

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



Caracterização Magnética de Nanopartículas em Matrizes Amorfas

Rui Pedro Rosa de Freitas

Tese orientada por:

Prof. Doutora Maria Margarida Cruz

e

Prof. Doutora Margarida Godinho

Mestrado em Engenharia Física

2010

RESUMO

O principal objectivo desta tese foi fazer um estudo do comportamento magnético de nanopartículas magnéticas inseridas em sistemas diamagnéticos amorfos.

Neste trabalho estudaram-se dois sistemas: nanopartículas de ouro (Au) dispersas em celulose e nanopartículas de óxido de níquel (NiO) dispersas em vidro.

No primeiro caso, as nanopartículas de ouro foram diluídas em celulose com diferentes concentrações pretendendo-se analisar o comportamento magnético das amostras em função da concentração de nanopartículas e do estiramento da celulose. A dimensão média das nanopartículas de ouro utilizadas é aproximadamente 2.85nm, dimensão a que é esperado comportamento magnético (a dimensão das partículas foi estimada a partir de resultados de microscopia electrónica de transmissão (TEM)).

No segundo caso, as nanopartículas de óxido de níquel (NiO) foram crescidas em vidro de sílica nanoporoso. O óxido de níquel é antiferromagnético mas na forma de nanopartículas, o efeito de superfície implica não compensação dos momentos magnéticos e torna as partículas magnéticas. Neste caso, estudaram-se 3 distribuições de tamanhos médios diferentes, caracterizadas por TEM, que permitiram fazer um estudo do comportamento magnético em função da dimensão e a sua evolução após tratamento térmico.

Em todas as situações e para todas as amostras, de ouro e de óxido de níquel, foram realizadas medidas de magnetização a diferentes temperaturas e para diferentes valores de campo magnético.

Nesta dissertação faz-se inicialmente uma introdução aos diferentes comportamentos magnéticos dos materiais e descrevem-se as técnicas experimentais utilizadas para obtenção dos resultados. Em seguida apresentam-se e discutem-se separadamente os resultados experimentais obtidos para cada um dos sistemas referidos e as principais conclusões a que conduziram.

Abreviaturas;

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device / Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica)
TEM (Transmission Electron Microscopy / Microscopia Electrónica de Transmissão)
XRD (X-ray Diffraction – Difraccção de Raios X)
IDC (Impregnation/Decomposition Cycles / Ciclos de Impregnação/Decomposição)
Zfc (Zero Field Cooling / com arrefecimento em campo magnético nulo)
Fc (Field Cooling / com arrefecimento no campo magnético de medida)
PVG (Porous Vycor Glass / Vidro Poroso da Vycor)
ddp (diferença de potencial)
c.d.o. (comprimento de onda)

Palavras-chave

Nanopartículas	Matriz amorfa
Momento magnético	Anisotropia magnética
Paramagnetismo	Diamagnetismo
Ferromagnetismo	Antiferromagnetismo
Superparamagnetismo	Partículas bloqueadas
Coercividade	Irreversibilidade

ABSTRACT

The main purpose of this thesis is to study the magnetic behaviour of nanoparticles inserted into diamagnetic amorphous matrix.

Two systems were studied in this work: gold nanoparticles (Au) diluted in cellulose and nickel oxide particles inserted in glass.

In the first case the particles were diluted in cellulose with different concentrations. The gold nanoparticles average dimensions were around 2.85nm (estimated through transmission electronic microscopy (TEM)) and expected to be magnetic. Several samples have been prepared with different concentrations, to study the magnetic behaviour as a function of concentration and cellulose influence.

In the second case, Nickel Oxide (NiO) nanoparticles were grown inside nanoporous Vycor glass. Bulk nickel oxide is antiferromagnetic, but when structured as nanoparticles the surface anisotropy induces a magnetic moment on the particles. In this case, 3 distributions of different average particle sizes were studied. Their magnetic behaviour was related to the dimension of the particles. and its evolution after thermal treatment was studied.

Measurements of magnetization at different temperatures and for different applied magnetic field were carried out for all the samples of gold and nickel oxide.

In this text, after the introduction, an overview of the magnetic behaviour of materials is presented in chapter 2, and the description of the experimental techniques used is carried out in chapter 3.

In the chapters 4 and 5, the experimental results obtained for each of the systems are presented and discussed.

Abbreviations;

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)
TEM (Transmission Electron Microscopy)
XRD (X-ray Diffraction)
IDC (Impregnation/Decomposition Cycles)
Zfc (Zero Field Cooling)
Fc (Field Cooling)
PVG (Porous Vycor Glass)

Keywords

Nanoparticles	Amorfous Matrix
Magnetic Moment	Magnetic Anisotropy
Paramagnetism	Diamagnetism
Ferromagnetism	Antiferromagnetism
Superparamagnetism	Blocked Particles
Coercivity	Irreversibility

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Prof^a Helena Godinho da Universidade Nova de Lisboa e ao Prof. João Figueirinhas do Instituto Superior Técnico pelo fornecimento das amostras das nanopartículas de ouro.

Gostaria de agradecer principalmente às orientadoras desta tese com quem pude sempre contar. À Prof^a. Doutora Maria Margarida Cruz pelo apoio constante e à Prof^a Doutora Margarida Godinho pela oportunidade e apoio. Agradeço também ao Doutor Wallace de Castro Nunes pelo fornecimento das amostras de óxido de níquel e pelo apoio. Foi com estas pessoas que mais aprendi e evolui nesta área.

Quero fazer também um agradecimento especial aos meus colegas de laboratório, em especial ao Bruno Ribeiro e ao Rui Pedro Borges pelo bom ambiente e amizade.

Dedico esta tese e agradeço aos meus avós, aos meus pais, às minhas irmãs e à Mafalda.

ÍNDICE

1	Introdução.....	1
2	Propriedades Magnéticas e Nanopartículas.....	3
2.1	Diamagnetismo.....	4
2.2	Paramagnetismo.....	6
2.3	Estados Ordenados.....	9
2.3.1	Ferromagnetismo.....	9
2.3.2	Antiferromagnetismo.....	15
2.3.3	Ferrimagnetismo.....	18
2.3.4	Anisotropia Magnética – Eixos de Fácil e de difícil Magnetização.....	18
2.3.5	Superparamagnetismo.....	22
3	Técnicas Experimentais.....	28
3.1	Difracção de Raios X.....	28
3.2	Microscopia Electrónica de Transmissão – TEM.....	33
3.3	O Magnetómetro SQUID.....	37
4	Nanopartículas de Ouro.....	39
4.1	Preparação das amostras.....	40
4.2	Estudo da Magnetização.....	42
4.3	Discussão e Conclusões.....	54
5	Nanopartículas de NiO em Vidro Poroso.....	57
5.1	Preparação das amostras.....	57
5.2	Caracterização Estrutural das amostras.....	58
5.3	Estudo da Magnetização.....	62
5.4	Conclusões.....	69
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

1 Introdução

Nanopartículas são partículas com dimensões da ordem dos nanómetros. A sua definição difere de acordo com o tipo de materiais, campos e aplicações envolvidas. De um modo geral, consideram-se nanopartículas aquelas com dimensões até cerca de 100nm. As nanopartículas com dimensões inferiores a 20 nm são aquelas para as quais as propriedades físicas poderão variar mais drasticamente em comparação com o sólido.

Nos últimos anos, as nanopartículas magnéticas têm sido de grande interesse devido à importância crescente dos sistemas magnéticos aliada à necessidade de miniaturização. As nanopartículas magnéticas adquirem comportamentos fortemente dependentes da dimensão, ou seja, com o aumento do rácio entre o número de partículas da superfície e do número de partículas no interior, surgem novos e importantes fenómenos magnéticos tais como: coercividades elevadas, desvios nas curvas de histerese, superparamagnetismo e comportamentos do tipo vidro de spin (*spinglass* – congelamento dos momentos em direcções aleatórias a baixas temperaturas). Existem vários estudos, teóricos e experimentais que mostram que mesmo a estrutura magnética no interior das nanopartículas pode ser diferente da estrutura magnética no material “bulk” macroscópico devido à influência importante dos átomos na superfície.

Neste trabalho estudaram-se as propriedades magnéticas de dois sistemas de nanopartículas embebidas num meio amorfo. O primeiro consistiu em nanopartículas de ouro com diâmetros da ordem dos 3nm diluídas em celulose e espalhadas em parafilm. Para estas dimensões é esperado que as nanopartículas de ouro apresentem um momento magnético [Pin01] devendo o sistema apresentar uma resposta magnética associada, que depende da concentração das partículas. Foram preparadas várias amostras com diferentes concentrações de nanopartículas para estudar essa dependência.

O segundo tipo de sistemas consiste em distribuições de nanopartículas de óxido de níquel (composto antiferromagnético) embebido em vidro nanoporoso. Foram estudadas três distribuições diferentes, correspondentes a três tamanhos médios para as nanopartículas.

A escolha de uma matriz amorfa em ambos os casos pretendem eliminar efeitos de anisotropia resultantes de estrangimentos externos.

Esta dissertação encontra-se organizada da forma seguinte.

O 1º capítulo é esta introdução. No 2º capítulo é feita uma introdução teórica ao magnetismo e apresentam-se os diferentes comportamentos magnéticos mais comuns para os materiais em causa.

O estudo das propriedades magnéticas utilizou essencialmente medidas de magnetização realizadas num magnetómetro SQUID existente no Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. No capítulo 3 é feita uma descrição sumária deste tipo de magnetómetro e do tipo de medidas com ele realizadas. Apresenta-se também a técnica de raios X utilizada para a caracterização estrutural das amostras.

Os capítulos 4 e 5 correspondem aos estudos realizados nos dois tipos de materiais, respectivamente as nanopartículas de ouro e as nanopartículas de óxido de níquel e são aí apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

2

Propriedades Magnéticas e Nanopartículas

As interacções magnéticas incluem-se nas interacções electromagnéticas e estão associadas à existência de um campo magnético H . Esse campo magnético pode ser criado por um material magnético (normalmente designado íman) e tem carácter dipolar. Em analogia com o campo electrostático dipolar criado por um dipolo eléctrico, define-se o momento dipolar magnético que se designa em geral simplesmente por momento magnético do material.

Uma carga em movimento também dá origem a um campo magnético podendo estabelecer-se uma relação bem definida entre as correntes existentes numa dada região do espaço e o campo magnético, traduzida na lei de Ampère.

(1)

Em particular, o campo criado por um anel de corrente é dipolar, definindo-se o momento magnético dipolar associado a essa espira plana como:

$$m=i A$$

onde i representa a intensidade de corrente que percorre a espira e A é a área compreendida na espira. Os momentos magnéticos criam campos magnéticos e podem interagir com campos magnéticos, tal como uma carga eléctrica cria campos eléctricos e pode interagir com eles.

Também no interior de um átomo os electrões não podem ser considerados partículas estáticas e são caracterizados por um momento angular orbital e um momento angular intrínseco (spin) a que correspondem dois momentos magnéticos: resultante do spin e resultante do movimento orbital. O menor valor que o momento magnético de um electrão pode ter designa-se por μ_B – magnetão de Bohr e é igual a $9,274\ 009\ 15(23) \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$.

Para cada átomo, o momento magnético de um átomo é um vector resultante da soma de todos os momentos magnéticos dos electrões⁽¹⁾ e do núcleo atómico (o momento magnético do núcleo tem em geral um valor desprezável em relação ao dos electrões – a massa dos nucleões é quase 2000 vezes maior do que a dos electrões e por isso, o momento magnético do núcleo é três ordens de grandeza inferior).

Nos materiais, os momentos magnéticos dos átomos constituintes podem interagir entre si originando diferentes comportamentos magnéticos.

Define-se a magnetização – M , de um material como o momento magnético por unidade de volume do material. Este momento resulta da soma de todos os momentos magnéticos atómicos e/ou moleculares:

$$\text{---} \tag{2}$$

Em presença de um campo magnético um material responde reorientando os seus momentos magnéticos microscópicos. Este efeito resulta na variação do parâmetro macroscópico – Magnetização.

Define-se susceptibilidade magnética, χ , como a grandeza que caracteriza essa variação:

$$\text{---} \tag{3}$$

2.1 Diamagnetismo

No caso dos materiais formados por átomos ou moléculas com camadas fechadas, os momentos magnéticos dos electrões constituintes estão todos emparelhados, correspondendo a um momento magnético total nulo. No entanto, quando é aplicado um campo magnético, a variação de fluxo magnético através das orbitais implica uma alteração dos estados electrónicos que origina um momento magnético oposto ao campo magnético aplicado – comportamento diamagnético.

(1) – Os electrões de um átomo livre adoptam a configuração mais estável traduzida por um preenchimento dos níveis electrónicos de acordo com as regras de Hund.

O diamagnetismo corresponde assim ao aparecimento de uma magnetização fraca com sentido contrário ao do campo aplicado. A susceptibilidade nos materiais diamagnéticos é negativa e em geral corresponde a valores com ordens de grandeza entre -10^{-5} a -10^{-6} (no S.I.). Verifica-se também que este comportamento é independente da temperatura.

Usando um modelo simples que se deve a Langevin (ver apêndice B), a variação do momento magnético nestes materiais pode ser calculada considerando a variação do momento magnético de um electrão numa órbita circular de raio r .

$$\text{_____} \quad (4)$$

Onde ' e ' e ' m_e ' representam respectivamente a carga e massa do electrão e ' H ' é o campo magnético aplicado.

Considerando Z electrões na camada fechada do átomo a variação do seu momento magnético será:

$$\text{_____} \quad (5)$$

Onde $\langle r^2 \rangle$ representa agora o valor médio do quadrado do raio da camada e a variação da magnetização do material:

$$\text{— _____ — _____} \quad (6)$$

' N_0 ' é o número de Avogadro, ' ρ ' a densidade e ' W_a ' a massa atómica.

Assim a susceptibilidade magnética pode escrever-se,

$$\text{— _____} \quad (7)$$

[Jil98]

A maior parte dos elementos da tabela periódica são diamagnéticos. Como alguns exemplos temos o cobre, ouro, prata e o bismuto. Quase todos os materiais apresentam uma resposta diamagnética associada aos electrões em camadas fechadas, mas basta que haja um electrão desemparelhado para que esta contribuição se torne desprezável face à contribuição desse electrão. Neste caso, surgem outros comportamentos como o paramagnetismo, o ferromagnetismo e outros que serão abordados mais à frente.

2.2 Paramagnetismo

Designa-se por material paramagnético aquele que, não estando magnetizado para $B=0$, apresenta uma magnetização não nula na mesma direcção de um campo magnético aplicado. Isto acontece no caso dos materiais que são constituídos por átomos/iões com pelo menos um electrão desemparelhado, aos quais correspondem momentos magnéticos diferentes de zero em campo nulo. Estes materiais têm uma susceptibilidade magnética positiva com valores com ordens de grandeza entre 10^{-3} e 10^{-5} (S.I.). Como foi referido, nos materiais paramagnéticos que incluem átomos com camadas completas, a componente diamagnética (proveniente dos electrões das camadas completas), é muito inferior à dos momentos dos electrões desemparelhados.

Na ausência de campo, os materiais paramagnéticos têm uma magnetização nula porque, apesar de os átomos terem momentos magnéticos diferentes de zero, nenhuma direcção é energeticamente favorável e a agitação térmica ($k_B T$) leva a que existam momentos orientados em todas as direcções resultando num momento total nulo. Para um campo magnético aplicado, a magnetização dos materiais paramagnéticos vai depender da competição entre a energia térmica ($k_B T$) que tende a desalinhar os momentos e a energia magnética ($-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$) que tende a alinhar cada momento no campo \vec{B} .⁽²⁾

(2) - μ_B é o factor de Landé, μ_B o momento angular total, $\mu_B \cos \theta$ a projecção do momento angular total na direcção do campo e μ_B o magnetão de Bohr.

