

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Breno Rodrigues Segatto**

**Magnetismo de Ferritas Nanoestruturadas**

**Preparadas por Mecanossíntese e Sol-Gel**

**Protéico.**

**Vitória**

**2011**

**Breno Rodrigues Segatto**

**Magnetismo de Ferritas Nanoestruturadas  
Preparadas por Mecnossíntese e  
Sol-Gel Protéico**

Tese realizada sob orientação do professor doutor Edson Passamani Caetano e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Ciências Físicas.

Universidade Federal do Espírito Santo  
Programa de Pós - Graduação em Física  
Vitória - ES, 2011

## **Dedicatória**

**A todos aqueles que contribuíram  
para a realização deste trabalho.**

## Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão à Energia Suprema do Universo, por nos ter dado a oportunidade de refletirmos sobre a natureza pelo menos em parte.

Ao Prof. Dr Edson Passamani Caetano, pela orientação deste trabalho e pelo exemplo de profissional. Abdicando de suas valiosas horas de lazer e de sua presença junto a seus familiares, em prol do funcionamento do laboratório e da evolução de seus alunos.

Ao Prof. Dr. Carlos Larica, pelos exemplos não somente profissionais, mas também pelos valores como: paciência, gentileza, equilíbrio emocional e sabedoria.

Ao Dr. Miguel Ângelo Schettino Junior, pela amizade, pela ajuda imensurável para a realização deste trabalho e pelo incentivo nas horas de dificuldade.

Ao Amigo Prof. Dr. Rodrigo Dias Pereira, pela amizade, apoio, incentivo, tempo e esforços dispensados para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg (*in memorian*), pelas valiosas discussões e juntamente com o Dr. Renato Cohen pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer com campos magnéticos externo.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, nas pessoas da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elisa Baggio Saitovitch, pela autorização do empréstimo do moinho SPEX8000 e ao Alexandre Mello, à Viviane de Souza e Justiano Quispe Marcatoma, pela ajuda no preparo e envio do moinho.

Ao Prof. Dr. Amando Yoshihaki Takeuchi, pela atenção e pelos valiosos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti, pelos ensinamentos passados, pelos momentos de descontração e pelo incentivo profissional.

Ao Amigo Prof. Dr. Paulo Sérgio Moscon, amigo de jornada desde a graduação, pelo incentivo e pelos bons momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Angelo M. Gomes do Instituto de Física da UFRJ, por disponibilizar o SQUID para algumas medidas.

Ao Prof. Dr Jean-Marc Greneche do *Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine, Faculté des Sciences, Le Mans, France*, pela colaboração neste trabalho.

Aos Professores Doutores do Departamento de Ciências Matemáticas e Naturais do CEUNES/UFES, Rodrigo Dias Pereira, José Rafael Cápua Proveti, Paulo Sérgio Moscon, Eduardo Perini e Paulo Sérgio da Silva Porto por terem preparado as amostras pelo método de sol-gel protéico.

Ao Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento, pelos ensinamentos na área de XAS e DRX.

Ao André Luiz Alves pelo incentivo e apoio nas horas difíceis.

Ao Gustavo Viali Loiola, pelos momentos de descontração, e pela dedicação exemplar mostrada ao laboratório.

Aos amigos do LEMAG, Evil, Cezar, Carlos Eduardo, Talles, Jhone, Hamilton e Alison. Em especial, à Isabel pelas constantes ajudas.

Ao secretário da pós-graduação em Física, José Carlos Coutinho; aos secretários do departamento de Física, Duda, Ana e Alex; e ao pessoal do Apoio, pelos serviços prestados.

À Dora, dos serviços gerais, por deixar a sala dos alunos sempre limpa e arrumada.

Aos amigos do LPT e LMC, Carlos Gilmar, Cleiton Kenup, Denimar, Rafael, Hercílio, Gustavo e Mariana pelas constantes ajudas, desde o fornecimento de material a medidas de MEV e DRX.

Aos meus pais pela formação e por terem sempre me incentivado a buscar o conhecimento.

Aos demais familiares pelo apoio e carinho.

A minha companheira Suziane Kirmse Comério, pelo apoio, companheirismo, compreensão, paciência, amor e por ter dado o agradável peso a minha Insustentável Leveza do Ser.

À CAPES e ao CNPq, pelo auxílio financeiro para a Execução deste trabalho.

À FAPES e FINEP, pelo apoio aos projetos do LEMAG.

Ao LNLS, pelas medidas de XPD e XAS.

**“Não somos apenas o que pensamos ser. Somos mais; somos também, o que lembramos e aquilo de que nos esquecemos; somos as palavras que trocamos, os enganos que cometemos, os impulsos a que cedemos... ‘sem querer’.”**  
**Sigmund Freud**

## Resumo

As propriedades magnéticas dos sistemas  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  e  $Co$ ) tipo espinélio processados mecanicamente e as das ferritas  $NiFe_2O_4$  preparadas pela técnica de sol-gel protéico foram sistematicamente estudadas via espectroscopia Mössbauer do  $^{57}Fe$  sem campo aplicado e via medidas de magnetização, enquanto a estrutura cristalina foi investigada usando difração de raios X. Especificamente, para o  $NiFe_2O_4$  mecanicamente processado, medidas de espectroscopia Mössbauer do  $^{57}Fe$  com campo magnético aplicado também foram realizadas. Para a ferrita nanocristalina mecanicamente processada do tipo espinélio, a estrutura hiperfina estudada pela espectroscopia Mössbauer nos permitiu distinguir duas principais contribuições magnéticas: uma atribuída ao núcleo do grão cristalino (n-G), o qual possui propriedades magnéticas similares às volumétricas (n- $AFe_2O_4$ ) da estrutura tipo espinélio  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  e  $Co$ ) e outra devido a uma região de contorno de grão (CG), a qual apresenta desordens topológicas e químicas (d- $AFe_2O_4$ ). A espectroscopia Mössbauer mostrou uma grande fração para a região d- $AFe_2O_4$  das ferritas nanocristalinas  $AFe_2O_4$  moídas por longos tempos (maiores que 80 horas). Da espectroscopia Mössbauer com campo magnético aplicado, foi observado que os spins do n- $NiFe_2O_4$  são inclinados (*canted*) em relação ao campo magnético aplicado, com isso, uma estrutura do tipo esferomagnética é sugerida para o d- $NiFe_2O_4$  com 63% da área do espectro Mössbauer. Os dados Mössbauer para o  $NiFe_2O_4$  nanocristalino também mostraram que mesmo com campo aplicado de 12 T, a saturação magnética não foi alcançada para as duas fases magnéticas (n- $NiFe_2O_4$  e d- $NiFe_2O_4$ ). Em geral, as curvas de histerese para os  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  e  $Co$ ), obtidos no protocolo de resfriamento com campo e registrados para campos de varredura (com campos máximos de 7 T), são deslocadas em ambos os eixos (magnetização e campo magnético), para



temperaturas abaixo de 50 K. Também foi demonstrado que a configuração da fase tipo vidro de spin da ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  é fortemente modificada pelos consecutivos ciclos de campo, conseqüentemente a interação magnética  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{d-NiFe}_2\text{O}_4$  é também afetada neste processo. Temos que enfatizar que a ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mecanicamente processada tem estrutura do tipo espinélio inversa com uma temperatura de ordem magnética (acima de 40 K) alta em relação a seu equivalente volumétrico (11 K). Por sua vez, mostra-se neste trabalho que as ferritas nanocristalinas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , preparadas pelo método de sol-gel protéico, não apresentaram deslocamentos na curva de histerese, após o resfriamento com campo magnético e, ao mesmo tempo, as curvas de histerese não saturaram para campos de 5T. A aparente ausência do efeito de descolamento horizontal (*exchange bias*) é explicada pelo fato de que no método de sol-gel os grãos cristalinos são grandes (~19 nm) e, conseqüentemente, o campo de *exchange bias* vai a zero, uma vez que o  $H_{\text{EB}} \propto 1/t_{\text{FI}}$ , onde o parâmetro  $t_{\text{FI}}$  é a espessura ferrimagnética, assumida ser do tamanho de grão. Comparando os resultados magnéticos obtidos para a ferrita nanocristalina  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  preparada pela moagem em altas energias e pelo método sol-gel, pode-se concluir que os deslocamentos nas curvas de histerese são extremamente dependentes da alta anisotropia da fase d- $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A = Ni e Zn). Portanto, os efeitos de deslocamentos nas curvas são devidos ao campo de *exchange bias* nas interfaces d- $\text{AFe}_2\text{O}_4/\text{n-AFe}_2\text{O}_4$  e, também, ao efeito de congelamento de spins causados pelo resfriamento da fase tipo vidro de spin com campo magnético aplicado.

## Abstract

Magnetic properties of nanocrystalline  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  and  $Co$ ) spinel-like mechanically processed and also of the nanocrystalline  $NiFe_2O_4$  ferrite prepared by sol-gel technique have systematically been studied using temperature dependent from zero-field  $^{57}Fe$  Mössbauer spectrometry and magnetization measurements, while the crystal structures were investigated by X-ray diffraction. Specifically, for the  $NiFe_2O_4$  mechanically processed in-field  $^{57}Fe$  Mössbauer spectrometry has also been performed. For the nanocrystalline ferrite mechanically processed with spinel-like, the hyperfine structure studied by Mössbauer spectroscopy allows us to distinguish two main magnetic contributions: one attributed to the crystalline grain core (n-G), which has magnetic properties similar to the bulk  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  and  $Co$ ) spinel-like structure (n- $AFe_2O_4$ ) and the other one due to the disordered grain boundary region (GB), which presents topological and chemical disorder features (d- $AFe_2O_4$ ). Mössbauer spectrometry determines a large fraction for the d- $AFe_2O_4$  region of the nanocrystalline  $AFe_2O_4$  ferrite milled for long times (longer than 80 hours). Under applied magnetic field, from Mössbauer it is determined that the n- $NiFe_2O_4$  spins are canted with angle dependent on the applied field magnitude, whereas a speromagnet-like structure is suggested for the d- $NiFe_2O_4$  with 63% of the Mossbauer spectra area. Mossbauer data for the nanocrystalline  $NiFe_2O_4$  also show that even under 12 T no magnetic saturation is observed for the two magnetic phases (n- $NiFe_2O_4$  and d- $NiFe_2O_4$ ). In general, hysteresis loops for the  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  and  $Co$ ), obtained in field cooling protocol and recorded for scan field (maximum field of 7 T), are shifted in both field and magnetization axes, for temperatures below about 50 K. It has also been shown that the spin configuration of the spin-glass-like phase of the  $NiFe_2O_4$  ferrite is strongly modified by the consecutive field cycles, consequently the n- $NiFe_2O_4$ /d-

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  magnetic interaction is also affected in this process. One has to emphasize that the mechanically processed  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ferrite has an inverse spinel-like structure with a magnetic ordering temperature (above 40 K) higher than that of the equivalent bulk ferrite (11 K). On the other hand, it is shown in this work that the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanocrystalline ferrite, prepared by sol-gel method, has no hysteresis loop shift effects, after field cooling protocol, and, at the same time, the hysteresis loops do not saturate. The apparent absence of horizontal loop shift effect (exchange bias) is explained by the fact that in the sol-gel method the crystalline grains are big (~19 nm) and consequently the exchange bias field goes to zero due to the fact that the  $H_{\text{EB}} \propto 1/t_{\text{FI}}$ , where the  $t_{\text{FI}}$  parameter is the ferrimagnetic thickness assumed to be the grain size. Comparing the magnetic results obtained for the nanocrystalline  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ferrites prepared by high energy milling and sol-gel methods, it can be concluded that the hysteresis loop shifts are extremely dependent on the high magnetic anisotropy of the d- $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A = Ni and Zn) phase. Therefore, the loop shift effects are due the exchange bias field at the d- $\text{AFe}_2\text{O}_4$ /n- $\text{AFe}_2\text{O}_4$  interfaces and also from the spin freezing effect caused by cooling the spin-glass-like phase under applied magnetic field.

## Sumário

Dedicatória .....	V
Agradecimentos.....	VI
Resumo.....	X
Abstract .....	XII
Sumário .....	XIV
Lista de Figuras .....	XVI
Lista de Tabelas.....	XXIII
Introdução .....	1
Características Estruturais e Magnéticas em Materiais Volumétricos e Nanoestruturados .....	7
2.1 Estrutura Cristalina Espinélio de Volume .....	7
2.2 Estruturas magnéticas das ferritas .....	13
2.3 Propriedades Magnéticas das Nanopartículas de Ferritas .....	19
Preparação das Amostras e Técnicas de Caracterização.....	28
3.1 Preparação por Mecnossíntese .....	28
3.2 Preparação por Sol-Gel Protéico.....	29
3.3 Técnicas Experimentais Utilizadas .....	31
3.3.1 Difractometria de raios X Convencional.....	31
3.3.2 Difração de raios X com luz Síncrotron.....	31
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	32
3.3.4 Medidas de propriedades magnéticas.....	32
3.3.5 Espectroscopia Mössbauer .....	33
3.3.6 XANES .....	34
RESULTADOS.....	36
4.1 Ferrita de Ni Preparada por Mecnossíntese.....	36
4.1.1 Análise das amostras em função do tempo de moagem.....	36
4.1.2 Resultados da Amostra (NiO+ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Moída por 350 h.....	43
4.2 - Ferrita de Zn Preparada por Mecnossíntese .....	72

4.2.1 – Caracterização Estrutural .....	74
4.2.2 - Espectroscopia Mössbauer .....	75
4.2.3 – Caracterização Magnética da ferrita $ZnFe_2O_4$ moída por 88 h.....	81
4.3 Ferrita de Co Preparada por Mecnossíntese .....	86
4.3.1 – Caracterização Estrutural .....	86
4.3.2 Espectroscopia Mössbauer .....	87
4.3.3 Caracterização Magnética da amostra ( $CoO + \alpha-Fe_2O_3$ ) moída em diferentes tempos. .....	90
4.4 Ferrita de $NiFe_2O_4$ Preparada por Sol-Gel Protéico .....	93
4.4.1 Caracterização estrutural e hiperfinas das ferritas de Ni preparadas por Sol-Gel Protéico .....	93
4.4.2 Caracterização magnética da ferrita de Ni preparada por sol-gel protéico.....	103
CONCLUSÕES.....	108
APÊNDICE I.....	112
Análise dos Precursores .....	112
Apêndice II.....	120
Trabalho publicado.....	120
ANEXO I .....	130
Materiais Nanoestruturados.....	130
ANEXO II .....	140
Equação de Landau-Khalatnikov Discretizada .....	140

## Lista de Figuras

- Figura 2.1 – Representação da Célula Unitária da Magnetita. As esferas cinza representam os íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos (sítio A), as azuis os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos (sítio B), as vermelhas os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  no sítio octaédrico (sítio B), e as verdes os íons de oxigênio [ZULU08].....7
- Figura 2.2 – Difractogramas de raios X de nanopartículas de ferrita de Ni, Zn e Co. Para comparação, é adicionado nesta figura um difratograma da estrutura espinélio com propriedades volumétricas (Radiação utilizada  $\lambda = 2,0633 \text{ \AA}$ ) [ANDR07].....11
- Figura 2.3 – Espectro XANES da borda K do ferro para os compostos com sítios (a) octaédricos do óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b) octaédricos e tetraédricos na estrutura espinélio inverso de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e (c) tetraédrico do composto  $\text{FePO}_4$  [NILS07].....11
- Figura 2.4 – Esquema dos orbitais p e d envolvidos na interação de super-troca [HAND00]..... 13
- Figura 2.5 – Esquema simplificado, ressaltando os acoplamentos ferromagnéticos dentro dos sítios A e B e antiferromagnético entre estes sítios para uma ferrita típica com fórmula estequiométrica do tipo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .....14
- Figura 2.6 – Espectros Mössbauer tomados em baixas temperaturas [4,2 K (a) e 10 K (b)]. Em (a), espectro sem campo magnético externo e em (b) com campo magnético externo para uma estrutura do tipo espinélio. Os sub-espectros na cor vermelha são devidos aos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos e os azuis aos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos [CHKO04].....17
- Figura 2.7 – Diagrama vetorial dos campos magnéticos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ) dos sítios A e B na estrutura tipo espinélio sob a presença de um campo aplicado ( $B_{\text{ap}}$ ). O campo magnético efetivo ( $B_{\text{ef}}$ ), em cada sítio, é a soma vetorial de  $B_{\text{hf}}$  e  $B_{\text{ap}}$  [CHKO04].....18
- Figura 2.8 – Curva de  $M(T)$  mostrando queda da magnetização que por sua vez, é associada ao congelamento dos spins em um sistema  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [MURO01].....22

Figura 2.9 – Uma representação esquemática da estrutura de spins para nanopartículas em uma simulação de Monte Carlo no caso de uma nanopartícula possuindo um núcleo FM/ e uma camada FI [VASI09].....	25
Figura 2.10 – Estrutura magnética para uma NP de 3 nm em $T = 10$ K e $K_S/K_V = 7000$ . As setas representam os spins de Fe: em vermelho, azul e verde representam os íons $Fe_A^{3+}$ , $Fe_B^{3+}$ e $Fe_A^{2+}$ [ZULU09].....	27
Figura 3.1 – Esquematização do processo de preparação de amostras nanométricas pelo método de Sol-Gel Protéico.....	30
Figura 4.1 – Espectros Mössbauer tomados em função do tempo de moagem para as amostras ( $NiO + \alpha-Fe_2O_4$ ) moídas com os tempos indicados na figura. As linhas vermelhas passando pelos pontos experimentais (círculos) correspondem aos ajustes usando os três sub-espectros: dubleto, sexteto e distribuição de campos magnéticos hiperfinos ( $B_{hf}$ ).....	37
Figura 4.2 – Curvas $M(H)$ tomada em 10 K em regime de resfriamento com campo magnético para as amostras ( $NiO + \alpha-Fe_2O_3$ ) moídas em tempos ( $t_m$ ) indicados nesta figura. Efetuamos o resfriamento da amostra a partir de 300 K com o campo de 5 T aplicado.....	39
Figura 4.3 – Magnetização máxima obtida em 5 T para as amostras ( $NiO + \alpha-Fe_2O_3$ ) preparadas por mecanossíntese em função do tempo de moagem ( $t_m$ ). A linha contínua é um ajuste com um polinômio de segundo grau.....	40
Figura 4.4 – Comportamento dos campos de <i>Exchange Bias</i> (“ $H_{EB}$ ”) e Coercivo ( $H_C$ ) em função dos tempos de moagem ( $t_m$ ) para amostras ( $NiO + \alpha-Fe_2O_3$ ) obtidas das curvas $M(H)$ tomadas em 10 K com campo de resfriamento de 5 T.....	41
Figura 4.5 – Comportamento dos campos de <i>Exchange Bias</i> (“ $H_{EB}$ ”) e Coercivo ( $H_C$ ) em função da concentração de Ni em amostras de nanopartículas de Ni dispersas em matriz de NiO. Valores obtidos de laços tomados em 10 K e com campo de resfriamento de 1 T [GUO10].....	42
Figura 4.6 – Difratoograma de raios X da amostra moída por 350 h e os padrões simulados da ferrita de Ni e dos óxidos precursores $\alpha-Fe_2O_3$ (hematita) e NiO. Os círculos pretos representam os picos da hematita ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).....	44
Figura 4.7 - Micrografia da amostra 350 h. Uma ilustração das áreas onde realizamos as medidas de EDS nos modos pontual (esquerda) e janela (direita)..	45

- Figura 4.8 – Espectro de EDS da amostra 350 h obtido no equipamento Shimadzu 550X. Os principais elementos contidos na amostra têm seus picos identificados, mas ressaltamos que os picos de C e Si são relativos à fita adesiva e ao detector, respectivamente.....47
- Figura 4.9 – Em (a) o espectro XANES da amostra 350 h obtido no LNLS e em (b) o espectro do padrão da ferrita de Ni, ambos na borda K do Ni reportados na literatura [CHKO04]. As setas nas figuras indicam a região de pré-borda de energia do Ni.....48
- Figura 4.10 – Pré-borda do espectro XANES da amostra 350 h obtido na borda K do Ni.....49
- Figura 4.11 – Espectros XANES das amostras (NiO + $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) moídas por 200 e 350 h. A pré-borda está destacada no lado inferior direito desta figura.....49
- Figura 4.12 – Espectro Mössbauer da amostra 350 h obtido à temperatura ambiente.....50
- Figura 4.13 – Espectros Mössbauer do pó nanoestruturado NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> moído por 350 h, obtidos a 4,2 K com diferentes campos magnéticos aplicados (a) zero, (b) 6 T e (c) 12 T. As curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos plotamos no lado direito da figura.....51
- Figura 4.14 – Espectros Mössbauer tomados em função da temperatura dos pós nanoestruturados de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> moídos por 350 h (fonte mantida em 300 K e absorvedor em diferentes temperaturas). As distribuições de campos magnéticos hiperfinos, apresentamos no lado direito desta figura.....56
- Figura 4.15 – Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente da amostra 350 h tratada termicamente por 7 h em 1223 K. Os sub-espectros usados para o ajuste indicamos na figura.....57
- Figura 4.16 – Difratoograma de raios X da amostra 350 h tratada termicamente por 7 h em 1223 K, e os padrões simulados das fases NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os círculos pretos representam a fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  $\lambda=1,5418$  Å.....58
- Figura 4.17 – Curvas M(H) para o pó nanoestruturado de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> moído por 350 h obtidas em 5 K em regimes de *zero-field cooling* (ZFC – quadrados cheios) e *field-cooling* (FC – círculos abertos). A figura inserida no lado direito inferior mostra os valores da magnetização remanente das curvas de ZFC e FC e a do lado esquerdo superior, a irreversibilidade na curva de histerese.....59
- Figura 4.18 – Deslocamento Horizontal (“H<sub>EB</sub>” = Campo de EB aparente) e coercividade (H<sub>C</sub>). A linha tracejada na vertical marca o ponto em temperatura onde o campo “H<sub>EB</sub>” se anula.....60
- Figura 4.19 – Comportamento do descolamento vertical ( $\Delta M_0/|M_{r+}|$ ) em função da temperatura para o pó nanoestruturado moído por 350 h de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Obtivemos estes dados das curvas M(H) tomadas em 5 T no processo FC a partir de 300 K e medidas em diferentes temperaturas.....61



- Figura 4.20 – Curvas  $M(H)$  obtidas em 10 K para diferentes campos de resfriamento para o pó nanoestruturado do  $NiFe_2O_4$  moído por 350 h. O gráfico inserido no canto superior esquerdo desta figura mostra o comportamento da magnetização remanente para os diferentes campos de resfriamento.  $M_{r+}$  e  $M_{r-}$  são as magnetizações remanentes na descida e subida das varreduras com campo aplicado.....62
- Figura 4.21 – Curvas  $M(T)$  obtidas com campos de medida de (a) 0,01 T e (b) 5 T em dois regimes, Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) para a nanoestrutura  $NiFe_2O_4$  moída por 350 h.....64
- Figura 4.22 – Suscetibilidade AC, em fase ( $\chi'$ ) e fora de fase ( $\chi''$ ), em função da temperatura e da frequência para o pó nanoestruturado de  $NiFe_2O_4$  moído por 350 h. ....65
- Figura 4.23 – Curvas  $M(H)$  obtidas no procedimento de repetição (*training effect*) para o pó nanoestruturado  $NiFe_2O_4$  moído por 350 h. Resfriamos a amostra a partir de 300 K até 10 K na presença de um campo de 7 T.....67
- Figura 4.24 – Comportamento do  $H_C$  e “ $H_{EB}$ ” em função do número de laços ( $n$ ) e também a relação entre “ $H_{EB}$ ” e  $M_{r+}$ . As linhas passando pelos pontos são guias para os olhos, exceto a reta que liga os quadrados na curva de  $H_{EB}$  versus  $M_{r+}$ , que é resultado de um ajuste linear.....68
- Figura 4.25 – Comportamento de  $H_{EB}$  experimental (+) em função do número de laços de histerese consecutivos e resultado do ajuste utilizando a equação de Landau-Khalatnikov discretizada [BINE04]. A linha contínua é somente um guia para os olhos.....69
- Figura 4.26 – Ampliação das curvas de  $M(H)$  obtidas em 10 K, ressaltando a queda da magnetização para as regiões de baixos campos em função do número consecutivo de laços para o pó nanoestruturado de  $NiFe_2O_4$  moído por 350 h.....72
- Figura 4.27 – Difratoograma de raios X, obtido com radiação  $Cu-K\alpha$ , da amostra ( $ZnO + \alpha-Fe_2O_3$ ) moída por 88 h. Apresentamos, também, os padrões simulados para ferrita de Zn ( $ZnFe_2O_4$ ) e para os precursores  $ZnO$  e  $\alpha-Fe_2O_3$ .....74
- Figura 4.28 – Espectros Mössbauer tomados em temperatura ambiente para ferritas de  $ZnFe_2O_4$  nanoestruturadas. Em (a) a ferrita de Zn obtida por poliol [AMMA06], e em (b) a preparada neste trabalho por mecanossíntese. ....78
- Figura 4.29 – Espectros Mössbauer para a ferrita nanoestruturada  $ZnFe_2O_4$  preparada por mecanossíntese, obtidos em diferentes temperaturas. Fonte e absorvedor se encontram em diferentes temperaturas. Do lado direito, as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino e de quadrupolo. ....80

Figura 4.30 – Suscetibilidade AC em fase ( $\chi'_{AC}$ ) e fora de fase ( $\chi''_{AC}$ ) do pó nanoestruturado de $ZnFe_2O_4$ moído por 88 h. As frequências do campo AC estão indicadas nesta figura.....	82
Figura 4.31 – Curvas M(H) obtidas no processo de ZFC em 4,2 K, 19 K e 34 K para o pó nanoestruturado $ZnFe_2O_4$ moído por 88 h.....	84
Figura 4.32 – Curvas M(H) obtidas em 4,2 K para o pó nanoestruturado de $ZnFe_2O_4$ moído por 88 h em modo <i>field-cooling</i> (FC) com campo aplicado de 5 T e em modo <i>zero field-cooling</i> (ZFC). A figura inserida, no lado direito inferior, mostra os valores do campo coercivo, ressaltando o deslocamento ao longo do eixo do campo do laço. A curva ZFC plotamos novamente da Figura 4.31 para um novo intervalo de campo aplicado.....	85
Figura 4.33 – Difratoograma de raios X, obtido com radiação Cu-K $\alpha$ , para a amostra ( $CoO + \alpha-Fe_2O_3$ ) moída por 350 h. Apresentamos também os padrões simulados para ferrita de Co ( $CoFe_2O_4$ ) e para os precursores CoO e $\alpha-Fe_2O_3$ . Os círculos fechados representam a fase $\alpha-Fe_2O_3$ .....	87
Figura 4.34 – Espectro Mössbauer em temperatura ambiente da amostra $CoO + \alpha-Fe_2O_3$ moída por 100 h (a) e 350 h (b). Do lado direito, as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino...88	88
Figura 4.35 – Curvas de magnetização <i>versus</i> campo magnético das amostras $CoO + \alpha-Fe_2O_3$ moídas por 100 e 350 h. Obtidas no processo de FC com campo de resfriamento de 5 T e temperatura de medida de 5 K.....	91
Figura 4.36 – Difratoogramas de raios X das amostras preparadas pelo método Sol-Gel protéico. SG-seca é a amostra recém preparada e SG-T <sub>1</sub> corresponde à amostra tratada termicamente em temperaturas de 750 °C (1023 K), 850 °C (1123 K) e 950 °C (1223 K). Inserimos, também, para comparação o difratograma simulado para a fase $NiFe_2O_4$ .....	93
Figura 4.37 – Espectro Mössbauer da amostra SG seca obtido à temperatura ambiente.....	94
Figura 4.38 – Espectros Mössbauer para as amostras SG-T <sub>1</sub> (T <sub>1</sub> = 750, 850 e 950 °C). Apresentamos, também, os sub-espectros referentes aos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) da ferrita.....	95
Figura 4.39 – Difratoogramas de raios X obtidos <i>in situ</i> em função da temperatura a partir da amostra SG-seca no LNLS/Campinas - linha de difração de raios X em policristais (XPD) - $\lambda = 1,55097 \text{ \AA}$ . ....	97
Figura 4.40 – Região do primeiro pico de Bragg (200) do Difratoograma de raios X <i>in situ</i> obtidos em função da temperatura a partir da amostra SG-seca no LNLS/Campinas - $\lambda = 1,55097 \text{ \AA}$ .....	98
Figura 4.41 – Região do segundo pico de Bragg (311) do difratograma de raios X <i>in situ</i> obtidos em função da temperatura a partir da amostra SG-seca no LNLS/Campinas - $\lambda = 1,55097 \text{ \AA}$ .....	99

Figura 4.42 – Região do terceiro (400) e quarto picos (200) de Bragg do difratograma de raios X <i>in situ</i> obtidos em função da temperatura a partir da amostra SG-seca no LNLS/Campinas - $\lambda = 1,55097 \text{ \AA}$ ...100	
Figura 4.43 – Difratograma de raios X da amostra SG seca após o aquecimento até 1223 K. As fases identificadas estão apresentadas na figura - $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .....100	
Figura 4.44 – Pico principal (311) da fase espinélio da amostra SG tratada termicamente <i>in situ</i> a 1223 K e resfriada a 300 K para obtenção do DRX. Analisamos este pico com duas lorentzianas e as associamos as fases $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (azul) e $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (verde).. .....101	
Figura 4.45 – Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente da amostra SG seca após o aquecimento até 1223 K.....102	
Figura 4.46 – Curva M(H) obtida à temperatura ambiente em regime de ZFC para a amostra SG-seca.. 103	
Figura 4.47 – Curvas M(H) obtidas à temperatura ambiente para as amostras SG- $T_1$ ( $T_1 = 750, 850$ e $950$ ). .....104	
Figura 4.48 – Curvas M(H) obtidas a 10 K em regime de FC, onde realizamos o resfriamento com campo de 5 T a partir de 300 K para as amostras SG- $T_1$ ( $T_1 = 750$ e $850$ ).....105	
Figura 4.49 – Curvas M(H) obtidas em 10 K para a amostra SG 750. A curva preta, representa os dados tomados quando resfriamos a amostra na presença de um campo magnético de 5 T a partir de 300 K; A curva vermelha foi obtida em regime ZFC.....	
Figura 4.50 – Comportamento de $M_S^{-1/3}$ versus $1/D$ das amostras SG- $T_1$ ( $T_1 = 750,850$ e $950$ ). A curva vermelha é resultado de um ajuste linear.....107	
Figura AP1 - Segundo quadrante da curva M(H) do precursor NiO sem moagem (círculos cheios) e moído por 48 h (quadrados abertos). .....113	
Figura AP2 – Curvas M(H) obtidas no modo ZFC para a amostra NiO sem moer (curva preta) e moído por 48 h (curva vermelha). .....114	
Figura AP3 - Susceptibilidade magnética AC ( $\chi'$ ) em função da temperatura do precursor moído por 48 h. Medidas realizadas em duas frequências para o campo AC.....115	
Figura AP4 - Susceptibilidade magnética AC ( $\chi'$ ) em função da temperatura do precursor NiO sem moer. Medidas realizadas em duas frequências para o campo AC.....116	
Figura AP5 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das amostras de hematita sem moer e moída por 48 h.....117	

Figura AP6 – Curvas $M(H)$ obtidas em 300 K e 10 K no regime de ZFC para a amostra de hematita moída por 48 h.....	119
Figura ANI.1 - Classificação das Nanoestruturas pela sua dimensão [SIEG93].....	131
Figura ANI.2 – Esquema mostrando a moagem de pós elementares ocorrendo entre colisões de duas bolas. Então, este processo representa a fratura e ressolda dos pós distintos após um choque de bola- bola. [GUÉR00]..	134
Figura ANI.3- Representação esquemática de uma região de grão/ordenada (círculos brancos) e uma região de contorno de grãos/desordenada (círculos pretos).....	136
Figura ANII.1 – Campo de <i>exchange bias</i> em função do número de laços, obtido em 10 K e com campo de resfriamento de 5 T para o pó nanoestruturado $NiFe_2O_4$ moído por 350 h.....	141
Figura ANII.2 - Esquema da evolução temporal de $S_{AF}$ . Medida de um único laço requer um intervalo de tempo típico $t$ . Linhas pontilhadas e sólidas (eixo direito) mostram a derivada de $S_{AF}$ em relação à $t$ versus $t$ e corresponde ao valor médio dessa relação, respectivamente.....	146

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Arranjo dos íons metálicos em uma célula unitária de uma ferrita $MO.Fe_2O_3$ (M = metais de transição).....	8
Tabela 2.2 - Valores de Anisotropia magnetocristalina ( $K_1$ ) , de magnetização de saturação ( $M_S$ ), e temperatura de ordem ( $T_c$ ) das principais ferritas e algumas substâncias padrões [CULL72]. .....	15
Tabela 2.3 - Valores dos parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo magnético hiperfino) das ferritas de Ni, Co e Zn.....	16
Tabela 4.1 - Parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico - $\delta$ , desdobramento quadrupolar - $2\varepsilon$ ou $\Delta$ (dubleto), campo magnético hiperfino - $B_{hf}$ e a área) de cada componente dos sub-espectros que usamos para ajustar os espectros das nanoestruturas ( $NiO + \alpha-Fe_2O_3$ ) preparadas por mecanossíntese.....	38
Tabela 4.2 - Análise composicional por EDS da amostra 350 h. Os espectros 1 – 3 tomamos no modo janela e os de 4 – 8 no modo pontual. Apresentamos nesta tabela a porcentagem de cada elemento, a razão Fe/Ni e a diferença entre os valores teóricos e médios obtidos das frações de cada elemento. ....	46
Tabela 4.3 - Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros mostrados na Figura 4.14. $B_{ap}$ é o módulo do campo aplicado, $\delta$ é o deslocamento isomérico relativo ao $\alpha-Fe$ em 300 K, $B_{hf}$ é o campo magnético hiperfinos, $\varepsilon$ é o desdobramento quadrupolar, $B_{ef}$ é o campo magnético efetivo, $\theta$ é o ângulo entre as direções de $B_{ap}$ e $B_{hf}$ e $f$ é a fração de cada sub-espectro. Os números entre parênteses são os valores das incertezas).....	53
Tabela 4.4 - Valores do deslocamento vertical ( $\Delta M_0/ M_{r+} $ ) em função do campo de resfriamento ( $H_{FC}$ ) obtido das curvas de histerese mostradas na Figura 4.19. ....	63
Tabela 4.5 - Temperaturas de bloqueio dos grãos para cada frequência (f) extraídas das curvas de suscetibilidade magnética em fase ( $\chi'$ ) e fora de fase ( $\chi''$ ) em função da temperatura. ....	66
Tabela 4.6 – Temperaturas médias de bloqueios extraídas das curvas de suscetibilidade magnética em fase ( $\chi'$ ) e fora de fase ( $\chi''$ ) em função da temperatura e da frequência.....	81
Tabela 4.7 – Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros mostrados na Figura 4.34. $\delta$ é o deslocamento isomérico relativo ao $\alpha-Fe$ em 300 K, $B_{hf}$ é o campo magnético hiperfino, $2\varepsilon$ é o desdobramento quadrupolar, e $f$ é a fração de cada sub-espectro. Os números entre parênteses são os valores das incertezas. ....	89

Tabela 4.8 – Parâmetros hiperfinos dos ajustes das amostras SG-Seca, SG-750, SG-850 e SG-950.  $\delta$  é o deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe em 300 K,  $B_{hf}$  é o campo magnético hiperfinos,  $2\varepsilon$  é o desdobramento quadrupolar e  $f$  é a fração de cada sub-espectro.....97

Tabela 4.9 – Parâmetros Hiperfinos do ajuste da Figura 4.45 onde:  $\delta/\alpha$ -Fe é o deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha$ -Fe,  $2\varepsilon$  é o desdobramento quadrupolar,  $\Gamma$  é a largura de linha e  $f$  a área de cada sub-espectro..... 101

Tabela 5.1 – Principais grandezas físicas obtidas da caracterização das ferritas preparadas neste trabalho, onde:  $D$  é o diâmetro médio das partículas,  $t$  é a espessura da camada morta magneticamente,  $M_{max}$  é a magnetização máxima em 5T,  $H_C$  e  $H_{EB}$  são os campos coercitivos e de *Exchange Bias* respectivamente,  $\Delta M_0/M$  é o parâmetro que mede o deslocamento vertical e  $n$ -AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (d-AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) é a fração dos átomos de ferrita no núcleo/superfície.. ..... 111

# CAPÍTULO 1

---

## Introdução

Com o acelerado desenvolvimento tecnológico, novos materiais com características inovadoras vêm sendo produzidos pelas mais diversas técnicas e/ou procedimentos experimentais [DORM97, MORI01, NOGU99]. Especificamente, tem sido grande o interesse por pesquisas que possibilitem o desenvolvimento de materiais magnéticos com melhores propriedades; tais pesquisas são motivadas, em grande parte, pela possibilidade de miniaturização das dimensões de equipamentos, concomitantemente com a maximização dos desempenhos dos dispositivos. Diante deste cenário, o estudo de materiais nanoestruturados tem despertado grande interesse tanto dos cientistas quanto das empresas de tecnologias, devido à diversidade de propriedades físicas que são, em geral, distintas dos seus equivalentes sistemas volumétricos [PRIN98, MORI01, SKOM03, GLEI89].

Tal interesse pode ser justificado pelos seguintes fatores: (a) as propriedades físicas, que muitas vezes, se diferenciam significativamente das encontradas nos equivalentes materiais massivos (ou volumétricos). Em grande parte, os fenômenos observados nas nanoestruturas devem-se principalmente aos efeitos de: (i) superfície, que nas nanoestruturas não pode ser desprezado (para pequenas partículas, os átomos da superfície podem representar até 70% do número total de átomos), (ii) tamanho finito, (iii) e confinamento atômico [GLEI89]; (b) as propriedades químicas, mecânicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas são, em geral, controladas através da restrição do tamanho das estruturas nanométricas, permitindo assim construir novos dispositivos [MART03]; e (c) pela busca em miniaturizar os sistemas eletrônicos, com intuito de torná-los leves, eficientes e portáteis.

Materiais nanoestruturados devem possuir, pelo menos, um de seus parâmetros físicos (espessura, tamanho de grão, etc) na escala de nanômetros ( $10^{-9}$  m) [Anexo I]. Em respeito à dimensionalidade da nanoestrutura, esta pode se apresentar nas seguintes formas: nanopartículas/nanopontos, nanofios, filmes finos e ligas nanocristalinas [Anexo I]. Nesta última classe de sólidos, os materiais apresentam grãos cristalinos, com dimensão de  $10^{-9}$  m (nanogrãos/ n-G), ligados por uma região de contorno de grão (CG). Enquanto os n-G, em geral, se comportam como seus respectivos materiais volumétricos, a região de CG possui propriedades diferentes devido às desordens químicas e topológicas e à quebra de simetria entre os átomos do n-G e do CG. Em outras palavras, no material nanocristalino existe uma fração de átomos, no interior de um dado n-G, que tem propriedades físicas similares às encontradas nos átomos dos respectivos sólidos volumétricos. Todavia, há outra fração importante de átomos, nos CG, que se comporta diferentemente da primeira fração (n-G), propiciando propriedades não observadas nos respectivos materiais massivos [LONG93].

Destacamos, a seguir, alguns exemplos sobre as propriedades físicas de nanoestruturas. Em termos mecânicos, o efeito da nanoestruturação se traduz pelo fenômeno de super-elasticidade, onde se demonstrou, por exemplo, um alongamento de aproximadamente 5000% em uma amostra de cobre nanocristalino após laminação a frio [SANT05]. Com relação à condutividade térmica ou elétrica, a adição de 0,2% em fração volumétrica de nanopartículas de ferro se traduz em um aumento de mais de 10% na condutividade térmica do ferro massivo [GOSE04]. No campo das propriedades ópticas destes materiais, resultados mostram que estas propriedades são fortemente afetadas devido ao fato das dimensões físicas das nanoestruturas serem inferiores aos comprimentos de onda da faixa do visível (380-780 nm) [PRIN98]. Na área da gravação magnética, a nanoestruturação permite um aumento na densidade de armazenamento em quase oito



ordens de grandeza [MORI01]. No campo do magnetismo, a quebra de simetria dos átomos de interface/superfície provoca mudanças nos estados magnéticos, por exemplo, um sólido massivo antiferromagnético (AF) pode apresentar magnetização líquida nula no estado nanoestruturado [NIKI00]. Esse assunto, portanto, tem se tornado uma fonte continuada de estudo nas últimas quatro décadas [GRÜN86, DORM97, MORI01, NOGU99], tanto do ponto de vista da ciência básica quanto da aplicação tecnológica.

Dentre a vasta gama de materiais magnéticos nanoestruturados, escolhemos o sistema ferritas pela riqueza em suas propriedades estruturais e magnéticas e também por seu potencial em aplicações tecnológicas, que vai desde dispositivos de gravação magnética até núcleos de transformadores [TART03, BADE06]. Sabemos que as ferritas vêm sendo exaustivamente estudadas há décadas tanto as massivas [GREE71] quanto as nanoestruturadas [NOGU99, NOGU05, KODA97, KODA99a]. Todavia a origem física do efeito de *Exchange Bias* (EB), que só aparece nestes materiais nanométricos, ainda é objeto de controvérsias na literatura. Esta controvérsia aparece basicamente devido ao efeito de não saturação dos laços de histereses obtidos após resfriamento das amostras na presença de campos magnéticos, onde são observados deslocamentos horizontais (*Exchange Bias*) e verticais dos laços de histereses [NOGU99, NOGU05, KODA97, KODA99b, IGLE05, ZULU09, VASI09]. Estes efeitos têm sido associados, por alguns autores, ao efeito de laço menor (*minor loop effect*) [GESH08a, GESH08b]. Diante deste cenário, em ferritas nanocristalinas, estudaremos as interações magnéticas de troca entre os átomos das interfaces dos n-G e dos CG. No que tange aos métodos de preparação das ferritas nanocristalinas, ressaltamos primeiramente que cada um exerce uma influência na aplicabilidade deste material e dentre os vários reportados na literatura, destacamos os seguintes métodos experimentais de preparação: micro-emulsão água em óleo [PILL96, VEST04, MOUM96, LI99], micro-ondas [BENS04],

micela reversa [MOUM95], sono-químico [SHAF98], combustão [YAN99], hidrólise forçada [AMMA01], co-precipitação [KIM03], hidrotérmico [COTE03], complexiométrico [THAN05], pirólise [LIU05], moagem em altas energias [DING00, NICO97, GOYA99, SHI00] e sol-gel [LEE98]. Particularmente, a técnica de moagem [Anexo I], em baixas e altas energias, vem sendo aplicada com muito sucesso na produção de ferritas nanocristalinas, com resultados bastante distintos para o mesmo sistema, devido às diferentes condições experimentais durante a preparação [BERK80, CHIN01a, PASS10]. Considerando os trabalhos reportados na literatura e as vantagens da utilização do método de moagem (baixo custo e produção de sistemas fora do equilíbrio com alta riqueza em suas propriedades físicas), neste trabalho de doutorado utilizamos a Moagem de Altas Energias (MAE), para prepararmos ferritas nanocristalinas do tipo  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Co$  e  $Zn$ ) e o método de Sol-Gel protéico (SGP) para produzirmos ferritas nanocristalinas  $NiFe_2O_4$  e compararmos os resultados das propriedades magnéticas, principalmente porque neste último método os n-G de ferrita tem uma baixa região de CG, permitindo verificar a influência que a região de CG exerce nas propriedades magnéticas da ferrita, por exemplo.

Estudamos, portanto neste trabalho, as anisotropias magnéticas unidirecionais ocasionadas quando resfriamos as amostras na presença de campos magnéticos e os comportamentos magnéticos dos n-G de ferritas com estrutura do tipo espinélio e das regiões de CG desordenadas. Em outras palavras, primeiramente, caracterizamos e buscamos compreender as propriedades (estruturais e magnéticas) das regiões denominadas de grãos (n-G) e contornos de grãos (CG) das ferritas nanocristalinas produzidas pelos métodos de MAE e SGP [SURY01, SIEG93, SIEG94]. Em seguida, procuramos reduzir as controvérsias no que diz respeito às origens físicas dos deslocamentos horizontais e verticais dos laços de histereses magnéticos observados em

sistemas nanocristalinos, quando resfriados na presença de campos magnéticos externos [BERK75, BERK80, KODA97, GUÉR00, GESH08a, GESH08b, ZULU09, VASI09]. Finalmente, destacamos que trabalhos usando a técnica de MAE para preparação de ferritas têm usado surfactantes ou baixos tempos de moagem [BERK75, BERK80, CHIN01a], reduzindo a fração de átomos na região de CG. Contrariamente, neste trabalho, adotamos a metodologia de prorrogar a moagem ao máximo (longos tempos), garantindo estabilização da estrutura tipo espinélio nos grãos nanométricos (moagem em atmosfera de oxigênio) e produzindo uma grande fração de átomos na região de contornos de grãos.

No Capítulo 2, fizemos um breve relato sobre as propriedades estruturais e magnéticas dos sistemas tipo espinélio, nas suas formas massivas e nanométricas. Apresentamos, também, uma descrição de alguns modelos do tipo caroço/camada (*core/shell*), que usamos para descrever os resultados experimentais deste trabalho.

No Capítulo 3, descrevemos os métodos de preparo dos pós nanoestruturados  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  e  $Co$ ). Assim como, as técnicas experimentais que usamos para caracterizar estas amostras nanocristalinas.

No Capítulo 4, apresentamos as análises dos resultados (propriedades estruturais e magnéticas) obtidos para os sistemas  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  e  $Co$ ) preparados por MAE e para o sistema  $NiFe_2O_4$  obtido por SGP. E finalmente, no Capítulo 5, teceremos nossas conclusões e considerações finais.

Nos Apêndices, caracterizamos os óxidos precursores ( $NiO$  e  $\alpha-Fe_2O_3$ ) que utilizamos para a preparação das ferritas e apresentamos o trabalho publicado.

Nos Anexos, definimos o que são os materiais nanoestruturados, sua classificação quanto à dimensionalidade, fizemos, também, uma breve descrição dos materiais

obtidos pelo processo de moagem e apresentamos uma descrição teórica proposta por Binek [BINE04] para explicar o efeito por repetição (*training effect*) através da equação de Landau-Khalatnikov Discretizada (LKD) para sistemas AF/FM, que usamos também em nosso estudo.

## CAPÍTULO 2

---

### Características Estruturais e Magnéticas em Materiais Volumétricos e Nanoestruturados

#### 2.1 Estrutura Cristalina Espinélio de Volume

As ferritas possuem fórmula estequiométrica do tipo  $AB_2O_4$  ou  $AO.B_2O_3$ , onde A e B são íons divalentes ( $A^{+2}$ ) e trivalentes ( $B^{+3}$ ), respectivamente. Estes materiais são óxidos que têm estrutura cristalina similar ao do mineral espinélio  $MgO.Al_2O_3$  [CULL72a]. Na estrutura cristalina espinélio inverso (Figura 2.1), a célula unitária possui 56 íons, o que a torna complexa e bastante rica, tanto do ponto de vista cristalino como do magnético. Devido aos tamanhos dos raios atômicos, os íons de oxigênio ( $\approx 1,3 \text{ \AA}$ ) formam estrutura compacta do tipo cúbica de face centrada (cfc), enquanto os íons de raios menores (raios de  $0,7$  a  $0,8 \text{ \AA}$ ) ocupam os espaços entre os oxigênios, ou seja, ocupam ou os centros dos sítios tetraédricos (denominado de sítios A) ou os sítios com simetria octaédrica (definido como sítios B).

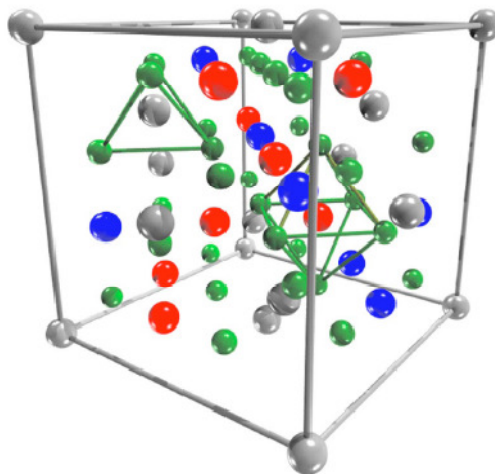


Figura 2.1 – Representação da Célula Unitária da Magnetita. As esferas cinza representam os íons  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos (sítio A), as azuis os íons de  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos (sítio B), as vermelhas os íons de  $Fe^{2+}$  no sítio octaédrico (sítio B), e as verdes os íons de oxigênio [ZULU08].

Então, na célula unitária da estrutura espinélio, os sítios ocupados têm as seguintes frações relativamente aos sítios disponíveis: metade ( $\frac{1}{2}$ ) dos íons ocupa os sítios B (simetria octaédrica), enquanto um oitavo ( $\frac{1}{8}$ ) se localiza nos sítios A (simetria tetraédrica), conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Arranjo dos íons metálicos em uma célula unitária de uma ferrita  $MO.Fe_2O_3$  (M = metais de transição).

<b>Tipo de sítio</b>	<b>Número disponível</b>	<b>Número ocupado</b>	<b>Espinélio normal</b>	<b>Espinélio inverso</b>
<b>Tetraédrico (A)</b>	<b>64</b>	<b>8</b>	<b><math>8M^{2+}</math></b>	<b><math>8Fe^{3+}</math></b>
<b>Octaédrico [B]</b>	<b>32</b>	<b>16</b>	<b><math>16Fe^{3+}</math></b>	<b><math>8Fe^{3+}</math> e <math>8M^{2+}</math></b>

No mineral espinélio  $MgO.Al_2O_3$ , os íons  $Mg^{2+}$  ocupam configurações dos sítios A, enquanto os íons  $Al^{3+}$  estão nos sítios B. Dessa forma, ferritas do tipo  $MO.Fe_2O_3$  (onde, M é o metal de transição) com íons  $M^{2+}$  nos sítios A e os  $Fe^{3+}$  nos sítios B são denominadas de espinélios normais. Por outro lado, ferritas são ditas inversas quando ocorre ocupação completa com íons trivalentes nos sítios de simetria tetraédrica (sítios A) e com íons divalentes em simetria octaédrica (sítios B). Em outras palavras, os íons di- e trivalentes ocupam os sítios B de forma aleatória, provocando uma desordem química local, enquanto os sítios A só possuem íons trivalentes. Esta situação é frequentemente encontrada em ferritas de Fe, Co e Ni [DIDU02, CHKO04]. Para as ferritas, as duas configurações atômicas normal e inversa são consideradas casos padrões. Entretanto, estados de ocupação dos íons di- e trivalentes ligeiramente distintos dos dois estados acima mencionados podem ocorrer e modificar, principalmente, as propriedades magnéticas destes materiais. Como as frações distintas das ocupações dos

íons di- e trivalentes governam as propriedades magnéticas das ferritas, é fundamental que as conheçamos para um melhor entendimento das suas propriedades físicas.

Um dos estudos realizados nas ferritas, busca variar e encontrar a distribuição catiônica na estrutura tipo espinélio  $AB_2O_4$ . Esta distribuição é função basicamente da configuração eletrônica e dos estados de valências dos metais A e B. Além disso, o método de preparação e o tamanho da partícula podem influenciar essa distribuição catiônica, principalmente, pela quebra de simetria sentida pelos átomos nas superfícies/contornos de grãos de materiais nanocristalinos [GREE71]. Dependendo dos íons metálicos das ferritas, os dois tipos de cátions A e B podem exibir algum tipo de desordem sobre os dois sítios octaédricos e/ou no sítio tetraédrico da fórmula unitária, enriquecendo ainda mais as propriedades físicas destes materiais [CALV02]. Representamos, de um modo geral, a distribuição catiônica para um espinélio normal por  $(A^{2+})_{tet}(2B^{3+})_{oct}(O^{2-})_4$ , enquanto que em um sistema desordenado escrevemos a fórmula estequiométrica por  $(A_{1-x}B_x)_{tet}(A_xB_{2-x})_{oct}(O)_4$ , onde  $x$  é o parâmetro de inversão [LELI04, PATT02, EHRH03]. Então, para o caso especial em que  $x = 1$ , o espinélio é dito inverso. As ferritas de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ), estudadas na sua fase volumétrica (*bulk*), possuem estrutura espinélio do tipo normal (sem grau de inversão  $x = 0$ ) [EHRH03, JEYA94], enquanto que as ferritas de Co e Ni, na fase volumétrica, possuem estrutura do tipo inversa  $[(B^{3+})_{tet}(A^{2+}B^{3+})_{oct}(O^{2-})_4]$  [SMIT59]. Como a caracterização estrutural é fundamental para o estudo das ferritas nanoestruturadas, apresentamos na Figura 2.2 um difratograma de raios X (DRX) de uma ferrita volumétrica e também os de ferritas de Ni, Co e Zn nanoestruturadas, onde observamos alargamentos dos picos de Bragg, devido ao tamanho reduzido dos grãos cristalinos das nanoestruturas.

