)$  entre a magnetização do núcleo em 0 K (valor experimental tomado em 5 K) e a magnetização da partícula em função da temperatura. O comportamento linear observado caracteriza uma variação em lei de potência e o coeficiente linear dessa reta corresponde ao expoente  $\alpha$  (ver o primeiro termo da equação 2.23).

O acréscimo da magnetização observado em baixas temperaturas permite extrair a contribuição adicional da superfície  $\Delta M_s(T)/M_s(0)$  fazendo a diferença entre a magnetização de saturação da partícula e o termo de ondas de *spins* (ver Figura 3.5.d). É

importante ressaltar que as contribuições deduzidas para cada amostra colapsam numa curva mestre apontando para um efeito de mesma natureza: a existência da interface. Como consequência, os *spins* dos átomos da superfície, com coordenação reduzida, congelam progressivamente numa estrutura SGL. Esse comportamento está em bom acordo com os resultados publicados nas referências [70] e [73] e as variações térmicas dessa contribuição seguem uma lei exponencial do tipo:

$$\frac{\Delta M_s(T)}{M_s(0)} = A \exp\left(-\frac{T}{T_f}\right), \quad (3.4)$$

onde  $T_f$  caracteriza a temperatura de *freezing* dos *spins* da camada superficial SGL.

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$M_s$ (kA/m)	$\alpha$	B ( $\times 10^{-5}$ )	$T_f$ (K)	A
P009*	3,1	74	145	$1,6 \pm 0,03$	$4,80 \pm 0,27$	$21 \pm 0,29$	$1,24 \pm 0,01$
P010	4,1	72	220	$1,57 \pm 0,04$	$4,41 \pm 0,09$	$22,75 \pm 0,26$	$1,20 \pm 0,01$
P016	4,0	56	176	$1,59 \pm 0,04$	$4,41 \pm 0,11$	$22,72 \pm 0,26$	$1,20 \pm 0,01$

\* Dados extraídos da referência [53], Capítulo 5, p. 118.

**Tabela 3.5** A tabela apresenta os resultados dos ajustes dos valores experimentais obtidos por meio das equações 2.23 e 3.4, onde as colunas representam respectivamente, diâmetro cristalino ( $D_{RX}$ ), fração volumétrica de casca ( $\phi_s/\phi_p$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ), expoente crítico ( $\alpha$ ), constante de Bloch (B), temperatura de *freezing* ( $T_f$ ) e a constante de proporcionalidade (A).

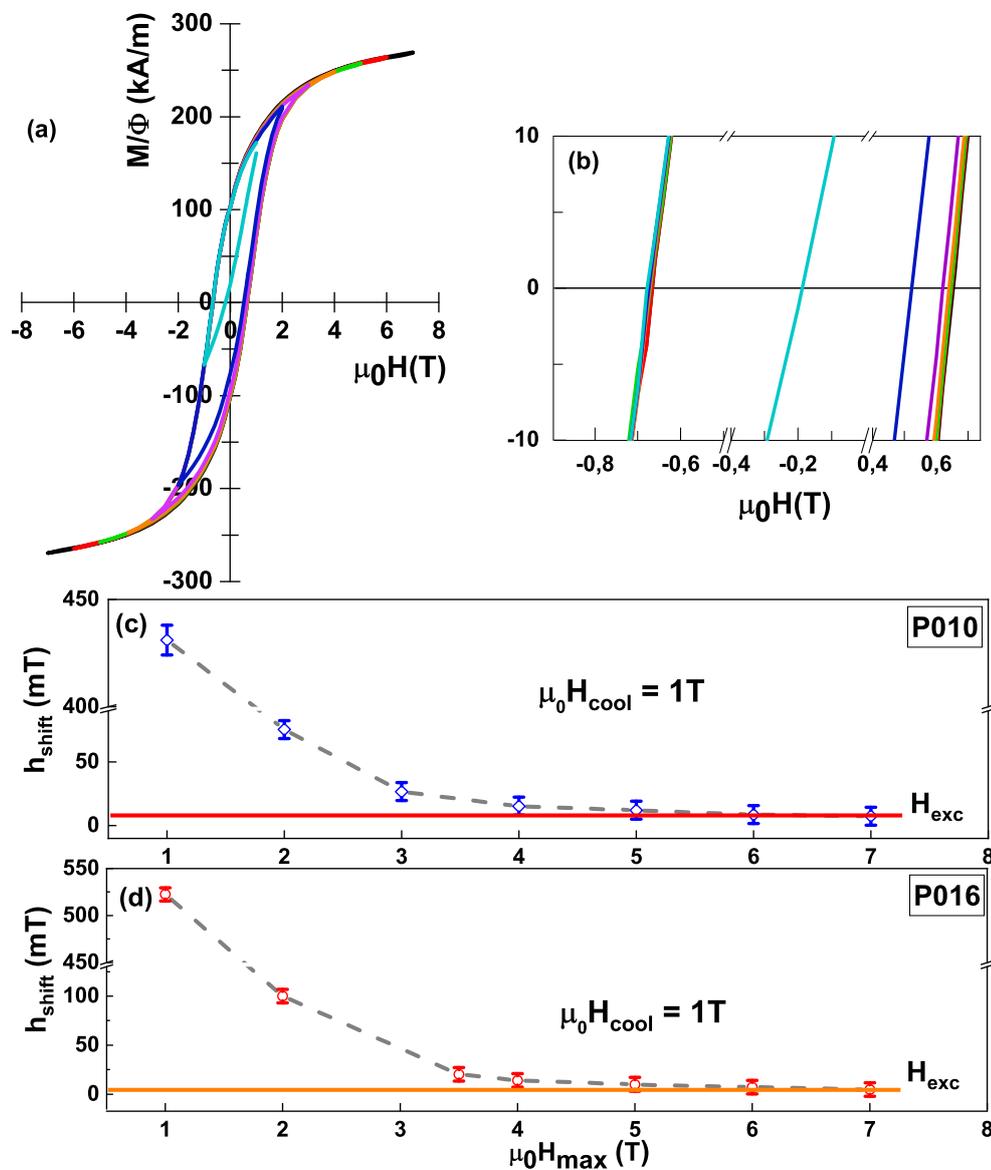
A tabela 3.5 reúne os parâmetros encontrados ajustando o comportamento experimental utilizando as equações 2.23 e 3.4. O valor encontrado de  $\alpha$  foi obtido por meio da linearização do duplo plot logarítmico de  $M_s(0) - M_s(T)$  em função da temperatura e o valor encontrado foi de 1,6 para as duas amostras. Em materiais ferro(ferri)magnéticos maciços, esse parâmetro é independente do tipo de estrutura e corresponde à 3/2. Já para o caso de nanopartículas de ferrita de cobalto, os valores encontrados na literatura estão na faixa de  $\alpha = 0,58 - 2,44$  [55] com partículas com diâmetros variando entre 2 e 15 nm. No caso de nanopartículas de ferrita de manganês (diâmetros de 3,3 a 9 nm) foram encontrados os valores de  $\alpha = 1,45 - 2,03$  e para nanoferritas de cobre esses valores ficaram na faixa de  $\alpha = 1,40 - 2,01$  [25]. O coeficiente B é dependente da estrutura cristalina do núcleo da partícula, mais particularmente da distribuição catiônica nos sítios intersticiais pois é função das integrais de troca [70]. Os valores encontrados, muito próximos para todas as amostras apontam para uma distribuição catiônica semelhante no núcleo das partículas. Esse resultado está também em bom acordo com recentes estudos estruturais que comprovam que a distribuição catiônica de nanopartículas à base de ferrita de cobalto é independente da duração do tratamento hidrotérmico de superfície [98].

Enfim, os valores encontrados de  $T_f$  e A não apresentam variações significativas de uma amostra para outra e são também comparáveis com os valores obtidos em na-

nanopartículas bimagnéticas a base de ferritas de manganês, de cobre e de níquel [70, 73]. Isso indica mais uma vez um comportamento (natureza) comum a todas as partículas (no intervalo 2nm - 15), independentemente da composição do núcleo e do tamanho destas.

### 3.3.2 Procedimento de ciclos menores forçados FC

A fim de descartar o efeito devido aos *minor loops* nas partículas estudadas nessa tese e verificar a existência do *exchange bias*, o critério de saturação magnética básica  $H_{\max} \geq H_k$  foi investigado nas amostras P016 e P010 seguindo o procedimento descrito na seção 2.3.3.



**Figura 3.12** (a) Curvas MxH FC para o fluido P010 com diferentes  $\pm H_{\max}$  em 5 K e campo de resfriamento de  $\mu_0 H_{\text{cool}} = 1$  T (b) região do campo coercivo ampliada. As curvas (c) e (d) mostram a aproximação do campo de *exchange* ( $H_{\text{exc}}$ ) com o campo máximo aplicado  $H_{\max}$  para as amostras diluídas P010 e P016.

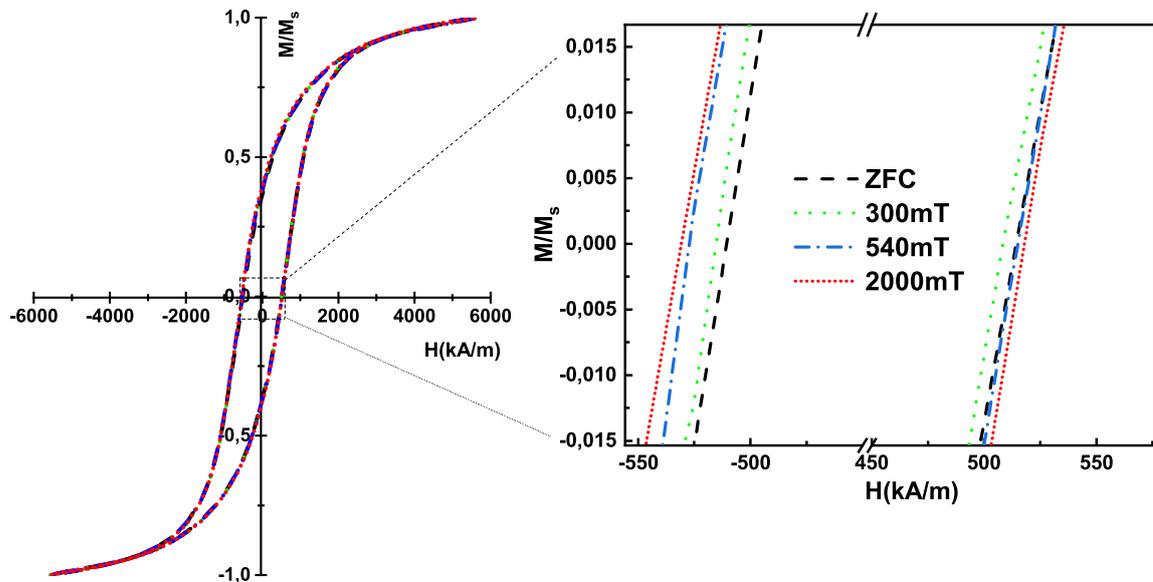
Para esse estudo foram utilizadas amostras em regime de ferrofluido diluído ( $\phi \approx 0,8\%$ ) com volumes de 50  $\mu\text{l}$ . Primeiramente esses fluidos foram congelados na ausência de campo externo até uma temperatura de 250 K, o que garantiu um ordenamento aleatório dos eixos de fácil magnetização e evitou a texturização da amostra. Depois, a medida foi iniciada na presença de H. Após o protocolo FC, foram medidos ciclos de histerese para diferentes valores de  $\pm H_{\text{max}}$  com intuito de extrair o campo coercivo ( $H_c$ ). Foram escolhidos 6 valores para  $H_{\text{max}}$  que vão do valor mais baixo ( $-1\text{T} > 1\text{T}$ ) até o valor mais alto fornecido pelo equipamento ( $-7\text{T} > 7\text{T}$ ).

A figura 3.12.(a) apresenta os ciclos obtidos das rotinas de *minor loops* para as amostras P010 e P016. Com o aumento de  $H_{\text{max}}$  os ciclos de histerese vão progressivamente se deslocando para direita. Quando  $H_{\text{max}} < H_{\text{irr}}$  observa-se nitidamente, como no caso do ciclo  $-1\text{T}$  a  $1\text{T}$ , uma histerese aberta, caracterizada pela não coincidência dos ramos superior e inferior, situação forçada em que  $H_{\text{max}}$  não supera o campo de anisotropia ( $H_k$ ). Porém, uma vez que  $H_{\text{max}}$  ultrapassa o valor de  $H_{\text{irr}}$ , os ramos ascendente e descendente da histerese coincidem: assim a amostra está saturada. Na figura 3.12.(b), temos a região da coercividade ampliada onde é possível notar que com o aumento progressivo do campo ocorre o deslocamento horizontal do ciclo ( $h_{\text{shift}}$ ). Os valores de  $h_{\text{shift}} = H_c^+ + H_c^-/2$  são representados em escala linear em função de  $\mu_0 H_{\text{max}}$  nas figuras 3.12.(c) e (d) para as amostras P010 e P016 respectivamente. Os comportamentos, similares, mostram que os valores  $h_{\text{shift}}$  decaem assintoticamente com o aumento da intensidade de  $H_{\text{max}}$  até se tornar constante e alcançar um valor que corresponde a  $H_{\text{exc}}$ . Além disso, através desses resultados fica bem evidente que o campo magnético máximo (7 T) utilizado na medida foi suficiente para vencer a barreira de anisotropia e saturar as nanopartículas. Mais particularmente, observamos que logo após o valor de 4 T, o valor assintótico já foi atingido, em bom acordo com os valores de  $\mu_0 H_{\text{irr}}$  iguais a 4,4 T e 4,3 T para os fluidos P010 e P016 respectivamente.