Pode determinar-se a magnetização de um material paramagnético, constituído por momentos magnéticos iguais e independentes, considerando as orientações possíveis desses momentos magnéticos no campo, e as probabilidades de ocupação dos níveis energéticos associados. Designando por 'n', o número total de momentos magnéticos por unidade de volume presentes no material, obtém-se para a magnetização na direcção do campo aplicado: [JVP08]

(8)

Em que B_J representa a função de Brillouin e o seu argumento, y , é a razão entre a energia magnética e a energia térmica:

$$B_J(y) = \frac{J}{y} \frac{d}{dy} \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{y}{J}\right)}{\frac{y}{J}} \right] \quad (9)$$

$$y = \frac{\mu_B g H}{k_B T} \quad (10)$$

Para $y \ll 1$, ou seja no regime de baixos campos e/ou temperaturas elevadas, em que a energia térmica domina, é válido o desenvolvimento da função de Brillouin usando a série de McLaurin, que conduz a uma dependência linear da magnetização com o campo magnético para cada temperatura:

$$B_J(y) \approx \frac{J}{y} \left(\frac{y}{J} - \frac{1}{6} \left(\frac{y}{J}\right)^3 + \dots \right) \quad (11)$$

Definindo o momento efectivo por μ_{eff} , a susceptibilidade magnética pode escrever-se:

$$\chi = \frac{n \mu_{\text{eff}}^2}{k_B T} \quad (12)$$

expressão conhecida por lei de Curie, com

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3k_B T}{n} \chi \quad (13)$$

A susceptibilidade magnética é independente do campo e inversamente proporcional à temperatura, sendo a constante de proporcionalidade, C_C , designada por constante de Curie. Para campos suficientemente elevados e temperaturas baixas, $y \gg 1$, a função de Brillouin tende para a unidade e a magnetização () para:

$$(14)$$

, é a magnetização de saturação que corresponde ao estado em que todos os momentos estão alinhados com o campo. Na generalidade dos materiais paramagnéticos esta situação só ocorrerá para temperaturas muito baixas, e campos extremamente elevados, pelo que na maior parte dos casos não se chega a sair da região em que M varia linearmente com H . Se os momentos magnéticos correspondem a momentos angulares elevados, a magnetização do sistema paramagnético aproxima-se do valor calculado no limite clássico, que considera que os momentos podem variar a sua orientação continuamente, (J_z varia continuamente entre $-J$ e J). Nesta situação a função de Brillouin tende para a função de Langevin:

$$- (15)$$

com:

$$\text{—————} (16)$$

Na Figura 2.1, compara-se a forma da função de Brillouin para vários valores de J , com a função de Langevin

Como se verifica, a função de Langevin é uma boa aproximação já para $J \geq 15/2$. Assim, para materiais com iões ou átomos com momentos magnéticos elevados, é possível relaxar o formalismo quântico e descrever a magnetização do material classicamente. [JVP08]

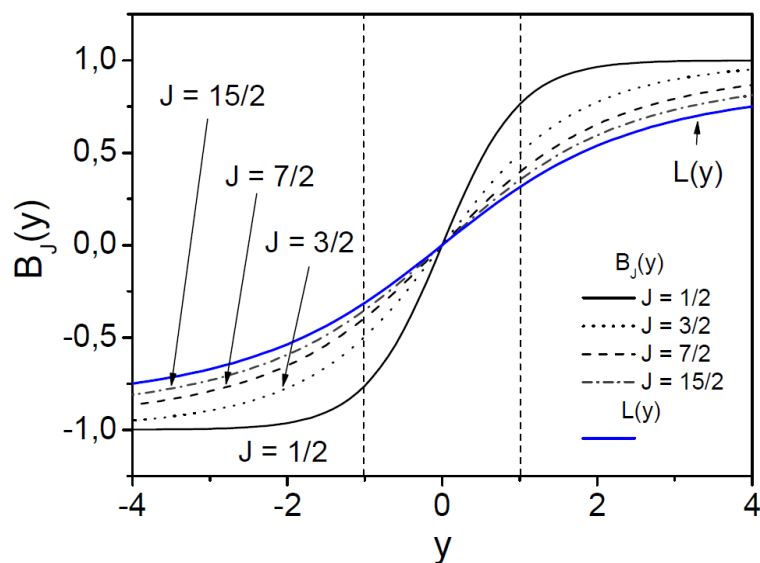


Figura 2.1 – Função de Brillouin, $B_J(y)$, para vários valores de J . Para $J = \infty$, a função de Brillouin pode ser descrita pela função de Langevin, $L(y)$ (limite clássico).

2.3 Estados Ordenados

Nos materiais paramagnéticos, as interações entre os momentos magnéticos das partículas constituintes são consideradas desprezáveis, e, por isso, quando é aplicado um campo magnético, a variação de energia corresponde à soma dos termos associados aos alinhamentos individuais na direcção do campo. Se essa aproximação não é possível, os momentos magnéticos vizinhos tendem a assumir orientações relativas específicas, resultando em comportamentos colectivos que correspondem a estados ordenados magnéticos dos quais os mais comuns são: ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.

2.3.1 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados pela existência de uma interacção magnética entre os momentos dos átomos, designada por interacção de troca que favorece a orientação paralela dos momentos vizinhos, sendo preferenciais os estados em que os momentos estão orientados no mesmo sentido. Sem campo magnético aplicado estes materiais podem apresentar uma magnetização não nula dizendo-se no

estado ferromagnético. Este estado só é estável abaixo de uma temperatura crítica – Temperatura de Curie – T_C . Acima desta temperatura, o material passa para o regime paramagnético, ou seja, a energia térmica supera a energia magnética de ordenamento.

Tal como acontece com os materiais paramagnéticos, quando é aplicado um campo magnético, a direcção dos momentos no material vai rodar até ficar no mesmo sentido do campo, atingindo a magnetização de saturação. A grande diferença é que nos materiais ferromagnéticos atinge-se a saturação com campos muito inferiores aos necessários para saturar um material paramagnético. No entanto, isso não significa que estes materiais, por serem ferromagnéticos, tenham de ter obrigatoriamente uma magnetização não nula. Para além da interacção de troca existe a interacção dipolar magnética, a que corresponde uma energia magnetoestática de longo alcance, que favorece a orientação dos momentos vizinhos em sentido oposto. Como a interacção de troca é de curto alcance, para grandes volumes, a orientação global dos momentos magnéticos na mesma direcção e sentido deixa de ser favorável sendo o material subdividido em regiões, designadas por domínios. Em cada domínio os momentos estão todos alinhados no mesmo sentido, mas as orientações são diferentes em domínios vizinhos. Quando os domínios magnéticos têm orientações tal que se compensam totalmente, a magnetização é nula, estando neste caso, o material ferromagnético, desmagnetizado (Figura 2.3 (a)).

Num domínio magnético a orientação dos momentos magnéticos não é aleatória e depende de interacções que definem a energia de anisotropia magnética. Esta energia é mínima para orientações definidas, designadas direcções de fácil magnetização. Nos domínios os momentos são em geral paralelos a estas direcções.

Quando é aplicado um campo H numa dada direcção, os momentos magnéticos orientam-se rodando até ficarem com a mesma direcção de H . Como a interacção de troca favorece a orientação paralela, o material atinge a saturação sem que sejam necessários campos muito elevados.

A Figura 2.2 ilustra a evolução da magnetização de um material ferromagnético em função do campo magnético aplicado. Partindo do

estado não magnetizado (Figura 2.3 (a)), obtém-se a curva de magnetização inicial (curva virgem – abc na Figura 2.2).

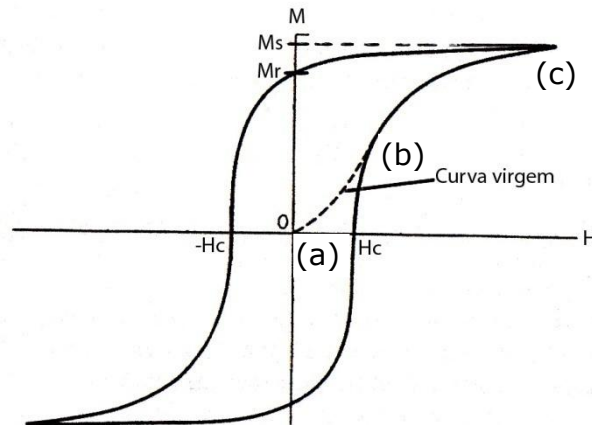


Figura 2.2 – Curva de histerese de um material ferromagnético. M_s e M_r representam a Magnetização de Saturação e a Magnetização Remanescente. H_c é o campo coercivo que é o campo necessário para anular o campo causado pela magnetização remanescente. As letras a, b e c correspondem aos estados ilustrados na Figura 2.3.

Aumentando o campo H , desde zero os domínios que estão alinhados com sentido favorável ao do campo aplicado aumentam de tamanho à custa da redução dos domínios com sentido oposto ao campo (Figura 2.3 (b)). Para valores superiores do campo H , os domínios cujos momentos estavam alinhados em direcções opostas da direcção do campo rodam para o eixo cristalográfico de fácil magnetização que estiver mais próximo da direcção do campo H . Esta rotação é irreversível, ou seja, a direcção dos momentos não volta ao seu estado original quando o campo H é retirado, ficando o material magnetizado mesmo na ausência de campo (Figura 2.3 (c)). Esta rotação ocorre quando a energia associada aos momentos se sobrepõe à energia de anisotropia. Concluída esta fase o material é constituído por um único domínio. Aumentando o campo H para valores mais elevados, dá-se a rotação coerente dos momentos magnéticos desse domínio para a direcção do campo H . Esta última rotação é reversível (Figura 2.3 (d)).[Jil98]

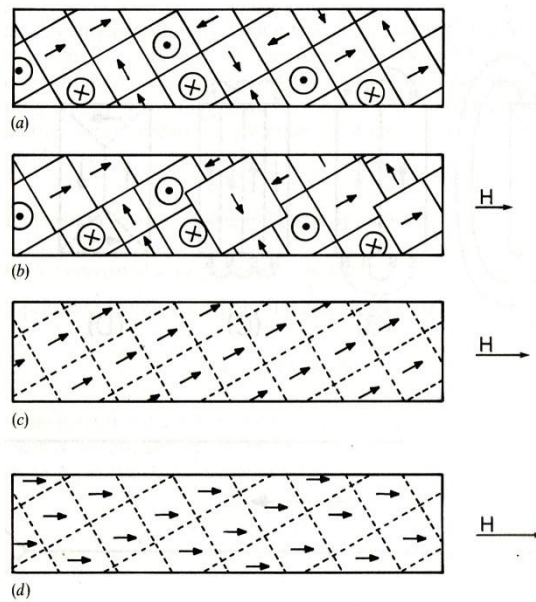


Figura 2.3 - As várias fases que ocorrem nos domínios com o aumento do campo aplicado até o material atingir a saturação. (a) Estado desmagnetizado (b) Movimento das paredes de domínio. Aumentando ainda mais o campo aplicado, o material atinge a magnetização correspondente à curva mais acentuada antes da saturação (ver ciclo de histerese na Figura 2.2) (c) Rotação irreversível da magnetização nos domínios. (d) Rotação coerente reversível dos vectores de magnetização dos domínios atingindo-se a saturação técnica.

Quando todos os domínios já estiverem alinhados paralelamente ao campo H , o material atinge o estado de saturação técnica – a magnetização de saturação técnica – M_s . Para campos ainda mais elevados observa-se que a magnetização aumenta muito lentamente. Isto acontece devido ao aumento da magnetização de saturação – M_s dentro dos domínios porque os momentos magnéticos atômicos não se encontram totalmente paralelos ao campo H devido à energia térmica, precessando em torno de um eixo paralelo à direcção do campo. A magnetização é dependente da temperatura. A 0 K a magnetização é igual à magnetização de saturação, mas decai para zero quando atinge a temperatura de Curie – T_c .

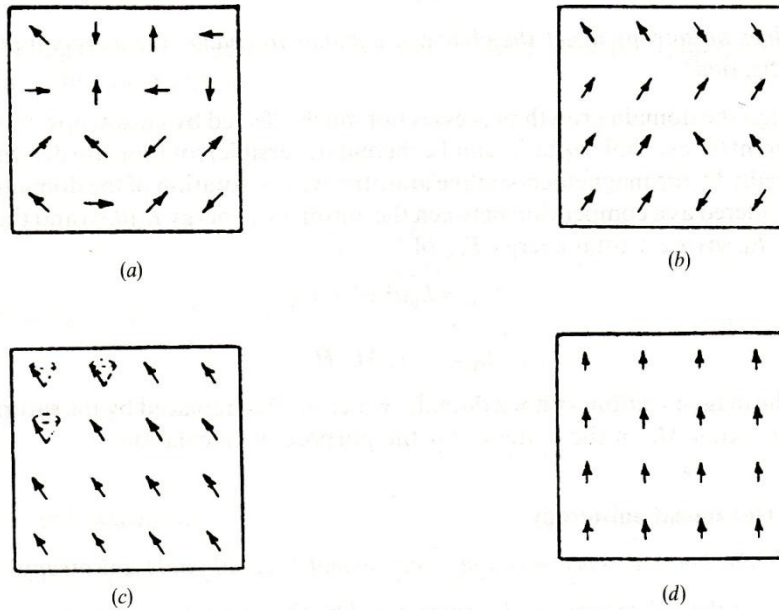


Figura 2.4 - Alinhamento dos momentos magnéticos individuais dentro de um domínio a várias temperaturas: (a) acima do ponto de Curie em que se observa uma direcção dos momentos aleatória; (b) abaixo da temperatura de Curie; (c) a temperaturas baixas onde os momentos magnéticos precessam à volta da direcção do campo aplicado. E em (d) verifica-se um alinhamento perfeito a 0 K com a direcção do campo não havendo precessão devido à ausência de energia térmica.

Devido às rotações irreversíveis, os materiais ferromagnéticos continuam magnetizados mesmo depois de retirado o campo. O valor de magnetização do material medido a campo nulo, depois de ter sido atingida a saturação designa-se magnetização remanescente, M_r (Figura 2.2). Para anular esta magnetização é necessário aplicar um campo magnético em sentido oposto que se designa campo coercivo – H_c . [Jil98]

Usando uma teoria de campo médio para o ferromagnetismo (teoria do campo molecular de Weiss), a energia de um átomo/ião sujeito a um campo magnético é: [Jil98] em que H_m representa o campo molecular, J , que é a interacção do momento do átomo/ião com os vizinhos mais próximos e μ_B é o coeficiente do campo molecular. No caso de um átomo com spin 1/2, obtém-se através da termodinâmica estatística: [Jil98]

$$(17)$$

Onde n é o número de átomos por unidade de volume, g é o factor de Landé, S o momento angular total, μ_B o magnetão de Bohr e μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo.

E para o caso geral de momento angular :

$$\chi = \frac{N \mu_0^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (18)$$

Em que χ é a função de Brillouin.

A temperaturas elevadas ($T > T_c$), é válida a aproximação já utilizada nos materiais paramagnéticos e a magnetização assume a forma:

$$M = \frac{N \mu_B g S \mu_0 H}{3k_B T} \quad (19)$$

Obtendo-se para a susceptibilidade magnética,

$$\chi = \frac{N \mu_0^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (20)$$

Que se designa por lei de Curie – Weiss, com:

$$T = T_c + \frac{C}{\chi} \quad (21)$$

e

$$C = \frac{N \mu_0^2 g^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (22)$$

Para explicar a origem das interacções electrónicas que levam aos estados ordenados, pode-se recorrer ao modelo de Heisenberg do ferromagnetismo [Jil98].que tem por base a interacção de troca entre os electrões de átomos vizinhos com funções de onda sobrepostas.

Se a ligação entre átomos com electrões desemparelhados é estabelecida entre duas funções de onda que se sobrepõem, o princípio de exclusão de Pauli aplicado à função de onda resultante dessa sobreposição, exige que para uma função de onda orbital simétrica, os spins têm de ser anti-

paralelos e para uma função de onda anti-simétrica têm que ser paralelos. A correlação entre os spins dos electrões pode ser expressa como um campo magnético (embora não seja de origem magnética, mas sim electrostática) ou como uma energia proporcional ao produto interno entre os dois spins.

(23)

Quando se trata de um sólido, é necessário somar as interacções de troca de todos os electrões que contribuem para esta energia:

(24)

Na maior parte dos casos, só interessam as interacções com os vizinhos mais próximos, o que simplifica bastante o hamiltoniano de Heisenberg.

(25)

Tomando como primeira aproximação que o valor de J é o mesmo para todos os vizinhos mais próximos [Jil98].

Se $J > 0$, é favorecido o alinhamento dos spins paralelamente e o material é ferromagnético. Se $J < 0$, é favorecido o alinhamento anti-paralelo dos spins e o material é antiferromagnético no caso de spins idênticos.

2.3.2 Antiferromagnetismo

Os materiais antiferromagnéticos são caracterizados por apresentarem um estado magnético ordenado que pode ser descrito como duas sub-redes ferromagnéticas interpenetradas e orientadas em sentidos opostos. A teoria do antiferromagnetismo foi principalmente desenvolvida por Néel aplicando a teoria de campo molecular de Weiss. [Cul72] A forma como a susceptibilidade varia com a temperatura está representada na Figura 2.5.

À medida que a temperatura baixa, a susceptibilidade aumenta, mas atinge um máximo a uma certa temperatura denominada por temperatura de Néel - T_N . Acima de T_N o material é paramagnético e abaixo de T_N é antiferromagnético. A maior parte dos materiais antiferromagnéticos (não todos) são compostos iónicos, nomeadamente, óxidos, cloretos, sulfetos e outros do género. São conhecidos cerca de uma centena diferentes, o que os torna mais comuns do que os ferromagnéticos.

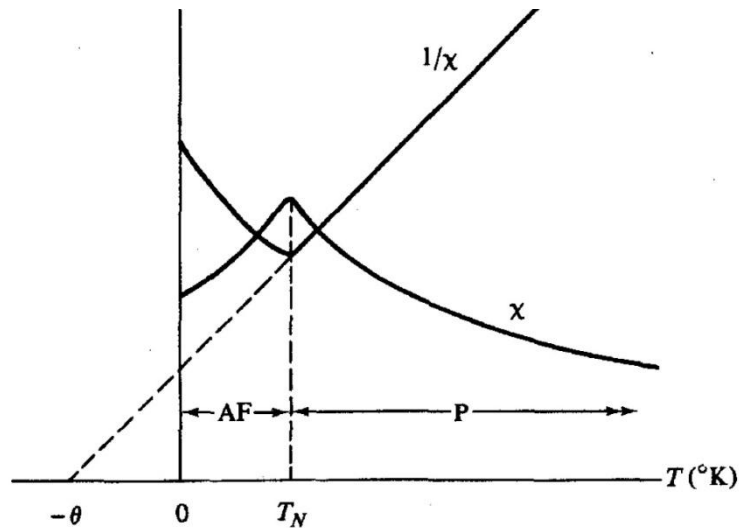


Figura 2.5 - Variação de χ e de $1/\chi$ com a temperatura de um material antiferromagnético. AF=Zona antiferromagnética (momentos ordenados antiparalelamente), P=Zona Paramagnética (direcção dos momentos aleatória).