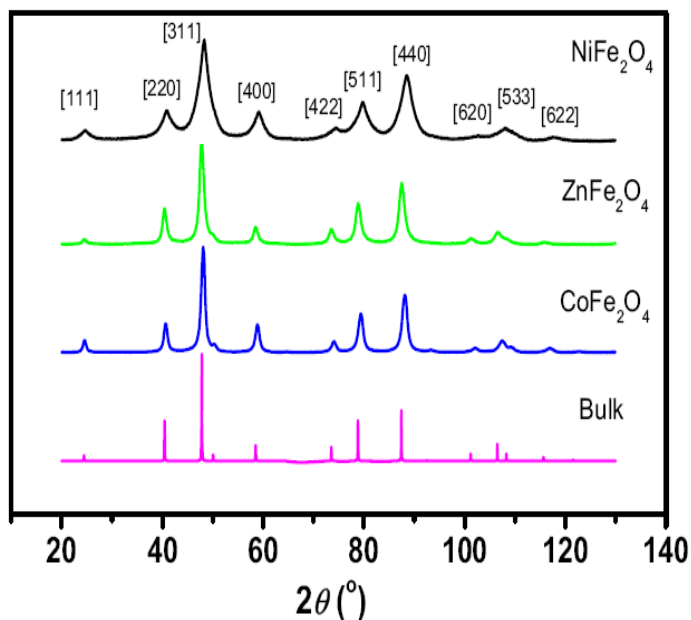


Figura 2.2 – Difratomogramas de raios X de nanopartículas de ferrita de Ni, Zn e Co. Para comparação, é adicionado nesta figura um difratograma da estrutura espinélio com propriedades volumétricas (Radiação utilizada  $\lambda = 2,0633 \text{ \AA}$ ) [ANDR07].

Outra técnica de caracterização estrutural importante no estudo das ferritas, é a Espectroscopia por Absorção de raios X (XAS), que fornece detalhes sobre o ambiente eletrônico dos metais (íons) e sobre o arranjo atômico de curto alcance, além de ser uma técnica elemento seletiva. A análise do espectro XAS pode ser dividida em duas regiões: XANES (Espectroscopia de Absorção de raios X próxima da borda) e EXAFS (Absorção de raios X de Estrutura Fina Estendida). A região de pré-borda e a de XANES do espectro de absorção são importantes porque contêm informações do ambiente eletrônico do átomo absorvedor, o que, em princípio, pode nos fornecer informações geométricas da estrutura. A intensidade da pré-borda é dependente da valência, uma vez que a configuração eletrônica pode ser fatorada quando comparada as intensidades dos átomos alvos com diferentes valências. Os picos na região da pré-borda são úteis porque suas posições em energias e intensidades são sensíveis à simetria em torno do metal/íon. Exemplificando, a intensidade da pré-borda para um sítio



tetraédrico para o  $\text{Fe}^{3+}$  é muitas vezes maior do que para um sítio octaédrico deste mesmo íon [ANDR07]. Mostramos, na Figura 2.3, a intensidade dos picos da pré-borda K dos íons de Fe para três compostos padrões com diferentes simetrias, ou seja, Fe em sítios octaédricos no óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Fe em sítios octaédricos e tetraédricos na ferrita inversa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; e Fe em sítio tetraédrico no composto  $\text{FePO}_4$ .

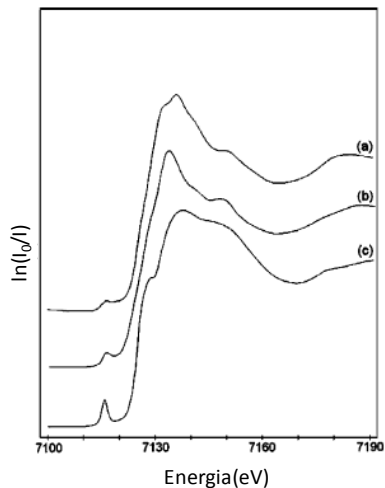


Figura 2.3 – Espectro XANES da borda K do ferro para os compostos com sítios (a) octaédricos do óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b) octaédricos e tetraédricos na estrutura espinélio inverso de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e (c) tetraédrico do composto  $\text{FePO}_4$  [NILS07].

A intensidade do pico da pré-borda para o espinélio inverso  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é aproximadamente a média das intensidades dos sistemas com sítios somente tetraédricos tipo  $\text{FePO}_4$  (curva c) ou octaédricos tipo a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (curva a). Com essas informações, juntamente com as obtidas pela região EXAFS, a qual é restrita a distâncias interatômicas, se distingue os espinélios normal, inverso e parcialmente inverso [ANDR07]. Para o caso específico das ferritas de Co ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e de Ni ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), medidas XANES da borda K destes materiais mostram que os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  ocupam os sítios octaédricos, portanto, sendo consideradas como estruturas espinélios inversas [SMIT59]. Já na ferrita de Zn ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), os átomos de Zn (divalente  $3d^{10}$ ) não exibem uma pré-borda na borda K no

espectro XANES [YOSH03], mas uma análise das ligações químicas, via EXAFS, mostra que esta ferrita possui a estrutura espinélio normal, onde a ocupação dos sítios A é feita pelo íon  $Zn^{2+}$  [AMMA04, JEYA94].

Como dissemos anteriormente o conhecimento das frações de átomos nos sítios octaédricos (B) e tetraédricos (A) nas ferritas é importantíssimo para a compreensão das propriedades magnéticas. Uma das maneiras de se determinar estas frações é através da espectroscopia Mössbauer (EM) do  $^{57}Fe$ , já que as ferritas têm Fe como seus constituintes naturais. Do ponto de vista das interações hiperfinas, medidas via EM, os sítios tetraédricos dos átomos de Fe possuem simetria cúbica (gradiente de campo elétrico nulo/  $GCE = zero$ ), porém os átomos de Fe nos sítios octaédricos apresentam simetria trigonal, com  $GCE$  diferente de zero (componente  $V_{zz}$  não nulo). Além disso, nestas configurações as densidades eletrônicas  $s$  nos núcleos dos cátions de Fe são diferentes, produzindo, assim, deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ) distintos, devido aos diferentes tamanhos das respectivas células de “Wigner-Seitz” e aos seus estados de oxidação nestas configurações. De um modo geral, nas ferritas tem sido reportado o seguinte comportamento para os valores de deslocamento isométrico ( $\delta$ ) dos íons de Fe nos diferentes sítios [GREE71]:

$$\delta(\text{tetraédrico } Fe^{3+}) < \delta(\text{octaédrico } Fe^{3+}) < \delta(\text{tetraédrico } Fe^{2+}) < \delta(\text{octaédrico } Fe^{2+}).$$

O desdobramento quadrupolar nuclear ( $\Delta\epsilon \propto V_{zz}$ ) das configurações dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em sítios com simetria cúbica é zero e para os sítios não cúbicos tem o seguinte comportamento:  $\Delta\epsilon(Fe^{3+}) \ll \Delta\epsilon(Fe^{2+})$ . Do ponto de vista do campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ), os  $B_{hf}$  dos íons de  $Fe^{2+}$  tem magnitude menor do que os dos sítios de  $Fe^{3+}$  [GREE71].

## 2.2 Estruturas magnéticas das ferritas

As interações magnéticas nos óxidos tipo  $MO.Fe_2O_3$  podem ser, em primeira aproximação, estudadas com o hamiltoniano de Heisenberg, através das energias de troca entre átomos da mesma sub-rede e/ou entre sub-redes distintas, ou seja, a energia de troca é dada por [KIT96]:

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

Onde  $J_{ij}$  é a constante de interação de troca entre os spins situados nas posições  $i$  e  $j$  da mesma rede ou entre átomos de sub-redes distintas dentro da célula unitária. No caso das ferritas à base de metais de transição (Ni, Fe e Co), o magnetismo, que não é do tipo itinerante como ocorre nos respectivos estados metálicos, ainda é governado pelos orbitais  $3d$  destes íons, mas mediados pelos orbitais dos átomos de oxigênio nas configurações octaédricas e tetraédricas, conforme esquematicamente representado na Figura 2.4.

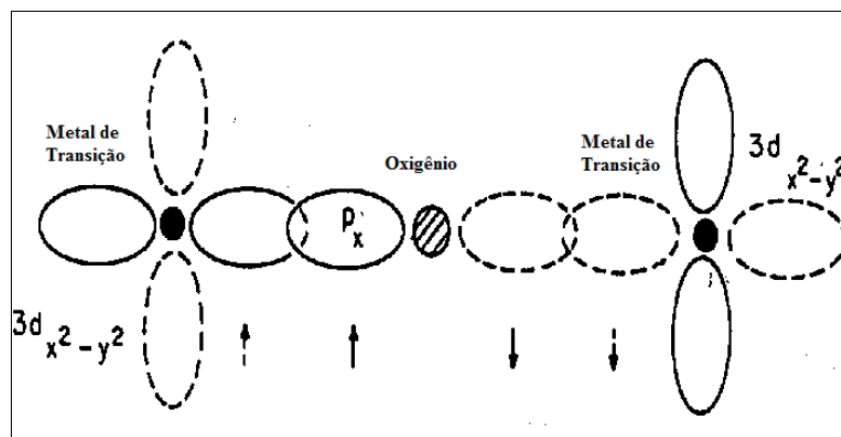


Figura 2.4 – Esquema dos orbitais p e d envolvidos na interação de super-troca [HAND00].

Em outras palavras, os orbitais  $d$ 's dos cátions não se superpõem diretamente, mas a interação é obtida com superposições com orbitais  $p$ 's dos oxigênios vizinhos. Nesta

interação, denominada de interação de super-troca, os elétrons dos orbitais  $p$ 's dos oxigênios emparelham-se com os dos cátions adjacentes  $\text{Fe}^{3+}$  (sítio B) que, por sua vez, favorecem um acoplamento paralelo (ferromagnético – FM) entre os íons  $\text{M}^{2+}$  (sítio A) no caso da ferrita normal ou FM no caso dos íons  $\text{M}^{2+}$  (sítio B) das ferritas inversas. Entre as sub-redes A e B, a integral de troca é mais fraca e o acoplamento é antiparalelo (tipo antiferromagnético – AF). Em resumo, na fase espinélio a configuração de mínima energia magnética é aquela em que os momentos magnéticos das sub-redes individuais, A ou B, estão acoplados FM, mas entre as sub-redes o acoplamento é AF, resultando em estados ferrimagnéticos (FI) para as ferritas inversas (Figura 2.5) ou AF para a normal de Zn. Então, na fase espinélio das ferritas a magnetização é não nula, por, pelo menos, dois fatores: (i) os momentos magnéticos  $\mu$  dentro e entre cada uma das sub-redes são diferentes em magnitudes e/ou (ii) as frações de íons nos sítios A e B são diferentes.

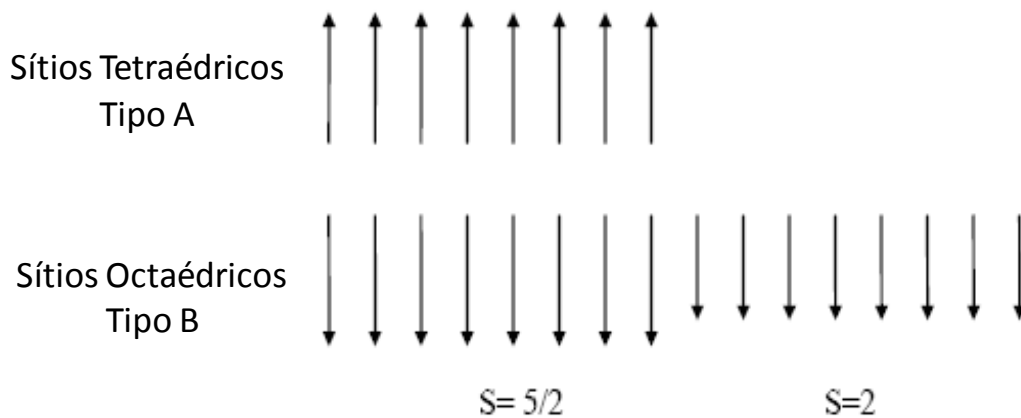


Figura 2.5 – Esquema simplificado, ressaltando os acoplamentos ferromagnéticos dentro dos sítios A e B e antiferromagnético entre estes sítios para uma ferrita típica com fórmula estequiométrica do tipo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .

Na Tabela 2.2, disponibilizamos alguns valores das constantes de anisotropia magnetocristalina, da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e da temperatura de ordem

magnética para algumas substâncias padrões ( $\alpha$ -Fe, hexagonal-Co e cfc-Ni) e também para as ferritas volumétricas [AREL08, CULL72b]. A ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é a que possui a maior anisotropia magnetocristalina, mas ainda é praticamente a metade do valor da fase hexagonal do Co metálico. A maior magnetização de saturação ( $M_S$ ) é encontrada na ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  normal, sendo o valor da  $M_S$  metade daquele obtido na fase  $\alpha$ -Fe.

Tabela 2.2 - Valores de Anisotropia magnetocristalina ( $K_I$ ), de magnetização de saturação ( $M_S$ ), e temperatura de ordem ( $T_c$ ) das principais ferritas e algumas substâncias padrões [CULL72a].

Estrutura Cristalina	Substância	$K_I$ ( $10^4$ J/m <sup>3</sup> ) (298K)	( $M_S$ ) (Am <sup>2</sup> /kg) (0 K)	$T_c$ (K)
	Fe	4,8	222	1043
	Ni	-0,5	59	631
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-1,1	98	858
	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	-0,3	112	573
Cúbicas	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	-0,62	56	858
	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	-0,25	31	713
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	20	90	793
	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	-0,28	115	10
	Co	45	166	1404
Hexagonal	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	33	100	723

No campo do magnetismo, a espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  quando realizada com e sem campo magnético externo é uma poderosa técnica para compreender a ocupação e as interações de troca magnéticas dos íons de Fe nos sítios A e B das ferritas. Nos espectros das ferritas espinélio inversas, obtidos em campo magnético externo nulo

[Figura 2.6(a)], observa-se a presença de duas componentes magnéticas devidas aos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Valores dos parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo magnético hiperfino) das ferritas de Ni, Co e Zn.

Ferrita	Sítio	$\delta/\alpha\text{-Fe}$ (mm/s)	$2\varepsilon$ (mm/s)	$B_{\text{hf}}$ (T)	Ref.	
	A	0,26	0,14	48,8	[CHIN01a]	
	B	0,39	0,02	51,5		
	A	0,25	-	51,62	[ŠEPE07]	
	B	0,36	-	55,83		
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	A	0,40	-0,03	49,7	[CHKO04]
		B	0,51	0,01	54,3	
	A	0,4	0,00	51,1	[CHKO04]	
	B	0,5	0,00	54,9		
	A	0,41	-0,22	50,3	[CHIN01b]	
	B	0,51	0,19	50,5		
	A	0,41	-0,2	50,7	[CHIN01b]	
	B	0,51	0,2	51,0		
	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	A	0,43	0,00	51,1	[AMMA06]
		B	0,5	0,00	48,6	
	A	0,44	0,00	51,4	[AMMA06]	
	B	0,52	0,00	51,6		
	A	0,41	0,00	50,9	[AMMA06]	
	B	0,44	0,00	50,6		
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	A	0,34	-0,00	52,3	[SIVA07]	
	B	0,49	-0,02	53,9		
	A	0,34	0,01	52,7	[SIVA07]	
	B	0,50	-0,02	56,7		
	A	0,34	-0,01	52,8	[SIVA07]	
	B	0,50	-0,06	55,5		
	A	0,36	-0,02	52,5	[SIVA07]	
	B	0,52	-0,02	55,6		

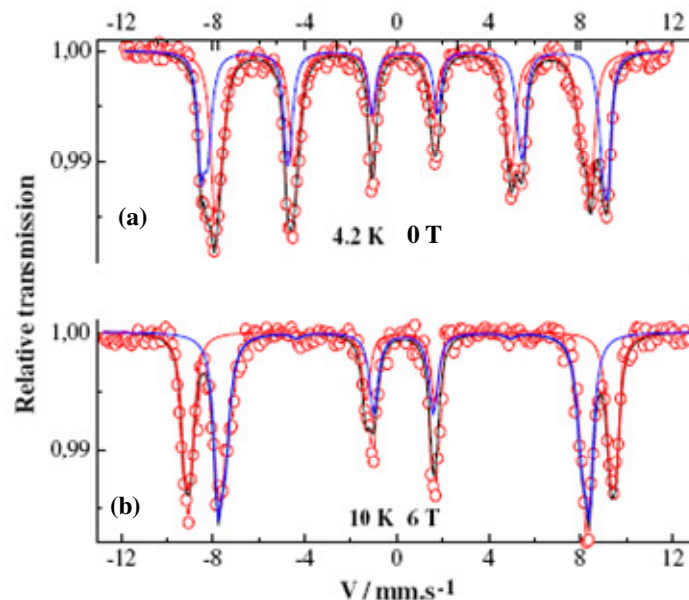


Figura 2.6 – Espectros Mössbauer tomados em baixas temperaturas [4,2 K (a) e 10 K (b)]. Em (a), espectro sem campo magnético externo e em (b) com campo magnético externo para uma estrutura do tipo espinélio inverso. Os sub-espectros na cor vermelha são devidos aos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos e os azuis aos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos [CHKO04].

Por outro lado, nas medidas Mössbauer com campo magnético externo ( $\mathbf{B}_{\text{ap}}$ ) [CHKO04, AMMA06] nota-se que: (i) os campos magnéticos em cada sítio ( $\mathbf{B}_{\text{ef}}$ ) têm comportamentos distintos, um aumenta e o outro diminui em magnitude à medida que  $\mathbf{B}_{\text{ap}}$  é aumentado e (ii) as linhas de absorção ressonantes 2 e 5 desaparecem, indicando que existe polarização da magnetização (saturação da magnetização) com campos da ordem de 5-6 T. O primeiro efeito é explicado já que os campos obtidos dos ajustes são valores efetivos ( $\mathbf{B}_{\text{ef}}$ ), ou seja, uma soma vetorial dos campos magnéticos hiperfinos ( $\mathbf{B}_{\text{hf}}$ ) de cada sítio com o campo magnético aplicado ( $\mathbf{B}_{\text{ap}}$ ), conforme esquematizado na Figura 2.7. Portanto, como o acoplamento é tipo AF para os íons de Fe nos dois sítios A e B, o resultado é que em um sítio o campo aumenta, enquanto no outro diminui, como experimentalmente observado. Além disso, como os momentos magnéticos de cada sub-rede se orientam completamente com o do campo magnético aplicado ( $\mathbf{B}_{\text{ap}}$ ) no caso

desta ferrita volumétrica e como a radiação gama, nestes experimentos, é paralela à direção do campo magnético externo ( $\mathbf{B}_{ap}$ ), a dependência angular da razão das linhas  $I_{2/3}$  e  $I_{5/4}$ , de absorção Mössbauer de um espectro magnético, tem probabilidade nula de absorção ressonante neste caso, conforme previsto pela Eq. (2.2). Em outras palavras, o espectro magnético do Fe não apresentam as linhas 2 e 5, quando a direção da radiação é paralela à magnetização/campo aplicado [Figura 2.6(b)].

$$I_{2/3} = 4 \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} \quad (2.2)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\mathbf{B}_{hf}$  e  $\mathbf{B}_{ap}$ .

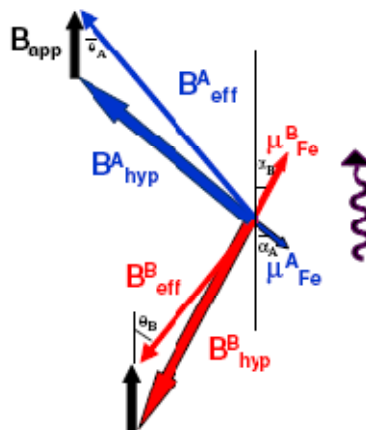


Figura 2.7 – Diagrama vetorial dos campos magnéticos hiperfinos ( $\mathbf{B}_{hf}$ ) dos sítios A e B na estrutura tipo espinélio sob a presença de um campo aplicado ( $\mathbf{B}_{ap}$ ). O campo magnético efetivo ( $\mathbf{B}_{ef}$ ), em cada sítio, é a soma vetorial de  $\mathbf{B}_{hf}$  e  $\mathbf{B}_{ap}$  [CHKO04].



## 2.3 Propriedades Magnéticas das Nanopartículas de Ferritas

As propriedades magnéticas das nanopartículas (NPs) são de grande interesse, pois favorecem a confecção de dispositivos de gravação e armazenamento de alta densidade. Entretanto, a redução do tamanho provoca efeito de superparamagnetismo (inversão espontânea da magnetização no tempo provocada pela temperatura). Este efeito é de particular interesse, uma vez que determina a estabilidade da informação armazenada e limita a densidade de informação. Especificamente, óxidos magnéticos ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e ferrita) têm sido objetos de estudos básicos do efeito de relaxação magnética nos últimos anos [VINC94, MORU94, DICK93, AWSC92]. Similarmente ao estudo do superparamagnetismo em NPs, destacamos o fenômeno de redução na magnetização em NPs de ferritas [BERK75]. Esta última característica das NPs tem sido explicada, via espectroscopia Mössbauer, em termos do efeito de spin *canting* dos momentos magnéticos dos átomos das superfícies de NPs de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  pulverizadas em moinho de bolas [BERK75, BERK80], bem como as preparadas por precipitação química [MORR81].

Estudos de espalhamento por nêutrons polarizados em NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , preparadas em moinho de bolas, mostraram que este sistema consistia de núcleos com spins alinhados FM cercados por camadas desordenadas de spins [LIN95]. Conclusões semelhantes foram obtidas, via Mössbauer, em NPs de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtidas por precipitação química [MORR81]. Assim, os spins das superfícies das NPs teriam múltiplas configurações para qualquer orientação da magnetização do núcleo da NP. Então, o modelo proposto para as NPs seria o de um núcleo central (*core*) de átomos envolto por uma camada/casca (*shell*) de átomos comportando-se diferentemente do primeiro grupo. De fato, muitos sistemas nanoestruturados possuem a configuração *core/shell* naturalmente.

Como exemplo, citamos NPs de materiais que se oxidam na presença de oxigênio, formando uma camada de óxido ao redor do núcleo [WILL04, DARL05] ou até mesmos sólidos envoltos ou induzidos a ter uma camada em torno do núcleo, através de síntese em laboratório. Neste caso, destacamos: (i) as NPs magnéticas preparadas, por método químico, para serem utilizadas nas Ciências Biomédicas/Médicas através do método de *drug delivery*, onde os núcleos são envoltos por camadas biológicas ou bio-compatíveis, que serão usadas para algum tipo específico de tratamento médico e (ii) os materiais nanocristalinos produzidos com uma grande fração de átomos na região de superfícies/contornos de grãos. Assim, o modelo *core-shell* tem sido usado para descrever tanto materiais nanoparticulados como nanocristalinos.

Particularmente no campo do magnetismo, a estrutura *core/shell* é muito interessante, pois ajuda a compreender as interações magnéticas de troca entre os átomos do núcleo (caroço da partícula - G) e os da camada (superfície/contorno de grão - CG) que o rodeia. Além de ter um grande interesse tecnológico, os sistemas descritos pelo modelo *core-shell* tem muita física básica que necessita ser compreendida para uma aplicação tecnológica mais eficiente. Em se tratando das ferritas, o modelo *core-shell* se torna mais rico e complexo, pois nestes sistemas há, em geral, dois íons magnéticos em sítios A e B distintos.

Faremos algumas pontuações relativamente ao modelo *core-shell* para melhor entendermos as estruturas de spins de cada uma das frações provenientes do núcleo (*core*) e da camada (*shell*) de ferritas nanocristalinas. Primeiramente, temos que recordar que a ligação entre os íons metálicos é mediada por íons de oxigênio e que tem forte dependência angular para os sítios A e B (interação denominada de super-troca/S-T). Depois que o acoplamento magnético resultante entre os cátions magnéticos de distintas sub-redes é predominantemente do tipo AF, todavia, a ordem da ferrita inversa

volumétrica é ferrimagnética (FI). Finalmente, que nas regiões de superfícies/CG ocorrem modificações (i) nas coordenações dos cátions; (ii) nos ângulos das ligações químicas; (iii) nas distâncias entre os íons, entre outras, resultando em uma distribuição nas interações magnéticas de troca, com valores positivos e negativos em relação à sub-rede dos cátions. Em outras palavras, uma vez que a interação de S-T é mediada pelo íon oxigênio, quando as interações de trocas são quebradas, devido à ausência de íons de oxigênio nas regiões das superfícies, ocorrem mudanças no campo cristalino local, nas distâncias interatômicas, etc, causando distintas propriedades físicas para a região de CG, se comparadas com a região do núcleo (n-G). Consequentemente, a região de CG tem um papel cada vez mais relevante nas propriedades dos materiais à medida que diminuimos o tamanho da NP (ou do grão cristalino), já que a razão entre o número de átomos superficiais e o número de átomos no volume cresce substancialmente. Na descrição acima, foi levada em conta cálculos realizados para descrever o comportamento magnético em NPs de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [KODA97]. Ou seja, os autores assumiram que a quebra das ligações induz uma desordem de spins na superfície das NPs, pois a interação de S-T é muito sensível aos ângulos de ligação. Então, associaram esta desordem da superfície a uma estrutura de spin desordenada [KODA97]. Neste trabalho, chamamos esta estrutura magnética de fase tipo vidro de spin (TVS), ou seja, uma fase magnética com desordem estocástica, causando flutuação entre as interações FM e AF, resultando em um estado metaestável com alta irreversibilidade da magnetização. Estas interações de troca, diferentemente do estado ordenado do grão, se tornam relevantes abaixo de uma certa temperatura, chamada de congelamento de spins  $T_f$ . Acima de  $T_f$ , o sistema comporta-se como um material paramagnético. A presença de uma fase TVS nas ferritas é confirmada com resultados reportados por Muroi e cols.

[MURO01], onde curvas  $M(T)$  obtidas em baixos campos (mT) apresentam uma queda, indicando um congelamento TVS (Figura 2.8)

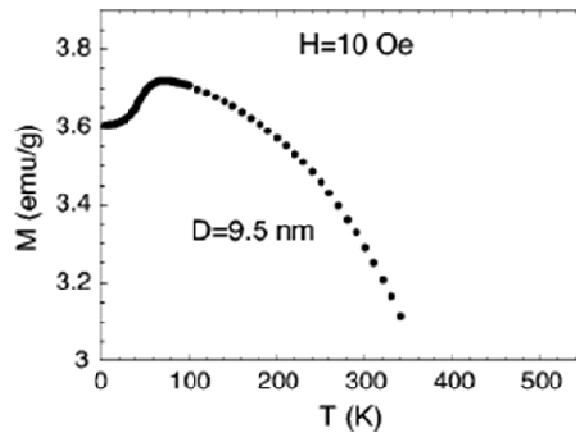


Figura 2.8 – Curva de  $M(T)$  mostrando queda da magnetização que por sua vez, é associada ao congelamento dos spins em um sistema  $MnFe_2O_4$  [MURO01].

Portanto, devido à existência das duas fases magnéticas em ferritas nanocristalinas é fundamental que estudemos as interações magnéticas e os seus respectivos estados magnéticos para entendermos as interações magnéticas que aparecem nas interfaces *core-FI/shell-TVS*, sob certas condições experimentais. Dentre estas investigações está o estudo da anisotropia unidirecional, que dá origem ao fenômeno conhecido como efeito de *exchange bias* (EB), primeiramente encontrado em sistema nanoparticulado de Co com interfaces FM/AF [MEIK57, NOGU99]. Para explicá-lo, foi assumido um sistema do tipo FM/AF, onde o FM tem temperatura de Curie ( $T_C$ ) maior que a temperatura de ordem do AF ( $T_N$ ) e, ainda, que este sistema fosse resfriado, inicialmente de uma temperatura entre  $T_C$  e  $T_N$ , na presença de um campo  $H_{FC}$ . Além disso, para se ter o efeito de EB foi considerado que a anisotropia do AF fosse suficientemente alta, para que os spins permaneçam fixos durante a tomada do laço de histerese magnético [MEIK57].

Hoje em dia, por um lado, se conhece que tanto sistemas tipo *core-shell* (NPs e nanocristalinos) quanto as multicamadas magnéticas com interfaces FM/AF apresentam o efeito de EB, se as condições citadas anteriormente forem satisfeitas. Por outro lado, uma vasta gama de técnicas experimentais de medidas vem sendo usada para aprofundar o conhecimento dos mecanismos microscópios que são à base do efeito de EB [NOGU99]. Entre os principais problemas para o estudo do efeito de EB, está o conhecimento das estruturas e das interfaces magnéticas responsáveis pelo fenômeno em si. Diferentemente dos sistemas de multicamadas, as interfaces/superfícies das NPs (nanogrãos) naturalmente incorporam rugosidades e spins não compensados, dois dos principais ingredientes que deixam o efeito de EB, em multicamadas, bastante complexo [STAM00, KIWI01, RADU08]. Além disso, a interpretação dos resultados do efeito de EB pode ser mascarada por fenômenos coletivos e por interações das NPs com sua matriz. Até hoje, nenhum experimento para estudo do efeito de EB foi realizado para uma partícula isolada, o que nos permitiria confrontar os resultados com os modelos existentes. Assim, a origem do efeito de EB em sistemas de NPs do tipo *core/shell* ainda não é bem estabelecida, uma vez que o estado TVS não está bem caracterizado na literatura. Especificamente nas ferritas nanocristalinas, com estrutura do tipo *core-FI/shell-TVS*, tem sido observado efeitos de alta irreversibilidade e curvas de histerese não saturadas [BERK75, BERK80, KODA97], características que sugerem contribuição do efeito de *minor loop*, levando a entendimentos distintos, conforme reportado na literatura [BERK75, BERK80, TANG91, KODA97, GUÉR00, GESH08a, GESH08b, ZULU09, VASI09].

Do ponto de vista teórico, o magnetismo de NPs tem sido estudado por simulações de Monte Carlo (MC) por vários autores [IGLE05, VASI09, ZULU09]. Particularmente, Iglésias e cols. [IGLE05] reportaram resultados de simulações de MC baseados em um

modelo de *core/shell* para nanopartículas individuais. Eles usaram o seguinte Hamiltoniano para descrever o sistema:

$$\frac{H}{k_B} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i k_i (S_i^z)^2 - \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i$$

Destacaram a contribuição da interface no Hamiltoniano de Heisenberg ( $J_{Int}$ ) e levaram em consideração a contribuição da anisotropia uniaxial do *core* ( $k_C$ ) e da *shell* ( $k_{Sh}$ ) na tentativa de explicar o comportamento magnético das NPs. Seus resultados mostraram que o deslocamento vertical observado é devido aos spins não compensados durante o processo de reversão do campo magnético e que o comportamento do efeito de EB foi determinado pelo valor e sinal da constante de troca  $J_{Int}$ .

Por sua vez, Vasilakaki e col. [VASI09] também usaram simulação de MC para descrever curvas M(H) de NPs magnéticas compostas por interfaces do tipo *core-FM/shell-FI*. Dividiram a NP em várias secções com intuito de compreender a contribuição de cada parte separadamente (Figura 2.9). A camada mais externa, com espessura de um espaçamento de rede, foi definida como sendo a superfície da partícula. A interface, com espessura de dois espaçamentos de rede, consiste na última camada do núcleo FM e na primeira camada da casca (*shell*) FI. A energia do sistema, então, inclui as interações de troca entre os spins do núcleo, da casca e da interface e as respectivas anisotropias (diferentemente do modelo Iglésias e cols. [IGLE05]), além do termo Zeeman:

$$\begin{aligned} H = & -J_{core} \sum_{i,j \in core} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_{shell} \sum_{i,j \in shell} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_{IF} \sum_{i \in core, j \in shell} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ & - K_{core} \sum_{i \in core} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - K_{shell} \sum_{i \in shell} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 \\ & - K_{IF/FM} \sum_{i \in IF/FM} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - K_{IF/FI} \sum_{i \in IF/FI} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i \end{aligned}$$

Onde  $\vec{S}_i$  é o spin atômico do sítio  $i$  e  $\hat{e}_i$  é o vetor unitário do eixo fácil do sítio  $i$ . As anisotropias do *core* e de parte da interface são uniaxiais ao longo do eixo  $z$  e as anisotropias da *shell* e da superfície são aleatoriamente orientadas.

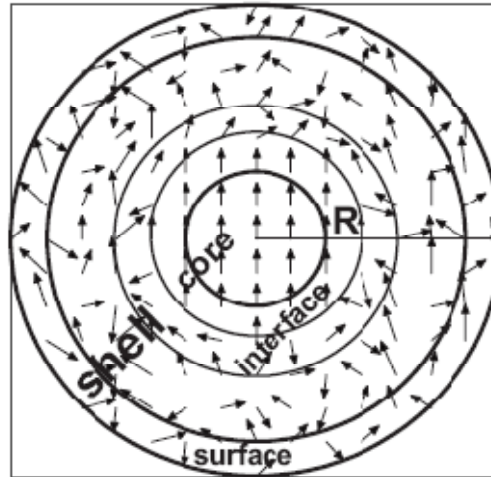


Figura 2.9 – Uma representação esquemática da estrutura de spins para nanopartículas em uma simulação de Monte Carlo no caso de uma nanopartícula possuindo um núcleo FM/ e uma camada FI [VASI09].

As autoras introduziram um alto grau de aleatoriedade na *shell* e na superfície com intuito de simular uma fase TVS. Os resultados encontrados foram: (i) o valor do campo de resfriamento ( $H_{FC}$ ) afeta o comportamento da histerese magnética de NPs com *shell* tendo estrutura TVS; (ii) o aumento da espessura da *shell* resulta em aumentos no campo coercivo ( $H_C$ ), no campo de *Exchange Bias* ( $H_{EB}$ ) e em uma diminuição na magnetização remanente, como observado experimentalmente [BAKE04]; (iii) a baixas temperaturas, existe uma inversão na dependência do tamanho do *core* em relação aos comportamentos de  $H_C$  e  $H_{EB}$ , isto é, as NPs menores têm os maiores valores de  $H_{EB}$  e  $H_C$ ; e (iv) o comportamento do *training effect* [NOGU99] depende da espessura da *shell* para uma dada microestrutura magnética. É importante dizer que essas simulações não

estavam em um regime onde o efeito de *minor loop* pudesse ser aplicado (laços com a magnetização saturada).

Ainda com relação aos resultados teóricos, para uma estrutura cúbica do tipo espinélio, Zuluaga e cols. [ZULU09] estudaram o papel da anisotropia de superfície em NPs de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e as circunstâncias que levariam aos deslocamentos horizontais e verticais nas curvas de histereses magnéticas. Eles também usaram simulação de MC para descrever as interações entre os primeiros vizinhos envolvendo os íons de Fe dos sítios tetraédricos e octaédricos. Consideraram, ainda, uma anisotropia magnetocristalina cúbica para os spins do núcleo e variaram substancialmente os valores de anisotropia diferenciada para os spins da superfície (resfriamento com campo magnético externo). Seus resultados revelaram que em baixas temperaturas o campo  $H_{EB}$  poderia ser positivo ou negativo para altos valores de anisotropia de superfície ( $K_S$ ). E computaram separadamente dados de susceptibilidade do núcleo e da superfície, sugerindo diferenças no caráter magnético *hard-soft* na interface núcleo-superfície. Tais diferenças são dirigidas pelos valores de  $K_S$  e dependem do tamanho das NPs. A interação *hard-soft*, via anisotropia de superfície, foi o mecanismo proposto para explicar o efeito de EB observado. Seus resultados indicaram, ainda, que para valores altos de  $K_S$  os spins são travados na direção do campo, conseqüentemente, são responsáveis pelos deslocamentos horizontais e verticais observados nas curvas  $M(H)$  em processos de resfriamento com campo magnético aplicado. Concluíram, também, que a magnitude da constante de anisotropia de superfície pode agir como uma força motriz para a ocorrência de um forte travamento nos spins da superfície. O valor do efeito de EB, que pode ser positivo, negativo, ou até mesmo nulo, depende, então dos spins superficiais serem mais ou menos compensados e da razão dos spins tetraédricos e octaédricos. O mecanismo de travamento dos spins é também associado ao efeito da



redução da magnetização e da remanência. Em sua modelagem, estes autores sugerem que NPs, com regiões de CG tendo valores grandes de  $K_S$ , podem exibir, em campos magnéticos nulos, estruturas de spins do tipo ouriço (Figura 2.10), caracterizadas por uma magnetização próxima de zero no regime de baixas temperaturas.

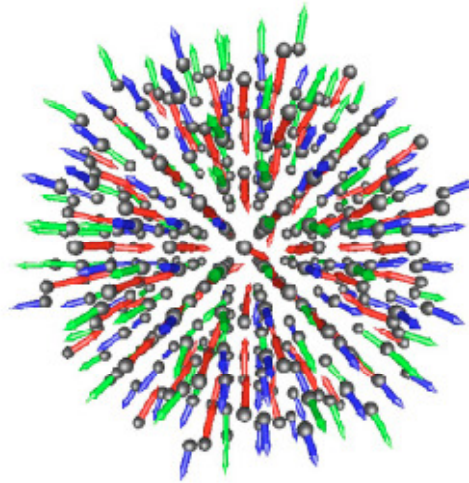


Figura 2.10 – Estrutura magnética para uma NP de 3 nm em  $T = 10$  K e  $K_S/K_V = 7000$ . As setas representam os spins de Fe: em vermelho, azul e verde representam os íons  $Fe_A^{3+}$ ,  $Fe_B^{3+}$  e  $Fe_A^{2+}$  [ZULU09].

Baseado nos resultados apresentados na literatura tanto do ponto de vista experimental quanto do teórico, preparamos ferritas nanocristalinas do tipo  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn$  e  $Co$ ) por dois métodos distintos, MAE e SGP e realizamos um estudo sistemático dos estados magnéticos e das interações magnéticas de troca provenientes dos grãos cristalinos com estrutura tipo espinélio (n-G) e das regiões de contornos de grãos (CG).

## CAPÍTULO 3

---

### PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 Preparação por Mecnossíntese

Preparamos pós nanoestruturados de  $MFe_2O_4$  ( $M = Ni, Co$  e  $Zn$ ) através da técnica de mecnossíntese, partindo da mistura de pós de  $MO$  e  $\alpha-Fe_2O_3$  (99,95%). Utilizamos os pós de  $NiO$  e  $ZnO$  da marca Aldrich, já sintetizados em escala nanométrica com grãos menores de 50 e 100 nm, respectivamente, e pureza de 99,8%. Os pós de  $CoO$  que usamos também são da marca Aldrich e pureza de 99,8%, porém com mesh de 325 (44  $\mu m$ ). Moemos os pós-iniciais independentemente por aproximadamente 48 h (Apêndice I), com intuito de reduzir o tamanho do grão cristalino (n-G) e aumentar o número de defeitos para facilitar o processo de reação no estado sólido.

Após o procedimento de preparo dos precursores, colocamos e selamos os pós estequiometricamente em um vial (recipiente de moagem) de aço de alta dureza. Usamos uma esfera de aço, ocupando aproximadamente 20% do volume interno total do vial, como ferramenta de moagem. Escolhemos a razão massa de amostra/massa da esfera em 7:1. Buscamos reduzir a contaminação pelas ferramentas de trabalho (esfera e paredes do vial), moendo primeiramente, no moinho SPEX8000, uma pequena quantidade dos pós-móidos ( $MO$  e  $\alpha-Fe_2O_3$ ), com composição definida. Realizamos esta metodologia, para que as superfícies do vial e da esfera fossem parcialmente cobertas com os precursores antes da moagem de preparação das ferritas. Após este procedimento, removemos o excesso dos pós do vial e colocamos uma nova porção dos precursores, com a composição desejada e demos início ao processo de moagem. Em tempos pré-determinados removemos uma porção da amostra para caracterizações

estruturais, hiperfinas e magnéticas, visando ao acompanhamento da formação de nova fase e nos auxiliando na decisão de interromper o processo de mecanossíntese. Este processo de preparação, a princípio, provoca facilmente uma redução significativa dos grãos cristalinos à medida que o tempo de moagem ( $t_m$ ) aumenta, favorecendo assim um aumento das regiões de contorno de grãos. Maiores detalhes sobre ferramentas de moagem e procedimentos experimentais podem ser encontrados na literatura [PERE07].

### **3.2 Preparação por Sol-Gel Protéico**

Entre vários processos de síntese química, a síntese por sol-gel é um método alternativo e bastante promissor para a preparação de pós nanométricos com elevada pureza, baixa dispersão no tamanho das partículas e um custo relativamente baixo. Esta técnica é muito simples e inicia-se pela preparação de um “sol”, que é a dispersão de partículas sólidas em um líquido, adicionando-se, posteriormente, um agente geleificante para formar uma rede tridimensional de estruturas rígidas ou cadeias poliméricas (gel), que imobilizam a fase líquida. O processo sol-gel por dispersões coloidais (partículas com tamanhos entre 1nm e 1 $\mu$ m) usando precursores orgânicos (Sol-Gel Protéico – SGP) é uma variante do processo sol-gel [MAIA05]. Pesquisadores da Universidade Federal de Sergipe [SANT02] produziram NPs de ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) pelo processo SGP dissolvendo nitrato de ferro III nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato de níquel II hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em água de coco. As NPs produzidas apresentaram tamanho médio de 67 nm [SANT02].

Neste trabalho, preparamos NPs de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  pela síntese de SGP, usando também água de coco em seu estado natural (Figura 3.1). Toda a preparação foi realizada pelo grupo de pesquisadores do Departamento de Ciências Matemáticas e Naturais, do Centro Universitário Norte do Espírito Santo/UFES, que vem estudando este material nos

últimos três anos. Escolhemos a água de coco, pois possui uma grande cadeia protéica, a qual os íons metálicos e as micelas mistas ligam-se facilmente [SANT02]. Estas são possivelmente responsáveis pelos pós em escala nanométrica e por controlar a morfologia. Preparamos o sol-gel dissolvendo  $7,2776 \times 10^{-3}$  kg de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (nitrato nonohidratado de ferro III) e  $20,0031 \times 10^{-3}$  kg de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (nitrato de níquel II hexahidratado) em água de coco natural (*cocos nucifera*), sendo a taxa de Ni/Fe da ordem de 1:2. Em seguida, aquecemos o sol-gel em uma temperatura de 483 K por 2 h para a gelificação e desidratação das amostras. Finalmente, aquecemos partes da amostra seca a temperaturas de 1023 K, 1123 K e 1223 K durante 8 h. Nominamos as amostras preparadas como: SG-seca (para amostra somente seca a 483K por 2h), SG -T<sub>i</sub> (SG-750 , SG-850 e SG-950) para amostras tratadas nas temperaturas de 1023 K , 1123 K e 1223 K , respectivamente.

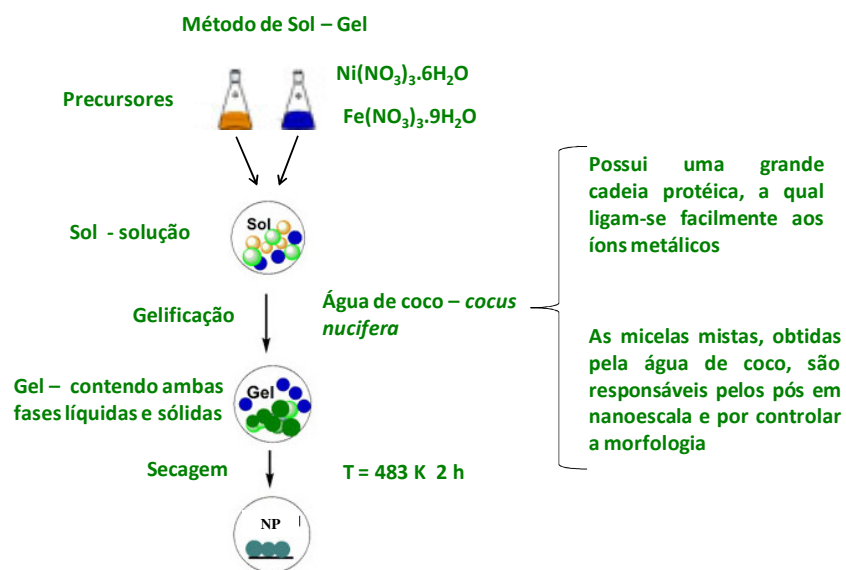


Figura 3.1 – Esquemática do processo de preparação de amostras nanométricas pelo método de Sol-Gel Protéico.

### 3.3 Técnicas Experimentais Utilizadas

#### 3.3.1 Difractometria de raios X Convencional

Registramos as medidas de difração de raios X convencional (DRX) a partir de amostras em pó à temperatura ambiente. Utilizamos o difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, usando incidência de radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) e variando o ângulo de difração ( $2\theta$ ) de 10 a 100°, com passo angular de 0,05°. Utilizamos o monocromador de LiF e uma amostra de Si pulverizada como referência externa, para estimativa do alargamento dos picos de Bragg devido às condições experimentais.

#### 3.3.2 Difração de raios X com luz Síncrotron

Realizamos também medidas utilizando radiação síncrotron (DRX-S) *in situ* durante o aquecimento das amostras na câmara de alta temperatura da linha de difração de raios X em policristais (XPD) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Efetuamos estas medidas com baixa resolução angular e alta intensidade do feixe (característicos das medidas em síncrotron), com um cristal de Si (111), (o  $d_{111} = 3,135 \text{ \AA}$ ), proporcionando uma radiação com  $\lambda= 1,55097 \text{ \AA}$ . Como amostra de referência, usamos um policristal de MgO.

Portanto, realizamos as identificações estruturais das amostras nanocristalinas através das técnicas de difração de raios X convencional (DRX) e com luz Síncrotron (DRX-S), a partir dos picos mais intensos dos difratogramas e da comparação com as fichas do banco de dados *Powder Diffraction File — JCPDS*. Estimamos, na maior parte deste trabalho, o tamanho dos grãos cristalino usando a fórmula de Scherrer, que relaciona o alargamento do pico de Bragg com o inverso do tamanho de grão de uma determinada orientação cristalográfica de policristal [SCHE18, PATT39]:  $L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$ , onde  $\beta$  é a

largura a meia altura do pico analisado (em radianos) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Usamos sempre o pico de Bragg referente ao plano de maior intensidade nos difratogramas.

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Obtivemos imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico da Shimadzu SSX-550, sob alto vácuo e com tensão de aceleração 15 kV. Obtivemos as composições elementares locais das amostras de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  usando a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), que acompanha o MEV. Para obtermos as micrografias e os espectros de EDS, fixamos os pós nanoestruturados em uma fita adesiva à base de carbono (removemos o excesso dos pós balançando a fita após o depósito dos pós). Não necessitamos metalizar as amostras, uma vez que os pós de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  são condutores.

### 3.3.4 Medidas de propriedades magnéticas

Realizamos as medidas destinadas à caracterização das propriedades magnéticas dos materiais usando o equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*) modelo 6000 da Quantum Design, com o módulo P500 AC/DC *Magnetometry System* (ACMS) e em um equipamento SQUID. Utilizamos amostras com massa aproximadamente de  $3,0 \times 10^{-5}$  kg para evitar a saturação do sinal no PPMS. Registramos as isotermas de  $M(H)$  em processos ZFC (*zero field cooling*) e FC (*field cooling*) em temperaturas entre 4 e 300 K e com campo magnético aplicado de até 7 T. Efetuamos também curvas  $M(T)$  nos modos ZFC e FC entre 5 a 300 K e campo magnético de 5 T. No processo ZFC, registramos as medidas de  $M(T)$  no aquecimento das amostras. No regime FC, tomamos as medidas de  $M(T)$  durante o resfriamento. Realizamos medidas de suscetibilidade  $\chi_{AC}(T)$  entre as temperaturas de 10 e 300 K, com

amplitude de campo magnético oscilante  $10^{-3}$  T e frequências de 100, 1000 e 10000 kHz, respectivamente.

### 3.3.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer (EM) é um fenômeno que é observado através da medida do número de fótons de raios  $\gamma$  que são ressonantemente emitidos e absorvidos sem perdas de energias para as redes cristalinas da fonte e do absorvedor, mais precisamente sem excitação/aniquiação de fônons nas redes [GREE71]. Embora este efeito seja observado em 100 transições nucleares de alguns 40 elementos químicos, é de interesse deste trabalho, somente na emissão de 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$ , que envolve a transição entre os estados nucleares  $I = 3/2$  ( $1^\circ$  excitado)  $\rightarrow I = 1/2$  (fundamental).

Essa técnica de espectroscopia possibilita obter informações a respeito das interações hiperfinas que envolvem as interações entre as distribuições de carga e de spin nuclear e as distribuições de carga e spin eletrônico dos átomos  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer contidos na amostra. Da medida destas interações e com a técnica de EM, obtemos informações locais dos íons de Fe, tais como: transferência de carga (deslocamento isomérico  $\delta$ ), gradiente de campo elétrico (desdobramento quadrupolar,  $2\varepsilon \propto V_{zz}$ ) e campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) [GREE71].

Realizamos as medidas de EM do  $^{57}\text{Fe}$  usando espectrômetros que operam no modo de aceleração constante e na geometria de transmissão [GREE71, PASS96]. Tomamos os espectros do Fe com 512 canais. Ajustamos estes espectros, na sua maioria, com as duas versões de programa NORMOS [a versão para sítios definidos (versão SITE) e a versão para sítios não equivalentes dos átomos de Fe (versão DIST)] [BRAN92]. Maiores informações sobre o programa NORMOS, que usamos para os ajustes dos espectros Mössbauer, estão descritos nas Refs. [RODR95, PASS96]. Fornecemos, após os ajustes

dos espectros, valores de deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ), no caso das medidas para o  $^{57}\text{Fe}$ , em relação a uma folha de  $^{57}\text{Fe}$  com  $\delta_{\text{Fe}} = -0,114 \text{ mm/s}$  ( $\delta = \delta_{\text{MEDIDO}} - \delta_{\text{Fe}}$ ), pois usamos uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Ródio ( $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ ). Efetuamos estas medidas Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , entre temperaturas de 20 a 300 K, com auxílio de um criostato de ciclo fechado de He, de marca APD – Cryogenics e modelo DMX20 MÖSSBAUER, sem aplicação de campo externo (LEMAG/UFES). Tomamos espectros Mössbauer, num intervalo de temperatura de 4,2 a 300 K e com campo magnético aplicado, no instituto de Física da USP em colaboração com o Prof. Dr. Hercílio Rechenberg. Nas medidas Mössbauer com campo externo, as direções do campo e da propagação da radiação são coincidentes (paralelas) e não há diferenças em temperatura entre a fonte e o absorvedor, como acontece com as medidas em temperaturas realizadas no LEMAG, onde a fonte está sempre a 300 K, propiciando a contribuição do efeito Doppler de segunda ordem ( $\delta^{\text{SODS}}$ ) para os valores de deslocamento isoméricos (centro de gravidade dos espectros =  $\delta + \delta^{\text{SODS}}$ ).

### 3.3.6 XANES

Registramos as medidas XAS na linha de luz D04B-XAFS1 do LNLS em Campinas, Brasil. A região do espectro próximo à borda de absorção (XANES) é caracterizada por fotoelétrons com livres caminhos médios longos comparados às distâncias interatômicas. Este livre caminho médio longo permite que o fotoelétron seja espalhado elasticamente diversas vezes, caracterizando um processo de espalhamento múltiplo. Dessa forma, o fotoelétron (que é instrumento de prova em espectroscopia de absorção de raios X) acaba sendo sensível à disposição espacial dos vizinhos em torno do átomo absorvedor, ou seja, além das distâncias entre átomos (e número de vizinhos), também os ângulos de ligações vão influenciar o processo de espalhamento. Este processo determina o fenômeno de interferência entre a função de onda do fotoelétron emitido e



retroespalhado, determinando, portanto, a forma do espectro de absorção próximo à borda. Então, de um espectro de XANES obtemos informações estereo-químicas em torno do átomo absorvedor. Além disso, como a região próxima à borda é sensível a pequenas variações na estrutura eletrônica devido ao estado de oxidação do átomo absorvedor, que determina a energia da borda de absorção, poderíamos obter quatro importantes informações dos espectros XANES tomados:

- i) Distâncias interatômicas;
- ii) Número de vizinhos;
- iii) Ângulo de ligação;
- iv) Estado de oxidação;

Particularmente, obtivemos o estado de oxidação através da comparação da energia da borda de absorção com padrões conhecidos reportados na literatura, já que em nossas medidas no LNLS não tínhamos em mãos os padrões das ferritas. Já as informações estruturais e quantitativas requerem uma análise por vezes bastante sofisticada, e não realizamos num primeiro momento, nesta tese.

