

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Física

Raphael Garcia Moraes da Fonseca

“Efeitos da nanoestrutura nas
propriedades magnéticas em sistemas de
nanopartículas de Ni produzidos por
ablação por laser”

Niterói, RJ
2016

Raphael Garcia Moraes da Fonseca

“Efeitos da nanoestrutura nas propriedades magnéticas em sistemas de nanopartículas de Ni produzidos por ablação por laser”

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito necessário a obtenção do Título de Mestre em Física, na Área de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Wallace de Castro Nunes

Niterói, RJ
2016

C651 Fonseca, Raphael Moraes da.

Efeitos da nanoestrutura nas propriedades magnéticas em sistemas de nanopartículas de Ni produzidos por ablação por laser / Raphael Moraes da Fonseca ; orientador: Wallace de Castro Nunes. -- Niterói, 2016.

76 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Niterói, 2016.

Bibliografia: p. 74-76.

1.MATERIAL MAGNÉTICO. 2.PROPRIEDADE MAGNÉTICA.
3.NANOPARTÍCULA. 4.ABLAÇÃO POR LASER. I.Nunes, Wallace de Castro, Orientador. II.Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física, Instituição responsável. III.Título.

CDD 620.115

Raphael Garcia Moraes da Fonseca

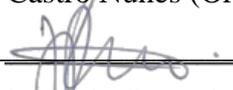
“Efeitos da nanoestrutura nas
propriedades magnéticas em sistemas de
nanopartículas de Ni produzidos por
ablação por laser”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense (PPGF-UFF) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre Física.

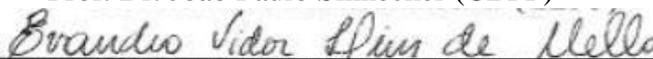
Banca Examinadora



Prof. Dr. Wallace de Castro Nunes (Orientador) (IF /UFF)



Prof. Dr. João Paulo Simnecker (CBPF)



Prof. Dr. Evandro Vidor Lins de Mello (IF /UFF)

À toda minha Família.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha família por todo apoio, incentivo, amor e conselhos que me foram dados ao longo da minha vida acadêmica. Vocês foram essenciais para essa realização.

A todos os meus amigos do Instituto de Física da UFF pelo companheirismo, com quem compartilhei, conversas, conselhos, enfim, por mostrar e exercer o real significado da palavra amizade.

Aos amigos e colegas de turma de mestrado que me ajudaram nas mais diversas situações, Alex, Mariane, Davor, Marcel, Alan, Viviane, Jonathan, André e Octávio, pela divertida convivência de sala, Clebson, Johny, e em especial ao Fernando Fabris pelo apoio, amizade, discussões e divertimentos durante estes dois últimos anos, pelo profissionalismo e pela dedicação ao grupo.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Wallace de Castro Nunes pela orientação neste projeto, pelo aprendizado adquirido através das discussões e experimentos e pela amizade ao longo de todos estes anos.

E, por fim, a todos os professores do Instituto de Física da UFF, em especial ao Prof. Dr. Dante Ferreira Franceschini Filho e Yutao Xing por toda a colaboração, profissionalismo, por sempre atenderem as minhas dúvidas e problemas.

A instituição CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

As propriedades magnéticas de nanoestruturas têm sido estudadas intensamente nas últimas décadas visando o entendimento e o controle dos fenômenos presentes nestes materiais para possíveis aplicações tecnológicas e também para ciência fundamental. Nesta tese, foram produzidas e investigadas interessantes nanoestruturas contendo nanopartículas (NPs) de Ni produzidas por ablação por laser. Foram preparados sistemas de multicamadas em substrato de Silício (Si), alternando a deposição de filme de Si e das NPs de Ni produzidas em diferentes atmosferas de argônio (Ar) e oxigênio (O₂). As análises estruturais e morfológicas foram feitas por meio de Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As propriedades magnéticas foram investigadas com medidas de magnetização em função do campo magnético externo $M(H)$ e da temperatura nos modos Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC).

As imagens de MET revelaram que as NPs de Ni produzidas na atmosfera de Ar e O₂ possuem formatos e nanoestruturas muito diferentes: a maioria das NPs produzidas na atmosfera de Ar são cúbicas e cristalinas, enquanto que as NPs produzidas em atmosfera de O₂ possuem formato esférico com muitos defeitos estruturais. As propriedades magnéticas das NPs cristalinas são típicas de sistema de NPs monodomínios. No entanto, as NPs produzidas em atmosfera de O₂ apresentam uma transição magnética em torno de 20K. Estes resultados foram comparados com simulações, com os parâmetros estruturais obtidos da análise por MET, e também com um modelo simples de partículas não interagentes. São discutidas algumas conclusões sobre possíveis influências de interação e da desordem estrutural das NPs nos resultados observados.

Palavras-chave: Material Magnético, Propriedades Magnéticas, Nanopartículas de níquel, Ablação por Laser Pulsado.

ABSTRACT

Nanostructures magnetic materials have been extensively studied in recent decades due to their unusual and fascinating properties, and applications advantageous over their bulk counterparts. The development of reliable, nontoxic, and eco-friendly methods for production of nanomaterials is of most importance to expand their applications. In this thesis, we produced and investigated interesting nanostructures containing Ni nanoparticles (NPs) by using Pulsed Laser Deposition (PLD). Multilayer systems were prepared on a silicon substrate (Si) by alternating Si film and the Ni NPs deposition in different atmospheres: argon (Ar) and oxygen (O₂). In this thesis it was produced and investigated interesting nanostructures nanoparticles (NPs) of Ni produced by pulsed laser deposition. Multilayer systems were prepared on a silicon substrate (Si), deposition of alternating Si film and the Ni NPs produced in different atmospheres argon (Ar) and oxygen (O₂). The structural and morphological analyzes were performed using X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM). The magnetic properties were investigated with magnetization measurements as a function of the external magnetic field $M(H)$ and temperature in Zero Field Cooling (ZFC) and Field Cooling (FC) modes.

The TEM images revealed that the Ni NPs produced in Ar and O₂ have very different shapes and nanostructures: most NPs produced in the Ar atmosphere are cubic and crystalline, while the NPs produced in O₂ atmosphere have a spherical shape with many structural defects. The magnetic properties of crystalline NPs are typical of monodomain NPs system. However, the NPs produced in O₂ atmosphere present around a magnetic transition 20K. These results were compared with simulations, the structural parameters obtained from the analysis by TEM, and with a simple model of non-interacting particles. We discuss some conclusions about possible influences of interaction and structural disorder of NPs in the observed results.

Keywords: Magnetic Material, Magnetic Properties, Nanoparticles, Pulsed Laser Ablation.

Lista de Figuras

2. 1 Partícula monodomínio isotrópica.....	5
2. 2 Partícula monodomínio com anisotropia uniaxial.....	7
2. 3 Detalhe entre as direções da magnetização, eixo fácil e campo magnético aplicado.....	9
2. 4 Curva de histerese para uma partícula com anisotropia uniaxial. Esta figura foi retirada a partir da referencia [11].....	10
2. 5 Curva de histerese para um conjunto de partículas com anisotropia uniaxiais distribuídas aleatoriamente no espaço. Esta figura foi retirada a partir da referencia [11].....	11
2. 6 Perfil da energia de anisotropia efetiva (Equação (2.1)).....	11
2. 7 Perfil da energia de anisotropia efetiva com campo magnético aplicado (Equação (2.7)).....	12
2. 8 Simulações das curvas ZFC e FC (c, d) para duas distribuições de tamanhos diferentes (a, b). Uma bem estreita ($\sigma = 0,3$) e outra bem larga ($\sigma = 1$).....	17
2. 9 Simplificado explicando como o efeito das interações forma aglomerados de grãos dentro de comprimentos de correlação. Esta figura foi reproduzida a partir da referencia [18].....	19
3. 1 Ilustração do esquema usado no sistema para Ablação por Laser.....	23
3. 2 Sistema para deposição por ablação por laser do IF-UFF.....	23
3. 3 Pluma de plasma de ablação de alvo de Ni.....	24
3. 4 Diagrama esquemático das amostras do conjunto de nanopartículas.....	25
3. 5 Tubo de raios X (adaptado de [29]).....	27
3. 6 Espectro de emissão de um ânodo de molibdênio bombardeado com elétrons. (adaptado de [29]).....	28
3. 7 Representação da difração de raios X por um cristal.....	29
3. 8 incidido por um feixe de raios X que forma um ângulo de Bragg θ	31

3. 9 Diagrama esquemático de funcionamento de um MET.....	34
3.10 Gama de sinais emitidos durante a interação de um feixe altamente energético de elétrons com um material fino. A maior parte destes sinais são detectados em TEM.....	35
4. 1 (a) Imagem de alta resolução das nanopartículas de Ni na atmosfera de Ar.....	39
4.1 (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de níquel depositadas em atmosfera de gás argônio com escala de 20nm.....	40
4.1 (c) Distribuição de diâmetros das partículas para a amostra de Ni[Ar].....	40
4.2(a) Imagem de alta resolução das nanopartículas de Ni na atmosfera de Ar.....	41
4.2 (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de níquel depositadas em atmosfera de gás argônio com escala de 20nm.....	42
4.2 (c) Distribuição de diâmetros das partículas para a amostra de Ni[Ar].....	42
4.3 (a) Imagem de SEM com detector de elétrons secundários da amostra Ni(Ar)1..	45
4.3: (b) Imagem de SEM com detector de elétrons retro espalhados da amostra Ni(Ar)1.....	46
4.4: Padrão de EDS com detector de elétrons retro espalhados da amostra Ni(Ar)1.	47
4.5: (a) Imagem de SEM com detector de elétrons secundários da amostra Ni(O ₂)1.	48
4.5: (b) Imagem de SEM com detector de elétrons retro espalhados da amostra Ni(O ₂)1.....	48
4. 6 Difratoograma de raios-X, mostrando os detalhes do pico cristalino principal, para amostra de NPs de Ni na atmosfera de Ar com o tempo de deposição de 60 s...	49
4. 7 Difratoograma de raios-X, mostrando os detalhes do pico cristalino principal, para amostra de NPs.de Ni, produzidas na atmosfera de O ₂ ,com o tempo de deposição de 60 s.....	50

4. 8	Curvas de magnetização sobre campo para a amostra produzida por ablação de alvo de níquel com um tempo de deposição de 60 segundos em atmosfera de argônio separada por filme de silício com tempo de deposição de 90 segundos.	52
4. 9	Curvas de magnetização sobre campo para a amostra produzida por ablação de alvo de níquel com um tempo de deposição de 60 segundos em atmosfera de oxigênio separada por filme de silício com tempo de deposição de 90 segundos.	54
4. 10 (a)	Imagem de SEM com detector de elétrons secundários da amostra Ni(Ar)1.	57
4. 11 (a), (b), (c) e (d)	Padrão de EDS com detector de elétrons retro espalhados da amostra Ni(Ar)2.	58
4. 12 (a)	descreve a imagem de SEM com detector de elétrons secundários da amostra Ni(Ar)1.	59
4. 12 (b)	descreve a imagem de SEM com detector de elétrons retro espalhados da amostra Ni(Ar)1.	59
4. 13	Difratograma de raios-X, mostrando os detalhes do pico cristalino principal, para amostra Ni(Ar)c1.	60
4. 14	Difratograma de raios-X, mostrando os detalhes do pico cristalino principal, para amostra Ni(O ₂)c1.	61
4. 15	Padrões de difração de raio-X para as amostras: (a) filme fino com Si e (b) substrato monocristalino de Si orientado (100).	62
4. 16	Curvas de magnetização sobre temperatura para a amostra Ni(Ar)1.	65
4. 17	Curvas de magnetização sobre temperatura para a amostra Ni(O ₂)1.	66
4. 18	Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 300K. Para a amostra de Ni(Ar)1.	67
4. 19	Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 300K. Para a amostra de Ni(O ₂)1.	66

4. 20 Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 2, 5, 15 e 25K. Para a amostra Ni(O ₂) ₁	69
4. 21 Curvas de magnetização sobre campo para a amostra Ni(Ar) ₂	70
4. 22 Curvas de magnetização sobre campo para a amostra Ni(O ₂) ₂	70
4. 18 Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 300K. Para a amostra de Ni(Ar) ₁	71
4. 19 Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 300K. Para a amostra de Ni(O ₂) ₁	72

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Descrição das amostras com espessura e estrutura especificada.....26

Tabela 3.2: Descrição das amostras com espessura e estrutura especificada.....26

Tabela 4.2.1: Descrição das amostras com espessura e estrutura especificada e também os diâmetros médios dos grãos de Ni determinados da análise de raios X.....51

Tabela 4.2.1: Descrição das amostras com espessura e estrutura especificada e também os diâmetros médios dos grãos de Ni determinados da análise de raios X.....64

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica	4
2.1. Definições Básicas Sobre o Superparamagnetismo	4
2.2. Coercividade de pequenas partículas	8
2.2.1 Modelo de Sotoner-Wohlfarth	8
2.2.2 Rotação de Partículas em $T \neq 0$	11
2.3. Curvas ZFC e FC	13
2.4. Interação em materiais magnéticos	17
2.5. Modelos de Anisotropia Aleatória	19
3. Técnicas experimentais	21
3.1. Preparação das Amostras	21
3.1.1 Deposição na câmara com atmosfera controlada para laser pulsado	21
3.1.2 Deposição das amostras preparadas	25
3.2. Difração de raio X (DRX)	27
3.2.1 Lei de Bragg	28
3.2.2 Tamanho de cristalito	30
3.2.3 Medidas de raio X convencional	31
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	33
3.5. Medidas Magnéticas.....	35
4. Resultados e Discussões	38
4.1. Estudos das diferentes atmosferas nas propriedades das NPs	44
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.1.3 Difratoograma de Raio X	55
4.1.4 Medidas Magnéticas	56
4.2. Estudos dos efeitos da interação nas propriedades das NPs produzidas em diferentes atmosferas	55
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.2.2 Difratoograma de Raio X	60
4.2.3 Medidas Magnéticas.	64

5. Conclusão e Perspectiva	73
Referenciais Bibliográficas	74

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos temos observado um forte desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de produção de materiais, onde se pode destacar a produção de estruturas bem controladas na escala nanométrica [1,2]. Em particular, os nanosistemas magnéticos possuem várias aplicações promissoras desde biológicas até novos dispositivos de gravação magnética, por exemplo, no controle de administração de fármacos em pacientes, tratamento de tumores por hipertemia [3-5], na técnica de separação magnética usando forças de arraste sofridas por NPs em fluidos na presença de gradientes de campo magnéticos [6], no armazenamento de dados tendo os momentos magnéticos das NP como unidade magnética isolada e definindo o bit de informação de acordo com a orientação de sua magnetização [7-9]. Para se ter uma ideia, a tecnologia atual de discos rígidos é baseada em filmes finos magnéticos com uma estrutura de grãos magnéticos de tamanhos médios de 9 nm [10]. Note que para aumentar a capacidade de armazenamento de informação por área é necessário cada vez mais diminuir o tamanho das unidades gravadoras. No caso de sistemas contendo partículas magnéticas o efeito superparamagnético impõe um limite de capacidade de gravação, ou seja, a redução do tamanho das nanopartículas (NPs) é suficiente para que a energia térmica seja da ordem da energia de anisotropia contribuindo para que o momento magnético não fique fixo ao longo de um eixo preferencial. Para aplicações em meios de gravação, essa questão se apresenta como um fator limitante na busca do menor bit de informação possível. Outro fator limitante para o aumento da densidade de informações da atual tecnologia de discos rígidos é o aparecimento de defeitos estruturais nas nanopartículas magnéticas que acabam afetando o acoplamento magnético dos seus momentos atômicos.

O maior desafio para a implantação dessa abordagem é a produção de sistema de NPs com controle de tamanho, forma, estrutura cristalina e a distribuição espacial dos grãos. As duas rotas utilizadas são as que fazem com que os átomos se agreguem para formar a nanoestrutura (bottom up) e, os em que há remoção de material para se obter a estrutura desejada (top down) [13,14]. As técnicas de agregação são mais usadas por

serem de fácil reprodução e apresentarem pouca dispersão quanto ao tamanho das partículas obtidas. Normalmente, são utilizadas substâncias químicas para fazer com que o crescimento das partículas não ocorra desordenadamente. Porém, esses métodos têm rendimento restrito e podem conter vestígios das substâncias usadas na síntese, ademais, carregando o meio ambiente. Alternativamente, a ablação por laser é uma técnica de se produzir nanopartículas diretamente, quase sempre sem a adição de substâncias que possam inviabilizar suas aplicações científicas e tecnológicas. A ablação a laser é uma técnica bem estabelecida em diversos campos, como na remoção de tecidos em cirurgias médicas, na ionização de alvos para deposição de filmes em alto vácuo (pulsed laser deposition - PLD) e para espectrometria de massa [13]. Atualmente, é uma técnica que vem se estabelecendo como alternativa eficiente para a produção de nanopartículas.[11]

Neste trabalho foram produzidas nanopartículas pelo método de ablação por laser na câmara de deposição com atmosfera controlada e realizadas caracterização estrutural, morfológica e magnética das nanopartículas. Observamos que a maioria das NPs produzidas em atmosfera de Ar são cristalinas e possui uma forma de cubos enquanto que as NPs produzidas em atmosfera de O₂ possuem uma forma esférica com muitos defeitos estruturais. As propriedades magnéticas das NPs cristalinas são típicas de sistema de NPs monodomínios. No entanto, as NPs produzidas em atmosfera de O₂ apresentam uma transição magnética em torno de 20K. Estes resultados foram comparados com simulações, com os parâmetros estruturais obtidos da análise por MET, e também com um modelo simples de partículas não interagentes. São discutidas algumas conclusões sobre possíveis influências de interação e da desordem estrutural das NPs nos resultados observados. No capítulo 2 discutiremos os principais aspectos teóricos que serão utilizados como base na análise dos resultados obtidos. Começamos com um breve resumo envolvendo aspectos básicos do magnetismo na matéria em seguida desenvolvemos os principais fenômenos que regem sistemas superparamagneticos. No capítulo 3 descrevemos os principais métodos utilizados para a preparação e caracterização das amostras, explicando brevemente o funcionamento dos equipamentos utilizados para obtenção das medidas de difração de raio X, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura e magnetização. Os resultados e discussões são apresentados em duas seções do capítulo 4. Na seção 4.1 discutimos as propriedades estruturais e as curvas de magnetização nos experimentos obtidas das amostras, com o objetivo de estudarmos somente o efeito das diferentes atmosferas nas propriedades das NPs. Na

segunda seção 4.2 são discutidas as propriedades estruturais e magnéticas para diferentes concentrações de NPs. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho das propriedades estruturais e magnéticas dos nossos sistemas de multicamadas produzidos alternando a deposição de NPs de Ni em atmosfera de Ar ou O₂ e filme de Si e apresentamos as perspectivas para este trabalho que possam vir a ser feitos seguindo esta linha de pesquisa.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo são descritos alguns aspectos teóricos das propriedades magnéticas de NPs necessários para a análise e interpretação dos resultados que serão apresentados. Para ilustrar a dependência da distribuição de tamanhos no comportamento magnético em função da temperatura, são mostradas simulações de um modelo simples de partículas não interagentes e são discutidas algumas conclusões sobre possíveis influências nos resultados observados.

2.1-Definições Básicas Sobre o Superparamagnetismo

Desde a década de 30 tem sido estudado o comportamento magnético de sistemas formados por pequenos grãos cristalinos ou por aglomerados atômicos magnéticos dispersos em matrizes isolantes ou metálicas [1-10].

Frenkel e Dorfman [11] mostraram um comportamento bastante interessante de pequenos grãos magnéticos. Mostraram que partículas magnéticas muito pequenas apresentam os momentos magnéticos atômicos acoplados em apenas uma direção mesmo sem campo externo aplicado. Dizemos que está partícula apresenta apenas um domínio magnético. O diâmetro que a partícula passa a ter um monodomínio magnético foi chamado de tamanho crítico. A configuração de domínio único vai ocorrer se a energia total é menor do que a energia total de outra configuração que reduz ou elimina os polos descompensados. No ano de 1946 Kittel estimou um tamanho crítico para uma esfera de (Fe, Co, Ni) de aproximadamente 15 nm e sugeriu um modelo físico para descrever o comportamento do momento magnético da partícula baseado na Lei de Arrhenius com um tempo de relaxação característico τ [12]. Mais tarde em 1949, Néel [13] fez uma descrição mais aceitável fisicamente do comportamento magnético de partículas de tamanho nanométrico. Néel supôs primeiro que cada uma das

nanopartículas magnéticas estavam suficiente longe para não se interagir magneticamente (partículas isoladas), eram constituídas de um momento magnético total resultante do alinhamento dos momentos magnéticos de cada átomo presente na partícula e que as NPs apresentavam um eixo de fácil magnetização.

Bean e Livingston [14] mostraram que havia uma competição entre a energia térmica $K_B T$, sendo T a temperatura do banho térmico do sistema de NPs e a energia necessária para vencer a barreira devido à anisotropia magnética. Então, para que houvesse uma reversão do momento magnético de um estado qualquer para outro de sentido oposto, havia necessidade de que a energia térmica vencesse a barreira de energia de anisotropia.

Representamos na Figura 2.1 uma partícula como a descrita acima. Ao aplicar um campo magnético H formando um ângulo θ com o momento magnético $\mu = \mu_{at} N$ a energia desta partícula é dada por:

$$E_T = -\mu H \cos(\theta), \quad (2.1)$$

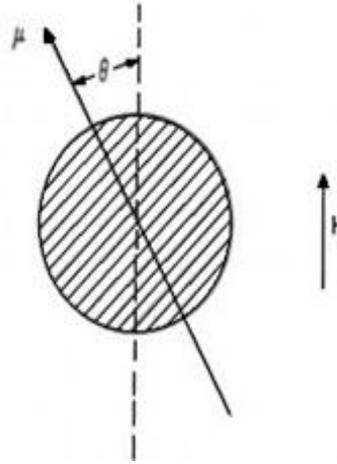


Figura 2.1: Partícula monodomínio isotrópica.

onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N é o numero de átomos que forma a partícula.

Como temos um ensemble de NPs à temperatura T, o grau de alinhamento com o campo pode ser calculado fazendo uma média de $\cos(\theta)$ sobre uma distribuição de Boltzmann. Portanto, a magnetização de um sistema com N partículas por unidade de volume é dada por:

$$M(H) = M_S \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (2.2)$$

e a função de H/T é conhecida como função de Langevin [15]:

$$\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{\kappa_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{\kappa_B T}\right) - \left(\frac{\kappa_B T}{\mu H}\right), \quad (2.3)$$

onde $M_S = N\mu$ corresponde ao alinhamento perfeito de todos os momentos magnéticos das NPs com o campo externo, ou seja, o valor máximo de magnetização que o sistema pode atingir, conhecida como magnetização de saturação.

Um sistema superparamagnético ideal apresenta duas características marcantes: as curvas de magnetização medidas a diferentes temperaturas se sobrepõem quando graficadas contra H/T , e as curvas de magnetização contra campo magnético não apresentam coercividade e remanência, porém na prática, a presença de diferentes interações magnéticas entre as NPs e anisotropias desviam do comportamento superparamagnético.

É comum termos uma distribuição de momentos magnéticos dentro da amostra, nesse caso a magnetização pode ser calculada usando a superposição de várias funções de Langevin (uma para cada valor de μ) ponderadas pela distribuição de momentos $f(\mu)$. O número de NPs por unidade de volume com momento magnético entre μ e $\mu + d\mu$ é $f(\mu)d\mu$ e portanto a magnetização total do sistema será dada pela soma da magnetização de todas NPs contando elas, ou seja, multiplicando a Equação 2.2 por $f(\mu)d\mu$ e integrando [16].

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{\kappa_B T}\right) f(\mu) d\mu, \quad (2.4)$$

A magnetização de saturação é dada por:

$$M_S = \int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu = N\langle\mu\rangle, \quad (2.5)$$

onde $\langle\mu\rangle$ é o valor médio do momento magnético por NP e N é o número de NPs por unidade de volume da amostra. Se for válida a relação $M_S = \mu/V$, a magnetização relativa do sistema fica da forma [10]:

$$M(H, T) = M_S \frac{\int_0^\infty V \mathcal{L}\left(\frac{M_S V H}{\kappa_B T}\right) f(V) dV}{\int_0^\infty V f(V) dV}, \quad (2.6)$$

onde $f(V)$ é a função de distribuição de volumes do sistema de pequenas partículas. Geralmente trocamos a variável μ por V , pois obtemos a distribuição de volumes de forma direta fazendo medidas de microscopia [18].

Partículas monodomínio não são completamente isotrópicas nas suas propriedades, mas apresentam contribuições anisotrópicas à sua energia total, associadas com sua forma, a tensões sofridas ou à própria estrutura cristalina. Em muitos casos, a suposição de uma anisotropia uniaxial é bastante apropriada e, neste

caso, a energia anisotrópica pode ser escrita como: $E_A = -KV\sin^2(\theta)$ onde θ é o ângulo formado entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização, V é o volume da partícula e K é a constante de anisotropia. Se um campo magnético H é aplicado ao longo do eixo fácil de magnetização, como mostrado na Figura. 2.2, a energia total da partícula é dada por [18]:

$$E_T = KV\sin^2(\theta) - \mu H \cos(\theta). \quad (2.7)$$

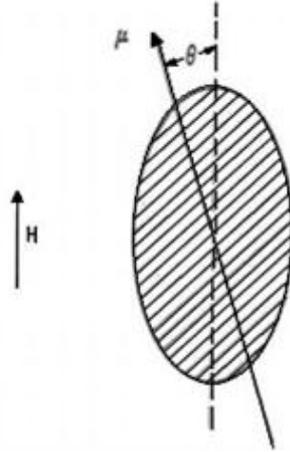


Figura 2.2: Partícula monodomínio com anisotropia uniaxial.