Tal como no ferromagnetismo, o estudo do comportamento de um antiferromagnete reside na forma como a susceptibilidade varia com a temperatura. A Figura 2.5 mostra que a variação de χ com a temperatura acima de T_N é uma linha recta que tende para uma temperatura negativa quando $T \rightarrow 0$.

A equação da recta é:

$$\chi = \frac{C}{T - T_N} \quad (26)$$

Ou

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - T_N}{C} \quad (27)$$

Ou seja, acima de T_N , o material obedece à lei de Curie-Weiss mas com um valor negativo subtraído à temperatura no denominador de χ . Na medida em que θ é proporcional ao coeficiente de campo molecular, H_m , na região paramagnética o campo molecular, H_m , opõe-se ao campo aplicado H ; actuando no sentido de alinhar os momentos antiparalelamente. Ou seja, a interacção de troca é negativa ($J < 0$).

Abaixo da temperatura crítica, a tendência para o alinhamento antiparalelo é suficientemente forte para actuar mesmo na ausência de campo aplicado sobrepondo-se à agitação térmica. A tendência para o antiparalelismo vai ficando cada vez mais forte ao baixar a temperatura (abaixo de T_N) até que em $T=0K$ o alinhamento antiparalelo perfeito é atingido (Figura 2.6). Pode concluir-se que o estado antiferromagnético a $0K$ consiste em duas sub-redes de iões magnéticos idênticas intercaladas, em que cada uma das redes está magnetizada até à saturação, mas com magnetizações opostas em campo nulo. Um antiferromagnete não apresenta magnetização espontânea e só está magnetizado para $H > 0$. [Cu172]

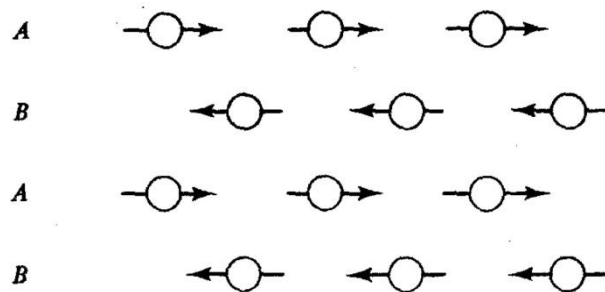


Figura 2.6 - Arranjo antiferromagnético das duas sub-redes - A e B

2.3.3 Ferrimagnetismo

Um material ferrimagnético apresenta um ordenamento dos momentos magnéticos dos átomos constituintes em duas sub-redes cristalinas diferentes intercaladas e alinhadas antiparalelamente tal como no antiferromagnetismo. No entanto, nestes materiais, o valor dos momentos das duas sub-redes não é igual, resultando numa magnetização não nula e num comportamento muito parecido com o de um material ferromagnético. Os materiais ferrimagnéticos exibem também uma magnetização espontânea abaixo da temperatura crítica ou temperatura de transição T_c e uma estrutura de domínios. Acima de T_c , os momentos desordenam-se e a estrutura de domínios é destruída, passando o material para o estado paramagnético.

Em alguns casos, para uma temperatura abaixo da temperatura de transição, os momentos nas duas sub-redes podem tomar o mesmo valor (tal como num antiferromagnete). Esta situação denomina-se por ponto de magnetização de compensação. Este tipo de comportamento é mais observado em ligas de terras raras e metais de transição. O ponto de compensação é crucial em dispositivos de memória magnética onde são necessárias altas velocidades de inversão da magnetização.[Cul72]

2.3.4 Anisotropia Magnética – Eixos de Fácil e de difícil Magnetização

A orientação dos momentos magnéticos nos materiais magnéticos ordenados determina a direcção de magnetização. Essa orientação é definida pelas interacções existentes num material, que, num sólido, são em geral anisotrópicas.

Do ponto de vista macroscópico pode definir-se a energia de anisotropia magnética como a energia necessária para alterar a direcção de magnetização de um cristal. É descrita por um termo, que depende dos ângulos entre a magnetização e os eixos cristalográficos, através dos cossenos directores da magnetização (α_1 , α_2 e α_3). No sistema de eixos do

cristal, a energia de anisotropia, ou mais correctamente a densidade de energia de anisotropia, assume valores entre 10^2 Jm^{-3} e 10^7 Jm^{-3} , sendo mais elevada em redes de baixa simetria.

As direcções ou planos em que a orientação dos momentos magnéticos corresponde à energia mais baixa designam-se direcções ou planos de fácil magnetização.

Existem três tipos de origem para a anisotropia magnética intrínseca de um material.

A primeira é a coexistência de um momento magnético electrónico orbital com um momento magnético electrónico de spin. Se existir acoplamento entre os momentos orbitais e de spin, a interacção da distribuição de carga nas órbitas com o campo electrostático dos átomos vizinhos implica o acoplamento do momento magnético de spin com os eixos cristalográficos implicando diferentes energias para orientação de magnetização relativa aos eixos ou superfícies do cristal.

Outra situação também responsável por anisotropia magnetocristalina ocorre nas redes cristalinas não cúbicas. Neste tipo de cristais, a interacção magnetoestática entre os momentos atómicos é anisotrópica, o que contribui para a existência de eixos ou planos de fácil magnetização.

A terceira origem para a anisotropia magnetocristalina corresponde ao ordenamento direccionado dos átomos descrito por Néel em 1954. [Woh82] e ocorre em soluções sólidas com dois tipos de átomos, A e B, ligados por ligações atómicas A-A, A-B e B-B. Na presença de um campo aplicado forte a energia interna dessas ligações pode ser dependente da direcção. Provocando um certo grau de difusão atómica (usando um aumento da temperatura) provoca-se um certo ordenamento na distribuição dessas ligações.

Condicionando a direcção do eixo de fácil magnetização, a simetria do termo de energia da anisotropia define o tipo de anisotropia: uniaxial, cúbica, etc.

No caso particular de um cristal com anisotropia uniaxial, ou seja com um único eixo de simetria, a energia de anisotropia magnética uniaxial, E_{au} , é dada por:

(28)

em que θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo de simetria e K_1 e K_2 designam as constantes de anisotropia do cristal. O sinal das constantes K_1 e K_2 , define qual o eixo de simetria que é de fácil ou de difícil magnetização. Em geral o valor de K_1 é mais significativo que o de K_2 pelo que muitas vezes despreza-se K_2 na contabilização da anisotropia de um sistema. Assim, na maior parte das situações:

(29)

Para cristais hexagonais (Ver Figura 2.7), o eixo $[0001]$ é uma direcção de simetria e

- a energia é minimizada quando a magnetização é paralela a esse eixo se:

(30)

- a energia é minimizada quando a magnetização estiver no plano basal se:

(31)

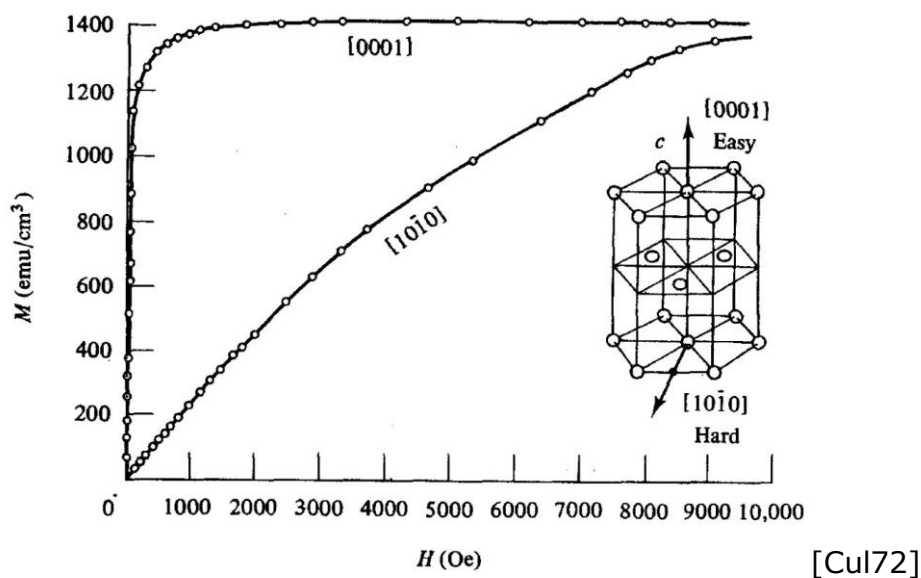


Figura 2.7 - Curvas de magnetização de um cristal de cobalto. Valores medidos em duas direcções: na direcção de fácil magnetização (eixo vertical $[0001]$) e de difícil magnetização (eixo basal $[1010]$).

No caso de uma estrutura cúbica (ver Figura 2.8), os três eixos principais são equivalentes e em termos dos cossenos directores, a energia assume a forma:

(32)

Do mesmo modo, os sinais nas constantes de anisotropia afectam a direcção de fácil ou difícil magnetização e:

- a energia é minimizada quando a magnetização é paralela aos eixos $\langle 100 \rangle$ (como na Figura 2.8) se:

— (33)

- a energia é minimizada quando a magnetização é paralela aos eixos $\langle 111 \rangle$ (como na Figura 2.9) se:

— (34)

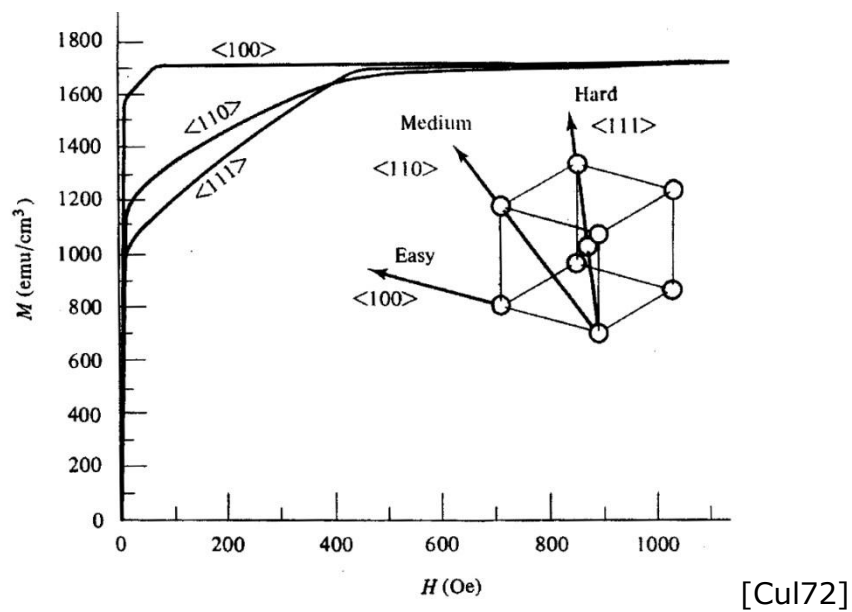


Figura 2.8 - Curva de magnetização do cristal cúbico de Ferro. Neste caso, as direcções $\langle 111 \rangle$ são as de difícil magnetização e as direcções $\langle 100 \rangle$ são as de fácil magnetização.

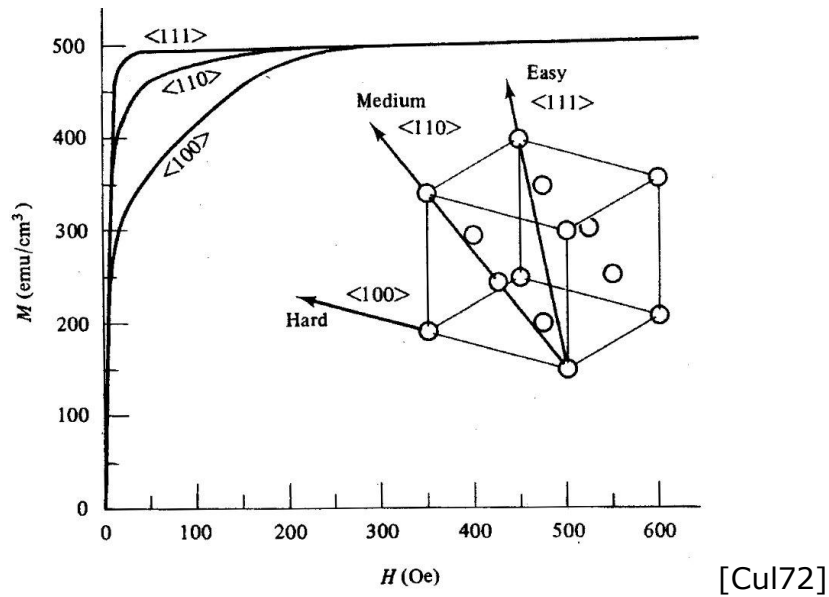


Figura 2.9 - Curva de magnetização do cristal cúbico de Níquel. Neste caso, as direcções $\langle 100 \rangle$ são as de difícil magnetização e as direcções $\langle 111 \rangle$ são as de fácil magnetização.

Como foi já referido atrás, os materiais ferromagnéticos adoptam no estado ordenado uma configuração em domínios para minimizar a energia. Entre os domínios existem regiões, designadas por paredes de domínio em que os momentos variam de direcção, cuja extensão depende da energia de anisotropia magnetocristalina. A sua espessura é aquela que optimiza o balanço de energia entre energia magnetostática (longo alcance), energia de troca (curto alcance) e energia de anisotropia magnética.

2.3.5 Superparamagnetismo

Para uma partícula de volume pequeno, a energia magnetoestática torna-se inferior à contribuição da energia de troca, tornando favorável a configuração num único domínio com todos os momentos alinhados numa só direcção. As partículas nestas condições designam-se monodomínio e têm diâmetros médios na gama do nanometro, sendo por isso nanopartículas. Sob a acção de um campo magnético externo, as direcções dos momentos magnéticos das nanopartículas rodam coerentemente para a direcção do campo. Cada partícula comporta-se assim como um momento magnético muito elevado que se pode definir em primeira aproximação como:

(35)

Em que m_{md} é o momento da partícula monodomínio, N o número de átomos que a constituem, e m_{at} , o momento individual de cada átomo.[JVP08]

Considere-se um conjunto destas partículas do mesmo tamanho, sem anisotropia e que não interagem umas com as outras, a uma dada temperatura – T . Nesta situação, a energia associada à sua orientação será $U = -N m_{md} H \cos \theta$, em que θ é o ângulo entre os momentos magnéticos e o campo H aplicado. A situação é semelhante ao caso de um material paramagnético com momentos muito elevados e a componente da magnetização alinhada pelo campo será dada pela função de Langevin:

$$M = N m_{md} L\left(\frac{N m_{md} H}{k_B T}\right) \quad (36)$$

com

$$L(x) = \frac{1}{x} \left[\coth(x) - \frac{1}{x^2} \right] \quad (37)$$

Assim, a magnetização de um sistema com n partículas por unidade de volume é dada por:

$$M = n M \quad (38)$$

A magnetização de saturação é dada por $M_s = n m_{md}$, sendo a magnetização reduzida dada pela função de Langevin:

$$M = M_s L\left(\frac{M_s H}{k_B T}\right) \quad (39)$$

No caso de se tratar de nanopartículas com uma anisotropia uniaxial (eixo fácil), a energia de anisotropia é dada por:

$$U = K \sin^2 \theta \quad (40)$$

Em que θ é o ângulo entre a direcção do momento magnético e o eixo de fácil magnetização.

Neste caso, um só eixo de anisotropia, se for aplicado um campo na direcção do eixo de anisotropia; aumentando-o primeiro numa direcção e depois reduzindo-o e aumentando-o na direcção oposta, é construída a curva de histerese associada e facilmente se conclui que o campo coercivo deve ser elevado. Se for medida a curva de histerese para um campo aplicado na direcção de mais difícil magnetização (), verifica-se a inexistência de coercividade. A figura 2.10 ilustra esta situação para vários ângulos entre o campo magnético e a direcção de fácil magnetização.