# CAPÍTULO 4

---

## RESULTADOS

### 4.1 Ferrita de Ni Preparada por Mecanossíntese

#### 4.1.1 Análise das amostras em função do tempo de moagem

O espectro Mössbauer do precursor  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  moído por 48 h tem praticamente duas componentes magnéticas (94 % da área do espectro): um sexteto associado aos grãos nanométricos da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ) atribuída à região de contorno de grãos da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [APÊNDICE I].

Na Figura 4.1, temos os espectros Mössbauer para as amostras ( $\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moídas por 48, 120, 200, 250, 300 e 350 h. Além das componentes observadas no material precursor  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (48 h), vemos uma componente paramagnética quadrupolar, na amostra ( $\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moída por 48 h, sugerindo a formação de uma nova fase pela mecanossíntese dos óxidos precursores de NiO e de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Com o aumento do tempo de moagem ( $t_m$ ), constatamos que esta componente quadrupolar tem sua área relativa (fração) aumentada em relação às componentes magnéticas. Ajustamos os espectros mostrados na Figura 4.1 com: o sexteto da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , uma distribuição de  $B_{\text{hf}}$  e uma componente quadrupolar (dubleto), cujos parâmetros hiperfinos apresentamos na Tabela 4.1. Entre 300 e 350 h de moagem, não observamos nenhuma grande mudança nos parâmetros hiperfinos das componentes, principalmente na área relativa da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que se manteve praticamente estável entre 9 e 6%, respectivamente, se considerarmos uma incerteza de 2% para a área (incerteza estimada de 1% por linha de absorção). Em 350 h de moagem, interrompemos o processo por dois motivos: (i) o campo de Exchange Bias ( $H_{\text{EB}}$ ), como veremos adiante, começa a diminuir com o aumento do  $t_m$  e

(ii) para evitarmos contaminações significativas provenientes das ferramentas de trabalho, que provocariam mudanças na estequiometria desejada (ferrita).

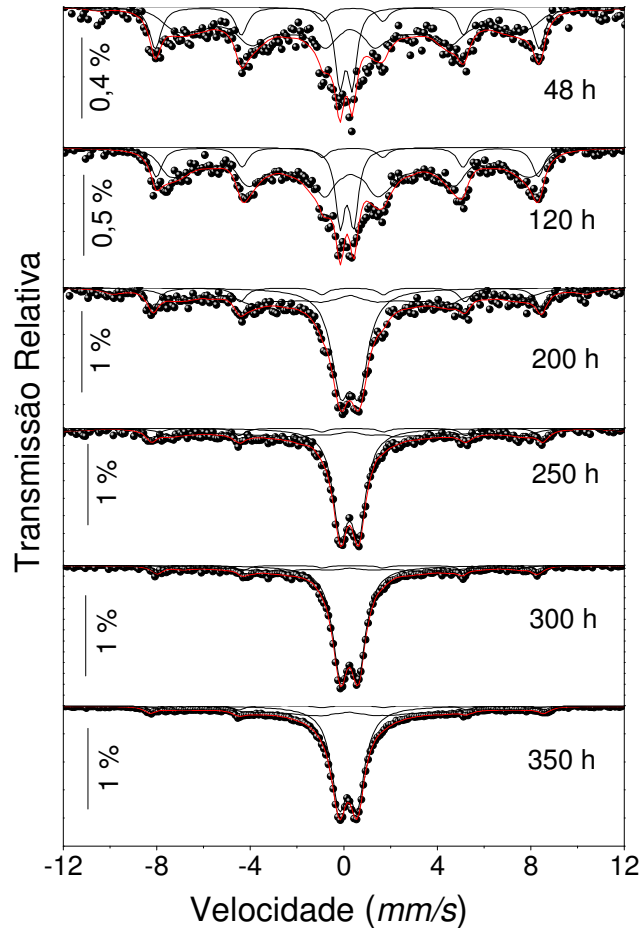


Figura 4.1 – Espectros Mössbauer tomados em função do tempo de moagem para as amostras ( $\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moídas com os tempos indicados na figura. As linhas vermelhas passando pelos pontos experimentais (círculos) correspondem aos ajustes usando os três sub-espectros: dubleto, sexteto e distribuição de campos magnéticos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ).

Verificamos a existência do efeito de EB, obtendo curvas de magnetização *versus* campo magnético  $[M(H)]$  em regime de FC. Ou seja, resfriamos as amostras ( $\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), moídas em diferentes tempos, desde a temperatura ambiente até a temperatura de 10 K, na presença de um campo magnético de 5 T. Em 10 K, tomamos os laços de histereses de + 5 T a - 5 T e os apresentamos na Figura 4.2.

Tabela 4.1 - Parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico -  $\delta$ , desdobramento quadrupolar -  $2\varepsilon/\Delta$  (dubleto), campo magnético hiperfino -  $B_{hf}$  e a área) de cada componente dos sub-espectros que usamos para ajustar os espectros das nanoestruturas ( $NiO + \alpha-Fe_2O_3$ ) preparadas por mecanossíntese.

Amostra	Componente	$\delta/\alpha-Fe$ (mm/s)	$2\varepsilon/\Delta$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	Área (%)
Ferrita Ni 48h	Sexteto	0,37	-0,23	51	21
	Dubleto	0,20	0,54	-	14
	Distribuição	0,37	-	45	65
Ferrita Ni 120h	Sexteto	0,37	-0,23	51	15
	Dubleto	0,24	0,59	-	15
	Distribuição	0,37	-	49	70
Ferrita Ni 200	Sexteto	0,37	-0,23	52	14
	Dubleto	0,36	0,79	-	47
	Distribuição	0,37	-	46	39
Ferrita Ni 250h	Sexteto	0,37	-0,23	52	10
	Dubleto	0,35	0,78	-	55
	Distribuição	0,37	-	32	35
Ferrita Ni 300h	Sexteto	0,37	-0,23	50	9
	Dubleto	0,34	0,76	-	71
	Distribuição	0,37	-	45	20
Ferrita Ni 350h	Sexteto	0,37	-0,23	52	6
	Dubleto	0,29	0,78	-	63
	Distribuição	0,37	-	45	31

Da Figura 4.2, verificamos que: (i) os laços de histerese estão deslocados ao longo do eixo do campo aplicado, indicando a presença do efeito de EB, não observado nas medidas dos precursores moídos por 48 h [Apêndice I]; (ii) a magnetização máxima obtida em 5 T não é reversível para  $t_m \geq 200$  h (curvas M(H) abertas em + 5 T); e (iii)

o valor da magnetização em 5 T [ $M(10\text{ K}, 5\text{ T})$ ] cresce com o aumento do tempo de moagem, sugerindo que as frações das fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $M_S = 1\text{ Am}^2/\text{kg}$ ) e NiO (AF) diminuem, dando origem a uma outra fase magnética com maior valor de magnetização para campos de 5 T (Figuras 4.2 e 4.3). Estimamos os valores de campo de *Exchange Bias* ( $H_{EB}$ ) e campo coercitivo ( $H_C$ ), devido ao deslocamento os laços de histerese, através das Equações (4.1) e (4.2) [NOGU99].

$$H_{EB} = \frac{|H_{C1}| - |H_{C2}|}{2} \quad (4.1)$$

$$H_C = \frac{|H_{C1}| + |H_{C2}|}{2} \quad (4.2)$$

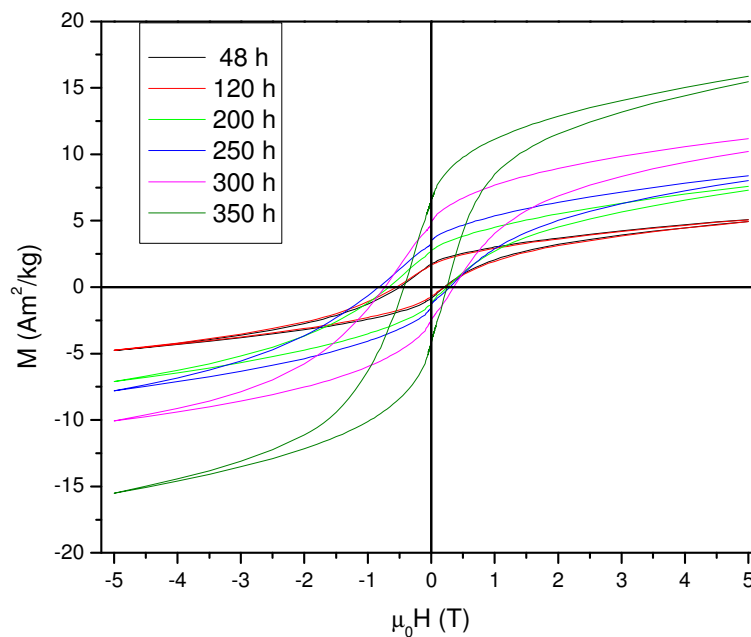


Figura 4.2 – Curvas  $M(H)$  tomada em 10 K em regime de resfriamento com campo magnético para as amostras (NiO +  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moídas em tempos ( $t_m$ ) indicados nesta figura. Efetuamos o resfriamento da amostra a partir de 300 K com o campo de 5 T aplicado.

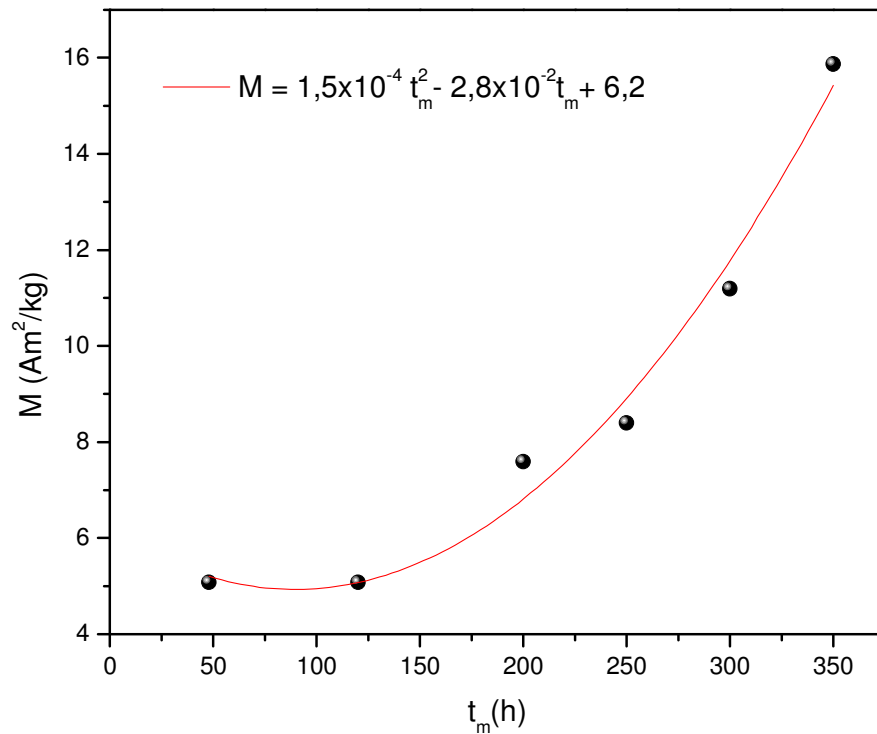


Figura 4.3 – Magnetização máxima obtida em 5 T para as amostras ( $\text{NiO}+\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) preparadas por mecanossíntese em função do tempo de moagem ( $t_m$ ). A linha contínua é um ajuste com um polinômio de segundo grau.

Na Figura 4.4, plotamos os comportamentos dos campos  $H_{EB}$  e  $H_C$  em função do  $t_m$ . Aparentemente, os campos  $H_{EB}$  e  $H_C$  possuem comportamentos semelhantes, com máximo no valor do campo  $H_{EB}$  para  $t_m = 250$  h. Estes comportamentos de máximos de  $H_{EB}$  e  $H_C$  foram também observados em NPs de Ni dispersas em matriz de NiO, onde a fração molar de Ni foi mudada [GUO10]. Reproduzimos na Figura 4.5 os comportamentos dos campos de  $H_{EB}$  e  $H_C$  para este sistema de NPs de Ni dispersas em matriz de NiO, para efeito de comparação. Desta figura, vemos que os campos de  $H_{EB}$  e  $H_C$  aumentam com a fração molar de Ni até 20 % e depois reduzem continuamente. A explicação para descrever estes comportamentos foi dada levando em conta o fenômeno de percolação magnética entre as NPs de Ni para concentrações superiores a 20 %. Em outras palavras, o efeito de percolação magnética das NPs de Ni reduz a fração relativa

à interface superficial entre as fases FM e AF, ( $H_{EB} \propto \frac{1}{t_{FM}}$ ) onde  $t_{FM}$  é a espessura do FM), resultando nos decaimentos de  $H_{EB}$  e  $H_C$  observados.

Em primeiro lugar, ressaltamos que as magnitudes dos campos de  $H_{EB}$  e  $H_C$  das amostras obtidas por mecanossíntese são superiores às encontradas para as NPs de Ni dispersas em matriz de NiO, mas que a explicação de percolação magnética parece não ser consistente em nosso caso, pois com o aumento do tempo de moagem esperamos redução do tamanho de grãos e maior dispersão dos mesmos (resultado que observamos com o aumento da componente dubleto que associaremos à fase  $NiFe_2O_4$ , como veremos adiante).

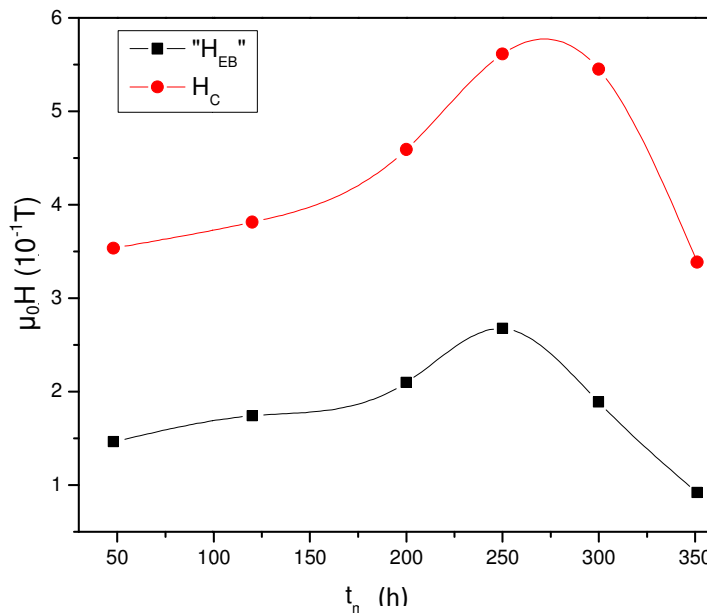


Figura 4.4 – Comportamento dos campos de *Exchange Bias* (“ $H_{EB}$ ”) e Coercivo ( $H_C$ ) em função dos tempos de moagem ( $t_m$ ) para amostras ( $NiO+\alpha-Fe_2O_3$ ) obtidas das curvas  $M(H)$  tomadas em 10 K com campo de resfriamento de 5 T (As linhas contínuas são somente um guia para os olhos).

Em nosso caso, embora não tenhamos comprovações experimentais diretas, associamos os comportamentos dos campos  $H_{EB}$  e  $H_C$  em função do  $t_m$  com o grau de inversão dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) nos grãos cristalinos e com as mudanças nas frações das componentes grãos e contornos de grãos com o aumento do tempo de moagem [mudanças nas frações das componentes dubleto e distribuição de  $B_{hf}$  (Tabela 4.1)].

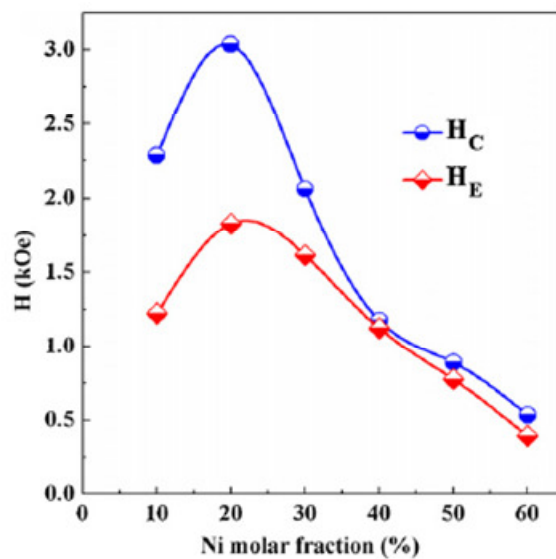


Figura 4.5 – Comportamento dos campos de *Exchange Bias* (“ $H_{EB}$ ”) e Coercivo ( $H_C$ ) em função da concentração de Ni em amostras de nanopartículas de Ni dispersas em matriz de NiO. Valores obtidos de laços tomados em 10 K e com campo de resfriamento de 1 T [GUO10].

Por outro lado, buscando investigar a origem dos campos de  $H_C$  e  $H_{EB}$  nas amostras preparadas por mecanossíntese, escolhemos a amostra moída por 350 h (chamaremos de amostra 350 h) para um estudo sistemático baseado nos seguintes argumentos: (i) era a que possuía maior quantidade de material, favorecendo estudo por várias técnicas de caracterização (para tempos pré-determinados retiramos pouco material); e (ii) era a que apresentava valores dos campos de  $H_C$  e  $H_{EB}$  mais próximos dos reportados na literatura [NOGU05].



## 4.1.2 Resultados da Amostra (NiO+ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Moída por 350 h

### 4.1.2.1 Difractometria de raios X

Apresentamos o padrão do difratograma de raios X (DRX) da amostra 350 h na Figura 4.6. Nesta figura, para efeito de comparação, adicionamos os padrões de DRX simulados para as fases NiO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e espinélio NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (grupo espacial *Fd3m*). Notamos claramente uma concordância entre as posições angulares dos picos de Bragg da estrutura cúbica espinélio simulada do NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com as respectivas posição angulares dos picos de Bragg da amostra 350 h. Devemos todavia mencionar que o padrão de DRX desta amostra também apresenta picos de Bragg relacionados aos da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (círculos cheios), mas com área menor do que a fase espinélio NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Não distinguimos claramente a contribuição da fase NiO neste DRX. Ajustamos o difratograma de raios X, em colaboração com o Dr. Jean-Marc Greneche do *Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine, Faculté des Sciences, Le Mans, France*, do padrão de DRX da amostra 350 h, usando o procedimento RIETQUAN [LUTT90]. Reproduzimos uma fase nanocristalina e uma fase pseudo-amorfa atribuída às regiões de contorno de grãos. Estimamos, assim, o tamanho do cristalito e a proporção das regiões de contornos de grãos (58%), assumindo um modelo do tipo *core-shell*. O valor médio do tamanho de grão está em torno de  $(3 \pm 1)$  nm para a fase espinélio do NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este tamanho médio de grão é consistente com o dubleto observado no espectro Mössbauer tomado a 300 K desta amostra (efeito superparamagnético dos grãos). Em resumo, inferimos dos resultados apresentados que o aumento do  $t_m$  provoca a formação da fase espinélio NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> já a partir de 48 h de moagem e que esta fase, por sua vez, aumenta sua fração à medida que  $t_m$  cresce

[aumento da área do dubleto - Figura 4.1 e da magnetização (Figuras 4.2 e 4.3)]. Particularmente para a amostra 350 h, concluímos ser composta essencialmente por uma fase tipo espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e por uma pequena fração residual da fase precursora  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , com 6% da área do espectro (Tabela 4.1). Ressaltamos, entretanto, que faremos adiante a atribuição das componentes distribuição de  $B_{\text{hf}}$  e dubleto, que ajustamos o espectro da amostra 350 h.

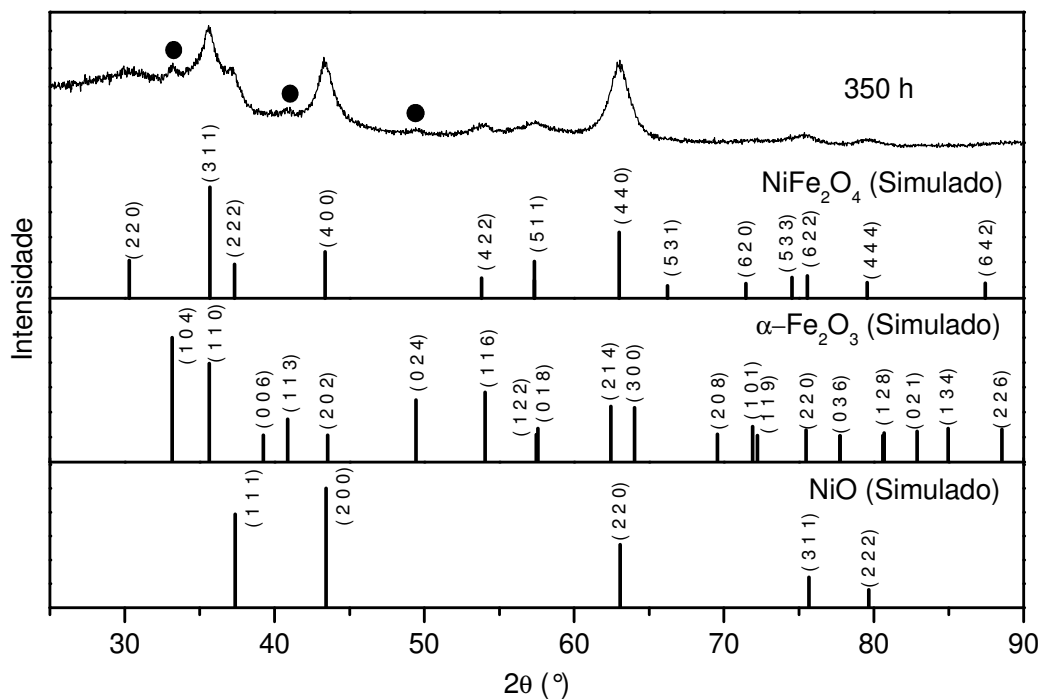


Figura 4.6 – Difratoograma de raios X da amostra moída por 350 h e os padrões simulados da ferrita de Ni e dos óxidos precursores  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e  $\text{NiO}$ . Os círculos pretos representam os picos da hematita ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

#### 4.1.2.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Realizamos medidas de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) em oito pontos distintos da amostra 350 h, objetivando conhecer a distribuição atômica de Fe e Ni em cada partícula. Usamos dois procedimentos para a análise composicional: pontual e janela. Na medida pontual, focamos um ponto da amostra e efetuamos a análise de EDS. Já no modo janela, tomamos o espectro EDS em uma região da amostra, que sofre uma varredura em uma área pré-estabelecida. Na Figura 4.7, ilustramos a micrografia dos pós moídos, indicando duas regiões onde realizamos as medidas de EDS acima mencionadas. É importante destacarmos o formato esférico dos pós (aglomerados) moídos por 350 h. Estes aglomerados, em média, têm tamanhos da ordem de 5-15  $\mu\text{m}$ .

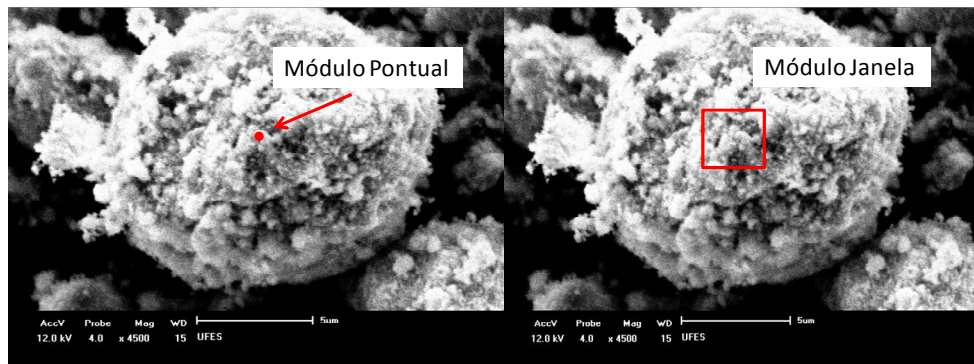


Figura 4.7 - Micrografia da amostra 350 h. Uma ilustração das áreas onde realizamos as medidas de EDS nos modos pontual (esquerda) e janela (direita).

Apresentamos na Tabela 4.2, os resultados de EDS da amostra 350 h. Os espectros 1, 2 e 3 tomamos no modo janela, enquanto os espectros 4 – 8 no modo pontual. Um espectro característico da amostra 350 h plotamos na Figura 4.8. Detectamos pequenas quantidades de C e Si, mas ressaltamos que estes componentes estão presentes em outras medidas dos mais variados tipos de amostras, sendo associadas ao carbono da fita usada para fixar os pós de  $(\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  moídos por 350 h e ao Si da janela do

detector usado para as medidas de EDS. Durante os cálculos de composição excluímos estas quantidades e os resultados apresentamos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Análise composicional por EDS da amostra 350 h. Os espectros 1 – 3 tomamos no modo janela e os de 4 – 8 no modo pontual. Apresentamos nesta tabela a porcentagem de cada elemento, a razão Fe/Ni e a diferença entre os valores teóricos e médios obtidos das frações de cada elemento.

	Elemento (%)				Razão
	O	Fe	Ni	Total	Fe/Ni
Espectro 1	76	16	8	100	2,0
Espectro 2	79	14	7	100	2,0
Espectro 3	75	18	7	100	2,6
Espectro 4	56	32	12	100	2,7
Espectro 5	75	12	13	100	0,9
Espectro 6	79	14	6	100	2,3
Espectro 7	79	14	7	100	2,0
Espectro 8	62	26	12	100	2,2
Média	73,6	18,3	9,0	–	2,0
Teórico	57,1	28,6	14,3	100	2
Diferença (%)	15,5	-10,4	-5,3	–	–

Em primeiro lugar, informamos que não conseguimos diferenciar as fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pois a previsão teórica das porcentagens destas três fases juntas é a mesma da fase NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Em segundo lugar, ressaltamos que possíveis impurezas provenientes das ferramentas de trabalho aparentemente não estão afetando a formação da ferrita NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Em terceiro lugar, que os resultados mostram uma alta quantidade de O e quantidades inferiores para o Fe e Ni são comuns em medidas de EDS em óxidos [BERT08]. Enfatizamos, todavia que a razão entre átomos de Fe e Ni (Fe/Ni) nas diferentes partes analisadas está de acordo com a previsão teórica/nominal para a ferrita. Explicamos o excesso de átomos de O atribuindo aos seguintes fatores: oxidação do Si e

C, ou/e ao oxigênio adsorvido na superfície da amostra, mas que não faz parte da sua estrutura propriamente dita.

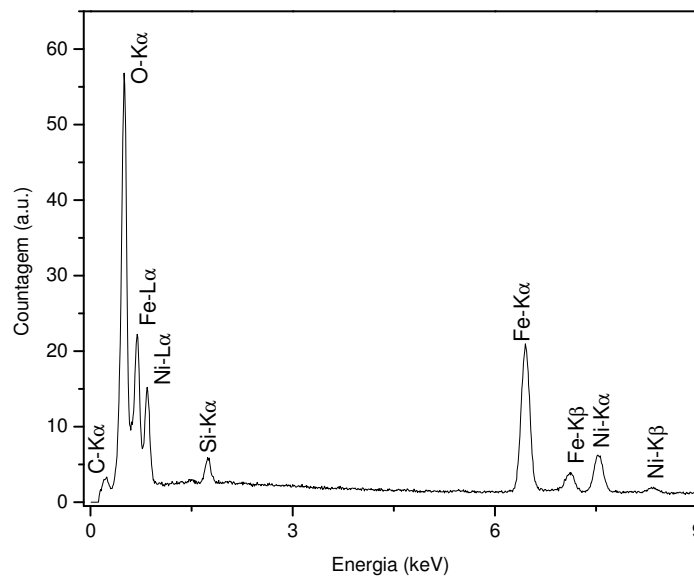


Figura 4.8 – Espectro de EDS da amostra 350 h obtido no equipamento Shimadzu 550X. Os principais elementos contidos na amostra têm seus picos identificados, mas ressaltamos que os picos de C e Si são relativos à fita adesiva e ao detector, respectivamente.

#### 4.1.2.3 Análise XANES

Realizamos medidas de Espectroscopia de Absorção por Raios X próximo à borda K do Ni (XANES) na linha de luz D04B-XAFS1 do LNLS, com o intuito de investigarmos o estado de oxidação dos átomos de Ni na ferrita. Na Figura 4.9 (a), plotamos o espectro XANES da amostra moída por 350 h. Para comparação, na Figura 4.9 (b) reproduzimos o espectro XANES na borda K do Ni de um padrão de ferrita de Ni (linha contínua) e de NPs de ferrita de Ni (linha tracejada) obtidas por rota química [CHKO04]. Não observamos diferenças apreciáveis entre o nosso resultado [Figura 4.9 (a)] e o da amostra padrão [Figura 4.9 (b)]. Na amostra padrão de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , os autores explicam que os cátions  $\text{Ni}^{2+}$  são distribuídos nos sítios octaédricos com os átomos de oxigênio

nos vértices da estrutura espinélio inverso [CHKO04]. A intensidade e forma do espectro XANES da amostra 350 h estão também em acordo com estes parâmetros da amostra padrão, em particular na região da pré-borda de energia, marcada com uma seta nas Figuras 4.9 (a) e (b). Esta observação ajuda-nos a inferir que os íons Ni são divalentes ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e que seus sítios são octaédricos (Figura 4.10). Das medidas de XANES na amostra 350 h não encontramos indícios de átomos de Ni em regiões distintas nos grãos ou em contornos de grãos. Encontramos comportamentos similares, nas amostras moídas em diferentes  $t_m$ , conforme ilustramos na Figura 4.11 para  $t_m = 200$  h e 350 h, respectivamente.

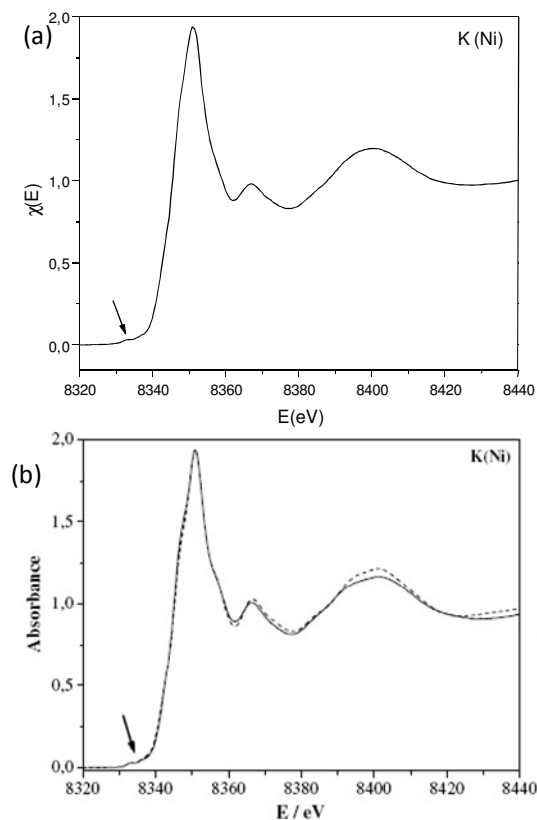


Figura 4.9 – Em (a) o espectro XANES da amostra 350 h obtido no LNLS e em (b) o espectro do padrão da ferrita de Ni, ambos na borda K do Ni reportados na literatura [CHKO04]. As setas nas figuras indicam a região de pré-borda de energia do Ni.

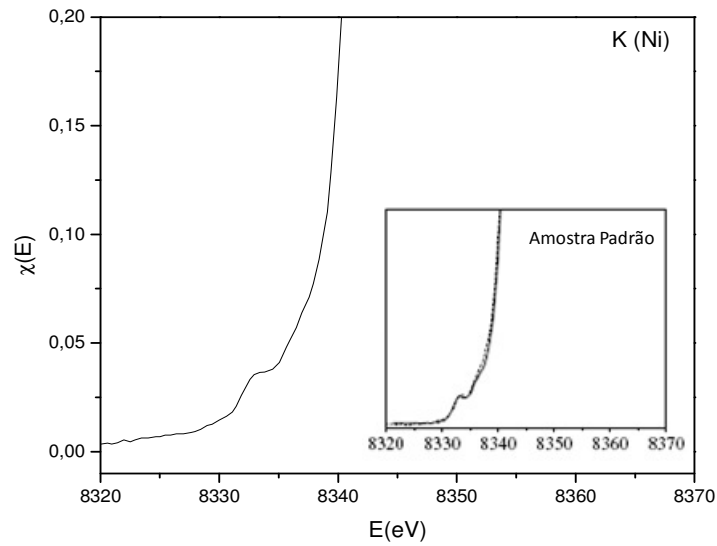


Figura 4.10 – Pré-borda do espectro XANES da amostra 350 h obtido na borda K do Ni.

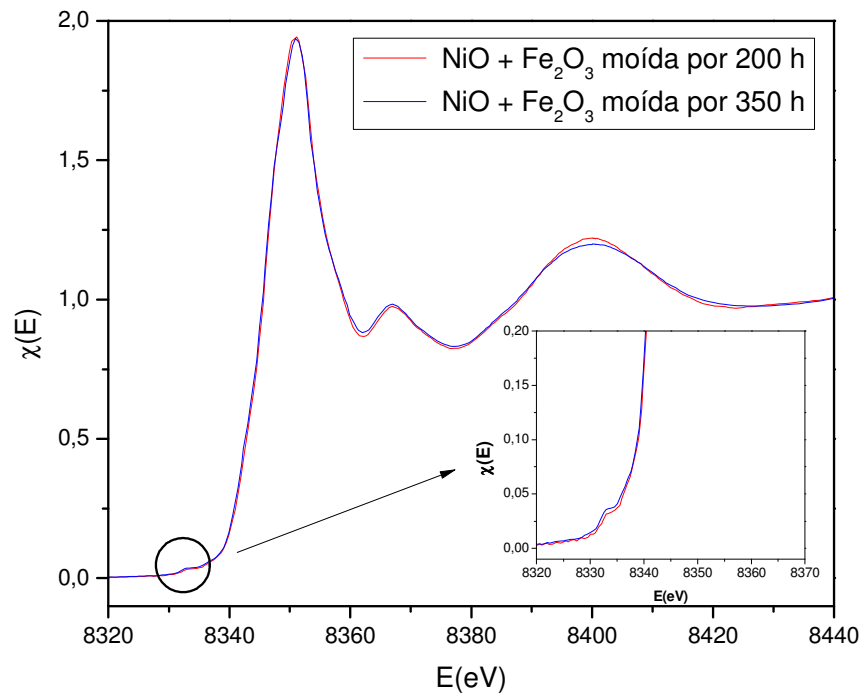


Figura 4.11- Espectros XANES das amostras ( $\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moídas por 200 e 350 h. A pré-borda está destacada no lado inferior direito desta figura.

#### 4.1.2.4 Espectroscopia Mössbauer

Na Figura 4.12, plotamos novamente, o espectro Mössbauer da amostra 350 h tomado à temperatura ambiente. Como discutimos anteriormente, ajustamos este espectro com três componentes: um sexteto com parâmetros hiperfinos do material precursor  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , uma distribuição de  $B_{\text{hf}}$  e um dubleto (sub-espectros apresentados na Figura 4.12).

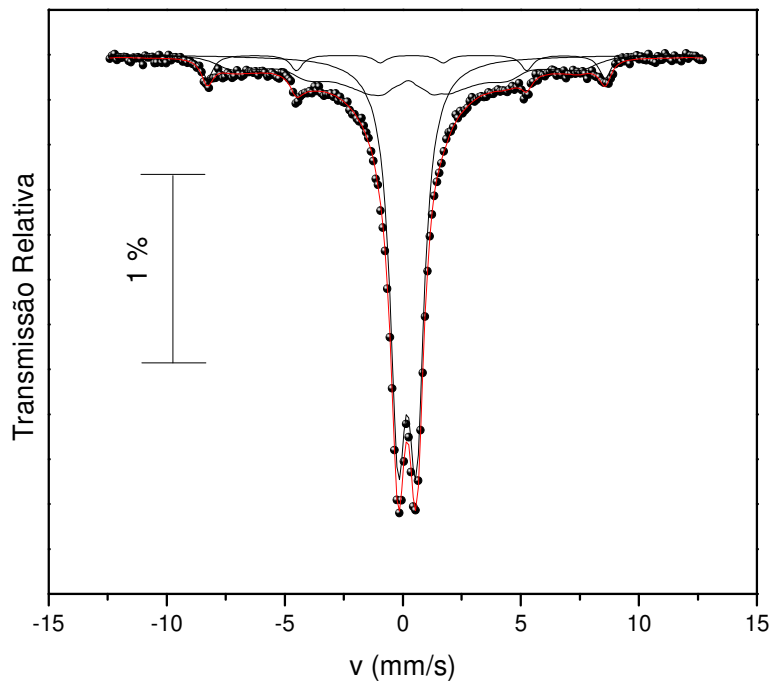


Figura 4.12 – Espectro Mössbauer da amostra 350 h obtido à temperatura ambiente.

O espectro é dominado pela componente dubleto com 63% da sua área total. Como o efeito de superparamagnetismo está presente ( $T_C$  da ferrita de Ni é bem acima da temperatura ambiente), tomamos espectros a baixas temperaturas. Inicialmente, efetuamos medidas Mössbauer a 4,2 K com e sem campo magnético aplicado (Figura 4.13). Os espectros Mössbauer exibem uma estrutura hiperfina bastante complexa, pois, as linhas largas dificultam a análise [Figura 4.13(a-c)]. Porém, analisamos estes espectros usando três sub-espectros magnéticos que atribuímos a três ambientes químicos distintos para os átomos de Fe na amostra 350 h. Dois sextetos ligeiramente



alargados com valores de campos magnéticos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ), deslocamentos isométricos ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar ( $2\epsilon$ ) similares aos valores encontrados para os sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B) de uma ferrita espinélio de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [KODA96, KODA97], mais a componente de distribuição de  $B_{\text{hf}}$ . Não fomos capazes de distinguir a contribuição residual da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  do precursor nestes espectros, devido a suas linhas alargadas (falta de resolução).

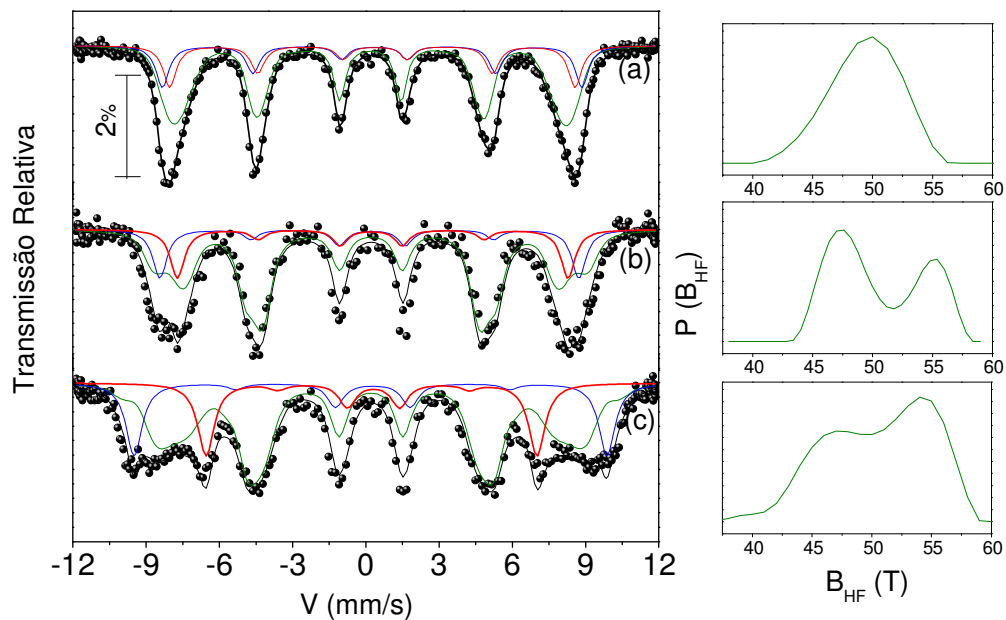


Figura 4.13 - Espectros Mössbauer do pó nanoestruturado  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  moído por 350 h, obtidos a 4,2 K com diferentes campos magnéticos aplicados (a) zero, (b) 6 T e (c) 12 T. As curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos plotamos no lado direito da figura.

Associamos os dois sextetos com os núcleos dos grãos (G) da fase espinélio da ferrita de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (n- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), baseados no fato de que seus parâmetros hiperfinos são similares ao da fase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de volume (*bulk*) [KODA96, KODA97]. Além disso, como esperado para os sítios A e B da fase espinélio, quando submetidos a um campo magnético externo, o campo efetivo ( $B_{\text{ef}}$ ) tem seu valor mudado e adquire sentidos opostos, uma vez que suas sub-redes A e B estão acopladas antiferromagneticamente

[GUÉR00]. Por outro lado, visto que a componente da distribuição de campos magnéticos hiperfinos possui valores médios de  $B_{hf}$  e  $\delta$  similares aos encontrados na fase espinélio, podemos *a priori* atribuir a essa componente uma fase desordenada de contorno de grão (CG), nomeada d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Adicionalmente, sabemos da literatura que um espectro Mössbauer de uma estrutura amorfa do tipo esperomagnética de Fe apresenta dois picos na curva de distribuição de  $B_{hf}$  [GUÉR00, GREN95], similarmente ao comportamento encontrado nas curvas de distribuição de  $B_{hf}$  obtidas com campo magnético externo [Figura 4.13 (b-c) – lado direito]. Assumimos, portanto que na fase de CG desordenada os momentos magnéticos dos átomos de Fe estão espacialmente distribuídos em uma estrutura do tipo esperomagnética, suposição esta que também concorda com a estrutura de spin proposto por simulações de Monte Carlo em NPs tipo ferritas [LABA2002, ZULU2009]. Apresentamos na Tabela 4.3, os parâmetros dos ajustes dos espectros da Figura 4.13, onde usamos G para região do grão e CG para contorno de grão.

Estimamos a direção média dos momentos magnéticos dos átomos de Fe em cada fase em relação ao campo magnético aplicado, assumindo que o campo magnético efetivo ( $\vec{B}_{ef}$ ), obtido do ajuste, é uma soma vetorial do campo hiperfino ( $\vec{B}_{hf}$ ) com o campo externo aplicado ( $\vec{B}_{ap}$ ), ou seja,  $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_{hf} + \vec{B}_{ap}$  [GUÉR00, GREN95]. Em particular, para o campo aplicado de 12 T, os spins dos átomos de Fe dos sítios A e B referente à fase n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazem um ângulo de aproximadamente 20° relativamente à direção do campo externo aplicado (Tabela 4.3), seguindo um comportamento de ângulos distintos, já obtidos na literatura para NPs de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> submetidas a diferentes valores de  $B_{ap}$  [CHIN01a, KODA96; KODA97]. Por outro lado, atribuímos que os spins dos átomos de Fe da fase d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seguem um comportamento do tipo esperomagnético, quando

submetidos a um campo externo, ou seja, uma distribuição de ângulos em sentidos opostos como dois cones em torno da direção do campo aplicado [GUÉR00, GREN95].

Tabela 4.3 - Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros mostrados na Figura 4.13.  $B_{ap}$  é o módulo do campo aplicado,  $\delta$  é o deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe em 300 K,  $B_{hf}$  é o campo magnético hiperfinos,  $\epsilon$  é o desdobramento quadrupolar,  $B_{ef}$  é o campo magnético efetivo,  $\theta$  é o ângulo entre as direções de  $B_{ap}$  e  $B_{hf}$  e  $f$  é a fração de cada sub-espectro. Os números entre parênteses são os valores das incertezas).

Sítio	$B_{ap}$ (T)	$\delta$ (mms <sup>-1</sup> ) $\pm(0,02)$	$2\epsilon$ (mms <sup>-1</sup> ) $\pm(0,02)$	$B_{hf}$ (T) $\pm(2)$	$B_{ef}$ (T) $\pm(2)$	$\theta$ (°) $\pm(2)$	$f$ (%) $\pm(1)$
G( $Fe_A^{3+}$ )	0	0,41	- 0,09	53	-	-	19
G( $Fe_B^{3+}$ )	0	0,43	- 0,11	51	-	-	19
CG	0	0,41	-			-	62
G( $Fe_A^{3+}$ )	6	0,31	- 0,12	48	53	31	16
G( $Fe_B^{3+}$ )	6	0,36	-0,06	55	50	31	16
CG	6	0,33	-			-	68
G( $Fe_A^{3+}$ )	12	0,35	- 0,09	49	60	20	18
G( $Fe_B^{3+}$ )	12	0,38	- 0,08	53	42	20	18
CG	12	0,32	-			-	64

Fica claro dos ajustes que a magnetização de saturação não é alcançada, uma vez que a intensidade das linhas 2 e 3 ( $I_{23}$ ) não desaparecem para campos de até 12 T para as fases n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Tabela 4.3). Isto está de acordo com resultados reportados na literatura para NPs de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com revestimento [KODA97] e também em acordo com a visão de uma estrutura de spins tipo ouriço (*hedghehog-like*) sugerida por simulação de

Monte Carlo [ZULU09]. Recentemente, Sepelak e cols. [SEPE07] demonstraram que no sistema nanocristalino  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , com tamanho médio do cristalito de 8,6 nm, (obtido pela mistura dos pós de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e NiO e processados em um moinho de bolas do tipo planetário com 62,8 rad/s por 8 h e com razão bola/massa de 20:1), as NPs possuem uma morfologia não uniforme, consistindo de núcleos ordenados (G) cercados por regiões de contornos de grãos desordenados (CG). Os autores revelaram, ainda, via Mössbauer com campos magnéticos, que a região de CG (*shell*) desordenada do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  é devido a uma distribuição aleatória de cátions (com grau de inversão de 0,67) e a um arranjo de spins desviados (*canted*) em ângulos para os sítios tetraédrico e octaédrico de  $\theta_{(A)} = 28^\circ$  e  $\theta_{(B)} = 40^\circ$ , respectivamente. Todavia, nos grãos a estrutura é inversa ( $x = 1$ ) com um arranjo de spins colineares ( $\theta_{(A)} = \theta_{(B)} = 0^\circ$ ). Em nosso caso, devido ao longo  $t_m$  e à potência do equipamento SPEX8000, os grãos (Gs) são bem menores ( $\sim 3$  nm) e a maior fração dos átomos de Fe está na região de CG. Então, nossos resultados sugerem que a estrutura magnética dos Gs também não são completamente colineares (ver  $I_{23}$  da fase G na Tabela 4.3) e os spins seguem uma tendência de estrutura tipo ouriço, conforme sugerida por simulação de Monte Carlos para amostras com altas anisotropias magnéticas de superfícies [ZULU09]. De um modo geral, nossos resultados para estrutura de spins e para as frações das componentes G e CG são diferentes dos reportados na literatura, principalmente por que nossa fração de CG é muito maior do que a fração de grão (G), enquanto na literatura ocorre o inverso [KODA97, CHIN01a, SEPE07].

Em materiais nanocristalinos com tamanhos de grãos pequenos (1 – 5 nm), o efeito do superparamagnetismo pode desempenhar um papel importante e pode ajudar a distinguir as contribuições dos Gs e CGs em medidas Mössbauer tomadas em diferentes temperaturas. Estimamos o valor médio da temperatura de bloqueio da fase n- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

( $T_B^G$ ) e a temperatura crítica de ordem da fase d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do contorno de grão ( $T_c^{CG}$ ), tomando espectros Mössbauer, em campo magnético nulo, em diferentes temperaturas. Ajustamos estes espectros (Figura 4.14) com as três componentes magnéticas anteriormente discutidas (Figura 4.13) mais a componente dubleto encontrada no espectro tomado em 300 K (esta componente desaparece para temperaturas inferiores a 170 K transformando-se em uma fase magnética).

Para temperaturas maiores que 200 K, conseguimos distinguir o sexteto da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no espectro Mössbauer. Logo, aquecendo a amostra desde estados magnéticos (sexteto), um dubleto começa a surgir em 170 K e, inicialmente, sua fração relativa aumenta concomitantemente com a diminuição da fração dos sextetos associados à fase de caroço n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (sítios A e B). Em torno de 200 K, o espectro consiste do dubleto com área similar às das componentes magnéticas (sítios A e B) da fase n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e das duas outras componentes magnéticas, ou seja, o sexteto com área total de 6% (a 300 K) da hematita e a componente distribuição de  $B_{hf}$  atribuída aos átomos de Fe localizados na região de CG, permanecendo ordenado até temperaturas de 300 K. Em resumo, concluímos que a amostra 350 h tem aproximadamente 6% de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 31% de nanogrãos de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) contornados por uma fase desordenada d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com estrutura de spin do tipo esperomagnética a baixas temperaturas, esta última ocupando 63% do volume total das fases que contém Fe e sendo responsável pelo comportamento magnético peculiar que já mostramos anteriormente e vamos, ainda, discutir adiante. Adicionalmente, os resultados indicam que ambas as fases n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (G) e d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CG) são magneticamente bloqueadas e fortemente acopladas abaixo de 170 K, enquanto um desacoplamento magnético ocorre progressivamente acima de 170 K.

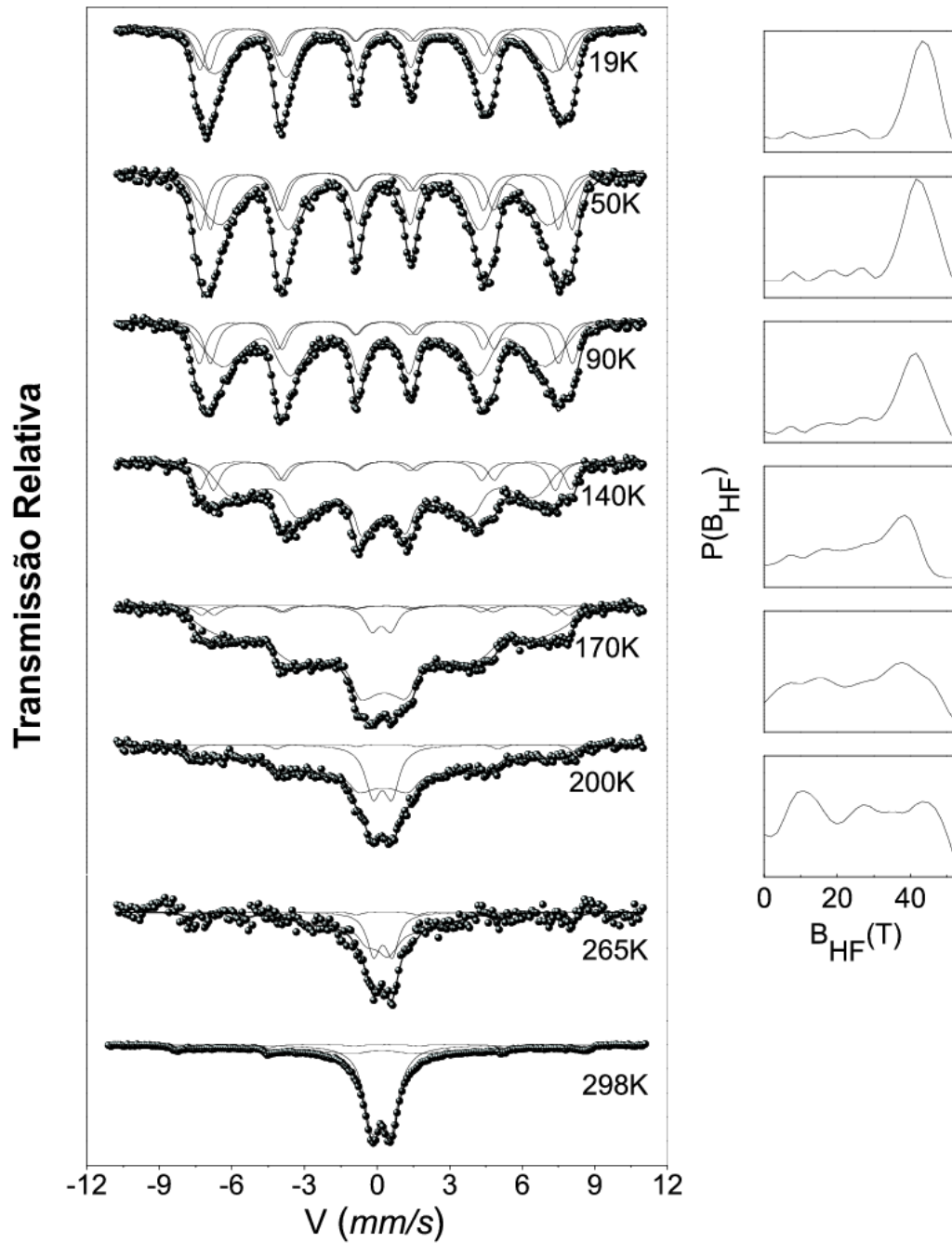


Figura 4.14 - Espectros Mössbauer tomados em função da temperatura dos pós nanoestruturados de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  moídos por 350 h (fonte mantida em 300 K e absorvedor em diferentes temperaturas). As distribuições de campos magnéticos hiperfinos, apresentamos no lado direito desta figura.