### 3.3.3 Coercividade e acoplamento de troca em função do campo de resfriamento

As figuras 3.7 e 3.12 mostram que os ciclos de histereses ZFC e FC medidos à temperatura de 5 K encontram-se fechados e reversíveis entre ( $H_{\text{irr}}$ ) e ( $H_{\text{max}}$ ). Nessa região, a barreira de energia de anisotropia uniaxial sentida pelos núcleos das nanopartículas é vencida pelo acoplamento Zeeman entre o momento magnético e o campo externo. Desse modo, as amostras P016 e P010 que possuem diferentes espessuras de *shell* estão saturadas magneticamente. Portanto o deslocamento do ciclo para a esquerda, tipicamente observado no caso da amostra P010 na figura 3.13 não é associado à presença de ciclos menores mas coloca em evidência a presença do fenômeno de *exchange bias*. Ainda, o detalhe na região do campo coercivo mostra que o deslocamento varia com o campo de *cooling*.

Uma vez verificado o critério de saturação das nanopartículas da cada amostra, é possível investigar como o aumento da espessura da camada superficial de maguemita pode potencializar esse fenômeno. Nesse sentido, apresentamos aqui um estudo do comportamento do campo de *exchange* ( $H_{exc}$ ) em função do campo de resfriamento ( $H_{cool}$ ) para as amostras em regime diluído P009, P010 e P016.



**Figura 3.13** Região aumentada do campo coercivo dos ramos descendentes das curvas de histerese ZFC e FC à 5 K com diferentes campos de *cooling* de para a amostra diluída P010.

A figura 3.14 exibe os resultados das medidas das variações de  $H_c$  (3.14.(a)) e  $H_{ex}$  (3.14.(b)) com  $H_{cool}$  extraídas dos ciclos de histerese no procedimento *Field Cooling* (FC). Vemos que o comportamento do campo de *exchange* ( $H_{exc}$ ) em todas as curvas é similar, esse valor vai crescendo até atingir um máximo que está associado a um valor de  $H_{cool}^{max}$  e depois decresce. A região de baixo  $H_{cool}$  reflete o alinhamento dos *spins* do núcleo ferrimagnético, que à medida que  $H_{cool}$  aumenta vão progressivamente se alinhando em sua direção e acoplando-se gradativamente com os *spins* da superfície desordenada, até  $H_{exc}$  alcançar seu máximo. Ao passar pelo valor máximo  $H_{cool}^{max}$ , considerado como limiar de despreendimento, o valor de  $H_{exc}$  começa a decair à medida que  $H_{cool}$  se intensifica, devido ao acoplamento dos *spins* de superfície com o campo de *cooling* através da energia *Zeeman*.

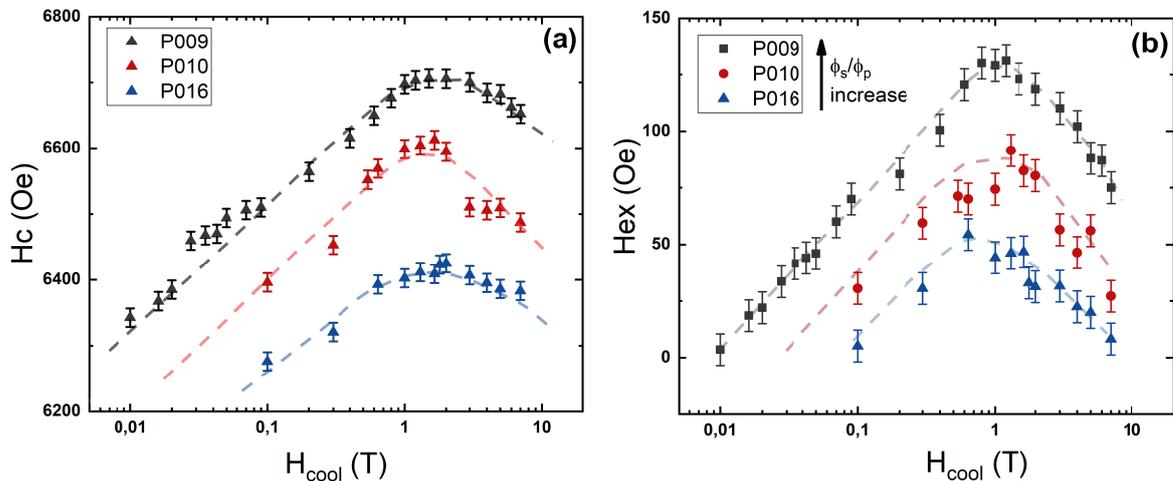
As variações da coercividade seguem o mesmo perfil, com um aumento observado na região de baixo campo de  $H_{cool}$  até um máximo em  $H_{cool}^{max}$  (alinhamento dos *spins* do núcleo) e uma diminuição na região de alto  $H_{cool}$ . A partir do máximo, o acoplamento *Zeeman* entre o campo de *cooling* e os *spins* da superfície reduz a desordem superficial, diminuindo a fração de *spins* não alinhados bem como o ângulo médio de *canting* [73]. Da mesma maneira que no caso dos ciclos ZFC, podemos considerar que o campo coercivo reflete o campo de anisotropia uniaxial imposto pelos *spins* superficiais desordenados

(*pinned spins*, associados aos átomos mais externos com coordenação fortemente reduzida) sobre o momento magnético do núcleo. Portanto, parece razoável atribuir a diminuição dessa contribuição uniaxial com o campo de *cooling* à redução da desordem de superfície.

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$H_a$ (T)	Coercividade		Viés de troca	
				$H_c^{max}$ (Oe)	$H_{cool}^{max}$ (T)	$H_{exc}^{max}$ (Oe)	$H_{cool}^{max}$ (T)
P009	3,1	74	1,66	6711	1,7	134	1,1
P010	4,1	72	1,31	6144	1,3	92	1,3
P016	4,0	56	1,31	6427	1,4	47	1,4

**Tabela 3.6** A tabela apresenta os resultados deduzidos da coercividade e do campo de *exchange*. As colunas representam consecutivamente, diâmetro cristalino ( $D_{RX}$ ), fração volumétrica da casca ( $\phi_s/\phi_p$ ), campo de anisotropia do núcleo ( $H_a$ ) obtido a partir de  $H_a = H_c/0,48$ , máximo do campo coercivo ( $H_c^{max}$ ) no campo de *cooling* máximo ( $H_{cool}^{max}$ ) e o campo de *exchange* máximo ( $H_{exc}^{max}$ ) em  $H_c^{max}$ .

A Tabela 3.6 reúne as características extraídas dos picos de coercividade ( $H_c$ ) e viés de troca ( $H_{exc}$ ). Para cada amostra, o valor do campo de anisotropia associado ao núcleo ( $H_a$ ), deduzido do valor do campo coercivo ZFC, deve ser comparado com o valor do campo de *cooling* no máximo de cada curva. No caso das três amostras, os resultados mostram que tanto  $H_c$  quanto  $H_{exc}$  tem o valor máximo atingido quando o campo de *cooling* está próximo ao campo de anisotropia  $H_a$ .



**Figura 3.14** (a) Coercividade em função do campo de *cooling* para os fluidos P009 ( $\phi \approx 0,6\%$ ), P010 ( $\phi \approx 0,7\%$ ) e P016 ( $\phi \approx 0,7\%$ ) à 5 K. O gráfico (b) exhibe o comportamento do campo de *bias* ( $H_{exc}$ ) em função do campo de *cooling* ( $H_{cool}$ ) à 5 K. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

Ainda, as figuras 3.14.(a) e 3.14.(b) mostram de maneira clara que ambos  $H_c$  e  $H_{exc}$  vão se intensificando apresentando valores menores no caso da amostra P016, intermediários para a amostra P010 e maiores para P009. Esses resultados podem ser

melhor entendidos considerando as características físico-químicas que envolvem tamanho e fração de maguemita. Nesse contexto, as amostras P009 e P010 apresentam valores de  $\phi_s/\phi_p$  semelhantes e tamanhos de 3 nm e 4 nm o que representa uma variação de 25 % numa região de tamanhos onde são esperados fortes efeitos de confinamento espacial. Ainda as amostras P010 e P016 apresentam tamanhos iguais e variação de  $\phi_s/\phi_p$  da ordem de 16 %. Nesse sentido, por ser composta de nanopartículas de menor tamanho e maior ( $\phi_s/\phi_p$ ) a amostra P009 apresenta maiores valores de  $H_c$  e  $H_{exc}$ . O aumento de  $\phi_s/\phi_p$  conjugado com a diminuição de tamanho provoca um aumento da quantidade de *spins* desordenados na superfície da partícula. Isto se manifesta tanto nos valores de  $H_c$  quanto nos valores de  $H_{exc}$ . Esse resultado significa que essas partículas bimagnéticas ultrapequenas tem maior contribuição de anisotropia do núcleo, de simetria uniaxial, e também, maior contribuição unidirecional de viés de troca. Finalmente, comparando as amostras P010 e P016, de tamanhos iguais, podemos associar o aumento de  $H_c$  e  $H_{exc}$  com o maior valor de ( $\phi_s/\phi_p$ ). Os resultados indicam que isso provoca o aumento da desordem superficial e da interação interfacial uma vez que se tem um número maior de *spins* acoplados na interface.

---

## Considerações finais e perspectivas futuras

---

Durante todo o seu percurso, desde a concepção até sua execução, esse trabalho teve como principal objetivo investigar o fenômeno de *exchange bias* em nanopartículas bimagnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , variando as proporções de núcleo e casca. Para alcançar este objetivo, foram sintetizadas via co-precipitação hidrotérmica nanopartículas ultrapequenas, a fim de potencializar os efeitos de superfície, que se tornam ainda mais acentuados à medida que se reduz o tamanho. Uma vez sintetizadas as partículas com o tamanho desejado, foi realizado um tratamento químico hidrotérmico de superfície para aumentar o tamanho da camada de maguemita. Nesse caso, utilizou-se como estratégia a variação do tempo de tratamento superficial. Por fim, as partículas foram dispersas gerando assim um ferroluido magnético com  $\text{pH} \sim 2$ .

A caracterização das amostras se deu inicialmente pelas técnicas Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Absorção Atômica, sendo essa última imprescindível para se quantificar os metais presentes e desse modo determinar a proporção de núcleo e casca por meio modelo *core-shell*. Todas essas medidas foram de suma importância para indicar se tínhamos o tamanho e a estrutura química desejável para o estudo proposto. Os resultados das análises de dosagem química mostraram que houve sucesso na estratégia de se aumentar o *shell* químico com a variação do tempo de tratamento. Já os experimentos de DRX confirmaram a presença de uma estrutura cristalina do tipo espinélio, com diâmetros cristalinos de  $\sim 4$  nm e sem a presença de quaisquer outras fases cristalinas. Além disso, das análises de TEM foi constatado que as nanopartículas das amostras sintetizadas possuem um diâmetro mediano em torno de 3,5 nm e exibem forma esférica.

De posse dos resultados da caracterização básica, e assim da confirmação da variação da fração de maguemita na casca, o passo seguinte foi a realização de medidas de magnetização nessas amostras com o propósito de estudar a influência do aumento do *shell* nas propriedades magnéticas dessas nanopartículas, em especial, o acoplamento de troca. Para isso, foram realizados ciclos de histereses ZFC à baixas temperaturas (5 K), de onde foram extraídos resultados que revelaram curiosamente que apesar de uma determinada amostra ter muito mais maguemita (natureza mole), de modo que, era de esperar que a mesma fosse menos anisotrópica, no entanto, os resultados demonstraram que o aumento da camada de maguemita acabou por contribuir para o aumento da anisotropia efetiva das nanopartículas.

Para o estudo do viés de troca, primeiramente, foram realizadas medidas de

ciclos menores forçados que possibilitaram verificar e descartar o efeito de *minor loops* nas amostras. Além disso, os resultados dessas medidas foram essenciais uma vez que permitiram confirmar se o critério de saturação básica ( $H > H_a$ ) foi atendido.