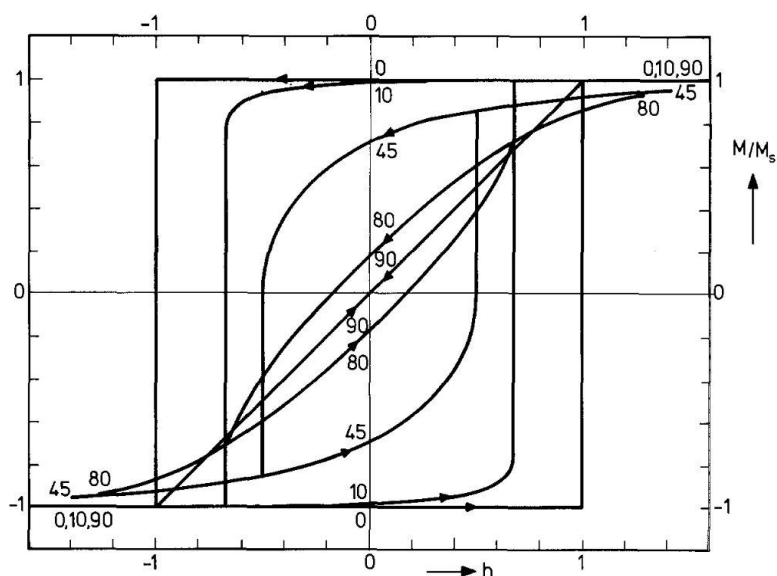


Figura 2.10 – Vários ciclos de histerese para o caso de uma amostra com anisotropia uniaxial. Os valores de 10, 45, 80 e 90, representam ângulos (em graus) entre a direcção do campo aplicado e o eixo de fácil magnetização. Repare-se que no caso do ângulo de 90 graus, em que o campo aplicado é perpendicular ao eixo de fácil magnetização, não existe histerese pois todos os momentos ficam energeticamente desfavoráveis e rapidamente redireccionam-se aleatoriamente ao ser retirado o campo.

Para uma partícula de volume V , a barreira de energia ΔE , que tem que ser ultrapassada para a partícula inverter a sua magnetização, na direcção fácil, é igual a KV . Cada partícula tem um momento magnético $m = M_s V$ que se tenderá a alinhar com o campo magnético aplicado. Com a energia magnética compete a energia térmica que tende a destruir o alinhamento. Esta situação é semelhante à que ocorre num material paramagnético normal excepto no facto de os valores dos momentos magnéticos em causa serem muito elevados. O momento magnético por átomo ou por ião de um material paramagnético é de apenas alguns magnetões de Bohr enquanto no caso de uma partícula monodomínio esférica de Fe com um diâmetro de

50 Å, o momento tem um valor de aproximadamente 12000 μ_B . A designação superparamagnetismo foi por isso escolhida para descrever o comportamento deste tipo de partículas.[Cul72]

A transição para o estado superparamagnético ocorre quando KV for menor que a energia térmica. Nesse caso as flutuações de energia ultrapassam a barreira de energia de anisotropia e o momento magnético da partícula oscila entre os dois sentidos da direcção fácil mesmo na ausência de campo aplicado. Esta transição ocorre para uma certa temperatura e para partículas com um certo volume crítico. No caso de partículas com um dado volume V a temperatura crítica correspondente denomina-se temperatura de bloqueio – T_B .

Para determinar o comportamento da magnetização e conseqüentemente relacionar os valores críticos da temperatura com o volume das partículas, é preciso considerar a taxa com que o sistema se aproxima do equilíbrio térmico. Suponhamos um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial e uma magnetização inicial M_i para um campo magnético aplicado H. Reduzindo o campo a zero num instante $t = 0$, as partículas cuja barreira de energia for menor que a energia térmica média oscilam entre valores positivos e negativos de m dando uma contribuição média nula para a magnetização. A taxa com que a magnetização associada às restantes partículas diminui, é proporcional à magnetização em cada instante e ao factor de Boltzmann, que mede a probabilidade de uma partícula ultrapassar a barreira de energia $\Delta E = KV$ (sendo K a constante de anisotropia uniaxial). Assim:

$$\frac{dM}{dt} = -f_0 M \exp\left(-\frac{KV}{kT}\right) \quad (41)$$

em que f_0 é um parâmetro que mede a taxa de tentativas de cada partícula para variar a orientação do momento (com valores que variam entre 10^9 s^{-1} e 10^{11} s^{-1}) e τ é o tempo de relaxação, tempo médio entre sucessos.

Resolvendo a equação diferencial acima:

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (42)$$

e considerando que inicialmente o sistema está no estado saturado ($M_i=M_s$) (usando a equação 41):

$$\text{---} \quad (43)$$

Numa medida de magnetização no SQUID típica, o tempo de medida é de aproximadamente 100 segundos. Substituindo este valor em temos que e assim é possível determinar o volume crítico V_c das partículas que transitariam à temperatura T .

$$\text{---} \quad (44)$$

O volume crítico das partículas varia proporcionalmente com a temperatura. Se a temperatura diminui, o valor do volume crítico também diminui e as partículas com volumes superiores a V_c ficam bloqueadas. Para partículas com volume V_0 , a temperatura de bloqueio T_B , obtém-se da mesma expressão:

$$\text{---} \quad (45)$$

Durante o tempo de uma medida, as partículas com volume V_0 estarão no estado superparamagnético para temperaturas superiores a T_B e no estado bloqueado a temperaturas inferiores, situação em que a magnetização apresenta histerese em função do campo aplicado. A figura seguinte ilustra um exemplo deste tipo de comportamento para nanopartículas de óxido de níquel.

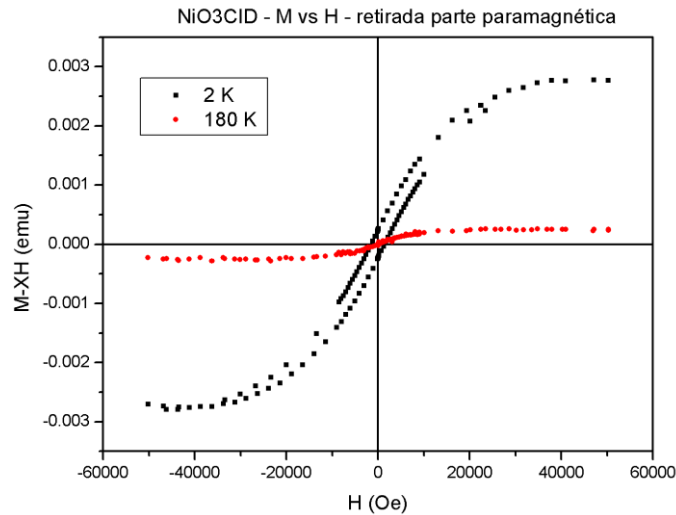


Figura 2.11 - Curvas de Magnetização de uma das amostras de NiO caracterizadas neste trabalho medidas a duas temperaturas diferentes. A curva medida a 180 K não apresenta histerese. Já a curva medida a 2 K apresenta claramente uma histerese devido ao estado bloqueado das partículas ($2K < T_B < 180K$).

No estado superparamagnético as nanopartículas deverão seguir a função de Langevin, uma vez que nesta fase, elas têm um comportamento em tudo semelhante a um material paramagnético com momentos magnéticos muito elevados. De acordo com a equação (39) e considerando que não existem interações entre as partículas, as curvas isotérmicas de magnetização, sobrepõem-se quando representadas num gráfico em função de H/T .

Na prática os momentos das nanopartículas não são todos idênticos porque não se têm partículas de volume definido mas uma distribuição de volumes a que corresponde uma distribuição de momentos magnéticos. A magnetização pode ainda ser obtida pela soma das funções de Langevin associados a cada volume, ponderada pela distribuição de volumes ou momentos magnéticos –

$$(46)$$

Também a magnetização em função da temperatura pode ser escrita como uma soma do mesmo tipo.

3

Técnicas Experimentais

Neste trabalho a caracterização estrutural das amostras foi realizada essencialmente por raios X e TEM e a caracterização magnética por estudos de magnetização. O momento magnético das amostras foi medido num magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) – Quantum Design – Magnetic Property Measurement System, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Baixas Temperaturas (LCMBT) na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Como foi nas medidas de momento magnético que tive intervenção directa, enquanto nos resultados estruturais apenas intervimos na sua análise, desenvolverei mais em detalhe o equipamento experimental a ela ligado. Começarei no entanto por uma descrição breve das duas técnicas estruturais.

3.1 Difracção de Raios X

A técnica de difracção de raios X é normalmente a técnica utilizada para determinar a estrutura de um material cristalino porque é relativamente simples de analisar e fornece resultados claros e rápidos. A utilização de raios X deve-se a ser esta radiação electromagnética que tem comprimentos de onda com valores muito próximos das distâncias entre os planos atómicos dos sólidos cristalinos. Quando um feixe de raios X incide num sólido cristalino porque os centros difusores se distribuem periodicamente, observam-se picos bem definidos de intensidade para ângulos bem definidos entre a direcção de incidência e a direcção difractada (ângulos de difracção ou ângulos de Bragg).

Ao incidir feixes de raios X num único átomo, assumindo simetria esférica a radiação é dispersa em todas as direcções do espaço (Figura 3.1 (a)), mas no caso de se tratar de um arranjo de uma grande quantidade de átomos ordenados cristalograficamente, os raios X dispersam em relativamente

poucas direcções como ilustra a figura.3.1 (b). Isto acontece porque o arranjo periódico dos átomos causa interferência destrutiva nos feixes dispersados excepto para aqueles que estão sujeitos a uma condição geométrica bem definida – condição de Bragg. E essas poucas direcções correspondem as interferências construtivas. Claro que existem raios X difractados fora dos ângulos que obedecem a essa condição, mas esses ocorrem devido a impurezas ou imperfeições do cristal que são uma raridade quando comparado com a regularidade da rede cristalina. É por este motivo que a intensidade é quase nula excepto nos ângulos que obedecem à lei de Bragg (que definiremos mais à frente) no difractograma de raios X de um cristal (Figura 3.2 (a)). No caso de se tratar de uma amostra de um sólido amorfo, como o vidro, ou de um líquido, as estruturas praticamente não têm periodicidade existindo apenas uma tendência para alguma ordenação no sentido de os átomos ficarem mais próximos, havendo apenas uma tendência estatística para uma particular distância interatómica. Neste caso observam-se apenas um ou dois máximos alargados no difractograma de raios X (figura 3.2 (b)). No caso de se tratar de gases monoatómicos, que não têm nenhuma periodicidade estrutural, em que os átomos arranjam-se em posições completamente aleatórias e as suas posições relativas variam constantemente com o tempo, observa-se apenas uma estrita diminuição da intensidade com o aumento do ângulo de difracção (figura 3.2 (c)).

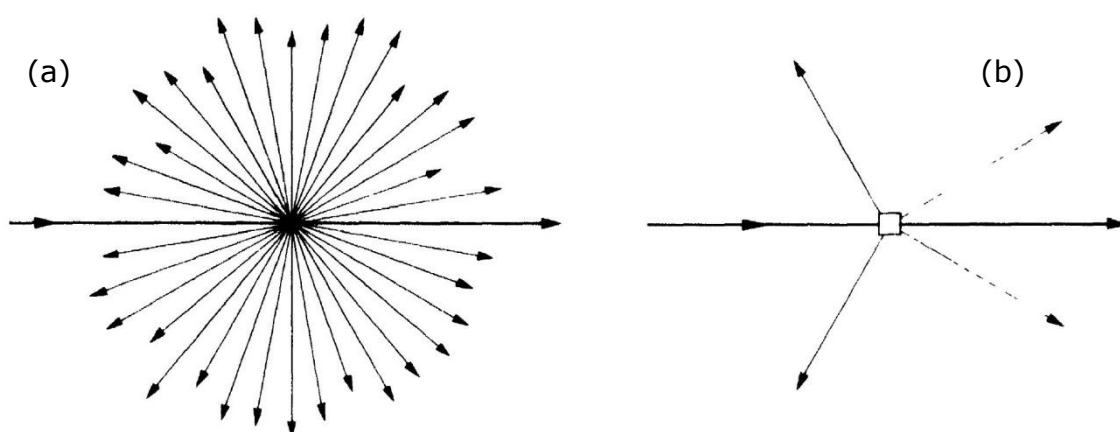


Figura 3.1 – (a) Dispersão de raios X depois de incidir num átomo. (b) Difracção de raios X depois de incidir numa estrutura cristalina.

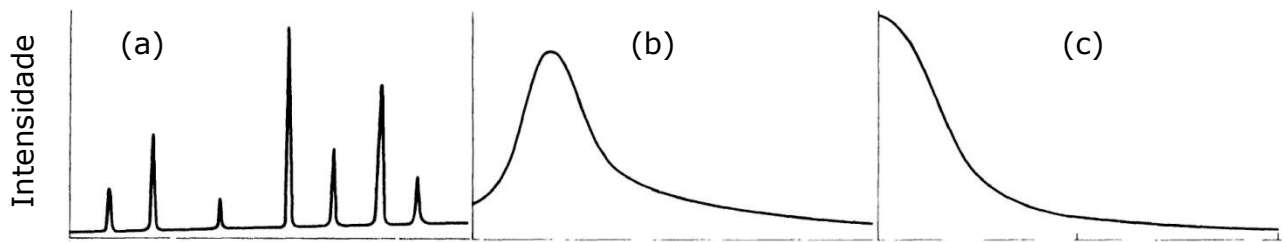


Figura 3.2 – Comparativo entre difractogramas de raios X obtidos a partir de uma estrutura cristalina (a); de um sólido amorfo ou de um líquido (b); de um gás monoatômico (c).

Na figura 3.3 está descrita de uma forma simples a difracção de um feixe monocromático de raios X por uma família de planos de um cristal. As linhas horizontais representam um conjunto de planos cristalográficos paralelos, pertencente à mesma família de índices de Miller ⁽³⁾. Na figura 3.3 (a) está representada uma situação em que as ondas difundidas se encontram desfasadas dando origem a interferência destrutiva – não se observa intensidade difractada. Se as ondas difractadas pelos vários planos estiverem em fase, então ocorre interferência construtiva (Figura 3.3 (b)). O ângulo ideal para o qual a diferença de espaço percorrido entre todas as ondas difundidas corresponda à situação em fase (interferência construtiva), está representado na figura 3.3 (c). Para essa condição a diferença de percursos entre o raio 1 e o raio 2, MP+PN, tem de ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ , ou seja,

$$(47)$$

em que n , é designado por ordem de difracção. Sabendo que d (Figura 3.3 (c)) com n igual à distância interplanar dos planos de índices (h k l) obtém-se a lei de Bragg.

$$(48)$$

Esta lei relaciona as distâncias interplanares com os ângulos de difracção (entre o feixe de raios X incidente e os feixes difractados).

No caso de se tratar de estruturas cristalinas cúbicas, as distâncias interplanares podem escrever-se:

(3) – Índices de Miller – É um sistema de notação utilizado para definir a direcção dos planos das redes cristalinas. Cada índice corresponde ao valor da intersecção dos planos com o eixo. Quando temos um plano que intercepta 3 eixos obtém-se um valor $(x,0,0)$, $(0,y,0)$ e $(0,0,z)$ e representa-se essas intersecções por x y z. Invertendo, obtém-se $1/x$ $1/y$ $1/z$, onde daí são retirados os três menores inteiros que satisfazem a relação $(1/x$ $1/y$ $1/z)$ representando tais números como (hkl).

$$\text{=====} \quad (49)$$

onde λ é o parâmetro de rede cúbica e substituindo em (48),

$$\text{=====} \quad (50)$$

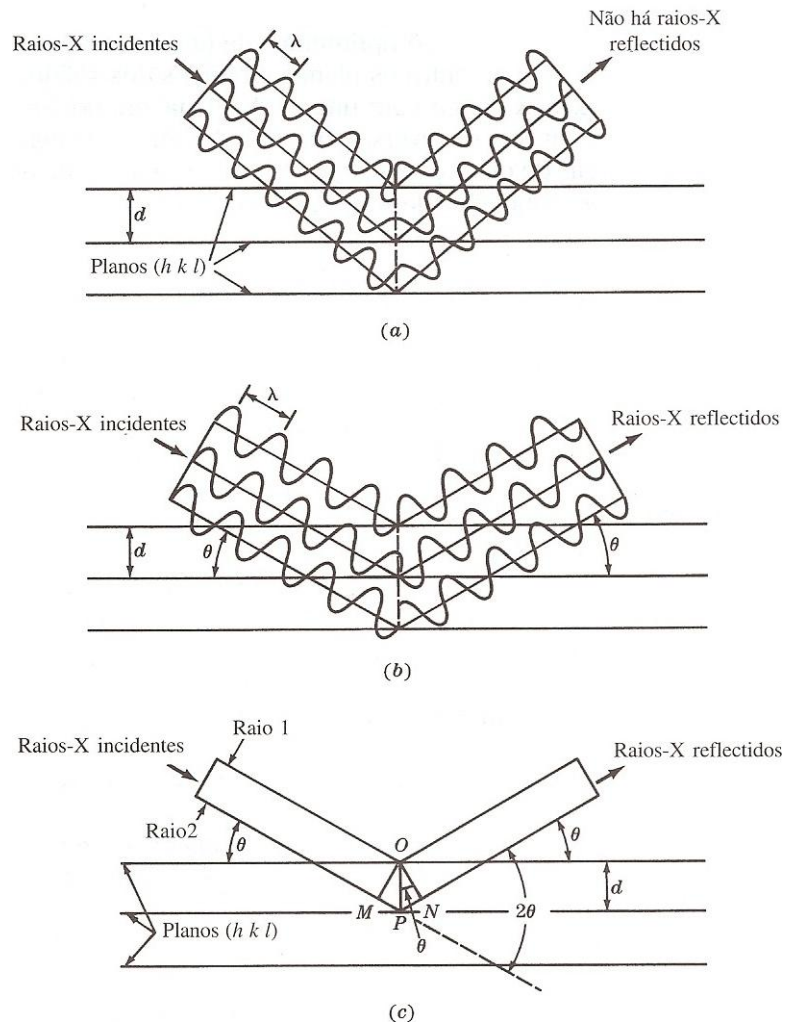


Figura 3.3 – Esquema representativo da difracção de um feixe de raios X. (a) O feixe incide nos planos (h k l) de um cristal havendo interferência destrutiva nos feixes difractados. (b) Ocorrência de difracção havendo interferência construtiva nos feixes difractados. (c) Representação geométrica de (b) com omissão das ondas.