Confirmamos o caráter nanocristalino da amostra 350 h após o seu tratamento térmico por 7 h a 1223 K em atmosfera natural. Observamos nitidamente um crescimento dos grãos cristalinos das fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , com o forte estreitamento das linhas de absorção ressonante Mössbauer (Figura 4.15) e dos picos de Bragg no respectivo DRX (Figura 4.16). Por um lado, ajustamos este espectro Mössbauer somente com as componentes A e B da ferrita de Ni e com o sexteto da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , indicando que a componente CG se cristalizou. Por outro lado, usando a fórmula de Scherrer [SCHE18, PATT39]:  $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$ , onde  $\beta$  é a largura a meia altura do pico analisado (em radianos) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg, estimamos o tamanho de grão do pico de Bragg (311) em aproximadamente 58 nm (Figura 4.16), mostrando que a fração de CG da amostra moída praticamente desapareceu após o tratamento térmico.

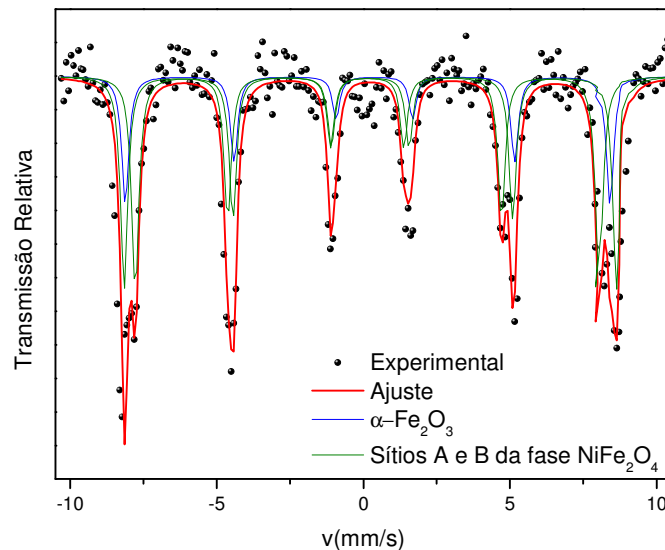


Figura 4.15 – Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente da amostra 350 h tratada termicamente por 7 h em 1223 K. Os sub-espectros usados para o ajuste indicamos na figura.

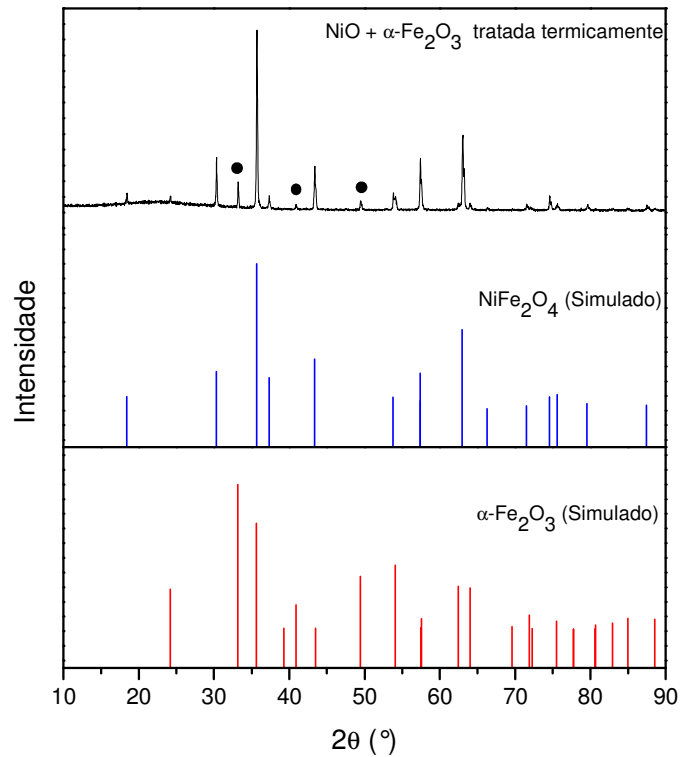


Figura 4.16 – Difratoograma de raios X da amostra 350 h tratada termicamente por 7 h em 1223 K, e os padrões simulados das fases  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Os círculos pretos representam a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  -  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.2.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS

Ilustramos na Figura 4.17 curvas típicas de  $M(H)$  da amostra 350 h obtidas em ZFC e FC em 5 K. Enquanto a fase espinélio da ferrita de níquel na forma volumétrica (*bulk*) possui magnetização de saturação de  $56 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , a magnetização desta amostra é aproximadamente  $15 \text{ Am}^2/\text{kg}$  medida em 5 T. Essa considerável redução da magnetização ( $\sim 73\%$ ) concorda com a suposição de uma alta fração da fase desordenada de contorno de grão (componente referente à distribuição de  $B_{hf}$ ), como sugerido pelos dados Mössbauer. Além disso, a curva de histerese em FC apresenta claramente um deslocamento na abscissa, quando comparado com a curva obtida no



regime de ZFC, sugerindo a presença do efeito de *Exchange Bias*, também reportado em NPs de  $MFe_2O_4$  ( $M = Ni$  ou  $Mn$ ) mecanicamente processadas [KODA96, KODA97, MURO01, TIAN08]. Nestes estudos reportados na literatura [KODA96, KODA97, MURO01, TIAN08] também não há evidência de saturação nas curvas de  $M(H)$  e a magnetização ainda apresenta irreversibilidade em altos campos durante o ciclo de histerese [curva  $M(H)$  aberta]. Portanto, podemos estimar o campo de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ), mesmo estando os laços de histereses não saturados. Devido ao último efeito mencionado, assumimos que o valor de  $H_{EB}$  calculado será um valor aparente, representado por “ $H_{EB}$ ” seguindo a literatura [WANJ08, GESH08b].

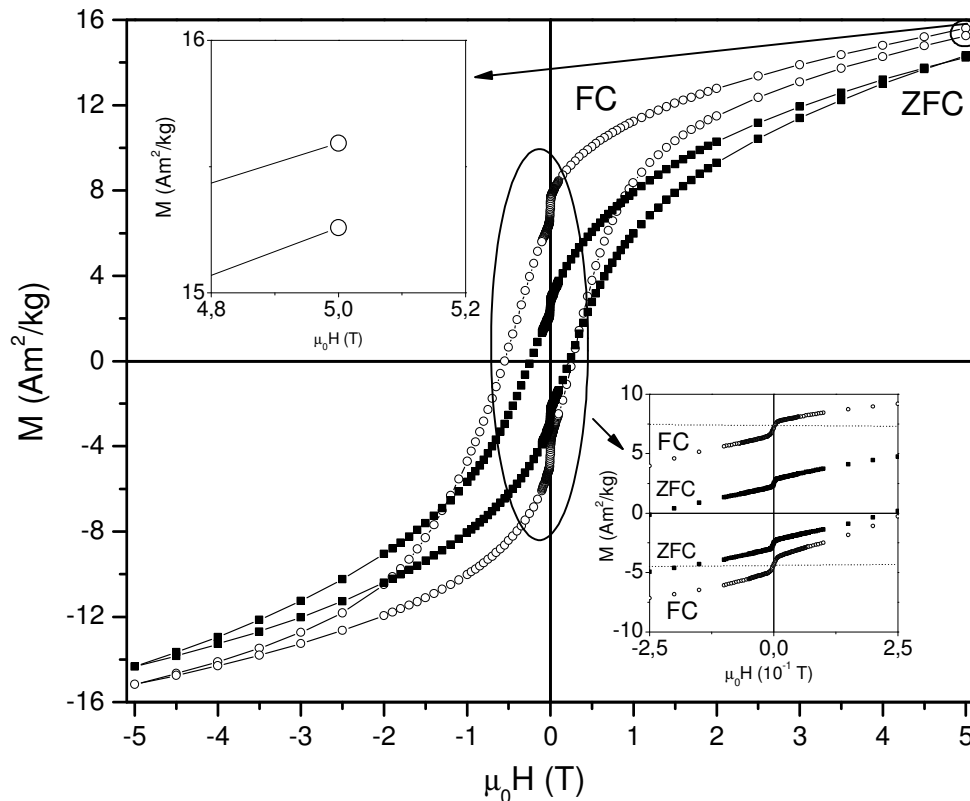


Figura 4.17 – Curvas  $M(H)$  para o pó nanoestruturado de  $NiFe_2O_4$  moído por 350 h obtidas em 5 K em regimes de *zero-field cooling* (ZFC – quadrados cheios) e *field-cooling* (FC – círculos abertos). A figura inserida no lado direito inferior mostra os valores da magnetização remanente das curvas de ZFC e FC e a do lado esquerdo superior, a irreversibilidade na curva de histerese.

Conforme a Figura 4.18, o campo de *Exchange Bias* aparente é nulo para temperaturas acima de 50 K, enquanto a força coerciva  $H_C$  [pois não satura a curva de  $M(H)$ ] diminui significativamente neste intervalo de temperatura, porém, seu valor é não nulo até 300 K (provavelmente devido à fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e à distribuição de campo magnético hiperfino, observados por espectroscopia Mössbauer). Ademais,  $H_C$ , é substancialmente aumentado quando a amostra é resfriada na presença de campo magnético externo, comparado ao resfriamento sem campo ( $\Delta H_c^{FC-ZFC} = 0,17\text{ T}$ ), característica também encontrada em materiais que exibem o efeito de *Exchange Bias* [NOGU05].

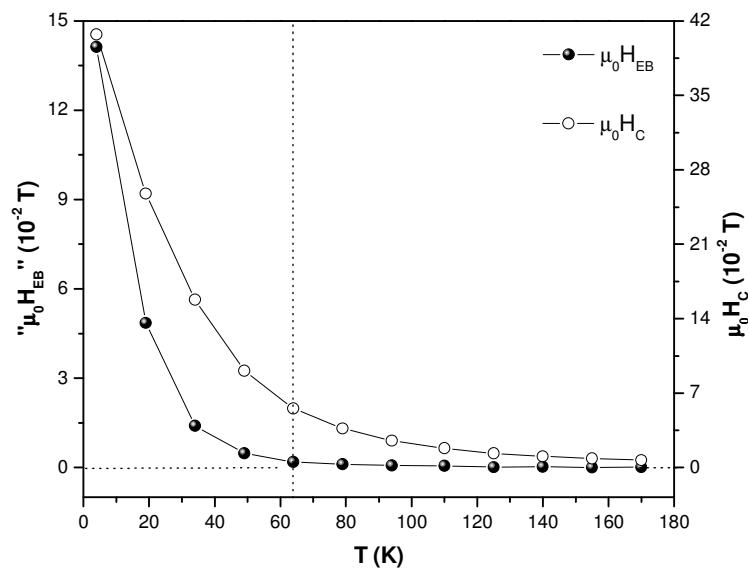


Figura 4.18 – Deslocamento Horizontal (“ $H_{EB}$ ” = Campo de EB aparente) e coercividade ( $H_C$ ). A linha tracejada na vertical marca o ponto em temperatura onde o campo “ $H_{EB}$ ” se anula.

Analisando dados da Figura 4.18, inferimos que a temperatura de bloqueio do efeito de *Exchange Bias*  $T_B^{EB}$  (temperatura a qual acima dela o efeito de EB desaparece) é aproximadamente de 50 K, em concordância com valores reportados para pós nanoestruturados de  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (Ni e Mn) processados mecanicamente [KODA97, MURO01]. Esta observação de que  $T_B^{EB}$  seja similar para NPs mecanicamente processadas de ferritas de Ni e Mn sugere que as desordens dos cátions dos sítios A e B

levam a um estado TVS (tipo vidro de spin) com características/propriedades similares. Porém, é importante frisarmos que  $T_B^{EB}$  não indica diretamente a temperatura de ordem magnética da fase de anisotropia dura em sistemas com *Exchange Bias*.  $T_B^{EB}$  é menor do que  $T_N$  (temperatura de Néel) no caso de bicamadas de FM/AF [ZAAG00].

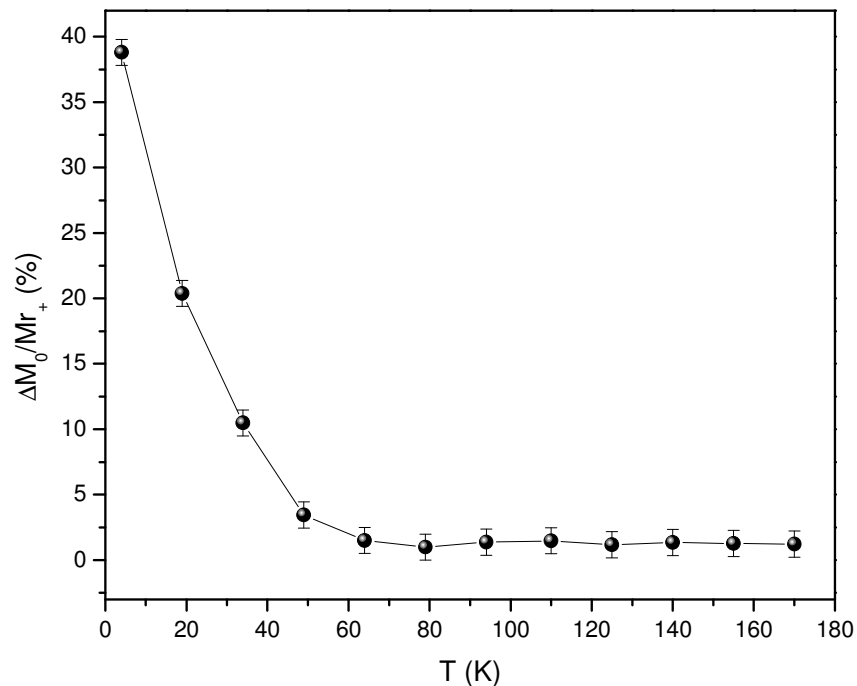


Figura 4.19 – Comportamento do descolamento vertical ( $\Delta M_0/|M_{r+}|$ ) em função da temperatura para o pó nanoestruturado moído por 350 h de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Obtivemos estes dados das curvas  $M(H)$  tomadas em 5 T no processo FC a partir de 300 K e medidas em diferentes temperaturas.

Adicionalmente, as curvas de  $M(H)$  em FC da amostra 350 h, além de apresentarem irreversibilidade na magnetização, a magnetização remanente no ramo superior da curva de histerese ( $M_{r+}$ ) é maior do que no ramo inferior da curva ( $|M_{r+}| > |M_{r-}|$ ) [Figura 4.17 (parte inferior à direita)], resultando em uma assimetria no ciclo de histerese em relação ao eixo do campo magnético. Consideramos, assim, o parâmetro  $\Delta M_0/|M_{r+}| = (|M_{r+}| - |M_{r-}|)/M_{r+}$  para quantificar essa assimetria nas curvas de  $M(H)$ . Esse parâmetro em relação à temperatura possui um comportamento do tipo exponencial,

similar ao observado para as grandezas físicas de  $H_C(T)$  e “ $H_{EB}$ ”(T), como ilustrado na Figura 4.18. O parâmetro  $\Delta M_0/|M_{r+}|$  também é quase nulo para temperaturas acima de 50 K (Figura 4.19), indicando que os deslocamentos horizontal (*exchange bias*) e vertical estejam intimamente correlacionados e associados basicamente às propriedades da fase de CG. Por outro lado, enquanto os resultados indicam que “ $H_{EB}$ ” e  $H_C$  permanecem constantes para diferentes valores de campos de resfriamento  $H_{FC}$  (Figura 4.20),  $\Delta M_0/|M_{r+}|$  diminui ligeiramente quando  $H_{FC}$  aumenta (vide dados na Tabela 4.4). Este fato, relacionamos à fase do TVS da região de CG na qual diferentes campos de resfriamento geram configurações distintas de congelamento de spins, que modificam fortemente a assimetria vertical ( $\Delta M_0/|M_{r+}|$ ), mas não tanto a parte relativa ao deslocamento horizontal (EB).

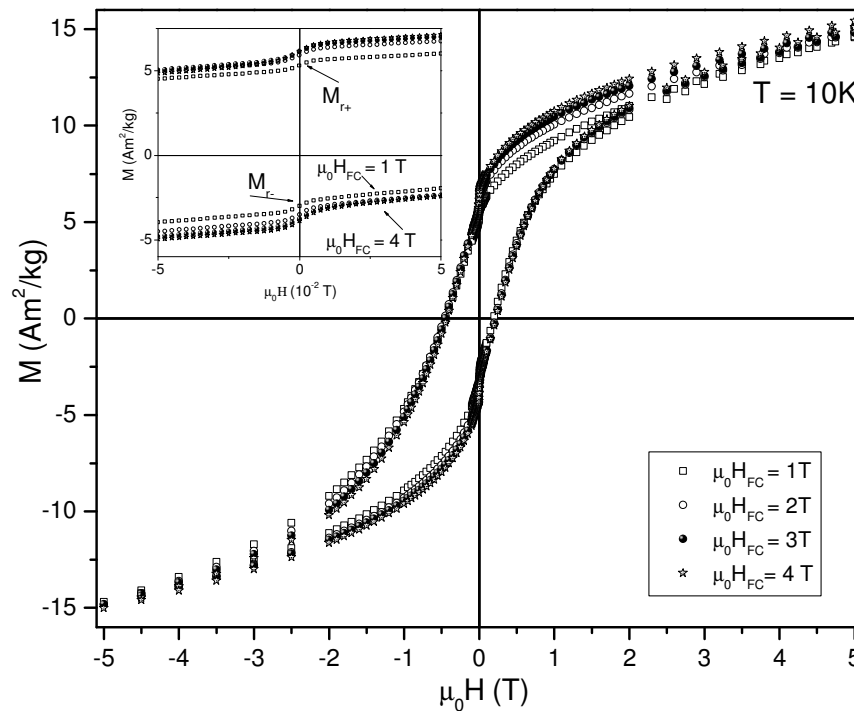


Figura 4.20 – Curvas  $M(H)$  obtidas em 10 K para diferentes campos de resfriamento para o pó nanoestruturado do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  moído por 350 h. O gráfico inserido no canto superior esquerdo desta figura mostra o comportamento da magnetização remanente para os diferentes campos de resfriamento.  $M_{r+}$  e  $M_{r-}$  são as magnetizações remanentes na descida e subida das varreduras com campo aplicado.

Tabela 4.4 - Valores do deslocamento vertical ( $\Delta M_0/|M_{r+}|$ ) em função do campo de resfriamento ( $H_{FC}$ ) obtido das curvas de histerese mostradas na Figura 4.19.

$\mu_0 H_{FC}$ (T)	$\Delta M_0/ M_{r+} $ (%)
1	$44 \pm 2$
2	$41 \pm 2$
3	$38 \pm 2$
4	$36 \pm 2$

Então, a aparente ausência de mudança no “ $H_{EB}$ ” e na força coerciva  $H_C$ , para diferentes  $H_{FC}$ , pode ser uma indicação que existe uma fração de spins congelados, longe da interface G/CG na direção do campo, que não está contribuindo diretamente para o efeito de EB, mascarando, portanto, o efeito de EB e contribuindo para: (i) a não saturação da magnetização; e (ii) o processo de irreversibilidade observado nas curvas  $M(H)$ .

As curvas da magnetização *versus* temperatura  $M(T)$ , em ZFC e FC, também possuem características de uma fase TVS [BONE99, BIAN02, YUAN09], como mostramos com os dados apresentados na Figura 4.21(a-b), para campos de medida de 0,01 e 5 T, respectivamente. Em geral, enquanto a curva ZFC [Figura 4.21(a)] apresenta um máximo alargado em torno de 170 K, a curva  $M(T)$  no regime de FC sempre apresenta valores altos de magnetização e efeito de irreversibilidade em baixas temperaturas ( $T < 280$  K para 0,01 T e  $T < 60$  K para 5 T). O máximo em  $M(T)$  [Figura 4.21(a)] concorda com o valor obtido para a temperatura crítica ( $T_C$ ) por medidas de Mössbauer em função da temperatura. Além disso, notamos da Figura 4.21(a) obtida no modo FC que há uma ligeira queda nos valores de magnetização para temperaturas inferiores a 75 K.

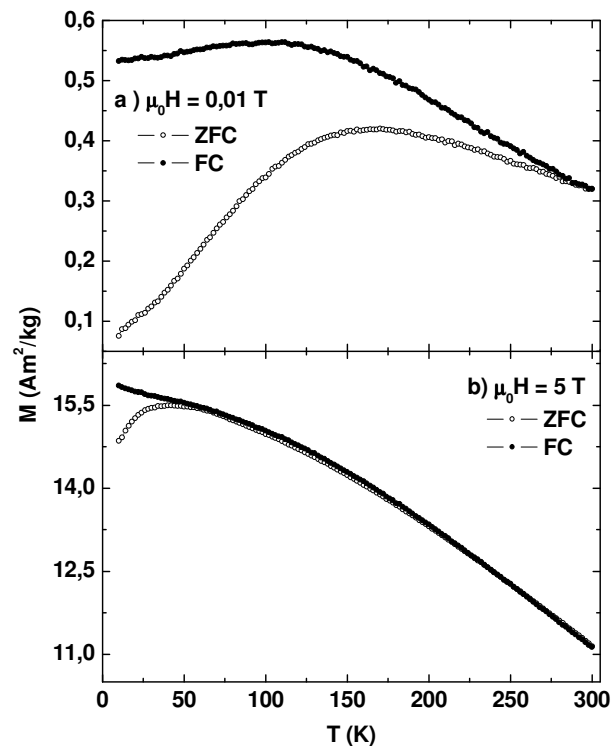


Figura 4.21 – Curvas  $M(T)$  obtidas com campos de medida de (a) 0,01 T e (b) 5 T em dois regimes, Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) para a nanoestrutura  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  moída por 350 h.

A este efeito atribuímos ao congelamento de spins da fase TVS da região de contorno de grãos. Na mesma região de temperatura ( $T < 50 \text{ K}$ ), a magnetização obtida em 5 T (regime FC) apresenta irreversibilidade e cresce monotonicamente com a temperatura [Figura 4.21(b)]. Ao crescimento monotônico da magnetização com a temperatura associamos a reorientação de spins da fase TVS na direção do campo aplicado e à medida que a agitação térmica diminui, conseqüentemente há um aumento na magnetização. Especificamente é assumido que a temperatura de congelamento da fase TVS ( $T_c^{TVS}$ ) ocorre quando as curvas de  $M(T)$ , obtidas nos modos ZFC e FC, apresentam o efeito de irreversibilidade da magnetização, mas também é conhecido que este valor depende da magnitude do campo de resfriamento ( $H_{FC}$ ), por isto, adotamos

que o valor de  $T_C^{TVS}$  seja obtido da curva tomada em 5T e, portanto, está por volta de 50 K, mesma região de temperatura onde  $H_{EB}$  e  $\Delta M_0/|M_{r+}|$  se anulam.

Medidas de suscetibilidade magnética AC em fase ( $\chi'$ ) e fora de fase ( $\chi''$ ) [Figura 4.22] em função da temperatura em diferentes frequências ( $10^2 - 10^4$  Hz) sugerem que as curvas de  $\chi'(T)$  possuem picos largos e assimétricos, enquanto que as  $\chi''$  apresentam picos mais simétricos, mas dependência com a frequência similar ao das curvas  $\chi'$ . Definimos as temperaturas de picos das curvas  $\chi'$  e  $\chi''$  como  $T_B$ , indicando que são as temperaturas de bloqueios dos grãos (Tabela 4.5). Estes valores são similares aos encontrados pelas técnicas de Mössbauer e magnetização DC, preservado as distintas janelas de tempos (frequência) características de cada técnica. Devemos ressaltar que tanto um sistema de partículas quanto materiais com estrutura magnética TVS apresentam picos nas curvas de  $\chi'$  (ou  $\chi''$ ), que se deslocam para altas temperaturas à medida que a frequência aumenta.

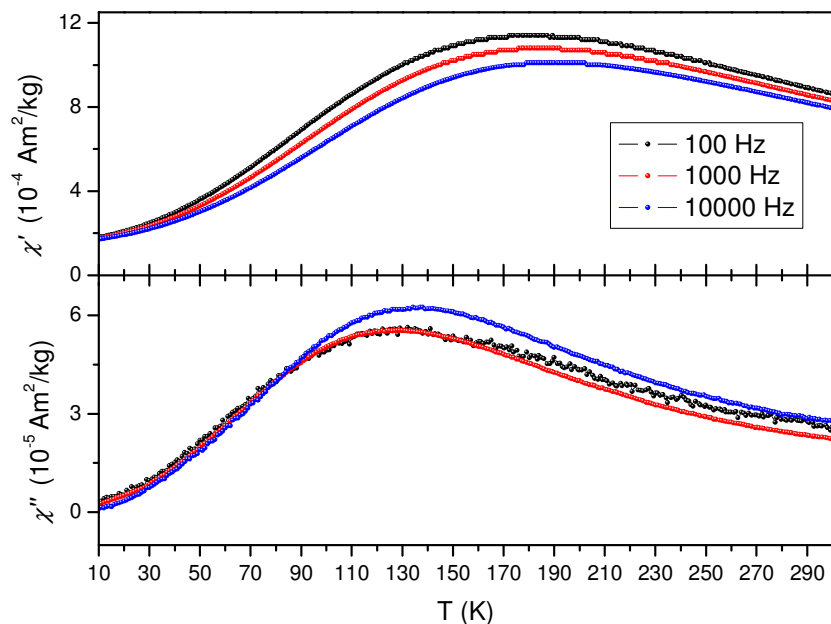


Figura 4.22 – Suscetibilidade AC, em fase ( $\chi'$ ) e fora de fase ( $\chi''$ ), em função da temperatura e da frequência para o pó nanoestruturado de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  moído por 350 h.

Todavia, em sistema TVS a forma da curva de  $\chi'$  deve ser tipo pinheiro (*cusp-like behavior*) [MULD81]. Além disso, o deslocamento em temperatura para uma variação de frequência de kHz deve ser da ordem de 3 – 5 K [MULD81], contrariamente aos resultados que apresentamos para as curvas de  $\chi'$  ( $\chi''$ ) para a amostra moída (Figura 4.22).

Tabela 4.5 - Temperaturas de bloqueio dos grãos para cada frequência (f) extraídas das curvas de suscetibilidade magnética em fase ( $\chi'$ ) e fora de fase ( $\chi''$ ) em função da temperatura.

$T_B(\chi')$	$T_B(\chi'')$	f /campo AC (Hz)
(180 ± 6)	(124 ± 2)	100
(184 ± 5)	(132 ± 3)	1000
(190 ± 8)	(134 ± 4)	10000

Retornando ao problema dos deslocamentos das curvas de M(H) obtidas em modo de FC e com o objetivo de entender melhor a influência do *Training Effect* (Efeito por Repetição) sobre os valores dos parâmetros “ $H_{EB}$ ” e  $H_C$  e  $\Delta M_0/|M_{r+}|$ , tomamos um novo conjunto de curvas de M(H) sequencialmente e cujos dados mostramos na Figura 4.23. O quadro superior à esquerda desta representa ampliação na região de baixos campos da curva M(H) realizada em consecutivos laços. Analisando os dados da Figura 4.23 vemos que: (i) existe um deslocamento ao longo do eixo do campo magnético; (ii) praticamente somente  $H_{C1}$  reduz quando o número de laços consecutivos aumenta; (iii) a quantidade  $\Delta M_0/|M_{r+}|$  também modifica com o aumento do número (n) de repetições da curva de histerese; e (iv) o efeito de irreversibilidade do campo (abertura do laço) desaparece após seis consecutivos laços, indicando que após vários ciclos, os



spins que inicialmente estavam fortemente congelados na direção do campo de resfriamento acabam sendo invertidos pelo campo magnético durante a tomada dos ciclos posteriores ao primeiro. Todos esses efeitos indicam mudanças na estrutura magnética da fase TVS devido aos ciclos do campo magnético. Na Figura 4.24, resumimos o comportamento de  $\Delta M_0/|M_{r+}|$ ,  $H_C$  e “ $H_{EB}$ ” como função de  $n$  (número de laços). Esses parâmetros drasticamente diminuem com o aumento do valor  $n$  e eles estão intrinsecamente correlacionados, por exemplo, pela relação linear entre  $M_{r+}$  versus “ $H_{EB}$ ”. Esta relação entre estas grandezas é também consistente com a modificação das interações de spin na interface n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que é responsável pelos efeitos de *exchange bias* e assimetria vertical no ciclo de histerese.

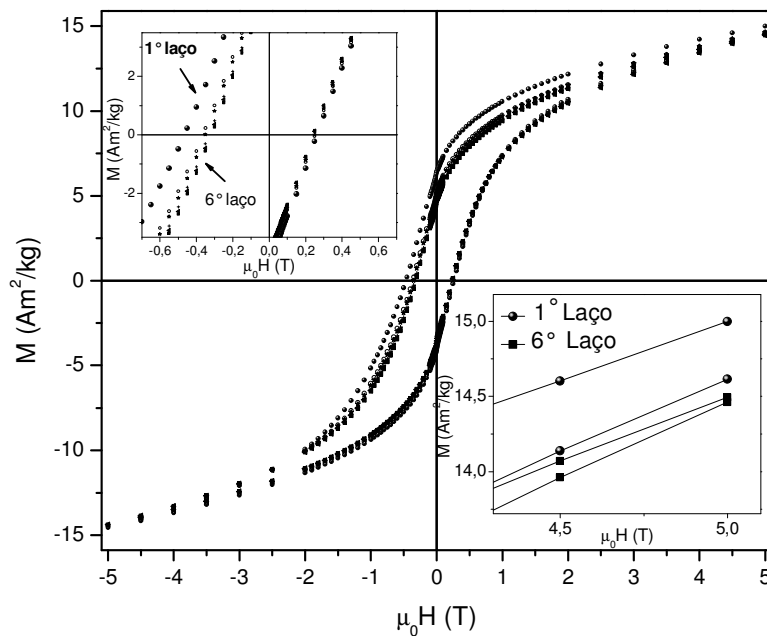


Figura 4.23 – Curvas  $M(H)$  obtidas no procedimento de repetição (*training effect*) para o pó nanoestruturado NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> moído por 350 h. Resfriamos a amostra a partir de 300 K até 10 K na presença de um campo de 7 T.

Usamos a Equação de Landau-Khalatnikov discretizada (LKD) [ANEXO II] para descrever o comportamento observado de “ $H_{EB}$ ” em função do número de laços

consecutivos  $n$ , assumindo um núcleo FI (ferrimagnético) com uma grande fração de átomos com fase TVS na superfície. Lembramos que a Equação de LKD foi deduzida considerando um sistema FM/AF, onde os spins da camada AF eram travados na interface em um estado de não equilíbrio termodinâmico.

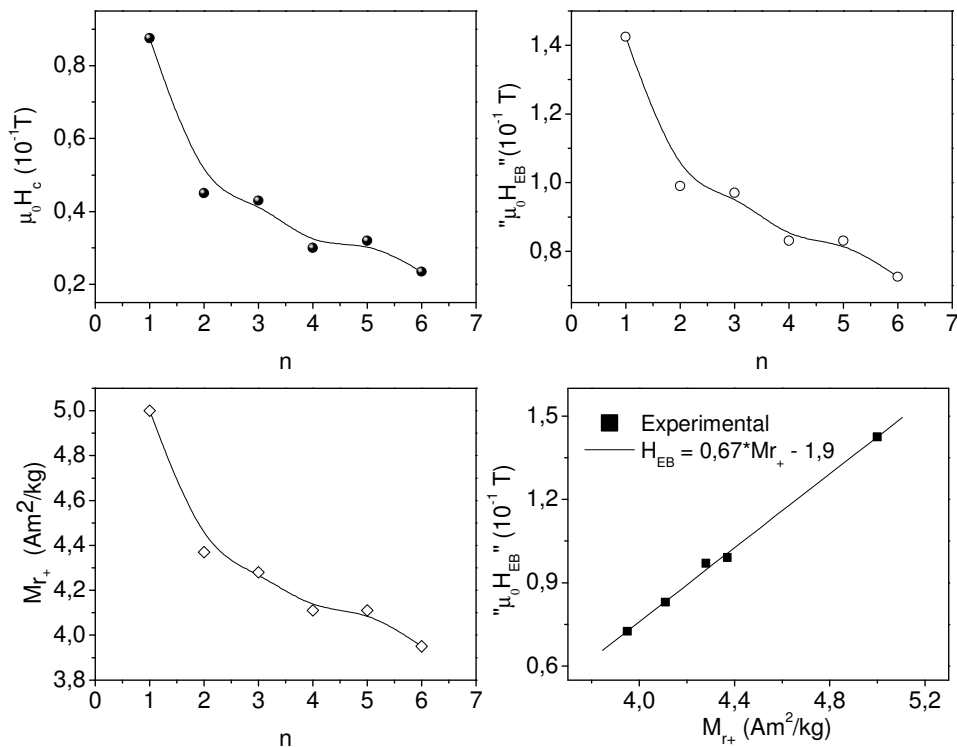


Figura 4.24 – Comportamento do  $H_C$  e “ $H_{EB}$ ” em função do número de laços ( $n$ ) e também a relação entre “ $H_{EB}$ ” e  $M_{r+}$ . As linhas passando pelos pontos são guias para os olhos, exceto a reta que liga os quadrados na curva de  $H_{EB}$  versus  $M_{r+}$ , que é resultado de um ajuste linear.

Do ponto de vista termodinâmico, não existem diferenças substanciais entre o nosso sistema G-FI/CG-TVS e o sistema do tipo FM/AF, uma vez que o núcleo FI é estável e a camada com estrutura TVS é metaestável. Assim, obtivemos os valores dos parâmetros  $\gamma$  e  $H_{EB}^e$  da Equação de LKD, minimizando esta equação com respeito aos parâmetros  $\gamma$  e  $H_{EB}^e$ , os quais devem ser independentes dos resultados do ajuste da lei de potência:

$$f = \sum_n (H_{EB}(n) - \gamma[(H_{EB}(n) - H_{EB}^e)^3 - H_{EB}(n+1)])^2$$

As condições de zero das funções são:  $\frac{\partial f}{\partial \gamma} = 0$  e  $\frac{\partial f}{\partial (H_{EB}^e)} = 0$ , o que produz duas equações:

$$\gamma_j = \frac{\sum_n [H_{EB}(n+1) - H_{EB}(n)] [H_{EB}(n) - H_{EB}^e]^{1+j}}{\sum_n [H_{EB}(n) - H_{EB}^e]^{4+j}},$$

Com  $j = 1$  e  $2$ . Existe somente uma solução real dado pela condição  $\gamma_1(H_{EB}^e) = \gamma_2(H_{EB}^e)$  que, por sua vez, fornece  $\gamma = 6,1 \times 10^{-7} \text{Oe}^{-2}$  e  $H_{EB}^e \cong 114 \text{Oe}$ , conforme ilustramos na Figura 4.25 através da comparação entre os dados experimentais para amostra 350 h (símbolos +) e os obtidos com a Equação LKD (círculos cheios azuis).

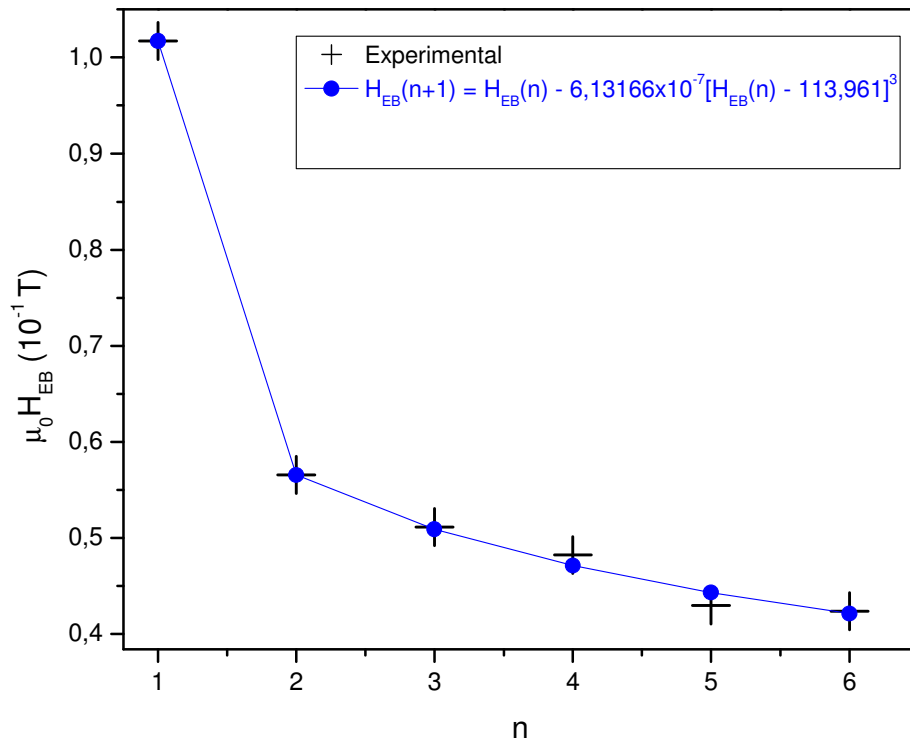


Figura 4.25 – Comportamento de  $H_{EB}$  experimental (+) em função do número de laços de histerese consecutivos e resultado do ajuste utilizando a equação de Landau-Khalatnikov discretizada [BINE04]. A linha contínua é somente um guia para os olhos.

Notamos uma boa concordância entre os pontos experimentais e os valores de campo  $H_{EB}$  calculado pela Equação LKD. Isto implica que o efeito de repetição (*training effect*) em nosso sistema está fortemente dependente da interação na interface G-FI/CG-TVS, ou seja, as fases magnéticas devido ao G (FI) e ao CG (TVS) representam bem nossos dados experimentais.

Resumimos os resultados magnéticos da seguinte maneira: os deslocamentos dos laços observados podem ser primeiramente explorados baseados na existência de um acoplamento de troca unidirecional na interface FI-G/TVS-CG, quando o sistema é submetido a um resfriamento com campo magnético aplicado. Quando um campo de resfriamento é aplicado em uma temperatura acima de  $T_c^{CG}$  (temperatura crítica de ordenamento do contorno de grão), os spins da interface entre o caroço de grão (G) e o contorno de grão (CG) alinham a magnetização líquida na direção do campo, porém deslocamentos horizontais nas curvas de histerese não são observados devido ao fato de a temperatura do experimento ter sido acima da  $T_B^{EB}$  (Figuras 4.18 e 4.19).

Entretanto, para  $T < T_B^{EB}$  ( $\sim 50$  K) alguns spins não compensados da fase TVS (com estrutura esferomagnética) ficarão travados na direção do campo de resfriamento e fortemente acoplados com spins na fase FI-G. Com a inversão do campo magnético, a rede de spins não compensados da fase de CG, congelada na direção do campo aplicado e interagindo com os spins FI, produz o deslocamento horizontal dos laços de histerese. Por outro lado, por se tratar de uma fase TVS (fase de alta anisotropia magnética), o congelamento com campo aplicado faz com que alguns spins da fase TVS congelados na direção do campo fora da interface FI-G/TVS-CG não sejam inicialmente invertidos quando mudamos a direção do campo magnético para a obtenção do laço de histerese completo, produzindo, assim, o deslocamento vertical devido a esta fração de spins não compensados e que não participam da interface FI-G/TVS-CG. Entretanto, com o

aumento no número de laços consecutivos estes spins fora da interface FI-G/TVS-CG, em estados metaestáveis, são relaxados para estados magnéticos de menor energia, conseqüentemente, levando a mudanças nas estruturas magnéticas de spins da fase TVS, conforme observamos com a variação de  $\Delta M_0/|M_{r+}|$  tanto como função de n (número consecutivos de laços) como com valores distintos de  $H_{FC}$ . Enfatizamos mais uma vez que a assimetria vertical no ciclo de histerese é somente observada em laços submetidos ao resfriamento com campo magnético aplicado (depende do  $H_{FC}$ ) para temperaturas abaixo de 50 K (Figura 4.19) e que essa assimetria reduz com o número de consecutivos laços (Figura 4.23), sugerindo que a mesma surge da fase TVS da região de CG. Então, podemos propor que a estrutura de spins desta amostra pode ser aproximada pelo esquema mostrado na Figura 2.9 (reproduzida a seguir).

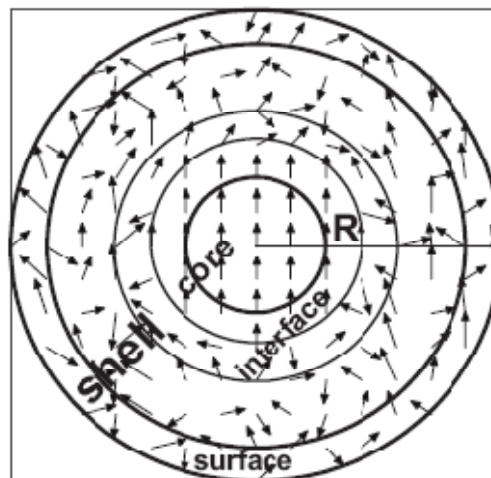


Figura 2.9 – Uma representação esquemática da estrutura de spins para nanopartículas em uma simulação de Monte Carlo no caso de uma nanopartícula possuindo um núcleo FM/ e uma camada FI [VASI09].

Finalmente, salientamos que nas regiões de campos baixos da curva de histerese observamos um efeito tipo degrau ( $\delta M$ ) não esperado nas curvas  $M(H)$  (Figuras 4.17 e 4.20). Este comportamento foi também observado por Vasilakaki e Trohidou [VASI09],

usando técnicas de simulações numéricas de Monte de Carlo. As autoras demonstraram que uma NP com morfologia núcleo FM/camada FI desordenada apresentará deslocamentos horizontal e vertical nos laços de histerese e estes deslocamentos dependem da espessura da camada desordenada. Observaram, também, uma anomalia (efeito tipo degrau) nos laços de histerese para partículas com núcleos com tamanho de cinco parâmetros de rede e espessura da camada no intervalo de quatro, sete e nove parâmetros de rede. Esta anomalia foi associada à coexistência de fases magnéticas moles e duras acopladas por efeito de EB [VASI09, XU03, MATH04].

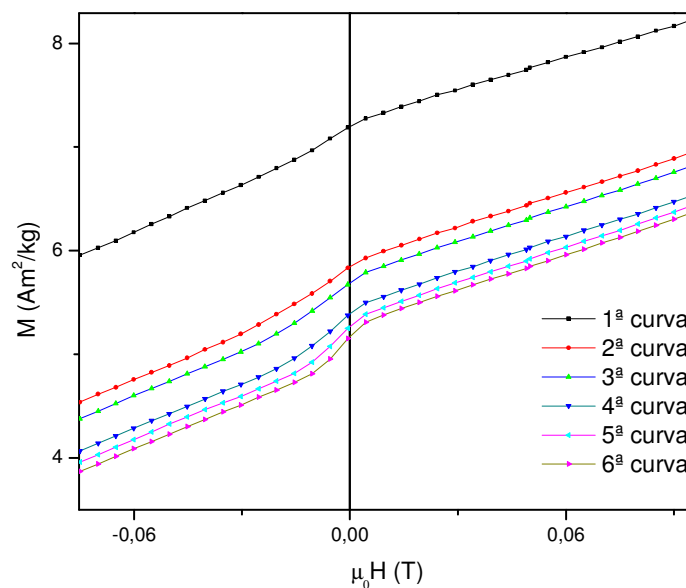


Figura 4.26 – Ampliação das curvas de  $M(H)$  obtidas em 10 K, ressaltando a queda da magnetização para as regiões de baixos campos em função do número consecutivo de laços para o pó nanoestruturado de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  moído por 350 h.

No presente caso, a observação do efeito  $\delta M$  nas curvas  $M(H)$  merece maiores investigações, pois: (i) o observamos nos laços tomados em modos ZFC e FC até 110 K. Consequentemente, ele não estar diretamente relacionado com o acoplamento interfacial entre as fases G-FI/CG-TVS, que dão origem ao efeito de *Exchange Bias* ( $T_B^{EB} \sim 50$  K); e (ii) o efeito aparece e aumenta com o número consecutivo de laços, conforme dados

que apresentamos na Figura 4.26. Sugerimos que este efeito observado em nossa amostra seja devido à rotação de pequenos grãos magnéticos que não contribuem com o efeito de EB.

## 4.2 - Ferrita de Zn Preparada por Mecnossíntese

### 4.2.1 – Caracterização Estrutural

Na Figura 4.27, plotamos o difratograma de raios X (DRX) da amostra ( $\text{ZnO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moída por 88 h. Para comparação, apresentamos, também, os padrões de DRX simulados da ferrita de Zn ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e dos precursores  $\text{ZnO}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

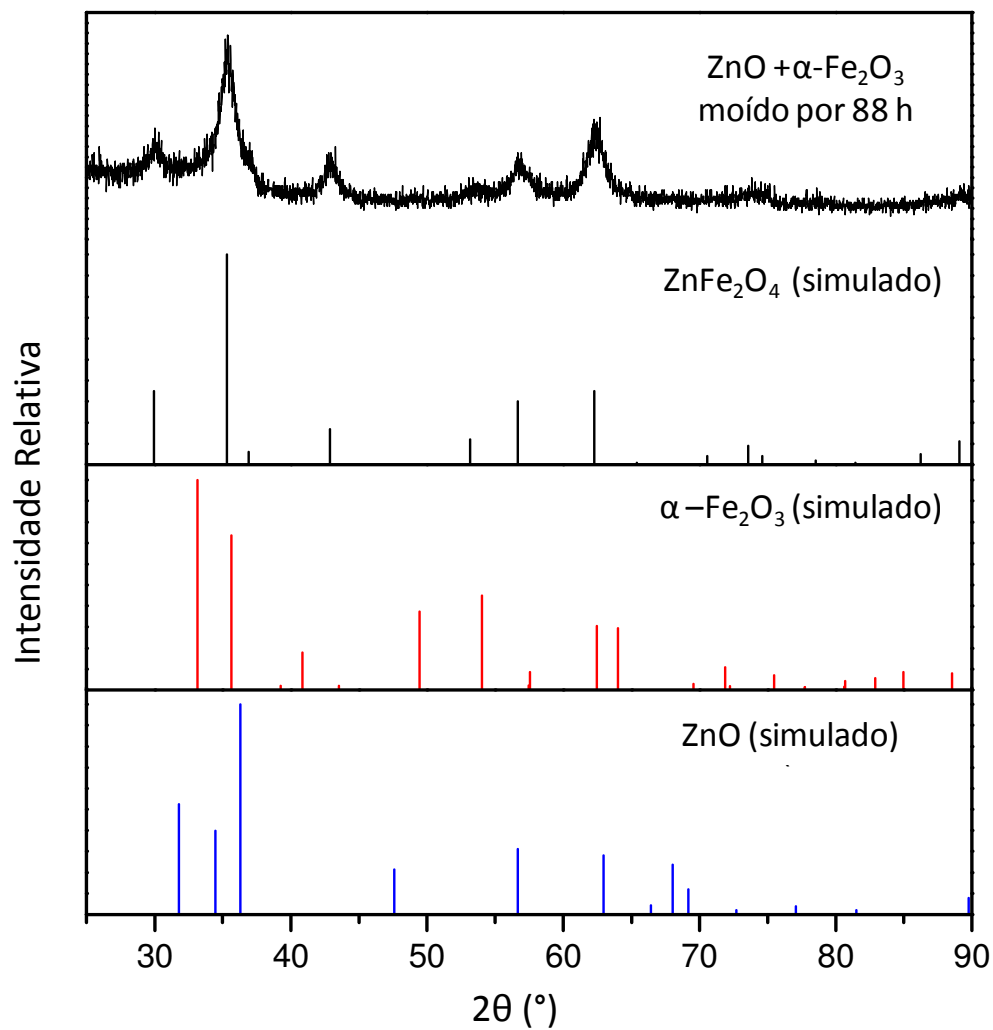


Figura 4.27 – Difratograma de raios X, obtido com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , da amostra ( $\text{ZnO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moída por 88 h. Apresentamos, também, os padrões simulados para ferrita de Zn ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e para os precursores  $\text{ZnO}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



Comparando os padrões de DRX simulados para as diferentes fases mencionadas e o DRX da amostra ( $\text{ZnO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moída por 88 h, concluímos que esta amostra possui a estrutura do tipo espinélio, conseqüentemente, este padrão de difração é o da ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Obtivemos a dimensão do cristalito, do pico principal (311) de  $(10 \pm 1)$  nm, usando a fórmula de Scherrer [SCHE18, PATT39]:  $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$ , onde  $\beta$  é a largura a meia altura do pico analisado (em radianos) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Este valor é similar ao encontrado para nanoferritas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , preparadas por aerogel e moídas por 10 h [HAMD97]. Devido à dimensão nanométrica dos cristalitos, as fases referentes aos precursores  $\text{ZnO}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tornaram-se difíceis de serem distinguíveis no DRX da Figura 4.27. Poderíamos levar em conta, para fazermos essa diferenciação, alguns picos referentes aos planos que aparecem em uma região onde não deveríamos ter picos referentes à fase espinélio, porém as intensidades destes picos são muito baixas, inviabilizando afirmar se as fases dos precursores ( $\text{ZnO}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) estão ou não presentes na amostra moída por 88 h. Todavia, como veremos adiante, não há indícios do ponto de vista da espectroscopia Mössbauer da presença do precursor  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , levando-nos a concluir que esta amostra é de fase única ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  espinélio), diferentemente do que ocorreu com a preparação da ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , que apresentou uma fração de 6 % para a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  após 350 h de moagem.

#### 4.2.2 - Espectroscopia Mössbauer

Como já discutimos, as propriedades das ferritas dependem fortemente da distribuição catiônica na estrutura espinélio, cujo grau de inversão é definido pela razão entre os números de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Este grau de inversão, que é função das condições de preparo da ferritas, depende do raio iônico, da configuração dos cátions, de suas energias de estabilização e dos campos eletrostáticos

dos sítios A e B. Entretanto, esse parâmetro leva a uma estrutura metaestável para o caso das ferritas de Zn [AMMA06]. Em outras palavras, ferritas de Zn estequiométricas ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), em sua forma volumétrica (*bulk*), exibem uma estrutura espinélio normal, onde os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente [SMIT61]. Elas apresentam uma temperatura de ordem antiferromagnética ( $T_N$ ) no intervalo de 9 K até 11 K [SCHI96, CHUK88, KÖNI70]. Este sistema tem uma temperatura de ordem muito inferior àquelas encontradas nas ferritas inversas de Ni e Co, onde  $T_C \approx 700\text{--}900$  K [KRÛP82]. Como discutimos no Capítulo 2, o ordenamento magnético das ferritas ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) é governado pelas interações magnéticas de troca entre os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) [A–A, B–B e A–B]. Em geral, as interações intra-sítios dos momentos magnéticos dos cátions dos sítios A ou B são muito menores do que as interações inter-sítios A–B. Se os sítios tetraédricos estão ocupados exclusivamente por íons não magnéticos (Zn), as interações magnéticas são fortes e FM entre os  $\text{Fe}^{3+}$  dos sítios octaédricos e fraca e negativa entre duas configurações octaédricas distintas (B–B), favorecendo, assim, o ordenamento AF observado na ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  volumétrica.