Em relação ao resultados das medidas de *exchange bias* é importante destacar o papel do efeito de tamanho nesse efeito. Na análise desses resultados foi considerado um conjunto de amostras com diferentes tamanhos. Para as amostras P009 e P010 que possuem uma diferença de cerca de 1 nm entre seus diâmetros e frações de maguemita semelhantes, os valores de  $H_c$  e  $H_{exc}$  foram maiores para a primeira, mostrando assim, como uma variação aparentemente tão pequena de tamanho tem um resultado significativo na anisotropia de troca e na coercividade da partícula. No entanto, no caso das amostras P010 e P016 que possuem tamanhos semelhantes, porém, com diferentes proporções de maguemita, o aumento dessa camada resultou no aumento da desordem magnética e conseqüentemente na intensificação do efeito de EB. A amostra P010 que possui uma casca com espessura maior que a P016, teve um aumento mais acentuado nos seus valores de  $H_c$  e  $H_{exc}$ . Podemos acrescentar também que essa ampliação da interação de troca na interface FI/SGL foi levemente sentida pelo campo de anisotropia do núcleo como mostraram os resultados das medidas de coercividade.

Os resultados desse trabalho abrem diversas perspectivas para o futuro, dentre as quais podemos destacar: o estudo do comportamento da coercividade em nanopartículas bimagnéticas com um núcleo de uma ferrita magneticamente mole, como por exemplo, a ferrita de manganês. De maneira que, seria muito interessante investigar o quanto a intensidade do acoplamento de troca em nanopartículas com tais núcleos tem reflexo no campo de anisotropia do núcleo ( $H_a$ ). Outra possibilidade muito atraente é o estudo do campo de *exchange* em nanopartículas com um núcleo magneticamente mole com uma casca composto de material duro.

---

## Referências Bibliográficas

---

- [1] V. Pilati, R. C. Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F. G. Silva, F. L. O. Paula, R. Perzynski, G. F. Goya, R. Aquino, and J. Depeyrot, Core/shell nanoparticles of non-stoichiometric zn–mn and zn–co ferrites as thermosensitive heat sources for magnetic fluid hyperthermia. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 5, pp. 3028–3038, 2018.
- [2] G. Goya, V. Grazu, and M. R. Ibarra, Magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Current Nanoscience*, vol. 4, no. 1, pp. 1–16, 2008.
- [3] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, J. Krause, W. Wlodarczyk, B. Sander, T. Vogl, and R. Felix, Effects of magnetic fluid hyperthermia (mfh) on c3h mammary carcinoma in vivo. *International Journal of Hyperthermia*, vol. 13, no. 6, pp. 587–605, 1997.
- [4] B. Huang, M. Roger, M. Bonetti, T. Salez, C. Wiertel-Gasquet, E. Dubois, R. Cabreira Gomes, G. Demouchy, G. Mériquet, V. Peyre, *et al.*, Thermoelectricity and thermodiffusion in charged colloids. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 5, p. 054902, 2015.
- [5] H. Sugioka, Nonlinear thermokinetic phenomena due to the seebeck effect. *Langmuir*, vol. 30, no. 28, pp. 8621–8630, 2014.
- [6] R. C. Gomes, A. F. da Silva, M. Kouyaté, G. Demouchy, G. Mériquet, R. Aquino, E. Dubois, S. Nakamae, M. Roger, J. Depeyrot, *et al.*, Thermodiffusion of repulsive charged nanoparticles—the interplay between single-particle and thermoelectric contributions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 24, pp. 16402–16413, 2018.
- [7] A. F. C. Campos, H. A. L. de Oliveira, F. N. da Silva, F. G. da Silva, P. Coppola, R. Aquino, A. Mezzi, and J. Depeyrot, Core-shell bimagnetic nanoadsorbents for hexavalent chromium removal from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, vol. 362, pp. 82–91, 2019.
- [8] H. A. L. de Oliveira, A. F. C. Campos, G. Gomide, Y. Zhang, and S. Ghoshal, Elaboration of a core@ shell bimagnetic nanoadsorbent (cofe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>@  $\gamma$ -fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub>) for the removal of as (v) from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, p. 125002, 2020.

- [9] A. López-Ortega, D. Tobia, E. Winkler, I. V. Golosovsky, G. Salazar-Alvarez, S. Estradé, M. Estrader, J. Sort, M. A. González, S. Suriñach, J. Arbiol, F. Peiró, R. D. Zysler, M. D. Baró, and J. Nogués, Size-dependent passivation shell and magnetic properties in antiferromagnetic/ferrimagnetic core/shell MnO nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 27, pp. 9398–9407, 2010.
- [10] J. M. D. Coey, Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Physical Review Letters*, vol. 27, no. 17, pp. 1140–1142, 1971.
- [11] F. Tourinho, R. Franck, R. Massart and R. Perzynski, Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. *Progress in Colloid Polymer Science*, vol. 79, pp. 128–134, 1989.
- [12] F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva and M.C.L. Lara, Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures  $[(M_{1-x}^{+2}Fe_x^{+3})_A[(Fe_{2-x}^{+3}M_x^{+2})]_B O_4^{-2}]$ . *Brazilian journal of physics*, vol. 28, no. 4, 1998.
- [13] F. A. Tourinho, F. Raymonde and R. Massart, Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 7, pp. 3249–3254, 1990.
- [14] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, and M. C. F. L. Lara, New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 6, pp. 1168–1175, 2001.
- [15] R. Massart, J. Roger and V. Cabuil, New trends in chemistry of magnetic colloids: Polar and Non Polar Magnetic Fluids, Emulsions, Capsules and Vesicles. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 25, no. 2, pp. 135–141, 1995.
- [16] J. de A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski, Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 16, pp. 6220–6227, 2008.
- [17] Alex Fabiano Cortez Campos, *Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica*. PhD thesis, UnB, 2005.
- [18] C. Guozhong, *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World Scientific, 2004.
- [19] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, P. Moliniéd and M. Danot, Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 186–192, 2001.

- [20] A. P. Herrera, L. Polo-Corrales, E. Chavez, J. Cabarcas-Bolivar, O. N. C. Uwakweh and C. Rinaldi, Influence of aging time of oleate precursor on the magnetic relaxation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by the thermal decomposition method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 328, pp. 41–52, 2013.
- [21] R. Massart, Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 17, no. 2, pp. 1247–1248, 1981.
- [22] D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler, *Fundamentos de Química Analítica*, vol. 2. Reverté, 1997.
- [23] V. K. Lamer and R. H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*, vol. 72. ACS Publications, 1950.
- [24] P. Coppola, F. G. Silva, G. Gomide, F. L. O. Paula, A. F. C. Campos, R. Perzynski, C. Kern, J. Depuyrot and R. Aquino, Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, no. 5, p. 138, 2016.
- [25] R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M.C.F.L. e Lara and J. Depuyrot, Size control of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 252, pp. 23–25, 2002.
- [26] M. Ocaña, R. Rodriguez-Clemente, and C. J. Serna, Uniform colloidal particles in solution: Formation mechanisms. *Advanced Materials*, vol. 7, no. 2, pp. 212–216, 1995.
- [27] P. C. S. Filho e O. A. Serra, Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. *Quim. Nova*, vol. 38, no. 5, pp. 679–696, 2015.
- [28] Larissa Silva Chaperman, *Elaboração de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  monodispersas em reator de hidrometalurgia seguida de dispersão em meio coloidal*. PhD thesis, 2016.
- [29] F. Tourinho, *Ferrofluides a base de ferrite de cobalt et de ferrite de manganese: elaboration, comportement physicochimique et magnetique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1988.
- [30] O. Karaagac and H. Kockar, Effect of synthesis parameters on the properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, vol. 25, no. 8, pp. 2777–2781, 2012.
- [31] N. A. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2010.

- [32] R. C. Leite, Propriedades magnéticas de memória e envelhecimento, exchange bias e treinamento de nanopartículas do tipo core-shell em regimes de interações dipolares fracas e fortes. 2016.
- [33] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, vol. 3. Prentice hall, 2001.
- [34] W. H. Bragg and W. L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913.
- [35] D. B. Williams and C. B. Carter, *The Transmission Electron Microscope: A Textbook for Materials Science*. Springer, 1996.
- [36] Vanessa Pilati Peixoto Jucá, *Estudo experimental sobre a eficiência de nanopartículas de ferritas de Zn-Mn para magnetohipertermia: de características intrínsecas ao comportamento coletivo*. PhD thesis, UnB, 2017.
- [37] Priscilla Coppola de Souza Rodrigues, *Elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$ , visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações em hipertermia*. PhD thesis, UnB, 2016.
- [38] B. Welz and M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*. John Wiley & Sons, 2008.
- [39] W. Heisenberg, Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, vol. 49, pp. 619–636, 1928.
- [40] H. A. Kramers, L’interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. *Physica*, vol. 1, no. 1-6, pp. 182–192, 1934.
- [41] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [42] F. G. da Silva, J. Depeyrot, A. F. C. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, and D. Peddis, Structural and magnetic properties of spinel ferrite nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 19, no. 8, pp. 4888–4902, 2019.
- [43] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. American Association of Physics Teachers, 2003.
- [44] R. N. Faria, and Lima, L. F. C. P. Lima, *Introdução ao Magnetismo dos materiais*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [45] A. J. Rondinone, C. Liu and Z. J. Zhang, Determination of magnetic anisotropy distribution and anisotropy constant of manganese spinel ferrite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 33, pp. 7967–7971, 2001.

- [46] F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, and A. E. Berkowitz, Spin canting, surface magnetization, and finite-size effects in  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  particles. *Physical Review B*, vol. 47, no. 13, pp. 7885–7891, 1993.
- [47] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr. and S. Foner, Surface spin disorder in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 2, pp. 394–397, 1996.
- [48] B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, Low temperature surface spin-glass transition in  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 1, p. 181, 1998.
- [49] F. Bødker, S. Mørup and S. Linderøth, Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 2, pp. 282–285, 1994.
- [50] R. Perzynski and Y. L. Raikher, *Effect of surface anisotropy on the magnetic resonance properties of nanosize ferroparticles*. Springer, 2005.
- [51] J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, Magnetic relaxation in fine-particle systems. *Advances in Chemical Physics*, pp. 283–494, 1997.
- [52] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- [53] R. C. Gomes, *Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas*. PhD thesis, UnB, 2015.
- [54] G. S. Gomide, *Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas*. PhD thesis, 2018.
- [55] C. Vázquez-Vázquez, M. A. López-Quintela, M. C. Buján-Núñez and J. Rivas, Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 4, pp. 1663–1676, 2011.
- [56] C. P. Bean and J. D. Livingston, Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 4, pp. 120S–129S, 1959.
- [57] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism*. Springer, 2009.
- [58] E. F. Kneller and F. E. Luborsky, Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles. *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 3, pp. 656–658, 1963.
- [59] F. C. Fonseca, A. S. Ferlauto, F. Alvarez, G. F. Goya and R. F. Jardim, Morphological and magnetic properties of carbon-nickel nanocomposite thin films. *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 4, pp. 044313.1–044313.7, 2005.

- [60] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, and M. A. Novak, Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Physical Review B*, vol. 70, no. 1, pp. 014419.1–014419.6, 2004.
- [61] E. F. Ferrari, W. C. Nunes and M. A. Novak, Coercivity extrema in melt-spun CuCo ribbons: effects of the magnetic moment distribution. *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 6, pp. 3010–3014, 1999.
- [62] L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Bonetti and L. Signorini, Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix. *Physical Review B*, vol. 70, no. 5, pp. 052401.1–052401.4, 2004.
- [63] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, S. Doppiu, B. Dieny, J. S. Muñoz, S. Suriñach M. D. Baró, S. Stoyanov and Y. Zhang, Exchange bias in ferromagnetic nanoparticles embedded in an antiferromagnetic matrix. *International Journal of Nanotechnology*, vol. 2, no. 1-2, pp. 23–42, 2005.
- [64] X. S. Liu, B. X. Gu, W. Zhong, H. Y. Jiang and Y. W. Du, Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling in  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoO}$  composites. *Applied Physics A*, vol. 77, no. 5, pp. 673–676, 2003.
- [65] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, S. Estradé, I. V. Golosovsky, R. K. Dumas, D. J. Keavney, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, J. Sort, F. Peiró, S. Suriñach, M. D. Baró and J. Nogués, Strongly exchange coupled inverse ferrimagnetic soft/hard,  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Fe}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ , core/shell heterostructured nanoparticles. *Nanoscale*, vol. 4, no. 16, pp. 5138–5147, 2012.
- [66] J. Nogués and Ivan K. Schuller, Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203–232, 1999.
- [67] X. Batlle and A. Labarta, Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, no. 6, pp. R15–R42, 2002.
- [68] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas and J. C. Denardin, Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, no. 6, pp. 2836–2857, 2008.
- [69] D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak and A. E. Berkowitz, Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  colloidal particle II. vol. 145, no. 3, pp. 343–348, 1995.