Para determinação do tipo de estrutura cristalina recorre-se em geral a uma técnica de difracção de raios X designada por método dos pó. Nesta técnica

a amostra é reduzida a pó para que existam muitos cristais com orientações aleatórias garantindo a existência de cristais posicionados de forma a satisfazer as condições da lei de Bragg para todas as famílias de planos da estrutura. A figura 3.4 mostra um registo de resultados de difracção de raios X em que está representada a intensidade do feixe difractado em função dos ângulos de difracção para três amostras com diferentes concentrações de NiO utilizadas nesta dissertação.

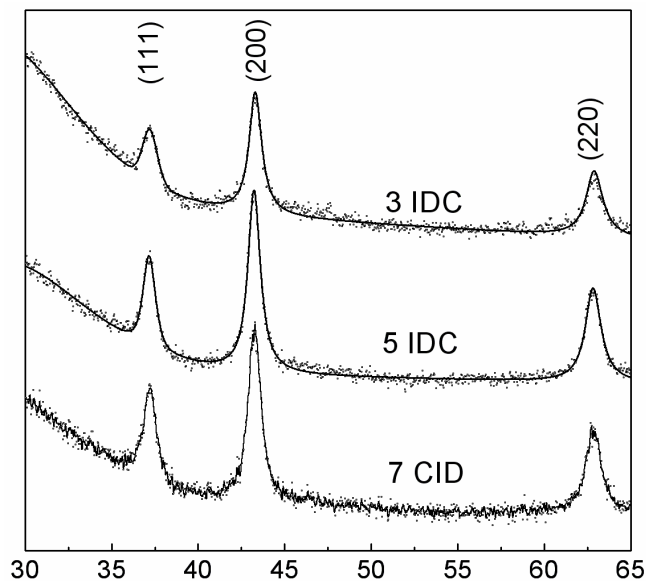


Figura 3.4 – Padrões obtidos a partir da difracção de raios para 3 concentrações diferentes de nanopartículas de NiO.

Com a ajuda da equação (50) é possível distinguir entre uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) ou cúbica de faces centradas (fcc). Considerando os índices de Miller definidos relativamente à célula convencional cúbica, na cúbica simples, é possível haver difracção por todos os planos (h k l), enquanto na estrutura bcc, apenas ocorre difracção nos planos cuja soma dos índices de Miller ($h+k+l$) seja um número par. Por isso, na estrutura bcc, os principais planos difractores são $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$, etc. No caso da estrutura cristalina fcc, os planos difractores são aqueles cujos índices de Miller são todos pares ou todos ímpares (zero é considerado par). Assim, na estrutura fcc, as famílias de planos difractores são $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, etc. No caso da Figura 3.2 existe difracção nos planos (111), (200) e (220) uma vez que o NiO tem uma estrutura fcc.

A partir da difracção de Raios X é possível também fazer uma estimativa da dimensão dos cristais através da equação de Scherrer⁽¹⁾:

$$\text{---} \quad (51)$$

em que V é o factor de forma da nanopartícula (para partículas esféricas, $K=0,9$), λ é o comprimento de onda dos raios X, Δ é a largura máxima a meia altura do pico (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg.

3.2 Microscopia Electrónica de Transmissão – TEM

Um microscópio óptico, no modo de transmissão, é constituído tipicamente por 5 partes: A fonte de luz visível, as lentes condensadoras que focam a luz na amostra, uma amostra, as lentes da objectiva (às vezes em contacto com a amostra através de um meio aquoso) e a ocular. O número de lentes pode variar, mas de um modo geral, os microscópios ópticos são constituídos por estas cinco componentes. O microscópio electrónico de transmissão tem um funcionamento semelhante a um microscópio óptico. Na figura 3.5 está um esquema simplificado onde se pode observar as semelhanças dos dois tipos de microscopia.

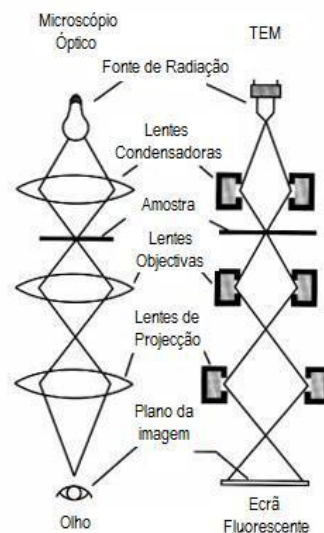


Figura 3.5 – Esquema simplificado de comparação dos percursos da radiação utilizada para observar amostras. No lado esquerdo encontra-se o microscópio óptico e do lado direito, o microscópio electrónico de transmissão (TEM).

(1) – Esta equação só é válida para partículas com dimensões até cerca de 100nm.

Dividindo o TEM também em 5 partes de cima para baixo temos: O canhão de electrões, uma zona de iluminação, as lentes das objectivas, com a amostra transparente aos electrões submetida a um campo magnético, o sistema de ampliação e projecção, normalmente com 3 ou mais lentes (neste caso são lentes electromagnéticas que desviam o feixe de electrões através de campos magnéticos produzidos com enrolamentos condutores) e o detector que nos vai permitir ver a imagem. Normalmente estes detectores consistem em detectores fluorescentes, filmes fotográficos ou câmaras CCD (charged-coupled device) que converte a intensidade do feixe incidente em voltagem de forma a ser tratado posteriormente em dispositivos digitais por exemplo. Na figura 3.6 encontra-se um esquema simplificado do interior de um microscópio electrónico de transmissão (TEM).

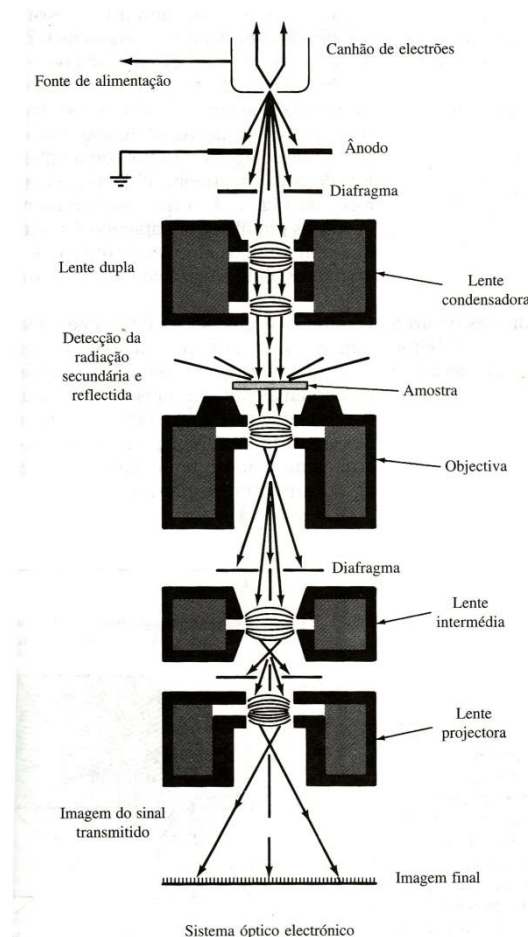


Figura 3.6 – Esquema de um sistema de lentes electromagnéticas de um microscópio electrónico de transmissão (TEM). O percurso dos electrões desde o canhão até ao ecrã fluorescente é feito dentro de uma coluna de vácuo para tornar a frequência de colisões dos electrões com as moléculas do ar negligível. As setas indicam o percurso do feixe de electrões.

Num sistema óptico que utiliza partículas onda não é possível obter uma focagem absoluta devido à existência de interferência e difracção. A difracção surge quando uma frente de onda encontra um obstáculo e este pode ser um extremo de uma lente ou uma abertura, por exemplo. Quando a radiação atinge um alvo verifica-se um ponto não focado que é, na realidade, uma imagem constituída por um círculo central com círculos concêntricos de menor intensidade à sua volta. Esta imagem é conhecida por disco de Airy. A resolução, que é a distância mínima possível de distinguir dois pontos, é dada pela distância entre o pico de primeira ordem (pico central) e o mínimo adjacente. Se a dimensão de um objecto for menor que a resolução, este vai parecer um ponto. Quanto menor for o comprimento de onda da radiação, menor será a distância entre o pico e o mínimo adjacente, menor será a distância mínima para distinguir dois pontos e portanto, melhor será a resolução. A resolução num sistema óptico perfeito é descrita pela equação de Abbe:

$$\Delta r = \frac{\lambda}{2NA} \quad (52)$$

Em que Δr é a resolução, λ é o comprimento de onda da radiação, n é o índice de refração do meio entre a fonte e as lentes relativamente ao vácuo, e θ é o angulo do cone de luz formado desde a amostra, na objectiva. O índice de refração é normalmente 1 (sistema em vácuo). O limite de resolução, na prática, vai ser também determinado pela existência de aberrações e distorções.

— — uma vez que θ toma normalmente valores pequenos da ordem dos 10^{-2} radianos. Usando a forma geral da equação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (53)$$

Em que λ é o comprimento de onda, h é a constante de Plank, m é massa da partícula (do electrão) e v é a velocidade da partícula. Quando um electrão é sujeito a uma diferença de potencial, este adquire uma energia cinética que é igual à energia potencial, ou seja,

$$- \tag{54}$$

Substituindo a equação (53) na equação (54) e sabendo que λ , e , m , é possível relacionar o comprimento de onda com a voltagem aplicada ao electrão:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \tag{55}$$

Se as velocidades dos electrões atingirem valores proximos da velocidade da luz será necessário aplicar a teoria da relatividade de Einstein para a relação de velocidades. Substituindo esta equação do comprimento de onda na equação de Abbe:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \tag{56}$$

No caso do TEM as imagens obtidas têm uma resolução muito superior à microscopia óptica, uma vez que a radiação usada são electrões cujo comprimento de onda é muito inferior ao da luz visível. Além disso, o comprimento de onda dos electrões pode ser controlado pois depende da aceleração que estes adquirem no aparelho. Para electrões emitidos no vácuo através de um filamento incandescente com uma d.d.p. de 50V, atingem-se velocidades na ordem dos 4.2×10^6 m/s correspondendo a um c.d.o. de 0.17nm (c.d.o.= h/mv de broglie). Neste caso, o c.d.o. é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas (tal como os raios X) e como tal os feixes de electrões seriam difractados. Aumentando o potencial de aceleração para 50kV, por exemplo, os feixes electrónicos atingem c.d.o. da ordem dos 0.005nm. E nestas condições, os electrões penetram amostras até profundidades na ordem dos micrómetros. Assim, se forem suficientemente estreitas, as amostras tornam-se transparentes a estes electrões. Se a amostra não for suficientemente estreita, os electrões vão dispersar, não havendo transmissão.

3.3 O Magnetómetro SQUID

O momento magnético das amostras foi medido num magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) – Quantum Design – Magnetic Property Measurement System, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética e Baixas Temperaturas (LCMBT) na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

O magnetómetro SQUID é essencialmente constituído por três partes: um sistema de detecção utilizado na medição do momento magnético e que inclui o sistema de deslocação da amostra entre as bobinas de detecção e o sensor SQUID propriamente dito, um sistema de controlo da temperatura e um sistema responsável pela aplicação do campo magnético. As amostras são montadas em cânulas não magnéticas e introduzidas no centro de um conjunto de bobinas de detecção, sendo deslocadas entre estas (deslocamentos típicos de 4-5 cm). Neste sistema é possível realizar medidas de momento magnético em função da temperatura ($2\text{K} < T < 400\text{K}$) e em função do campo magnético aplicado ($H < 5.5\text{T}$).

O princípio de funcionamento baseia-se na detecção de um sinal de tensão proporcional à variação de fluxo magnético resultante do deslocamento da amostra ao longo de um sistema de bobinas de detecção. Existem dois conjuntos de bobinas de detecção: com geometria longitudinal (o eixo de simetria das bobinas cilíndricas é paralelo à direcção do campo aplicado) e com geometria transversal (as bobinas têm as espiras orientadas paralelamente ao campo aplicado). Cada sistema de detecção (longitudinal e transversal) tem incorporado um anel SQUID-RF, que dá nome a este equipamento e é responsável pela detecção do sinal de tensão. As bobinas de detecção estão acopladas ao anel SQUID via um transformador. Deste modo as variações de fluxo induzidas pelo movimento da amostra são transmitidas ao anel supercondutor que por sua vez está acoplado indutivamente a um circuito de radiofrequência. O fluxo magnético visto pelo anel supercondutor é mantido constante através de um sistema de retroacção que aplica neste circuito uma corrente proporcional à variação de fluxo magnético provocada pelo movimento da amostra. Este sistema de medida pode medir momentos magnéticos até $\pm 10^{-3} \text{ Am}^2$ (ou $\pm 1 \text{ emu}$) com uma sensibilidade de 10^{-11} Am^2 (10^{-8} emu) para um campo aplicado de 2 T.

O princípio de funcionamento do SQUID baseia-se no efeito de Josephson e na quantização do fluxo magnético num circuito supercondutor fechado. Este efeito é caracterizado por uma corrente crítica abaixo da qual a junção é supercondutora. O efeito de Josephson é um fenómeno quântico que surge num anel de material supercondutor quando é interrompido por uma camada isolante muito estreita, com uma espessura de apenas algumas camadas de átomos. Supostamente uma corrente eléctrica que flua num supercondutor seria barrada por essa camada isolante. No entanto, para uma camada suficientemente estreita (até cerca de 1nm), os electrões atravessam por efeito de túnel sendo a corrente no anel função do fluxo magnético que o atravessa. É este fenómeno quântico que se denomina por efeito de Josephson.

As curvas de variação da magnetização do material em função da temperatura foram obtidas em dois modos, arrefecendo a amostra em campo nulo (zfc - "Zero Field Cooling") e arrefecendo a amostra no campo de medida - ("Field Cooled"). O arrefecimento, foi sempre realizado partindo da temperatura ambiente até à temperatura mínima e as medidas foram sempre realizadas subindo a temperatura com campos aplicados baixos (valores típicos na ordem dos 50 a 300 Oe). Este tipo de medidas permite identificar transições magnéticas (temperaturas críticas) e caracterizar o tipo de ordenamento magnético. No caso de nanopartículas magnéticas, estas curvas permitem estimar uma temperatura de bloqueio média (e conseqüentemente a ordem de grandeza do diâmetro médio assumindo partículas esféricas e uma constante de anisotropia constante e conhecida).

4

Nanopartículas de Ouro

O ouro é um material condutor que cristaliza numa estrutura cúbica de faces centradas (fcc) (figura 4.1). Esta estrutura cristalina é consequência da não direccionalidade das ligações no metal e corresponde a ductilidades muito elevadas.⁽¹⁾

Apenas o Cobre (Cu) e a Prata (Ag) são elementos melhores condutores térmicos e eléctricos do que o ouro. No entanto, o ouro é mais inerte e a sua resistência à corrosão torna-o indispensável em muitas aplicações. A sua cor intensa amarelada resulta de transições de electrões entre a banda de energia - 'd' e níveis da banda de condução.

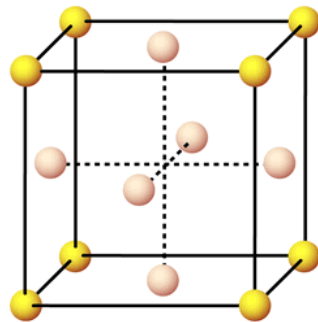


Figura 4.1 - Estrutura cristalina do ouro. Estrutura cúbica de faces centradas (fcc).

Na tabela seguinte apresentam-se algumas propriedades do Ouro (Au).

Propriedade		Propriedade	
Numero Atómico	79	Susceptibilidade Magnética Volúmica	$-3,47 \cdot 10^{-5}$
Peso Atómico	196,97 uma	Estrutura Cristalina	FCC
Densidade	$19,3 \text{ g cm}^{-3}$	Condutividade Térmica	$310 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Resistividade Eléctrica	$0,022 \mu\Omega \text{ m} / 20 \text{ }^\circ\text{C}$	Ponto de Fusão	$1064 \text{ }^\circ\text{C}$
Raio Atómico	0,1442 nm	Temperatura de Ebulição	$2860 \text{ }^\circ\text{C}$

(1) - As redes cristalinas cúbicas de faces centradas têm tendência a permitir movimentos e deslocções na rede facilitando a maleabilidade ou ductilidade dos materiais com este tipo de estrutura.

4.1 Preparação das amostras

Neste trabalho estudaram-se nanopartículas de ouro imersas em celulose.

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas por métodos químicos no departamento de química da Universidade Nova de Lisboa obtendo-se um diâmetro médio de 2,85nm – valor obtido a partir de imagens TEM (figuras 4.2 e 4.3).