Por outro lado, NPs de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  preparadas por diferentes rotas, tais como: a coprecipitação aquosa [SATO90, ANAN98, SIDH78, UEDA93], o sol-gel [OLIV00, HAMD97], a micro-emulsão [HOCH00], a mecanossíntese [GOYA99, CHINN00] e a mecanoquímica [SEPE98, DRUS99] possuem um grau de inversão parcial na estrutura espinélio. Ou seja, há um número não nulo de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando os sítios com simetria tetraédrica (A), conforme já observado através de medidas de EXAFS [AMMA04, JEYA94], de difração de nêutrons [KAMI92, GOYA00] e por espectroscopia Mössbauer [CHIN00, SATO92, GOYA03].

Além disso, devido à quebra de simetria da região de CG, devem aparecer momentos magnéticos não compensados dos átomos  $\text{Fe}^{3+}$ , levando ou a um aumento na temperatura de Néel ( $T_N$ ) da ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ou a um ordenamento magnético distinto do AF esperado para a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  volumétrica.

Inicialmente, para efeito de comparação, usamos dados reportados na literatura [AMMA06] e os da amostra de ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  moída por 88 h, conforme mostramos na Figura 4.28(a-b). Plotamos na Figura 4.28(a) o espectro Mössbauer da ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  preparada pelo método de hidrólise em poliol [AMMA06] e em 4.28(b), o espectro da ferrita produzida por mecanossíntese; ambos espectros tomados à temperatura ambiente. Notamos que eles são muito similares e consistem em um dubleto assimétrico e com linhas bem alargadas. Estes efeitos refletem uma grande distribuição catiônica dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios A e B nos Gs e de átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  nas regiões de CG. Ajustamos o espectro da ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  moída por 88 h somente com uma distribuição de gradientes de campos elétricos ( $\Delta$ ), onde assumimos uma relação linear entre  $\Delta$  (desdobramento quadrupolar) e  $\delta$  dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  para tomar em conta a assimetria observada. Não observamos nenhuma evidência de componentes magnéticas neste espectro, inclusive ausência da fase relativa ao precursor  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , indicando reação de estado sólido completa entre as fases  $\text{ZnO}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  após 88 h de moagem.

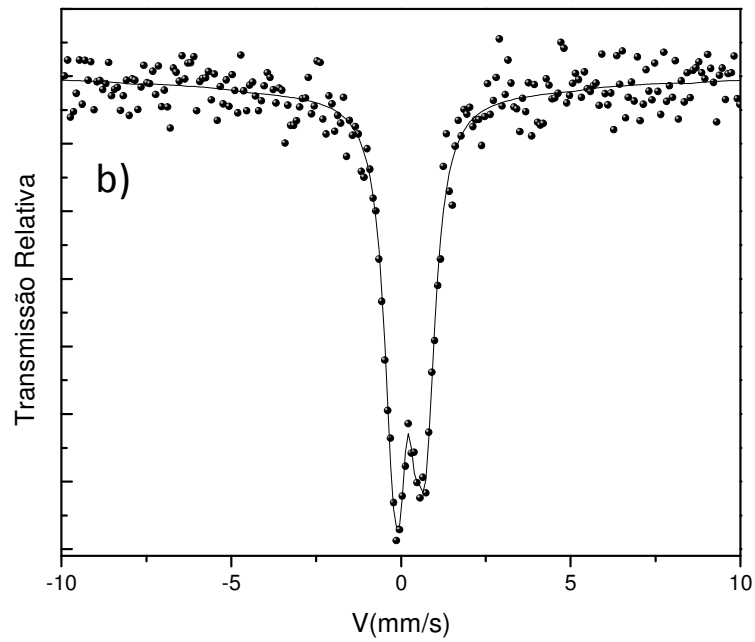
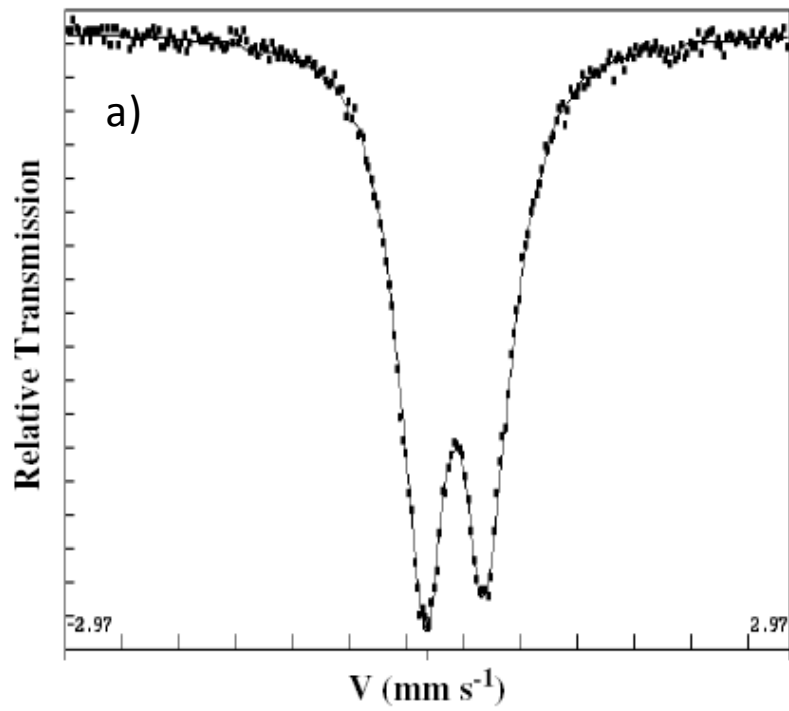


Figura 4.28 – Espectros Mössbauer tomados em temperatura ambiente para ferritas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoestruturadas. Em (a) a ferrita de Zn obtida por poliol [AMMA06], e em (b) a preparada neste trabalho por mecanossíntese.

Na Figura 4.29 apresentamos os espectros Mössbauer da ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  moída por 88h que tomamos num intervalo de temperatura de 19–300 K. Analisando qualitativamente estes espectros inferimos que: (i) há ordem magnética até aproximadamente 140 K, indicando alteração da  $T_N$  do intervalo de 9–11 K para  $T \sim 140$  K; (ii) para valores  $T < 60$  K, os espectros mostram características de distribuição de tamanhos de partículas no estado bloqueado magneticamente. Portanto, poderemos tratar este sistema com o modelo *core-shell*, onde tanto os grãos (G) quanto as regiões de contorno de grãos (CG) apresentam temperaturas de ordem magnética ( $T_N$ ) superiores ao da ferrita de Zn volumétrica (9–11 K). Este aumento da  $T_N$  para a ferrita de Zn moída por 88 h, atribuímos aos átomos de  $\text{Fe}^{+3}$  com momento líquido provenientes das regiões de CG e também dos átomos de  $\text{Fe}^{+3}$  nos Gs com estrutura espinélio não normal ( $\text{Fe}^{+3}$  em sítios A e B não necessariamente inversa).

Ajustamos os espectros para  $T < 60$  K com os dois sextetos de  $\text{Fe}^{+3}$  referentes aos sítios A e B da estrutura espinélio parcialmente inversa (ou seja, parte dos átomos de  $\text{Zn}^{+2}$  nos sítios B e átomos de  $\text{Fe}^{+3}$  nos sítios A) mais uma distribuição de  $B_{\text{hf}}$ ; esta última componente atribuímos a uma fração dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  nas regiões de CG (fase d- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), enquanto os sextetos associamos aos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios A e B nos Gs magneticamente ordenados (fase n- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). Com o aumento da temperatura ( $T \sim 40$  K), o campo magnético hiperfino dos sextetos dos  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios A e B decrescem mais rapidamente do que os valores para a distribuição de  $B_{\text{hf}}$ , sugerindo que a ferrita de Zn tem valor de  $T_N$  acima de 40 K, em acordo com os resultados reportados na literatura para ferrita de Zn preparada por aerogel e moídas por 10 h [HAMD97]. Nos espectros tomados acima de 100 K, usamos um dubleto mais a distribuição de  $B_{\text{hf}}$ . A primeira componente (dubleto) possui área relativa igual a da soma das áreas (19%) dos dois sextetos referentes aos sítios A e B obtidos em baixa temperatura, consequentemente,

associamos o dubleto em 140 K (~ 19%) aos grãos da ferrita de Zn no estado superparamagnético (esperamos que a estrutura espinélio inversa de ferritas tenha  $T_C$  acima da temperatura ambiente). À temperatura ambiente, analisamos o espectro com uma distribuição de gradiente de campos elétricos ( $V_{zz}$ ).

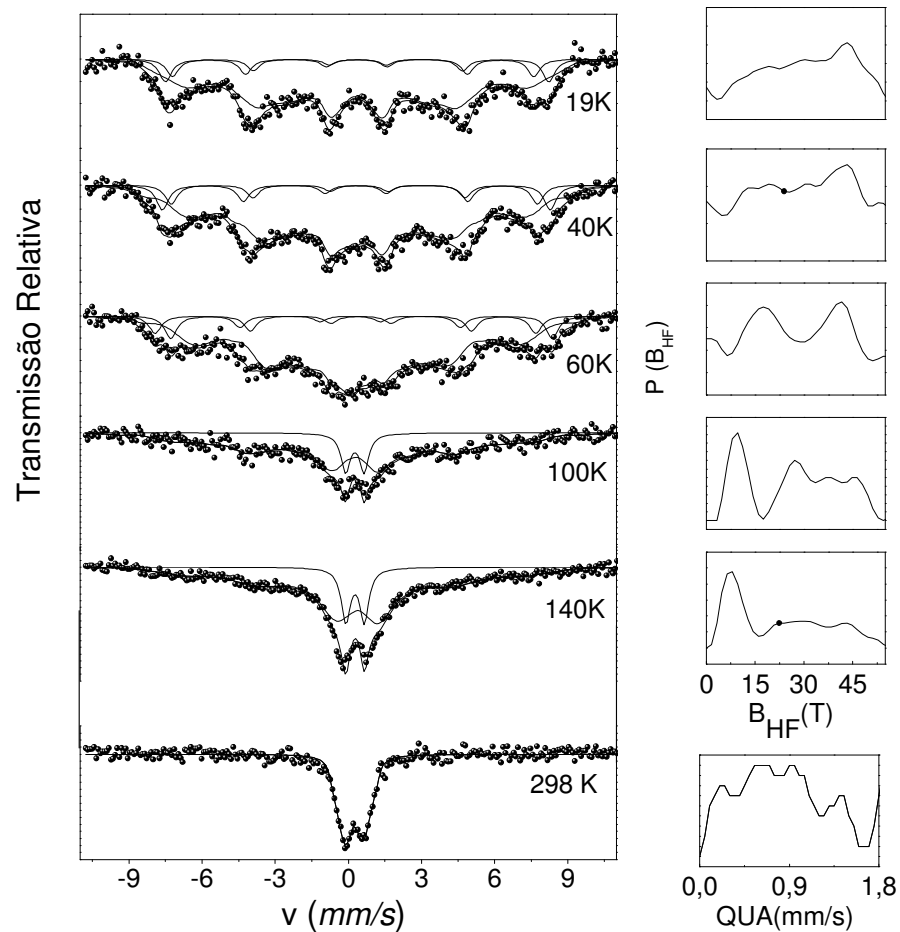


Figura 4.29 – Espectros Mössbauer para a ferrita nanoestruturada  $ZnFe_2O_4$  preparada por mecanossíntese, obtidos em diferentes temperaturas. Fonte e absorvedor se encontram em diferentes temperaturas. Do lado direito, as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino e de quadrupolo.

### 4.2.3 – Caracterização Magnética da ferrita $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ moída por 88 h

Realizamos medidas de suscetibilidade magnética AC ( $\chi_{AC}$ ) em função da temperatura e frequência para entendermos o caráter magnético observado nas medidas Mössbauer em função da temperatura. Na Figura 4.30, observamos que as curvas  $\chi'(T)$  e  $\chi''(T)$  para esta amostra possuem características similares às aquelas encontradas na ferrita de Ni, exceto pelo fato de que as temperaturas de bloqueio da ferrita de Zn são mais baixas (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Temperaturas médias de bloqueios extraídas das curvas de suscetibilidade magnética em fase ( $\chi'$ ) e fora de fase ( $\chi''$ ) em função da temperatura e da frequência.

$T_B(\chi')$ (K)	$T_B(\chi'')$ (K)	f /campo AC (Hz)
(157 ± 5)	(117 ± 4)	100
(161 ± 5)	(123 ± 3)	1000
(165 ± 5)	(129 ± 4)	10000

Esta dependência dos picos de  $\chi'$  e  $\chi''$  com a frequência do campo AC, observamos tanto em sistemas magnéticos com estrutura TVS ( $T_f$ ) quanto em NPs, esta última durante a transição bloqueado-desbloqueado magneticamente das partículas (obtivemos a temperatura de bloqueio  $T_B$ , da curva mais definida  $\chi''$ ). No caso das NPs, a dependência dos picos de  $\chi'$  e  $\chi''$  com a frequência é muito mais forte, gerando deslocamentos em temperaturas da ordem de algumas dezenas de Kelvin, enquanto que na fase TVS este deslocamento dos picos é no máximo de 4–5 K [MULD81]. Com isto o pico em  $\chi''$  em temperatura de  $\approx 130$  K ( $f = 10$  kHz) associamos, principalmente, com a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) dos grãos da ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  e o caráter alargado

das curvas  $\chi'(T)$  e  $\chi''(T)$ , ao fato de termos uma larga distribuição de tamanhos de grãos, conjugada com efeitos da fase TVS. Nossa suposição está baseada no fato de que  $\chi_{AC}$  é a resposta de todos os momentos magnéticos da amostra  $ZnFe_2O_4$  nanoestruturada. Portanto, apesar da fase d- $ZnFe_2O_4$  (CG) possuir a maior fração do espectro Mössbauer, o sinal da fase n- $ZnFe_2O_4$  (G) contribui com uma resposta  $\chi_{AC}$  maior do que a fase CG, que tem um comportamento de um material TVS. Salientamos, então, que o valor de  $T_B$  de aproximadamente 130 K ( $f = 10\text{kHz}$ ) é similar ao obtido pela espectroscopia Mössbauer e o associamos ao bloqueio dos grãos de ferrita de Zn.

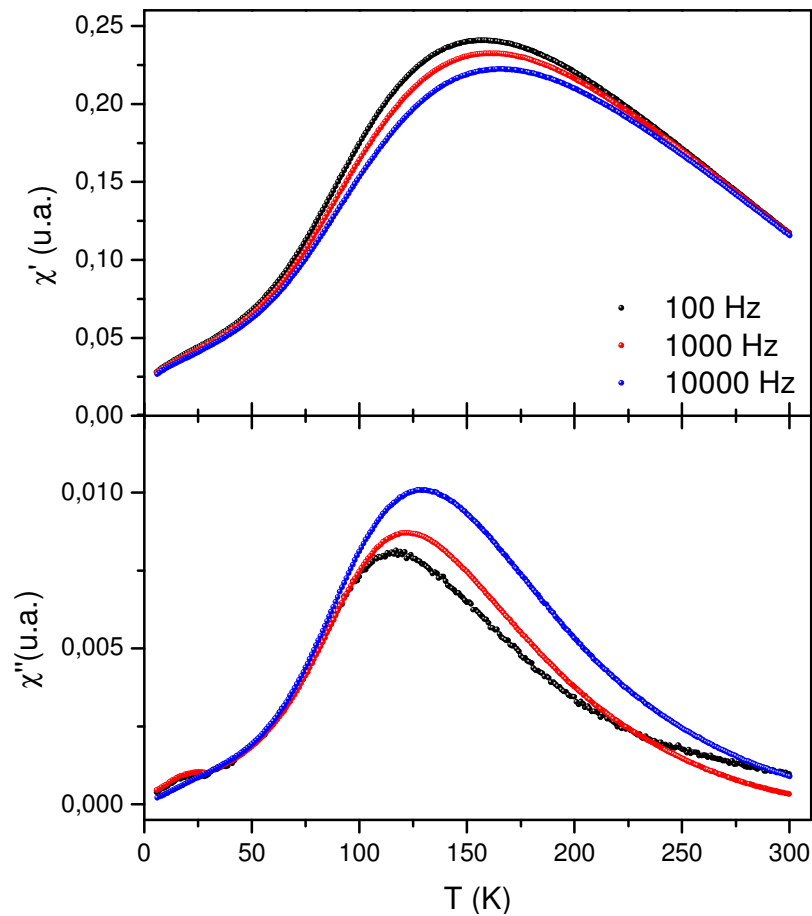


Figura 4.30 – Suscetibilidade AC em fase ( $\chi'_{AC}$ ) e fora de fase ( $\chi''_{AC}$ ) do pó nanoestruturado de  $ZnFe_2O_4$  moído por 88 h. As frequências do campo AC estão indicadas nesta figura.



O caráter nanoestruturado para a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  moída por 88 h é confirmado analisando o valor de magnetização máxima que é de  $32 \text{ Am}^2/\text{kg}$  (Figura 4.31) para nossa amostra contra o valor de  $115 \text{ Am}^2/\text{kg}$  para a ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  volumétrica sem grau de inversão. Observamos, ainda, campo  $H_C$  não nulo para temperatura de 34 K, corroborando com os resultados Mössbauer. Este valor de magnetização máxima concorda com valores reportados na literatura para nanoestruturas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  preparadas em moinho de bolas, ou seja, no intervalo de 4–5 K as magnetizações máximas encontradas até agora são: de  $21 \text{ Am}^2/\text{kg}$  para  $d = 36 \text{ nm}$  [BATT97],  $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$  para  $d = 50 \text{ nm}$  [BATT97] e  $58 \text{ Am}^2/\text{kg}$  para  $d = 9 \text{ nm}$  [SUND84].

Assumindo que os grãos são esféricos e o modelo *core-shell*, usamos a expressão de Muroi e cols. [MURO01] para estimarmos a fração magneticamente morta da superfície. Assim, o centro da esfera (G) tem ordem FI e sua superfície (CG), com a espessura  $t$ , tem uma estrutura magneticamente morta ( $M = 0$ ), advinda da quebra de simetria na superfície da partícula. Assumimos, ainda, que  $t$  é independente de  $D$ . Assim, a variação de  $M_s$  com  $D$  é dada por [MURO01]:

$$M_s = M_{sv} \frac{(D-2t)^3}{D^3} \quad (4.7)$$

Onde  $M_{sv}$  é a magnetização volumétrica da Ferrita de Zn ( $115 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

Usando a expressão (4.7), encontramos uma razão entre  $t$  e  $D$  de 30%. A diferença entre o valor acima determinado e o encontrado pela espectroscopia Mössbauer (~ 80 %) explicamos pelo fato de que as partículas não são esféricas quando preparadas por mecanossíntese e, portanto, a espessura  $t$  depende do tamanho  $D$  (cada G tem morfologia diferente, logo, distinta região de CG), que em nosso caso varia bastante,

conforme mostram os resultados de susceptibilidade magnética (distribuição de tamanho de partículas).

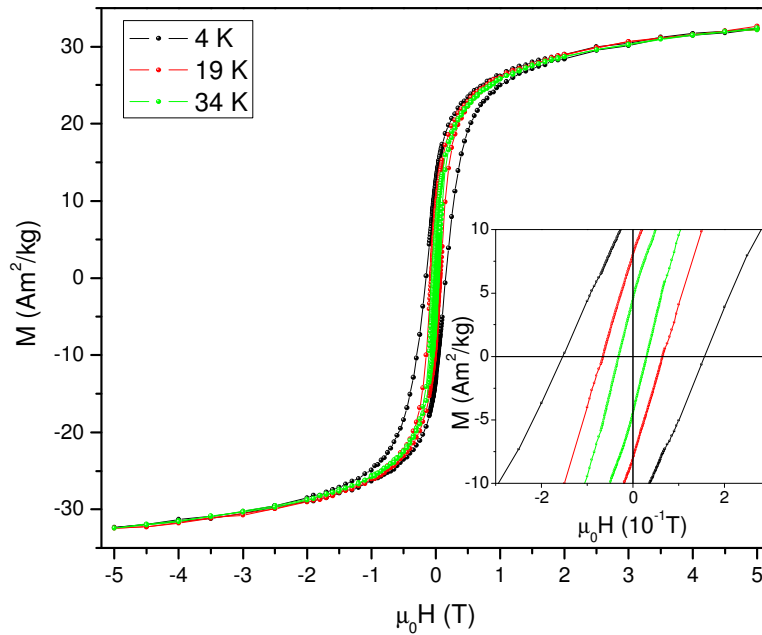


Figura 4.31 – Curvas  $M(H)$  obtidas no processo de ZFC em 4,2 K, 19 K e 34 K para o pó nanoestruturado  $ZnFe_2O_4$  moído por 88 h.

Testamos o modelo *core-shell* (G/CG), que assumimos para a ferrita  $ZnFe_2O_4$  moída por 88 h, com medidas de  $M(H)$  em processo de FC, que plotamos na Figura 4.32. Observamos as seguintes características a partir desta medida (i) não saturação da magnetização em campos de até 2 T; (ii) deslocamento do laço de histerese ao longo do eixo do campo para medida no modo de FC (Figura 4.32), quando comparada com a medida no processo ZFC (Figura 4.31); (iii) o laço de histerese no modo FC encontra-se aberto, indicando uma configuração de spins metaestável durante o congelamento [SALA06, KODA97]. Em resumo, as características (i; ii e iii) são similares àquelas encontradas na ferrita  $NiFe_2O_4$  moída por 350 h e que associamos à fase TVS da região de CG, principal responsável pelo aparecimento de uma assimetria horizontal na curva

de histerese. Em outras palavras, a existência a fase TVS faz com que a magnetização remanente no ramo superior da curva de histerese ( $M_{r+}$ ) seja maior do que no ramo inferior da curva ( $|M_{r+}| > |M_{r-}|$ ), resultando na assimetria no ciclo de histerese no eixo da magnetização. Estimamos o valor do parâmetro  $\Delta M_0/|M_{r+}|$  em 20% para a ferrita de Zn, menor do que para a ferrita de Ni, mas significativo. Portanto, o deslocamento vertical das curvas de  $M(H)$  se deve basicamente à fase TVS, enquanto o deslocamento horizontal é creditado, em grande parte, à anisotropia unidirecional produzida nas interfaces G-AF/CG-TVS quando resfriamos na presença de um campo magnético a amostra de ferrita de Zn moída por 88 h. O efeito de EB ainda não havia sido reportado, dentro no nosso conhecimento, para nanoferritas de  $ZnFe_2O_4$ .

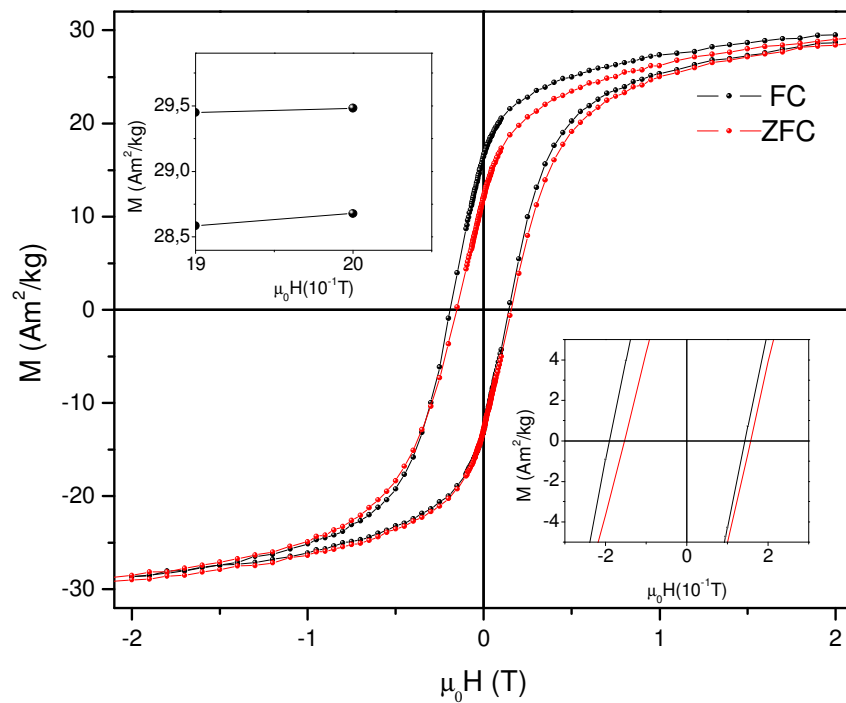


Figura 4.32 – Curvas  $M(H)$  obtidas em 4,2 K para o pó nanoestruturado de  $ZnFe_2O_4$  moído por 88 h em modo *field-cooling* (FC) com campo aplicado de 5 T e em modo *zero field-cooling* (ZFC). A figura inserida, no lado direito inferior, mostra os valores do campo coercivo, ressaltando o deslocamento ao longo do eixo do campo do laço. A curva ZFC plotamos novamente da Figura 4.31 para um novo intervalo de campo aplicado.

## 4.3 Ferrita de Co Preparada por Mecanossíntese

### 4.3.1 – Caracterização Estrutural

Apresentamos o padrão de DRX da amostra ( $\text{CoO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moída por 350 h na Figura 4.33. Os padrões de DRX simulados para as fases  $\text{CoO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (grupo espacial  $Fd3m$ ) também adicionamos nesta figura para efeito de comparação. Novamente há uma boa concordância entre as posições angulares dos picos de Bragg da estrutura espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  simulada com as posições angulares dos picos da amostra ( $\text{CoO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moída por 350 h. Como no caso da ferrita de Ni moída por 350 h, este padrão de DRX também possui picos de Bragg relacionados à fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (círculos cheios), indicando que mesmo para 350 h de moagem a reação de estado sólido entre as fases precursoras não ocorreu por completo. Não há evidência clara de picos de Bragg referente à fase  $\text{CoO}$  no DRX da amostra moída (tamanho reduzido de grão, conseqüentemente, baixa intensidade relativa desta fase). Calculamos o valor médio do tamanho de grão usando a fórmula de Scherrer [SCHE18, PATT39]. O valor que encontramos para o pico principal foi de  $(12 \pm 1)$  nm para a ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , valor maior do que o encontrado para as ferritas de Ni [de  $(3 \pm 1)$  nm] e ligeiramente maior do que o valor encontrado para a ferrita de Zn [ $(10 \pm 1)$  nm].

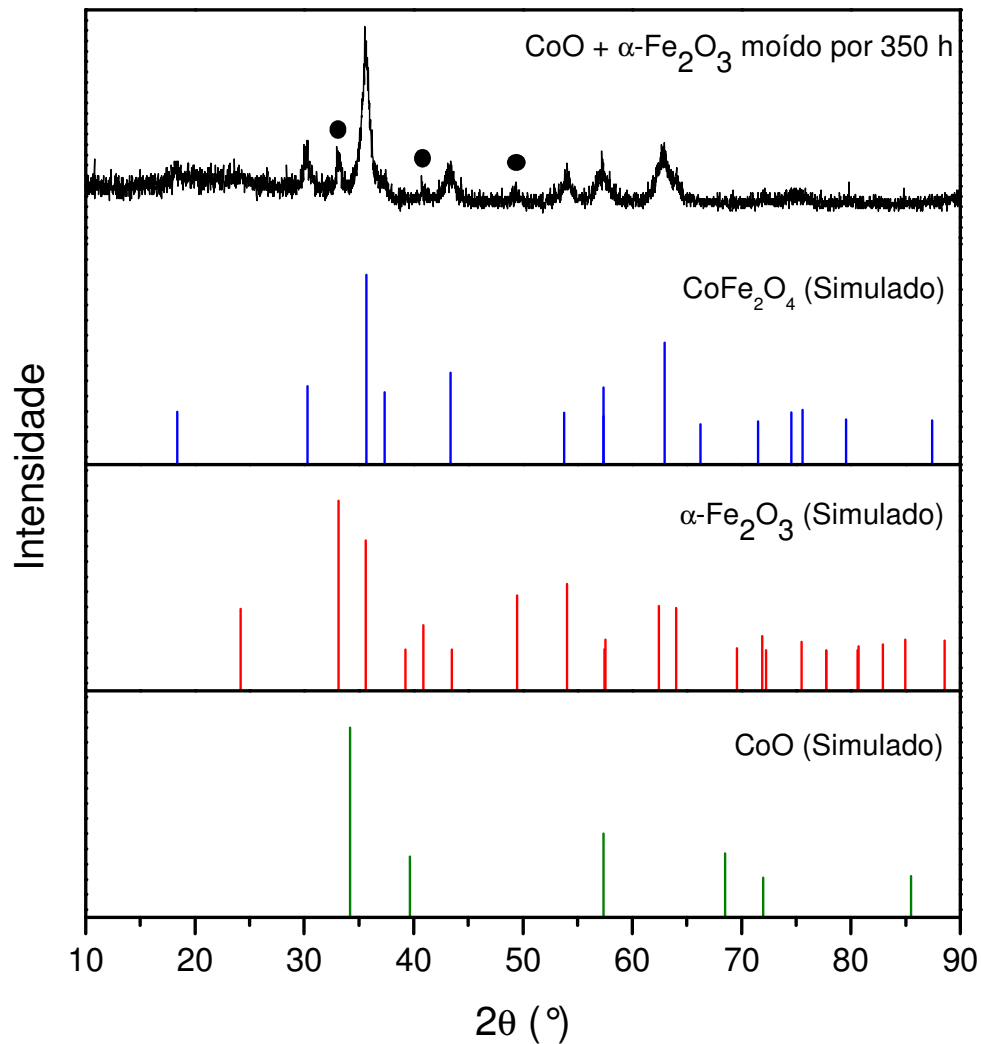


Figura 4.33 – Difratoograma de raios X, obtido com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , para a amostra ( $\text{CoO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moída por 350 h. Apresentamos também os padrões simulados para ferrita de Co ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e para os precursores  $\text{CoO}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Os círculos fechados representam a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 4.3.2 Espectroscopia Mössbauer

Apresentamos os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras ( $\text{CoO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) moídas por 100 h e 350 h nas Figuras 4.34 (a) e (b), respectivamente. Devemos ressaltar que estes espectros não possuem qualquer indício de fase

paramagnética, que poderíamos associar a efeito de superparamagnetismo de NPs. Todavia, devemos ressaltar que isto pode ser explicado tomando em conta dois efeitos principais: tamanho de grão da ordem de 12 nm e o alto valor da anisotropia magnética ( $K_1$ ) da ferrita de Co, que leva o produto  $K_1V$  (energia magnética) ser maior do que  $k_B T$  (energia térmica em  $T=300$  K). Ajustamos estes espectros com três componentes magnéticas: sendo dois sextetos alargados devido aos átomos de  $Fe^{+3}$  nos sítios A e B da fase ordenada da ferrita de Co ( $n-CoFe_2O_4$ ) e uma distribuição de  $B_{hf}$  atribuída a uma fase desordenada de CG ( $d-CoFe_2O_4$ ). Usamos a mesma metodologia que aplicamos para ajustar os espectros das ferritas de Ni e Zn. Na Tabela 4.7, apresentamos os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros da Figura 4.34.

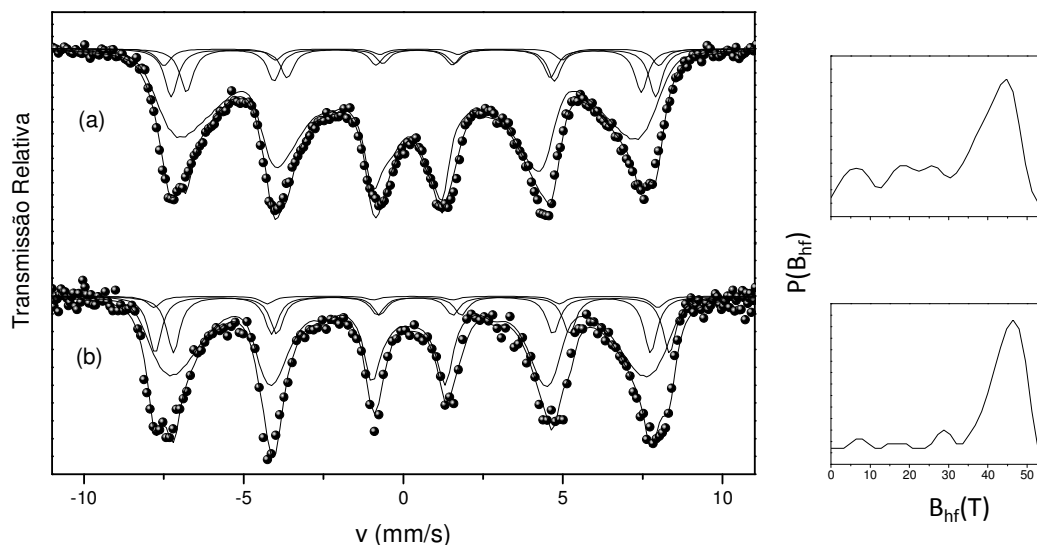


Figura 4.34 – Espectro Mössbauer em temperatura ambiente da amostra  $CoO + \alpha-Fe_2O_3$  moída por 100 h (a) e 350 h (b). Do lado direito, as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino.

Tabela 4.7 – Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros mostrados na Figura 4.34.  $\delta$  é o deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe em 300 K,  $B_{hf}$  é o campo magnético hiperfino,  $2\varepsilon$  é o desdobramento quadrupolar, e  $f$  é a fração de cada sub-espectro. Os números entre parênteses são os valores das incertezas.

Amostra	Sítio	$\delta$ (mms <sup>-1</sup> ) $\pm(0,02)$	$2\varepsilon$ (mms <sup>-1</sup> ) $\pm(0,02)$	$B_{hf}$ (T) $\pm(2)$	$f(\%)$ $\pm(1)$
CoO + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 h)	G(Fe <sub>A</sub> <sup>3+</sup> )	0,44	-0,21	47	9
	G(Fe <sub>B</sub> <sup>3+</sup> )	0,52	-0,15	44	8
	CG	0,35	—	—	80
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-0,23	48	3
CoO + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (350 h)	G(Fe <sub>A</sub> <sup>3+</sup> )	0,43	-0,09	46	15
	G(Fe <sub>B</sub> <sup>3+</sup> )	0,52	-0,20	50	15
	CG	0,35	—	—	67
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	-0,23	49	3

Contrariamente aos resultados que apresentamos para o sistema AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Ni e Zn) mecanicamente sintetizado, na ferrita CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> observamos uma redução da fração relativa a fase CG (d-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) com o aumento do tempo de moagem. Adicionalmente, comparando os dois tempos de moagem, observamos que os picos de absorção Mössbauer da amostra moída por mais tempo é mais estreito, efeito também observado na curva de probabilidade de  $B_{hf}$  [lado direito das Figuras 4.34(a-b)], sugerindo que o processo do tempo de moagem leva à cristalização de parte da região de CG do sistema (CoO +  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O), se considerarmos os intervalos de tempo entre 100 h e 350 h.

### 4.3.3 Caracterização Magnética da amostra (CoO + $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) moída em diferentes tempos.

Na Figura 4.35 apresentamos as curvas M(H) tomadas em 5 K em processo de resfriamento com campo (5 T) a partir de 300 K para os pós nanoestruturados (CoO+ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) moídos por 100 h e 350 h. Lembramos que a 300 K todos os sítios de Fe nas regiões G e CG, nestas amostras, estão magneticamente ordenados (dados Mössbauer), conseqüentemente, se houver os deslocamentos das curvas de M(H) eles serão pequenos pelo fato de não termos satisfeito as condições de obtenção do efeito de EB (a temperatura da amostra para a aplicação do campo tem que satisfazer a condição:  $T_{TVS}^{CG} < T < T_C^G$ ). Frisamos, primeiramente, que os campos H<sub>C</sub> destas amostras são superiores aos das ferritas nanocristalinas de Ni e Zn, um comportamento que concorda com o dos respectivos materiais volumétricos, ou seja, a ferrita de Co massiva é a que apresenta maior anisotropia magnética ( $20 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ) quando comparada com as ferritas de Ni ( $-0,62 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ) e Zn ( $-0,28 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ). Em segundo lugar, é interessante notarmos o aumento no valor do campo H<sub>C</sub>, a redução no valor da magnetização máxima (M<sub>S</sub>) e o decréscimo na assimetria vertical ( $\Delta M_0/|M_{r+}|$ ) das curvas M(H) com o aumento do tempo de moagem (t<sub>m</sub>). Quantitativamente, a amostra (CoO +  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) moída por 350 h tem um aumento de 34% no valor de H<sub>C</sub> ( $\mu_0 H_C = 1,12 \text{ T}$ ) em relação ao da amostra moída 100 h ( $\mu_0 H_C = 0,83 \text{ T}$ ) e uma redução de 18% na M<sub>S</sub> passando de 58 para 48 Am<sup>2</sup>/kg, respectivamente. Enquanto na amostra moída por 100 h, observamos H<sub>EB</sub> (deslocamento horizontal) de 31 mT e ( $\Delta M_0/|M_{r+}|$ ) ~ 1% e irreversibilidade na magnetização, não há evidências destes efeitos para a amostra (CoO +  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) moída por 350 h. Atribuímos estas observações às modificações nos tamanhos de grãos e às mudanças nas frações G e CG observadas pelas medidas de



Mössbauer, ambas causadas, principalmente, por um processo de cristalização da fração de CG para moagem de 350 h.

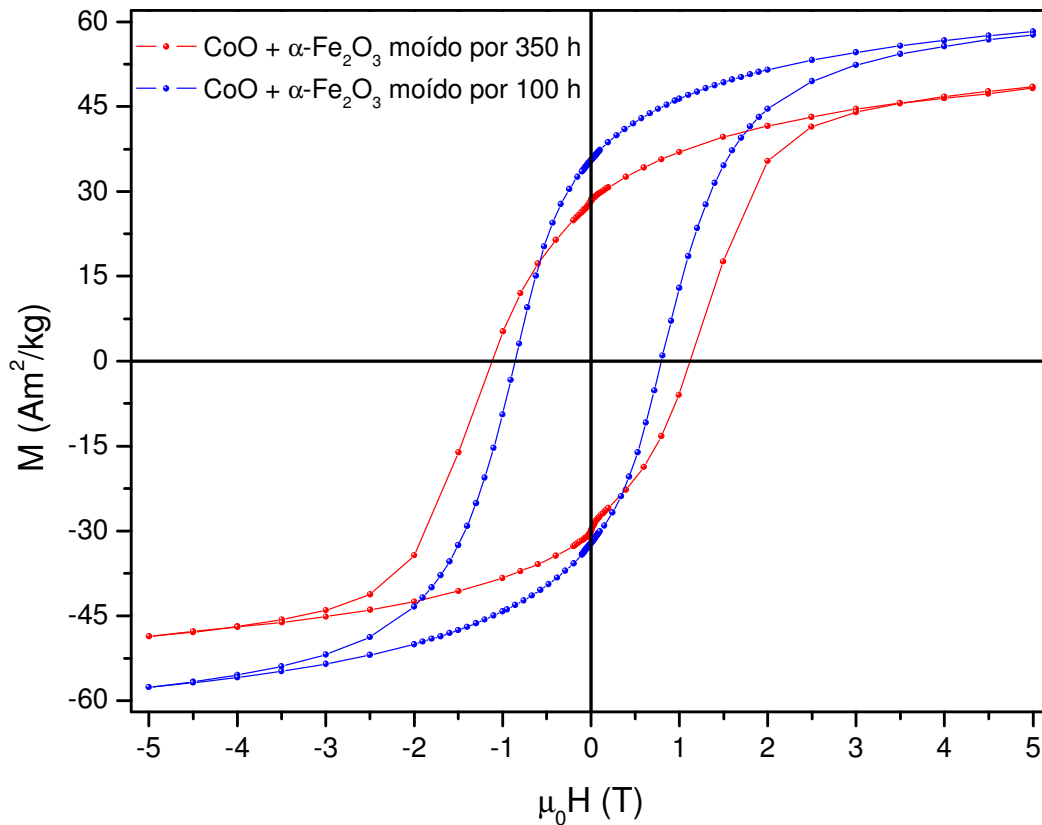


Figura 4.35 – Curvas de magnetização *versus* campo magnético das amostras  $\text{CoO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  moídas por 100 e 350 h. Obtidas no processo de FC com campo de resfriamento de 5 T e temperatura de medida de 5 K.

Dos resultados apresentados nas Seções 4.1 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), 4.2 ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e 4.3 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), demonstramos que as nanoestruturas da ferrita  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  mecanicamente sintetizada são formadas de uma grande fração de átomos em regiões de contornos de grãos, que tem forte desordem química e topológica, provocando estados magnéticos distintos daqueles observados na fração de átomos no interior dos grãos cristalinos com dimensões nanométricas. A coexistência destas duas fases magnéticas, com interfaces comuns em

certas condições experimentais, provoca deslocamentos das curvas de histereses magnéticas devido à anisotropia unidirecional nas interfaces G/CG induzida pelo campo magnético de resfriamento. Além disso, a fase magnética desordenada, com característica de um vidro de spins, tem momentos magnéticos não compensados e não acoplados fora da interface G/CG responsáveis pelo deslocamento vertical das curvas de  $M(H)$  tomadas em processo de resfriamento com campo.

Na seção seguinte apresentaremos os resultados de ferritas de Ni ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) preparadas pelo método Sol-Gel Protéico, objetivando comparar com as propriedades magnéticas deste material produzido por mecanossíntese.

## 4.4 Ferrita de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Preparada por Sol-Gel Protéico

### 4.4.1 Caracterização estrutural e hiperfinas das ferritas de Ni preparadas por Sol-Gel Protéico

Na Figura 4.36, temos os DRX obtidos à temperatura ambiente (radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ) para as amostras preparadas pelo método Sol-Gel protéico (SGP). O DRX da amostra SG-seca é típico de um material amorfo, já que não possui ordem cristalina de longo alcance. Notamos, entretanto um pico no DRX desta amostra na posição do plano (400), que atribuímos ao sinal do porta-amostra, uma vez que este pico de Bragg é encontrado no DRX do porta-amostra (a quantidade de amostra que dispúnhamos era pequena). Por outro lado, os DRX das amostras tratadas termicamente apresentam picos que, por sua vez, se estreitam e aumentam suas intensidades com o aumento da temperatura de tratamento. Este processo é uma confirmação da estabilização da fase espinélio para altas temperaturas de tratamento ( $T_t > 1023 \text{ K}$ ).

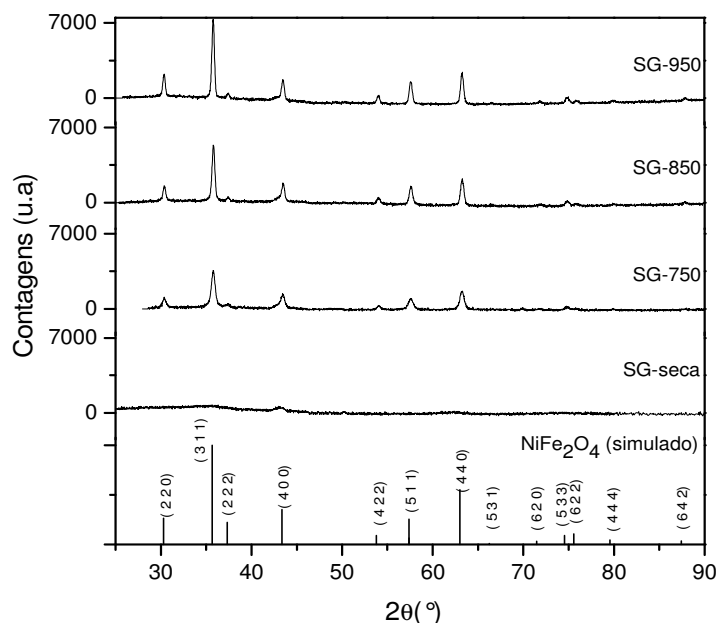


Figura 4.36 – Difratomogramas de raios X das amostras preparadas pelo método Sol-Gel protéico. SG-seca é a amostra recém preparada e SG- $T_t$  corresponde à amostra tratada termicamente em temperaturas de

750 °C (1023 K), 850 °C (1123 K) e 950 °C (1223 K). Inserimos, também, para comparação o difratograma simulado para a fase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Estruturalmente, as amostras SG- $T_t$  têm fase tipo espinélio. Estimamos o tamanho do cristalito para as amostras SG- $T_t$ , usando a fórmula de Scherrer [SCHE18, PATT39], como sendo:  $(19 \pm 2)$ ,  $(25 \pm 2)$  e  $(26 \pm 2)$  nm, respectivamente, para as amostras SG-750, SG-850 e SG-950.

Como as propriedades magnéticas das ferritas dependem das ocupações dos sítios A e B, realizamos medidas Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ . Obtivemos os espectros Mössbauer da amostra SG-seca e das amostras SG- $T_t$  ( $T_t = 750, 850$  e  $950$  °C) à temperatura ambiente, conforme mostramos nas Figuras 4.37 e 4.38, respectivamente.

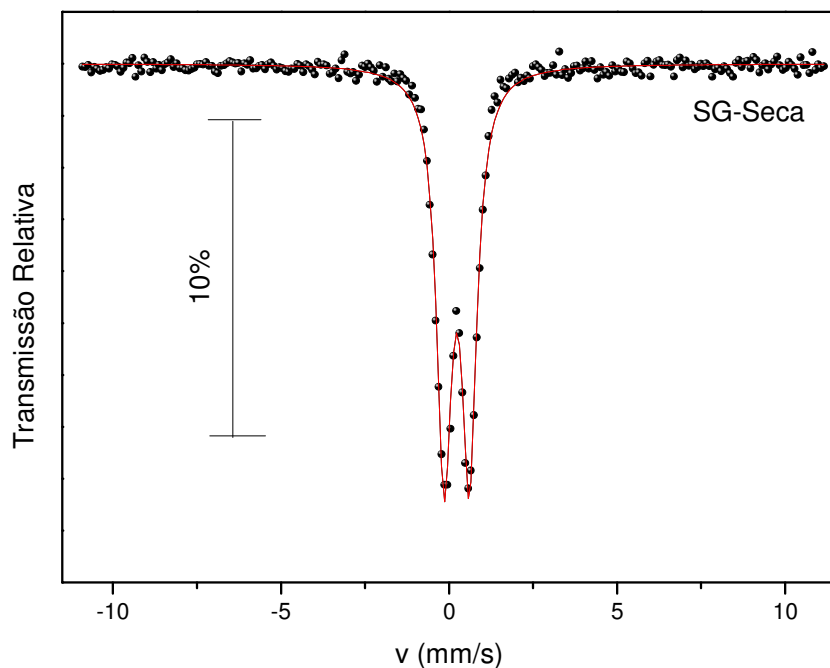


Figura 4.37 – Espectro Mössbauer da amostra SG seca obtido à temperatura ambiente.

O espectro Mössbauer da amostra SG-seca (Figura 4.37) é típico de um material paramagnético com átomos de Fe em uma simetria não cúbica e que associamos ao sal precursor  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [WIGN66]. Por outro lado, as amostras SG- $T_t$  possuem

ordenamento magnético à temperatura ambiente e os espectros foram ajustados com dois sítios cristalinos com parâmetros hiperfinos associados ao sítio tetraédrico (A) e octaédrico (B) característicos das ferritas. Não vemos nos espectros das amostras SG- $T_t$  nenhuma evidência do sal precursor (sub-espectro dubleto). Assim como no caso das medidas de difração de raios X, observamos também um estreitamento da linha de absorção dos espectros à medida que a  $T_t$  aumenta, indicando melhoria na cristalinidade das amostras em altas temperaturas. Em geral, ajustamos os espectros com dubleto (amostra SG-seca) e com dois sextetos para tomar em conta os sítios A e B da fase espinélio da ferrita e apresentamos os resultados na Tabela 4.8.

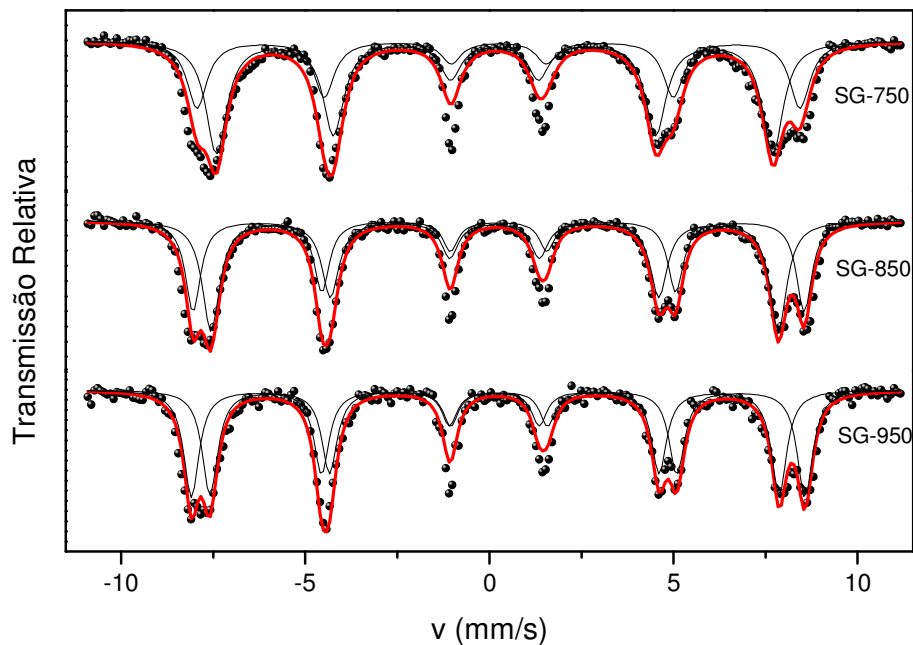


Figura 4.38 - Espectros Mössbauer para as amostras SG- $T_t$  ( $T_t = 750, 850$  e  $950$  °C). Apresentamos, também, os sub-espectros referentes aos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) da ferrita.

Observamos que as frações dos dois sextetos mudam com o aumento de  $T_t$  (Tabela 4.8). Assim, faremos uma análise das ocupações tomando em conta o fato de que as ferritas possuem fórmula química  $(A_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[A_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4^{2-}$ , onde os símbolos entre parênteses e colchetes representam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

O parâmetro de inversão  $x$  varia entre zero (espinélio normal) e 1 (espinélio inverso) e podemos calculá-lo através da relação dada por [SAWA69]:

$$\frac{A_{tet}}{A_{oct}} = \frac{f_{tet}}{f_{oct}} \left( \frac{x}{2-x} \right)$$

Onde,  $\frac{A_{tet}}{A_{oct}}$  são as áreas relativas obtidas dos espectros e  $\frac{f_{tet}}{f_{oct}}$  é a razão do fator de Debye-Waller dos sítios tetraédricos e octaédricos que é de 0,94 para as ferritas de Ni [SAWA69]. Particularmente, para uma estrutura espinélio inverso, onde as áreas dos sítios tetraédricos e octaédricos são de 50% cada, o parâmetro de inversão  $x$  vale 0,97. Para nossas amostras, temos que o parâmetro de inversão obtido através da relação  $\frac{A_{tet}}{A_{oct}} = \frac{f_{tet}}{f_{oct}} \left( \frac{x}{2-x} \right)$ , para as amostras SG-750, SG-850 e SG-950 são  $x = 1,23$ ;  $x = 1,11$  e  $x = 0,97$ , respectivamente. Isso significa que as amostras SG-750 e SG-850 possuem um excesso de Fe no sítio tetraédrico. Mas, com o aumento da temperatura de tratamento térmico para  $T_t = 1223$  K favorecemos a formação da estrutura espinélio inversa, onde a ocupação dos átomos de Fe é igualmente distribuída entre os dois sítios (Tabela 4.8).

Objetivando compreender a formação da ferrita nas amostras preparadas por Sol-Gel protéico, realizamos medidas utilizando radiação Síncrotron (DRX-S) *in situ* durante o aquecimento da amostra SG-seca, usando um fluxo de  $N_2$ , em câmara de alta temperatura na linha de difração de raios X de policristais (XPD), no LNLS/Campinas. Utilizando o fluxo de  $N_2$  com o intuito de segregar um possível excesso de Fe ou Ni na composição dos precursores. Na Figura 4.39, temos os DRX-S obtidos no intervalo de temperatura de 323 K até 1223 K.

Tabela 4.8 – Parâmetros hiperfinos dos ajustes das amostras SG-Seca, SG-750, SG-850 e SG-950.  $\delta$  é o deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe em 300 K,  $B_{hf}$  é o campo magnético hiperfinos,  $2\epsilon$  é o desdobramento quadrupolar e  $f$  é a fração de cada sub-espectro.