Portanto, já se pode verificar uma aproximação da equação 2.1, em que foi considerado como energia total da partícula sendo $-\mu H \cos(\theta)$. Esta aproximação é válida somente quando a energia de anisotropia for pequena em relação à energia térmica, ou seja, quando $KV \ll K_B T$, de forma que as flutuações térmicas possam mudar a orientação, dos momentos magnéticos destas partículas.

Até o momento o comportamento magnético de um sistema de pequenas partículas foi discutido supondo que o conjunto de NPs estava no estado de equilíbrio termodinâmico. Vamos agora considerar quais condições necessárias para que um conjunto de partículas monodomínio esteja em equilíbrio térmico com o tempo de relaxação do sistema menor comparado com o tempo de medida do equipamento. Vamos supor que um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial tenha uma magnetização inicial M_0 devido a um campo magnético aplicado, e este campo é levado à zero em um tempo $t = 0$. As partículas cuja barreira de energia for menor que a energia térmica média terão sua magnetização revertida. A taxa com que a magnetização do conjunto de partículas vai diminuir será proporcional à magnetização

neste dado instante e ao fator de Boltzmann, que dá a probabilidade de uma partícula ter energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de energia $\Delta E = KV$, portanto:

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M_0 e^{-KV/K_B T}, \quad (2.8)$$

onde f_0 é um fator de frequência, com valor aproximado de 10^9 s^{-1} [17]. Para ver como a magnetização decai temporalmente, integra-se a equação acima:

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M_0} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau} \therefore \ln\left(\frac{M}{M_0}\right) = -\frac{t}{\tau} \therefore M = M_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.9)$$

onde

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-KV/K_B T}. \quad (2.10)$$

A expressão obtida acima é conhecida como lei de Arrhenius.

Em sistemas granulares, o comportamento magnético observado depende fortemente da relação entre o tempo de medida característico (τ_m) da técnica experimental utilizada e do tempo de relaxação intrínseco do sistema (τ), associado à barreira de energia. Por exemplo, se $\tau_m \gg \tau$, o tempo de relaxação é mais rápido que a orientação de magnetização observada no mesmo intervalo de tempo, permitindo que as partículas atinjam o equilíbrio termodinâmico (regime superparamagnético). Porém, se $\tau \gg \tau_m$, a relaxação do sistema procede de maneira muito lenta e observa as propriedades magnéticas quase estaticamente (estado bloqueado magneticamente). A temperatura que separa os dois regimes é chamada de temperatura de bloqueio T_B , e é definida quando $\tau_m = \tau$. Então é possível executar medições da grandeza T_B tomando, por exemplo, espectros Mössbauer em diferentes temperaturas para o caso de NPs dispersas num polímero (interação entre partículas torna-se insignificante).

Em uma medida típica *d.c.*, o tempo de medida é de aproximadamente 100 segundos. Colocando este valor para τ temos $10^{-2} = 10^9 e^{-KV/K_B T}$, e supondo um volume V_0 constante podemos determinar a temperatura de bloqueio [18]:

$$T_B \cong \frac{KV_0}{25k_B}. \quad (2.11)$$

Assim, para um sistema real, ou seja, que apresenta uma distribuição de tamanhos à medida que a temperatura é aumentada cada vez mais partículas, que estavam inicialmente bloqueadas, transitam para o estado superparamagnético.

2.2 - Coercividade de pequenas partículas

2.2.1 Modelo de Stoner-Wohlfarth

Para um sistema de pequenas partículas o modelo que descreve o comportamento da magnetização em função do campo foi desenvolvido em 1948 por Stoner e Wohlfarth [18]. Neste modelo foram consideradas as seguintes suposições para o cálculo da coercividade desse sistema: (i) que as partículas são monodomínios magnéticos com a forma de um elipsoide alongado (anisotropia uniaxial); (ii) que o momento magnético das partículas reverte por rotações corentes; (iii) as partículas permanecem sempre bloqueadas.

Quando um campo magnético H é aplicado formando um ângulo α com o eixo de fácil magnetização (Figura. 2.3), a energia total da partícula vai ser descrita por um termo associado com sua forma e um segundo termo devido ao acoplamento do momento magnético com o campo magnético externo aplicado:

$$E_T = KV \sin^2(\theta) - M_S V H \cos(\alpha - \theta), \quad (2.12)$$

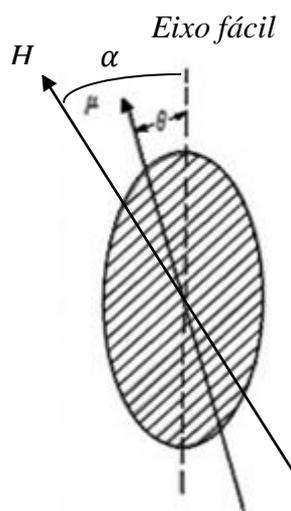


Figura 2.3: Detalhe entre as direções da magnetização, eixo fácil e campo magnético aplicado.

e a magnetização na direção do campo,

$$M = M_S \cos(\alpha - \theta), \quad (2.13)$$

a posição de equilíbrio para M_s é dada pela relação:

$$\frac{dE}{d\theta} = 2KV \sin(\theta) \cos(\theta) - M_s HV \sin(\alpha - \theta) = 0. \quad (2.14)$$

Também podemos escrever a eq. 2.13 e 2.14 definindo as variáveis $h = HM_s/2K$ e $m = M/M_s$, logo

$$m = \cos(\alpha - \theta), \quad (2.15)$$

e a Equação 2.14 fica na forma:

$$\sin(\theta) \cos(\theta) - h \sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (2.16)$$

Destas duas últimas equações, podemos calcular a magnetização para qualquer valor de h e α , ou seja, fornecem o ciclo de histerese para qualquer direção de aplicação do campo magnético em relação ao eixo fácil. A Figura 2.4 mostra ciclos de histerese calculados para diferentes valores de α .

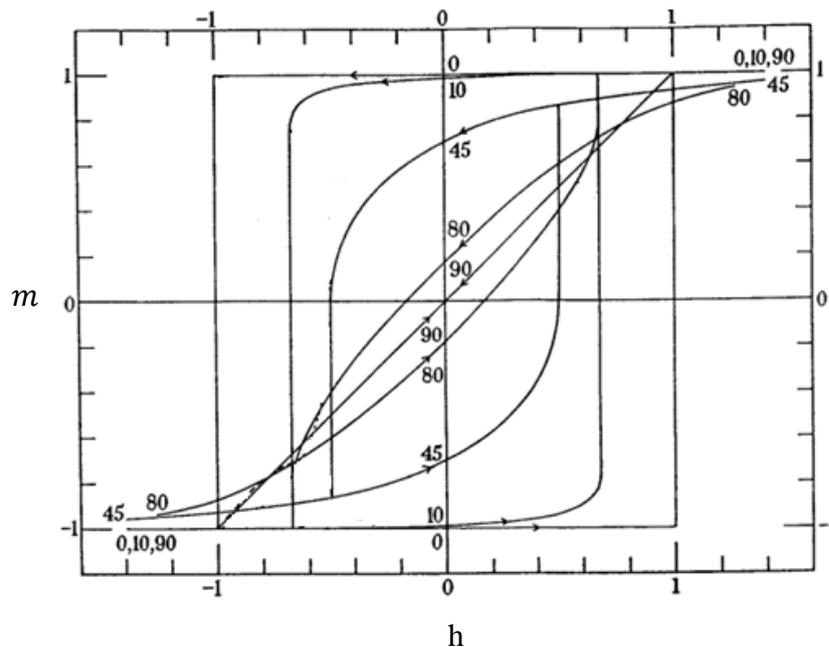


Figura 2.4: Curva de histerese para uma partícula com anisotropia uniaxial. Esta figura foi retirada a partir da referência [18]

Stoner e Wohlfarth analisaram como a magnetização resultante correspondente de um conjunto de partículas monodomínio magnético de mesmo tamanho com a forma de um elipsoide alongado, e com os eixos fáceis distribuídos aleatórios com relação à direção positiva ao campo aplicado, se comportava, e obtiveram seu ciclo de histerese (Figura 2.5). Entre as varias grandezas físicas que caracterizam o conjunto de partículas

descrito a cima, apresentou como valor de remanência igual à metade da magnetização de saturação e coercividade, [18].

$$H_c = 0,48 \frac{2K}{M_S} \quad (2.17)$$

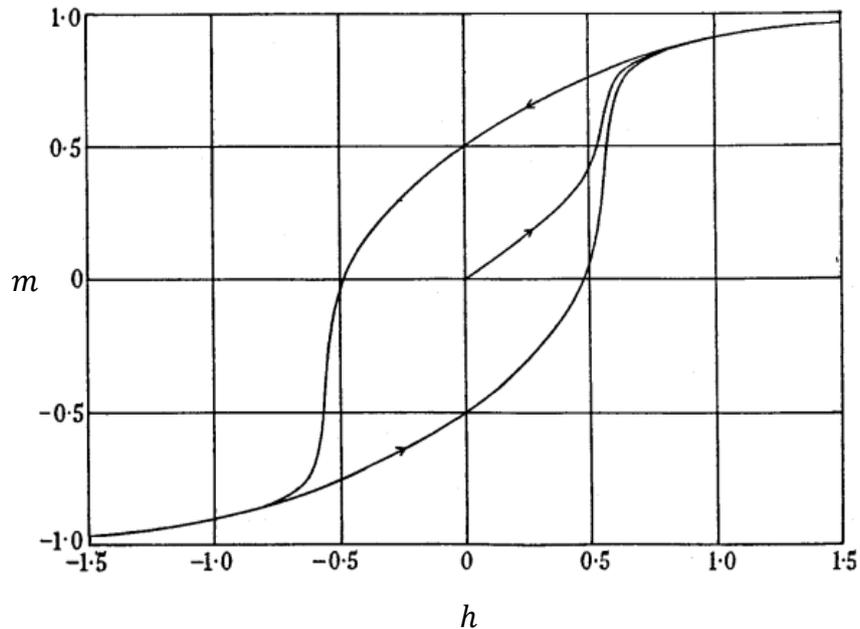


Figura 2.5: Curva de histerese para um conjunto de partículas com anisotropia uniaxiais distribuídas aleatoriamente no espaço. Esta figura foi retirada a partir da referencia [18].

2.2.2 Rotação de Partículas em $T \neq 0$

Vimos que Stoner-Wohlfarth para descrever o comportamento da magnetização em função do campo, de um sistema de pequenas partículas, não considera o efeito da temperatura. Nesta subsecção será apresentado como Bean e Livingston [14] consideraram o efeito da temperatura na rotação dos momentos magnéticos das partículas do sistema.

Vale apenas observar que quando um campo magnético externo atua nas partículas o valor da barreira de energia é alterado, compare as figuras 2.6 e 2.7.

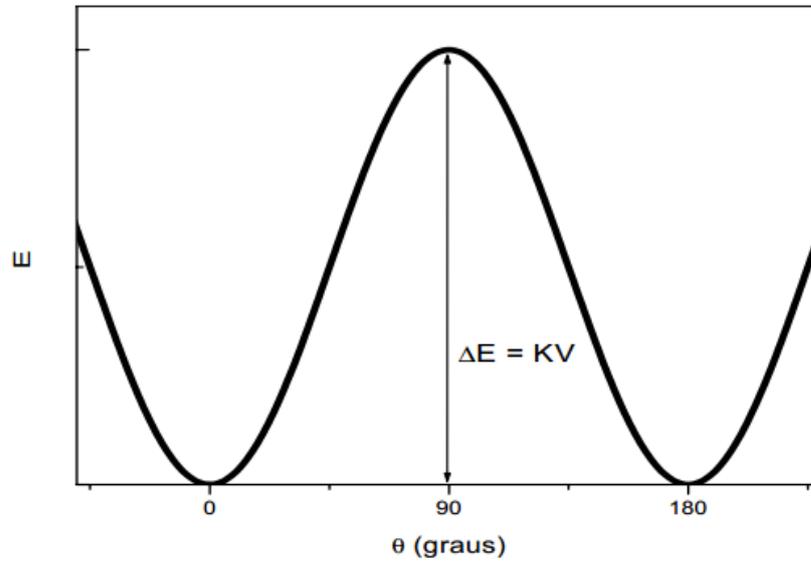


Figura 2.6: Perfil da energia de anisotropia efetiva (Equação (2.1)).

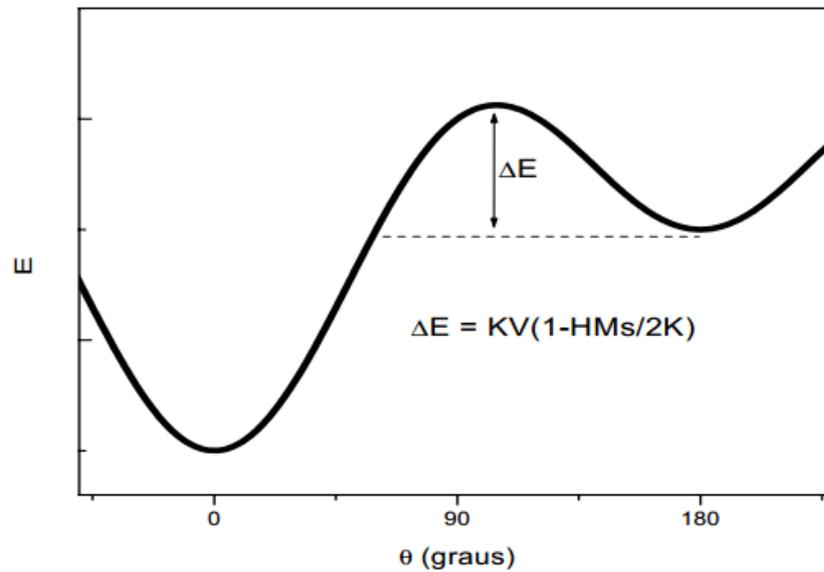


Figura 2.7: Perfil da energia de anisotropia efetiva com campo magnético aplicado (Equação (2.7))

No caso particular, em que o campo é aplicado na direção do eixo de simetria da partícula, a energia total é dada pela Equação 2.7:

Neste caso, a lei de Arrhenius teria uma barreira de anisotropia diferente de KV como mostra a figura 2.7. O valor da barreira para a magnetização da partícula passar do estado metaestável para o fundamental pode ser obtido encontrando as soluções ($\theta = 0, \theta = \arccos(-M_s H/2K)$ e $\theta = \pi$) da equação 2.7, que satisfazem a relação, $\partial E/\partial \theta = 0$. Com as posições dos mínimos podemos derivar a altura da barreira correspondente

$$\Delta = E_{max} - E(\theta = 0). \quad (2.18)$$

Fazendo alguns cálculos, obtemos para altura da barreira,

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{HM_s}{2K}\right)^2. \quad (2.19)$$

Agora consideremos uma partícula com volume V , neste caso o valor máximo de KV que as flutuações térmicas conseguem fazer com que a partícula se comporte como superparamagnética, ou seja, sem histerese é igual a $25k_B T$ (Equação 2.11). Portanto para $T < T_B$, estado bloqueado, a partícula não consegue se desbloquear somente devido ao efeito da temperatura, será necessário aplicar um campo magnético para baixar a barreira de energia, de acordo a Eq. 2.20, ao valor de $25k_B T$, isto é,

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{H_C M_s}{2K}\right)^2 = 25k_B T, \quad (2.20)$$

fazendo alguns cálculos, obtemos uma expressão para o campo coercivo H_C :

$$H_C = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{KV}\right)^{1/2}\right] = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2}\right]. \quad (2.21)$$

2.3 – Curvas ZFC e FC

O estudo das propriedades magnéticas de materiais normalmente envolve medidas de magnetização em função da temperatura, sob campo externo constante. No caso das NPs magnéticas, as curvas nos modos ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*) são muito utilizadas, pois são sensíveis a distribuição de tamanho das NPs, a estrutura e as interações. A curva ZFC é medida levando inicialmente o sistema a uma temperatura tal que os momentos das NPs estejam desbloqueados. Em seguida, resfria-se o sistema em campo magnético nulo (zero) até uma temperatura mais baixa permitida pelo sistema de medida utilizado, aplicamos um campo de medição constante e medimos a magnetização durante o aquecimento. A curva FC é obtida de forma similar a ZFC diferenciando-se apenas no modo de resfriamento, que nesta é feito com um campo aplicado (o mesmo utilizado para medir a ZFC).

O comportamento magnético de uma partícula monodomínio de volume V , anisotropia K e magnetização de saturação M_s , depende fortemente da relação entre o tempo de medida característico (τ_m) da técnica experimental utilizada e do tempo de relaxação intrínseco do sistema (τ), associado à barreira de energia. Por exemplo, num

processo de medida com τ_m , as partículas com τ são consideradas no equilíbrio térmico (estado superparamagnético) quando a relação $\tau_m > \tau$ for satisfeita, por outro lado, quando esta relação não é satisfeita, as partículas são consideradas estáveis (estado bloqueado), ou seja, aparentam estar bloqueadas num mínimo de energia.

Como discutimos na seção 2.1, quando $T > T_B$ a partícula está no estado superparamagnético, a magnetização da partícula é proporcional à função de Langevin, $M = M_S \mathcal{L}(\mu H / K_B T)$. As medidas de susceptibilidade inicial são realizadas aplicando campo pequenos comparados com a temperatura e, nesse caso, podemos expandir a função de Langevin, em série de potência, $\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) = \frac{\mu H}{3K_B T} - \frac{1}{45}\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right)^3 + \frac{2}{945}\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right)^5 \dots$, e a função pode ser aproximada por uma reta com inclinação $\frac{\mu H}{3K_B T}$. Resultando que a magnetização da partícula fica:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3K_B T}. \quad (2.22)$$

A susceptibilidade inicial para a partícula superparamagnética $\chi_{SP} = M/H$ é dada por:

$$\chi_{SP} = \frac{N\mu^2}{3K_B T}, \quad (2.23)$$

sendo $\mu = M_S V$ o momento magnético da partícula, N é o número de partículas por unidade de volume, no caso aqui considerado teremos $N = 1/V$. Então:

$$\chi_{SP} = \frac{(M_S)^2 V}{3K_B T}. \quad (2.24)$$

Agora, quando $T < T_B$, a magnetização dependerá da história magnética do sistema. Isso porque no procedimento ZFC a amostra é resfriada em campo magnético nulo antes de iniciar as medidas. Já no procedimento FC, as medidas são realizadas resfriando a amostra na presença de um campo magnético. Quando resfriamos o sistema em campo magnético nulo ZFC, o momento magnético da partícula bloqueia na direção do seu eixo fácil de magnetização, normalmente os eixos fáceis de magnetização das NPs são orientados aleatórios no espaço e assim a magnetização pode ser calculada minimizando a energia livre [19], chega-se a seguinte relação:

$$\chi_B(T_B) = \frac{(M_S)^2}{3K} \quad (2.25)$$

A curva FC é medida após resfriar a amostra na presença de campo magnético externo aplicado. A contribuição magnética das partículas bloqueadas na direção do campo magnético para a magnetização não é aquela de um conjunto de momentos magnético orientados aleatoriamente como no caso da ZFC; então assume-se o valor alcançado pela magnetização na temperatura de bloqueio T_B , isto é, $\chi_{SP}(T_B)$:

$$\chi_B(T_B) = \frac{25(M_S)^2}{3K} \quad (2.26)$$

Essa análise acima foi feita para uma partícula, já no caso de um sistema real teremos uma distribuição de tamanhos e portanto pela Equação. 2.11 teremos uma distribuição de T_B . Dessa forma dependendo da temperatura do sistema a magnetização total será a soma da parte superparamagnética dada pela Equação. 2.24 e a bloqueada, essa última vai depender se as partículas estão bloqueadas em FC ou ZFC.

Para analisar a suscetibilidade de nossas amostras, vamos considerar uma função de distribuição de volumes $f(V)$, pois a técnica de produção utilizada (PLD) não permite um controle preciso do tamanho das partículas. A distribuição de volumes $f(V)$ pode ser considerada utilizando a distribuição de T_B , uma vez que a temperatura de bloqueio médio está relacionada com o volume, pela Equação (2.11). Portanto o comportamento magnético total das Curvas ZFC e FC é constituído das magnetizações iniciais das partículas que estão no estado superparamagnético e bloqueado. Como a magnetização das partículas bloqueadas nas curvas ZFC e FC são diferentes, as susceptibilidades iniciais total destas curvas são respectivamente,

$$\begin{aligned} \frac{M_{ZFC}(H,T)}{H} &= \frac{(M_S)^2 V}{3K_B T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \\ &+ \frac{(M_S)^2}{3K} \int_T^\infty f(T_B) dT_B, \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{M_{FC}(H,T)}{H} &= \frac{(M_S)^2 V}{3K_B T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \\ &+ \frac{25(M_S)^2}{3K} \int_T^\infty f(T_B) dT_B. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Nos gráficos da Figura 2.8 c e d são mostradas curvas de ZFC e FC. Como exemplo do uso das equações acima, utilizamos as distribuições de volume mostradas na Figura 2.8 a e b e calculamos as susceptibilidades usando $K = 3,8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. As curvas foram calculadas para $\sigma = 0.3$ e 1. Pode-se observar na Figura 2.8 que quando aumentamos a largura da distribuição de tamanhos as curvas ZFC e FC se separam em temperaturas mais altas. Este efeito, causado pela maior variação entre tamanhos de grãos pode ser explicado da seguinte maneira: na curva ZFC o sistema parte de um estado completamente desordenado e uma fração das partículas só será desbloqueada em temperaturas mais altas (acima do máximo da curva ZFC), estas partículas que não contribuem para o aumento da magnetização na curva ZFC (por estarem bloqueadas aleatoriamente) poderão contribuir na curva FC, pois estarão desbloqueadas e serão resfriadas com campo aplicado. Se o tamanho das partículas não varia muito na amostra, $\sigma = 0.3$, então praticamente todas as partículas serão desbloqueadas em um intervalo pequeno de temperatura, e contribuem da mesma forma para a magnetização na curva ZFC e FC.

No começo do processo de medição da magnetização durante o aquecimento a barreira de energia da anisotropia vai sendo superada e assim alinhando os momentos magnéticos destas NPs na direção do campo magnético aplicado. À medida que aumentamos a temperatura a energia térmica irá desbloquear as NPs de tamanhos maiores, contribuindo para o aumento da magnetização. Quando as maiorias das NPs estiverem desbloqueadas e alinhadas na direção do campo, teremos um máximo na curva de ZFC, pois a agitação térmica contribui para o desalinhamento dos momentos magnéticos resultando num decréscimo da magnetização do sistema seguindo um comportamento que cai com o inverso da temperatura ($1/T$) na região de mais alta temperatura, característica típica de sistemas compostos por momentos magnéticos independentes (exemplo: sistemas paramagnéticos e superparamagnéticos). Na curva FC, o processo de medição da magnetização durante o resfriamento é feito com um campo magnético constante aplicado de forma que os momentos são bloqueados com uma direção privilegiada definida pelo campo magnético. Sendo assim a curva FC apresenta um aumento da magnetização com o decréscimo da temperatura enquanto existir partículas sendo bloqueadas.

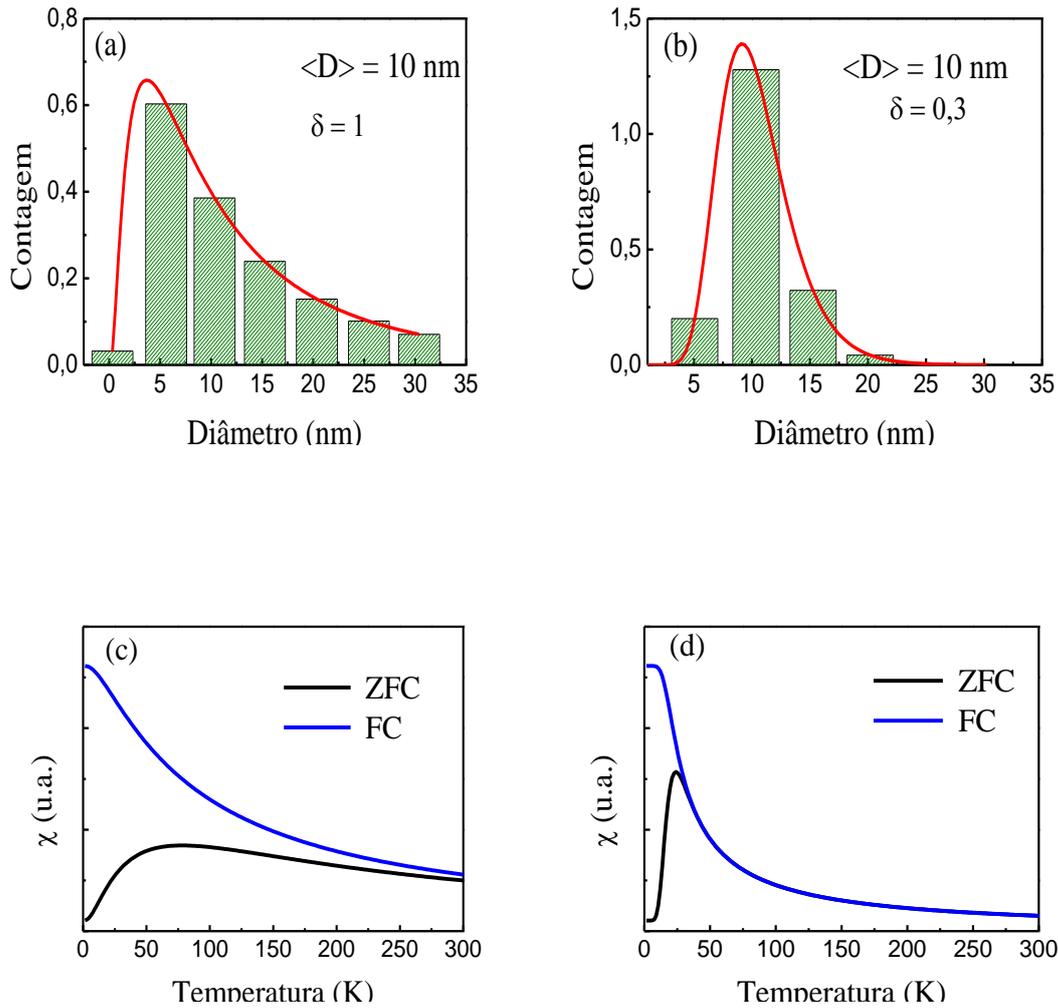


Figura 2.8: Simulações das curvas ZFC e FC (c, d) para duas distribuições de tamanhos diferentes (a, b). Uma bem larga ($\sigma = 1$) e outra bem estreita ($\sigma = 0,3$).