- [70] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois and R. Perzynski, Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Physical Review B*, vol. 72, no. 18, pp. 184435.1–184435.10, 2005.
- [71] E. C. Sousa, M. H. Sousa, H. R. Rechenberg, G. F. Goya, F. A. Tourinho, R. Perzynski, J. Depeyrot, In-field mössbauer study of the disordered surface contribution in nickel ferrite nanomagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, pp. e1020–e1022, 2007.
- [72] Franciscarlos Gomes da Silva, *Propriedades magnéticas, desordem de superfície e polarização por intercâmbio de nanopartículas magnéticas*. PhD thesis, 2013.
- [73] E. C. Sousa, H. R. Rechenberg, J. Depeyrot, J. A. Gomes, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. Dupuis, and R. Perzynski, In-field mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 9, p. 093901, 2009.
- [74] J. Geshev, Comment on “Exchange bias in the layered cobaltite  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_4$ ” [J. Appl. Phys. 104, 023914 (2008)]. *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 066108, 2009.
- [75] J. Geshev, Comment on: “Exchange bias and vertical shift in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles” [J. Magn. Magn. Mater. 313 (2007) 266]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 3-4, pp. 600–602, 2008.
- [76] R. Cabreira-Gomes, F. G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F. A. Tourinho, R. Perzynski and J. Depeyrot, Exchange bias of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  core/shell nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 368, pp. 409–414, 2014.
- [77] G. Salazar-Alvarez, Jordi Sort, S. Suriñach, M. D. Baró, and Josep Nogués, Synthesis and size-dependent exchange bias in inverted core- shell  $\text{MnO}|\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 29, pp. 9102–9108, 2007.
- [78] M. Patra, M. Thakur, K. De, S. Majumdar and S. Giri, Reply to comment on ‘Particle size dependent exchange bias and cluster-glass states in  $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ’. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 7, pp. 1–2, 2009.
- [79] Seung-hyun Noh, W. Na, Jung-tak Jang, Jae-Hyun Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Yongjun Lim, Jeon-Soo Shin, and J. Cheon, Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis. *Nano Letters*, vol. 12, no. 7, pp. 3716–3721, 2012.

- [80] Jae-Hyun Lee, Jung-tak Jang, Jin-sil Choi, S. H. Moon, Seung-hyun Noh, Ji-wook Kim, Jin-Gyu Kim, Il-Sun Kim, K. I. Park J. Cheon , Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature nanotechnology*, vol. 6, no. 7, p. 418, 2011.
- [81] S. Liébana-Viñas, K. Simeonidis, U. Wiedwald, Z.-A. Li, Zh. Ma, E. Myrovali, A. Makkridis, D. Sakellari, G. Vourlias, M. Spasova, M. Farle and M. Angelakeris, Optimum nanoscale design in ferrite based nanoparticles for magnetic particle hyperthermia. *Rsc Advances*, vol. 6, no. 77, pp. 72918–72925, 2016.
- [82] F. G. Silva, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. I. Stepanov, Y. L. Raikher, R. Perzynski and J. Depeyrot, The role of magnetic interactions in exchange bias properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  core/shell nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 28, pp. 1–9, 2013.
- [83] D. Peddis, M. V. Mansilla, S. Mørup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D’Orazio, F. Lucari, and D. Fiorani, Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 29, pp. 8507–8513, 2008.
- [84] J. L. Dormann and D. Fiorani, *Magnetic properties of fine particles*. Elsevier, 2012.
- [85] R. C. Gomes, F. G. da Silva, T.-Q. Silva, G. Gomide, V. Pilati, R. Aquino, J. Geshev, R. Perzynski, and J. Depeyrot, Magnetic irreversibility and saturation criteria in ultrasmall bi-magnetic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 824, p. 153646, 2020.
- [86] A. Harres, M. Mikhov, V. Skumryev, A. M. H. de Andrade, J. E. Schmidt and J. Geshev, Criteria for saturated magnetization loop. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 402, pp. 76–82, 2016.
- [87] F. H. Martins, F. G. Silva, F. L. O. Paula, J. de A. Gomes, R. Aquino, J. Mestnik-Filho, P. Bonville, F. Porcher, R. Perzynski, and J. Depeyrot, Local Structure of Core-Shell  $\text{MnFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ -Based Nanocrystals: Cation Distribution and Valence States of Manganese Ions. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 16, pp. 8982–8991, 2017.
- [88] D. Fiorani and G. Sberveglieri, *Fundamental Properties of Nanostructured Materials*. World Scientific, 1994.
- [89] L. A. S. de Oliveira, A. Pentón-Madrigal, A. P. Guimarães and J. P. Sinnecker, Thermally activated processes and superparamagnetism in  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  nanoparticles: A comparative study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 401, pp. 890–896, 2016.

- [90] S. Chandra, H. Khurshid, W. Li, G. C. Hadjipanayis, M. H. Phan, and H. Srikanth, Spin dynamics and criteria for onset of exchange bias in superspin glass  $\text{Fe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core-shell nanoparticles. *Physical Review B*, vol. 86, no. 1, pp. 014426.1–014426.8, 2012.
- [91] J. S. Micha, B. Dieny, J. R. Regnard, J. F. Jacquot and J. Sort, Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  discontinuous multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272, pp. E967–E968, 2004.
- [92] J. I. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski, Superparamagnetism and relaxation effects in granular  $\text{Ni} - \text{SiO}_2$  and  $\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$  films. *Physical Review B*, vol. 9, no. 9, pp. 3891–3897, 1974.
- [93] F. G. da Silva, J. Depeyrot, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, I. S. Poperechny R. Aquino, G. Ballon, J. Geshev, E. Dubois, and R. Perzynski, Exchange-bias and magnetic anisotropy fields in core-shell ferrite nanoparticles. 2020.
- [94] J. Geshev, L. G. Pereira, and J. E. Schmidt, Rotatable anisotropy and coercivity in exchange-bias bilayers. *Physical Review B*, vol. 66, no. 13, p. 134432, 2002.
- [95] S. Urazhdin and C. L. Chien, Effects of antiferromagnetic spin rotation on the anisotropy of ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers. *Physical Review B*, vol. 71, no. 22, p. 220410, 2005.
- [96] C. A. M. Vieira, R. C. Gomes, F. G. Silva, A. L. Dias, R. Aquino, A. F. C. Campos and J. Depeyrot, Blocking and remanence properties of weakly and highly interactive cobalt ferrite based nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, no. 17, pp. 1–9, 2019.
- [97] A. T. Ngo, P. Bonville, and M. P. Pileni, Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite. *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 6, pp. 3370–3376, 2001.
- [98] A. Moreira, F. Paula, A. Campos, and J. Depeyrot, Local structure investigation of cobalt ferrite-based nanoparticles by synchrotron x-ray diffraction and absorption spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, p. 121269, 2020.

---

## Apêndice A

---

### Artigo Publicado

---

R. C. Gomes, F. G. da Silva, T.-Q. Silva, G. Gomide, V. Pilati, R. Aquino, J. Geshev, R. Perzynski, and J. Depeyrot. Magnetic irreversibility and saturation criteria in ultrasmall bi-magnetic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 824:153646, 2020.



## Magnetic irreversibility and saturation criteria in ultrasmall bi-magnetic nanoparticles

Rafael Cabreira Gomes<sup>a, b, d, \*</sup>, Franciscarlos G da Silva<sup>a, c, d</sup>, Tatiane-Quetly Silva<sup>c</sup>, Guilherme Gomide<sup>c</sup>, Vanessa Pilati<sup>c</sup>, Renata Aquino<sup>a</sup>, Julian Geshev<sup>e</sup>, Régine Perzynski<sup>d</sup>, Jérôme Depeyrot<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratory for Environmental and Applied Nanoscience - LNAA, Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília, 73345-010, Brasília, DF, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil

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

<sup>d</sup> Sorbonne Université, CNRS, PHysico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, F-75005, Paris, France

<sup>e</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 October 2019

Received in revised form

24 December 2019

Accepted 2 January 2020

Available online 10 January 2020

#### Keywords:

Ferrite nanoparticles

Exchange bias effect

Saturation magnetization

Saturation criteria

Magnetic anisotropy

### ABSTRACT

Ultrasmall magnetic particles are notorious for exhibiting a magnetization increase even at quite intense applied fields, behavior which can be interpreted as a non-saturation of the magnetic disordered shell even if the nanoparticle magnetization is reversible. In this work we study two kinds of ultrasmall core@shell nanoparticles (3 nm) with contrasting core anisotropy, composed of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cores covered by a thin maghemite layer. In order to investigate the saturation criterion associated to the closure of major loops (in contrast to minor loops), we use several procedures to determine, at moderate fields, if the effective anisotropy energy barrier is overcome or not. Firstly, we carefully evaluate the closure field of the hysteresis loop, interpreted as the effective anisotropy field, correspondent to two different contributions. One, arising from the nanoparticle core, is related to the coercivity and the other one is associated to pinned spins of the nanoparticle shell. Secondly, the ZFC-FC magnetization measurements taken at different fields give us information about both the anisotropy energy barrier distribution and the thermal dependence of effective anisotropy field. Thirdly, forced minor loops are performed, measured after either ZFC or FC processes, to counter-check the effective magnetic anisotropy at low temperature of both samples. Finally, we perform major hysteresis loop calculations in order to better understand the magnetization processes involved. To go further, we propose in this study a procedure to extract information about the two contributions which composes the effective magnetic anisotropy field.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Non-saturation of the magnetization is a recurrent problem in fine particle magnetism [1–4]. When studying such systems, a key issue is ensuring that the effective anisotropy energy barrier is overcome, which leads to the correct determination of magnetic quantities, and besides, avoids misinterpretation of involved magnetic processes, allowing, for example to sort out major loop effects

from minor loop ones. The overcoming of this energy barrier is what we mean by magnetic saturation.

Magnetic nanoparticles (NPs) have their anisotropy coming from different contributions [5]. The magneto-crystalline anisotropy [6] is determined by the periodic arrangement of atoms added to both exchange interactions and L-S coupling. Besides the magneto-crystalline anisotropy, the NPs also possess additional energetic contributions provided by shape and surface.

Small nanoparticles are frequently described as presenting an effective anisotropy of uniaxial symmetry [2], displaying a two-state energetic profile. These stable states are separated by an anisotropy energy barrier  $E_a$ . This barrier rules the magnetic relaxation processes, and consequently the rising of superparamagnetism (magnetic blocking).

\* Corresponding author. Laboratory for Environmental and Applied Nanoscience - LNAA, Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília, 73345-010, Brasília, DF, Brazil.

E-mail address: [r.cabreira.gomes@ufsc.br](mailto:r.cabreira.gomes@ufsc.br) (R. Cabreira Gomes).

Due to the spatial confinement of the magnetic system, finite size effects and surface disorder can also influence the magnetic properties [7–9] and decrease the cooperative magnetization. The existence of interface leads to undercoordinated atoms in the outer shell and uncompensated surface spins [10] with high local anisotropy [11]. In the case of ferrite NPs [12,13], the magnetic moments of the surface, which are canted with respect to the magnetic core [1], can be frozen for temperatures below 50 K in a disordered spin-glass like (SGL) state [14,15]. These effects become even more important for smaller NPs, leading to the present bi-magnetic core@shell morphology composed by a ferrimagnetic (FiM) ordered core covered by an SGL disordered shell [16].

The application of an external magnetic field on such magnetic NPs can favor an energetic configuration of spins that triggers a magnetic coupling through the interface separating the different magnetic ordering. This magnetic coupling can create a unidirectional anisotropy field which adds to the uniaxial anisotropy field of the system ( $H_k$ ) and induces an horizontal displacement of the hysteresis loop [17], a phenomenon called Exchange Bias (EB) [18]. Depending on the strength of the magnetic coupling and on the consequent change in  $H_k$ , more intense magnetic fields can be required to achieve magnetic saturation of the sample. If this requirement is not satisfied, the complete reversion of the magnetization is not achieved and the hysteresis loop corresponds to a minor loop [19]. For instance, Kodama et al. reported for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  NPs with a diameter of 6.5 nm, an horizontal shift of field cooled (FC) hysteresis loops caused by the freezing of disordered surface spins [2,10,14]. The authors prudently named the observed loop shift as  $h_{\text{shift}}$  due to the fact that the low temperature hysteresis loops of NPs do not close, even in intense magnetic fields ( $H = 16$  T).

In recent papers we have investigated the exchange bias effect in 3 nm sized  $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core@shell nanoparticles [20,21],  $M$  being Co or Mn divalent metal ions. Such ultrasmall NPs have their magnetic properties strongly influenced by surface effects [12,22], which hinder the magnetic saturation. In this case, in spite of the small size of the NPs, a maximum field of 9 T was sufficient to enable the observation of the EB phenomenon.

In this context, the main goal of this work is to highlight the influence of the external field strength on the magnetic measurements and consequently the interpretation of the involved magnetization processes.