Amostra	$\delta/\alpha$ -Fe (mm/s)	$2\epsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	$f$ (%)
Seca	0,23	0,75		0,54	100
SG 750 (sítio A)	0,25	-0,001	46,8	0,68	63
SG 750 (sítio B)	0,36	-0,009	50,7	0,66	37
SG 850 (sítio A)	0,25	-0,000	47,7	0,56	57
SG 850 (sítio B)	0,36	-0,004	51,4	0,50	43
SG 950 (sítio A)	0,25	0,006	47,9	0,5	50
SG 950 (sítio B)	0,36	-0,02	51,4	0,5	50

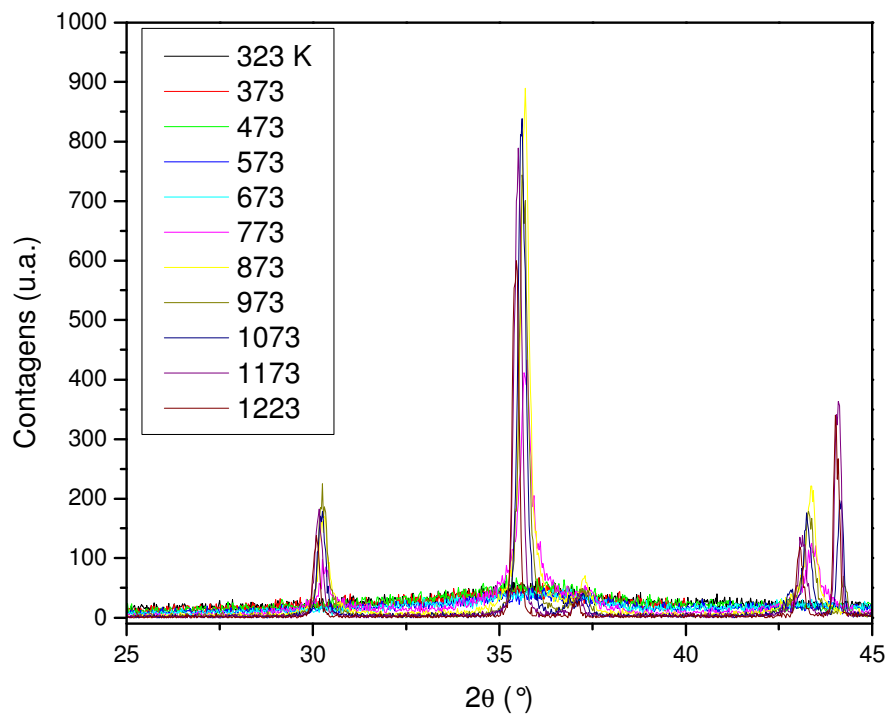


Figura 4.39 – Difratomogramas de raios X obtidos *in situ* em função da temperatura a partir da amostra SG-seca no LNLS/Campinas - linha de difração de raios X em policristais (XPD) -  $\lambda = 1,55097 \text{ \AA}$ .

Analisando os DRX-S tomados em diferentes temperaturas, vemos que a temperatura de transformação ( $T_f$ ) para a fase espinélio surge em 773 K, onde começamos a notar os seus planos característicos (200) e (311), temos melhores visualizações nas Figuras 4.40 e 4.41, respectivamente. Ressaltamos que em posição angular próxima ao do pico de Bragg (400) da estrutura espinélio surgiu um novo pico em 1073 K (Figura 4.42). Associamos este pico de Bragg ao plano (200) do Ni, que segregou durante o aquecimento em altas temperaturas. O DRX-S da amostra após o aquecimento e subsequente resfriamento, ilustramos na Figura 4.43. Identificamos três fases no total, duas referentes às fases espinélios da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e da ferrita de Ni ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e a terceira referente ao Ni metálico. Estimamos o tamanho de grão da fase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  como sendo  $(68 \pm 1)$  nm, valor maior do que o encontrado para a ferrita de Ni mecanicamente sintetizada e tratada termicamente a 1223 K (58 nm).

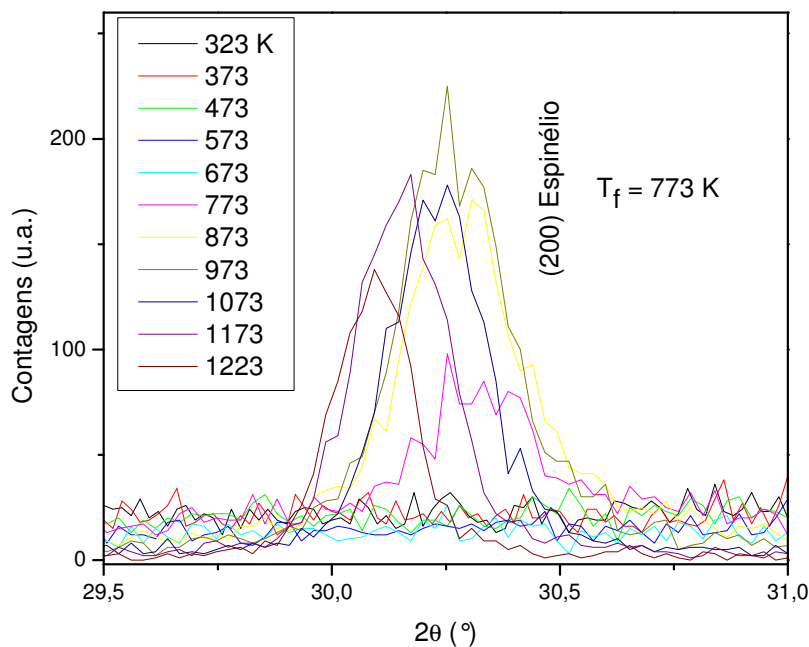


Figura 4.40 – Região do primeiro pico de Bragg (200) do Difratoograma de raios X *in situ* obtidos em função da temperatura a partir da amostra SG-seca no LNLS/Campinas -  $\lambda = 1,55097 \text{ \AA}$ .



Na Figura 4.44 apresentamos o pico principal (311) das fases espinélio da amostra SG-seca após tratamento até 1223 K. Ajustamos este pico feito com duas Lorentzianas, para tomar em conta as fases espinélios  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Similarmente ajustamos o espectro Mössbauer tomado a 300 K desta amostra (Figura 4.46) com quatro sextetos magnéticos, sendo dois deles com parâmetros hiperfinos associados aos sítios tetraédrico e octaédrico da ferrita de Ni ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e os outros dois associados aos mesmos sítios na fase magnetita (Tabela 4.9).

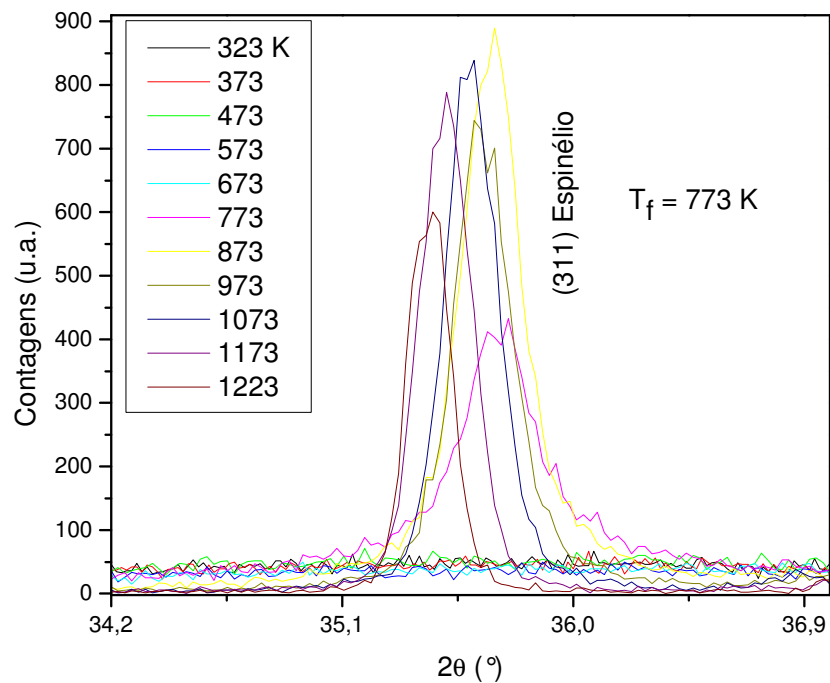


Figura 4.41 – Região do segundo pico de Bragg (311) do difratograma de raios X *in situ* obtidos em função da temperatura a partir da amostra SG-seca no LNLS/Campinas -  $\lambda = 1,55097 \text{ \AA}$ .

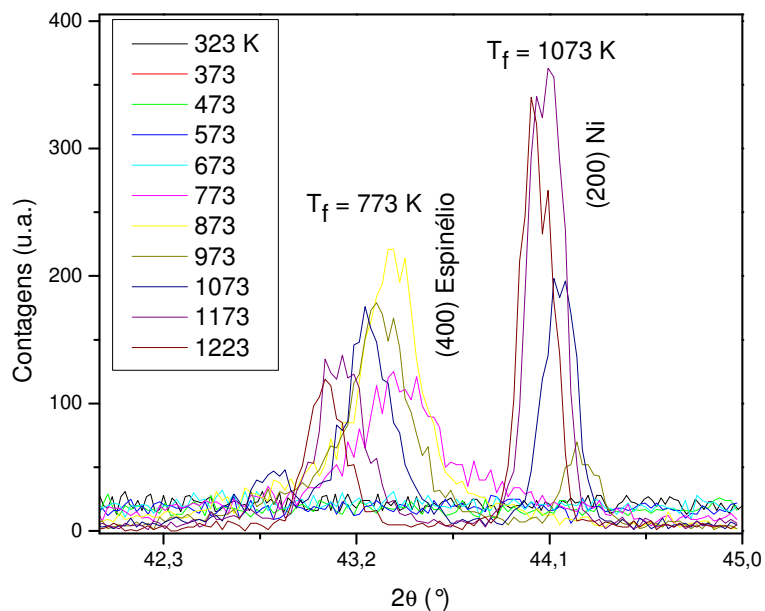


Figura 4.42 – Região do terceiro (400) e quarto picos (200) de Bragg do difratograma de raios X *in situ* obtidos em função da temperatura a partir da amostra SG-seca no LNLS/Campinas -  $\lambda = 1,55097 \text{ \AA}$ .

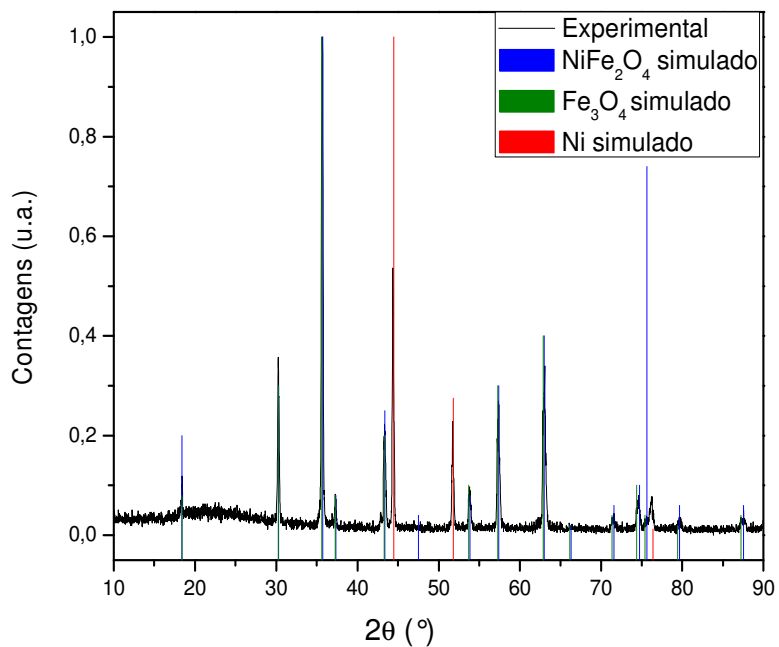


Figura 4.43 – Difratograma de raios X da amostra SG seca após o aquecimento até 1223 K. As fases identificadas estão apresentadas na figura -  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

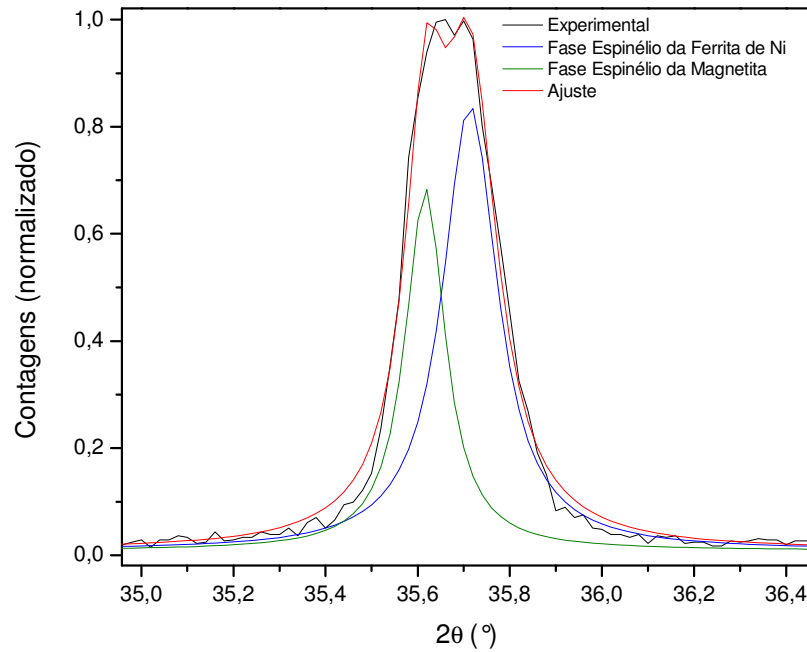


Figura 4.44 – Pico principal (311) da fase espinélio da amostra SG tratada termicamente *in situ* a 1223 K e resfriada a 300 K para obtenção do DRX. Analisamos este pico com duas lorentzianas e as associamos as fases  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (azul) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (verde).

Tabela 4.9 - Parâmetros Hiperfinos do ajuste da Figura 4.45 onde:  $\delta/\alpha\text{-Fe}$  é o deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $2\varepsilon$  é o desdobramento quadrupolar,  $\Gamma$  é a largura de linha e  $f$  a área de cada sub-espectro.

Componente	$\delta/\alpha\text{-Fe}$ (mm/s)	$2\varepsilon$ (mm/s)	$B_{\text{hf}}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	$f$ (%)
Ferrita Ni (Sítio A)	0,3	0,002	48,5	0,5	72
Ferrita Ni (Sítio B)	0,5	-0,002	45,5	0,5	
Magnetita (Sítio A)	0,26	-0,002	49,0	0,5	28
Magnetita (Sítio B)	0,61	0,002	46,0	0,5	

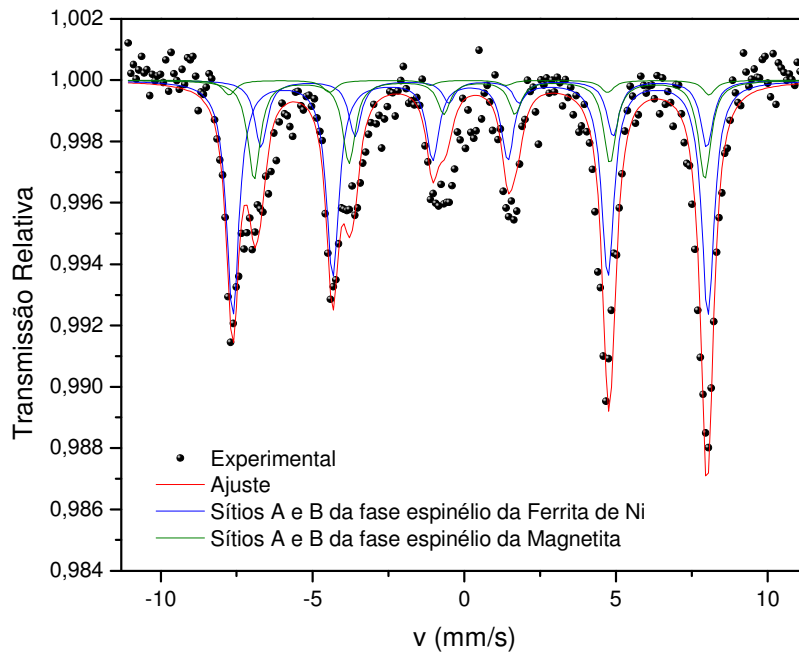


Figura 4.45 – Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente da amostra SG seca após o aquecimento até 1223 K.

#### 4.4.2 Caracterização magnética da ferrita de Ni preparada por sol-gel protéico.

Na Figura 4.46, apresentamos a curva  $M(H)$  obtida à temperatura ambiente, com campos variando de -5 T a +5 T para a amostra SG-seca.

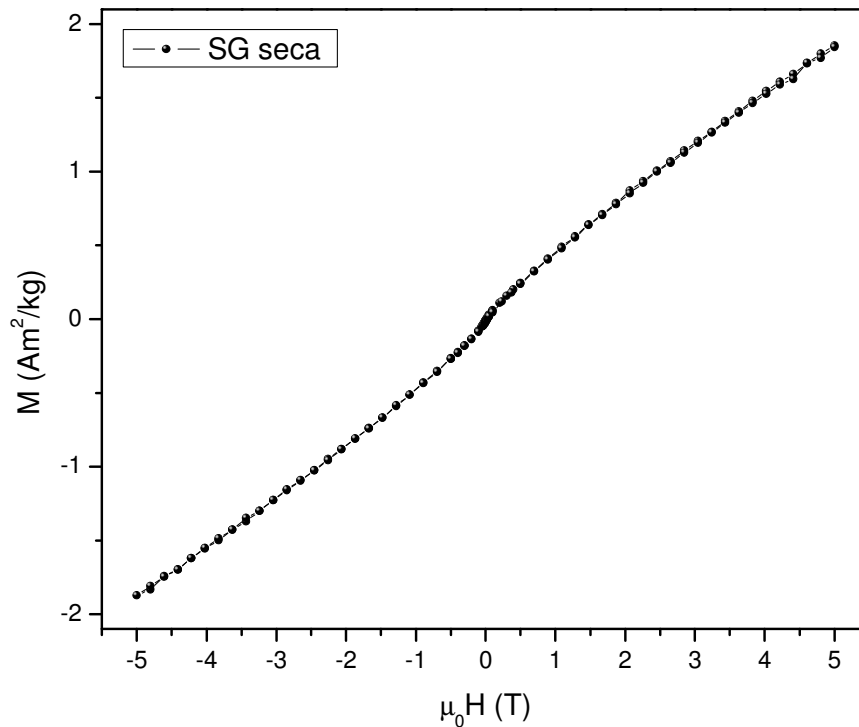


Figura 4.46 – Curva  $M(H)$  obtida à temperatura ambiente em regime de ZFC para a amostra SG-seca.

Esta curva é tipicamente de um material no estado paramagnético e está em acordo com o respectivo dado obtido por espectroscopia Mössbauer (dubleto). Apresentamos na Figura 4.47 as curvas de  $M(H)$  obtidas a 300 K para as amostras SG- $T_i$ . Vemos que estas curvas de magnetização não atingem a saturação em  $\mu_0H = 5$  T, mas os valores de  $M(\mu_0H = 5$  T,  $T = 300$  K) são  $(26,8 \pm 0,1)$  Am<sup>2</sup>/kg,  $(29,7 \pm 0,1)$  Am<sup>2</sup>/kg e  $(30,7 \pm 0,1)$  Am<sup>2</sup>/kg para as amostras SG 750, SG 850 e SG 950, respectivamente. Notamos, portanto, que existe um crescente aumento do valor da magnetização em 5 T à medida que  $T_i$  aumenta. Estes valores são, ainda, inferiores ao valor reportado na literatura para a ferrita NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> volumétrica ( $56$  Am<sup>2</sup>/kg) [CULL72b]. Portanto, atribuímos os efeitos

de não saturação da magnetização e a redução de seu valor comparado com o valor padrão da ferrita, ao tamanho nanométrico destas partículas (grãos), já que o espectro Mössbauer da amostra SG-950 é de uma ferrita inversa. Em outras palavras, estes efeitos não podem ser somente atribuídos às diferentes frações dos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) para os átomos de Fe, mas principalmente ao caráter nanoscópico do material que, por sua vez, apresenta uma fração de spins na superfície (CG) com ordenamento magnético distinto do caroço de grão (G), como discutimos para as ferritas preparada por mecanossíntese.

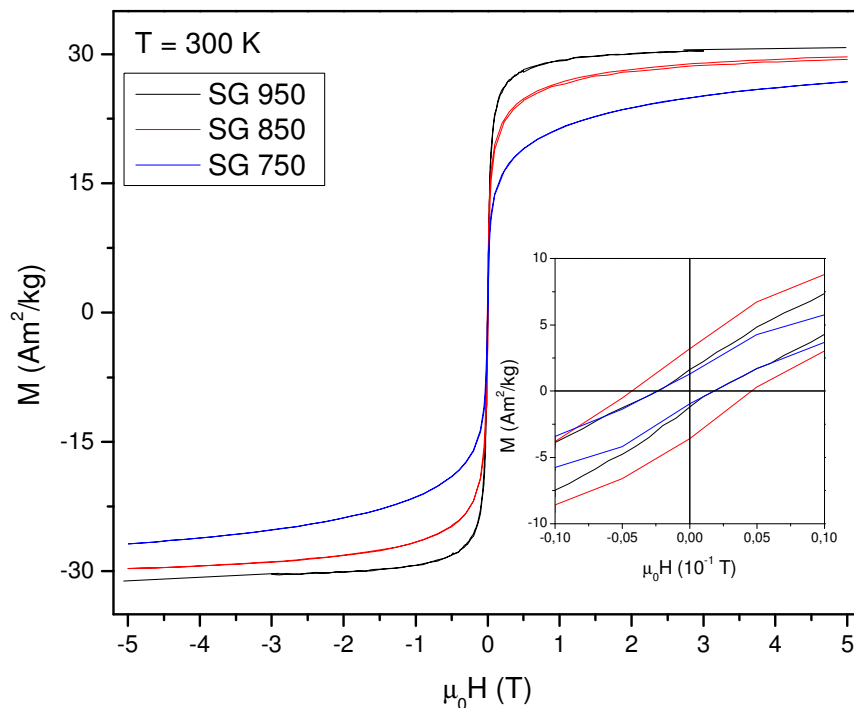


Figura 4.47 – Curvas  $M(H)$  obtidas à temperatura ambiente para as amostras SG- $T_t$  ( $T_t = 750, 850$  e  $950$ ).

Objetivando estudar a interação entre o G-FI/CG-TVS das amostras SG- $T_t$ , realizamos medidas de  $M(H)$  usando o processo de resfriamento com campo magnético aplicado (FC – *Field Cooling*). Plotamos as curvas  $M(H)$  obtidas em regime de FC (5 T) de 300 K até a temperatura de 10 K para as amostras SG-750 e SG-850 (Figura 4.48) e para a amostra SG-750 nos modos FC e ZFC (Figura 4.49). Estas curvas não apresentam

deslocamento vertical ou horizontal, como podemos notar com a ampliação da parte central da curva, mostrada no canto inferior direito da Figura 4.48.

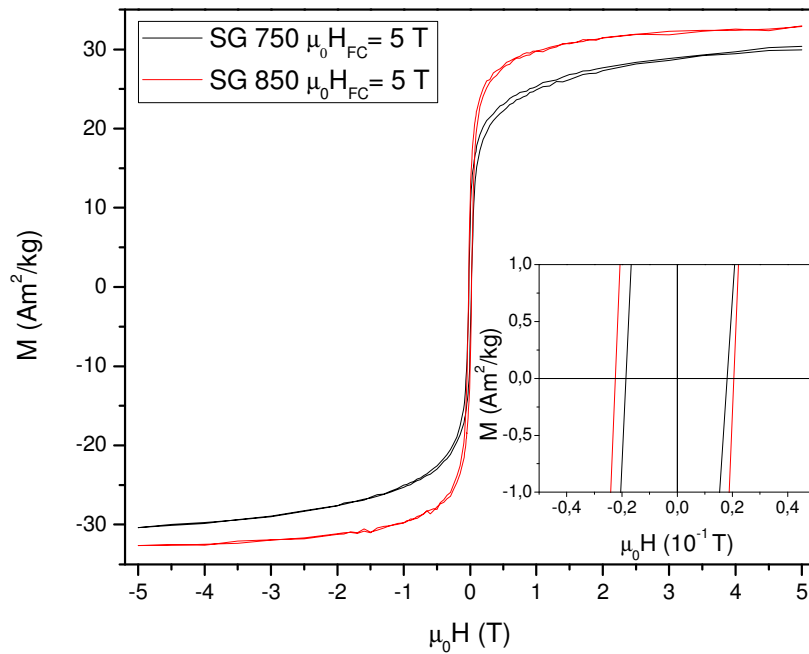


Figura 4.48 – Curvas  $M(H)$  obtidas a 10 K em regime de FC, onde realizamos o resfriamento com campo de 5 T a partir de 300 K para as amostras SG- $T_t$  ( $T_t = 750$  e  $850$  ).

Todavia, notamos um aumento nas histereses à medida que  $T_t$  cresce. Além disso, temos que salientar que as curvas de  $M(H)$  não estão saturadas, mesmo assim, não observamos um deslocamento devido ao efeito de *minor loops*, como reportado na literatura [GESH2008a, GESH2008b]. A explicação para a aparente ausência de um valor não nulo para o campo de  $H_{EB}$ , atribuímos ao fato de que  $H_{EB} \propto t_{FI}^{-1}$ , onde  $t_{FI}$  é a espessura da camada ferrimagnética (diâmetro do grão, em nosso caso) [NOGU99]. Consequentemente, o efeito de EB é mascarado devido à grande contribuição FI das partículas com grãos da ordem de 20–30 nm (amostras SG- $T_t$ ), mas não no caso das amostras mecanicamente sintetizadas, onde os grãos tem dimensão média de 3 nm e a região de contorno de grão tem uma grande fração.

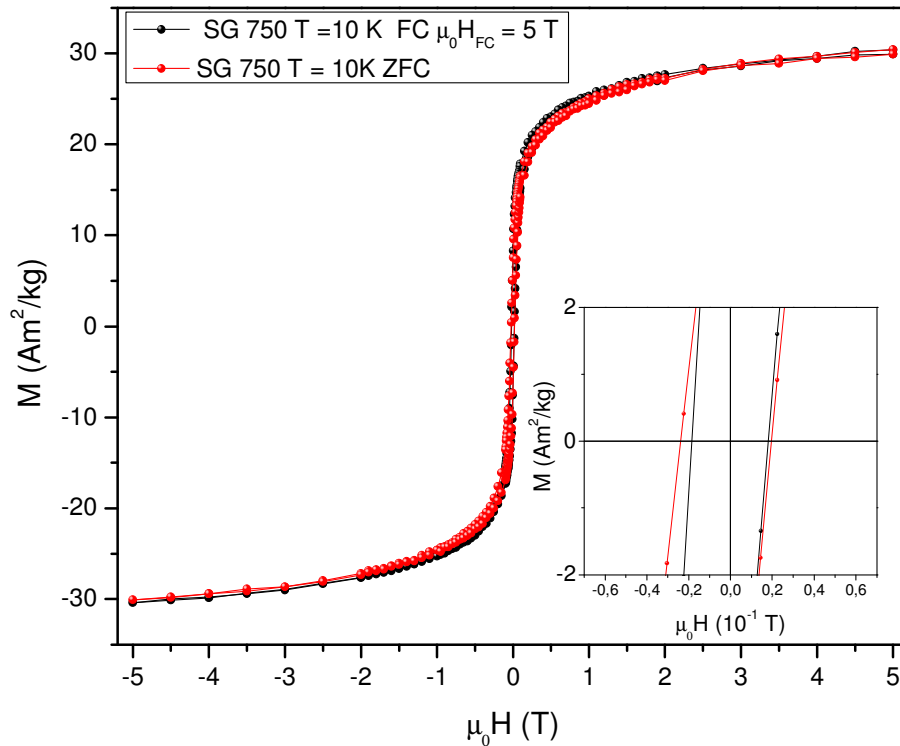


Figura 4.49 – Curvas  $M(H)$  obtidas em 10 K para a amostra SG 750. A curva preta, representa os dados tomados quando resfriamos a amostra na presença de um campo magnético de 5 T a partir de 300 K; A curva vermelha foi obtida em regime ZFC.

Em resumo, como a magnetização não atinge saturação e seu valor em campo de 5 T é muito menor do que o valor de  $56 \text{ Am}^2/\text{kg}$  encontrado para a ferrita de Ni volumétrica, usaremos o modelo *core/Shell*, assumindo partículas esféricas, onde o centro da esfera tem ordem FI e sua superfície, com a espessura  $t$ , tem uma estrutura magneticamente morta ( $M = 0$ ), advinda da quebra de simetria na superfície da partícula. Neste modelo assumimos, ainda, que  $t$  é independente de  $D$ . Assim, a variação de  $M_s$  com  $D$  é dada por [MURO01]:

$$M_s = M_{sV} \frac{(D-2t)^3}{D^3} \quad (4.7)$$



Onde  $M_{SV}$  é a magnetização volumétrica da Ferrita de Ni ( $56 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ). Tomamos os valores padrão de ferrita de Ni no volume e os de magnetização em 5 T para as amostras SG- $T_t$  ( $T_t = 750, 850$  e  $950$ ) e usando o modelo acima linearizado, montamos um gráfico de  $M_S^{1/3}$  versus  $1/D$  (Figura 4.50). Ajustamos os pontos com uma reta e obtivemos que a espessura magneticamente morta de nossas partículas ( $t$ ) é em média da ordem de 2 nm, representando aproximadamente 8% do volume total das amostras.

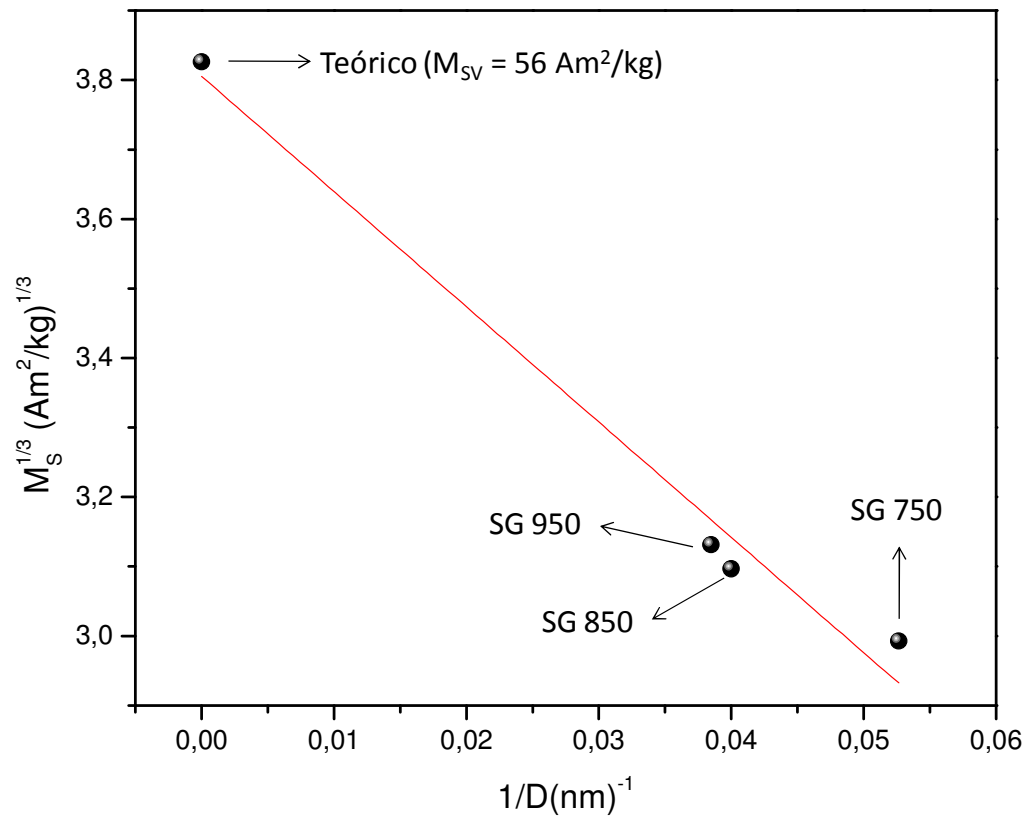


Figura 4.50 – Comportamento de  $M_S^{1/3}$  versus  $1/D$  das amostras SG- $T_t$  ( $T_t = 750, 850$  e  $950$ ). A curva vermelha é resultado de um ajuste linear.

## CAPÍTULO 5

---

### CONCLUSÕES

Neste trabalho, preparamos pós nanoestruturados  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Co$  e  $Zn$ ) com estrutura cristalina do tipo espinélio por meio da técnica de mecanossíntese e NPs de  $NiFe_2O_4$  pela técnica de sol-gel protéico. Particularmente, para os pós mecanicamente sintetizados observamos, via Espectroscopia Mössbauer, uma grande fração de átomos de  $Fe^{3+}$  nas regiões de contorno de grãos, que denominamos d- $AFe_2O_4$  [ $A = Ni$  (62%);  $A = Co$  (72%) e  $A = Zn$  (80%)]. Nesta denominação, a letra d corresponde à região de superfície com desordem química e topológica proveniente da quebra de simetria. Por outro lado, estimamos tamanhos de grãos médios no intervalo 3–12 nm e associamos à fase n- $AFe_2O_4$ , com propriedades magnéticas volumétricas. Para a ferrita  $NiFe_2O_4$  preparada por sol-gel protéico não distinguimos as contribuições de grão (G) e do contorno de grão (CG), mas fomos capazes de estudar a formação da fase espinélio à medida que a temperatura de tratamento térmico aumentava. Determinamos uma fração morta magneticamente de spins na superfície dos grãos (fase n- $NiFe_2O_4$ ) correspondendo a espessura de aproximadamente 2 nm de partículas com diâmetro entre 19–26 nm. A ausência da anisotropia unidirecional nesta ferrita, explicamos em função da relação entre  $H_{EB} \propto t_{FI}^{-1}$ , sendo  $t_{FI}$  a espessura da camada ferrimagnética do grão, ou seja, pela redução da fração relativa entre os spins FI e TVS da região de contorno de grão.

Retornando às nanoestruturas  $AFe_2O_4$  preparadas por mecanossíntese, constatamos que as fases n- $AFe_2O_4$  possuem temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) em 140 K para  $A = Zn$ ; em 200 K para  $A = Ni$  e superiores a 300 K para  $A = Co$ . As respectivas fases d- $AFe_2O_4$  ( $A = Zn$  e  $Ni$ ) aparentam ter temperaturas de ordens magnéticas similares e/ou superiores

ao da fase  $n\text{-AFe}_2\text{O}_4$ . Sob a presença de um campo magnético aplicado e para temperaturas abaixo de 50 K, as interfaces  $n\text{-AFe}_2\text{O}_4/d\text{-AFe}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Zn; Ni e Co}$ ) se acoplam magneticamente, dando origem a um deslocamento horizontal na curva de histerese associado ao efeito de *Exchange Bias*. A magnetização máxima das curvas  $M(H)$  não satura e há ocorrência de irreversibilidade da magnetização em medidas tomadas em regime de *field cooling* para as amostras sintetizadas mecanicamente. Especificamente para  $A = \text{Ni}$ , a magnetização de ambas as fases não atingem a saturação mesmo para campos aplicados de 12 T, conforme mostramos com medidas Mössbauer com campo aplicado.

Demonstramos, também, para o sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que a configuração de spins da fase tipo vidro de spin é modificada pelos consecutivos ciclos de campo, conseqüentemente muda também a interação magnética nas interfaces  $n\text{-NiFe}_2\text{O}_4/d\text{-NiFe}_2\text{O}_4$  em processos cíclicos de obtenção de laços de histerese. Então, estudamos o efeito por repetição (*training effect*) nas nanoestruturas  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , que seguiu o comportamento previsto pela Equação de Landau-Khalatnikov discretizada, onde o efeito de *Exchange Bias* depende unicamente da interação na interface do sistema  $n\text{-NiFe}_2\text{O}_4/d\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ . Ressaltamos, portanto, que não necessitamos introduzir o efeito de *minor loop* para descrevermos o comportamento de  $H_{EB}$  com o número de laços consecutivos observados para o sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Ainda para o sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , mas agora preparado pelo método sol-gel protéico, mostramos que as curvas de magnetização não apresentam saturação e nem deslocamentos horizontais (efeito de *exchange bias*) e verticais (assimetria), comportamentos esperados quando o efeito de *minor loop* encontra-se presente. Conseqüentemente, podemos concluir que o deslocamento horizontal é basicamente devido ao efeito de *Exchange Bias* nestes sistemas, mas fortemente dependente da estrutura de spins da região de contorno de grão. Então, a presença do efeito de

*Exchange Bias* nas nanoestruturas  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni; Zn$  e  $Co$ ) atribuímos à existência de duas fases magnéticas interagindo durante o processo de resfriamento com campo magnético. Assumimos que nossas amostras são constituídas por um núcleo (grão) no estado ferrimagnético, como esperado para ferritas no estado volumétrico e por uma região de interface ( $n-AFe_2O_4/d-AFe_2O_4$ ), onde a interação de *Exchange Bias* é ativada com o processo de resfriamento com o campo magnético. Além disso, pelo fato da região  $d-AFe_2O_4$  comportar-se como uma fase com estrutura TVS, alguns spins fora de interfaces  $n-AFe_2O_4/d-AFe_2O_4$  comportam-se distintamente durante os processos de resfriamento com campo e a varredura do campo (laço), produzindo tanto o efeito do laço aberto (irreversibilidade), que só é fortemente mensurável para o caso onde a fração  $d-AFe_2O_4$  é significativa, como também a assimetria vertical nas curvas de magnetização. Finalmente, temos que frisar que os deslocamentos horizontal (*Exchange Bias*) de 23 mT e vertical ( $\Delta M_0/|M_{r+}|$ ) de 20%, para a ferrita  $ZnFe_2O_4$  preparada por mecanossíntese, ainda não haviam sido reportados nas literaturas aqui citadas. Na Tabela 5.1 apresentamos algumas das grandezas físicas obtidas das caracterizações realizadas nas ferritas preparadas neste trabalho.

Tabela 5.1 – Principais grandezas físicas obtidas da caracterização das ferritas preparadas neste trabalho, onde:  $D$  é o diâmetro médio das partículas,  $t$  é a espessura da camada morta magneticamente,  $M_{\max}$  é a magnetização máxima em 5T,  $H_C$  e  $H_{EB}$  são os campos coercitivos e de *Exchange Bias* respectivamente,  $\Delta M_0/M$  é o parâmetro que mede o deslocamento vertical e  $n\text{-AFe}_2\text{O}_4$  ( $d\text{-AFe}_2\text{O}_4$ ) é a fração dos átomos de ferrita no núcleo/superfície.

Amostra	Técnica de Preparação	D (nm)	t/D (%)	$M_{\max}$ ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$\mu_0 H_C$ (T)	$\mu_0 H_{EB}$ (mT)	$\Delta M_0/M$ (%)	(n- $\text{AFe}_2\text{O}_4$ ) (%)	(d- $\text{AFe}_2\text{O}_4$ ) (%)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 100 h	Mecanossíntese	-	-	58	0,83	31	1	17	80
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 350 h	Mecanossíntese	12	10	48	1,12	0	0	30	67
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 88 h	Mecanossíntese	11	30	32	0,17	23	20	20	80
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 350 h	Mecanossíntese	3	20	15	0,4	140	40	31	62
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	SGP	26	8	27-31	0,02	0	0	-	-

**APÊNDICE I**

**Análise dos Precursores**

## Óxido de Níquel (NiO)

Na Figura AP1, temos o segundo quadrante das curvas  $M(H)$  obtidas em diferentes temperaturas para o óxido de Ni sem o processo de moagem (0h – círculos cheios) e o processado mecanicamente por 48 h (quadrados abertos).

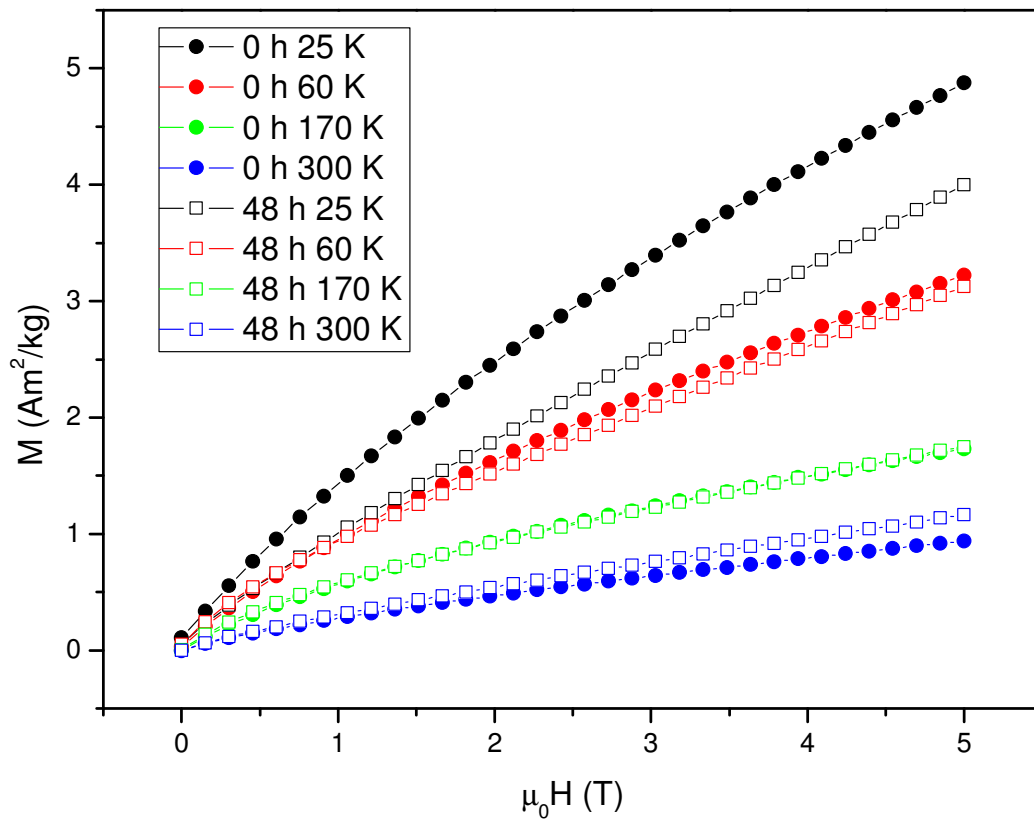


Figura AP1 - Segundo quadrante da curva  $M(H)$  do precursor NiO sem moagem (círculos cheios) e moído por 48 h (quadrados abertos).

Vemos um aumento da magnetização com a diminuição da temperatura, um comportamento esperado para materiais magnéticos. Todavia, observamos uma redução da magnetização da amostra moída por 48 h em relação à amostra não submetida ao processo de moagem. Essa diminuição do valor da magnetização deve-se à redução do tamanho dos grãos, com aumento na fração de spins desordenados nas superfícies/contornos de grãos. Além da redução da magnetização do precursor NiO

moído por 48 h, observamos, também, um aumento de 100% no valor do campo coercivo ( $H_C$ ) em comparação a amostras sem moer, sendo os campos coercivos de 0,07 T e 0,14 T (Figura AP2). Esse aumento pode ser explicado pelo aumento da fração desordenada devido à moagem (fase magneticamente mais dura). Notamos das medidas de  $\chi_{AC}$  (susceptibilidade magnética) o aparecimento de um pico em  $\chi_{AC}$  da amostra moída por 48 h (Figura AP3) quando comparada com a amostra não moída de NiO (Figura AP4). Além disso, este pico (Figura AP3) tem sua posição variando em temperatura (de  $\sim 60$  K para  $\sim 75$  K), quando a frequência do campo AC muda de 10000 para 1000 Hz, respectivamente [comportamento não observado na amostra sem moer (Figura AP3)].

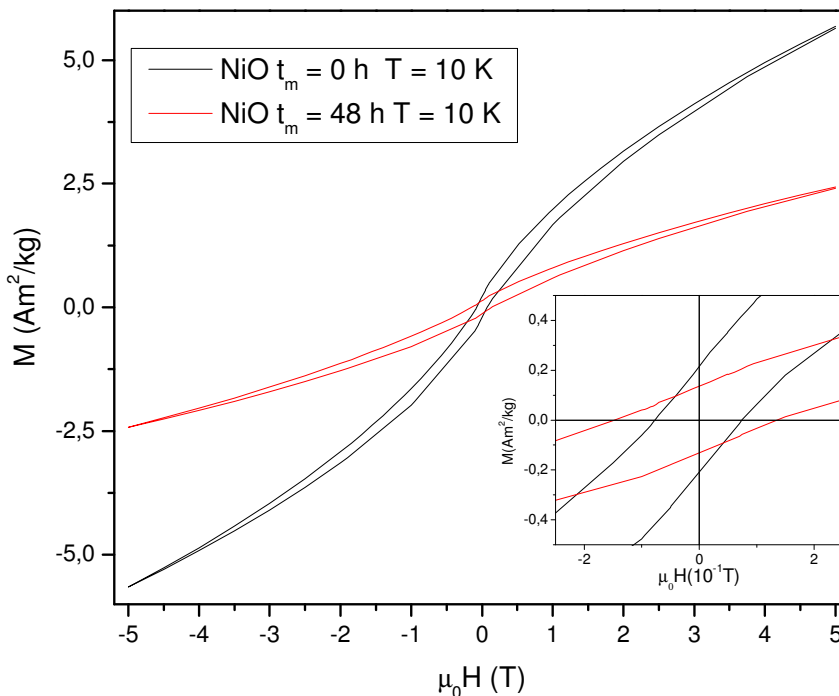


Figura AP2 – Curvas  $M(H)$  obtidas no modo ZFC para a amostra NiO sem moer (curva preta) e moído por 48 h (curva vermelha).

Relacionamos este deslocamento em temperatura do pico na curva de  $\chi_{AC}$  com a existência de partículas superparamagnéticas no material moído, conseqüentemente, os picos estão associados às temperaturas de bloqueios ( $T_B$ ) das partículas de NiO moído



por 48 h. Verificamos a possibilidade de contaminação pelas ferramentas de moagem do pó NiO moído por 48 h, realizando espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  nesta amostra. Pela ausência de pico de absorção ressonantes na medida Mössbauer, concluímos que não houve contaminação significativa pelas ferramentas de moagem.

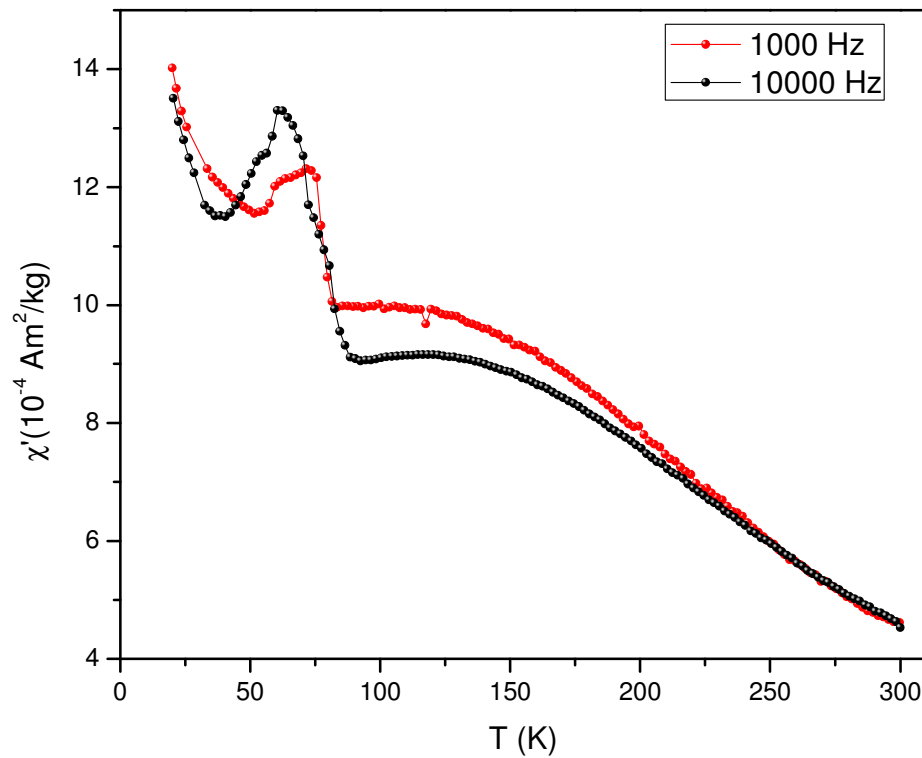


Figura AP3 - Susceptibilidade magnética AC ( $\chi'$ ) em função da temperatura do precursor moído por 48 h. Medidas realizadas em duas frequências para o campo AC.

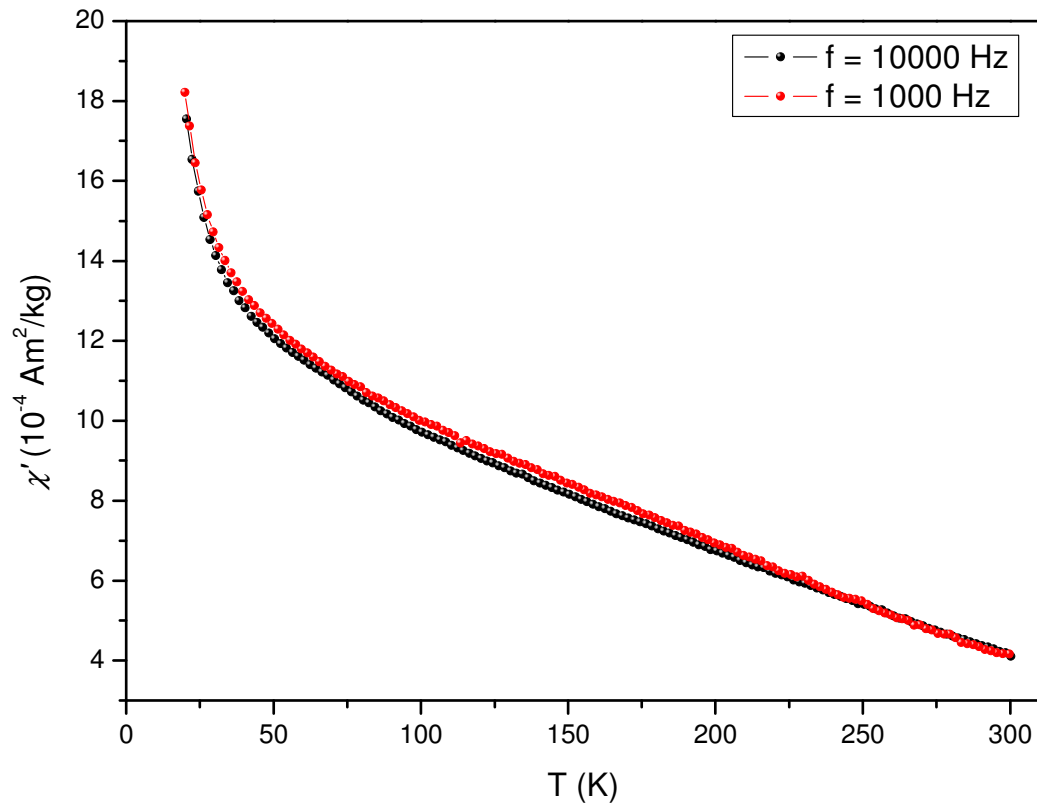


Figura AP4 - Susceptibilidade magnética AC ( $\chi'$ ) em função da temperatura do precursor NiO sem moer. Medidas realizadas em duas frequências para o campo AC.

## Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) tem temperatura de ordenamento em 948 K ( $T_N$ ), logo devemos observar um espectro Mössbauer com seis linhas a 300 K. Na Figura AP5, temos os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, da hematita sem moer (espectro superior) e do precursor  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  moído por 48 h (espectro inferior).