2.4 – Interações em nanomateriais magnéticos

O comportamento magnético macroscópico de um sistema de NPs geralmente não é explicado somente com o modelo teórico de NPs não interagentes [19]. Na prática, existem a presença de diferentes interações magnéticas e anisotropias que fazem com que os resultados experimentais desviem dos resultados dos modelos sem interação. E por isso é necessário levar em conta as diferentes interações magnéticas que podem provocar alterações significativas nas propriedades magnéticas, por exemplo, quando a interação de troca é suficiente forte, as NPs mesmo sendo monodomínio, quando estão em contato direto podem apresentar movimento de domínios magnéticos.

Ou quando temos o efeito combinado de frustração magnética e aleatoriedade e, portanto, podendo levar a um comportamento do tipo vidro de spin [20-22].

A interação de troca é a interação responsável pelo estabelecimento da ordem magnética, observado, por exemplo, no acoplamento dos momentos magnéticos atômicos em materiais magnéticos ferromagnéticos [22]. Esta interação surge da superposição das funções de onda eletrônica dos spins, é usualmente escrita pelo Hamiltoniano,

$$H = -J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.20)$$

onde J_{ij} é a constante de troca, a qual medi a intensidade da interação. No entanto, uma vez que a função de onda dos elétrons d ou f diminuem exponencialmente à medida que se distanciam do núcleo a constante de interação de troca, obtida da superposição é muito pequena para fornecer acoplamento necessário.

Convencionalmente em sistemas magnéticos ferromagnéticos amorfos as direções preferenciais dos spins são definidas por uma ordem estrutural de curto alcance. Quando NPs estão dispersas em matrizes metálicas a interação entre os momentos magnéticos 3d é de longo alcance, sendo atribuído aos elétrons o papel de “mensageiros” da interação de troca entre íons vizinhos. Um determinado íon em uma posição R_n interage, via interação de troca, com um elétron de condução, tal interação transmite ao elétron a informação sobre o estado de polarização do íon. Ao se propagar pelo cristal e interagir com outro íon em uma posição R_{n+1} , este tenderá a se alinhar de acordo com a polarização do elétron. Desse modo os dois íons se “veem” no cristal, dando origem á ordem magnética. Esta interação conhecida como interação RKKY resulta na competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. O sinal da interação (FM ou AFM) é sensível à distância entre as imperfeições, \vec{r}_{ij} . Poderia se dizer que, uma característica interessante para este tipo de sistemas é que a constante de troca J é da forma $J(\vec{r}_{ij})$ e fortemente dependente da separação entre as imperfeições [23,24].

Um outro mecanismo que causa o acoplamento entre os momentos magnéticos μ_i, μ_j é a interação dipolar. De acordo com a eletrodinâmica clássica um dipolo μ_i gera um campo magnético,

$$\vec{B}_i = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\mu_i \cdot \hat{r})\hat{r} - \mu_i] + \frac{2}{3}\mu_0\delta^3(\vec{r}).$$

Assim, o Hamiltoniano de uma nanopartícula com momento magnético total igual a μ_i , no campo magnético causado pelo momento magnético μ_j , é

$$H_{ij}^{dip} \propto \frac{1}{r_{ij}^3} [\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})]$$

Note que na interação dipolar, o ordenamento resultante dos momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$, tem influencia do posicionamento (dependência angular) com relação ao vetor que separa os momentos magnéticos. Um exemplo, se os momentos magnéticos estiverem posicionados na mesma do vetor posição \vec{r}_{ij} o acoplamento entre eles será ferromagnética. Agora se estiverem perpendicular ao vetor posição, então ocorre um acoplamento antiparalelo.

2.5 – Modelos de Anisotropia Aleatória

No tópico 2.4 descrevemos a interação entre duas partículas. O processo de interação entre um conjunto de partículas é muito complexo, a resposta a excitações externas ao sistema é extremamente difícil de modelar e prever. Assim utilizamos o modelo de Anisotropia Aleatória, que é o modelo mais adequado para nos auxiliar a descrever as propriedades magnéticas dos nossos sistemas de NPs.

Em 1978 R. Alben, J. J. Becker e M. C. Chi sugeriram um modelo físico para descrever o comportamento magnético de um conjunto de pequenas partículas de diâmetro D interagentes. Nesses sistemas, propuseram a existência da competição entre a anisotropia dos grãos que querem que a magnetização seja aleatória com a interação de troca que quer alinhar a magnetização de todos os grãos. Quando a energia de troca vence a anisotropia efetiva local K_1 os momentos magnéticos das partículas se acoplam, formando aglomerados de partículas que do ponto de vista magnético se comportam como uma partícula de tamanho maior, com uma anisotropia efetiva [25-27]. Considerando que existem N partículas contidas dentro de uma esfera de volume V com diâmetro igual de correlação magnética, L_{ex} . A ideia básica é ilustrada na Figura 2.9.

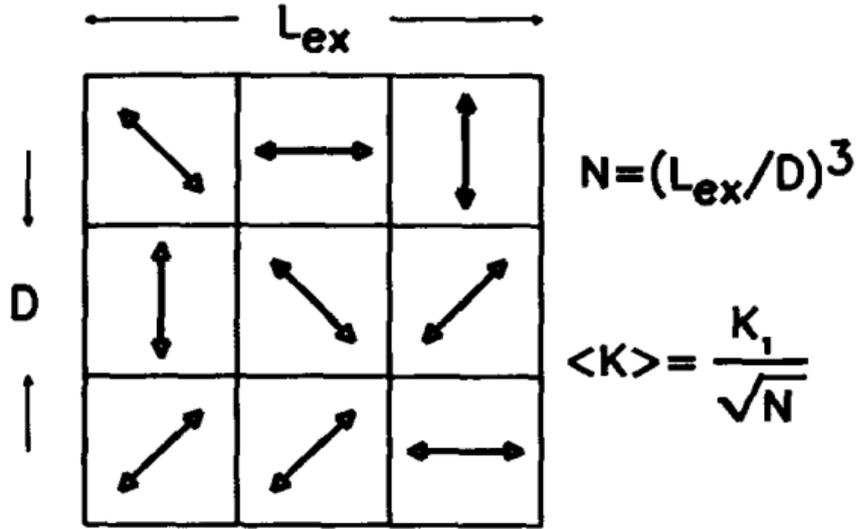


Figura. 2.9: Esquema simplificado do efeito das interações formando aglomerados de grãos dentro de comprimentos de correlação. Esta figura foi reproduzida a partir da referencia [25].

Como temos N partículas em média correlacionadas de diâmetro D , contidas em um volume $V = (L_{ex})^3$, N é dado por:

$$N = \left(\frac{L_{ex}}{D}\right)^3, \quad (2.23)$$

A estatística das flutuações nos diz que sempre deve de existir uma direção do eixo fácil que é privilegiada. Como consequência o resultado da constante de anisotropia efetiva $\langle K \rangle$, é:

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{(N)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.24)$$

ou ainda pela equação 2.23 obtemos:

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{\sqrt{x}} \left(\frac{D}{L_{ex}}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.25)$$

Como podemos notar a constante de anisotropia efetiva e reduzida por um fator $1/(N)^{\frac{1}{2}}$. Portanto, podemos sugerir que a barreira de energia do aglomerado de partículas é:

$$(\langle K \rangle)(L_{ex})^3 = K_1 D^3 N^{\frac{1}{2}}, \quad (2.26)$$

ou seja um fator de $N^{\frac{1}{2}}$ vezes da partícula isolada.

Em primeira aproximação podemos sugerir que a temperatura de bloqueio média do aglomerado de partículas deve ser maior do que a temperatura de bloqueio média de uma partícula individual não interagente, dado por:

$$T_B = \frac{\langle\langle K \rangle\rangle (L_{ex})^3}{25K_B} = \frac{K_1 D^3 N^{\frac{1}{2}}}{25K_B} \quad (2.27)$$

Este modelo sugere que devido à interação, a barreira de energia de anisotropia do aglomerado de partículas aumenta por um fator de $N^{\frac{1}{2}}$. Isso aumenta o tempo de relaxação uma vez que a barreira de energia de anisotropia é maior e teremos que ceder uma maior quantidade de energia térmica ($K_B T > \langle K \rangle (L_{ex})^3$) para desbloquear estes aglomerados.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo trataremos das técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho. Daremos ênfase aos principais aspectos do método escolhido para a obtenção das amostras.

3.1 – Preparação das Amostras

3.1.1 – Deposição por ablação por laser pulsado

Todas as amostras analisadas nesta dissertação foram preparadas pela técnica de ablação por laser pulsado. Na deposição por laser pulsado na câmara com atmosfera controlada (habitualmente denominada ablação por laser) é necessário ter um alvo de composição uniforme e representativa da composição do filme ou NPs que se pretende depositar. Este alvo e o substrato são fixados nos respectivos porta-alvo e porta-substrato que estão conectados a braços dispostos um de frente para o outro na câmara de deposição. Veja na Figura 3.1 o esquema experimental do sistema de ablação por laser. Nesta experiência o alvo é posto a girar continuamente para evitar a perfuração devido à ação repetitiva do laser e também para que haja uma remoção do material da superfície do alvo mais uniforme, havendo assim um melhor aproveitamento do alvo [28]. No sistema utilizado, o feixe do laser foi guiado por meio de um prisma e focalizado na superfície do alvo com uma lente da ordem de 40 cm de distância focal. A energia absorvida vaporiza o alvo formando uma pluma de plasma que consiste de uma mistura de átomos, íons, elétrons e partículas da ordem de micrometros [29]. O livre caminho médio das colisões entre as espécies da pluma é muito curto. Assim imediatamente após a irradiação do laser, a pluma se expande no vácuo (ou em um ambiente contendo qualquer tipo de gás) partindo da superfície do alvo em direção ao substrato.

De maneira geral o processo primário de interação laser-sólido é a excitação de elétrons de seus estados de equilíbrio a alguns estados excitados por absorção de fótons. A excitação inicial é seguida por uma complexa inter-relação de processos secundários que terminam com a transferência de energia para a rede e conseqüentemente a difusão de calor para o sólido provocando as modificações na estrutura do alvo [32-34]. O material extraído é comumente chamado pela expressão do inglês “plume” e que traduziremos como “pluma”. Veja na Figura 3.2 e 3.3 o sistema utilizado, sendo possível a visualização de uma pluma de plasma de Ni se expandindo em atmosfera de Ar.

Para depositarmos NPs no substrato nós primeiramente evacuamos a câmara com um conjunto de bombas turbo moleculares, admitimos gás na câmara (como Argônio ou Oxigênio) com uma vazão controlada, de modo a obter durante a deposição uma pressão de 1,0 Torr e em seguida incidimos o feixe do laser no alvo. Quando a pluma em expansão colide com as moléculas do gás, a força impulsiva que atua no plasma provoca uma redução na energia cinética dos íons e elétrons, permitindo a formação de pequenos aglomerados de átomos que serviram como sítio para o crescimento da NP que será depositada no substrato. Por outro lado para depositar filmes no substrato, nós primeiro evacuamos a câmara com um conjunto de bombas turbo moleculares e em seguida incidimos o feixe do laser no alvo. Quando a pluma se expandi no vácuo as únicas colisões que serão observadas serão a dos íons entre íons que tem massas idênticas, não alterando assim a energia cinética destes que constituem o plasma dificultando a formação das NPs, e assim, formando o filme fino [30]. Veja na Figura 3.1 a ilustração da câmara de deposição e esquema do sistema PLD utilizado neste trabalho.

Como fonte de energia para a evaporação, usamos um laser pulsado de alta potência de Nd-YAG tendo as seguintes propriedades: 1064 nm de comprimento de onda, alta potência (pico de alta potência de 160 mJ), pulsos curtos de 10 ns que influência diretamente na velocidade de crescimento das NPs ou dos filmes finos [31].

Um fator importante no arranjo óptico a ser utilizado na evaporação a laser é a distância focal. Na Figura 3.3, podemos notar que a lente focalizou o feixe do laser de Nd-YAG na superfície do alvo. O foco da lente usada é da ordem de 40 cm e o diâmetro do feixe ao atingir o alvo é da ordem de 1 mm. Tal distância focal se deve a dois motivos: 1) a lente não pode ser colocada dentro da câmara, por dificuldades de alinhamento e para que o material evaporado não se deposite em sua superfície; e 2)

estando fora da câmara, deve-se evitar que o laser danifique a janela de entrada, ou seja, que se evapore a janela ao invés do alvo.

A distância entre o alvo e o substrato, designado de L na Figura 3.1, é um parâmetro importante para as características do sistema de NPs que serão preparados. À medida que L aumenta o caminho percorrido pelas partículas arrancadas será maior, assim o número de colisões entre as partículas arrancadas do alvo e a atmosfera será maior e conseqüentemente o tamanho das Nps pode ser maior.

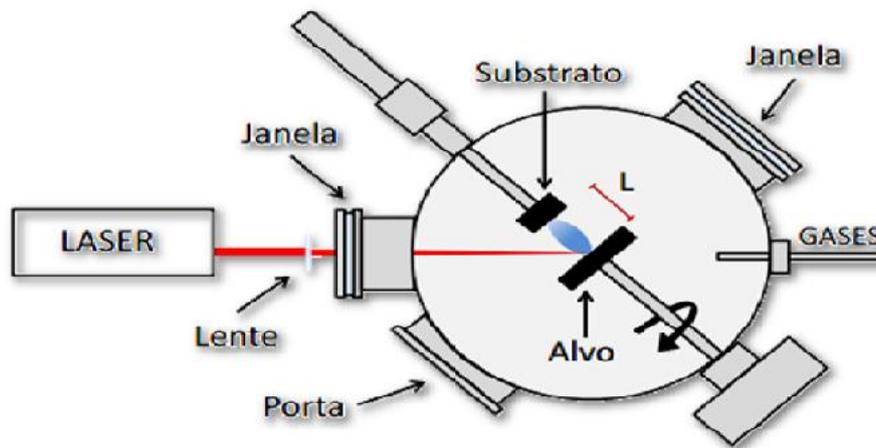


Figura 3.1: Ilustração do esquema usado no sistema para Ablação por Laser.



Figura 3.2: Sistema para deposição por ablação por laser do IF-UFF.

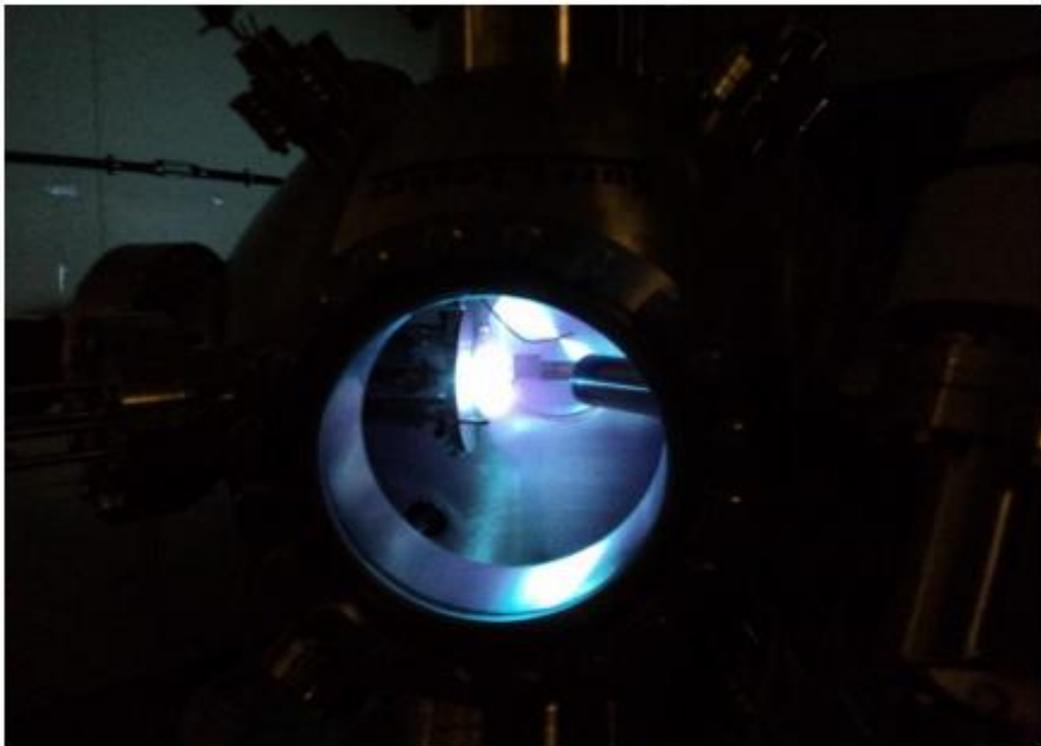


Figura 3.3: Imagem da pluma de plasma de ablação de alvo de Ni.

3.1.2-Descrição das amostras estudadas

O processo de preparação das amostras pode ser resumido em duas etapas: preparação dos substratos em que o material vai ser depositado e deposição dos filmes finos. Na primeira etapa, o substrato de Si monocristalino com orientação (100), foi cortado em pedaços com áreas de $15 \times 10 \text{ mm}^2$ por um cortador com ponta de diamante para facilitar a manipulação no decorrer da deposição. Em seguida os substratos ficam no ultrassom com acetona por 30 minutos para remoção de impurezas de origem orgânicas. Feito a limpeza do substrato, fixa-se o substrato no seu porta amostra dentro da câmara de vácuo e purga-se a câmara com o gás utilizado e deixa-se que a pressão chegue a $9,8 \times 10^{-7}$ Torr, para limpar a atmosfera. Antes de depositar as NPs de Ni ou filme de Si no substrato, os alvos de Ni e Si foram limpos pelo laser durante duas rotações completas dos alvos a temperatura ambiente. A distância entre o substrato e o alvo de Ni foi de aproximadamente 40 mm. Estas etapas são comuns a todas as amostras estudadas nesta Dissertação

3.a. Sistemas multicamadas produzidos alternando a deposição de NPs de Ni em atmosfera de argônio e do filme de Silício.

Usando o PLD do Instituto de Física da UFF, foram produzidos sistemas de multicamadas no substrato de Si, alternando a deposição de NPs de Ni em atmosfera de Ar e do filme de Si pela tr. O filme de Si foi depositado em vácuo com pressão constante de $9,7 \times 10^{-7}$ Torr durante o tempo de deposição t_{dSi} de 90 s para cada camada, e as NPs de Ni foram crescidas em atmosfera de argônio com uma pressão de 1,0 Torr mantida fixa durante todo o processo de deposição de NPs, que teve duração t_{dNi} de 60 s para cada camada da amostra Ni[Ar] e Ni[Ar]c1, t_{dNi} de 30 s para a amostra Ni[Ar]c2 e, t_{dNi} de 10 s para a amostra Ni[Ar]c3. Nas amostras Ni[Ar] e Ni[Ar]c1 foram depositadas um total de 10 camadas de NPs de Ni e 10 camadas de filme de Si alternados, já nas amostras Ni[Ar]c2 e Ni[Ar]c3 as camadas de NPs foram de 20 e 60 camadas e do filme de Si foram também da mesma quantidade, respectivamente. Veja na Figura 3.4 o esquema do sistema multicamadas.

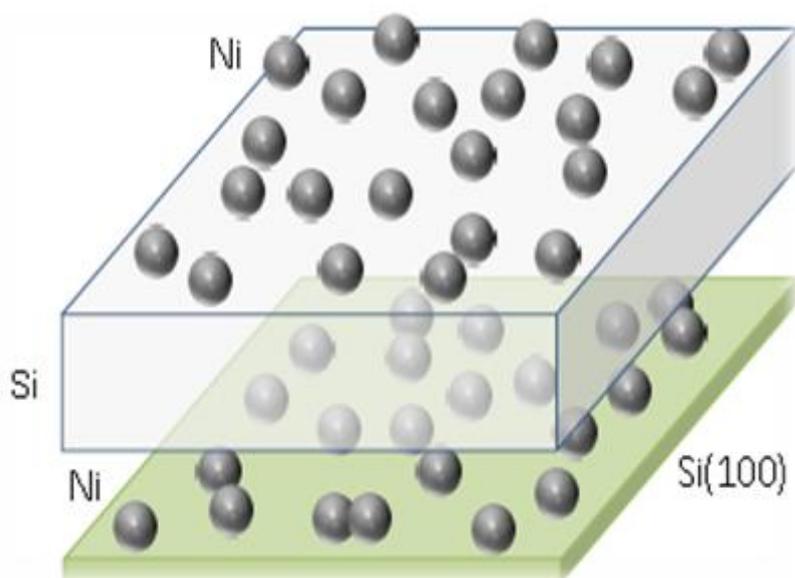


Figura 3.4: Diagrama esquemático das amostras do conjunto de nanopartículas.

O único parâmetro que foi mudado de uma amostra para a outra foi à concentração das NPs de Ni. As amostras Ni[Ar] e Ni[Ar]c1 tem composição de NPs de Ni maior que as amostras Ni[Ar]c2 e Ni[Ar]c3, logo o efeito das interações deverá ser mais forte, possibilitando fazer um estudo mais aprofundado das interações magnéticas nestes sistema. A Tabela 3.1 mostra um resumo das características destas amostras, com

os tempos de deposição das NPs de Ni e do filme de Si. As espessuras dos filmes foram medida nos degraus formados após a remoção das fitas de Kapton, usando-se um equipamento Dektak 150 Surface Profiler da Veeco do laboratório de Superfícies do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF.

Amostra	t_{dSi} (s)	t_{dNi} (s)
Ni[Ar]	90	60
Ni[Ar]c1	90	60
Ni[Ar]c2	90	30
Ni[Ar]c3	90	10

Tabela 3.1: Descrição das amostras com o tempo de deposição.

3.b. Sistemas multicamadas produzidos alternando a deposição de NPs de Ni em atmosfera de O₂ e do filme de Silício.

Também foram produzidas amostras de NPs de Ni em atmosfera de O₂ com a mesma configuração (pressão parcial de gás) e distância entre o alvo e o substrato, t_{dNi} de 60 s para a amostra Ni[O₂] e Ni[O₂]c1, t_{dNi} de 30 s para a amostra Ni[O₂]c2 e t_{dNi} de 10 s para a amostra Ni[O₂]c3 e t_{dSi} de 90 s que as anteriores, a única diferença foi a mudança da atmosfera. A tabela 3.2 mostra um resumo das características destas amostras, com o tempo de deposição das NPs de Ni e do filme de Si.

Amostra	t_{dSi} (s)	t_{dNi} (s)
Ni[O₂]	90	60
Ni[O₂]c1	90	60
Ni[O₂]c2	90	30
Ni[O₂]c3	90	10

Tabela 3.2: Descrição das amostras com o tempo de deposição

3.2 - Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta de caracterização que fornece informações sobre a regularidade segundo a qual os átomos ou íons estão arranjados em relação uns aos outros na amostra analisada, que vai desde a identificação e quantificação da fase cristalina, parâmetros de rede, deformação (ou microdeformação) à estimativa do tamanho de partícula. Por essas e outras aplicações que a técnica de DRX se tornou uma ferramenta de pesquisa importante para cientistas de diversas áreas.

O princípio básico da técnica de DRX consiste na dispersão ou espalhamento de raios X em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon regularmente espaçados com espaçamento comparável em magnitude ao do comprimento da onda ($\lambda \sim 1 \text{ \AA}$). Além disso, a difração é uma consequência de relação de fase específicas estabelecidas entre dois ou mais raios que foram espalhados pelos átomos ou íons [35]. A intensidade dos raios X difratados pela rede cristalina é medida em função de 2θ , sendo θ o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe incidente. As posições e intensidades relativas dos picos em função do ângulo de incidência permitem identificar a estrutura e a composição, enquanto a largura dos picos permite a determinação do tamanho dos cristalitos.

Os fótons de raio X são produzidos quando partículas carregadas de alta energia cinética são desaceleradas. No método convencional, os raios X são gerados dentro de um tubo catódico, conectado a uma bomba de vácuo que escoar moléculas do gás até uma pressão de 0,01 Torr como na Figura. 3.5. Este tubo contém dois eletrodos, no cátodo está um filamento de tungstênio, que é aquecido por uma baixa tensão alternada (5-15 V), e no ânodo um alvo metálico, que é geralmente constituído de cromo, cobalto, cobre ou molibdênio.