We further investigate two core@shell ultrasmall NPs samples with contrasting core anisotropies cited above. These are studied in two different magnetic regimes as frozen ferrofluids and as powder samples. Here, our objective is not characterizing interaction regimes [23], but testing the saturation criteria of the magnetization loops. It's worth emphasizing that the reliability of the nature of the hysteresis loop shifts depends on the actual magnetic saturation of the sample and this issue demands the fulfillment of saturation criteria. This work will help to elucidate the relation between magnetic saturation and anisotropy by proposing complementary procedures to investigate this matter in detail.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample production and characteristics

Here, we have produced ultrasmall core@shell NPs based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (sample Co3) and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (sample Mn3), by chemical synthesis route. The synthesis of such bi-magnetic nanoparticles and their water based colloidal dispersions which are electrostatically stabilized, follows a three steps procedure:

- i - Firstly, the nanoparticles are obtained by poly-condensation of solutions of  $\text{FeCl}_3$  (1 M) and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  or  $\text{MnCl}_2$  (0.5 M) in a  $\text{NH}_4\text{OH}$  medium (2 M). Afterwards, the precipitate is magnetically decanted and washed with distilled water;
- ii The core@shell morphology arises from the surface treatment step, which can be separated into two other steps, the acidic washing in order to invert the surface charge and the hydrothermal treatment with an iron(III) nitrate solution (1 M), which creates an iron rich surface ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  shell). This maghemite shell protects the ferrite core from acidic dissolution and should modulate the NPs magnetic properties;
- iii - Finally, the NPs are peptized in acidic medium ( $\text{HNO}_3$ ) by adjustment of the pH which establishes the surface charge density and of the ionic strength which screens the NPs surface potential. This strategy leads to an electric double layer that prevents agglomeration of nanoparticles [24,25];

More details about the chemical synthesis of electrostatically stabilized magnetic fluids can be found elsewhere [26–29].

To determine the morphochemical composition of synthesized NPs and the volume fraction ( $\Phi$ ) occupied by NPs in the sample we used Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) measurements performed using a Thermo Scientific spectrometer model S - series AA. Here, the molar fraction of divalent metals, written as,

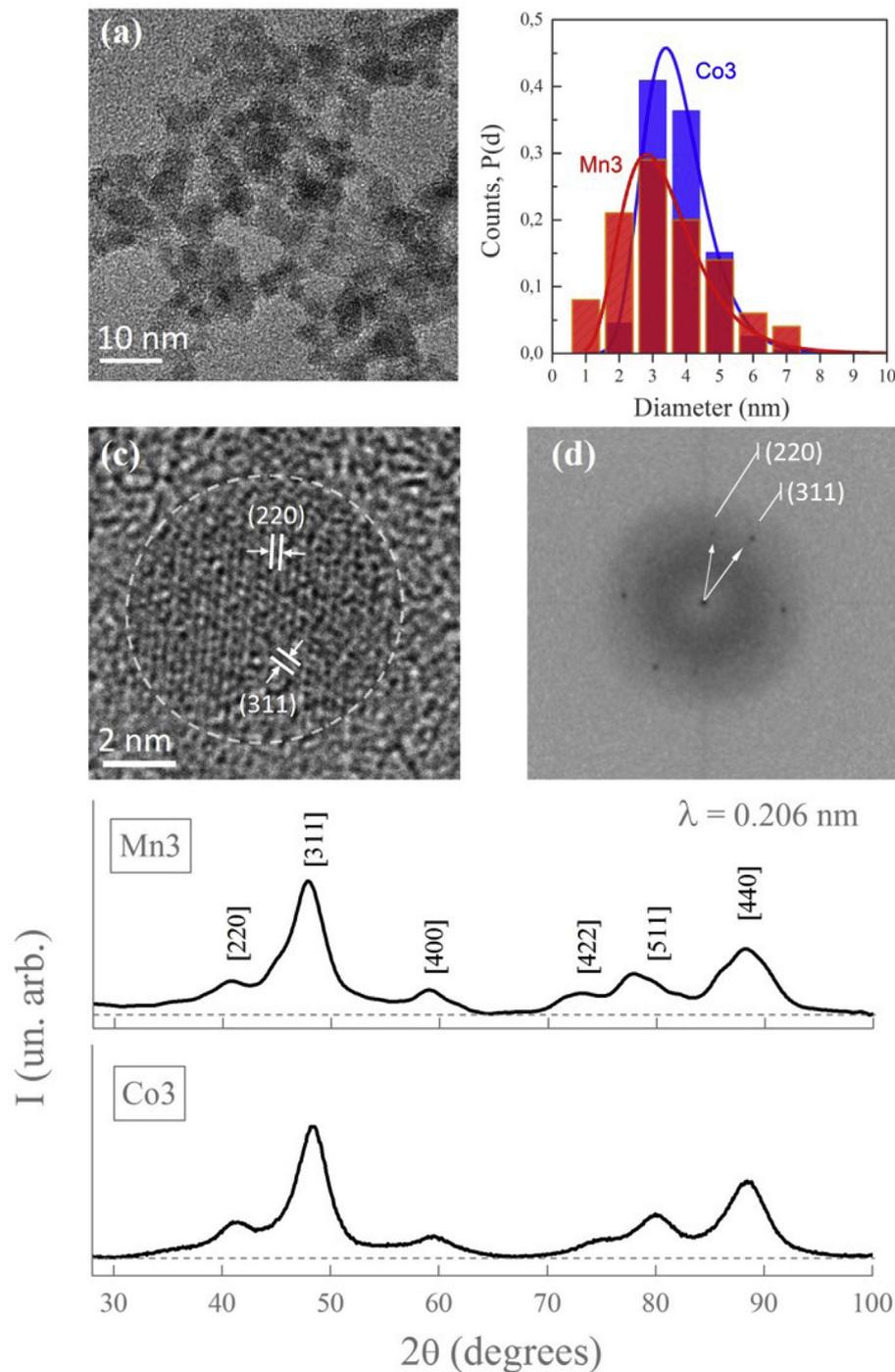
$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]}, \quad (1)$$

is the key parameter to obtain information about the morphochemical composition (see Table 1). A value of  $\chi_M = 0.33$  indicates NPs with ferrite stoichiometry while smaller values are associated to iron rich nanoparticles. By applying the core@shell model developed in Ref. [29], we found the proportions of maghemite phase collected in Table 1. This method to determine the morphochemical composition of samples was confirmed in a recent paper [30] where samples synthesized by the same procedure were investigated using quantitative Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM).

The morphostructural characterization of these samples has already been performed [20,21,23]. In short, the crystalline structure and the size distribution of nanoparticles were characterized by both Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray

**Table 1**  
Summary of samples results. The columns represent the molar fraction of divalent metal in the samples ( $\chi_M$ ), relative volumic fraction of maghemite shell ( $\Phi_S/\Phi$ ), mean crystalline diameter ( $d_X$ ), median diameter ( $d_0$ ) and polydispersity ( $\sigma$ ).  $\mu_0 H_{\text{irr}}$  is the irreversible field or closure field,  $\mu_0 H_C$  the coercive field and  $m_S$  the saturation magnetization defined as the NP magnetization at  $\mu_0 H_{\text{irr}}$  (see section 3), extracted from hysteresis loops at 5 K  $\kappa_{\text{eff}}$  is the (volumic) effective anisotropy constant deduced from  $\kappa_{\text{eff}} = \mu_0 H_{\text{irr}} m_S / 2$ ,  $\kappa_v$  the (volumic) core anisotropy constant deduced from  $\kappa_v = \mu_0 H_C m_S / (2\zeta)$  and  $\kappa_S^{\text{shell}}$  the shell surface anisotropy, calculated as  $\kappa_S^{\text{shell}} = d(\kappa_{\text{eff}} - \kappa_v) / 6$  from eqs. (3), (4) and (7) at 5 K.

Sample name	$\chi_M$	$\Phi_S/\Phi\%$	$d_X$ nm	$d_0$ nm	$\sigma$	$\mu_0 H_{\text{irr}}$ T	$\mu_0 H_C$ T	$m_S$ Am <sup>2</sup> /kg	$\kappa_{\text{eff}} \times 10^5$ J/m <sup>3</sup>	$\kappa_v \times 10^5$ J/m <sup>3</sup>	$\kappa_S^{\text{shell}} \times 10^{-5}$ J/m <sup>2</sup>
Mn3	0.15	0.56	3.3(4)	3.2(8)	0.3(6)	3.5(5)	0.090(4)	22.3(6)	1.96(2)	0.10(2)	8.6(4)
Co3	0.09	0.74	3.1(3)	3.3(1)	0.3(2)	6.0(1)	0.938(2)	41.2(8)	6.55(9)	2.13(1)	22(1)



**Fig. 1.** (a) TEM image of sample Co<sub>3</sub>, which (together with Fig. 1c) is representative for both samples. (b) Size histograms obtained from TEM images and log normal fit, results are in the Table 1. (c) High Resolution TEM of Co<sub>3</sub> sample. The crystalline planes represented on the NPs were identified by FFT depicted on the panel (d). XRD spectra of Mn<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub> samples.

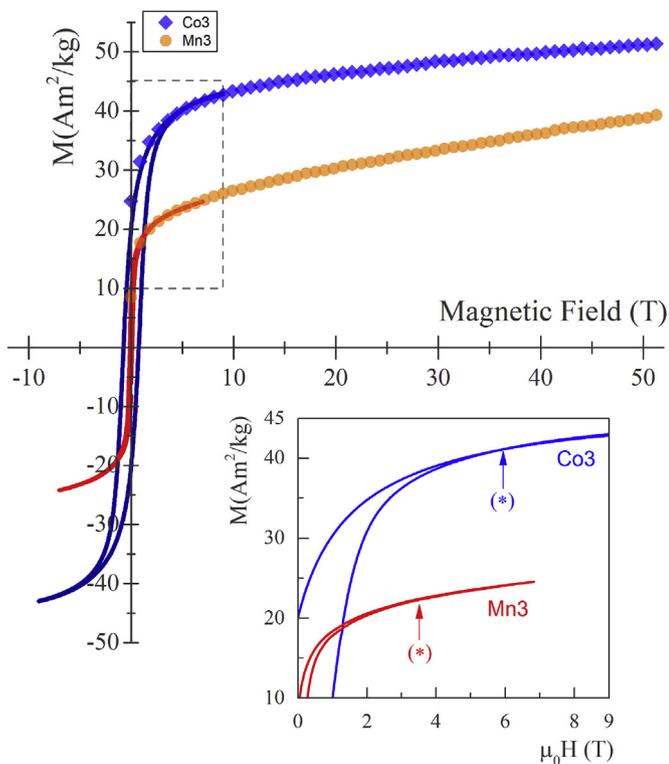
#### Diffraction (XRD).

A summary of these results is presented in Fig. 1. As expected, the nanoparticles, with rock-like shape, crystallize in a spinel structure, and their size distribution is ruled by a log-normal probability density function. The median diameter ( $d_0$ ) and the polydispersity ( $\sigma$ ) obtained by fitting the size distribution histograms of both samples are presented in Table 1. The mean crystalline diameter ( $d_x$ ) of nanoparticles was obtained by applying the Scherrer's formula to the most intense diffraction peak of the XRD

spectra. Both results are in good agreement and point out to a mean diameter around 3 nm. We have therefore named the samples Mn<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>.

#### 2.2. Magnetic measurements

The magnetic measurements were taken using two facilities. The main experiments were performed using a Quantum Design PPMS Mod. 6000 with a Vibrating Sample Magnetometer (VSM)



**Fig. 2.** Magnetic measurements performed at 5 K with powder samples. The solid lines are Mn3 and Co3 hysteresis loops obtained by VSM. The dots and diamonds are the downward branches of the high field hysteresis loop from LNCMI experiments. The inset shows the detail of the VSM  $M \times H$  loops, with the symbol \* indicating the irreversible field.

setup; equipped with a superconducting coil which produces magnetic fields in the range of  $\pm 9$  T in temperatures from 2 K to 350 K. Samples were also measured at *Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses - LNCMI* in Toulouse/France using 150 ms pulses of magnetic fields up to 52 T.

In the case of PPMS measurements, the Co3 and Mn3 samples have their magnetic properties investigated for both dilute ferrofluid (frozen at low  $T$ ) and powder. The samples were prepared in a home made sample holder composed by two pieces of plexyglass: a tube with  $\sim 70$  mm<sup>3</sup> of inner volume and a stopper. After filling the sample holder, the stopper is adhered to the tube with chloroformium glue. In order to remove the solvent and sample holder contributions, the signal from sample holder both empty and filled with electrolyte (HNO<sub>3</sub> solution with pH = 2) was measured. The high magnetic fields measurements were performed only in powder samples, prepared on special sample holders provided by LNCMI.