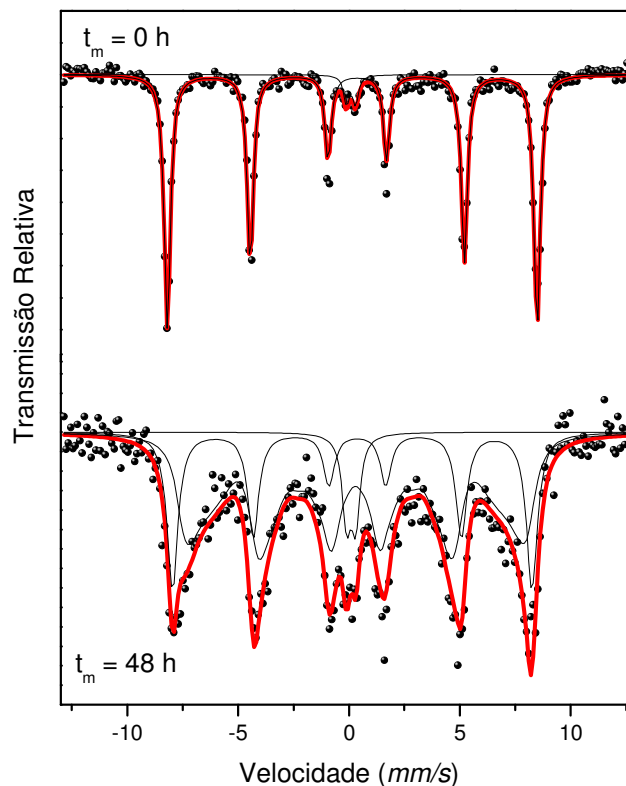


Figura AP5 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das amostras de hematita sem moer e moída por 48 h.

No espectro da amostra sem moer temos duas componentes: uma componente magnética representada pelo sexteto e uma componente paramagnética representada pelo dubleto. O sexteto possui os parâmetros hiperfinos da hematita (Tabela A1), onde essa componente representa 96% do espectro total e os outros 4%, atribuímos a partículas de hematita no estado superparamagnético. Na parte inferior da Figura AP5,

temos o espectro Mössbauer do precursor de hematita moído por 48 h. Além das duas componentes já mencionadas no espectro da hematita sem moer, temos também uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos com valor de campo mais provável de 49 T. A redução no valor de  $B_{hf}$  da componente de distribuição quando comparada com o valor da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  deve-se ao caráter desordenado da fração de contorno de grão proveniente do processo de moagem. Na Tabela AP1, temos os parâmetros hiperfinos usados nos ajustes dos espectros dos precursores de hematita. Não observamos valores de  $B_{hf} \approx 31\text{--}33$  T que poderiam vir das ferramentas de moagem, consequentemente, esta possibilidade de contaminação, se houver, é baixa.

Tabela A1 - Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros tomados à temperatura ambiente mostrado na Figura AP5 ( $\delta$  -deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$  em 300 K,  $B_{hf}$  -campo magnético hiperfino,  $\Delta$  -desdobramento quadrupolar,  $f$  é a fração de cada sub-espectro).

Amostra	Componente	$\delta/\alpha\text{-Fe}$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$f$ (%)
Hematita 0h	Sexteto	0,37	-0,23	52	96
	Dubleto	0,20	0,41	–	4
				50	
Hematita 48h	Sexteto	0,37	-0,23		27
	Dubleto	0,20	0,41	–	6
	Distribuição	0,37	–	48	67

Além da espectroscopia Mössbauer, realizamos medidas de magnetização em função do campo magnético na amostra de hematita moída por 48 h. Na Figura AP6, temos as curvas  $M(H)$  obtidas em ZFC em duas temperaturas (300 e 10 K) e observamos um aumento no valor de  $H_C$  e da magnetização máxima à medida que a temperatura diminui, resultado esperado para materiais magnéticos convencionais. Assim, de posse dos precursores demos início à preparação das ferritas  $A\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Ni}, \text{Co}$  e  $\text{Zn}$ ), que

descrevemos no corpo principal dessa tese. Adotamos os mesmos procedimentos para os precursores ZnO e CoO, objetivando preparar ferritas  $AFe_2O_4$ .

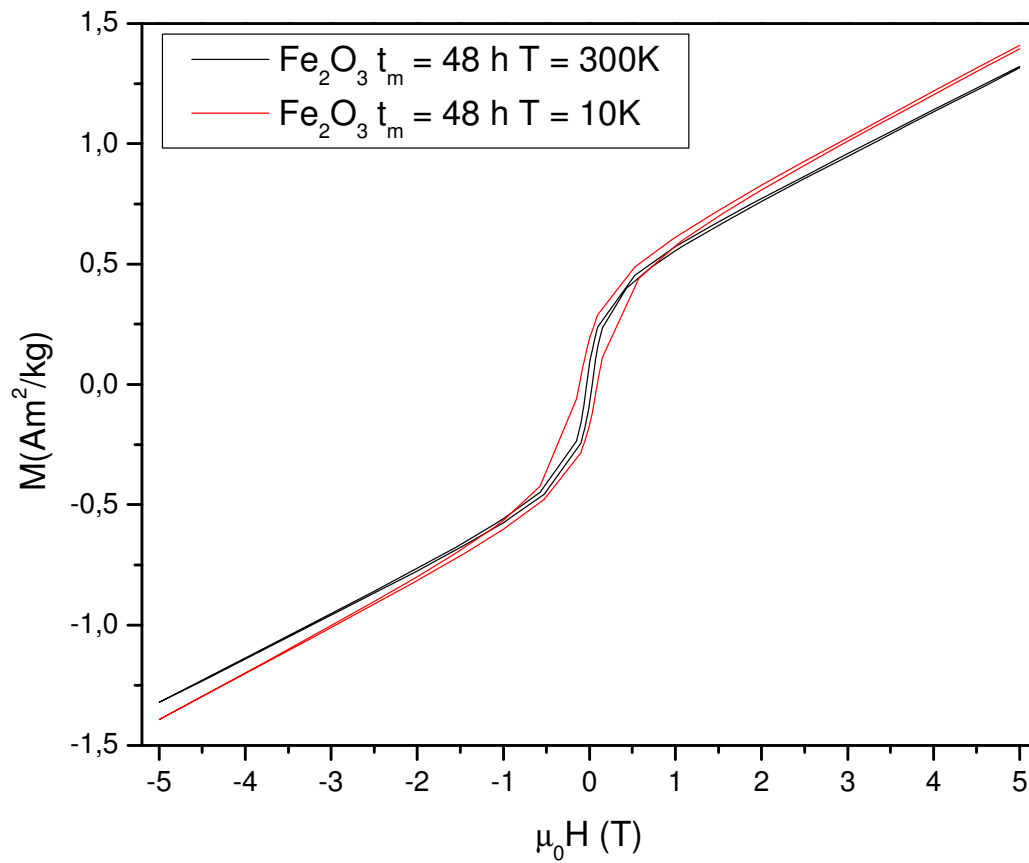


Figura AP6 – Curvas  $M(H)$  obtidas em 300 K e 10 K no regime de ZFC para a amostra de hematita moída por 48 h.

## **Apêndice II**

### **Trabalho publicado**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

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

## Magnetic hysteresis loop shift in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline powder with large grain boundary fraction

E.C. Passamani<sup>a,\*</sup>, B.R. Segatto<sup>a</sup>, C. Larica<sup>a</sup>, R. Cohen<sup>b</sup>, J.M. Greneche<sup>c</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Espírito Santo, Vitória, Brazil<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, Brazil<sup>c</sup> Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087, Av. Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 June 2010

Received in revised form

29 July 2010

Available online 13 August 2010

#### Keywords:

Exchange bias effect

Mössbauer spectroscopy

Ferrite

### ABSTRACT

Magnetic properties of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel mechanically processed for 350 h have been studied using temperature dependent from both zero-field and in-field <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrometry and magnetization measurements. The hyperfine structure allows us to distinguish two main magnetic contributions: one attributed to the crystalline grain core, which has magnetic properties similar to the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-like structure (n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and the other one due to the disordered grain boundary region, which presents topological and chemical disorder features (d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Mössbauer spectroscopy determines a large fraction for the d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> region (62% of total area) and also suggests a speromagnet-like structure for it. Under applied magnetic field, the n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spins are canted with angle dependent on the applied field magnitude. Mössbauer data also show that even under 120 kOe no magnetic saturation is observed for the two magnetic phases. In addition, the hysteresis loops, recorded for scan field of 50 kOe, are shifted in both field and magnetization axes, for temperatures below about 50 K. The hysteresis loop shifts may be due to two main contributions: the exchange bias field at the d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> interfaces and the minor loop effect caused by a high magnetic anisotropy of the d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase. It has also been shown that the spin configuration of the spin-glass like phase is modified by the consecutive field cycles, consequently the n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic interaction is also affected in this process.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Low dimensional and nanostructured systems have attracted great attention of the scientific community in the recent decades, because the enhanced surface/interface effects in these materials originate unusual physical properties, opening possibilities for a very broad variety of new technological applications [1,2]. Several preparation methods have been developed to elaborate nanostructures [1–9]. Mechanosynthesis emerges as a powerful technique to produce nanocrystalline materials, where the crystalline grains (grain core), with size in nanoscale region, are chemically welded through disordered grain boundary, with thickness dependent on the milling conditions [3–6].

Mechanically prepared magnetic materials consist of grain core (GC), with chemical and magnetic bulk structure, while the grain boundary (GB) may behave as a complex non-collinear magnetic structure [3–6], due to its disordered topological and chemical nature and the presence of ferromagnetic and/or antiferromagnetic interactions. Consequently, magnetic coupling

among interface atoms may yield the exchange bias (EB) effect, since a unidirectional anisotropy could be set at the GC/GB interfaces, after field-cooling down the sample, from temperatures above the magnetic critical temperature of one of these magnetic phases. A horizontal shift has been indeed observed in field cooled (FC) *M(H)* hysteresis curves of bi-phase magnetic materials prepared by mechanosynthesis and attributed to the presence of the EB effect [6–9]. This effect, in fact, has been found in several systems where two different magnetic phases interact, such as: ferromagnetic (FM)/antiferromagnetic (AF), ferrimagnetic (FI)/AF, FM/spin-glass-like (SGL), AF/SGL, FI/SGL, etc [6–12].

Particularly, using Mössbauer experiments under applied magnetic fields, it has been shown that NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles mechanically synthesized with organic molecules have spins pinned at ferrite–organic interfaces (spins of grain cores are canted to about 53° for 68.5 kOe) [6]. On the other hand, milling of the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase, for different milling times (*t<sub>m</sub>*), induces reduction of the crystalline grain size concomitantly with an increase of GB fraction (34% for 30 h of milling) [4]. In the latter, the Fe<sup>3+</sup> spins have a canted structure and the canting angles increase with grain size reduction [4]. Specifically for coated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [6], it was also observed that the lack of saturation in the magnetization is accompanied by irreversibility

\* Corresponding author. Tel.: +55 27 33357809; fax: +55 27 33352823.  
E-mail address: edson@cce.ufes.br (E.C. Passamani).

in the hysteresis loops up to 160 kOe (open loops) and there is also loop shift effects for temperatures below 50 K. To the best of our knowledge, the milling effect on the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-structure for milling time exceeding 30 h and the spin-structure for the GB phase of the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> have not yet been reported.

Besides the horizontal loop shift effect, some magnetic systems have also revealed vertical loop shift after their FC  $M(H)$  data were recorded [8–11]. For example, Muroi et al. [8] have shown that the temperature dependence of coercive field ( $H_c$ ) becomes very strong below 50 K and the hysteresis loop becomes asymmetric for MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles mechanochemically processed. Indeed, both remanent magnetization ( $M_r$ ) and coercive field ( $H_c$ ) are found to be much larger in the upper branch of the loop when the sample is cooled in the field (50 kOe). These results, which are consistent with those found for the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [6], are explained based on a core-shell model, where the core has a FI state, while the shell behaves as a SGL phase. On the other hand, using high-temperature phase precipitation process, Tian et al. [11] have also reported that FI NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles embedded in an AF NiO matrix present horizontal as well as vertical loop shift effects. Such effects were also observed in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> cobaltites and are discussed in terms of interaction between a segregated SGL phase and the cobaltite FM matrix [12]. Therefore, from the data reported in the literature it can be inferred that both loop shifts are frequently observed in FC  $M(H)$  curves of two-phase granular systems with a presence of a SGL phase. However, it should be mentioned that comments in the literature [13,14] pointed out that these shifts of the hysteresis loop along both field and magnetization axes have characteristics of minor (unsaturated) loop rather than exchange bias effect; this has brought controversial opinions concerning its physical origin [8–14].

Thus, we discuss in this report, on the basis of macroscopic magnetic measurements as well as Fe hyperfine interactions estimated from both zero-field and in-field <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrometry, the unusual magnetic properties observed in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline material prepared by mechano-synthesis, yielding relative large grain boundary/grain core fraction, which strongly contribute to the peculiar magnetic properties of the nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel [4]. Specifically, detailed investigation was carried out on the magnetic coupling among the grain core (GC) and the grain boundary (GB) phases, which is assumed to be responsible for the reported magnetic hysteresis loop shifts.

## 2. Experimental procedure

Nanostructured NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder material was ball milled by mechano-synthesis, starting from the mixture of NiO and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders (99.95%) in the proper composition. The initial powders were independently milled for approximately 48 h (hours) in order to reduce their crystalline grain sizes and to increase the defect number that may favor the solid state reaction process. After this first procedure, the initial milled powders (precursors) were stoichiometrically blended and sealed into a hard cylindrical steel vial. A hard stainless steel ball, occupying approximately 20% of total internal volume space, was used as the milling tool. Ball to sample mass ratio was at about 7:1. The vial was then clamped in SPEX 8000 vibrating frame mill. To prevent contamination from the milling tools, small amount of NiO and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with desired composition was first milled, expecting these powders will partially cover the internal vial and milling tool surfaces. After that, the excess of powder was removed from the vial and new portions of the precursor powders, at desired compositions, were added to the vial and the milling process extended for periods up to 350 h. More details about milling tools and experimental procedures can be found in the literature [5].

X-ray diffraction patterns were obtained at room temperature using an Ultima IV Rigaku diffractometer with K-alpha radiation of Cu and the milled powders were randomly distributed on a glass sample-holder. Mössbauer spectra (MS) were recorded in the conventional transmission geometry at different temperatures, using a 50 mCi <sup>57</sup>Co in Rh matrix radioactive source. For Mössbauer experiments performed under applied magnetic field, both the gamma ray and field directions are parallel. The proportions of the components were estimated from their respective absorption area, assuming the same value of recoilless Lamb Mössbauer factor. The isomer shift values are given relative to  $\alpha$ -Fe at RT. Magnetic properties were investigated with a Quantum design PPMS magnetometer with maximum applied field of 70 kOe. Two protocols were adopted in the magnetization measurements. In the first protocol, the sample is cooled down from 300 to 5 K under zero-field, yielding either the ZFC  $M(T)$  or  $M(H)$  curves. In the other protocol, the material is cooled down from 300 K to a specific temperature (usually at 10 K) under a specific applied magnetic field value, giving the field cool (FC) data.

## 3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows typical Mössbauer spectra recorded at 300 K for the (NiO+ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) samples collected at pre-defined milling times ( $t_m$ ). These spectra clearly display a gradual transformation of a sextet to a non magnetic component for increasing  $t_m$ . They were fitted with three components: a sextet with hyperfine parameters of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor material, a hyperfine magnetic field distribution (HMFD) plus a broad doublet; the latter with its area increasing with  $t_m$ .

In the range  $300 < t_m < 350$  h, no significant change has been distinguished in the Mössbauer spectra (assuming unaffected recoilless  $f$ -factor for the components). Specifically, the 350 h spectrum is mainly composed of a prevailing doublet (72% of total area) plus two magnetic components. The assignment of the broad quadrupolar line and HMFD component will be discussed below together with in-field and temperature dependent Mössbauer data, but as mentioned the sextet is due to residual  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the precursor, which has 7% of the total spectrum area. Thus, considering the fact that the hyperfine parameters are nearly milling time independent in the range  $350 > t_m > 300$  h (within the uncertainties), the milling process was interrupted at 350 h. Consequently, this paper will be focused on the powder milled for 350 h, which is hereafter labeled as 350 h-sample.

The X-ray diffraction (XRD) pattern of the 350 h-sample is illustrated in Fig. 1(b). This figure also presents, for comparison, the simulated X-ray patterns of the NiO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases. A good agreement among the Bragg peaks of the simulated cubic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel structure with the 350 h-sample X-ray pattern can be seen. X-ray pattern of this sample also displays the Bragg peaks related to the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase (full circle symbols), but with much smaller area than the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel; in agreement with Mössbauer data. Using the Scherrer formula (line broadening effect), an average grain size of about ( $3 \pm 1$ ) nm is underestimated for the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. This average grain size is consistent with the major superparamagnetic component observed in the 300 K Mössbauer spectrum of this sample. Micrographs recorded with scanning electron microscope (see typical in the inset of Fig. 1(c)) suggest that the milled powders have particles (composed of nanograins) with spherical-like shape and an energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis (performed in 10 different particles) indicates that the particle composition is close to the nominal one (EDS pattern shown in Fig. 1(c)). This may suggest that impurities from the milling tools are not disturbing the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation.



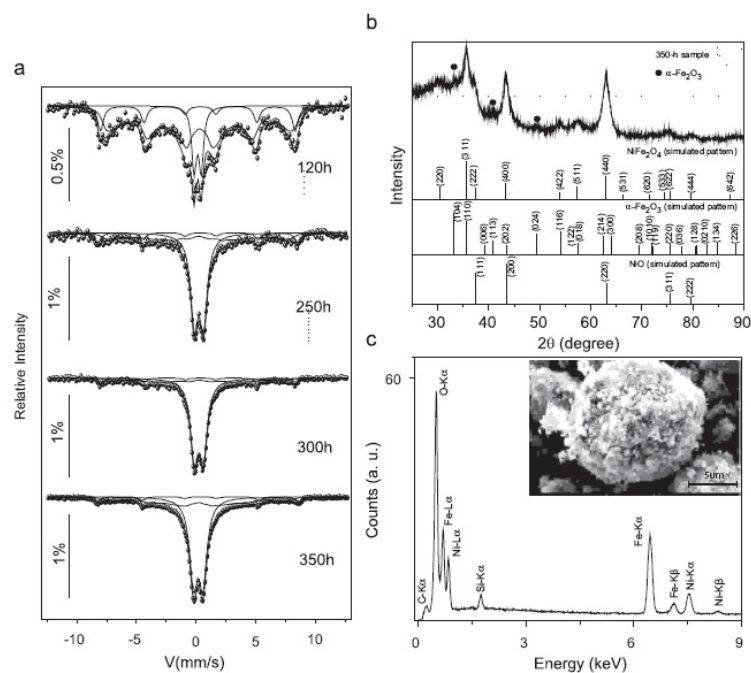


Fig. 1. (a) 300 K Mossbauer spectra for the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for different times; (b) X-ray pattern of the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for 350 h (simulated X-ray diffraction patterns of the  $\text{NiO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  phases are also added for comparison) and (c) EDX pattern of the SEM micrograph of a particle from the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for 350 h (Si peak in this pattern is used for energy calibration).

Both the zero-field and in-field 4.2 K temperature Mossbauer spectra exhibit a complex hyperfine magnetic structure, as displayed in Fig. 2(a)–(c). The 4.2 K spectra have been fitted using three magnetic subspectra assigned to three different chemical Fe environments. Two slightly broad line sextets with magnetic hyperfine fields ( $B_{\text{Hf}}$ ), isomer shifts ( $\delta$ ) and quadrupolar shift ( $2e$ ) values related to the tetrahedral (A) and octahedral (B) sites of the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel phase [6] plus a subspectrum fitted with a hyperfine magnetic field distribution (HMF). The former can be associated with the grain core (GC) of the n- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel phase based on their hyperfine parameters that are close to the bulk ones [6]. As expected for the A and B iron sites of the spinel phase, under applied magnetic field the correspondent hyperfine magnetic field values change in opposition due to the AF coupling of the sublattices [15]. Conversely, since the HMF component having average  $B_{\text{Hf}}$  and  $\delta$  values are also similar to that found in the spinel phase one can *a priori* attribute this component to the disordered grain boundary (GB) phase, named as d- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Additionally, it is established from the literature that an in-field Mossbauer spectrum of a speromagnetic-like structure of Fe-based amorphous-like phase presents two peaks in the HMF curves [15–16], which is similar to the HMF curves of the in-field spectra shown in the right hand side of Fig. 2(b) and (c). Thus, one can assume that, in the topologically disordered grain boundary phase, the Fe moments will be spatially distributed in a

speromagnetic-like structure, a supposition that also agrees with the spin-structure proposed by the Monte Carlo simulation in ferrite-like nanoparticles [17,18].

The average Fe magnetic moment direction of each phase relative to that of the applied magnetic field can be estimated by assuming that the effective magnetic field ( $B_{\text{eff}}$ ), obtained from the fittings, is basically a sum vector of hyperfine field ( $B_{\text{Hf}}$ ) plus the external field ( $B_{\text{ex}}$ ), i.e.,  $B_{\text{eff}} = B_{\text{Hf}} + B_{\text{ex}}$  [15,16]. Particularly, at 120 kOe applied field, the Fe spins of the A and B sites in the n- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  phase make an angle of approximately  $20^\circ$  relative to the field direction (the canting angle depend on the field magnitude—see Table 1), following the behavior reported in the literature for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles [4,6]. The Fe spins of the d- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  phase follow the expected speromagnetic-like behavior under applied field (distribution of angles within two opposite cone-like around the field direction) [15,16]. It is clear from the fitting results that the saturation magnetization is not reached for both phases (n- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and d- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), since their 2nd and 3rd intensity lines ( $I_{23}$ ) do not disappear for fields up to 12 T (see Table 1), in close agreement with the results reported for coated  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle [6] and also in accordance with a spin picture of hedgehog-like structure, suggested by the Monte Carlo simulation [18].

In nanocrystalline materials superparamagnetic effect can play an important role and it may help to distinguish contributions of

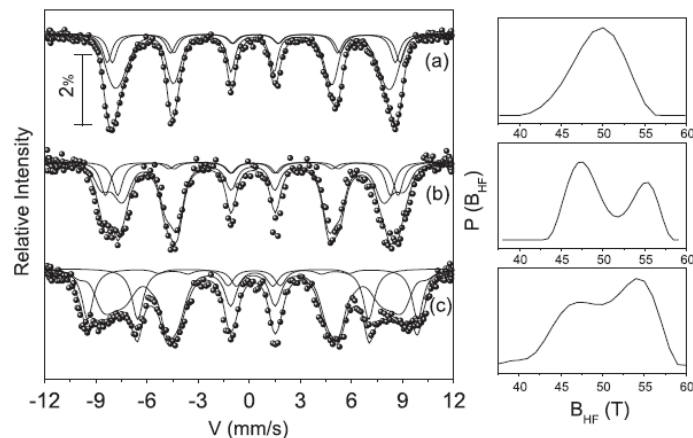


Fig. 2. Mössbauer spectra for the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for 350 h obtained at 4.2 K under different applied fields (a) zero, (b) 60 and (c) 120 kOe. The magnetic hyperfine field distribution curves associated with the distribution component are plotted in the right hand side of this figure.

Table 1

Mössbauer parameters obtained from the fittings of low temperature spectra (4.2 K) shown in Fig. 2.  $B_{app}$  is the applied field value,  $\delta$  the isomer shift relative to  $\alpha$ -Fe value at 300 K,  $B_H$  the magnetic hyperfine field,  $e$  electric quadrupole splitting,  $B_{eff}$  the effective magnetic field,  $\theta$  the angle between the  $B_{app}$  and  $B_H$  directions and  $f$  the fraction of each subspectrum. The fields are given in Tesla. The numbers inside parenthesis are the estimated uncertainties values.

Site	$B_{app}$ (T)	$\delta$ (mms $^{-1}$ ) $\pm$ (0.02)	$2e$ (mms $^{-1}$ ) $\pm$ (0.02)	$B_H$ (T) $\pm$ (2)	$B_{eff}$ (T) $\pm$ (2)	$\theta$ (deg) $\pm$ (2)	$f$ (%) $\pm$ (3)
GC( $\text{Fe}_A^{2+}$ )	0	0.41	-0.09	53	—	—	19
GC ( $\text{Fe}_B^{2+}$ )	0	0.43	-0.11	51	—	—	19
GB	0	0.41	—	—	—	—	62
GC ( $\text{Fe}_A^{2+}$ )	6	0.31	-0.12	48	53	31	16
GC ( $\text{Fe}_B^{2+}$ )	6	0.36	-0.06	55	50	31	16
GB	6	0.33	—	—	—	—	68
GC ( $\text{Fe}_A^{2+}$ )	12	0.35	-0.09	49	60	20	18
GC ( $\text{Fe}_B^{2+}$ )	12	0.38	-0.08	53	42	20	18
GB	12	0.32	—	—	—	—	64

the GC phase from that of GB regions in Mössbauer measurements at different temperatures. Then, in order to determine the average n- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  blocking temperature ( $T_B^{GC}$ ) and the critical ordering temperature of the GB (d- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) phase ( $T_B^{GB}$ ), zero-field Mössbauer spectra were recorded in different temperatures and typical ones are shown in Fig. 3. These spectra were fitted using the three magnetic components described in the results of Fig. 2 plus the quadrupolar doublet seen at 300 K to account the magnetic phase transition for temperatures below 190 K. For temperatures higher than 200 K one could distinguish the hematite sextet in the Mössbauer spectra. Then, heating the sample from the magnetic state (sextets), a quadrupolar doublet starts to emerge at 170 K and its relative fraction firstly enhances at the expense of the sextets associated with the n- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  phase. At about 200 K, the spectrum consists of a doublet, which has an area similar to that of the n- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  magnetic components at low temperature, and two other magnetic components: the sextet with about 7% of total area (up to 300 K) assigned to hematite and the broad line component (well described by a HMFD) attributed

to the Fe atoms located in GB, remaining magnetically ordered up to about 300 K.

In resume, the 350 h-milled sample is mainly composed by about 7% of the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and 31% of ferrimagnetic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanograins bounded by the d- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  phase with speromagnetic-like spin structure; the latter occupying 62% of Fe phase volume. In addition, these results indicate that both phases are magnetically blocked and strongly coupled below about 170 K, while a magnetic decoupling progressively occurs above 170 K. The nanocrystalline character of our sample has also been confirmed by performing heat treatment at 800 K of the 350 h-sample, resulting in the growth of crystalline grain of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel.

Typical  $M(H)$  curves of the as-milled 350 h-sample recorded in ZFC and FC regimes at 5 K are illustrated in Fig. 4(a). While the bulk  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel phase has a saturation magnetization at about 55 emu/g, the magnetization is about 14 emu/g for the 350 h-sample measured at 50 kOe. This substantial reduction of the magnetization ( $\sim 75\%$ ) agrees with the assumption of the higher

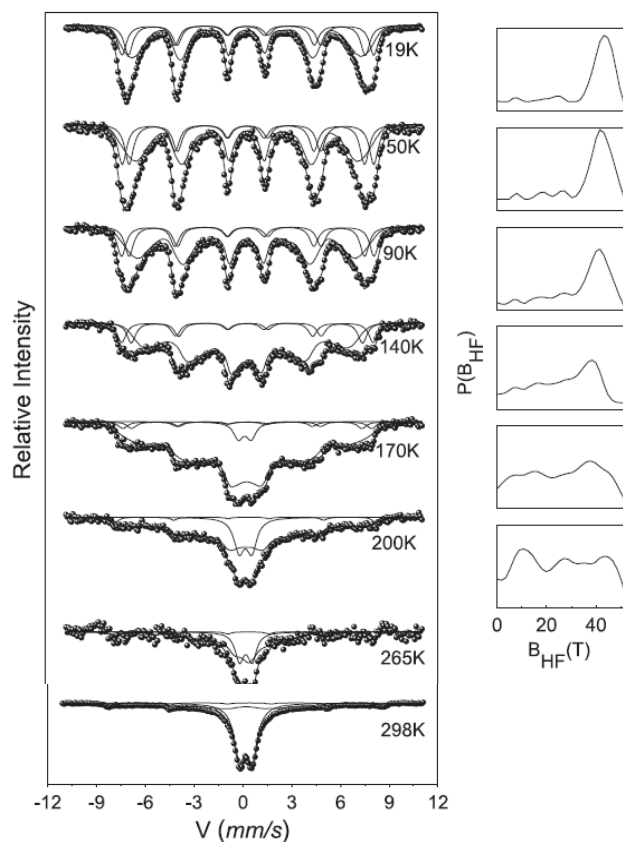
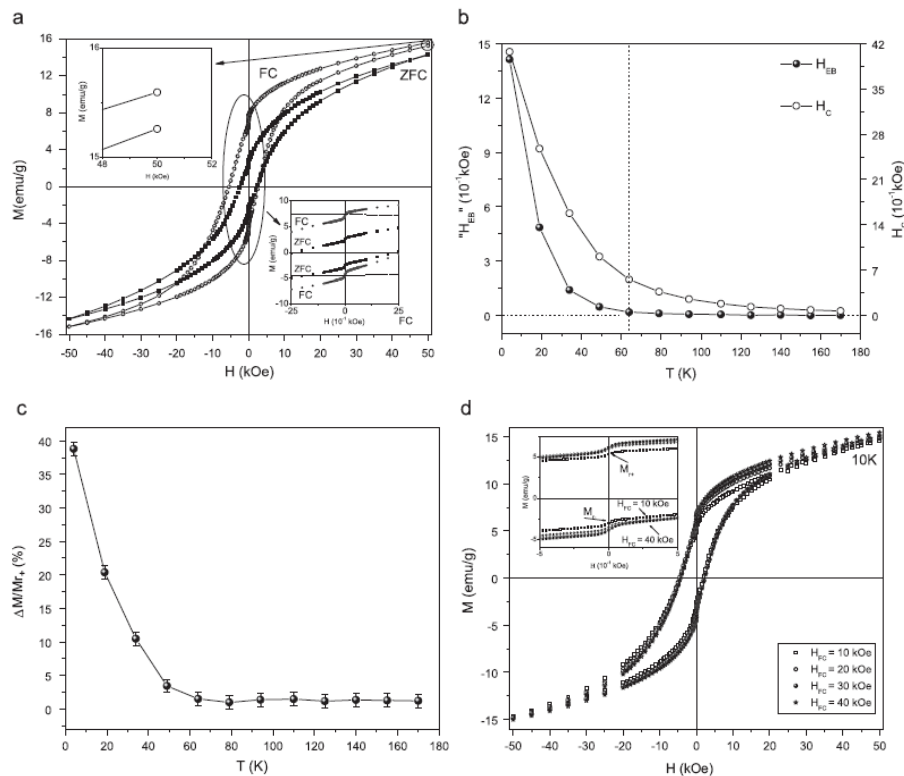


Fig. 3. Temperature dependence Mössbauer spectra for the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for 350 h (source kept at 300 K and absorber at different temperatures). The magnetic hyperfine field distribution curves associated with the distribution component are plotted in the right hand side of this figure.

fraction of the GB phase with speromagnetic-like structure, as suggested by in-field Mössbauer data. In addition, the hysteresis FC loop clearly shows a shift along the field axis when it is compared with the ZFC case, suggesting the presence of the exchange bias effect, as reported for mechanically processed  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles ( $M = \text{Ni}$  or  $\text{Mn}$ ) [6,8,11]. In these studies [6,8,11], no saturation is evidenced in the  $M(H)$  curves and the magnetization also displays high field irreversibility during the hysteresis cycle (open loops). Therefore, the measured exchange bias field ( $H_{EB}$ ) may be barely overestimated, considering a possible contribution from the minor loop effect [13]. The measured value will be assumed as an apparent  $H_{EB}$  and represented by “ $H_{EB}$ ” following the literature [12,13]. According to Fig. 4(b), the apparent exchange bias field is practically zero for temperatures above 50 K, while the coercive field  $H_C$  significantly

decreases in this temperature range, but remains valuable up to 300 K, mainly due the magnetic components observed by Mössbauer spectroscopy. Thus, an effective exchange bias blocking temperature ( $T_{EB}^{eff}$ ) at about 50 K can be defined for our nanocrystalline powder. This  $T_{EB}^{eff}$  value is in close agreement with reported value for the mechanically processed  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel-like phase [8]. Furthermore,  $H_C$  of our sample is substantially enhanced in the FC case when compared with the ZFC ( $\Delta H_C^{FC-ZFC} = 1.7 \text{ kOe}$ ), an effect also observed in materials that exhibit exchange bias effect [7].

In general, FC  $M(H)$  loops of the 350 h-sample also display magnetization irreversibility effect and remanent magnetization value higher in the upper branch ( $M_{r+}$ ) than in the lower branch ( $|M_{r+}| > |M_{r-}|$ ) of the hysteresis loop (Fig. 4(a) inset; low-right), resulting in an asymmetry of the hysteresis loop with respect



**Fig. 4.** (a) 5 K zero-field cooling (ZFC) and field-cooling (FC) magnetization hysteresis loops for the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for 350 h. The field cooling ( $H_{FC}$ ) value was 50 kOe. The inset figures correspond to (left-up) the magnetization values at the highest positive applied field and (right-low) the remanent magnetization value of ZFC and FC curves. (b) Horizontal loop shift effect (" $H_{EB}$ ")=apparent exchange bias field and coercivity ( $H_C$ ) field and (c) vertical loop shift ( $\Delta M_0/M_{r+}$ ) obtained from FC loops recorded at different temperatures. The " $H_{EB}$ " and  $H_C$  were obtained following the procedure described in Ref. [9], while  $\Delta M_0/M_{r+}$  is defined in the text. (d) 10 K magnetization loops obtained in 50 kOe scan field and at different cooling fields for the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for 350 h (the inset shows the loops asymmetry responsible for the vertical loop shift effect).

to the magnetization axis. Then, it will be considered the parameter  $\Delta M_0/M_{r+} = (|M_{r+}| - |M_{r-}|)/M_{r+}$  to quantize this asymmetry in the  $M(H)$  curves. This parameter senses the temperature with an exponential-like decay, similarly to that of  $H_C(T)$  and " $H_{EB}$ "(T), as illustrated in Fig. 4(b). It is also negligible for temperatures above 50 K (Fig. 4(c)). On the other hand, while the results indicate that " $H_{EB}$ " and  $H_C$  fields remain nearly constant for different  $H_{FC}$  values (Fig. 4(d)),  $\Delta M_0/M_{r+}$  slightly decreases as  $H_{FC}$  value is increased, as listed in Table 2. The latter may be related to a SGL phase in which different  $H_{FC}$  values may set different frozen spin configurations. The apparent absence of modification in the " $H_{EB}$ " and  $H_C$  fields for different  $H_{FC}$  may be indicating that there is a fraction of GB spins apart from GC/GB interface frozen in the field direction, that is not directly contributing to the EB effect (it is masking the EB effect). This fraction of spins in the GB phase, under high magnetic anisotropy, does not saturate and contributes to the minor loop effect, i.e.,

**Table 2**  
Loop vertical shift parameter ( $\Delta M_0/M_{r+}$ ) as a function of cooling field value obtained from hysteresis curves recorded for a scan field of 50 kOe (results obtained from Fig. 4(d)).

$H_{FC}$ (kOe)	$\Delta M_0/M_{r+}$ (%)
10	$44 \pm 2$
20	$41 \pm 2$
30	$38 \pm 2$
40	$36 \pm 2$

there is a fraction of spins in the grain boundary phase that is pinned in the field direction during the cooling process (freezing effect) and that it is not reversed for fields up to 50 kOe in the field cycle process, consequently it contributes to the horizontal as well as to the vertical loop shifts, as also reported for NiO nanoparticles [19]. In addition, the magnetization temperature

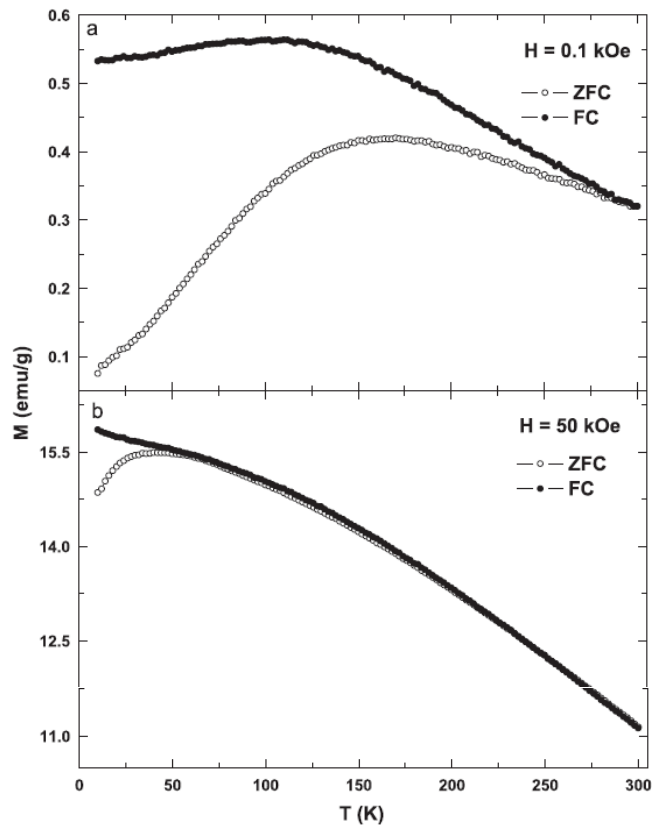


Fig. 5.  $M(T)$  curves recorded for probe fields of (a) 0.1 kOe and (b) 50 kOe in two regimes, zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC), for the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for 350 h.

dependent curves  $[M(T)]$ , in ZFC and FC modes, also have SGL phase characteristics [3,10], as displayed in Fig. 5(a) and (b) for probe fields of 0.1 and 50 kOe, respectively. While the ZFC curve (Fig. 5(a)) presents a broad maximum at about 170 K, the FC  $M(T)$  curves always display higher magnetization values and irreversibility effect in low temperature regions ( $T < 280$  K for 0.1 kOe and  $T < 60$  K for 50 kOe).

In order to better understand the influence of field cycle on  $H_C$ , " $H_{EB}$ " and  $\Delta M_0/M_{r,s}$  a new set of  $M(H)$  curves were sequentially obtained and are shown in Fig. 6(a). The inset up-left of Fig. 6(a) illustrates a low field zoom of the  $M(H)$  curves performed in consecutive loops. Analyzing the data of Fig. 6(a), it is clear that: (i) there is a shift along the field axis; (ii) practically only the coercive  $H_{C1}$  field (in Fig. 6(a) inset, the value where the magnetization intersects the negative field axis) reduces as the number of consecutive loops increases; (iii) the  $\Delta M_0/M_{r,s}$  quantity also modifies as the number of field cycle ( $N$ =number of loops)

increases and (iv) the field irreversibility effect (open loop phenomenon) disappears after six consecutive loops, indicating that after several cycles the spins initially hardly frozen in the  $H_{FC}$  direction may now flip with the applied field cycle procedures. All these effects indicate changes in the SGL magnetic structure due the field cycles. In fact, Fig. 6(b) resumes the behaviors of  $\Delta M_0/M_{r,s}$ ,  $H_C$  and " $H_{EB}$ " as a function of  $N$ . These parameters drastically reduce with increase of  $N$  value and they are intrinsically correlated, as evidenced for example by the linear relation between  $M_{r,s}$  versus " $H_{EB}$ ". This relation is also consistent with a modification in the SGL phase responsible for the exchange-bias effect and vertical loop asymmetry.

Thus, the observed loop shift effects in FC curves can be firstly explored based on two contributions: the unidirectional exchange coupling at the FI-GC/SGL-GB interfaces and the net uncompensated spins, in the GB region but apart from the interface, which are frozen in the field direction in FC mode. Therefore, when a  $H_{FC}$

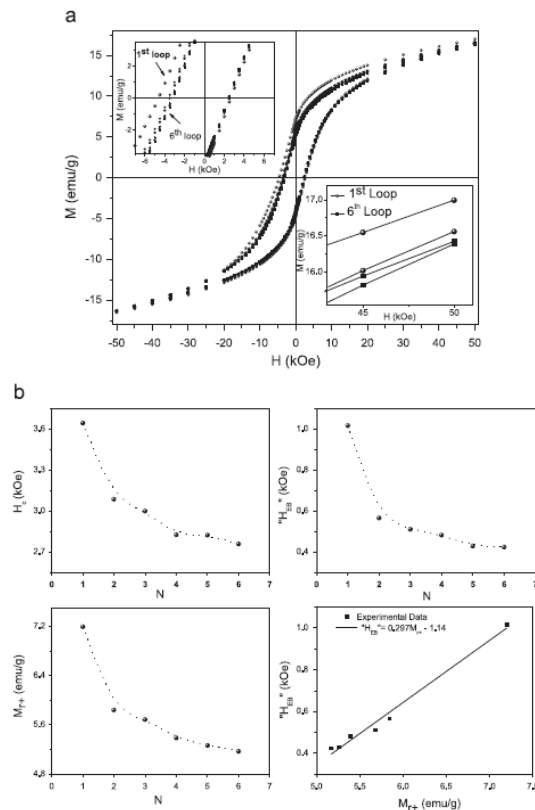


Fig. 6. (a) 10 K FC magnetization loops obtained for the nanostructured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder milled for 350 h in the training effect procedure as described in Ref. [7]. The field cooling ( $H_c$ ) value was 70 kOe. The insets in (a) show the difference on the  $H_{C1}$  and  $H_{C2}$  for the FC loops. (b)  $H_c$ , " $H_{EB}$ " and  $M_0$  behaviors as a function of loop number ( $N$ ) and also the relation between " $H_{EB}$ " and  $M_0$  (first value of magnetization for  $H=0$ ). While dot lines are guides for the eyes, the solid line is the result of a fitting using a linear relation between " $H_{EB}$ " and  $M_0$ .

field is applied in a temperature above  $T_C^{GB}$ , the spins of the GC and GB interface align the net magnetization to the field direction, but no loop shift is observed at temperature above  $T_B^{eff}$ . However, for  $T > T_B^{eff}$  ( $\sim 50$  K) some of the net uncompensated spins of the speromagnetic-like phase will be pinned along  $H_{FC}$  direction and strongly coupled at the FI-GC/SGL-GB interfaces. When the field is reversed, the net uncompensated spins of the GB phase frozen in the field direction and the spins strongly coupled to the FI spins will produce the horizontal and vertical loop shift effects. It should also be noted that the vertical loop asymmetry reduces with the number of consecutive loops (Fig. 6(a)), suggesting that its physical origin is basically due the SGL phase, which has its ground state modified in consecutive field cycles.

Finally, it has to be pointed out that at the low applied field region of the hysteresis loop an unexpected step-like effect ( $\delta M$ ) is observed, as typically observed in Fig. 4(a) and (d) inset. It has to be

also stressed that Vasilakaki and Trohidou [20], using the Monte Carlo numerical simulation technique, have demonstrated that a nanoparticle with a FM core/FI disordered shell morphology yields horizontal and vertical shifts of hysteresis loops, which depend on the shell thickness. These authors have also observed an anomaly (step-like effect) in the hysteresis loops for particles with core sizes of five (5) lattice spacing and shell thicknesses at the interval of four (4), seven (7) and nine (9) lattice spacings. In fact, this effect has been associated with the coexistence of soft and hard magnetic phases in the samples [20–22]. In the present case, it deserves further investigation because: (i) this effect is observed in ZFC and FC loops recorded up to 110 K, consequently it cannot be directly related to the interfacial exchange bias coupling between FI/SGL phases ( $T_B^{eff} \sim 50$  K) and (ii) it appears and enhances with increasing number of loops. It could be related, for example, to a rotation of small magnetic grains that does not contribute to the EB effect.

#### 4. Conclusion

In the present work, we have prepared nanostructured NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders with a large fraction (62%) of speromagnetic-like phase grain boundary phase (d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and ferromagnetic crystalline grains (n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) with 3 nm average sizes. Both phases do not saturate the magnetization under 120 kOe applied magnetic field and the n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase is magnetically blocked below about 200 K, while the d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase seems to have higher magnetic ordering temperature. Under applied magnetic fields and for temperatures below about 50 K, the n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> interfaces are magnetically coupled, yielding the horizontal shift of the magnetization hysteresis loop associated with the exchange bias effect. However, it should also be said that no saturation was reached in FC hysteresis loop; consequently, there is also a contribution of the minor loop effect to the hysteresis shifts, which may come from the spins at the grain boundary but located apart from the n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> interfaces. It has also been shown that the spins configuration of the spin-glass like phase is modified by the consecutive field cycles, consequently the n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic interaction is also affected in this process.

Finally, the presence of exchange bias in our sample is based on the existence of two magnetic phases interacting during field cooling process. Thus, we can assume a grain core in ferrimagnetic state, as expected for bulk Ni-ferrite, an interface region where exchange bias interaction can be switched on in field cooling process and a fraction of uncompensated spins of the grain boundary apart from this d-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/n-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> interface. The fraction of spins in each of these regions influences the magnetic properties of the granular systems and it still requires better understanding.

#### Acknowledgements

Authors wish to acknowledge FAPES, FINEP, CNPq, CAPES, UFES and CST for financial support and to Prof. Dr. Hercilio Rodolfo Rechenberg (in memoriam) for the initial discussion of this

project. The authors would like to thank Prof. Dr. Hans Micklitz for the stimulating discussions of this manuscript and to Dr. Valberto P. Nascimento for comments on the manuscript text.

#### References

- [1] L.D. Huber, *Small* 1 (2005) 482.
- [2] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, J. Biosci. Bioeng. 100 (2005) 1.
- [3] E. Bonetti, L. del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2829; L. del Bianco, A. Hernando, D. Fiorani, *Phys. Status Solidi A* 189 (2002) 533.
- [4] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpadian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Thiji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 1841081.
- [5] R.D. Pereira, E.C. Passamani, C. Larica, J.C.C. Freitas, A.Y. Takeuchi, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 033515.
- [6] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, S.A. Makhlof, E.J. McNiff Jr., S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 394; R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr., S. Foner, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5552.
- [7] J. Noguees, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Surinach, J.S. Munoz, M.D. Baro, *Phys. Rep.* 422 (2005) 65.
- [8] M. Murri, R. Street, F.G. McCormick, J. Amighian, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184414.
- [9] E.C. Passamani, C. Larica, C. Marques, J.R. Proveti, A.Y. Takeuchi, F.H. Sanchez, *J. Magn. Magn. Mater.* 299 (2006) 11; E.C. Passamani, C. Larica, A.Y. Takeuchi, C. Marques, J.R. Proveti, E. Favre-Nicolin, *J. Magn. Magn. Mater.* 314 (2007) 21.
- [10] S. Yuan, K. Xu, Z. Li, L. Yu, B. Kang, S. Cao, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 093910.
- [11] Z.M. Tian, S.L. Yin, L. Lu, J.H. He, H.N. Duan, P. Li, C.H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 222505.
- [12] W. Luo, F. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 176102.
- [13] J. Geshev, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 176101; J. Geshev, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 600.
- [14] L. Klein, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 036101.
- [15] H. Guérault, M. Tamine, J.M. Greneche, *J. Phys. Cond. Mat.* 12 (2000) 9497.
- [16] J.M. Greneche, *Acta Phys. Slovaca* 45 (1995) 45.
- [17] Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J.M. Greneche, J.M.D. Coy, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8715.
- [18] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, F. Muñoz, J. Mejía-López, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 123907.
- [19] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1393.
- [20] M. Vasilakaki, K.N. Trohidou, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 144402.
- [21] Y. Xu, Z.G. Sun, Y. Qiang, D.J. Sellyer, *J. Magn. Magn. Mater.* 266 (2003) 164.
- [22] S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G.F. Goya, W.L.M. Filho, T.S. Berquo, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1906.

## ANEXO I

### **Materiais Nanoestruturados**

O número de trabalhos nas últimas duas décadas [DORM97, MORI01, NOGU99] sobre sínteses e aplicações tecnológicas de materiais nanoestruturados, tem mostrado a grande motivação pelo estudo destes materiais. O interesse decorre da descoberta das propriedades físicas provenientes dos átomos das superfícies, que têm suas simetrias quebradas [GLEI89], diferentes das dos sólidos ditos volumétricos (materiais com tamanho superior ou da ordem de micrômetros;  $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ). Estudos demonstram que é possível controlar o tamanho e a organização dos constituintes das nanoestruturas e, conseqüentemente, modificar as propriedades químicas, mecânicas, elétricas e magnéticas [HADJ94, EDEL96].

### **Características Estruturais dos Materiais Nanoestruturados**

Os materiais nanoestruturados ou nanomateriais são por definição sólidos que contém dimensões físicas na escala nanométrica ( $10^{-9} \text{ m}$ ). Estes materiais devem possuir duas características fundamentais:

- (i) Os átomos devem estar confinados em domínios de no máximo 100 nm;
- (ii) Um frações significativas dos átomos devem estar na superfície, contribuindo efetivamente para as suas propriedades físicas;

### **Classificação**

Os nanomateriais podem ser agrupados em quatro categorias no que diz respeito a sua dimensionalidade [SIEG94]: 0-D (três dimensões em escala nanométrica ex: aglomerados (*clusters*) de átomos); 1-D (duas dimensões nanométricas ex: fios ); 2-D (uma dimensão nanométrica ex: filmes finos); e 3-D (materiais tridimensionais com



fases nanométricas – ligas nanocristalinas). Na Figura ANI.1, mostramos o esquema para os diferentes tipos de materiais nanoestruturados.

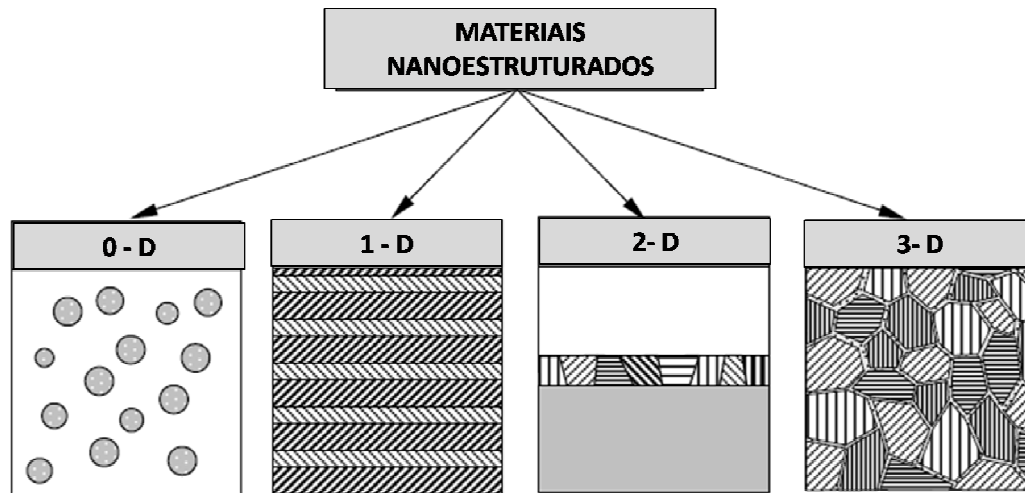


Figura ANI.1 - Classificação das Nanoestruturas pela sua dimensão [SIEG93].

### 0 – D: Aglomerados de átomos

Esta categoria agrupa aglomerados de átomos (*clusters*) ou nanopartículas obtidas geralmente a partir de uma fase de vapor supersaturada. O termo *clusters* é geralmente reservado às partículas extremamente pequenas contendo, pelo menos,  $10^4$  átomos/cm<sup>3</sup> e/ou moléculas/cm<sup>3</sup>. O estudo das propriedades químicas e físicas destes aglomerados é de grande interesse científico, uma vez que nos permite explorar, de maneira progressiva, a transição de sistemas atômicos ou moleculares para sólidos (número de átomos é da ordem de  $10^{23}$ /cm<sup>3</sup>), ou seja, transição para sistemas com alta concentração e forte interação entre os átomos, dando origem a fases com simetria de translação de longo alcance. Estes sistemas de aglomerados são únicos, podendo ainda fornecer meios para a compreensão de mecanismos, tais como: nucleação, adsorção e transições de fase [MAND90].

### **1 – D e 2 – D: Fios e multicamadas**

Nestas categorias são agrupados os materiais nos quais a dimensão da amostra nanométrica é caracterizada por formar um composto monocristalino (1 dimensão - fios) ou policristalino (2 dimensões – filmes finos) [CHAN85]. Particularmente para os filmes finos em forma de multicamadas, destacamos que sua principal característica é a alta densidade de interfaces. Interfaces que, por sua vez, apresentam rugosidades que interferem nas propriedades magnéticas destes materiais [SEGA07]. As estruturas de multicamadas são de grande importância não somente do ponto de vista teórico, incluindo mecanismos quânticos elementares, bem como pelo grande interesse tecnológico que estas estruturas apresentam devido a suas propriedades particulares, como exemplo, o efeito de magneto resistência gigante [BAIB88].