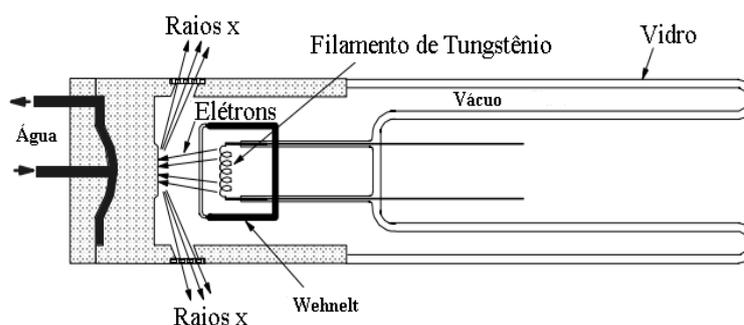


Figura 3.5: Tubo de raios X (adaptado de [36]). __

Quando uma diferença de potencial (20-30 KV) é aplicada entre os eletrodos, elétrons que foram emitidos pelo aquecimento do filamento de tungstênio saem com alta energia cinética das proximidades do cátodo e colidem com (ânodo) alvo metálico. Na colisão, os elétrons são desacelerados e perdem parte de sua energia, que é dispersa na forma de radiação X, processo conhecido como radiação de frenagem [36]. Os raios X resultantes não apresentam comprimento de onda específico, o espectro de emissão é contínuo e a intensidade está em função da energia cinética do elétron (Fig. 3.6 a). Por outro lado, quando o elétron transfere toda sua energia para o átomo do alvo, um segundo tipo de emissão pode ocorrer. O átomo vai para um estado excitado e, em seguida retorna para o estado de mínima energia através de transições eletrônicas e a emissão de fótons de raios x, processo denominado de radiação característica [36]. O espectro de emissão é totalmente descontínuo e inclui uma contribuição da radiação de frenagem que causa a radiação de fundo contínua (Fig. 3.6 b).

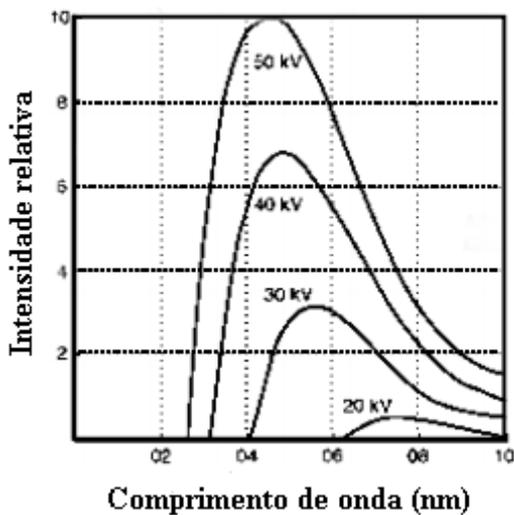


Figura 3.6: (a) Radiação de frenagem

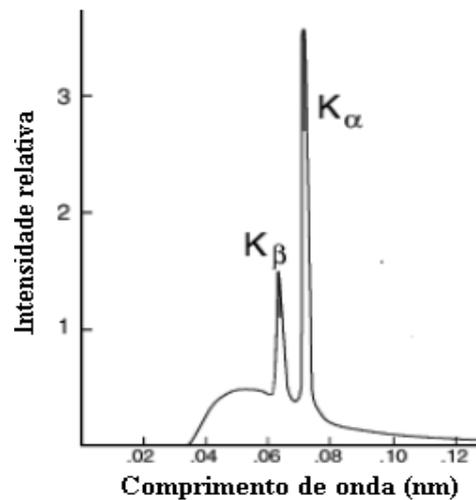


Figura 3.6: (b) Radiação característica

3.2.1 Lei de Bragg

A difração é um fenômeno que ocorre quando uma onda passa por um obstáculo que apresente tamanho da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda (λ) [37]. Esse fenômeno pode ocorrer com todas as ordens de grandeza de comprimentos de

ondas, no entanto, encontrava-se dificuldade para que houvesse uma difração de ondas na faixa de comprimento dos raios X (1nm a 5pm) que foi descoberto em 1895 pelo físico alemã Wilhelm C. Roentgen e os nomeou desta maneira pois desconhecia, na ocasião, sua natureza. Foi em 1912, que Max Von Laue percebeu a possibilidade de realizar difrações de raios X utilizando estruturas cristalinas como rede de difração, pois à distância interatômica típica em um sólido e da ordem de angstrom. Logo depois, William Henry Bragg e seu filho William Laurence Bragg demonstraram matematicamente a relação entre o comprimento de onda dos raios X e a distância interplanar entre os átomos que ficou conhecida como Lei de Bragg. O esquema da figura 3.7 representa átomos arranjados em planos paralelos e separados por uma distância d dentro da rede cristalina. A diferença de caminho óptico para dois raios refletidos por dois planos adjacentes é $2d\sin\theta$, onde θ é o ângulo de Bragg.

A interferência construtiva das ondas refletidas de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminhos entre os raios for igual um número inteiro de comprimento de onda, caso contrário, a superposição será destrutiva. A lei que rege esse fenômeno e dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

esta equação é conhecida como a lei de Bragg. O parâmetro n é conhecido como a ordem da difração, geralmente seu valor é 1, pois as ordens superiores são de baixas intensidades, e λ é o comprimento de onda do raio X.

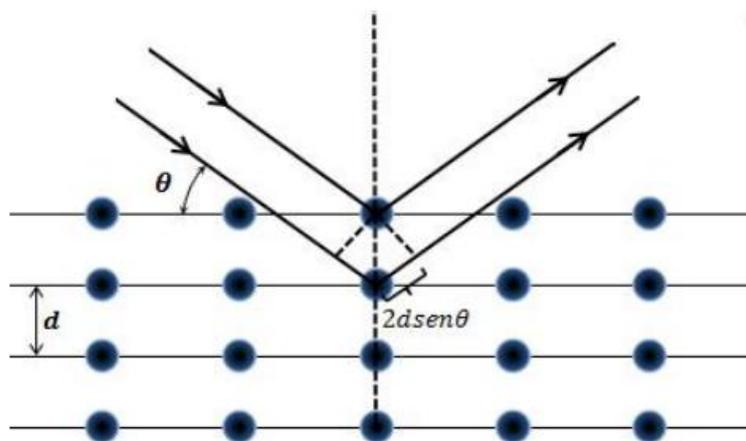


Figura 3.7: Representação da difração de raio x por um cristal.

Como os átomos são distribuídos no espaço, às várias famílias com diferentes disposições de planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de

átomos ou elétrons, satisfazendo a Lei de Bragg para outros ângulos, fazendo com que as intensidades e as posições dos picos no difratograma sejam, por consequência, diferentes. Assim, a partir dos dados do difratograma de raios X conseguimos identificar a estrutura do cristal por meio de banco de dados.

3.2.2 Tamanho de cristalito

Um método amplamente usado para obter uma estimativa quantitativa do tamanho médio do cristalito é a análise da largura total a meia altura (FWHM) do pico de difração de raio X pela equação de Scherrer[38]. Apesar da precisão da equação de Scherrer em estimar o tamanho de cristalito, esta abordagem não leva em conta a variedade nos tamanhos das partículas a microdeformação (ϵ), fatores que podem influenciar no alargamento dos picos [39].

Scherrer em sua dedução considerou um cristal de tamanho $t = md_{hkl}$ perpendicular à família de planos de reflexão de interesse, onde m é a quantidade de planos, sendo incidido por um feixe de raios X que forma um ângulo de Bragg θ (Fig. 3.8). E considerou as condições de interferência para um feixe de raios x incidente e refletido com um desvio infinitesimal de $\delta\theta$ a partir do ângulo de Bragg. Observou que para os planos a 0 e 1 a diferença de caminho será muito próximo de um número inteiro de comprimento de onda como antes e haverá interferência construtiva. No entanto para planos 0 e 2, 0 e 3 a diferença de percurso entre os feixes não vai ser igual ao um número inteiro de comprimento de onda, é quando se trata de uma interferência destrutiva. Em suma, a condição para interferência destrutiva para todo o cristal e o intervalo $\delta\theta$ angular do feixe refletido é a base da equação de Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

sendo k uma constante que depende da forma do cristalito, simetria dos cristalitos e dos índices de reflexão hkl , λ é o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo em que se encontra o pico máximo e β representa a FWHM. No desenvolvimento da equação de Scherrer, o perfil do pico de difração tem a forma de uma Gaussiana e os cristalitos são tomados como cúbicos, pequenos e de tamanhos uniformes.

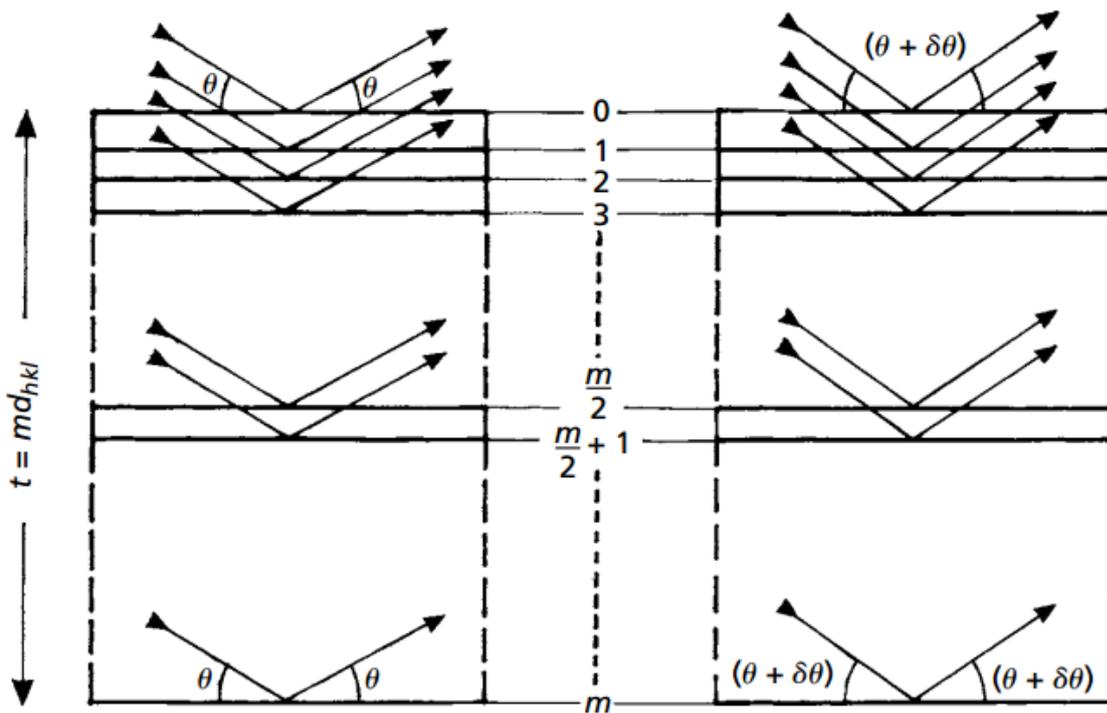


Figura 3.8: incidido por um feixe de raios X que forma um ângulo de Bragg θ .

3.2.3 Medidas de raios X convencional

Os padrões de difração de raios X em pó foram realizados usando um difratômetro da PANalytical modelo X-PERT PRO MPD, equipado com um tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda igual à $1,5406 \text{ \AA}$, linha do foco operando em $40\text{KV}/40\text{mA}$, filtro de Ni, modo step scan com passo de $2\theta = 0,02$ e uma geometria Bragg-Brentano. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Difração de Raio X do CBPF. Para o tratamento dos padrões de DRX foi usado o software X'Pert

HighScore Plus da PANalytical. As fases cristalinas foram identificadas comparando padrões de difração conhecidos ('impressões digitais') dos arquivos de difração de pó (*Powder Diffraction File* - PDF) do banco de dados administrado pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica é densamente utilizada em várias áreas do conhecimento como física, engenharias, ciência de materiais, química, biologia e entre outras, para caracterização de materiais na escala de nanômetros a micrometros. A popularidade do MEV vem de sua capacidade de obter imagens de aparências tridimensionais da superfície de uma grande variedade de materiais sendo um dos mais versáteis para análise das características microestruturais dos materiais sólidos.

O primeiro Microscópio Eletrônico de Varredura surgiu em 1933, criado por Max Knoll e Ernest Renka Rusca, na Alemanha. Porém, o primeiro protótipo só foi desenvolvido em 1942 por Zworykin. Este projeto só foi possível devido à descoberta da dualidade onda partícula do elétron feita por Louis de Broglie, em 1924. É uma técnica que permite altas resoluções, pois a interação dos elétrons com a estrutura e de curto alcance e o comprimento de onda do mesmo é pequeno, menor que o dos raios-X. O poder de resolução que é definido como a capacidade de distinguir dois pontos da imagem formada por um objeto, onde seus centros de intensidade não se superponham mais do que a metade de seus diâmetros. A indeterminação de Heisenberg, dada por:

$$d = \frac{\lambda}{2\beta} \approx \frac{0,6 \text{ nm}}{\beta\sqrt{V}}, \quad (3.3)$$

onde β é a abertura numérica – intervalo de ângulos de incidência dos feixes – e V é a tensão de aceleração do feixe de elétron, nos ajuda a quantificar este poder de resolução. Um microscópio ótico operando com uma luz com comprimento de 550 nm possui um poder de resolução de 330 nm, já um MEV com um potencial de aceleração de 30 KV gerando um comprimento de onda associado aos elétrons de 0,0025 Å tem seu poder de resolução da ordem de 1 Å.

Para gerar a imagem de microscopia de varredura, o feixe de elétrons realiza uma varredura sobre a amostra, onde os elétrons secundários detectados são os responsáveis pela formação da imagem. Esses elétrons possuem baixa energia, de até aproximadamente 50 eV, e estão presentes na superfície do volume de interação, em uma profundidade não maior que 50 nm, diferentemente dos demais sinais gerados que trazem informações do interior da amostra, como a imagem por elétrons retro-espalhados que fornece contraste de número atômico. Outra técnica que pode ser utilizada no MEV é a espectroscopia de dispersão de raios X (EDS), esta técnica estuda o raio X emitido pela amostra quando bombardeada com elétrons bastante energéticos. Quando os elétrons atingem a amostra, elétrons são arrancados de camadas atômicas internas dos átomos onde outro elétron pode decair para este buraco deixado, este decaimento é acompanhado pela emissão de um fóton com energia equivalente a transição. Cada elemento químico irá emitir fótons com comprimento de onda específico. Por fim, é possível tirar informações e montar um mapa com resolução de alguns centenas de nanômetros da composição química da amostra. Foi utilizado no estudo o microscópio eletrônico de varredura do prédio do Instituto de Física da UFF.

3.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A ampliação da imagem no MET segue o mesmo princípio do Microscópio óptico. O feixe de elétrons, gerado pela fonte, ao incidir sobre a amostra, parte é transmitida e parte é difratada, que volta a ser focalizada pela lente objetiva na abertura da objetiva (plano focal). A imagem da amostra é formada selecionando ou apenas o feixe transmitido (imagem a campo claro) ou um dos feixes difratados (imagem a campo escuro), por meio da abertura da objetiva. Uma terceira lente, chamada projetora, pode projetar na tela de fósforo tanto a imagem formada no plano focal como no plano imagem da lente objetiva. A reconstrução da imagem real no plano imagem é feita a partir da imagem de difração no plano focal.[40] Seu funcionamento pode ser descrito através do diagrama de raios da figura 3.9.

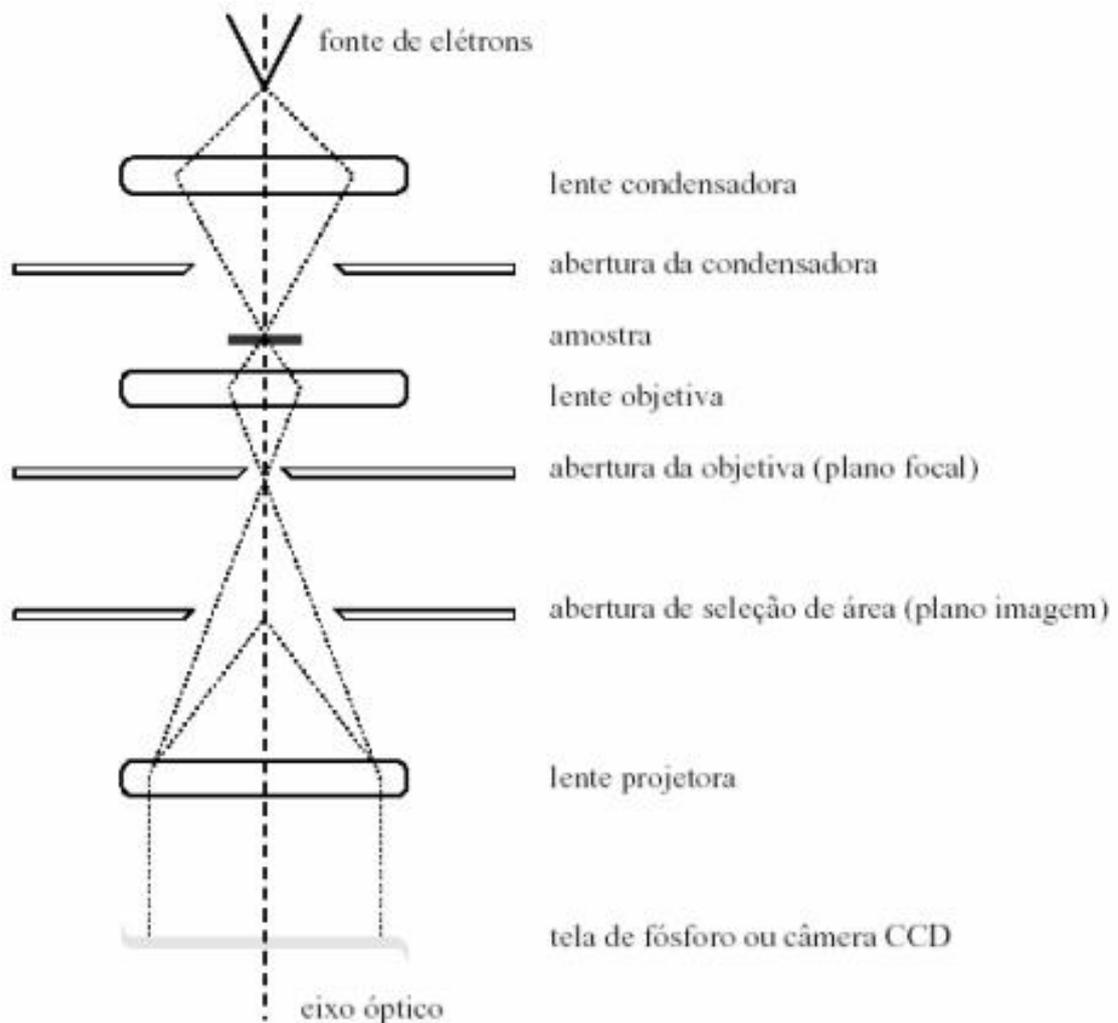


Figura 3.9: Diagrama esquemático de funcionamento de um MET.

Quando os elétrons colidem com o material interagem de diversas maneiras, daí a versatilidade dessa técnica, veja na Figura 3.10. São essas diferentes interações, que serão identificadas por vários detectores, cristalografia, composição, entre outras. Mas, para o presente trabalho, São os elétrons que são transmitidos que serão suficientes para observarmos e confirmarmos a dimensão dos grãos caracterizados [41].

A microscopia eletrônica de transmissão do material sintetizado no presente trabalho foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura do CBPF em parceria com o Prof. do IF-UFF, Yutao Xing e Natasha Suguhiro.

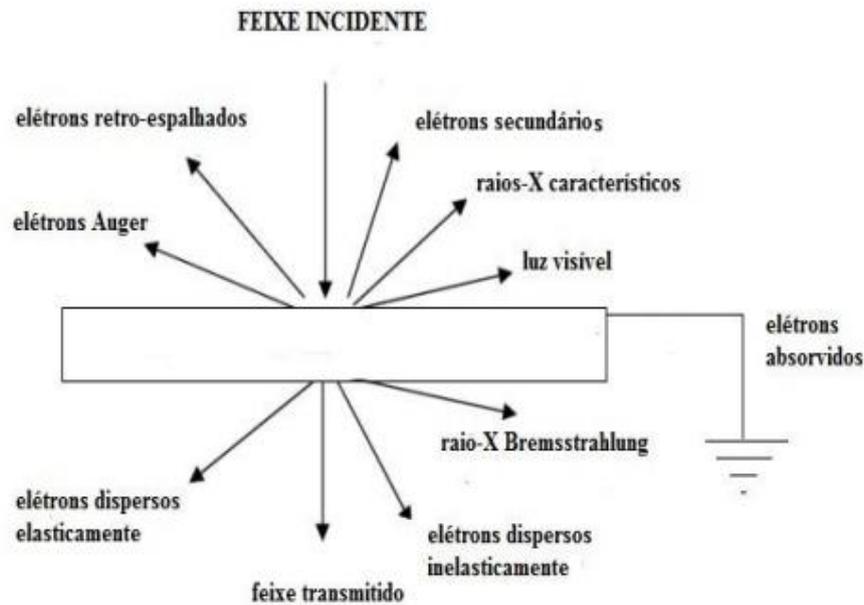


Figura 3.10: Gama de sinais emitidos durante a interação de um feixe altamente energético de elétrons com um material fino.

3.5 – Medidas Magnéticas

Os resultados magnéticos das amostras foram obtidos utilizando dois magnetômetros, Magnetic Property Measurement System (MPMS3) e o Superconducting Quantum Interference Device (SQUID), Criogenics. O primeiro equipamento pode medir com precisão momentos muito pequenos, da ordem de 10^{-8} emu. E pode variar a temperatura de 1.8K até 400K, e o campo magnético de -7 a 7 teslas. Este equipamento encontra-se no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos. Já o segundo equipamento pode medir momentos magnéticos pequenos, da ordem de 10^{-7} emu. E o campo magnético pode variar de -6 a 6 teslas. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Baixas Temperaturas do IF-UFRJ.

O SQUID é o dispositivo mais sensível disponível para medir magnetização, e embora o SQUID no magnetômetro SQUID seja a fonte do instrumento de notável sensibilidade, não detecta diretamente o campo magnético, a partir da amostra. Em vez disso, a amostra se move através de um sistema de bobinas supercondutoras detectoras que estão ligadas ao sensor SQUID, permitindo que a corrente, das bobinas de detecção

por indução acople ao sensor SQUID. Quando configurado corretamente, a eletrônica SQUID produz uma tensão de saída que é estritamente proporcional à corrente que flui na bobina de entrada SQUID. Assim o dispositivo de SQUID funciona essencialmente como um sensível conversor de corrente para tensão[42].

O funcionamento do SQUID inicia com a variação de fluxo magnético que é produzido pela amostra de momento magnético μ , que induzirá uma voltagem na bobina detectora. A amostra é presa a uma haste que vibra, centrada entre dois polos de um eletromagneto que gera um campo magnético de alta homogeneidade. Bobinas estacionárias são montadas nos polos do eletromagneto e seus centros de simetria coincidem com o centro magnético da amostra. Por isso, a variação no fluxo magnético originário do movimento vertical da amostra magnetizada induz uma voltagem V_{bob} nas bobinas. O campo magnético aplicado, sendo constante, não tem efeito sobre a voltagem, mas é necessário para magnetizar a amostra.

De acordo com Faraday, a voltagem em uma bobina com área A e n espiras pode ser escrita como,

$$V_{bob} = -nA \frac{dB}{dt} \quad (3.5)$$

Quando a amostra está em um campo magnético homogêneo \mathbf{H}_0 , ela será magnetizada e terá magnetização \mathbf{M} . A densidade de fluxo magnético \mathbf{B} próximo à amostra torna-se,

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{M}), \quad (3.6)$$

onde podemos expressar \mathbf{M} como o resultante momento magnético \mathbf{m} por unidade de volume,

$$\mathbf{M} = \frac{d\mathbf{m}}{dV} \quad (3.7)$$

em um campo magnético constante \mathbf{H}_0 , temos,

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (3.8)$$

por fim, obtendo a relação,

$$V_{bob} = -nA \frac{d\mathbf{M}}{dt}. \quad (3.9)$$

Portanto, a obtenção do potencial na bobina por meio da variação do fluxo magnético fornece a magnetização na amostra.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste trabalho, foram feitas medidas de Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) referente à caracterização estrutural e morfológica. Também foram feitas medidas de magnetização em função do campo magnético externo $M(H)$ e nos modos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling), que nos fornecem as propriedades magnéticas de nossas amostras. Na seção 4.1 serão apresentadas as propriedades estruturais e análise magnéticas obtidos das amostras Ni[Ar] e Ni[O₂], com o objetivo de estudarmos somente o efeito das diferentes atmosferas nas propriedades das NPs. Na segunda seção 4.2, estudamos as propriedades estruturais para diferentes concentrações de NPs, visando compreender melhor os efeitos relacionados à interação magnética entre as NPs com as amostras descritas da seção 3.1.2.

4.1-Amostras produzidas em diferentes atmosferas.

4.1.1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para obter informações sobre a estrutura das NPs produzidas por PLD, depositamos NPs de Ni em grades de cobre revestidas com uma camada fina de carbono amorfo, para análise de MET. Utilizamos as mesmas condições de preparação da seção 3.1.2.

A Figura 4.1 (a) mostra uma imagem de MET das NPs de Ni obtida da amostra produzida em atmosfera de Ar. Esta imagem mostra a estrutura cristalina projetada em duas dimensões e tem um padrão de interferência de máximos e mínimos, franjas claras

e escuras, ou pontos brancos e pretos, que representam planos cristalinos. Portanto, a NP da imagem deve estar com um de seu eixo de zona particular orientado paralela ao feixe de elétrons. O eixo de zona é uma direção cristalográfica que é paralela a um conjunto de planos cristalinos. Esses planos podem ter índices e espaçamentos cristalográficos bem diferentes, porém possuem um paralelismo a uma direção cristalográfica e possuem suas direções normais particulares perpendiculares a esse eixo. A figura 4.1. (b), mostra uma imagem, a qual exhibe que a maioria das nanopartículas produzidas em atmosfera de Ar possui uma forma de cubos com tamanho médio de aproximadamente 6,0 nm[43]. Na Figura 4.1 (b) podemos ver que a disposição das NPs na superfície do carbono não foi aleatória, aparentemente as NPs formaram aglomerados."