The temperature dependence of magnetization and  $M \times H$  loops were investigated for each sample by using the PPMS. To obtain the  $M \times T$  curves, the sample is firstly frozen down to 5 K under zero magnetic field. Afterwards, an external field is applied ( $H_{measure}$ ) and zero field cooling (ZFC) magnetization is obtained by warming the sample up to 250 K. Subsequently, the corresponding field cooling (FC) curve is recorded while freezing the sample under a cooling field ( $H_{cool}$ ) of the same intensity as  $H_{measure}$ . Here, we performed these experiments using  $\mu_0 H_{cool}$  between 10 mT and 6 T, being  $\mu_0$  the vacuum magnetic permeability.

All measurements of hysteresis loops were carried out at low temperatures for samples frozen by either ZFC or FC procedure. In the case of ferrofluids, before performing the FC protocol the sample is ZFC to 250 K in order to avoid magnetic texturing of

sample and ensuring a random anisotropy axes distribution of NPs. It should be noted that such temperature is higher than the blocking temperatures of both types of samples, which are 50 K and 160 K (Fig. 4) for Mn3 and Co3, respectively.

Additionally, we have used the Forced Minor Loops (FML) procedure to investigate the saturation of ZFC and FC hysteresis magnetic loops of ferrofluids. In the case of ZFC loops we used a procedure presented in Ref. [19]. In brief words, the upper branch of hysteresis is obtained by starting from the maximum positive magnetic field available ( $+9$  T) and afterwards each loop is measured varying the maximum field on the opposite direction ( $-H_{max}$ ) from  $-1$  T up to  $-9$  T. The FC procedure, following [31], is performed starting from 5 K choosing a  $H_{cool}$  close to the values where the bias field ( $H_{exc}$ ) is maximum [21]. After cooling, the hysteresis loops are recorded using different  $\mu_0 H_{max}$  values between  $\pm 1$  T and  $\pm 9$  T. Here, the positive and negative maximum fields are of the same magnitude.

In both FC and ZFC procedures, the horizontal shifts of hysteresis loops ( $h_{shift}$ ) are given by

$$h_{shift} = \frac{H_C^+ + H_C^-}{2}, \quad (2)$$

$H_C^+$  and  $H_C^-$  being the coercive fields deduced from the ascending and descending branches of hysteresis loop, respectively.

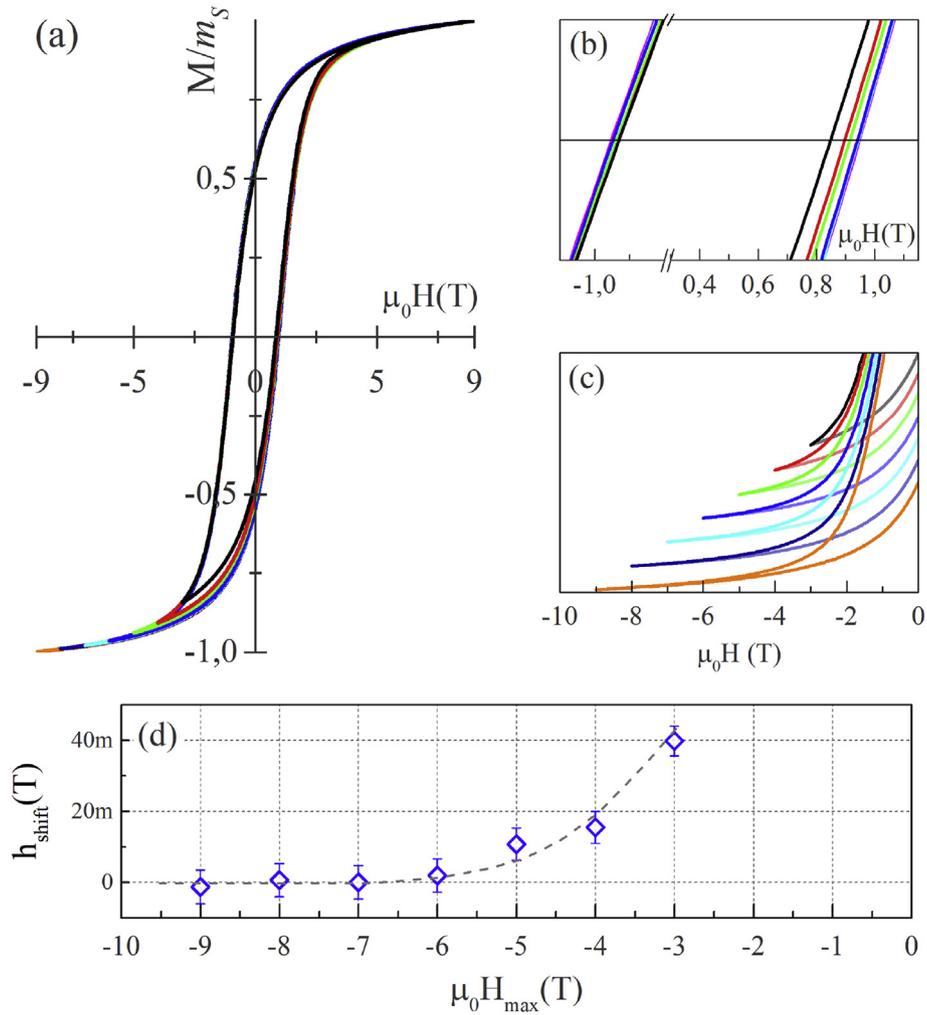
### 3. Results

The basic requirement to obtain a major hysteresis loop, and thus to reach magnetic saturation, is the overcoming of the anisotropy field by the external magnetic field ( $H \geq H_k$ ). In order to test this criterion, we carried out three kinds of magnetic measurements and their results are presented in the following.

#### 3.1. Hysteresis loops and high field magnetization

We first begin our investigations on ZFC hysteresis loops and high field measurements. Fig. 2 is a composition of the curves obtained for powder samples at low temperature (5 K) using the two different instruments. The high field experiments allowed us to record the descending branch of the  $M \times H$  curve of each sample, which is then scaled by matching the overlapped regions of the high field curve and that measured using the VSM setup. It should be noted that both curves scale very well together even though the measurements are performed in different time scales i.e., in different  $H$  change rates. Despite the remarkable contrast between the magnetic anisotropy of the NP's core in the two samples, an increase of their magnetization in high magnetic fields is noted, being more pronounced in Mn3 one.

One of the most applied techniques to analyze the magnetic saturation of nanoparticles is to inspect the loop and find out the closure field, i.e, the field value  $H_{irr}$  where the two branches of the loop coincide. This is the point where the irreversible magnetization is sparked and it represents the anisotropy field of the system. The Stoner & Woltharth (S&W) theory [32], suggests taking the  $n^{th}$ -derivative of magnetization with respect to the magnetic field ( $\partial^n M / \partial H^n$ ) as a way to better assess the magnetic irreversibility, which is equivalent to determining the closure field. Depending on the symmetry of the anisotropy being probed, a singularity may become apparent [19]. We have compared the closure field from the major hysteresis loop and its first derivative, finding very similar values. Hence, we can extract  $H_k$  directly from the major loop and the found values equal to  $\mu_0 H_k \sim 3.5$  T and  $\sim 6.0$  T, for powder samples Mn3 and Co3 respectively. It should be noted that the closure field obtained for dilute ferrofluids differ only slightly



**Fig. 3.** ZFC  $M \times H$  loop of Co3 ferrofluid sample ( $\Phi = 0.6\%$ ) measured with different  $-H_{\max}$  at 5 K. All minor loops measurements are depicted in (a) panel. (b) and (c) depict the enlarged views of the main hysteresis loops. Specially in panel (c), a gap between the curves is artificially introduced for a better view. (d)  $h_{\text{shift}}$  values resulted from the forced minor loops procedure.

from powder ones.

Fig. 3 (a) depicts the results obtained from the ZFC FML procedure for sample Co3. In this case (highest core anisotropy) small loop shifts can be more easily detected. In panel (b), an enlarged view of the coercive field area is presented, showing that the loop shift is mainly due to the displacement of the ascending branch. Panel (c) illustrates the saturation area. The loop shift is presented in Fig. 3(d) and shows that  $h_{\text{shift}}$  tends to zero when the negative maximum field surpasses 6 T.

### 3.2. ZFC/FC DC magnetization

Following Harres et al. [19], we propose the application of an additional procedure to confirm  $H_k$ . The field  $H_{\text{measure}}$  at which the coincidence of ZFC and FC curves is achieved defines  $H_k$ . Then, we have performed a set of ZFC-FC magnetization measurements varying  $H_{\text{measure}}$ . Fig. 4(a) shows the ZFC/FC curves for Co3 powder sample. The global feature of measurements is the displacement of the ZFC peak to lower temperatures when  $H_{\text{measure}}$  increases. This happens until approximately  $\sim 3$  T and afterwards an increase of cooling field reflects in an overlap tendency of ZFC/FC curves in low temperatures region, indicating the approach to magnetic saturation.

Although the  $M \times T$  curve obtained at 6 T for sample Co3 scales very well to the Bloch law (fit not shown), the ZFC curve for that field possesses a small discrepancy which prevents the total overlap. At lower fields, we apply the  $\partial(M_{\text{zfc}} - M_{\text{fc}})/\partial H$  procedure of [33], where the result is a profile of anisotropy energy barriers  $E_a$  involved on the magnetization process, Fig. 4(b). A log-normal profile of  $E_a$  is expected for a volumic anisotropy  $E_a$ . However we observed here  $E_a$  profiles with different shapes, which denotes a dependence of  $E_a$  on other factors such as temperature or chemical inhomogeneities [34].

### 3.3. Forced minor loops and exchange bias effect

After the evaluation of magnetic saturation criteria for ZFC hysteresis loops we investigate the magnetic saturation of the sample from the FC behavior. When field cooled, these core@shell magnetic NPs present EB [18], which is quantified by the  $h_{\text{shift}}$  of the FC loop.

It has been found in Ref. [21] with loop measurements with  $\mu_0 H_{\max} = 5$  T for Mn3 and 9 T for Co3, at 5 K, that maximum horizontal loop shifts are obtained when samples Co3 and Mn3 are field cooled in  $\sim 756$  mT and  $\sim 252$  mT respectively. These values follow the same trend as the anisotropy field roughly evaluated in

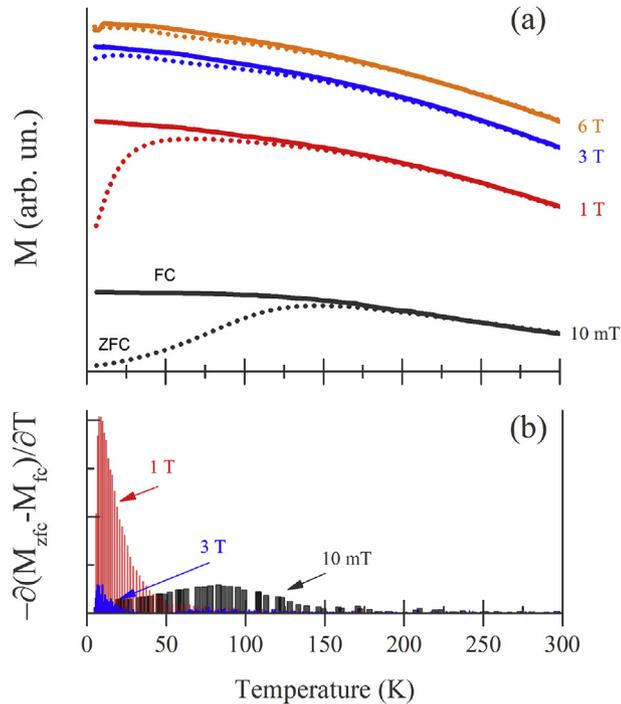


Fig. 4. (a) ZFC/FC curves of Co3 powder sample in different intensities of  $H_{measure}$ . (b) Anisotropy Energy Profile obtained from  $\partial(M_{zfc} - M_{fc})/\partial T$  of curves.

Ref. [21] by the limit of linearity of the first magnetization curve [32] in these two samples. However, when magnetic saturation is not achieved, an horizontal shift is observed and the hysteresis loop is referred as a minor one. Furthering, when a FC procedure is performed with “positive”  $H_{cool}$ , the saturated  $M \times H$  loop demonstrates a displacement of  $H_C$ . On the contrary, when a sample is not magnetically saturated, the FC procedure induces a false EB where the horizontal displacement is observed on  $H_C^+$ . Thus, in order to enlighten the issue of magnetic saturation we propose the FML procedure, where values of EB deduced from major loops are used as a tool to determine  $H_{irr}$ .

By analyzing the FML curves (Fig. 5(a)) one can evidence two important features: (i) the progressive increasing of  $H_{max}$  slightly modifies the squareness of the loop, as long as  $H_{max} < H_{irr}$ , an open hysteresis loop is obtained; (ii) the increase of  $H_{max}$  induces a reduction of  $h_{shift}$  towards an asymptotic value correspondent to the actual EB field value.