As nanopartículas foram diluídas em celulose em diferentes concentrações: desde 28ppm (ppm=partes por milhão) até 5300ppm de nanopartículas de ouro. As soluções poliméricas obtidas foram depois espalhadas sobre parafilm numa única direcção.

O espalhamento unidireccional pretende criar alguma anisotropia na distribuição das nanopartículas já que ao longo da direcção de espalhamento, é provável que as cadeias poliméricas sejam distendidas. Nesse caso as nanopartículas poderão estar mais próximas umas das outras ao longo da direcção perpendicular à direcção de espalhamento (ou cisalhamento) enquanto mais afastadas nesta direcção.

Para testar essa anisotropia e, sabendo por artigos já publicados [Pin01] que as nanopartículas de ouro com estas dimensões apresentam momento magnético, foram feitas medidas de magnetização paralela e perpendicular à direcção de espalhamento para cada concentração de nanopartículas de ouro.

O espalhamento foi realizado com peças de teflon e evitou-se o contacto com peças metálicas.

A dimensão média das tiras utilizadas foi de 10 cm².

Com esse fim, depois de seleccionar zonas homogéneas do espalhamento da celulose no parafilm, cortaram-se tiras de cada amostra em duas direcções: na direcção de espalhamento do polímero no parafilm e na direcção perpendicular.

Cada tira foi enrolada e colocada dentro de uma palha não magnética de modo a poder ser colocada no SQUID para medição da magnetização.

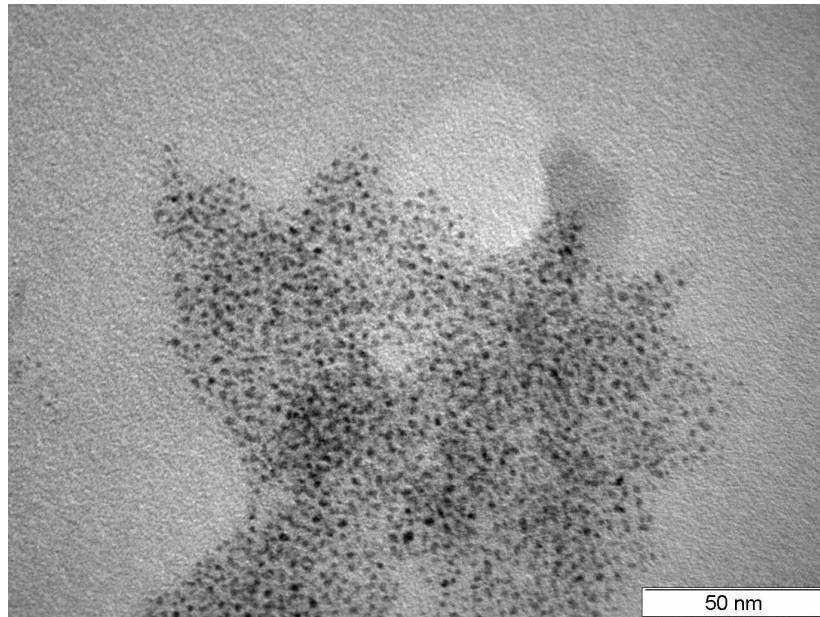


Figura 4.2 – Imagem TEM das Nanopartículas de Ouro diluídas no polímero.

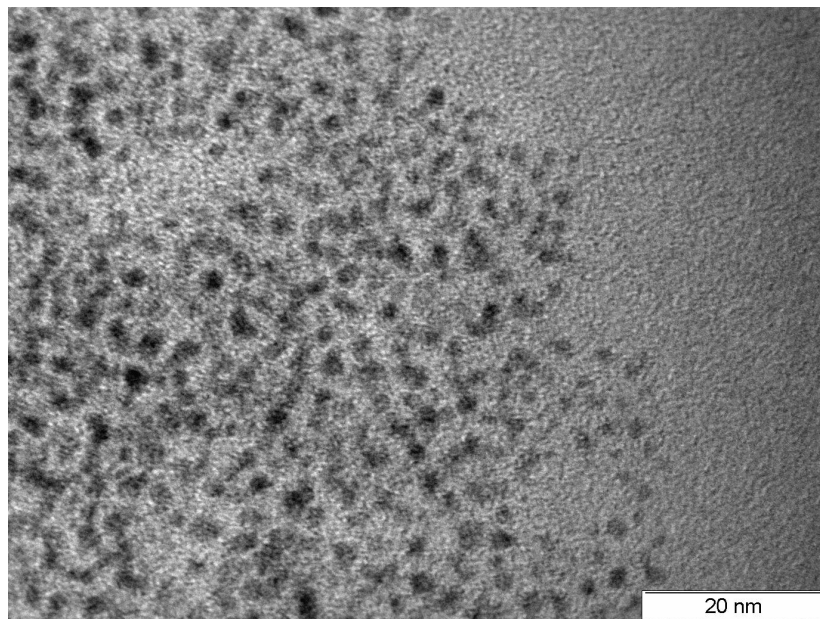


Figura 4.3 – Imagem anterior ampliada. Nesta imagem da para fazer uma estimativa do tamanho médio das nanopartículas.

4.2 Estudo da Magnetização

O estudo da magnetização das amostras foi realizado em função da temperatura e do campo magnético.

Apresentam-se em seguida os resultados obtidos nas medidas das amostras de nanopartículas de ouro resultantes da variação da magnetização com o campo aplicado – M vs H (para duas temperaturas: 35K e 300K) e a variação da magnetização com a temperatura – ZFC-FC.

O parafilm e a celulose onde estão diluídas as nanopartículas de ouro são materiais diamagnéticos e as nanopartículas de ouro são apenas uma pequena parte da amostra (concentrações que vão desde 28ppm até 5300ppm). Por esse motivo, os resultados directos para o momento magnético em função do campo são dominados por uma componente diamagnética (ver Figura 4.4). Em todas as curvas M(H) foi calculada a susceptibilidade diamagnética assintótica a partir dos valores a campos elevados e subtraída aos resultados M vs H de modo a isolar o sinal magnético proveniente das nanopartículas de ouro. Os gráficos M vs H, ZFC-FC e M-XH vs H (componente diamagnética retirada) estão representados nas figuras 4.4 a 4.6 para a amostra de maior concentração (5300ppm) e nas figuras 4.7 a 4.11 para a amostra de menor concentração de nanopartículas de ouro (160ppm). Para clarificar a diferença entre o sinal magnético proveniente das nanopartículas e do branco, estão representados também os resultados para tiras de parafilm (sem polímero e sem nanopartículas).

A

Maiores Concentração – 5300 ppm de nanopartículas de ouro

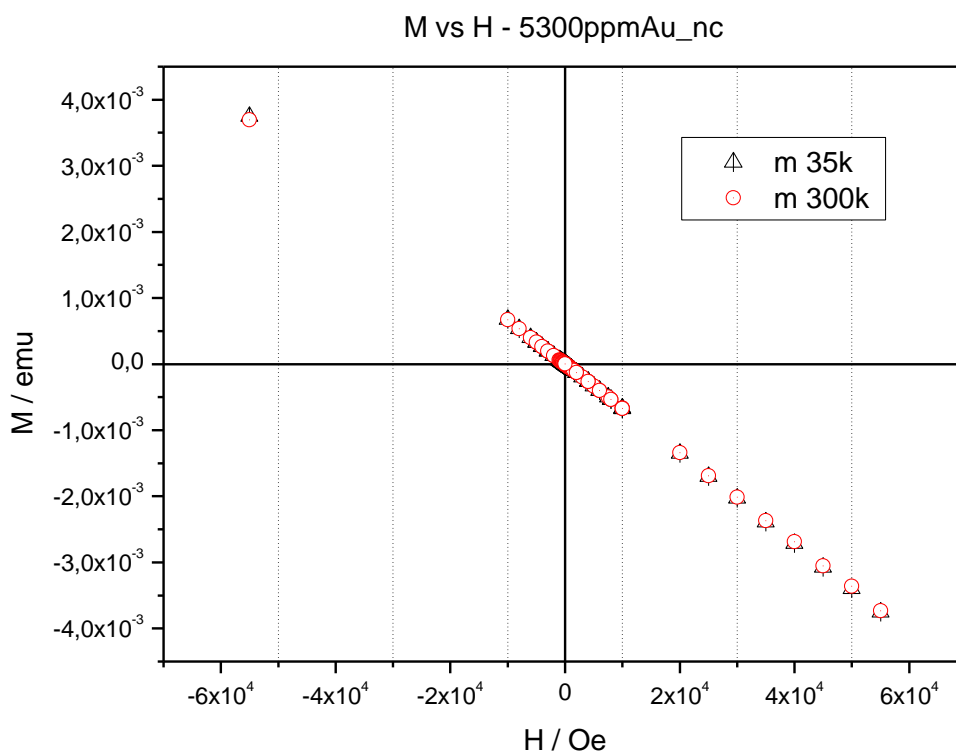


Figura 4.4 – Variação do campo aplicado com o momento magnético na amostra com maior concentração de nanopartículas de Au (5300ppm). Neste caso, a direcção do campo aplicado é perpendicular à direcção de cisalhamento.

Nas medidas experimentais, SQUID obtém-se directamente o momento magnético total da amostra. Das equações (2) e (12) obtém-se:

$$(57)$$

No caso da figura 4.4 o comportamento é linear com declive negativo resultante das componentes diamagnéticas cujo valor, de acordo com a equação (52), é . Para se poder comparar os momentos magnéticos das diferentes amostras é pois necessário ter em conta os diferentes volumes de cada amostra Sabendo que o volume de cada amostra é , em que é a espessura da amostra e assumindo que a espessura do filme espalhado é sempre a mesma em todas as amostras, foi feita a

normalização dos resultados pela medida da área de cada amostra, comparando-se os momentos magnéticos por unidade de área - m/A (emu/cm^2). Assumindo uma espessura de 0.01 cm obtem-se valores de $M=0.1m$ meu/cm^3 . Considerando uma espessura de 0.1 cm obtem-se valores de $M=m$ meu/cm^3 .

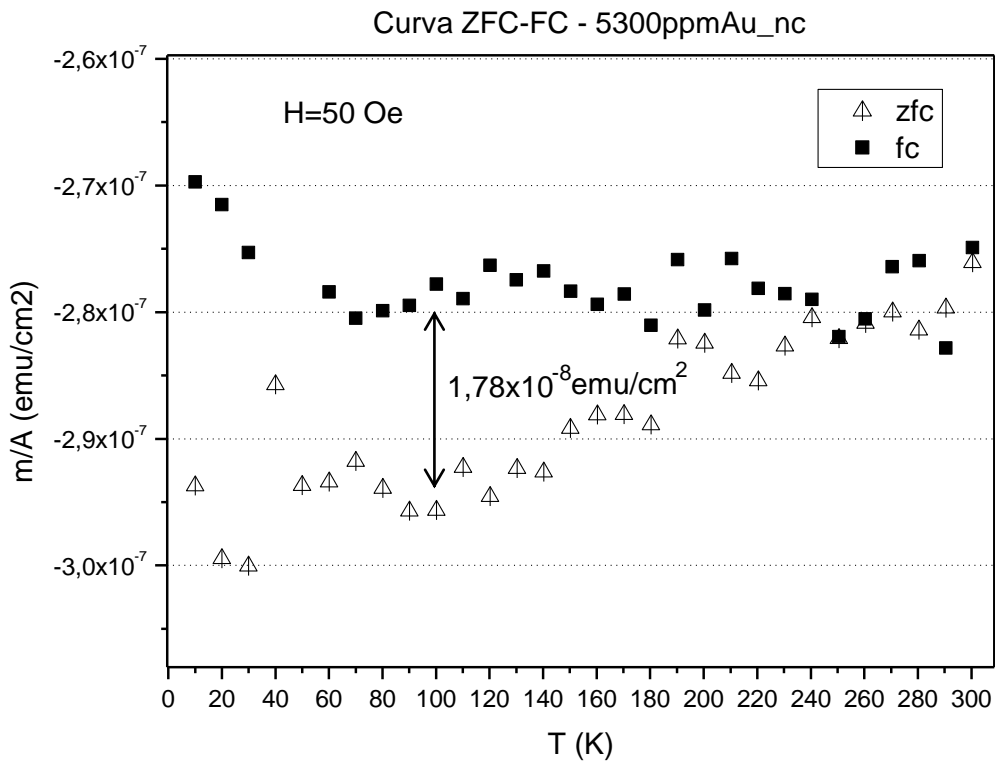


Figura 4.5 – Curvas ZFC-FC da mesma amostra num campo magnético aplicado de 50 Oe. Repare-se que os valores do momento magnético são sempre negativos, havendo no entanto uma ligeira separação entre as curvas zfc e fc. ($1,78 \times 10^{-8} \text{ emu}/\text{cm}^2$) que indica a existência de irreversibilidade.

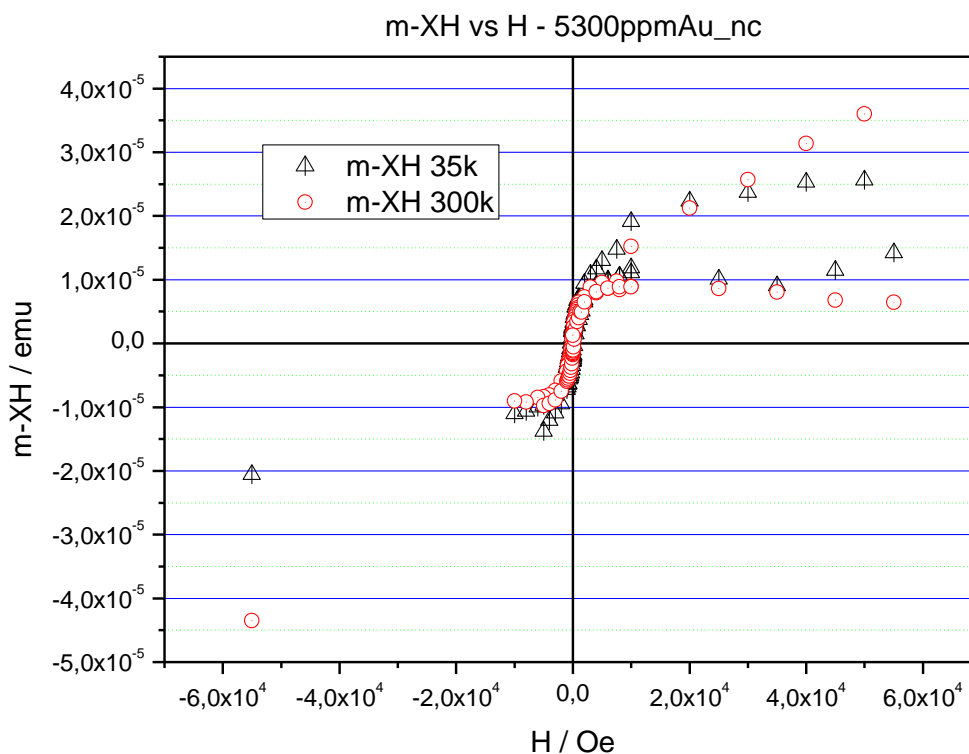


Figura 4.6 – Curva de histerese obtida da figura 4.4 com a componente diamagnética retirada. O valor obtido do momento magnético de saturação da amostra foi de $m_s=2 \times 10^{-5}$ emu em $T=35\text{K}$ e $m_s=1 \times 10^{-5}$ emu em $T=300\text{K}$. Considerando a área da amostra ($10,71\text{cm}^2$) obteve-se $m_s/A=1,87 \times 10^{-6}$ emu/ cm^2 em $T=35\text{K}$ e $m_s/A=9,34 \times 10^{-7}$ emu/ cm^2 em $T=300\text{K}$. Para se poder ter uma ideia do valor da magnetização de saturação – M_s , podemos considerar uma espessura da amostra de meio milímetro (5×10^{-2} cm), por exemplo. Se a amostra tiver meio milímetro de espessura obtém-se uma magnetização de saturação – $M_s=3,73 \times 10^{-5}$ emu/ cm^3 em $T=35\text{K}$ e $M_s=1,87 \times 10^{-5}$ emu/ cm^3 em $T=300\text{K}$.

Tal como foi referido anteriormente, a componente diamagnética, , foi retirada obtendo-se o declive por uma regressão linear aos pontos experimentais, acima de $B=2\text{T}$. O resultado dessa subtracção de dados da figura 4.4 apresenta-se na figura 4.6. Este gráfico () apresenta um comportamento que evidencia a existência de um momento magnético de saturação cujo valor foi associado à contribuição das nanopartículas.