Analisando várias imagens como estas foi possível obter a distribuição de diâmetros das partículas na amostra Ni[Ar], como mostrado na Figura 4.1 (c). A distribuição foi ajustada usando uma função do tipo log-normal, como pode ser visto pela linha sólida. Os parâmetros obtidos do ajuste foram à aresta médio $\langle D \rangle = 6,64 \text{ nm}$ e a largura da distribuição $\sigma = 0,26$.

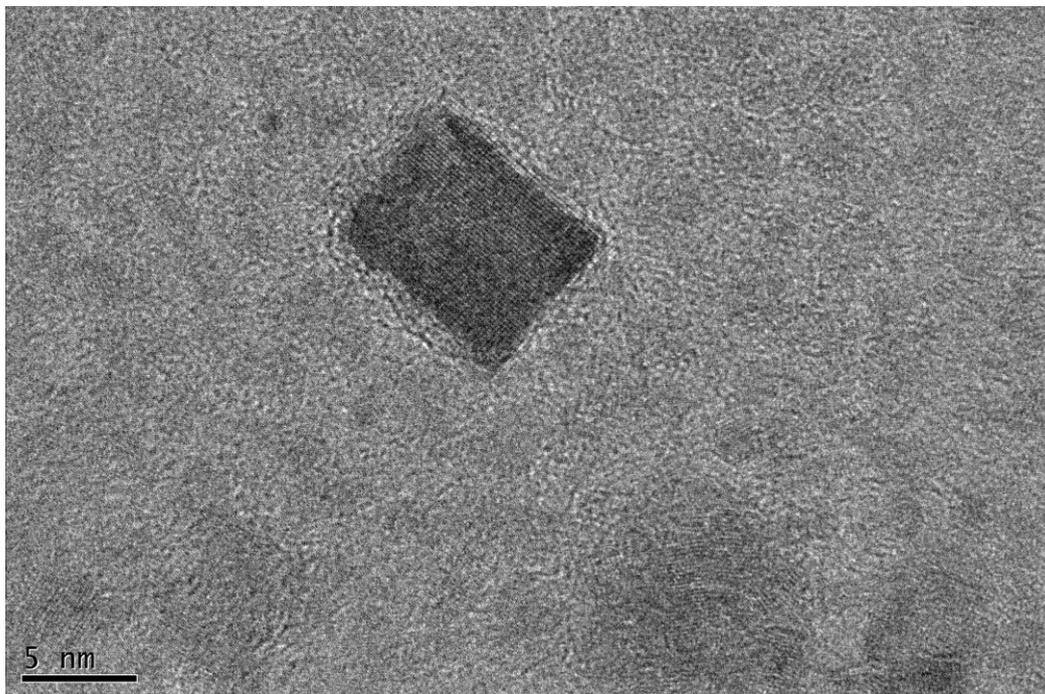


Figura 4.1: (a) Imagem de alta resolução das nanopartículas de Ni na atmosfera de Ar.

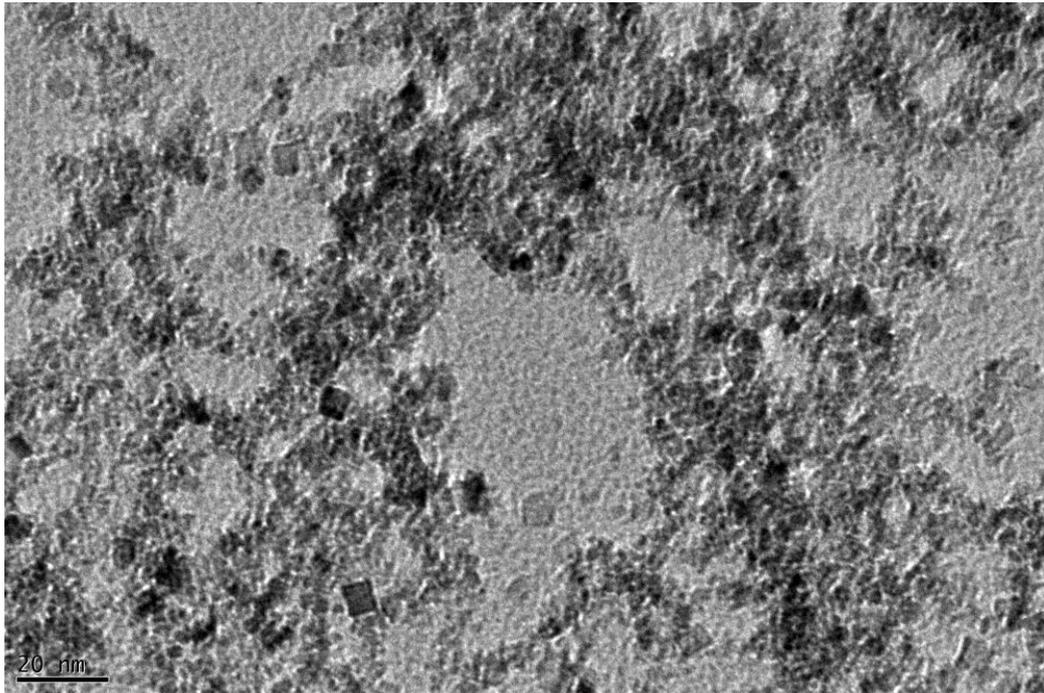


Figura 4.1: (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de níquel depositadas em atmosfera de gás argônio com escala de 20nm

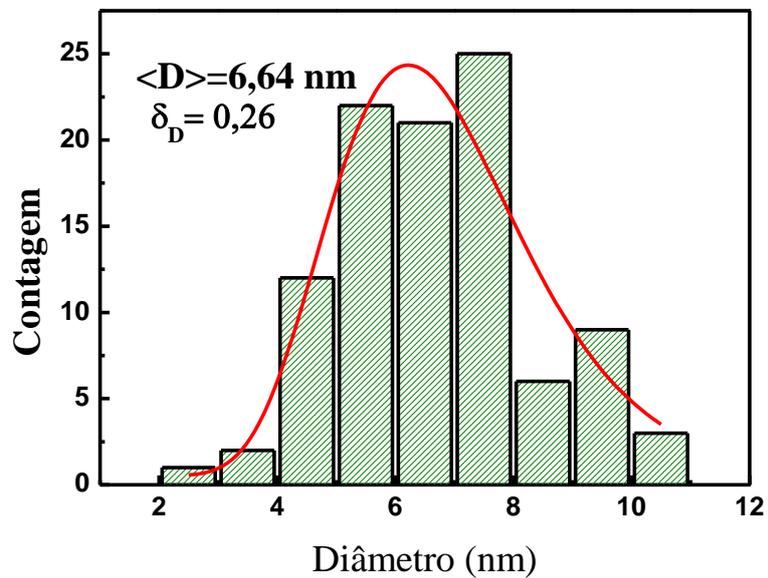


Figura 4.1: (c) Distribuição de diâmetros das partículas para a amostra de Ni[Ar]

A Figura 4.2. (a) mostra uma imagem de MET das NPs de Ni obtida da amostra produzida em atmosfera de O_2 depositadas na gradinha nas mesmas condições experimentais que as amostras multicamadas. Podemos perceber que as NPs produzidas

em atmosfera de O_2 possuem uma forma esférica com uma distribuição de diâmetros médio muito estreita, exibindo um diâmetro médio de aproximado de 4 nm. Na Figura 4.2 (b) podemos observar que as maiorias das NPs de Ni estão distribuídas homogeneamente na gradinha sem estarem aglomeradas como no caso das NPs produzidas na atmosfera de Argônio. As formas das NPs produzidos em diferentes atmosfera fornecem formas muito diferentes.

Analisando várias imagens como esta (e contando até 100 partículas) foi possível obter a distribuição de diâmetros das partículas na amostra Ni[O₂] como mostrado na Figura 4.2. (c). A distribuição é bem estreita e foi ajustada usando uma função do tipo log-normal, como pode ser visto pela linha sólida. Os parâmetros do ajuste foram o diâmetro médio $\langle D \rangle = 3,83 \text{ nm}$ e a largura da distribuição $\sigma_D = 0,3$. Assumindo que as partículas têm uma forma esférica, a distribuição de diâmetro log-normal de volumes das partículas cuja mediana é $\langle V \rangle = (\pi/6)\langle D \rangle^3$ e com uma dispersão $\sigma_V = 3\sigma_D = 0,9$.

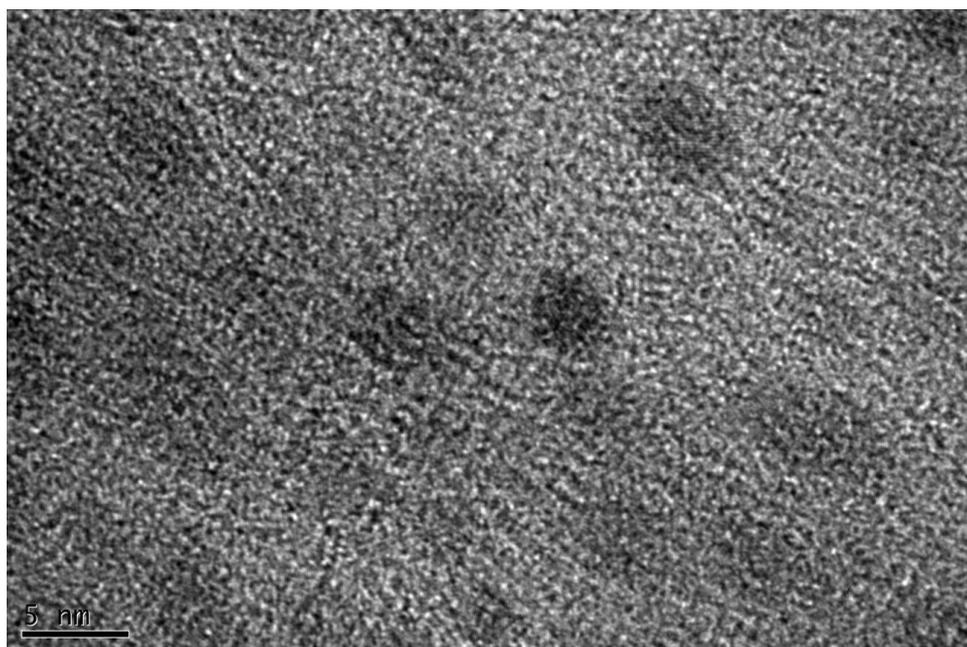


Figura 4.2: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de níquel depositadas em atmosfera de gás oxigênio com escala de 5 nm .

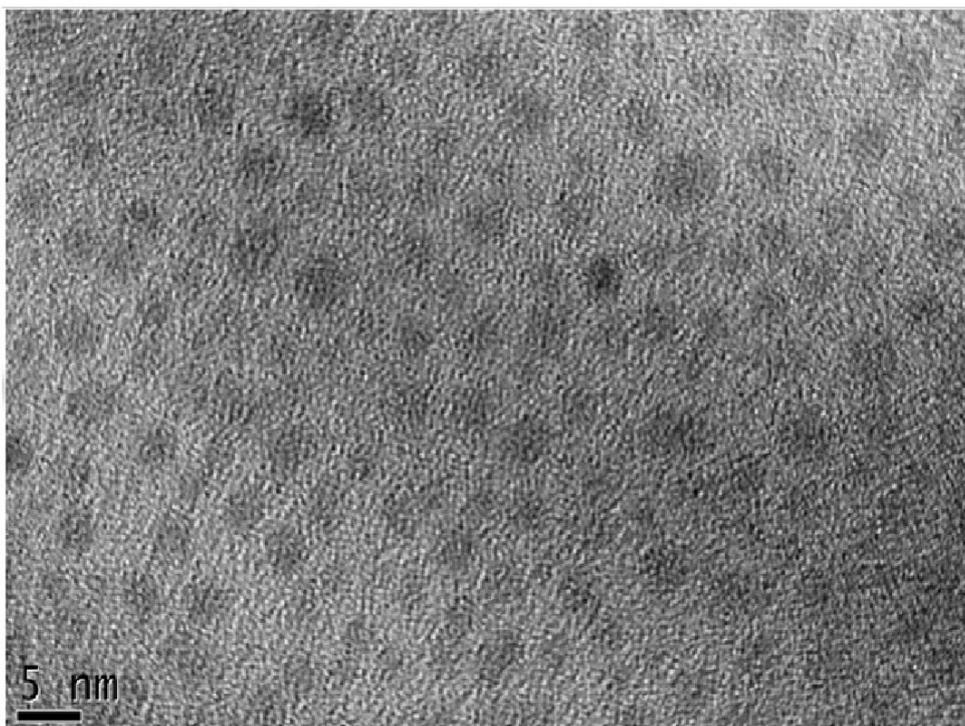


Figura 4.2 (b): Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de níquel depositadas em atmosfera de oxigênio com escala de 5nm Ni[O₂]

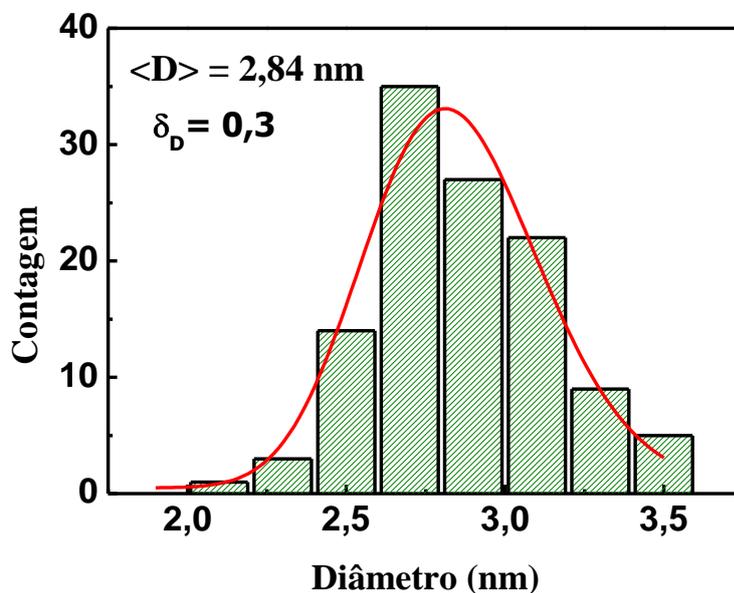


Figura 4.2: (c) Distribuição de diâmetros das partículas para a amostra de Ni[O₂]

Para entendermos melhor o porquê das NPs produzidas em atmosferas de Argônio e Oxigênio terem diâmetros médios diferentes de aproximadamente 6,64 nm e 2,84 nm respectivamente, dados obtidos das distribuições de diâmetros das partículas,

vamos sugerir uma explicação do que acontece com o crescimento das NPs durante a deposição. Lembramos que as NPs de Ni são formadas antes de serem depositadas no substrato.

Como a atmosfera de argônio é inerte, os átomos que compõem o gás de Ar têm como função reduzir a energia cinética dos íons de Ni, através das colisões com os átomos de Ar. Estatisticamente se imaginarmos uma seção transversal do gás de átomos os núcleos dos átomos podem ser considerados como diminutos círculos de raio r distribuídos ao redor de um plano de superfície A . Assim a probabilidade de impactar contra um desses átomos distribuídas na lâmina será de [44]:

$$(n\pi r^2)/A,$$

onde n representam o número de átomos na superfície A .

O raio covalente do átomo de Argônio é de 97 pm [44], enquanto que do Oxigênio é de 73 pm. Mantendo o valor das grandezas plano superfície A e o número n de átomos na superfície A constantes, a probabilidade de que observemos uma colisão (interação) entre os átomos de Ni e os átomos de Argônio são maiores por um fator de 1,77 do que se estivéssemos trabalhando com a atmosfera de Oxigênio. Como na atmosfera de Argônio os íons Ni tem maior probabilidade de colidirem com os átomos de Ar, isso fará com que a desaceleração dos átomos de Ni na atmosfera de Ar seja maior que na de O₂, permitindo que se formem aglomerados (ou NPs) maiores na atmosfera de Ar que são depositados no substrato.

Comparando o resultado morfológico da amostra produzida em atmosfera de argônio com o resultado da amostra produzida em atmosfera de oxigênio, veja figuras 4.1 (a) e 4.2 (a), podemos perceber que na imagem MET das NPs produzidas em atmosfera de Ar exibem planos cristalinos em duas direções perpendiculares da ordem de tamanhos das dimensões das NPs. Por outro lado as NPs de Ni produzidas em atmosfera de O₂ exibem colunas de átomos de Ni que não se estendem de uma ponta da superfície das NPs ao extremo diametralmente oposto. Destacando assim, que o tamanho dos cristalitos das nanopartículas preparadas em oxigênio é menor que as NPs, ou seja, dentro das NPs de Ni produzidas em atm de O₂ temos alguns domínios cristalinos orientados aleatoriamente.

Este alcance dos planos cristalinos contribui de forma decisiva para afirmamos que as NPs em atmosfera de O₂ possuem uma desordem estrutural maior que as NPs

produzidas em atmosfera de Ar. Assim sugerimos que dentro das NPs produzidas na atmosfera de O₂ são policristalinas.

Provavelmente esta diferença da morfologia está relacionada à interação da pluma produzida com as diferentes atmosferas controladas (Argônio e Oxigênio), pois o gás ambiente foi o único parâmetro que modificamos durante o preparo das amostras. Quando a pluma em expansão colide com as moléculas do gás, a força impulsiva que atua no plasma provoca uma desaceleração nos íons e elétrons permitindo que se formem aglomerados (ou NPs) que são depositados no substrato.

4.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da seção transversal da amostra Ni[Ar], produzida pela técnica de ablação por laser pulsado foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. A Fig. 4.3 (a) descreve a imagem de SEM com detector de elétrons secundários, como pode ser visto multicamadas composta pela repetição de 10 vezes a bicamada formada de 12nm de espessura de um elemento A e de 37nm de espessura de um elemento B. A espessura de cada camada aparenta uma uniformidade, e uma estimativa visual permite inferir que estão na faixa de espessuras descritas acima.

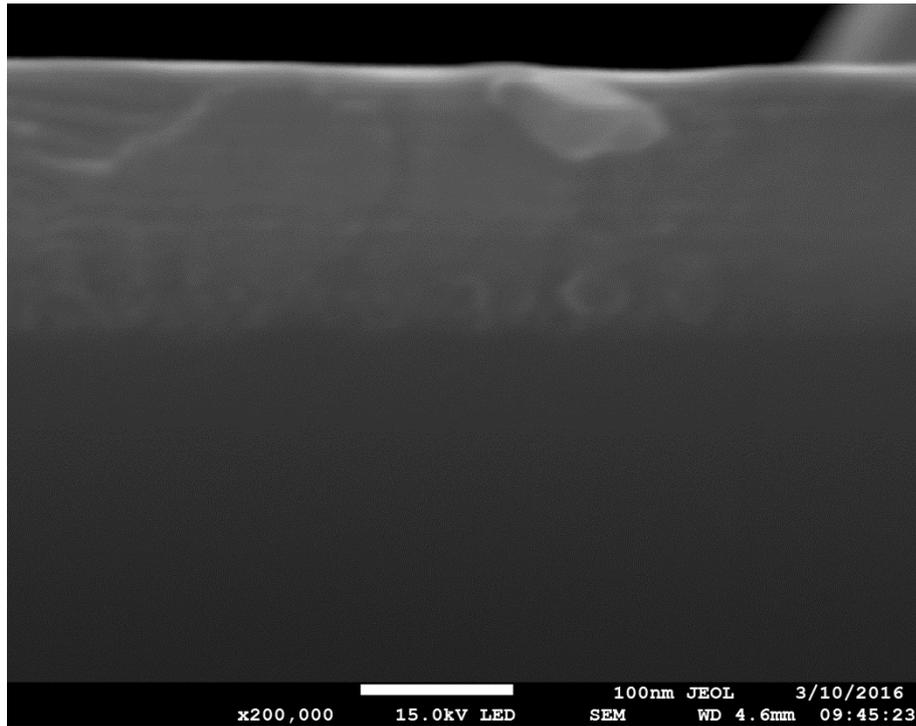
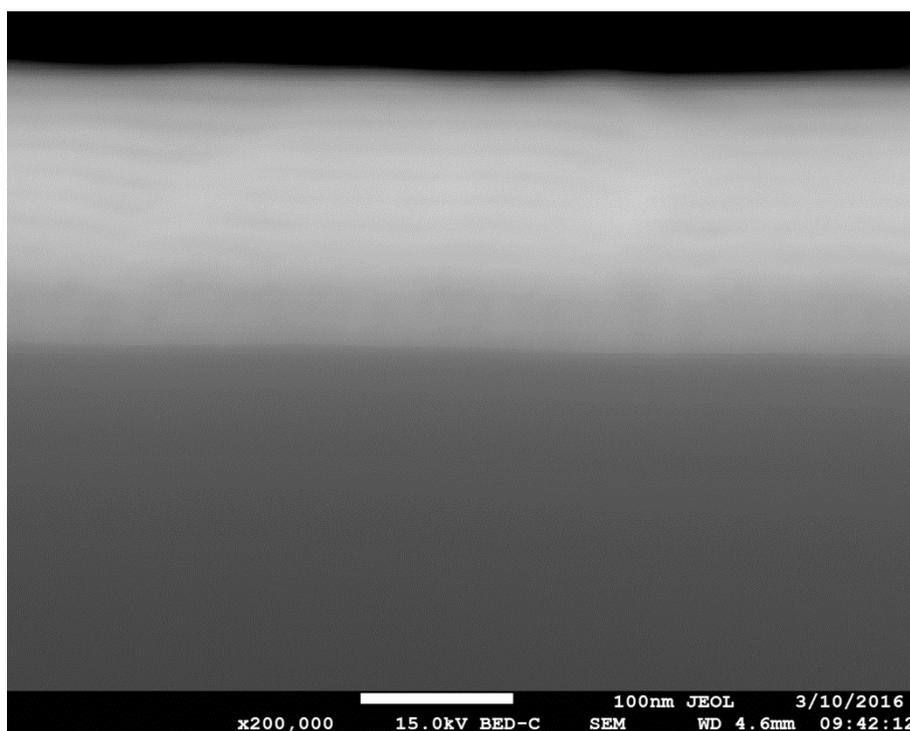


Figura 4.3: (a) Imagem de SEM com detector de elétrons secundários da amostra Ni[Ar]

A Fig. 4.3 (b) descreve a imagem de SEM com detector de elétron retro espalhados, como pode ser visto a diferença de massa atômica entre os elementos químicos Ni e Si viabiliza a observação das 10 bicamadas de filmes finos que tem uma estrutura composta por duas camadas de filme fino sobreposta. Os átomos de Si do substrato e do filme espaçador tem uma massa atômica menor do que os átomos de Ni das camadas de elementos magnéticos. Assim na imagem são observadas camadas escuras do espalhamento dos elétrons pelo Si, e camadas claras devido ao espalhamento dos elétrons pelo núcleo mais pesado do Ni.



4.3: (b) Imagem de SEM com detector de elétrons retro espalhados da amostra Ni[Ar]

A fim de realizar o mapeamento e determinar a composição química da amostra, análises de energia dispersa de raios X foi realizada. O mapeamento de EDS para a amostra Ni[Ar] é mostrado na Fig. 4.4 (b), (c) e (d). Pelo resultado obtido não conseguimos afirmar se as multicamadas de filmes finos magnéticos modulados alternando a deposição de camada de NPs de Ni e camada de Si são formadas só por de Si ou Ni. Além dos elementos citados houve uma contribuição do O, que pode ser proveniente da oxidação das multicamadas.

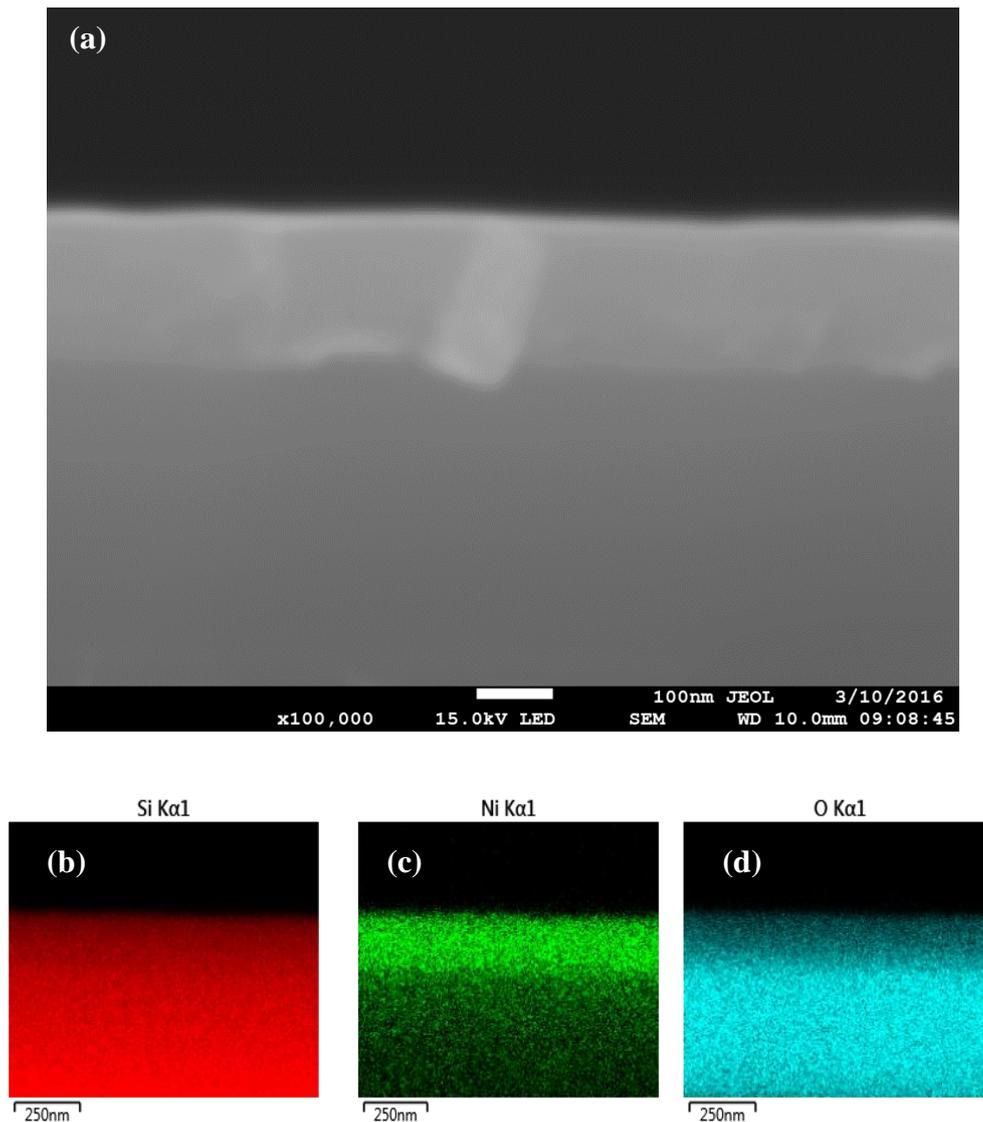


Figura 4.4: (a) Imagem de SEM com detector de elétrons retro-espalhados e (b) mapeamento dos elementos com detector de EDS da amostra Ni[Ar].