The results of  $h_{shift}$  for both samples, Co3 and Mn3 ferrofluids, are depicted in Fig. 5(d and e) where  $h_{shift}$  is plotted as a function of the modulus of  $\mu_0 H_{max}$ . As the curves are obtained after a FC procedure, one expects that the horizontal shift become the actual EB field value when the sample achieves magnetic saturation. In fact, the magnetic saturation is observed in  $M \times H$  loops when  $\pm \mu_0 H_{max} \geq \pm 3.5$  T for Mn3 sample and  $\pm \mu_0 H_{max} \geq \pm 6.0$  T for Co3 sample.

Indeed if the loop of Co3 sample is measured with  $\mu_0 H_{max} = \pm 5$  T, it presents a variation about 6% between coercive field branches, which yield an  $h_{shift} \approx 21$  mT, greater than the magnitude of the actual EB found for this sample in Fig. 5(d) and in Refs. [20,21].

#### 4. Discussion

In bulk materials, the spontaneous magnetization is a physical quantity which depends exclusively on the chemical composition

and crystalline structure of the material. On the other hand, on the nanoscale, the high-field magnetization of materials becomes size dependent, being influenced by phenomena such as surface disorder and finite size effects. Both effects are more pronounced in ultrasmall nanoparticles offering difficulty to achieve the saturation of magnetization [12].

In our samples, the ferrimagnetic core is surrounded by a magnetically disordered shell with uncompensated surface spins. Magnetic non-colinearity may occur even in very intense magnetic fields depending on the energy configuration of these spins, which contributes to the effective anisotropy due to intense local anisotropy fields.

In bulk materials, the saturation of sample’s magnetization is evidenced by a plateau in the region of high fields of  $M \times H$  loop. In the case of the investigated samples, whatever the magnetic nature of the core (soft or hard ferrite), an increase of magnetization is observed even in very intense fields (see Fig. 2). However, magnetization values measured at fields greater than the closure field limit are only related to the reversible reorientation of spins from the shell of the NPs. In this context, we define here the  $m_S$  values of both samples as the magnetization at the closure field  $H_{irr}$ . They are given in Table 1. It is worth noting that Co3 sample possess a higher saturation magnetization value than Mn3, in contrast to what would be expected for the respective bulk ferrites [5,35,36]. This effect is most likely related to the interplay between surface disorder [37], core anisotropy [38], cation distribution [39,40] and mixed valence states [41].

Moreover, Fig. 3 clearly indicates  $h_{shift}$  values of ZFC loops saturating to zero for fields higher than 3.5 and 6.0 T for Mn3 and Co3 samples, respectively, showing that beyond these values the loops correspond to a major one. The closure field is interpreted as the point where all anisotropy energy barriers are surpassed by the Zeeman energy and above this threshold, the magnetization is reversible. Under this interpretation, the closure field can be considered an effective anisotropy field  $\mu_0 H_k$  felt in high fields.

This field  $\mu_0 H_k$  can be expressed by the relation provided in S&W theory:

$$\mu_0 H_k = \mu_0 H_{irr} = \frac{2E_a^{eff}}{m_S V}, \quad (3)$$

$\mu_0 H_{irr}$  being linked to the effective anisotropy  $E_a^{eff}$  of the NP and  $V$  its volume.

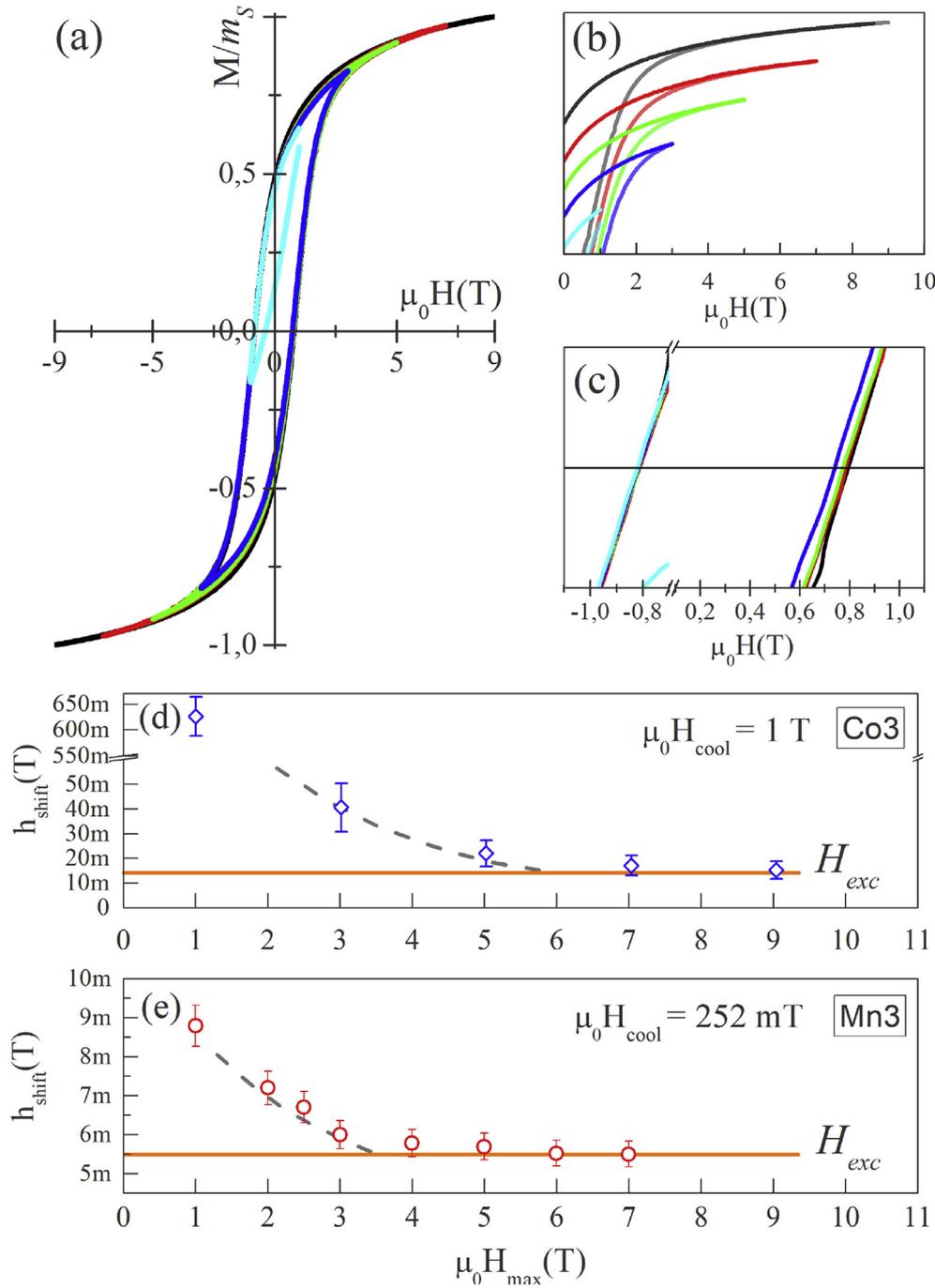
Furthering, one can make use of the coercive field to estimate the core anisotropy  $E_a^{core}$  of NPs by using

$$\mu_0 H_C = \zeta \mu_0 H_a = \zeta \frac{2E_a^{core}}{m_S V}, \quad (4)$$

where  $H_a$  is the core anisotropy field of the magnetic moment  $m_S V$  in low fields and  $\zeta$  is a coefficient which depends both on the anisotropy symmetry and the orientation distribution of the sample’s anisotropy axes. In the case of a randomly oriented ensemble of non-interacting uniaxial single domain particles, the  $\zeta$ -coefficient is equal to 0.48.

The results presented on Table 1 show that the two samples possess very contrasting  $H_C$  (see Fig. 2), as expected due to the different core ferrite (hard or soft) coming from the chemical composition of the samples.

For magnetic nanoparticles,  $E_a^{core}$  has been analyzed in the literature [42,43], as either coming from a volume contribution [23,44–47]:



**Fig. 5.** (a) FC  $M \times H$  loop of Co3 ferrofluid sample ( $\Phi = 0.6\%$ ) measured with different  $\pm H_{max}$  at 5 K with  $\mu_0 H_{cool} = 1$  T. Panels (b) and (c) give the enlarged views of main hysteresis loop. The curves in (d) and (e) show the approach  $H_{exc}$  with the increase of the maximum applied field ( $H_{max}$ ) used for the ferrofluid samples Co3 ( $\Phi = 0.6\%$ ) and Mn3 ( $\Phi = 0.4\%$ ). The shaded area represents the closure field.

$$E_a^{core} = \kappa_V V \quad (5)$$

or from a surfacic one [3,21,22,43,48,49]:

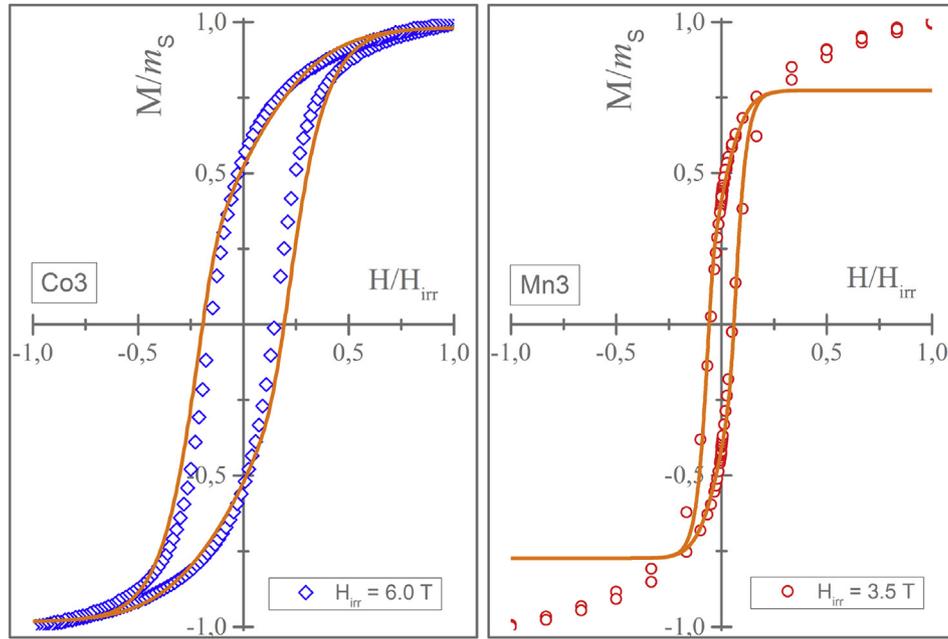
$$E_a^{core} = \kappa_S S. \quad (6)$$

These two formulations are equivalent with  $\kappa_S = 3\kappa_V / d$ . An analysis as a function of  $d$  as in Refs. [22,50] would be the only way to distinguish between these two formulations.

From the point of view of an analysis of  $E_a^{core}$  in terms of volume

anisotropy (eq. (5)), they are in good agreement with the literature. For Mn-ferrite, the reference value of the anisotropy constant obtained at low temperature is  $\kappa_V \sim 6 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup> [44,45] for NPs of  $\sim 7$  nm diameter, slightly larger than our value of  $\sim 1 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup> in Table 1. In the case of Co ones, the magnetic anisotropy at low temperature has been found to be between  $1 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup>  $\leq \kappa_V \leq 3 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> for NPs of 3 nm [23,46,47], in agreement with the value  $2.1 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> found here.

An analysis in terms of surface anisotropy of  $E_a^{core}$  (eq. (6)), would lead here to  $\kappa_S = 2.1 \times 10^{-4}$  J/m<sup>2</sup> for Co3, of the same order as the value  $\sim 10^{-4}$  J/m<sup>2</sup> deduced in Ref. [21] from first



**Fig. 6.** Absolute hysteresis loop of Co3 ferrofluid sample (blue diamonds), Mn3 ferrofluid sample (red circles) and the calculations (solid line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

magnetization curves for Co3 and rather close to values found for Ni ferrites NPs ( $1.2 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$  found in Ref. [51] by an optical birefringence technique and  $2.5 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$  found in Ref. [22] by under-field Mössbauer experiments). For Mn3, it would lead to  $\kappa_S \sim 3 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$  (slightly smaller but comparable to the values found by FerroMagnetic Resonance at 9 GHz  $\kappa_S \sim 3 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$  for Mn3 in Ref. [48] and  $\kappa_S = 2.7 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$  for maghemite of size 4–10 nm in GAZEAU1998 [43,49,52]). It is worth to note that for what concerns the quantification of surface anisotropy, most of the techniques commonly applied have a dynamic nature [22,48,50,51]. In these kinds of measurements, NPs with low anisotropy are usually investigated at fields of the order of 0.33 T. However a field of up to 12 T was used in Ref. [22] for Ni ferrite, which presents a sensibly larger anisotropy.