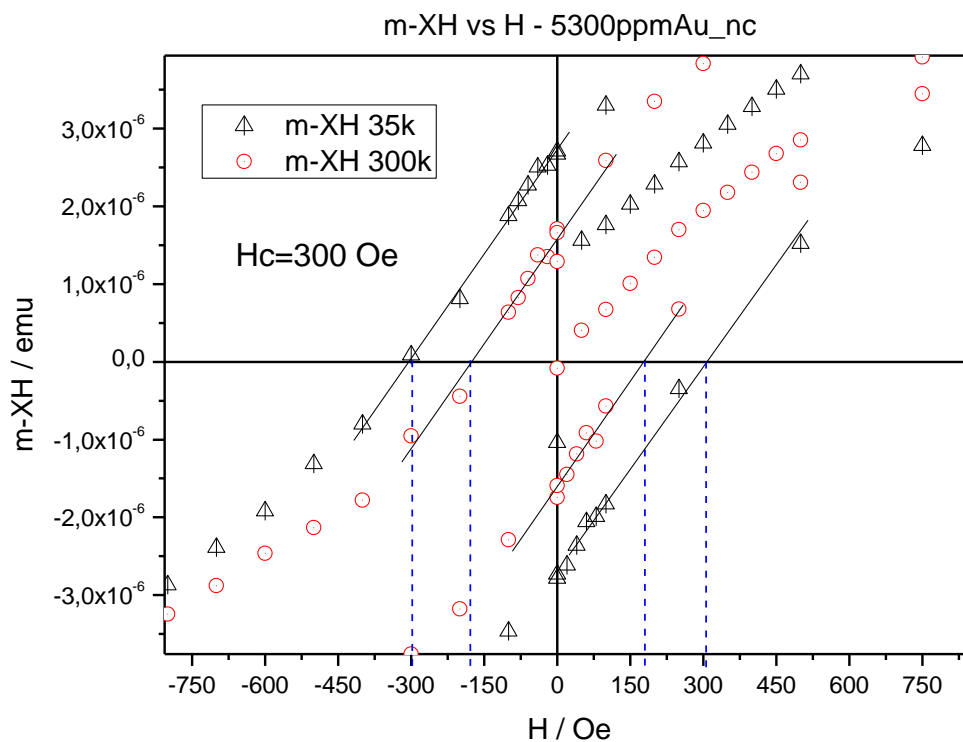


Figura 4.7 – Ampliação da curva de histerese da figura 4.6 para obter os valores de campo coercivo – H_c às duas temperaturas. Obteve-se $H_c=300$ Oe em $T=35$ K e $H_c=165$ Oe em $T=300$ K

O campo magnético coercivo, ou coercividade, H_c , campo magnético necessário para anular a magnetização do material, depois de este ter atingido a magnetização de saturação, pode ser obtido das mesmas curvas. No caso desta amostra, obtiveram-se valores de campo coercivo consideráveis – $H_c=300$ Oe em $T=35$ K e $H_c=165$ Oe em $T=300$ K.

Menor Concentração – 160 ppm de nanopartículas de ouro

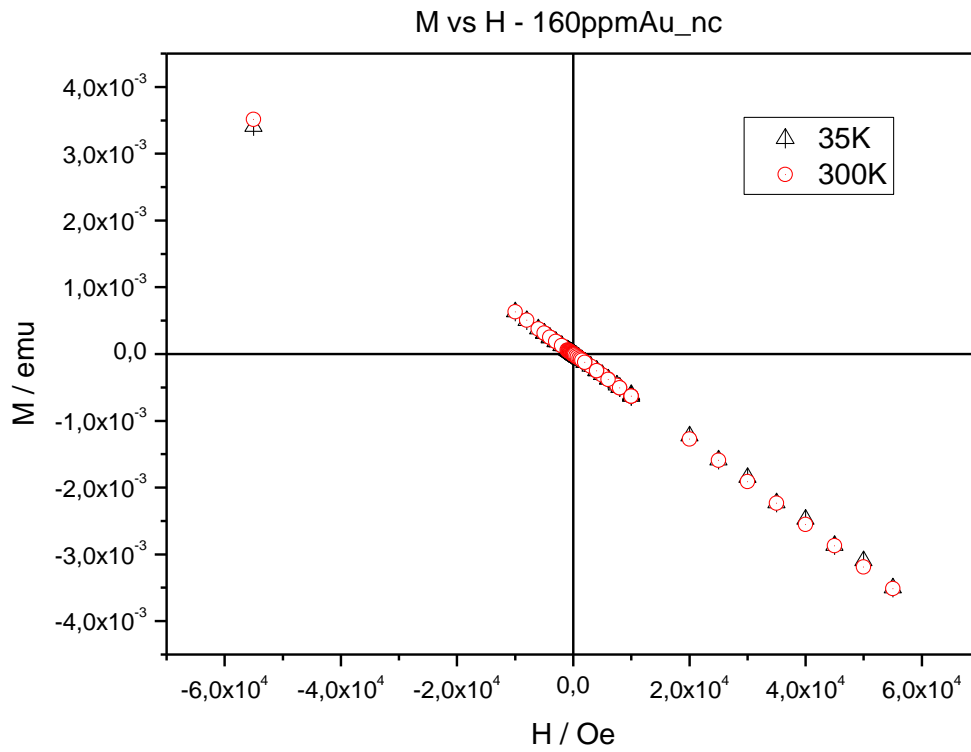


Figura 4.8 - Variação do momento magnético com o campo aplicado numa das amostras com menor concentração de nanopartículas de Au (160ppm) para um campo aplicado perpendicular à direcção de cisalhamento.

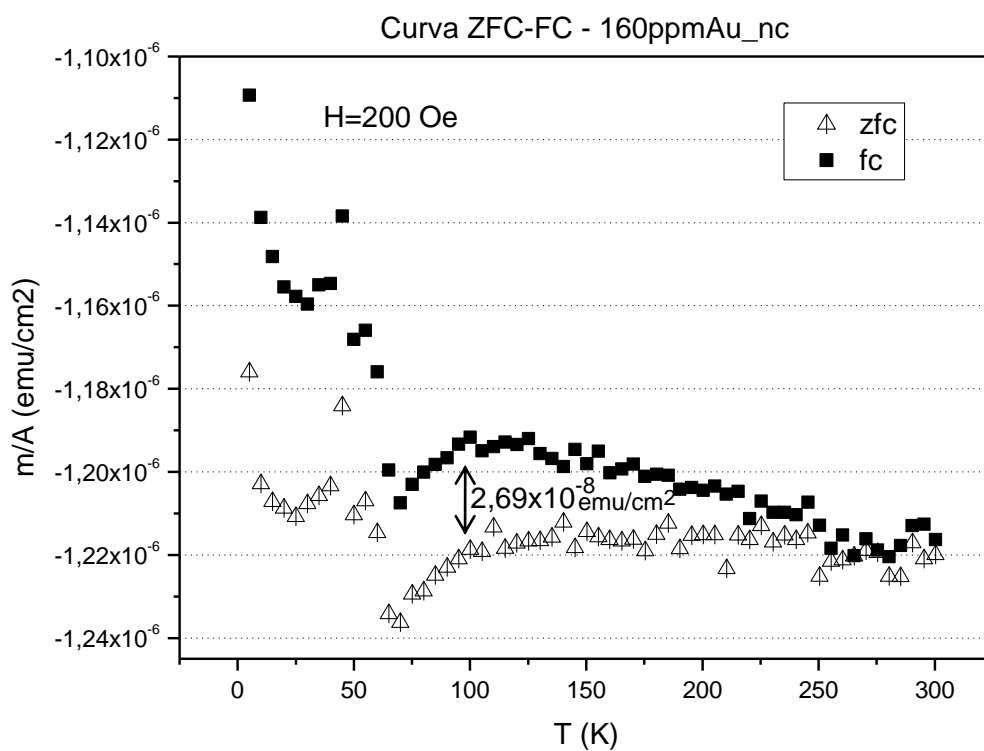


Figura 4.9 - Curvas ZFC-FC para uma amostra com 160ppm de nanopartículas de Au. Neste caso, as curvas foram obtidas para um campo aplicado de 200 Oe. Tal como na amostra de maior concentração, os valores de momento magnético são sempre negativos e verifica-se a existência de irreversibilidade pela separação entre as duas curvas.

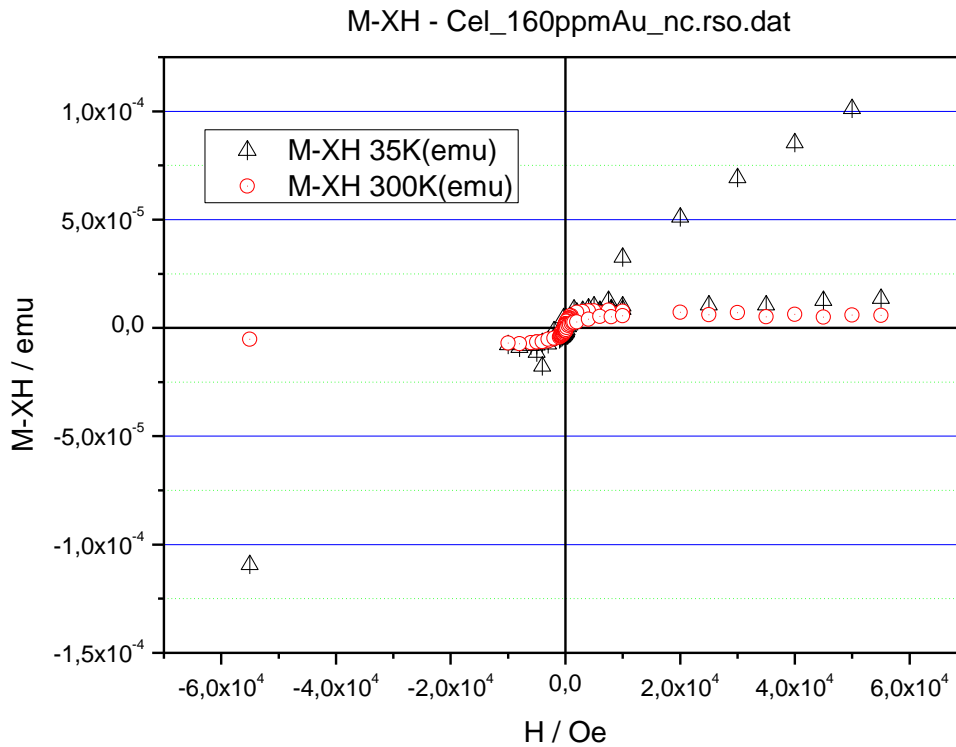


Figura 4.10 - Curva de histerese obtida da figura 4.9 depois de retirar a componente diamagnética.

Neste trabalho estudou-se o momento magnético de várias amostras preparadas com diferentes concentrações de nanopartículas de ouro: 28ppm, 160ppm, 334ppm, 668ppm, 1338ppm, 2673ppm e 5300ppm.

Sabendo que o polímero e o parafilm são diamagnéticos e se mantêm inalterados, esperava-se que o momento magnético de saturação das amostras aumentasse com a concentração de nanopartículas. No entanto, tal não aconteceu. Como se pode observar na tabela 4.1 que resume os resultados obtidos, os momentos magnéticos de saturação por unidade de área – m_s/A (emu/cm²) para as amostras de menor concentração estão dentro da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para as maiores concentrações. Repare-se que a amostra de 5300ppm tem 33 vezes mais nanopartículas de ouro do que a amostra de 160ppm.

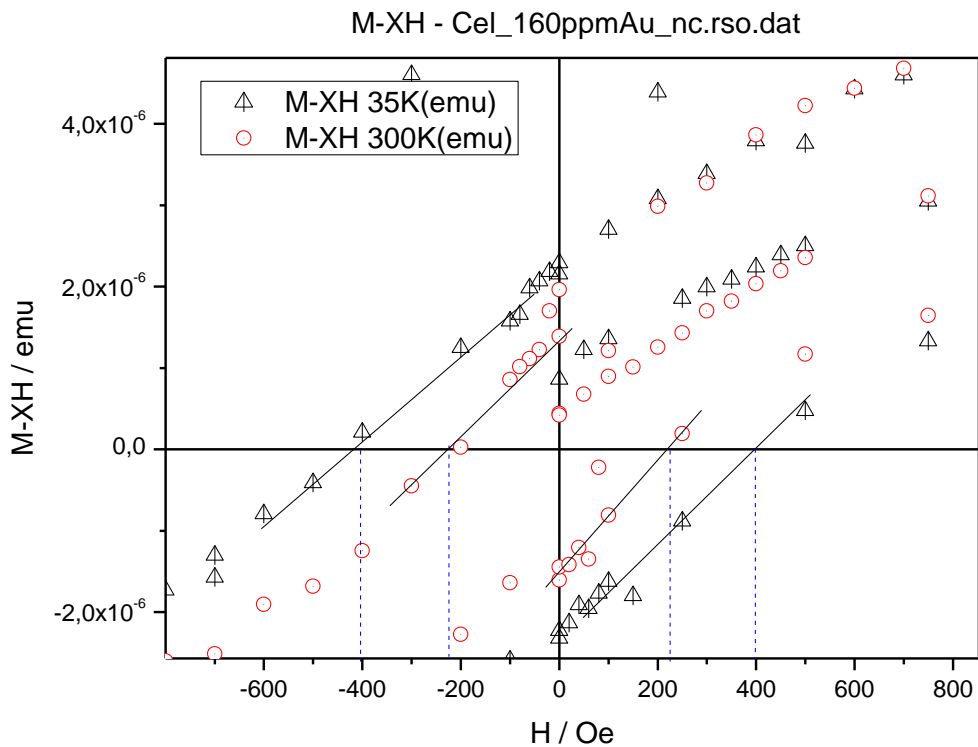


Figura 4.11 - Ampliação da curva de histerese da figura 4.10 para obter os valores de campo coercivo – $H_c=410$ Oe para $T=35$ K e $H_c=215$ Oe para $T=300$ K

Também os valores das coercividades não parecem depender da concentração das nanopartículas. Em todas as amostras os valores da coercividade a 35K são sempre superiores aos valores da coercividade a 300K, tal como seria expectável já que a energia térmica tende a desalinhar a direcção dos momentos magnéticos.

Branco

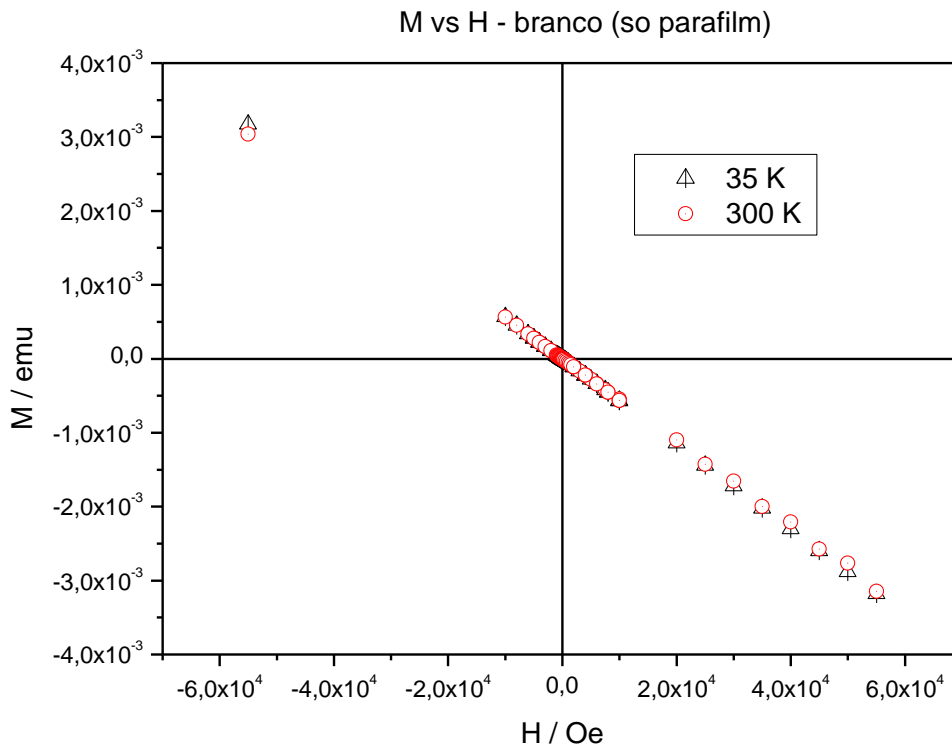


Figura 4.12 - Variação do campo aplicado com o momento magnético numa amostra de parafilm sem ouro e sem polímero – parafilm (o branco – todo o sistema envolvente sem nanopartículas). Obteve-se um comportamento diamagnético às duas temperaturas.

Para poder entender os resultados obtidos foi preparada uma amostra de celulose sem nanopartículas e realizada uma medida em parafilm limpo, amostra em que só foi colocado o parafilm. Obteve-se uma resposta diamagnética nos dois casos. Realizou-se sobre estes dados o mesmo tratamento utilizado nas amostras com ouro determinando a componente diamagnética assintótica e subtraindo-a (figura 4.13).