A morfologia da seção transversal da amostra Ni[O₂] com concentração do Ni maior, produzida pela técnica de ablação por laser pulsado foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. A Fig. 4.5 (a) descreve a imagem de SEM com detector de elétrons secundários e a Fig. 4.5 (b) descreve a imagem de SEM com detector de elétrons retro espalhados.

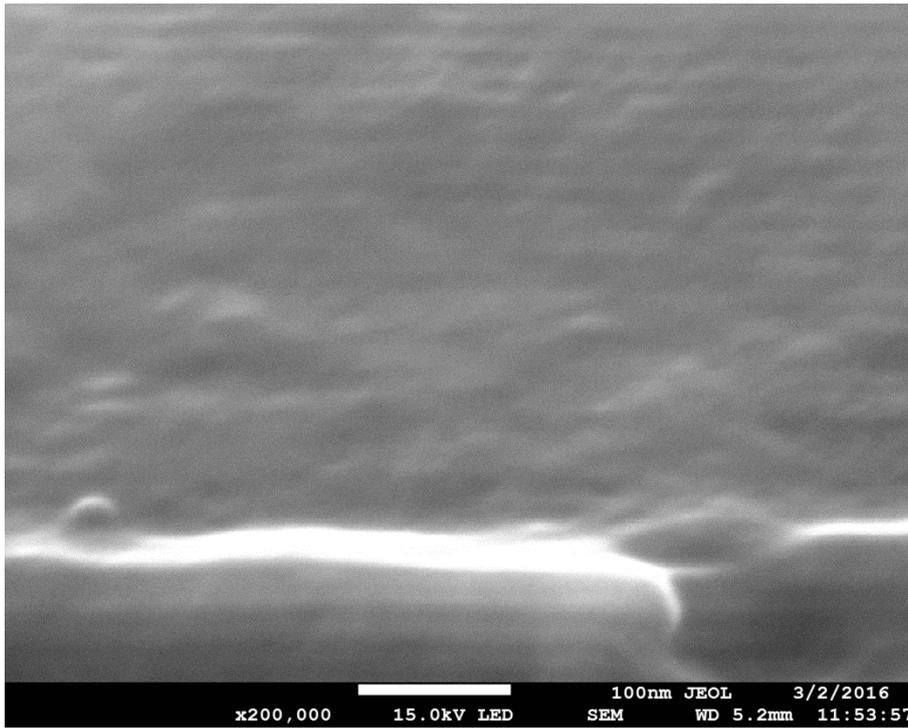


Figura 4.5: (a) Imagem de SEM com detector de elétrons secundários da amostra Ni[O₂]

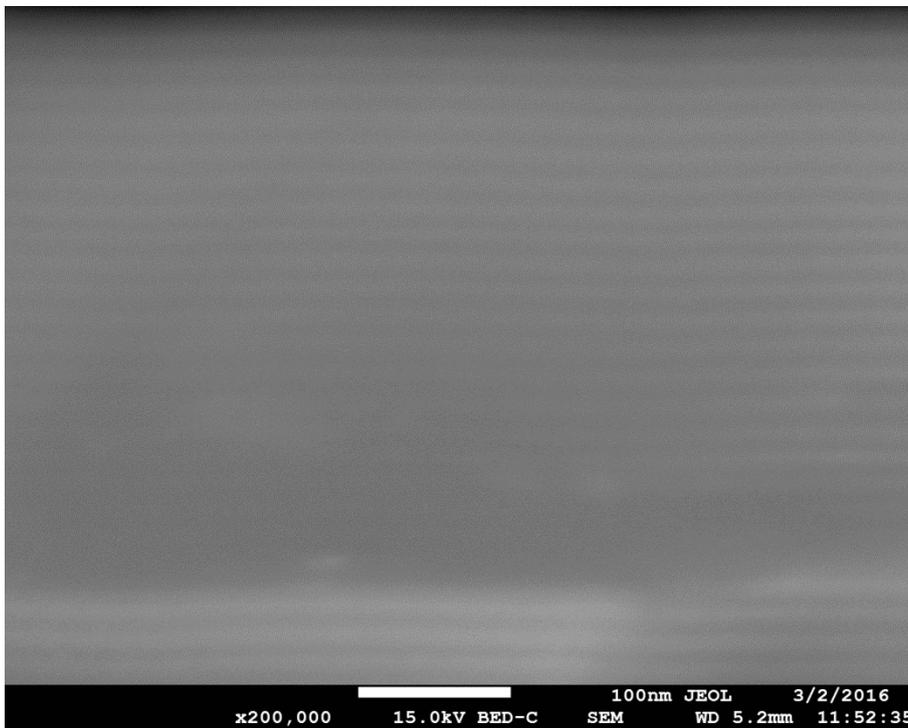


Figura 4.5: (b) Imagem de SEM com detector de elétrons retro espalhados da amostra Ni[O₂]

Analisando ambos as imagens de MEV Fig. 4.3 (a) e Fig 4.5 (a) das amostras produzidas em atmosfera de Ar e da amostra produzida em atmosfera de O₂, respectivamente, observamos que ambas as amostras possuem multicamadas composta pela repetição de N vezes a bicamada formada de NPs de Ni e do filme de Si.

4.1.3 – Difratoograma de Raios X (DRX)

As figuras 4.6 e 4.7 mostram o espectro de raios X das amostras Ni[Ar] e Ni[O₂], respectivamente.

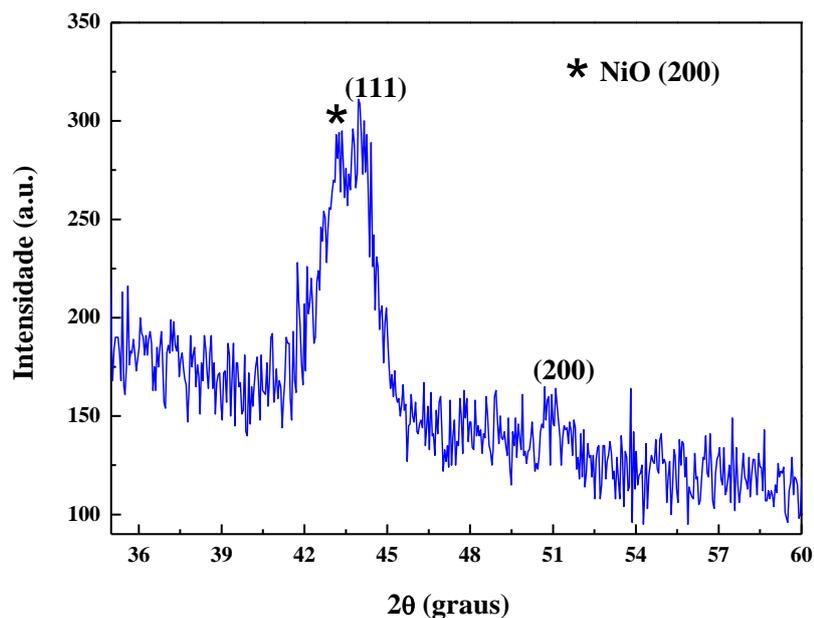


Figura 4.6: Difratoograma de raios X mostrando os detalhes do pico cristalino principal para amostra Ni[Ar].

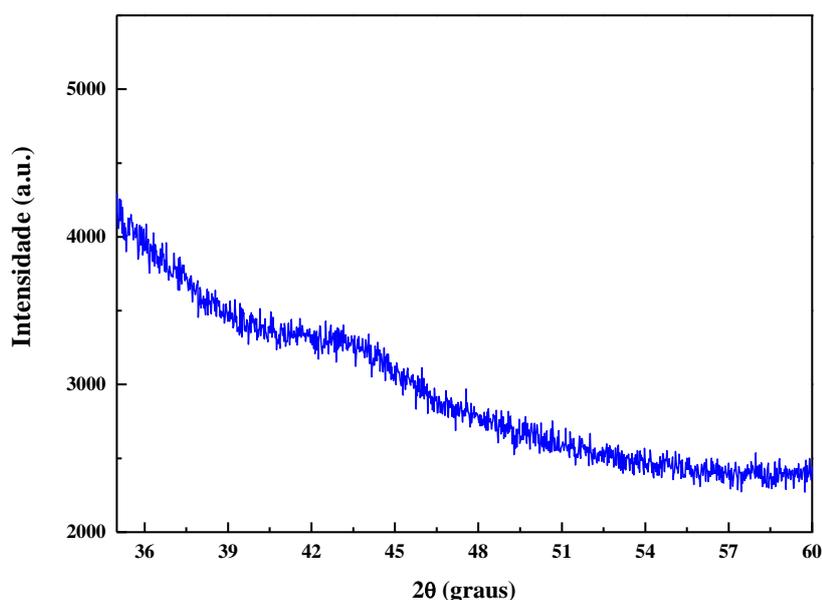


Figura 4.7: Difratoograma de raios X mostrando os detalhes do pico cristalino principal para amostra Ni[O₂].

O difratograma de raios X da Fig. 4.6 mostra a existência de uma fase cristalina; que corresponde ao Ni. Observa-se que as posições dos picos ($2\theta = 44$ e 51), correspondentes aos planos de difração (111), (200), relacionam-se muito bem com aquelas de trabalhos que descrevem a caracterização estrutural de NPs de Ni utilizando a técnica de difração de raio X [44-45]. O padrão de DRX experimental confirma que as NPs produzidas em atmosfera de Ar cristalizaram-se em uma estrutura cúbica do Ni *fcc* com grupo espacial *Fd3m*.

A figura 4.6 também indica a presença de um pico de difração em $2\theta = 43$ atribuído ao NiO corresponde ao plano (200). A contribuição do NiO, pode ser proveniente do processo de oxidação das NPs de Ni que não foram recobertas pelo filme de Si.

Analisando ambos os difratogramas, observamos que ambas as amostras de multicamadas [NPs Ni/Si]₁₀ possuem um pico em aproximadamente 44 graus, referente ao plano (111) do Ni, porém o difratograma da amostra produzida em atmosfera de Ar esse pico é mais intenso e estreito do que o da amostra produzida em atmosfera de O₂. O alargamento dos picos de difração de raios-X é uma consequência do pequeno tamanho dos cristalitos (partículas). Quando os cristalitos são menores que 1 μm , há um

efeito de alargamento das linhas de difração que depende do tamanho médio dos grãos cristalinos ($\langle D \rangle$), do ângulo de difração (θ) e do comprimento de onda da radiação (λ). Scherrer [46,47] propôs a seguinte relação:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

onde $\beta = (B - b)$ é o alargamento da linha, B é a largura da linha de difração medida na altura correspondente à metade de sua intensidade máxima, e b é o alargamento experimental. K é conhecido como o fator de forma, e seu valor é de ~ 0.9 [47]. Desta forma foram estimados os tamanhos das partículas magnéticas, a partir das medidas de raios X, para as duas amostras. (ver tabelas 4.1.1).

Amostra	Espessura de Ni (nm)	Espessura de Si (nm)	D (nm) DRX	D (nm) MET
Ni[Ar]	12	37	6,2	6,0
Ni[O ₂]	46	37	1	3

Tabela 4.1.1: Descrição das amostras com espessura e estrutura especificada e também os diâmetros médios dos grãos de Ni determinados da análise de raios-X.

A grande diferença entre o tamanho de cristalito obtido por DRX e o tamanho do grão observado direto das imagens de MET da amostra Ni[O₂] é esperado. Quando um grão é composto de defeitos, seja porque existe um átomo diferente (O) ocupando um dos espaços vazios entre os átomos (Ni) da rede cristalina que é possível alojar outros átomos ou porque um átomo (Ni) da própria rede esta ocupando um dos espaços vazios da rede cristalina, resulta numa grande distorção do arranjo periódico dos átomos que causa um encurtamento dos domínios que espalham raios X coerentemente.

4.1.4 – Medidas Magnéticas

A Figura 4.8 exibe as curvas de magnetização em função da temperatura no modo Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) simuladas utilizando o modelo de partículas não interagentes (linha sólida) e experimentais (símbolos), obtidas para a amostra Ni[Ar] para o valor de campo aplicado de 100 Oe. Utilizamos a distribuição de volume mostrada na figura 4.1 (a) e usando $K = 3,8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Na região de temperatura abaixo do máximo da curva ZFC o comportamento das curvas de magnetização no modo ZFC-FC da amostra é semelhante do comportamento tipicamente observado para os sistemas de pequenas partículas magnéticas não interagente descrito na seção 2.3. No entanto, observamos uma irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC que persiste até a temperatura ambiente. Isto difere do esperado para os sistemas de pequenas partículas magnéticas não interagente. Esse comportamento é típico de um sistema com largura na distribuição de tamanho de partículas muito larga, como foi discutido no tópico 2.3 (Curvas ZFC e FC).

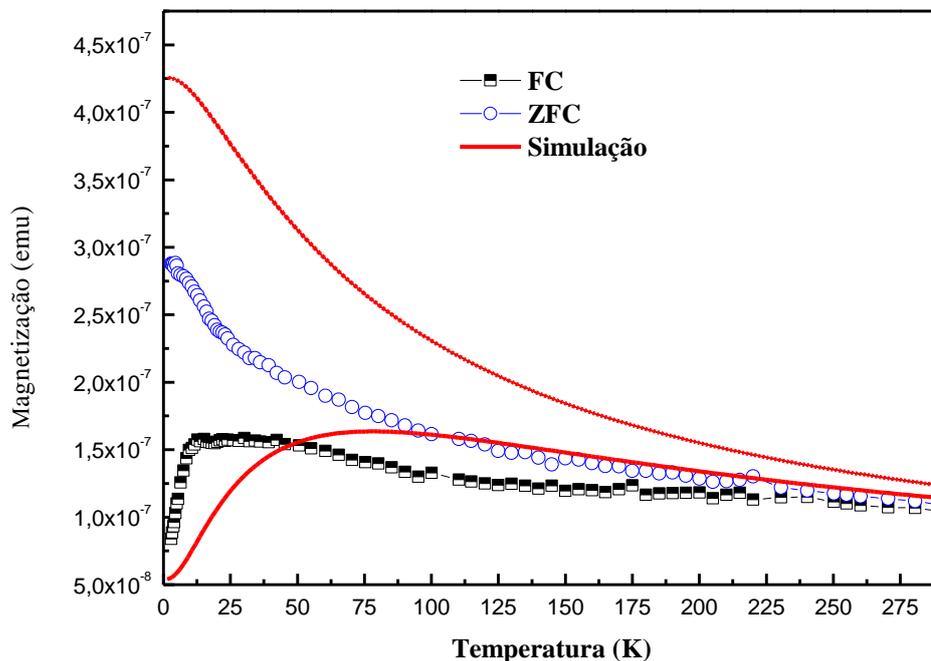


Figura 4.8: Curvas de magnetização ZFC-FC medidas em $H = 100 \text{ Oe}$ para a amostra Ni[Ar].

Na Figura 4.9 (a) mostramos as curvas de magnetização em função da temperatura no modo Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) simuladas utilizando o modelo de partículas não interagentes (linha sólida) e experimentais (símbolos), obtidas para a amostra Ni[O₂] para o valor de campo aplicado de 100 Oe. Utilizamos as distribuições de volume mostradas na figura 4.2 (a) e usando $K=3,8 \times 10^5$ erg/cm³. Nesse caso, o comportamento magnético foi completamente diferente do sistema Ni[Ar]. Compare as Figuras 4.9 (a) e 4.8. No caso dos resultados magnéticos obtidos para amostra Ni[O₂] observamos irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC abaixo do máximo da ZFC e que estas duas curvas se superpõem para temperaturas acima do máximo. A existência de um máximo na ZFC e da superposição entre as curvas ZFC e FC indica que se trata de um sistema de NPs pouco interagente e com distribuição de tamanhos estreita. No entanto, observe que acima do máximo as curvas ZFC e FC não variam com a temperatura segundo a função 1/T esperada para NPs no estado superparamagnético. As curvas ZFC e FC apresentam um decréscimo abrupto em torno de 20K. Este comportamento pode ser visualizado melhor na figura 4.9 (b), na qual apresentamos as curvas, ZFC e FC medidas com diferentes campos magnéticos aplicados. Nesta figura fica evidente dois processos magnéticos: um associado ao máximo da ZFC temperatura que é bem sensível ao campo magnético e também um outro efeito que ocorre próximo de 20K causando uma mudança abrupta nas curvas ZFC e FC. O comportamento magnético observado para a amostra Ni[O₂] e principalmente a transição em 20K é similar ao observado na Ref. [48], que os autores estudaram o comportamento magnético de NPs de Ni produzidas por método químico. Estes autores associaram à transição em 20K a desordem estrutural dos átomos que compõem as NPs.

O ordenamento magnético em 20K é associado de acordo com trabalhos anteriores a desordem estrutural das NPs que desempenha um importante papel nas propriedades magnéticas. Até uma temperatura suficiente alta muito dos pequenos clusters dentro das NPs são paramagnéticas. À medida que diminuirmos a temperatura, ocorre uma disputa entre a anisotropia magnética e a interação de troca entre os diferentes clusters dentro das NPs tal que em 20K a interação vence gerando um aumento da magnetização e finalmente bloqueio a baixo de 20K. Uma forma de visualizar esse comportamento é imaginar que os defeitos estruturais fazem com que a estrutura interna das nanopartículas sejam compostas de multidomínios cristalinos (poucos átomos). Esses pequenos grãos estarão interagindo por interação de troca, mas

essa interação terá que competir com a anisotropia magnética dos grãos. Essa competição entre a interação de troca que quer alinhar a magnetização dos grãos internos as nanopartículas com a anisotropia que quer desalinhar os momentos magnéticos fornece esse interessante comportamento magnético observado para essa amostra.

A descrição acima para a transição observada em 20K para a amostra Ni[O₂] é completamente focada nas interações intra NPs, ou seja, despreza completamente as interações entre NPs. Assim, visando sustentar a descrição acima foram produzidas e estudadas amostras contendo diferentes concentrações de NPs de Ni preparadas nas mesmas condições do PLD das amostras discutidas acima. Esses resultados são discutidos na próxima seção.

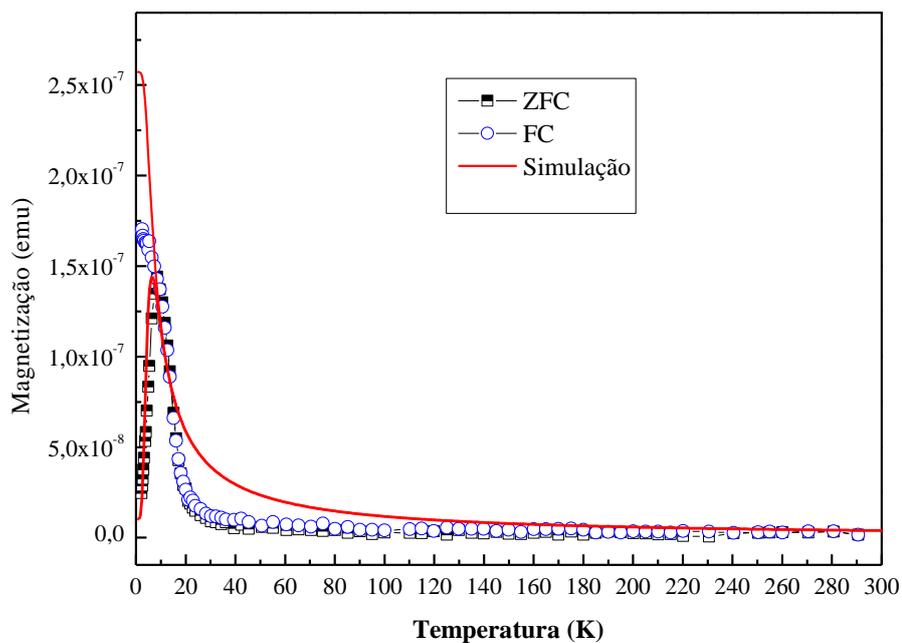


Figura 4.9 (a) : Curvas de magnetização ZFC-FC medidas em H= 100 Oe para a amostra Ni[O₂].

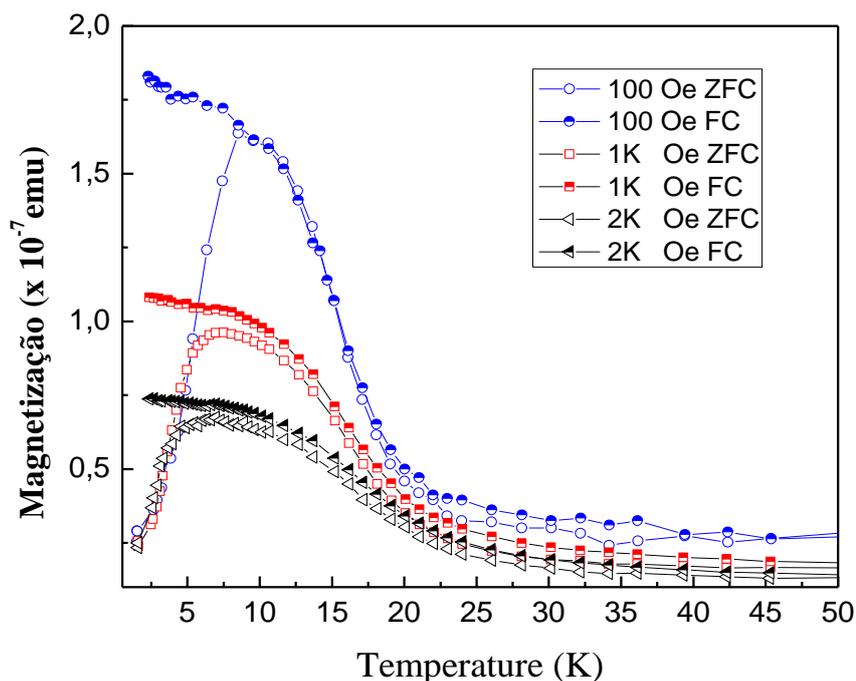


Figura 4.9 (b) : Curvas de magnetização sobre diferentes campos para a amostra $\text{Ni}[\text{O}_2]$.

4.2- Estudos dos efeitos da interação nas propriedades das NPs produzidas em diferentes atmosferas.

Nesta seção vamos discutir os resultados experimentais para diferentes concentrações de NPs descritas no tópico 3.1. O ponto de partida começa se discutindo sobre a morfologia das amostras, a partir das imagens de MEV. Depois para obtermos resultados estruturais que pudessem ser, mas esclarecedores quanto às fases cristalinas das amostras da seção 4.1 produzimos amostras com as mesmas características e fizemos medidas de DRX. Por fim discutimos as propriedades magnéticas das amostras preparadas com diferentes concentrações de NPs de Ni no Si. A intenção de diluir a concentração das NPs foi tornar o efeito das interações mais fracas, possibilitando fazer um estudo mais aprofundado das interações magnéticas nestes sistemas.

4.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Fig. 4.10 (a) descreve a imagem de SEM com detector de elétrons secundários, da amostra Ni[Ar]c2 (menor concentração do Ni). Como pode ser visto, temos micropartículas que apresentam uma distribuição larga de tamanhos, mas uma estimativa revela que eles variam entre 1 a 5 μm . As formas destas micropartículas variam desde “pirâmides a roscas”.

A fim de realizar o mapeamento e determinar a composição química da amostra, análises de energia dispersa de raios X foram realizadas. Mapas de composição química obtidas pelo EDS para a amostra Ni[Ar]c2 são mostrados nas Figuras. 4.10 (b), (c) e (d). A imagem da Fig 4.10 (b) confirmou que as micropartículas de formato de pirâmides ou de rosinhas de tamanhos que variam entre 1 a 5 μm de Si. Na Fig 4.10 (c) no fundo podemos observar partículas de Ni e algumas micropartículas de Ni. Além dos elementos citados houve uma contribuição do O, que pode ser atribuída a dois motivos, proveniente do substrato de Si monocristalino (100) que é revestida por uma fina camada de óxido de silício (SiO₂) de espessura ~ 200 nm recobrando uma das faces do monocristal ou do processo de oxidação das NPs de Ni que não foram recobertas pelo filme de Si.