The difference between values of  $H_{irr}$  and  $H_a$  points out to an additional anisotropic contribution in higher fields, which is here attributed to a surface anisotropy contribution, i.e.,  $E_{eff}$  is a composition of core and shell magnetic anisotropies. Assuming they are additive, they would write:

$$E_a^{eff} = E_a^{core} + E_a^{shell} = E_a^{core} + \kappa_S^{shell} S. \quad (7)$$

It is worth emphasizing the remarkable agreement between the value of effective anisotropy field extracted from the closure field and from the ZFC/FC curves, which are well overlapped for cooling fields above  $H_k$  (see Fig. 4).

The FML protocol shows that the value of  $H_{max}$  required to stabilize the horizontal shift due to the actual EB field is also well compatible with  $H_k = H_{irr}$ .

Finally, in order to test if these obtained values represent the anisotropy field of the NPs and consequently if they are magnetically saturated in ZFC and FC regimes above those fields, we performed a calculation of hysteresis loops by using the S&W theory [32]. We consider a polydisperse ensemble of randomly oriented non-interacting single domain particles, each particle presenting the same uniaxial anisotropy  $E_a^{core} = \kappa_V V$ . This assumption is based on the experimental values for the squareness of the ZFC hysteresis loops, which are compatible with a uniaxial anisotropy.

For the calculation, each NP contribution is volume weighted considering the log-normal distribution parameters shown in Table 1. As can be seen in Fig. 6, we found a good agreement between the calculations (solid line) and the experimental data for both samples in the low field region, as expected. The normalization of the curves in field axis, calls attention for the ratio  $\frac{H_{irr}}{H_c}$ , which is 5 times greater for Mn3 sample as compared to Co3. This can be related to the more pronounced influence of surface anisotropy in the Mn3 sample, in agreement with the paramagnetic like magnetization increase we observe in the high field experiments. Thus, the discrepancy between the calculations and the experimental data in higher fields may be explained by the surface anisotropy energy, which is not taken into account in the calculations.

## 5. Conclusion

In this paper we investigate the magnetic saturation criteria of 3 nm-sized nanoparticles and their relation with both anisotropy and exchange bias fields. Due to the confinement at nanoscale, the saturation of ultrasmall particles magnetization is not always possible at  $H$ -intensities available in conventional magnetometers since the effective anisotropy field might not be overcome. By using different procedures, we showed that the increment of magnetization observed on high intensity magnetic fields, up to 52 T, does not represent the non-overcome of the anisotropy barrier but a contribution arising from some surface spins able to rotate reversibly with the applied field. The samples can be considered to be completely magnetized when the two branches of hysteresis loops are overlapped. The closure field is related to the effective anisotropy of the samples which is the sum of two contributions. One arises from the core and is probed here by the coercive field at low temperatures. The additional contribution comes mainly from the disordered surface, which can only be observed in high fields.

The effective anisotropy field determined from the closure fields is in good agreement with that needed to get a full overlapping of ZFC and FC magnetization curves. Also, the obtained values are

corroborated by both ZFC and FC forced minor loops protocols, which show a complete saturation for fields above the irreversibility. By using the core anisotropy constant extracted from the coercivity and the saturation magnetization obtained at the closure field, we obtain a calculated hysteresis loop that matches the low temperature experimental data, with the exception of the high field surface contribution.

Our results help to elucidate the issues regarding magnetic saturation and propose complementary paths to analyze and verify its relation with the anisotropy fields in ultrasmall bi-magnetic nanoparticles. In the future, analyzing the field range above the closure field would help to enlighten the role and the mechanism of surface disorder, anisotropy and magnetization.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### CRediT authorship contribution statement

**Rafael Cabreira Gomes:** Conceptualization, Methodology, Writing - original draft. **Franciscarlos G da Silva:** Conceptualization, Methodology. **Tatiane-Quetly Silva:** Data curation, Resources. **Guilherme Gomide:** Conceptualization, Methodology, Writing - original draft. **Vanessa Pilati:** Visualization, Investigation. **Renata Aquino:** Visualization, Investigation. **Julian Geshev:** Software, Validation. **Régine Perzynski:** Writing - review & editing, Supervision. **Jérôme Depeyrot:** Writing - review & editing, Supervision.

### Acknowledgements

We thank EMFL-LNCMI Toulouse for experimental time allocation (Proposal EuroMagnet GSO27-210) and G. Ballon - LNCMI - Toulouse. Authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian agencies CAPES, CNPq (Grants 465259/2014-6, 202340/2015-5, 400849/2016-0, 305796/2016-0 and 422740/2018-7), INCT-FCx (Grant 2014/50983-3) and FAP-DF (Grants 0193.001569/2017 and 0193.001376/2016).

### References

- [1] J.M.D. Coey, Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1140–1142.
- [2] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr., S. Foner, Surface spin disorder in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 394–397.
- [3] J. Dormann, D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, ISSN, Elsevier Science, 2012.
- [4] D. Fiorani, *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer Science & Business Media, 2005.
- [5] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, vol. 12, IEEE/Wiley, 2009.
- [6] J.I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 256 (2003) 449–501.
- [7] X. Batlle, A. Labarta, Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, *J. Phys. D Appl. Phys.* 35 (2002) R15–R42.
- [8] C.R. Alves, R. Aquino, M. Sousa, H.R. Rechenberg, G.F. Goya, F. Tourinho, J. Depeyrot, Low temperature experimental investigation of finite-size and surface effects in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles of ferrofluids, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 20–21 (2004) 694–699.
- [9] F.G.d. Silva, J. Depeyrot, A.F.C. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, D. Peddis, Structural and magnetic properties of spinel ferrite nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 4888–4902.
- [10] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6321–6336.
- [11] M. Vasilakaki, K.N. Trohidou, Numerical study of the exchange-bias effect in nanoparticles with ferromagnetic core/ferrimagnetic disordered shell morphology, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 144402.
- [12] R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 184435.
- [13] P.V. Hendriksen, S. Linderoth, P.-A. Lindgård, Finite-size modifications of the magnetic properties of clusters, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7259–7273.
- [14] R. Kodama, A. Berkowitz, *Surface-Driven Effects on the Magnetic Behavior of Oxide Nanoparticles*, *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, 2005, pp. 189–216.
- [15] M. Estrader, A. López-Ortega, S. Estradé, I. Golosovsky, G. Salazar-Alvarez, M. Vasilakaki, K. Trohidou, M. Varela, D. Stanley, M. Sinko, et al., Robust antiferromagnetic coupling in hard-soft bi-magnetic core/shell nanoparticles, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2960.
- [16] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, Exchange bias in nanostructures, *Phys. Rep.* 422 (2005) 65–117.
- [17] J. Nogués, I.K. Schuller, Exchange bias, *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 203–232.
- [18] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, New magnetic anisotropy, *Phys. Rev.* 102 (1956) 1413–1414.
- [19] A. Harres, M. Mikhov, V. Skumryev, A.M.H. De Andrade, J.E. Schmidt, J. Geshev, Criteria for saturated magnetization loop, *J. Magn. Magn. Mater.* 402 (2016) 76–82.
- [20] F.G. Silva, R. Aquino, F.A. Tourinho, V.I. Stepanov, Y.L. Raikher, R. Perzynski, J. Depeyrot, The role of magnetic interactions in exchange bias properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ @ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  core/shell nanoparticles, *J. Phys. D Appl. Phys.* 46 (2013) 285003.
- [21] R. Cabreira-Gomes, F.G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F. Tourinho, R. Perzynski, J. Depeyrot, Exchange bias of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ @ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  core/shell nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 368 (2014) 409–414.
- [22] E.C. Sousa, H.R. Rechenberg, J. Depeyrot, J.A. Gomes, R. Aquino, F.A. Tourinho, V. Dupuis, R. Perzynski, In-field Mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 106 (2009), 093901.
- [23] C.A.M. Vieira, R. Cabreira-Gomes, F.G. Silva, A.L. Dias, R. Aquino, A.F.C. Campos, J. Depeyrot, Blocking and remanence properties of weakly and highly interactive cobalt ferrite based nanoparticles, *J. Phys. Condens. Matter* 31 (2019) 175801.
- [24] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 1985, p. 2011.
- [25] F. Tourinho, J. Depeyrot, G.d. Silva, M. Lara, Electric double layered magnetic fluids (edl-mf) based on spinel ferrite nanostructures  $[(\text{m}^{2+}_x\text{fe}^{3+}_x)]_a[(\text{fe}^{2+}_x\text{m}^{2+}_x)]_b\text{o}_4$ , *Braz. J. Phys.* 28 (1998), 00–00.
- [26] R. Aquino, F.A. Tourinho, R. Itri, M.C.F.L. E Lara, J. Depeyrot, Size control of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 23–25.
- [27] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3249–3254.
- [28] M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara, New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1168–1175.
- [29] J.D.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, G.J. Da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6220–6227.
- [30] V. Pilati, R. Cabreira Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F.G. Silva, F.L.O. Paula, R. Perzynski, G.F. Goya, R. Aquino, J. Depeyrot, Core/shell nanoparticles of non-stoichiometric zn–mn and zn–co ferrites as thermosensitive heat sources for magnetic fluid hyperthermia, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 3028–3038.
- [31] G. Salazar-Alvarez, J. Sort, S. Suriñach, M.D. Baró, J. Nogués, Synthesis and size-dependent exchange bias in inverted core–shell  $\text{mno–mn}^{3+}\text{o}_4$  nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9102–9108.
- [32] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 240 (1948) 599–642.
- [33] J.S. Micha, B. Dieny, J.R. Régnerd, J.F. Jacquot, J. Sort, Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in  $\text{Co/SiO}_2$  discontinuous multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 2003–2004.
- [34] H. Callen, E. Callen, The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the  $l(l+1)2$  power law, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 1271–1285.
- [35] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press on Demand, 1997.
- [36] J. Smit, H. Wijn, *Ferrites*, Philips technical library, Eindhoven, The Netherlands, 1959, p. 278.
- [37] R. Kodama, A. Berkowitz, E. McNiff Jr., S. Foner, Surface spin disorder in ferrite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5552–5557.
- [38] X. Batlle, N. Pérez, P. Guardia, O. Iglesias, A. Labarta, F. Bartolomé, L.M. Garca, J. Bartolomé, A.G. Roca, M.P. Morales, C.J. Serna, Magnetic nanoparticles with bulklike properties (invited), *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 1–7.
- [39] D. Peddis, N. Yaacoub, M. Ferretti, A. Martinelli, G. Picaluga, A. Musinu, C. Cannas, G. Navarra, J. Greneche, D. Fiorani, Cationic distribution and spin canting in  $\text{cofe}_2\text{o}_4$  nanoparticles, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (2011) 426004.
- [40] J. Gomes, G. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. Paula, F. Tourinho, R. Perzynski, Structural, chemical, and magnetic investigations of core–shell zinc ferrite nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24281–24291.
- [41] F.H. Martins, F.G. Silva, F.L. Paula, J. de A. Gomes, R. Aquino, J. Mestnik-Filho, P. Bonville, F. Porcher, R. Perzynski, J. Depeyrot, Local structure of core–shell  $\text{mfe}_2\text{o}_4 + \delta$ -based nanocrystals: cation distribution and valence states of

- manganese ions, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 8982–8991.
- [42] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 283–494.
- [43] R. Perzynski, Y.L. Raikher, Effect of surface anisotropy on the magnetic resonance properties of nanosize ferroparticles, in: *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer, 2005, pp. 141–187.
- [44] A.J. Rondinone, C. Liu, Z.J. Zhang, Determination of magnetic anisotropy distribution and anisotropy constant of manganese spinel ferrite nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7967–7971.
- [45] S. Yoon, K.M. Krishnan, Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in manganese ferrite nanoparticles at low temperature, *J. Appl. Phys.* 109 (2011), 07B534.
- [46] D. Peddis, M.V. Mansilla, S. Mørup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D’Orazio, F. Lucari, D. Fiorani, Spin-Canting and magnetic anisotropy in ultrasmall  $\text{CoFe}^{2+}\text{O}^4$  nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 8507–8513.
- [47] A.T. Ngo, P. Bonville, M.P. Pileni, Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3370–3376.
- [48] F.G. da Silva, *Propriedades magneticas, desordem de superficie e polarizao por intercambio de nanoparticulas magnticas*, Ph.D. thesis, Universidade de Brasilia/Universite Pierre et Marie Curie, 2013.
- [49] V.P. Shilov, J.-C. Bacri, F. Gazeau, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher, Ferromagnetic resonance in ferrite nanoparticles with uniaxial surface anisotropy, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6642–6647.
- [50] F. Gazeau, J. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Y. Raikher, V. Stepanov, E. Dubois, Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 175–187.
- [51] Y.L. Raikher, V.I. Stepanov, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Hasmonay, R. Perzynski, Dynamic optical probing of the magnetic anisotropy of nickel-ferrite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5226–5233.
- [52] D. Fiorani, *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer Science & Business Media, 2005.