### **3 – D Materiais com Nanofases**

Os materiais com nanofases são compostos de grãos cristalinos com tamanhos característicos da ordem de 1 a 100 nm ou dispersor ou com regiões amorfas (contorno de grãos). Dependendo do material e da técnica de preparação, os contornos de grãos apresentam formas e tamanhos variados. Portanto, mesmo sendo materiais massivos homogêneos, a razão atômica superfície/volume é de extrema importância nos materiais com fases nanométricas (grãos nanocristalinos). Para grãos de tamanhos 100 nm, 10 nm e 5 nm, a fração de átomos localizados na superfície é tipicamente de 1–2%, 10–15% e 20–30%, respectivamente. Eles podem ser obtidos por vários métodos, dentre eles citamos: (i) a evaporação/condensação de um metal em matrizes inertes ou vapores de metais imiscíveis que tratados termicamente induzem nucleação de partículas; (ii) rotas químicas (sol-gel, precipitação etc.); (iii) mecanossíntese, entre outras. Este método

permite obter grãos com uma grande região de contorno de grão, que têm o papel fundamental de propiciar novas propriedades físicas aos materiais 3-D.

### **Materiais Nanoestruturados obtidos por Mecanossíntese**

A moagem de materiais é largamente utilizada em indústrias, pois seus principais objetivos são obter: (a) a redução de tamanhos das partículas (grãos) e (b) uma mistura de pós ou uma modificação na forma das partículas. Estes tratamentos industriais são restritos aos materiais relativamente duros e quebradiços e se limitam à homogeneização dos pós para moagem em baixas energias.

A utilização da moagem em altas energias (MAE) teve seu início nos anos 70 com o intuito de produzir superligas com dispersão de óxidos [BENJ70]. A partir daí, esta técnica começou a ser utilizada para obter uma vasta gama de estruturas fora do equilíbrio [KOCH91]. Especificamente este método permite a preparação de: materiais nanoestruturados (ligas, intermetálicos, cerâmicas, etc.); materiais quase-cristalinos e fases amorfas puras [SHIN92, YAVA95, MICH95, OLES96, INOU95, FECH95]. Além disso, a MAE é uma técnica que permite a preparação de ligas que não são preparadas por métodos convencionais (fusão, síntese química, etc), onde os pós-elementares são imiscíveis termodinamicamente. Após os anos 80, a MAE passou a ser uma das principais técnicas para a preparação de novos materiais, cuja simplicidade e rapidez contrastam com a complexidade dos materiais obtidos. No entanto, essa técnica ainda não é utilizada em escalas industriais (tem se limitado à síntese em escalas laboratoriais, num primeiro momento).

Na moagem em altas energias, os moinhos mais utilizados são os do tipo vibrante e os do tipo planetário. Estes moinhos possuem um ou mais vials (recipiente de moagem), onde são colocados os pós a serem moídos juntamente com bolas de alta dureza

(ferramenta de moagem). Os pós a serem moídos sofrem choques entre bolas ou entre a bola e a parede do vial, resultando assim em deformações plásticas acompanhadas por fenômenos de soldagem devido à elevação da temperatura localmente. Os materiais durante a moagem sofrem continuamente fraturas, soldas e ressoldas, conforme representamos na Figura ANI.2.

São vários os fatores que podem intervir na preparação do composto a ser estudado, tais fatores dependem: (i) da razão bola/amostra (*ball/milling*), ou seja, da razão entre a massa da ferramenta de moagem e a massa da amostra a ser preparada; (ii) do preparo da amostra final ser proveniente de um ou mais tipos de pós; (iii) da afinidade química dos pós precursores (produção de um material nanocristalino ou amorfo); (iv) do tempo; (v) da intensidade da moagem mecânica e (vi) além das características termodinâmicas dos pós iniciais.

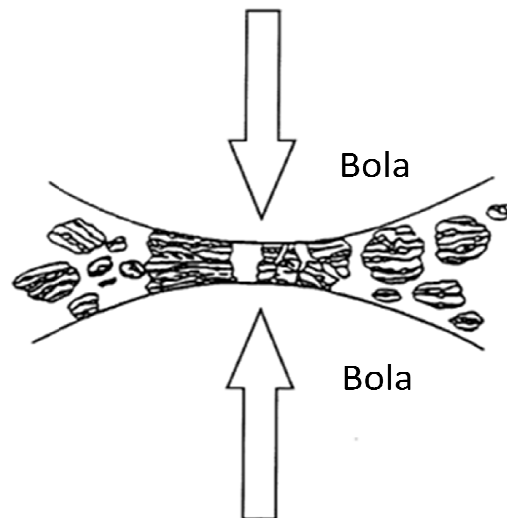


Figura ANI.2 – Esquema mostrando a moagem de pós elementares ocorrendo entre colisões de duas bolas. Então, este processo representa a fratura e ressolda dos pós distintos após um choque de bola- bola. [GUÉR00].

Se considerarmos os pós iniciais sendo constituídos de um único elemento ou composto único, a MAE resultará em: (i) ou redução no tamanho do cristalito sem transformação de fase (aumento da região de contorno de grãos); (ii) ou na indução a um tipo de transformação de fase alotrópica ou ainda; (iii) na amorfização parcial ou total dos pós.

### **Mecanossíntese de Ligas e Compostos**

A síntese mecanoquímica ou simplesmente mecanossíntese [CAER97] é definida como uma moagem, em geral a seco, de uma mistura de pós-elementares puros moídos em sistema de grande transferência de energias. Benjamin [BENJ70] descreve este processo de síntese como eventos sucessivos de fraturas e ressoldas das partículas (Figura AN2). Isto então, se repete conduzindo à formação de estruturas laminares cada vez mais finas, permitindo, assim, que a reação de estado sólido aconteça.

O processo de mecanossíntese tem sido empregado em ligas binárias apresentando entalpia de formação negativa. Porém, é fortemente usado para misturas de pós apresentando uma entalpia de formação positiva [FILH05]. Esta aparente violação da lei de equilíbrio termodinâmico é um exemplo do potencial da mecanossíntese para a síntese de novos materiais em condições fora do equilíbrio termodinâmico. A solubilidade, então está associada à estrutura laminar e aos processos de ressolda que ocorrem durante a moagem. O produto final da composição da mistura de pós-iniciais se apresenta, geralmente, na forma de pós-constituídos de partículas micrométricas, compostos de grãos cristalinos nanométricos separados por contornos de grãos (Figura ANI.3). O tamanho médio dos grãos é da ordem de 10 nm e a espessura média da região de contornos de grãos é tipicamente de algumas camadas atômicas e depende fortemente do tempo de moagem. A mecanossíntese mostra-se como um método direto

e com poucas limitações no que diz respeito à escolha do sistema a ser sintetizado. Todavia, um grande inconveniente pode ser encontrado no caso de materiais muito abrasivos, tais como: Mo, Ta, W ou certos carburetos. Tal dificuldade pode ser contornada por um processo desenvolvido por Gaffet e cols. [GAFF93] chamado M2A (*Mechanically Activated Annealing Process*).

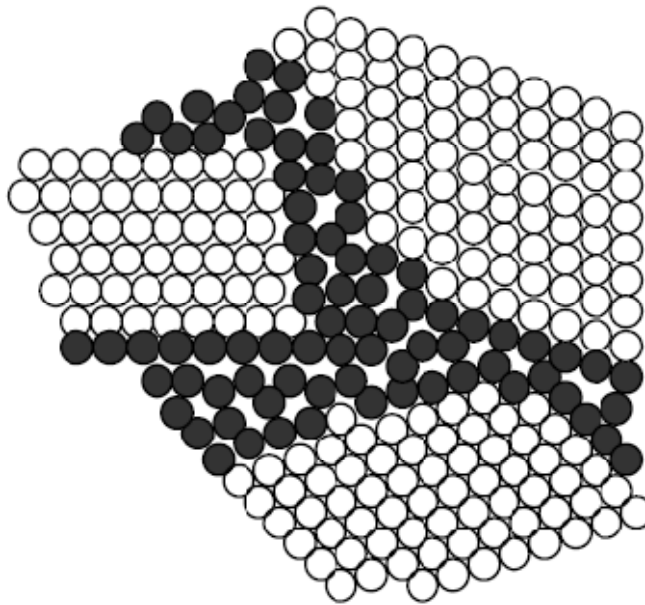


Figura ANI.3- Representação esquemática de uma região de grão/ordenada (círculos brancos) e uma região de contorno de grãos/desordenada (círculos pretos).

### **Transformações alotrópicas**

As aplicações da técnica de MAE não se reduzem somente à elaboração de ligas nanocristalinas. Esta técnica pode, inicialmente, reduzir o tamanho médio dos grãos em várias ordens de grandeza de 2 a 4 nm sem transformação estrutural e de fase. No caso da moagem de pós-metálicos, temos também a criação de contornos de grãos bem como deslocamentos de planos (cisalhamentos) e outros tipos de desordens [YAVA90]. Em geral, pós de metais e compostos são caracterizados por uma redução no tamanho dos

cristalitos a um tamanho de aproximadamente 10–15 nm. A moagem pode, entretanto, permitir transformações de fase, tais como: transformações alotrópicas. Com isso, através da MAE pode-se obter fases metaestáveis, por exemplo, fases cristalinas que se formariam somente em altas temperaturas e/ou pressões [MICH93]. Por exemplo, Michel e cols. [MICH93] observaram modificações estruturais que ocorrem em  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  moídos em um moinho do tipo planetário, operando em altas velocidades. Compostos do tipo  $\text{TiO}_2$  apresentam uma transição estrutural da estrutura tipo anatásio [HTTP1] para uma estrutura tipo rutilo [HTTP2]. Por outro lado, o óxido tem uma transição de uma estrutura monoclínica para uma estrutura cúbica, com tamanhos dos domínios coerente da ordem de 10–30 nm.

### **Amorfização de Pós**

A amorfização de pós através do método de MAE pode ocorrer nos processos expostos anteriormente. De fato, se a amostra inicial é constituída de dois (ou mais) pós elementares simples ou compostos, uma mecanossíntese permitirá a combinação dos pós elementares e poderá resultar em uma fase amorfa [PERE08].

Se o pó a ser amorfizado for um elemento simples ou composto único, a moagem pode permitir uma transição de fase de um estado cristalino para um estado amorfo. Este processo sempre passa por uma redução brusca no tamanho de grão, levando com isto a amostra moída a uma grande fração de átomos nas regiões de contorno de grão, que são desordenadas topologicamente. Assim, abaixo de um diâmetro crítico do grão, este grão com alto número de defeito relaxa para um estado termodinâmico de menor energia. A velocidade com que este processo ocorre, pode levar à amorfização total ou parcial da amostra, como veremos adiante.

### Amorfização por Mecanossíntese

Yermakov e cols. [YERM81] explicaram a formação de ligas amorfas  $\text{Co}_x\text{Y}_{1-x}$  por mecanossíntese através de uma combinação de fraturas e deformações plásticas que, por sua vez, causam uma elevação na temperatura local dos pós, ou seja, os choques provocam localmente temperaturas superiores à temperatura de fusão dos constituintes. O líquido que se forma se resfria rapidamente, o que explica a presença da fase amorfa.

Yavari e cols. [YAVA90] propuseram uma abordagem termodinâmica com base em uma estrutura laminar que é formada durante a mecanossíntese [BENJ70] por analogia com uma amorfização de estado sólido de multicamadas. Se, em último caso, a amorfização necessitar de um grande calor negativo de mistura e uma forte dissimetria entre os coeficientes de difusão, os autores assumem que as intensas deformações e as altas densidades de defeitos são suficientes para acelerar a interdifusão e aumentar as energias livres dos pós-elementares em relação às energias livres da fase amorfa, favorecendo, assim, o processo de amorfização.

Cho e Koch [CHO93] invocam o papel predominante da energia de armazenamento nos defeitos, nos processos de amorfização por moagem de compostos intermetálicos ordenados de CoZr. As contribuições significativas da energia de armazenamento são provenientes de duas fontes principais:

- (i) Da desordem anti-sítio ( $\Delta G^{desordem}$ );
- (ii) Da energia de contorno de grãos entre grãos nanométricos ( $\Delta G^{CdG}$ )

O processo de amorfização por moagem ocorre se a relação  $\Delta G^{desordem} + \Delta G^{CdG} \geq \Delta G^{a-c}$  for respeitada, onde  $\Delta G^{a-c}$  é a diferença de energia livre entre as fases cristalinas e amorfas.

No nosso estudo, usamos em grande parte a técnica MAE para a produção dos compostos iônicos do tipo  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A = Zn, Ni ou Co) conhecido como ferrita, onde



preparamos ligas nanocristalinas, com grãos menores do que 12 nm de diâmetro e grande regiões de contornos de grãos, sem levar a uma amorfização total do material.

## ANEXO II

### Equação de Landau-Khalatnikov Discretizada

Uma anisotropia magnética de troca unidirecional em filmes com camadas AF/FM é induzida após o sistema ser resfriado na presença de um campo magnético até uma temperatura abaixo da temperatura de Néel da camada AF e com o FM no estado ordenado [NOGU05, NOGU99]. Isso dá origem a um deslocamento no laço de histerese no eixo do campo magnético de uma quantidade definida por  $H_{EB}$  [efeito de *exchange bias* (EB)]. O efeito de EB diminui monotonicamente quando o sistema sofre consecutivos laços de histerese [NOGU05, NOGU99]. Essa dependência de  $H_{EB}$  versus  $n$  é chamada de *training effect* (efeito por repetição). Aqui,  $n$  é o número de laços consecutivos, ao qual o sistema AF/FM é submetido após o processo de resfriamento com campo magnético aplicado, como descrevemos acima. Em um sistema AF/FM, a magnitude desse efeito depende significativamente das propriedades da camada AF travada da bicamada/heteroestruturas com interfaces magnéticas AF/FM [NOGU05, NOGU99]. Um considerável número de trabalhos investigando o efeito por repetição vem sendo encontrado em heteroestruturas envolvendo camadas AF policristalinas travadas [SCHL86, ZHAN01, VELT01], enquanto que em monocristais com camadas travadas este efeito é esperado ser pequeno [NOGU99]. A diminuição gradual do  $H_{EB}$  com o aumento do número de laços consecutivos  $n$  é uma marca macroscópica do rearranjo da configuração da estrutura de spins para uma situação de equilíbrio. Um efeito de EB não estacionário indica que a estrutura de spin da heteroestrutura AF/FM desvia da sua configuração de equilíbrio (configuração metaestável). A conexão entre o efeito de EB e uma estrutura de spin AF em um estado de não equilíbrio na interface AF/FM é certamente um dos maiores indícios da complexidade do fenômeno de EB. Esse efeito também é observado em nanopartículas [KODA97, KODA99,

NOGU99,NOGU05]. Na Figura ANII.1, temos *training effect* (efeito por repetição) que observamos na amostra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> moída por 350 h e resfriada desde 300 K até 10 K, com um campo aplicado de 5 T.

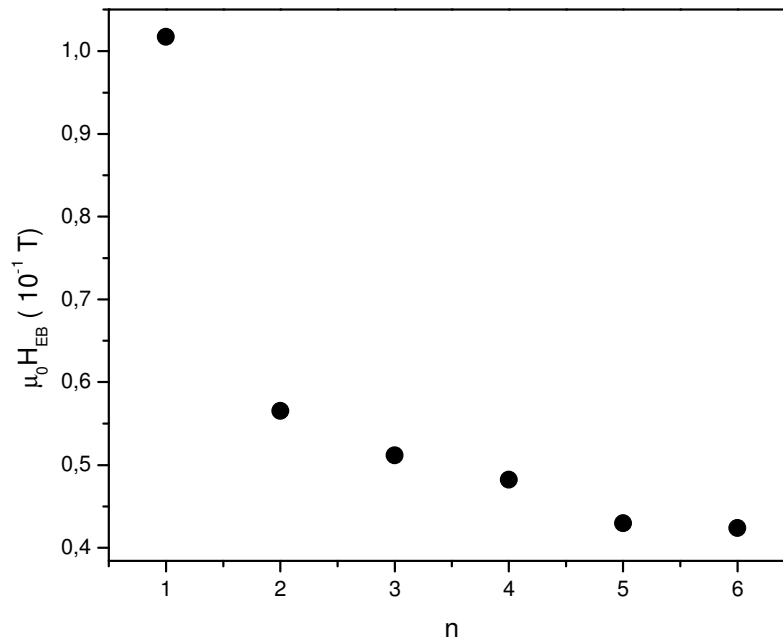


Figura ANII.1 – Campo de *exchange bias* em função do número de laços, obtido em 10 K e com campo de resfriamento de 5 T para o pó nanoestruturado NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> moído por 350 h.

Vemos que o valor de  $H_{EB}$  diminui monotonicamente quando o sistema é submetido a consecutivos laços de histerese. Portanto, podemos também inferir que esta diminuição do  $H_{EB}$  com o aumento do número de laços é uma marca macroscópica do rearranjo das estruturas de spins para o equilíbrio. Um efeito de EB não estacionário indica que a estrutura heterogênea de spin AF/FM desvia da posição de equilíbrio. Assim, Binek [BINE04] estudou a evolução de  $H_{EB}$  versus  $n$ , calculada com ajuda da Equação de Landau-Khalatnikov Discretizada (LKD) [BINE04], onde o parâmetro contínuo tempo é substituído pelo número de laços  $n$ . Ele considerou um referencial onde efeitos microscópicos são responsáveis pelo efeito de EB e considerou razoável mapear o efeito por repetição (*training effect*) do EB sob um ponto de vista dos spins da componente AF

na interface ( $S_{AF}$ ), de tal forma que  $H_{EB}(n) = KS_{AF}(n)$ , onde a constante de proporcionalidade  $K$  é independente do número de laços  $n$  e fenomenologicamente dada por  $K = -JS_{FM}/M_{FM}t_{FM}$ , onde  $J$  é a integral de troca,  $S_{FM}$  é a magnetização da componente FM na interface,  $M_{FM}$  é magnetização total da fase FM e  $t_{FM}$  é a espessura da fase FM proposto no modelo de Meiklejohn e Bean para explicar o efeito de EB [MEIK57]. Foi também assumida a lei experimental do tipo  $H_{EB}(n) - H_{EB}^e = \frac{k}{\sqrt{n}}$  (A.1), onde  $k$  é uma constante que depende do tipo de sistema estudado e  $H_{EB}^e$  é o campo de *exchange bias* no limite de infinitos laços [PACC66].

Para entender a física por trás dessa expressão, consideramos como ponto de partida, a definição da magnetização de equilíbrio AF na interface  $S_{AF}^e = \lim_{n \rightarrow \infty} S_{AF}(n)$ , a qual existe no caso de um decaimento monotônico do  $|S_{AF}(n)|$ . Cada desvio da posição de equilíbrio da magnetização AF da interface  $[\delta S_n = S_{AF}(n) - S_{AF}^e]$  aumentará a energia livre  $F$  do sistema de um valor  $\Delta F$ . Se assumirmos  $\Delta F(\delta S_n) = \Delta F(-\delta S_n)$  e fizermos uma expansão em série de  $\Delta F$  até a quarta ordem de  $\delta S_n$  temos:

$$\Delta F = \frac{1}{2}a\delta S_n^2 + \frac{1}{4}b\delta S_n^4 + O(\delta S_n^6) \quad (\text{A.2})$$

Onde ordens superiores a seis  $[O(\delta S_n^6)]$  foram desprezadas se  $|\delta S_n|$  é suficientemente pequeno. Note que, não se pretende descrever uma transição de fase pela expansão acima, embora exista uma analogia próxima. Em particular, será obsoleto considerar uma expansão até  $O(\delta S_n^6)$  do ponto de vista da estabilidade termodinâmica. Esse último argumento é conhecido da teoria de Landau das transições de fase de primeira ordem, onde  $b < 0$  requer alta ordem de estabilidade.

A relaxação de um sistema para o equilíbrio é determinada pela Equação LKD [VIZD03]

$$\xi \dot{S}_{AF} = -\frac{\partial \Delta F}{\partial S_{AF}} \quad (\text{A.3})$$

Onde  $\xi$  é uma constante fenomenológica de amortecimento e  $\dot{S}_{AF}$  é a derivada de  $S_{AF}$  em relação ao tempo. A Equação (A.3) possui um vasto intervalo de aplicação quando  $S_{AF}$  é considerado o parâmetro de ordem de um sistema. A Equação LKD é derivada do formalismo Lagrangiano [BINE04]. Aqui o potencial é dado por  $F$  e uma forte dissipação é levada em consideração, a qual dá origem a um amortecimento na equação de movimento [VIZD03]. A última condição é cumprida no caso do efeito por repetição (*training effect*), uma vez que a evolução da magnetização AF da interface é esperada ser muito lenta, em comparação com as flutuações microscópicas de spin. Na escala dos experimentos do efeito de EB, a mudança temporal da  $S_{AF}$  é ainda insignificante, a menos que o sistema seja acionado pela reversão da magnetização da camada superior FM. Assim, para associarmos o *training effect* à abordagem da Equação de Landau-Khalatnikov, o lado esquerdo da equação  $\xi \dot{S}_{AF} = -\frac{\partial \Delta F}{\partial S_{AF}}$  tem que ser discretizado. Na Figura ANII.2, vemos um esquema da evolução temporal da magnetização de interface AF. Enquanto  $S_{AF}$  é aparentemente constante no intervalo  $\Delta t$  entre dois laços de histerese consecutivos, a enésima curva de histerese FM estimula a relaxação da  $S_{AF}$  de  $S_{AF}(n)$  para  $S_{AF}(n+1)$ . A transição ocorre durante o intervalo de tempo  $\tau$ , o qual é requerido para a medida do laço. A mudança da  $S_{AF}$  é dada pelo valor médio da derivada  $\frac{dS_{AF}}{dt}$  durante o enésimo laço de histerese. Assim:

$$\frac{S_{AF}(n+1) - S_{AF}(n)}{\tau} = \left\langle \frac{dS_{AF}}{dt} \right\rangle_{\tau}$$

Com  $\langle \frac{dS_{AF}}{dt} \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt \frac{dS_{AF}}{dt}$  (veja o eixo direito da Figura AII. 2), as linhas s3lida e tracejada s3o esboços de  $\langle \frac{dS_{AF}}{dt} \rangle_\tau$  e  $\frac{dS_{AF}}{dt}$ , respectivamente.

Substituindo  $\dot{S}_{AF}$  por  $\langle \frac{dS_{AF}}{dt} \rangle_\tau$  resulta na express3o:

$$\xi' [S_{AF}(n+1) - S_{AF}(n)] = -\delta S_n (a + b\delta S_n^2) \quad (\text{A.4})$$

Onde  $\xi' = \xi/\tau$ . No caso do decaimento de  $|S_{AF}(n)|$  ser estritamente monot3nico,  $a > 0$  causa necessariamente um decaimento assint3tico do tipo  $S_{AF}(n) \propto e^{-an} + S_{AF}^e$ , quando finalmente  $\delta S_n^3 \ll \delta S_n$ . A relaxa3o exponencial 3 geralmente mais r3pida em rela3o a qualquer decaimento em s3rie de pot3ncias e 3 tipicamente observada quando a correla3o de spin torna-se desprez3vel.

No caso do efeito de EB, entretanto, uma grande correla3o AF de spin 3 essencial para travar a camada ferromagn3tica durante a revers3o da magnetiza3o. Os efeitos de EB e o efeito por repeti3o desaparecem necessariamente acima da temperatura de bloqueio, quando a correla3o de spin AF se mant3m constante. Assim, n3o 3 de se esperar uma relaxa3o exponencial abaixo da temperatura de bloqueio. Isto requer  $a = 0$  e simplifica a Equa3o (A.4):

$$[S_{AF}(n+1) - S_{AF}(n)] = -\frac{b\delta S_n^3}{\xi'}$$

Multiplicando a equa3o acima pela constante de proporcionalidade K e substituindo  $\delta S_n = S_{AF}(n) - S_{AF}^e$ , podemos correlacionar a depend3ncia de  $n$  de  $S_{AF}$  sobre o efeito de EB. Assim,

$$H_{EB}(n+1) - H_{EB}(n) = -\gamma [H_{EB}(n) - H_{EB}^e]^3 \therefore \gamma = b/(K^2 \xi') \quad (\text{A.5})$$

Para relacionar o parâmetro empírico  $k$  (A.1) com o parâmetro físico  $\gamma$  no limite  $n \gg 1$ , substituímos a Equação (A.1) em (A.5) e expandindo o termo dependente  $(n + 1)$  conforme  $1/\sqrt{n+1} \approx \sqrt{n-1}/(2n\sqrt{n})$ . Note que para  $n = 3$ , a aproximação possui um erro menor que 5%. Após algumas manipulações:

$$k = K \sqrt{\frac{\xi'}{2b}} \quad (\text{A.6})$$

O que permite uma interpretação física. Vamos, por exemplo, considerar um potencial degrau  $F$ , caracterizado por um grande coeficiente de expansão  $b$ , de acordo com a Equação (A.2). Neste caso, desvios do estado de equilíbrio são energeticamente muito desfavoráveis. Consequentemente,  $\delta S_n$  é esperado ser pequeno e assim o efeito por repetição (*training effect*) será pequeno. Isto é empiricamente expressado em termos dos pequenos valores de  $k$ , de acordo com (A.6). Além do mais, o efeito de repetição (*training effect*) requer um acoplamento entre a camada AF e a FM, a qual desencadeia o rearranjo da configuração de spins no antiferromagneto durante a reversão da magnetização. A constante fenomenológica de acoplamento  $J$  é proporcional a  $K$  e, consequentemente, a Equação (A.6) expressa o aumento de  $k$  com o aumento do acoplamento. Finalmente, a constante de amortecimento  $\xi'$  pode ser considerada tipicamente como um tempo de relaxação inverso ou, no referencial da equação discretizada, como uma razão de relaxação [BINE04].

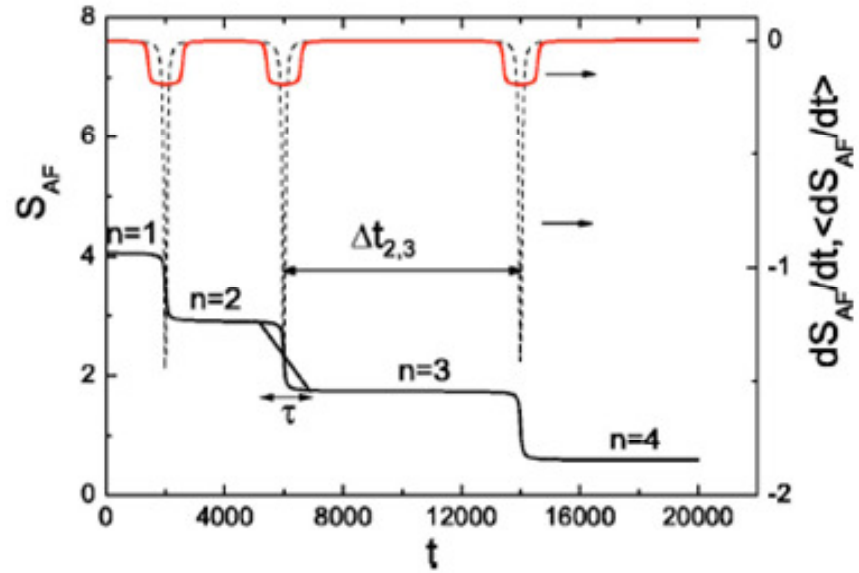


Figura ANII.2 - Esquema da evolução temporal de  $S_{AF}$ . Medida de um único laço requer um intervalo de tempo típico  $t$ . Linhas pontilhadas e sólidas (eixo direito) mostram a derivada de  $S_{AF}$  em relação à  $t$  versus  $t$  e corresponde ao valor médio dessa relação, respectivamente.



## REFERÊNCIAS

---

[AMMA01] Ammar S., Helfen A., Jouinin, N., Fiévet F., Rosenman I., Villain F., Molinié P., Danot M.; *J. Mater. Chem.*; **11** (2001) 186.

[AMMA04] Ammar S., Jouini N., Fiévet F., Stephan O., Marhic C., Richard M., Villain F., Cartier C., Brice S. and Sainctavit P.; *J. Non-Cryst. Solids*; **245/246** (2004) 673.

[AMMA06] Ammar S., Jouini N., Fiévet F., Beji Z., Smiri L., Moliné P., Danot M. and Grenèche J.M.; *J. Phys.; Condens. Matter* **18** (2006) 9055.

[ANAN98] Anantharaman M. R., Jagatheesan S., Malini K. A., Sindhu S., Narayanasamy A., Chinnasamy C. N., Jacobs J. P., Reijne S., Seshan K., Smits R. H. H. and Brongersma H. H.; *J. Magn. Magn. Mater.*; **189** (1998) 83.

[ANDR07] Juliano de Andrade Gomes ,Estudo das Propriedades Estruturais Locais de Fluidos Magnéticos: Da Nanopartícula à Dispersão, Tese, (2007), Universidade de Brasília.

[AREL08] Amanda Defendi Arelaro, Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas.Dissertação, (2008),USP.

[AWSC92] Awschalom D. D., Smyth J. F., Grinstein G., DiVincenzo D. P., and Loss D., *Phys. Rev. Lett.*; **68** (1992) 3092.

[BAIB88] Baibich M. N. , Broto J. M. , Fert A. , Nguyen Van Dau F. , Petroff F. , Etienne P. , Creuzet G. , Friederich A. , and Chazelas J.; *Phys. Rev. Lett.*; **61** (1988) 2472.

[BADE06] S.D. Bader, *Rev. Mod. Phys.*; **78** (2006) 1.

[BAKE04] Baker C., Hasanain S. K., and Shah S. I.; *J. Appl. Phys.*; **96** (2004) 6657.

[BATT97] Battle J, Clark T and Evans B J *J. Physique Coll.*; **IV 7 C1**(1997) 257.

[BENJ70] Benjamin J.S., *Metall. Trans.*; **1** (1970) 2943.

[BENS04] Bensebaa F., Zavaliche F., Ecuyer P. L., Cochrane R. W., Veres T.; *J. of Colloi. And Interf. Science.*; **277** (2004) 104.

[BERK1975] Berkowitz A. E., Lahut J. A., Jacobs I. S., Levinson L. M., and Forester D. W., *Phys. Rev. Lett.*; **34** (1975) 594.

[BERK80] Berkowitz A. E., Lahut J. A., and VanBuren C. E., *IEEE Trans. Magn.*; **MAG-16** (1980) 184.

[BERT08] Bousquet-Berthelin C.,Chaumont D. and Stuerger D.; *J. of Soli. Stat. Chemi.* **181** (2008) 616.

[BIAN02] Bianco L .del, Hernando A. and Fiorani D.; *Phys. Stat. Soli. A*; **189** (2002) 533.

[BINE04] Binek C.; *Phys. Rev. B*; **70** (2004) 014421.

- [BONE99] Bonetti E., Bianco L. del, . Fiorani D, Rinaldi D., Caciuffo R. and Hernando A.; *Phys. Rev. Lett.*; **83** (1999) 2829.
- [BRAN92] R. A. Brand. 1992. *Normos Programs*. Laboratorium für Angwandte Physik, universität Duisburg, Alemanha (1992).
- [CAER97] Caer G. Le; *Ann. Chim. Sci. Mat.* ; **22** (1997) 341.
- [CALV02] Calvin, S.;Carpenter;E.E.,Harris, V.G.; Morrison, S.A.; *Appl. Phys. Lett.*; **81** (20) ( 2002) 3828.
- [CHAN85] Chang L.L., Giessen B.C. ed. (1985), « Synthetic Modulated Structures » (Orlando, FL :Academic).
- [CHIN00] Chinnasamy C N, Narayanasamy A, Ponpandian N, Chattopadhyay K, Guérault H and Greneche J M; *J. Phys.: Condens. Matter*; **12** (2000) 7795.
- [CHIN01a] Chinnasamy C. N., . Narayanasamy A, Ponpadian N., Chattopadhyay K., Shinoda K., Jeyadevan B., Thhji K., Nakatsuka K., Furubayashi T. and Nakatani I.; *Phys. Rev. B*; **63** (2001) 184108.
- [CHIN01b] Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Ponpandian N., Chattopadhyay K., Guérault H. and Greneche J-M. ;*Scripta mater*; **44** (2001) 1407.
- [CHKO04] Chkoundali S., Ammar S., Jouini N., Fiévet F., Molinié P., Danot M., Villain F. and Grenéche J-M.; *J. Phys.: Condens. Matter*; **16** (2004) 4357.
- [CHO93] Cho Y.S., Koch C.C., *J. All. Comp*; **194** (1993) 287.
- [CHUK88] Chukakin Y. G. and Shirts V. R., *Sov. Phys. Solid State*; **30** (1988) 1683.
- [COTE03] Cote L. J., Teja A. S., Wilkinson A.P., Zhang Z. J.; *Flui. Phas. Equil.*; **210** (2003) 307.
- [CULL72a] Cullity B. D., *Introduction to Magnetic Materials*,Addison-Wesley Publishing Company, (1972),1<sup>a</sup> Ed. Pag. 181.
- [CULL72b] Cullity B. D., *Introduction to Magnetic Materials*,Addison-Wesley Publishing Company, (1972),1<sup>a</sup> Ed. Pag. 190.
- [DARL05] Darling S. B. and Bader S. D., *J. Mater. Chem.*; **5** (2005) 4189.
- [DICK93] Dickson D. P. E., Reid N. M. K., Hunt C., Williams H. D., El-Hilo M., and O'Grady K.; *J. Magn. Magn. Mater.*; **125** (1993) 345.
- [DIDU02] Didukh P., Greneche J.M., Slawska-Waniewska A., Fannin P.C., Casas L. *J. Magn. Magn. Mater.*; **242–245** (2002) 613.
- [DING00] Ding J., Liu X. Y., WANG J., Shi Y.; *Mater. Lett.*; **44** (2000) 19.
- [DORM97] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.*; **98** (1997) 283.
- [DRUS99] Druska P. U., Steinike A. and Sepelak V., *J. of Soli. Stat. Chemi.* **146** (1999).

- [EDEL96] Edelstein A.S., Cammarata R.C. (1996), *Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing, Bristol & Philadelphia.
- [EHRH03] Ehrhardt, H.; Campbell, S. J.; Hofmann, M. *Scr. Mater.*; **48** (2003) 1141.
- [FECH95] Fecht H.J., *Nanostruct. Mater.*; **6** (1995) 33.
- [FILH05] Evaristo Nunes Filho, Magnetismo em Ligas Amorfas e em Nanoestruturas à Base de Metais de Transição e de Terras-Raras, Tese, 2005, UFES.
- [GAFF93] Gaffet E., Malhouroux N., Abdellaoui M., *J. All. Comp.* ; **194** (1993) 339.
- [GESH08a] Geshev J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 600.
- [GESH08b] Geshev J.; *Appl. Phys. Lett.*; **93** (2008) 176101.
- [GLEI89] Gleiter H., *Prog. Mater. Sci.*; **33**(1989) 223.
- [GOSE04] Goser K., Glosekotter P., and Dienstuhl J.; *Nano and Microengineering*. (2004).
- [GOYA99] Goya G. F. and Rechenberg H. R., *J. Magn. Magn. Mater.*; **203** (1999) 141.
- [GOYA00] Goya G. F., Rechenberg H. R., Chen M. and Yelon W. B., *J. Appl. Phys.*; **87** (2000) 8005.
- [GOYA03] Goya G. F. and Leite E. R.; *J. Phys.: Condens. Matter*; **15** (2003) 641.
- [GREE71] Greenwood N.N., Earnshaw A.; *Chemistry of Elements*, 2<sup>a</sup> Ed.; Butterworth-Heinemann; Boston (1971).
- [GREN95] Greneche J. M.; *Acta Phys. Slovaca*; **45** (1995) 45.
- [GUÉR00] Guérault H., Tamine M. and Greneche J. M., *J. Phys. Cond. Mat.*, **12** (2000) 9497 - Hugues Guérault, Propriétés Structurales et Magnétiques de Poudres de Fluorures Nanostructurées MF<sub>3</sub> (M=Fe, Ga) Obtenues par Broyage Mécanique, These de Doctorat, Université du Maine- Le Mans. 2000.
- [GUO10] Guo S., Liu W., Meng H., Liu X.H., Gong W.J., Han Z., Zhang Z.D. *J. All. Comp.*; **497** (2010) 10.
- [GRÜN86] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers; *Phys. Rev. Lett.*; **57**(1986) 2442.
- [HADJ94] Hadjipanayis G.C., Siefel R.W. eds. (1994), *Nanophase Materials : Synthesis, Properties and Applications* , Kluwer.
- [HAMD97] Hamdeh H H, Ho J C, Oliver S A, Willey R J, Oliveri G and Busca G *J. Appl. Phys.*; **81** (1997) 1851.
- [HAND00] O'Handley R.; *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley (2000).
- [HOCH00] Hocheplied J. F., Bonville P. and Pileni M. P.; *J. Phys. Chem. B*; **104** (2000) 905.

- [HTTP1] <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxididos/octaedrita.html> 10/12/2010 às 15:00.
- [HTTP2] <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxididos/rutilo.html> 10/12/2010 às 15:00.
- [IGLE05] Iglesias Ò., Batlle X., and Labarta A.; *Phys. Rev.B*; **72** (2005) 212401.
- [INO95] Inoue A., *Nanostruct. Mater.*; **6** (1995) 53.
- [JEYA94] Jeyadevan B., Tohji K. and Nakatsuka K. ; *J. Appl. Phys.*; **76** (1994) 6325.
- [KAMI92] Kamiyama T., Haneda K., Sato T., Ikeda S. and Asano H., *Soli. Stat. Commun.*; **81** (1992) 563.
- [KIM03] Kim Y., Kim D., Lee C.S.; *Phys. B.*; **337** (2003) 42.
- [KIT96] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7<sup>th</sup> Ed. (1996) pg 446.
- [KIWI01] Kiwi M., *J. Magn. Magn. Mater.*; **234** (2001) 584.
- [KOCH91] Koch C.C., *Mechanical Milling and Alloying in Materials Science and Technology*, ed R W Cahn, P Haasen, E J Kramer, (1991) 193.
- [KODA96] Kodama R. H., Berkowitz A. E., Makhlof S. A., McNiff Jr E. J.. and Foner S.; *Phys. Rev. Lett.*; **77** (1996) 394.
- [KODA97] Kodama R. H., Berkowitz A. E., McNiff Jr. E. J. and Foner S., *J. App. Phys.*; **81** (1997) 5552.
- [KODA99a] Kodama R. H. and Berkowitz A.E.; *Phys.Rev.B.*; **59** (1999) 6321.
- [KODA99b] Kodama R.H.; *J. Magn. Magn. Mater.*; **200** (1999) 359.
- [KÖNI70] König U., Bertaut E. F., Gros Y., Mitrikov M., and Chol G.; *Soli. Stat. Commun.*; **8** (1970) 759.
- [KRÛP82] Krûpica S. and Novak P.; “Oxide spinels,” in *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wolfarth - North-Holland, Dordrecht, **3** (1982).
- [LABA02] Labaye Y., Crisan O., Berger L., Greneche J. M. and Coy J. M. D.; *J. Appl. Phys.*; **91** (2002) 8715.
- [LEE98] Lee J. G., Park J.Y., Kim C.S.; *J. Mater. Sci.*; **33** (1998) 3965.
- [LELI04] Lelis, M. F. F.; Porto, A. O.; Conçalves, C. M.; Fabris, J. D. *J.Magn. Magn. Mater.*; **278** (2004) 263.
- [LI99] Li Y., Park C.W.; *Langmuir*; **15** (1999) 952.
- [LIN95] Lin D., Nunes A. C., Majkrzak C. F., and Berkowitz A. E., *J. Magn. Magn. Mater.*; **145** (1995) 343.
- [LIU05] Liu X.M., Fu S.Y., Xiao H.M.,Huang C.J., *Physics B.*; **370** (2005) 14.

- [LONG93] [Long, G. J. Grandjean, F., *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, **1**, 240-300, Plenum Press, New York, USA, 1993.
- [LUTT90] Lutterotti L. and Scardi P., *J. Appl. Crystallogr.*; **23** (1990) 246.
- [MAIA05] Maia, A.O.G., *Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível*. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2005.
- [MAND90] Mandich M.L., Reents W.D. *Atomic and Molecular Clusters*, ed. Bernstein E.D. (Amsterdam Elsevier), (1990) 69.
- [MART03] J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent, and I. K. Schuller, *J. Magn. Mater.*; **256** (2003) 449.
- [MATH04] Mathur S., Veith M., Rapalaviciute R., Shen H., Goya G. F., Filho W. L. M. and Berquo T. S.; *Chem. Mater.*; **16** (2004) 1906.
- [MEIK57] Meiklejohn W. H. e Bean C.P.; *Phys. Rev.* ;**105** (1957) 3.
- [MICH93] Michel D., Faudot F., Gaffet E., Mazerolles L., *La revue de Métallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux*, **Février** (1993) 219.
- [MICH95] Michel D., Mazerolles L., Berthet P, Gaffet E., *Eur. J. Soli. Stat. & Inorg. Chem.*; **32** (1995) 673.
- [MORR81] Morrish A. H. and Haneda K., *J. Appl. Phys.*; **52** (1981) 2496.
- [MORI01] P. Moriarty; *Rep. Prog. Phys.*; **64** (2001) 297.
- [MORU94] Morup S. and Tronc E.; *Phys. Rev. Lett.*; **70** (1994) 3278.
- [MOUM95] Moumen N., Veillet P., Pileni M. P., *J. Magn. Mater.*; **149** (1995) 67.
- [MOUM96] Moumen N. Pileni M. P.; *Chem. Mater.*; **8** (1996) 1128.
- [MULD81] Mulder C. A. M., van Duynveldt, A. J., and Mydosh J. A., *Phys. Rev.B*; **23** (1981) 1384.
- [MURO01] Muroi M., Street R., and McCormick P.G.; *Phys.Rev.B*.; **63** (2001) 184414.
- [NICO97] Nicoara G., Fratiloiu D., Nogues M., Dormann J.L., Vasiliu F.; *Mat. Science Forum*; **235** (1997) 145.
- [NILS07] Nilsen M. H., Nordhei C., Ramstad A. L., Nicholson D. G., Poliakoff M. and Cabañas A.; *J. Phys. Chem. C*.; **111** (2007) 6252-6262.
- [NIKI00] V. I. Nikitenko, V. S. Gornakov, A. J. Shapiro, R. D. Shull, K. Liu, S. M. Zhou, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*; **84** (2000)765.
- [NOGU99] Nogués J. and Schuller I. K.; *J. Magn. Mater.*; **192** (1999) 203.
- [NOGU05] Nogues J., Sort J., Langlais V., Skumryev V., Surinach S., Munoz J. S. and Baro M. D.; *Physics Report*.; **422** (2005) 65.

- [OLES96] Oleszak D., Shingu P.H., *J. Appl. Phys.*; **79** (1996) 2975.
- [OLIV00] Oliver S. A., Harris V. G., Hamdeh H. H. and Ho J. C.; *Appl. Phys. Lett.*; **76** (2000) 2761.
- [PACC66] Paccard D., Schlenker C., Massenet O., Montmory R., and Yelon A.; *Phys. Stat. Solid.*; **16** (1966) 301.
- [PATT39] Patterson, A. *Phys. Rev.*; **56** (10) (1939) 978.
- [PATT02] Patrick, R. A. D.; van der Laan, G.; Henderson, C. M. B.; Kuiper, P.; Dudzik, E.; Vaughan, D. J. *Eur. J. Mineral.*; **14** (2002) 1095.
- [PASS96] Edson Passamani Caetano. Estudo das Propriedades Magnéticas de Filmes Finos, sob Forma de Ligas e Multicamadas, através da Espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  e do  $^{151}\text{Eu}$ . 1996. Tese de Doutorado em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 1996.
- [PASS10] E.C. Passamani, B.R. Segatto, C. Larica, R. Cohen, J.M. Greneche *J. Magn. Magn. Mater.*; **322** (2010) 3917–3925
- [PERE07] Pereira R. D., Passamani E. C., Larica C., Freitas J. C. C., A. Takeuchi Y.; *J. App. Phys.*; **102** (2007) 033515.
- [PERE08] Rodrigo Dias Pereira, Produção e cinética de formação de nanoestruturas de  $\alpha$ -Fe em ligas do tipo Nanoperm ativadas mecanicamente, 2008, UFES.
- [PILL96] Pillai V., Shah D.O.; *J. Magn. Magn. Mater.*; **163** (1996) 243.
- [PRIN98] G. A. Prinz, *Science*; **282** (1998)1660.
- [RADU08] Radu F. and Zabel H., Magnetic Heterostructures, *Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport*, edited by Zabel H. and Bader S. D., Springer Tracts in Modern Physics; **227** (2008) 97.
- [RODR95] V. A. P. Rodríguez. 1995. Síntese de Soluções sólidas Metálicas por Processamento Mecânico e por Congelamento de Vapor. Tese de Doutorado em Ciências Físicas. Centro Brasileiro de pesquisas Físicas, Rio de Janeiro (1995).
- [SALA06] Salabaş E. L., Rumpelcker A., Kleitz F., Radu F. and Schüth F.; *Nano Lett.*; **6** (2006) 2977.
- [SANT02] Santos, J.V.A., *Filmes Finos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtidos a partir de Água de Coco Utilizando o Processo Sol – Gel Protéico*. Dissertação (Mestrado em Física) - Núcleo de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2002.
- [SANT05] Santos H.J. de Los. *Principles and applications of nanomems Physics (Microsystems) Application*. (2005).
- [SATO90] Sato T., Haneda K., Seki M. and Iijima T., *Appl. Phys. A*; **50** (1990) 13.
- [SATO92] Sato T., Haneda K., Seki M. and Iijima T., *Soli. Stat. Commun.*; **7** (1992) 81.

- [SAWA69] Sawatzky G. A., Woude F. Van Der, and Morrish A. H., *Phys. Rev.*; **183** (1969) 383.
- [SCHL86] Schlenker C., Parkin S. S. P., Scott J. C., and Howard K., *J. Magn. Magn. Mater.*; **54** (1986) 801.
- [SCHI96] Schiessl W., Potzel W., Karzel H., Steiner M., Kalvius G. M., Martin A., Krause M. K., Halevy ., Gal J., Schäfer W., Will G., Hillberg M. and Wäppling R.; *Phys. Rev. B*; **53** (1996) 9143.
- [SEGA07] Breno Rodrigues Segatto, Origem do Acoplamento não Colinear nas Superestruturas Fe/Mn/Fe Crescidas por Molecular Beam Epitaxy, Dissertação,PGFIS – UFES, 2007.
- [SEPE98] Sepelák V., Steinike U., Uecker D. C., Wissmann S. and Becker K. D.; *J. Soli. Stat. Chem.*; **135** (1998) 52.
- [SEPE07] Sepelák V., Bergmann I., Feldhoff A., Heitjans P., Krumeich F., Menzel D., Litterst F. J., Campbell S. J., and Becker K. D.; *J. Phys. Chem. C*; **111**(2007) 5026.
- [SCHE18] Scherrer P., *Gött. Nach. Gese.*; **2** (1918) 98.
- [SHAF98] Shafi K.V. P. M., Gedanken, A., Prozorov, R., Balogh J., *Chem. Mater.*; **10** (1998) 3445.
- [SHI00] Shi Y., Ding J., Yin H., *J. of Alloys and Comp.*; **308** (2000) 290.
- [SHIN92] Shingu P.H., *Mater. Sci. Forum* (1992) 88-90.
- [SIDH78] Sidhu P. S., Gilkes R. J. and Posner A. M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **40** (1978) 429.
- [SIEG93] R.W. Siegel. *Nanostruct. Mater.*; **3** (1993)1.
- [SIEG94] R.W. Siegel. *Encyl. Apply. Phys.*; **11**(1994)173.
- [SIVA07] N. Sivakumar, A. Narayanasamy, K. Shinoda, C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, and J.-M. Greneche. *J. Appl. Phys.*; **102** (2007) 013916.
- [SKOM03] R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter.*; **15** (2003) R841.
- [SMIT59] Smit, S.; Wijn, H. P. J. In *Ferrites*; Library, P. T., Philips, N. V., Eds.; John Wiley & Sons: New York, (1959).
- [SMIT61] Smith S and Wijn H P J (1961) *Ferrites* (Amsterdam: Philips Library).
- [STAM00] R. L. Stamps, *J. Phys. D: Appl. Phys.*; **33** (2000) R247.
- [SUND84] Sundararajan M D, Narayanasamy A, Nagarajan T, Häggström L, Swamy C S and Ramanujachary K V *J. Phys. C: Solid State Phys.*; **17** (1984) 2953.
- [SURY01] C. Suryanarayana. *Prog. in Mater. Scie.*; **469** ( 2001) 1.
- [TANG91] Z.X. Tang, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, and G.C. Hadjipanayis, *Phys. Rev.Lett.*; **67** (1991) 3602.

- [TART03] P. Tartaj, M.D. Morales, V.V. Sabino,; *J. Phys. D*; **36** (2003) R182.
- [THAN05] Thang P.D., Rijnders G., Blank D.H.A.; *J. Magn. Mater.*; **295** (2005) 251.
- [TIAN08] Z. M. Tian, S. L. Yin, L. Lu, J. H. He, H. N. Duan, P. Li and C. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*; **93** (2008) 222505.
- [UEDA93] Ueda M, Shimada S and Inagaki M, *Trans. Mater. Soc. Japan A*; **14** (1993) 23.
- [VASI09] M. Vasilakaki and K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B*; **79** (2009) 144402.
- [VELT01] S. G. te Velthuis, A. Berger, and G. P. Felcher, *J. Appl. Phys.*; **87** (2001) 5046.
- [VEST04] Vestal C.R., Zhang J. Z.; *Int. J. of Nanotechnology*; **1** (2004) 240.
- [VINC94] P. Vincent, J. Hammann, P. Prene', and E. Tronc, *J. Phys. (France) I*; **4** (1994) 273.
- [VIZD03] G. Vizdrik, S. Ducharme, V. M. Fridkin, and G. Yudin, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 094113.
- [WANJ08] Wanju Luo and Fangwei Wang, *Appl. Phys. Lett.*; **93** (2008) 176102.
- [WILL04] M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin, and V. G. Harris, *Int. Mater. Rev.*; **49** (2004) 125.
- [WIGN66] J. W. G. Wignall *J. of Chem Phys.*; **44** (1966) 6.
- [XU03] Y. Xu, Z. G. Sun, Y. Qiang and D. J. Sellyer, *J. Magn. Mater.*; **266** (2003) 164.
- [YAN99] Yan C. H., Xu Z.G., Cheng F.X., Wang Z.M., Sun L.D., Liao C.S., Jia J.T., *Solid Stat. Commu.*; **111** (1999) 287.
- [YAVA90] Yavari A.R., Desré P.J., *Phys. Rev. Lett.*; **65(20)** (1990) 2571.
- [YAVA95] Yavari A.R., *Mat. Trans.*; **36** (1995) 228.
- [YERM81] Yermakov A.E., Yurchikov E.E., Barinov V.A., *Phys. Met. Metall.*; **52** (1981) 50.
- [YOSH03] Yoshida, H.; Shimizu, T.; Murata, C.; Hattori, T. *J. Catal.*; **220** (2003) 226.
- [YUAN09] S. Yuan, K. Xu, Z. Li, L. Yu, B. Kang and S. Cao, *J. Appl. Phys.*; **105** (2009) 093910.
- [ZAAG00] P. J. van der Zaag, Y. Ijiri, J. A. Borchers, L. F. Feiner, R. M. Wolf, J. M. Gaines, R. W. Erwin and M. A. Verheijen, *Phys. Rev. Lett.*; **84**, (2000) 6102.
- [ZHAN01] K. Zhang, T. Zhao, and M. Fujiwara, *J. Appl. Phys.*; **89** (2001) 6910.
- [ZULU08a] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, and J. Mejía-López *J. Appl. Phys.*; **103** (2008) 113906.



[ZULU08b] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo and J. Mejía-López *J. Phys.: Condens. Matter*; **20** (2008) 195213.

[ZULU09] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, F. Muñoz and J. Mejía-López *J. Appl. Phys.*; **105** (2009) 123907.