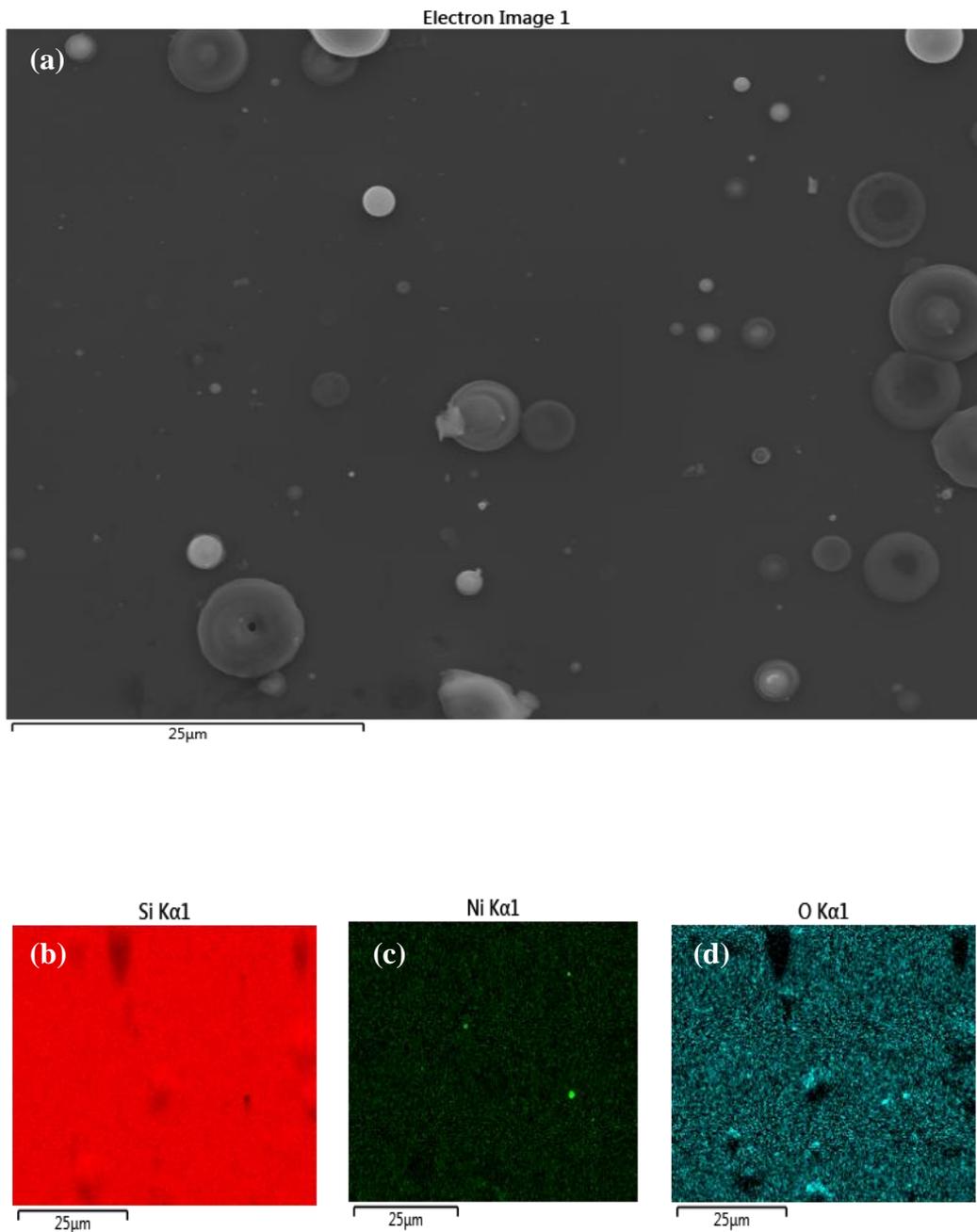


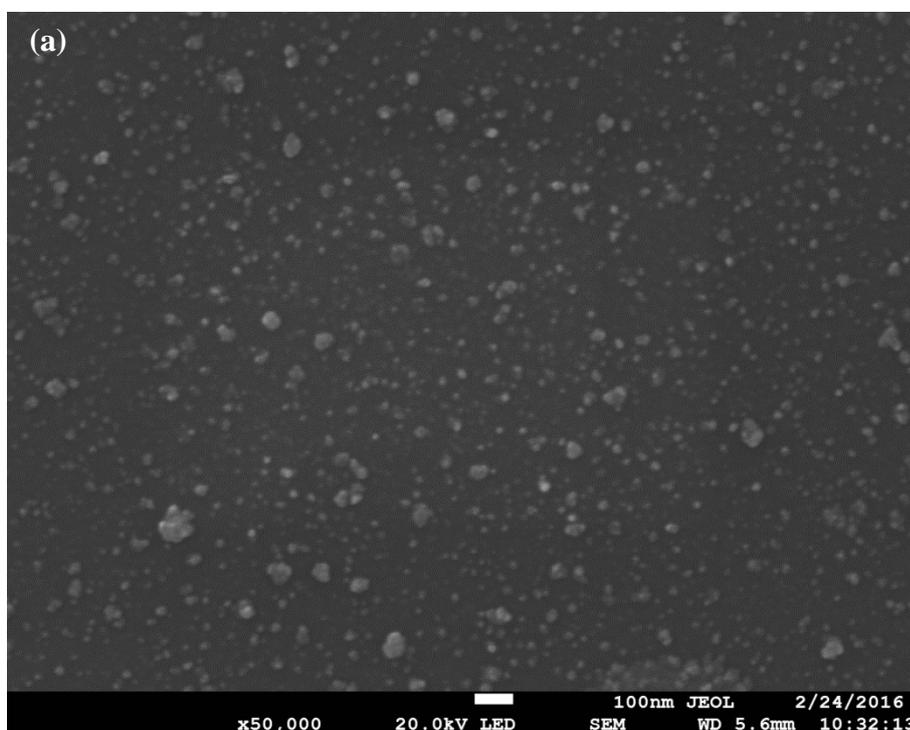
Figura 4.10: Mapeamento dos elementos com detector de EDS da amostra Ni[Ar]c2.

A morfologia da superfície da amostra Ni[Ar]c1 (com concentração do Ni maior), produzida pela técnica de ablação por laser pulsado foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. A Fig. 4.11 descreve a imagem de SEM com detector de elétron retro-espalhado, como pode ser visto a diferença de massa atômica entre os elementos químicos Ni e Si viabiliza a observação de pequenas partículas com alguns nanômetros e uma micropartícula.

Figura 4.11: Imagem de SEM com detector de elétrons retro espalhados da amostra Ni[Ar]c1.

Mostramos na figura 4.12 (a) e (b) as imagens SEM obtidas da amostra Ni[O₂]c2. A Fig. 4.12 (a) mostra a imagem de SEM com detector de elétrons secundários e a Fig 4.12 (b) mostra a imagem de SEM com detector de elétrons retro-espalhados.

Como pode ser visto na figura 4.12 (a) existem muitas partículas pequenas metálicas isoladas de forma aparentemente de esféricas e tamanhos que não apresentam uniformidade, mas uma estimativa visual permite inferir que estão na faixa de tamanhos de 10 nm. Já na figura 4.14 (b) pode ser visto um plano de fundo (*background*) homogêneo e o contraste com o plano de fundo é a informação referente às partículas pequenas de Ni.



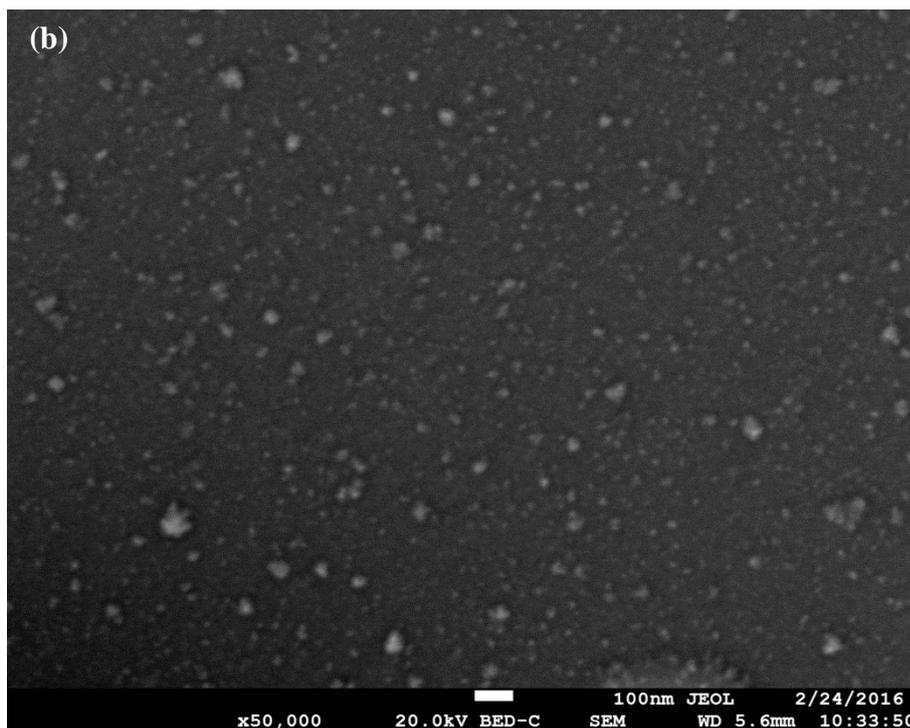


Figura. 4.12 (a) Imagem de SEM com detector de elétrons secundários e (b) com detector de elétrons retro espalhados da amostra $\text{Ni}(\text{O}_2)_2$

Todas as imagens de SEM discutidas até o momento vemos apenas a superfície das amostras com concentração maior e menor do Ni em diferentes atmosferas. Observamos que as micropartículas de Ni de tamanho de $1 \mu\text{m}$ e as partículas grandes de Si de tamanho que variam entre 1 a $5 \mu\text{m}$ se repetem em todas as amostras.

4.2.2 – Difratoograma de Raios X (DRX)

A difração de XRD foi realizada em amostras multicamadas contendo NPs de Ni e filme de Si em substrato de Si. Assim para identificar as contribuições das NPs de Ni, foram obtidos os espectros do substrato de Si, depois do substrato com filme de Si.

As figuras 4.13 e 4.14 mostram o espectro raios X obtido das amostras $\text{Ni}[\text{Ar}]_1$ e $\text{Ni}[\text{O}_2]_1$, respectivamente.

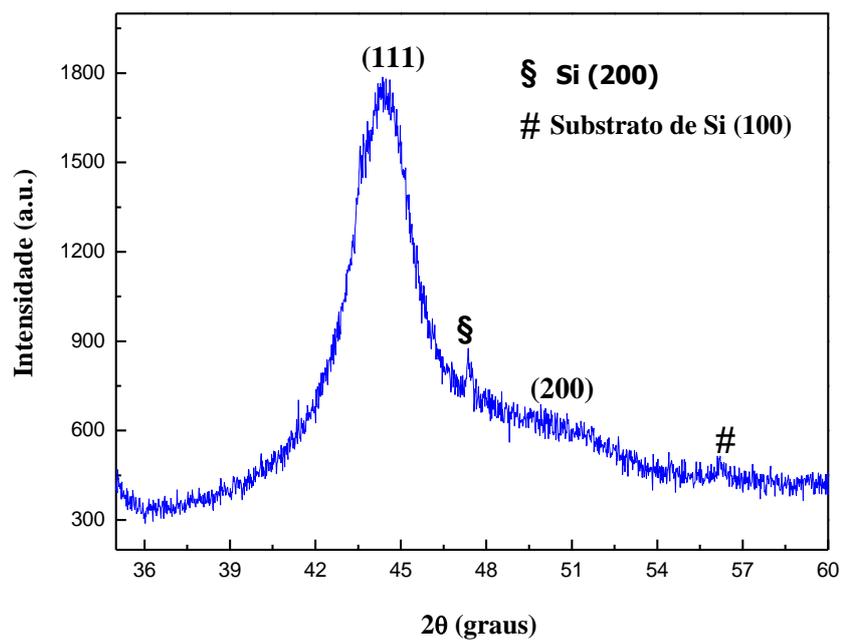


Figura 4.13: Difratoograma de raios-X para amostra Ni[Ar]c1.

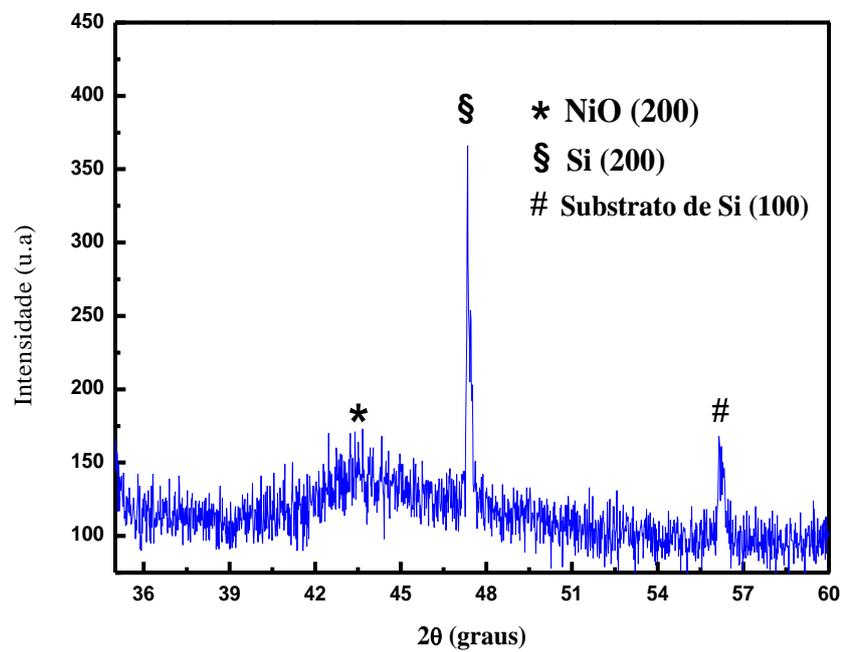
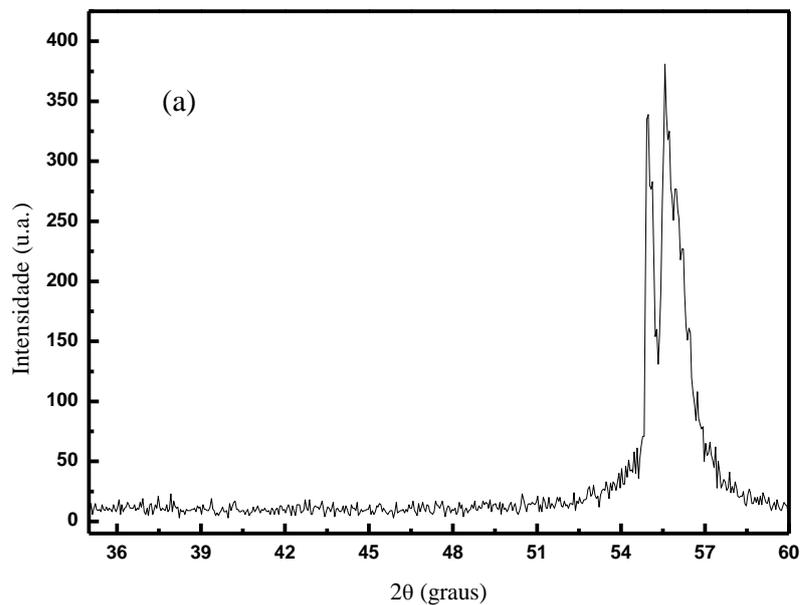


Figura 4.14: Difratoograma de raios X para amostra Ni[O₂]c1.

Ambos difratogramas de raios X mostram a existência de duas fases cristalinas; uma que corresponde a matriz de silício, e a outra, que é identificada por dois picos, e correspondem as NPs de Ni. Na amostra multicamadas [NPs Ni/Si]₁₀ produzida em atmosfera de Ar observa-se que as posições dos picos ($2\theta = 44,45$ e $51,81$), correspondentes aos planos de difração (111), (200), relacionam-se muito bem com aquelas observados de trabalhos que descrevem a caracterização estrutural de NPs de Ni utilizando a técnica de difração de raios X [47-50]. O padrão de DRX experimental confirma que as NPs produzidas em atmosfera de Ar cristalizaram-se em uma estrutura cúbica do Ni *fcc* com grupo espacial Fd3m.

As figuras 4.13 e 4.14 também indicam a presença de dois picos de difração um em $2\theta = 47,45$ e outro em $2\theta = 53,45$. Comparando com os padrões de difrações das figuras. ((4.15 a) e b) abaixo, o primeiro pico é atribuído a matriz de Si e o segundo pico corresponde ao plano (100) do substrato de Si monocristalino e associado à ocorrência de difrações múltiplas.



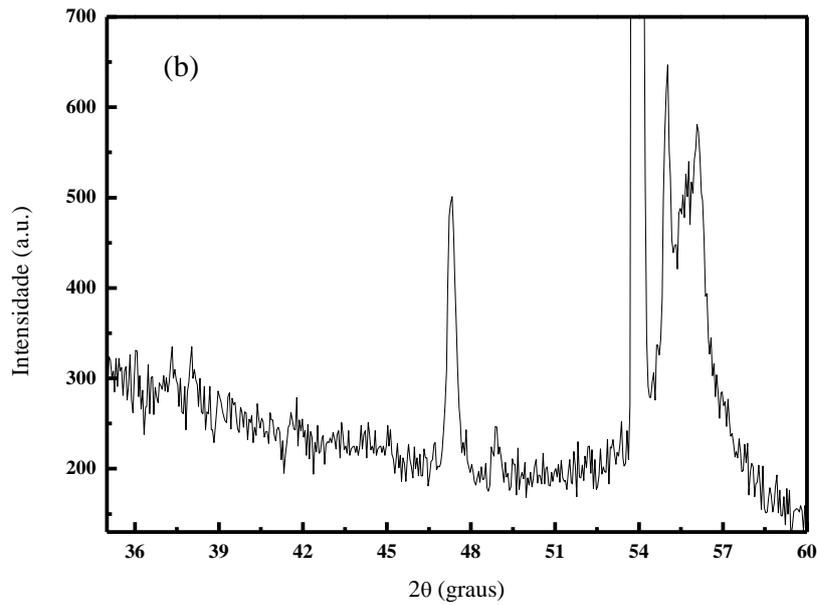


Figura 4.15: Padrões de difração de raio-X para as amostras: (a) substrato monocristalino de Si orientado (100) e (b) filme fino com Si.

Analisando o difratograma da amostra Ni[O₂]c1, o pico em aproximadamente 44,58 graus possui uma largura a meia altura (FWHM) maior, que a (FWHM) da amostra multicamada Ni[Ar]c1. Interpretando os resultados pela fórmula de Scherrer, veja equação 4.1, podemos deduzir que o tamanho médio do domínio das NPs de Ni da Ni[O₂]c1 é aproximadamente muito menor que o tamanho médio do domínio das NPs de Ni da Ni[Ar]c1, pois a relação entre o tamanho médio do domínio das NPs é inversamente proporcional a largura a meia altura do pico de difração.

Considerando a lei de Bragg para uma rede cristalina formada por planos paralelos compostos pelos átomos que formam a nanopartícula. E imaginando um feixe de elétrons incidindo sobre um cristal suficiente fino no interior do DRX. A onda que reflete no segundo plano de átomos viaja um caminho maior do que a onda que reflete no primeiro plano. Esta diferença de caminho corresponde a:

$$2d \sin(\theta) ;$$

onde d; distância entre os planos; θ : ângulo de incidência.

As duas ondas refletidas estarão em fase quando

$$2d \sin(\theta) = n\lambda,$$

onde n é um número inteiro.

Por esta equação temos:

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)$$

No espectro de raios-X haverá um feixe difratado intenso na face de saída do cristal se houver um conjunto de planos orientados segundo um ângulo crítico θ relativamente ao feixe incidente. Contudo o nosso espectro de raio-X da amostra multicamadas Ni[O₂]c1 é constituído por um pico em aproximadamente 44,58 graus mais largo. Podemos concluir então que este alargamento do espectro pode ser devido à distribuição de distâncias entre os planos que levam a uma distribuição de ângulos críticos θ e conseqüentemente a um alargamento do pico de difração. Esse resultado indica que as nanopartículas produzidas em atmosfera de O₂ são menos cristalinas do que as nanopartículas produzidas em atmosfera de Ar. Os resultados são complementares àqueles obtidos por MET na seção 4.1 que mostraram a existência de muitos defeitos estruturais nas NPs de Ni produzidas em atm de O₂.

Desta forma foram estimados os tamanhos das partículas, a partir das medidas de raios X, sendo possível no caso das amostras com concentrações maiores do metal fazer uma comparação dos valores de $\langle D \rangle$ (ver tabelas 4.2.1).

Amostra	Espessura de Ni (nm)	Espessura de Si (nm)	D (nm) DRX	D (nm) MET
Ni[Ar]c1	12,12	37,28	6,2	6
Ni[O₂]c1	46,75	37,28	1	3

Tabela 4.2.1: Descrição das amostras com espessura e estrutura especificada e também os diâmetros médios dos grãos de Ni determinados da análise de raios X.

4.2.3 – Medidas Magnéticas

A Figura 4.16 exibe as curvas de magnetização em função da temperatura no modo Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) obtidas para a amostra multicamadas Ni[Ar]c1 para o valor de campo aplicado de 100 Oe. Podemos identificar pela curva ZFC à presença de um único processo magnético. Tanto no regime de temperaturas baixas, quanto em temperaturas próximas da ambiente o comportamento das curvas de magnetização no modo ZFC e FC da amostra são diferentes dos comportamentos observados para as amostras descritas na seção 4.1. As curvas ZFC e FC da amostra tal possui temperatura de irreversibilidade que persiste até altas temperaturas, porém, a curva ZFC apresenta um máximo em baixas temperaturas. Já a curva ZFC da amostra Ni[Ar]c1 não apresenta esse máximo. Uma possível explicação para o desvio do comportamento magnético da amostra atual é a formação de partículas grandes de Ni de tamanhos que variam entre 0,5 a 1 μm ou a formação de aglomerados que possuem o T_B em altas temperaturas. Pelas imagens não parece ser a formação de aglomerados. Além disso, a figura 4.12 mostra muitas NPs isoladas.

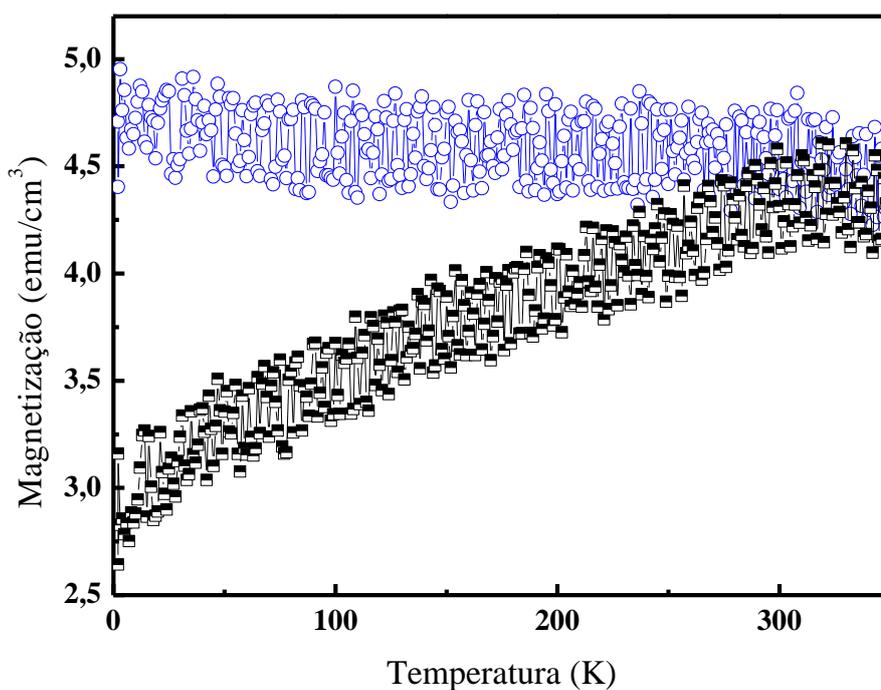


Figura 4.16: Curvas de magnetização sobre temperatura para a amostra Ni[Ar]c1

O mesmo estudo acima foi realizado na amostra Ni[O₂]c1. Nesse caso, o comportamento magnético foi completamente diferente da amostra Ni[Ar]c1, compare as Figuras 4.17 e 4.16. No caso dos resultados magnéticos obtidos para amostra Ni[O₂]c1 atual observamos a presença de dois processos magnéticos, um em torno de 20K e outro que se estende por toda a faixa de temperatura medida. A presença destes dois processos pode ser entendida como a superposição dos resultados. O ordenamento magnético em 20K é associado de acordo com trabalhos anteriores a desordem estrutural das NPs. Esse comportamento também é visto nas amostras da seção 4.1 de mesma características.

O outro processo magnético que se estende por toda temperatura medida está associado às partículas grandes presentes nas amostras. Algumas dessas partículas apresentam T_B acima da temperatura ambiente e outras são multidomínios magnéticos, como pode ser observado nas medidas de 4.11 MEV.

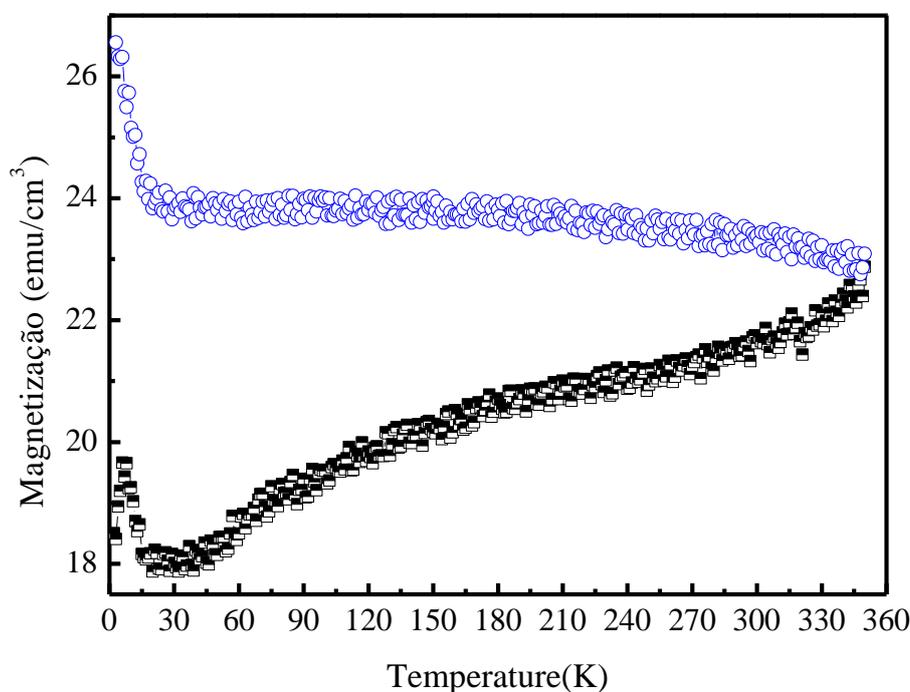


Figura 4.17: Curvas de magnetização sobre temperatura para a amostra Ni[O₂]c1

Nas Figuras 4.18 e 4.19 são mostradas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado teóricas (linha sólida) e experimentais (símbolos), na temperatura de 300K, medidas para as amostras multicamadas Ni[Ar]c1 com maior concentração de NPs e para a amostra multicamadas Ni[O₂]c1, respectivamente. Os resultados com temperatura de 300K, para ambas as amostras apresentam campo coercitivo H_C e magnetização remanente M_r (magnetização residual após a retirada completa do campo magnético externo) não nulos, indicando que nos sistema existem NPs cujas flutuações térmicas não foram suficientes para vencer a barreira de energia anisotrópica e encontram-se no estado bloqueado.

As curvas M vs H das amostras em 300 K foram simuladas a partir da função de Langevin, usando um valor de momento magnético de uma NP com tamanho igual ao valor médio da distribuição de tamanhos obtidas das imagens de MET e o valor do Ni bulk para a magnetização de saturação do Ni ($M_S = 58 \text{ emu/cm}^3$). A título de comparação, tanto na figura 4.21 quanto na 4.22, mostram a curva prevista pelo modelo (linha sólida), que é completamente diferente das curvas experimentais. Esta diferença entre os valores experimentais e os previstos pela simulação para a forma das curvas das M vs H poderiam se explicados pela formação de micropartículas como pode ser visto pelas imagens de MEV.

A contribuição das micropartículas para a forma das curvas de M vs H introduz um efeito de processo de movimento de paredes de domínios que facilita a saturação da amostra com campo muito baixo em 300K, se comparado com a curva prevista pelo modelo de uma amostra na escala nanométrica – no nosso caso nanopartículas com diâmetro médio de 7nm.

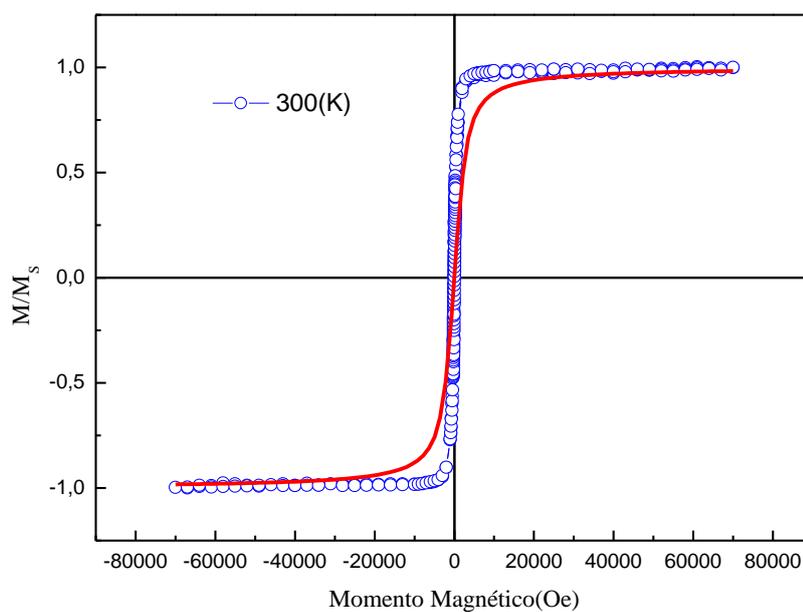


Figura 4.18: Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 300K. Para a amostra de Ni[Ar]c1.

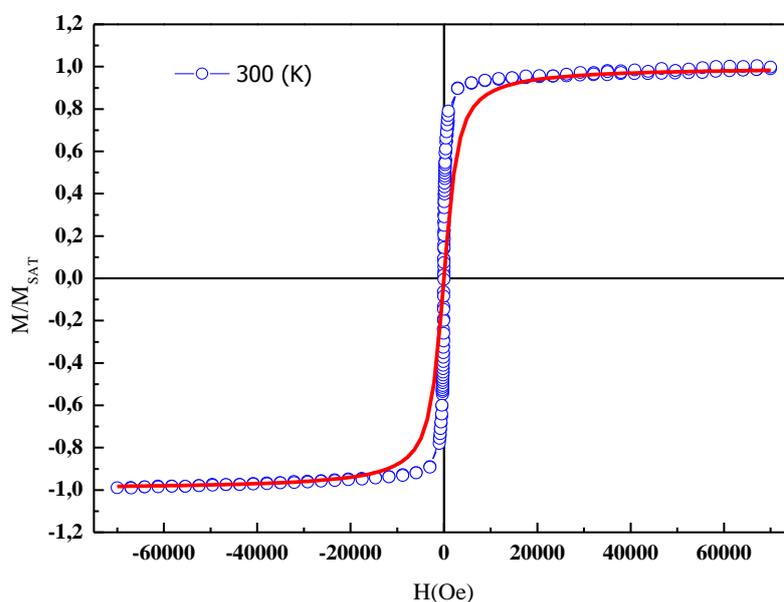


Figura 4.19: Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 300K. Para a amostra de Ni[O₂]c1.

Na Figura 4.20 são mostradas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas de 5, 10, 15 e 25 K da amostra Ni[O₂]c1. O campo

coercitivo e a magnetização remanente para a amostra Ni[O₂]c1 em um campo de 50 KOe a uma temperatura de 2K é maior do que o campo coercivo e M_r no mesmo valor de campo a uma temperatura de 5, 10, 15 ou até 20K mostrando o processo de desbloqueamento das NPs que ocorre até 20 K.

Comparando as curvas de magnetização em baixas temperaturas com as anteriores em 300K. Veja que fica mais difícil chegar à saturação. Isso indica que em baixas temperaturas é possível observar efeitos magnéticos das NPs de Ni. Ou seja, algumas NPs no estado superparamagnético.

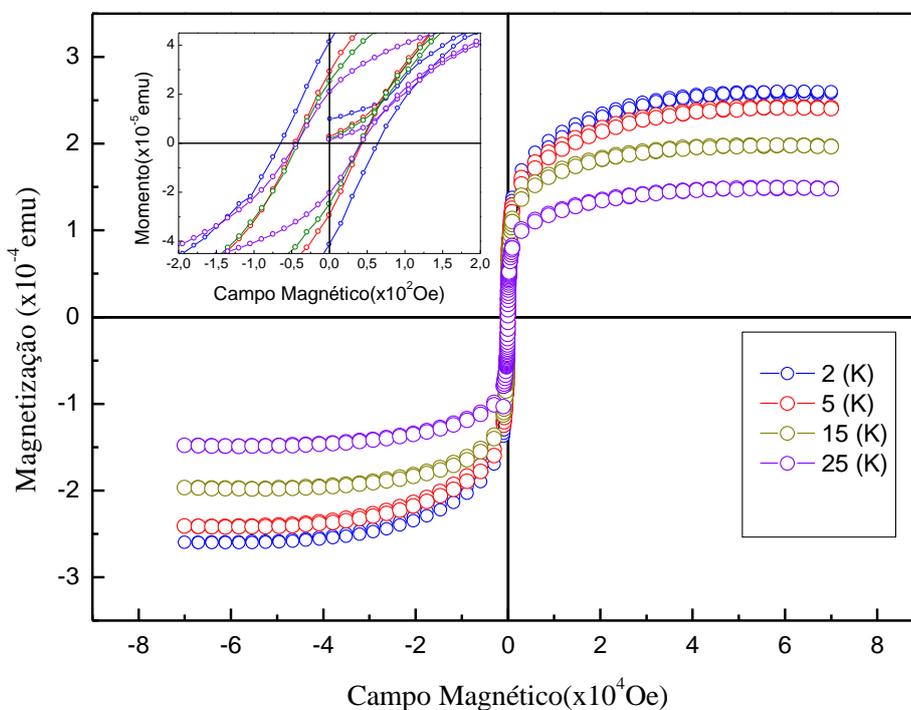


Figura 4.20:a - Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 2, 5, 15 e 25K. Para a amostra de Ni[O₂]c1.

As Figuras 4.21 e 4.22 exibem as curvas de magnetização em função da temperatura no modo Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) obtida para a amostra Ni[Ar]c2 e Ni[O₂]c2, respectivamente para o campo aplicado de 100 Oe. Estas amostras foram preparadas com um tempo de deposição de NPs de Ni, a metade do tempo da amostra da figura. 4.19 e 4.20 com a intenção de diminuirmos a concentração

de NPs Ni para diminuirmos as interações entre as partículas, e observarmos uma mudança no valor do máximo da curva ZFC da amostra Ni[Ar]c2 e Ni[O₂]c2. No entanto, o comportamento das curvas ZFC e FC da amostra com um tempo de deposição menor segue um mesmo padrão da amostra de tempo de deposição maior. Portanto, comparando ambos os resultados experimentais das curvas ZFC e FC, somos levados a concluir que o motivo da temperatura de bloqueio média da amostra da figura 4.19 esta próximo da temperatura ambiente e devido o sistema ser composto por aglomerados de pequenas partículas que estão correlacionadas como descrito no capítulo 2.3 (Modelo de Anisotropia Aleatória) e também a formação de partículas grandes de Ni com T_B acima da temperatura ambiente que variam entre 0,5 a 1 μm .

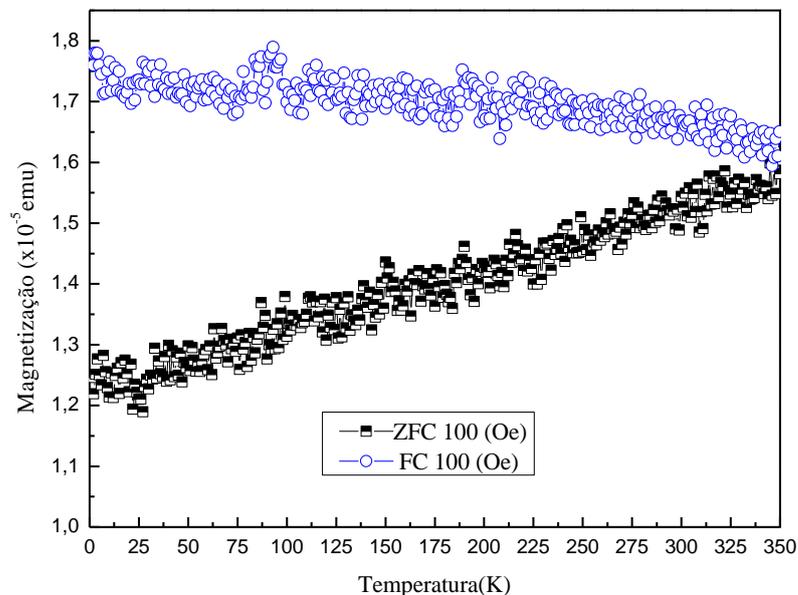


Figura 4. 21: Curvas de magnetização sobre campo para a amostra Ni[Ar]c2.

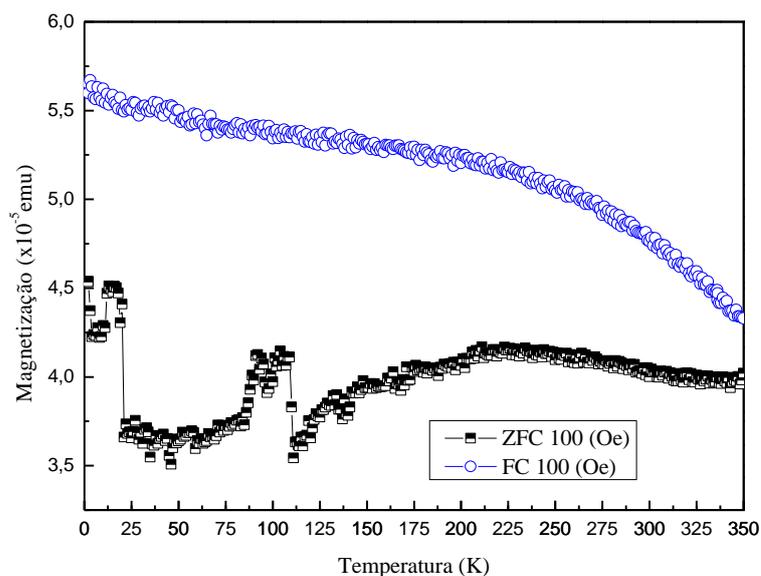


Figura 4. 22: Curvas de magnetização sobre campo para a amostra Ni[O₂]c2.

As curvas M vs H das amostras em 300 K foram simuladas da mesma forma que as amostras Ni[Ar]c1 e Ni[O₂]c1 anteriores. A título de comparação, tanto na figura 4.23 quanto na 4.24, mostram a curva prevista pelo modelo (linha solidada), que é completamente diferente das curvas experimentais. Esta diferença entre os valores experimentais e os previstos pela simulação para a forma das curvas das M vs H poderiam se explicados pela formação de micropartículas como pode ser visto pelas imagens de MEV.

A contribuição das micropartículas para a forma das curvas de M vs H introduz um efeito de processo de movimento de paredes de domínios que facilita a saturação da amostra com campo muito baixo em 300K, se comparado com a curva prevista pelo

modelo de uma amostra na escala nanométrica diâmetro médio de 7nm.

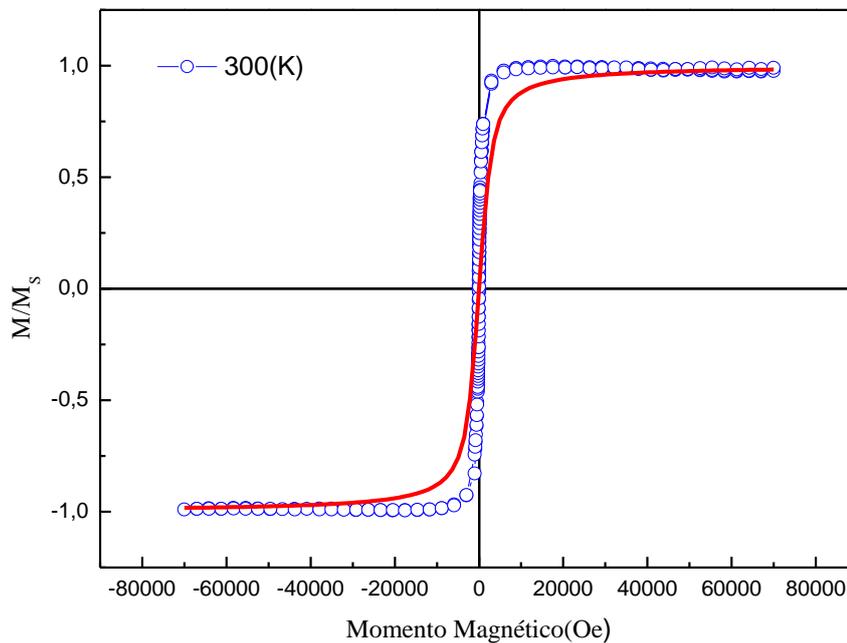


Figura 4.23: Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: 300K. Para a amostra de Ni[Ar]c2.

Observamos que as amostras objeto de estudo desta seção, ou seja, preparadas para diferentes concentrações de NPs, apesar de todo o cuidado que tivemos para não mudar as condições da câmara de deposição não possuem as mesmas estruturas em multicamadas das amostras discutidas na seção 4.1 (Ni[Ar] e Ni[O2]). Nas amostras preparadas com diferentes concentrações de NPs de Ni, não observamos nas imagens de MEV a formação de filmes de Si. Isto pode ter contribuído para o aumento do número de aglomerados de nanopartículas e assim gerando essa forte contribuição ferromagnética multidomínios observada tanto nas curvas $M(H)$ quanto nas ZFC e FC. O motivo que levou a essa mudança na deposição das amostras ainda está sendo investigado.

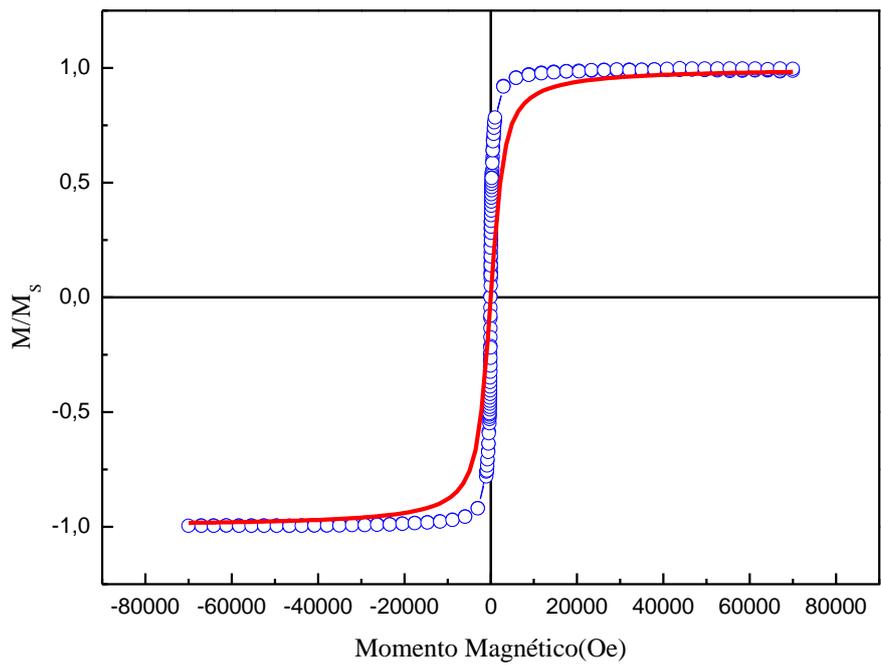


Figura 4.24: Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, em temperaturas de: **300K.** Para a amostra de $\text{Ni}[\text{O}_2]\text{c}_2$.

5 – CONCLUSÃO

Nesta tese foram produzidas nanopartículas de Ni em substrato Si por ablação por laser em atmosfera de argônio e oxigênio. As partículas preparadas em atmosfera de argônio tem forma cúbica e são cristalinas com tamanho médio de 6 nm. As partículas preparadas em oxigênio são esféricas e policristalinas com tamanho médio de 4 nm.

As partículas produzidas em argônio apresentam comportamento magnético típico de pequenas partículas. Além disso, foi observada uma transição magnética em 20K nas curvas ZFC e FC da amostra contendo nanopartículas produzidas em atmosfera de O₂. Esta transição está relacionada aos defeitos estruturais das nanopartículas, sendo gerada pela competição entre a interação de troca e anisotropia magnética dos grãos que formam essas nanopartículas.

Para compreendermos melhor os fenômenos magnéticos destas amostras alteramos o grau de diluição das partículas de Ni em uma matriz de Si. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a formação de partículas grandes de Ni de tamanhos que não apresentam uniformidade que variam entre 0,5 a 1 μm , a formação de aglomerados e poucas NPs de Ni isoladas. Isto que resultou em um grande desvio do comportamento magnético esperado para nanopartículas de Ni.

Referências Bibliográficas

- [1] J.L. Dormann and D. Fiorani, “*Magnetic, Properties of Fine Particles*”, (North-Holland, Amsterdam, 1992);
- [2] M. Knobel “*Os superpoderes dos nanomagnetos*”, *Ciência Hoje*. 2000; **27**: pg. 32;
- [3] Berry CC, Curtys ASG. “*Functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*”. *J Phys D Appl Phys*. 2003; **36**:198-206;
- [4] Jordan A et al. “*Magnetic fluid hyperthermia (MFH): cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles*”. *J Magn Magn Mater*. 1999; **201**:413-9;
- [5] Pankurst QA et al. “*Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*”. *J Phys D Appl Phys*. 2003; **36**:167-81;
- [6] Tartaj P et al. “*The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*”. *J Phys D Appl Phys*. 2003; **36**:182-97;
- [7] Terris BD, Thomson T. “*Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media*”. *J Phys D Appl Phys*. 2005; **38**:R199-222;
- [8] Sun S. “*Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles*” *Adv Mater*. 2006;**18**:393-403;
- [9]. Sanz R et al. “*Fabrication and magnetic functionalization of cylindrical porous anodic alumina*”. *Small Journal*. 2007;**3**:434-7.
- [10] G.C. Hadjipanayis e G.A. Prinz, “*Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*”, Vol. 259 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics (Plenum Press, New York, 1991).
- [11] J.Frenkel e J.Dorfman, *Nature*, **126**, 274(1930)
- [12] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **70**, 965(1946)
- [13] L.Néel.; *Ann. Géophys.*; **5**, **99** (1949)
- [14] C.P. Bean e Livingston, *J. Appl. Phys.*,**80**(4), 120S(1959)
- [15] “*Introduction to magnetic materials*” B.D.Cullity, Addison-Wesley (1972)
- [16] E.F.Ferrari, F.C da Silva e M. Knobel, *Phys. Rev.B.*, **56**(10), 6086(1997)
- [17] M. Respaund, J.M.Broto, H. Rakoto, A.R.Fert, L.Thomas, B. Barbara, M.Verelst, E.Snoeck, P.Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T.Ould Ely, C.Amiens e B.Chaudret, *Phys. Ver. B*, **57**, 2925(1998)
- [18] E.C.Stoner e E.P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **A240**, 599(1948)

- [19] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, “*Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems*”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8**, p.2836 – 2857 (2008).
- [20] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, and P. Svedlindh, *Phys.Rev.Lett.* **75**, 4138(1995)
- [21] Weili Luo, Sidney R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2721(1991)
- [22] J. Garcia-Otero, M.Porto, J. Rivas e A.Bunde, *Phys. Rev Lett.* **84**, 167 (2000)
- [23] Kaneyosh.T., *J.Phys.F.***5**. 1014 (1975)
- [24] Levy.L.P e Ogielski; A.T, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3288 (1986)
- [25] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 3327 (1989)
- [26] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397 (1990)
- [27] A. Hernando, M. Vázquez, T. Kulik, C. Prados, *Phys. Rev. B* **51**, 3581 (1995)
- [28] J. A. Greer and M. D. Tabat. “*Large-area pulsed laser deposition: Techniques and applications*”. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **13**(3):1175–1181, 1995
- [29] Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler. “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*” Wiley-Interscience, 1st edition, 1994
- [30] “ *Caracterização de filmes de cds preparados pela técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD)*”, Alexei C. Gonzales, Tese, p. **28-37**, (2002);Chrisey D. B. and Graham K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Naval;Research Laboratory, Washington, D.C. 1994
- [31] A. Yariv. “*Introduction to Optical Electronics*”. Rinehart & Winston, 2nd edition, 1976
- [32] J. G. Andrews and D. R. Atthey. “*On the motion of an intensely heated evaporating boundary*”. *IMA Journal of Applied Mathematics*, **15**(1):59–72, 1975
- [33] Yu. V. Afanas’ev and O.N. Krokhin. “*Vaporization of matter exposed to laser emission*”. *Soviet Physics JETP*, **25**(4), 1967
- [34] A.M. Hassanein, G.L. Kulcinski, and W.G. Wolfer. “*Surface melting and evaporation during disruptions in magnetic fusion reactors*”. *Nuclear Engineering and Design. Fusion*, 1(3):307–324, 1984
- [35] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, “*Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*”, 2nd edition, Springer Science+Business Media LLC, New York (2009)

- [36] R. Guinebrete`ere, “*X-ray diffraction by polycrystalline materials*”, 1st edition, ISTE Ltd, Great Britain (2007)
- [37] B. D. Cullity, “*Elements of X-ray Diffraction*”, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts 1956
- [38] L. V. Az´aroff, M. J. Buerger, “*The Powder Method in X-Ray Crystallography*”, McGraw-Hill (1958)
- [39] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1** (1953) 22
- [40] David B. Williams and C. Barry Carter. “*Transmission Electron Microscopy*” - *A Textbook for Materials Science*. Springer, 2nd edition, 2009.
- [41] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, “*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*”, 3rd edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003)
- [42] J. Clarke, A. Braginski, *The SQUID Handbook, Vol. I Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004)
- [43] A. C.J. Peck, J. Wang, J.B. Tracy, “*Synthesis and Structural and Magnetic Characterization of Ni(Core)/Ni(Shell) Nanoparticles*”, **3(5)**: 1077-1084, 2009
- [44] P. S. Gouveia, M T Escote, E. Longo, E. R. Leite, “*Síntese e caracterização de nanocompósitos Ni:SiO₂ processados na forma de filmes finos*”, *Quim. Nova*, **28(5)**: 842-846, 2005;
- [45] Y. Pan, R. Jia, J. Zhao, Y. Liu, C. Liu, “*Size-controlled synthesis of monodisperse nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties*”, *Applied Surface Science* (2014), **316**, 276-285
- [46] H. Natter, M. Schmelzer, M.-S Lo 1ffler, C. E. Krill, A. Fitch, R. Hempelmann, “*Grain-Growth Kinetics of Nanocrystalline Iron Studied In Situ by Synchrotron Real-Time X-ray Diffraction*”, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2467-2476;
- [47] J. L. Langford, A. J. C. Wilson, Scherrer after Sixty Years: Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *J. Phys. Cryst.* (**1978**),**114**, 102-113;
- [48] W. C. Nunes, “*Magnetic behavior of Ni nanoparticles with high disordered atomic Structure*” *et al.* *Appl. Phys. Lett.* (2008), **92**, 183113.