M-XH vs H

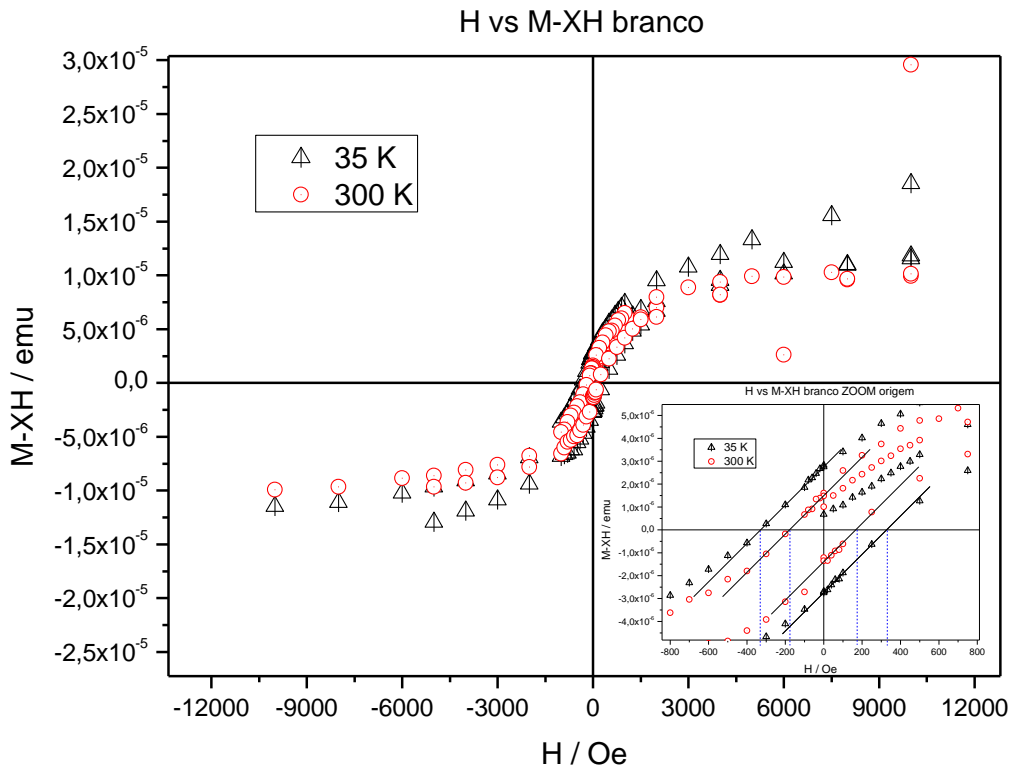


Figura 4.13 – Curva de histerese obtida para o parafilm depois de subtrair a componente diamagnética. No mesmo gráfico apresenta-se ampliada a zona da curva entre -800 Oe e 800 Oe para visualizar a ordem de grandeza do campo coercivo. Obteve-se $H_c=335$ Oe em $T=35$ K e $H_c=175$ Oe em $T=300$ K

Tal como nos casos anteriores aparece uma curva com um pequeno momento de saturação. Os valores de momento magnético de saturação por unidade de área nesta amostra situam-se na mesma gama de valores das amostras com nanopartículas. Conclui-se, assim, que o momento magnético determinado não pode ser associado às nanopartículas e que estas não apresentam uma resposta magnética importante, como seria de esperar caso fossem superparamagnéticas.

Os valores de coercividade obtidos no branco reforçam o facto da existência de momentos magnéticos ordenados serem provenientes de outra substância que não as nanopartículas.

Na tabela seguinte (Tabela 4.1) encontram-se os valores de momento de saturação e as coercividades medidas em todas as amostras nas duas direcções (perpendicular e paralela à direcção de cisalhamento).

Resumo dos resultados de todas as amostras

Tabela 4.1

Tabela Resumo							
Amostra	Área das Amostras (cm ²)	Coercividade - Hc (Oe)		Momento Magnético de Saturação (emu)		Momento Magnético de Saturação por unidade de área (emu/cm ²)	
		T = 35 K	T = 300 K	T = 35 K	T = 300 K	T = 35 K	T = 300 K
5300ppm_C	8.67	250	130	6.00E-06	2.70E-06	6.92E-07	3.11E-07
5300ppm_NC	10.71	300	165	2.00E-05	1.00E-05	1.87E-06	9.34E-07
2673ppm_C		300	160				
2673ppm_NC	4.96	280	160	2.78E-05	6.90E-06	5.60E-06	1.39E-06
1338ppm_C	11.466	300	180	1.12E-05	8.82E-06	9.77E-07	7.69E-07
1338ppm_NC	11.07	260	150	1.10E-05	6.74E-06	9.94E-07	6.09E-07
668ppm_C	9.62	300	150	1.67E-05	8.82E-06	1.74E-06	9.17E-07
668ppm_NC	7.15	370	200	1.17E-05	5.50E-06	1.64E-06	7.69E-07
334ppm_C	13.18	250		1.87E-05	1.47E-05	1.42E-06	1.12E-06
334ppm_NC							
160ppm_C	11.52	250		2.30E-05		2.00E-06	
160ppm_NC	9.84	410	215	1.58E-05	7.20E-06	1.61E-06	7.32E-07
28ppm_C	9.68	270		1.56E-05	1.05E-05	1.61E-06	1.08E-06
28ppm_NC							
SemAu_C							
SemAu_NC							
Parafilm Branco		335	175	1.95E-05	8.74E-06	1.95E-06	8.74E-07

Momento Magnético de saturação por unidade de área de todas as amostras

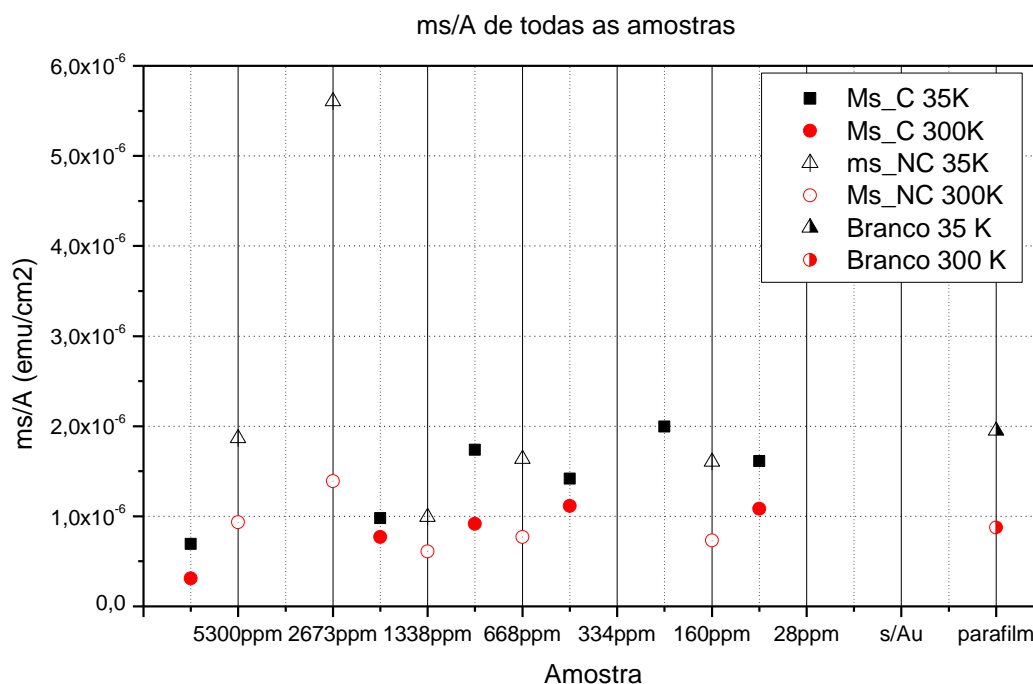


Figura 4.14 – Momentos magnéticos de saturação por unidade de área para todas as amostras. O momento magnético por unidade de área do parafilm está dentro dos valores das restantes amostras.

Campo Coercivo (H_c) das diferentes concentrações. (H_c vs Amostra)

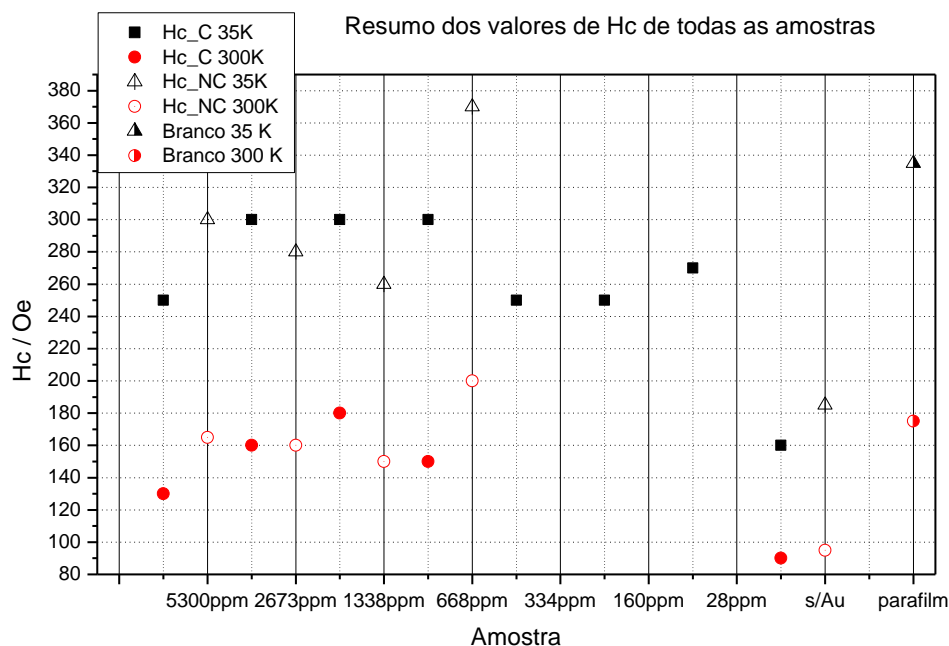


Figura 4.15 – Valores obtidos para o campo coercivo de todas as amostras. Os valores de campo coercivo à temperatura de 35 K são sempre superiores aos obtidos a 300K.

4.3 Discussão e Conclusões

Existem diversos estudos publicados que concluem que o ouro, abaixo de uma certa dimensão [Pin01], comporta-se como um material ordenado magneticamente.

Um artigo teórico prevê que as nanopartículas de ouro exibem um comportamento ferromagnético até uma dimensão de 3nm. Acima desta, passa a exibir apenas o comportamento diamagnético característico do ouro [Pin01].

É importante referir que as nanopartículas foram funcionalizadas de maneira a permanecerem ligadas na rede polimérica e portanto é preciso ter em conta essa funcionalização ao comparar com outras medidas das nanopartículas com outros tipos de funcionalização. Uma vez que o valor do momento magnético no artigo [Pin01] foi obtido por cada átomo de Au, foi feita uma estimativa da quantidade de nanopartículas de ouro existentes na amostra para melhor comparação. Para uma melhor estimativa, usou-se o valor de momento magnético obtido a $T=35$ K na amostra com maior concentração de nanopartículas de Au. Assim, sabendo que 5300 ppm de

nanopartículas de Au representa 5300 nanopartículas por cada milhão de moléculas da amostra (água + celulose) e considerando uma área de 10 cm² com 0.01 cm de espessura em cada amostra, foi obtido o valor de momento de saturação por nanopartícula:

Ou se for considerada uma espessura 10 vezes maior (0.1 cm).

No artigo publicado [Pin01] verifica-se um valor de momento de saturação (por cada átomo de Au) máximo para nanopartículas com 3 nm de diâmetro de 0,44 . Trata-se de um valor 1000 vezes superior ao obtido do momento de saturação por nanopartícula da amostra 5300ppm. E mesmo considerando uma espessura 10 vezes maior seria 100 vezes superior. Assim, o momento magnético por átomo de Au na amostra 5300 ppm será ainda menor, concluindo-se desta forma que com este tipo de funcionalização, as nanopartículas de Au não exibem comportamento ferromagnético. No caso do artigo publicado em referência [Pin01], as nanopartículas têm uma funcionalização diferente uma vez que são cobertas por um composto orgânico – o tiol que tem uma estrutura molecular semelhante aos alcoois mas são caracterizados por conter um grupo SH em vez do grupo OH. Os tiois ligam-se covalentemente aos átomos de Au.

Talvez esta diferença de comportamentos se deva ao tipo de funcionalização até porque o artigo indica que o momento ferromagnético é proveniente da superfície, que está funcionalizada.

No caso deste trabalho, as nanopartículas de ouro têm uma dimensão média de 2.85 nm e seria espectável a detecção de uma resposta associada às nanopartículas. No entanto, os resultados experimentais, resumidos nas figuras 4.14 e 4.15, ilustram bem que o campo coercivo e a magnetização de saturação por unidade de área obtidos têm a mesma ordem de grandeza em todas as amostras não apresentando dependência de concentração das nanopartículas de ouro. Para obter estes resultados e porque o parafilm e a celulose são diamagnéticos foi calculada a susceptibilidade assintótica e retirada esta componente diamagnética nas curvas M vs H.

Assim a principal conclusão deste trabalho é que é possível ter nanopartículas de ouro de diâmetro inferior a 3nm que não apresentam

comportamento superparamagnético. Uma das principais razões pode estar na matriz amorfa da celulose onde se encontram diluídas, já que na própria solução ainda têm esse comportamento.

Fica por esclarecer a proveniência desse sinal magnético medido no branco, mas pode-se concluir que claramente não vem das nanopartículas de ouro devendo resultar da presença de impurezas magnéticas no parafilm.

5

Nanopartículas de NiO em Vidro Poroso

Esta parte do trabalho apresenta o estudo das propriedades magnéticas de distribuições de nanopartículas de Óxido de Níquel (NiO) correspondentes a partículas de tamanhos diferentes dispersas em vidro de sílica mesoporoso.

5.1 Preparação das amostras

As amostras de Oxido de Níquel (NiO) foram preparadas no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP no Brasil. O NiO foi extraído a partir de uma solução de etilhexanoato de níquel – $\text{Ni}[\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$ ($\text{Ni}(\text{hex})_2$). Os nanocompositos foram preparados através do método impregnação / decomposição (IDC – impregnation / decomposition cycles) por impregnação do PVG (Porous Vycor Glass – Vidro Poroso da Vycor) por imersão numa solução aquosa de $\text{Ni}(\text{hex})_2$ 0.8 mol L^{-1} durante 8 h, seguido de decomposição por um tratamento térmico a 873 K durante 8 h sob fluxo de ar sintético [Pin02]. Foram obtidos nanocompositos com diferentes distribuições de tamanhos de acordo com o número de ciclos de impregnação/decomposição aplicados. Neste trabalho foram estudadas 3 amostras sujeitas a 3, 5 e 7 ciclos de impregnação/decomposição (IDC). Com o aumento do número de IDC é espectável o aumento de tamanho das partículas de NiO. Todas as amostras, após os IDC, foram sujeitas a tratamentos térmicos adicionais completando um total de 56 h a 873 K para cada uma delas.

Na apresentação que se segue as amostras serão designadas por 3IDC, 5IDC e 7IDC, correspondendo respectivamente a amostras produzidas por 3, 5 e 7 ciclos de impregnação/decomposição.

5.2 Caracterização Estrutural das amostras

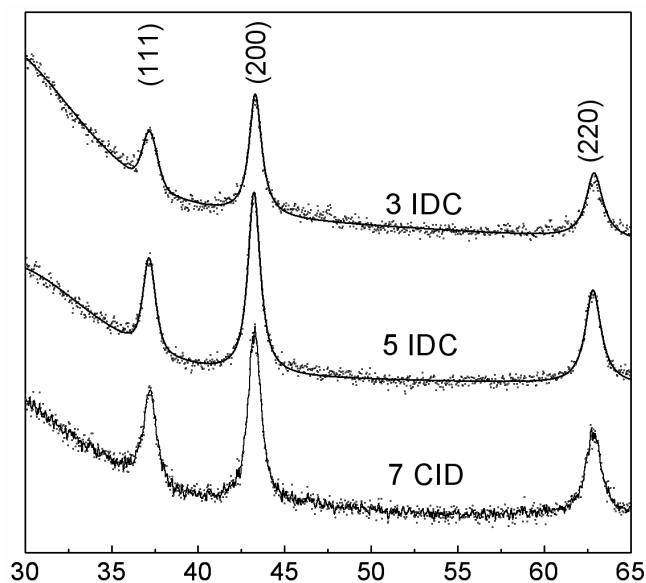


Figura 5.1 – Padrões obtidos a partir da difracção de raios X do NiO em PVG para 3, 5 e 7 ciclos de impregnação.

Todas as amostras foram caracterizadas por difracção de raios X confirmando-se que contêm nanopartículas de NiO com uma estrutura cúbica de faces centradas, a que correspondem os picos de difracção em $2\theta = 43.4^\circ$, $2\theta = 37.3^\circ$ e $2\theta = 63^\circ$ (Figura 5.1). Abaixo de $2\theta = 40^\circ$, o difractograma de raios X é dominado por um sinal de fundo contínuo proveniente da matriz PVG amorfa. Como foi já referido, o aumento do número de ciclos de impregnação/decomposição, implica um aumento linear da massa das nanopartículas de NiO e conseqüentemente do seu volume. A variação da dimensão das nanopartículas em função do número de IDC foi avaliada utilizando a equação de Scherrer (equação 51) para estimar a dimensão das nanopartículas. Tendo em consideração a existência do sinal de fundo proveniente da matriz PVG amorfa para $2\theta < 40^\circ$, a estimativa obtida a partir da equação de Scherrer foi de 7.3nm para a amostra 3IDC; 10.2nm para a amostra 5IDC e 11.4nm para a mostra 7IDC. Obteve-se um aumento da dimensão das nanopartículas com o número de IDC, como já era esperado.

A distribuição de tamanhos nas amostras foi também estudada a partir de imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM – Transmission

Electron Microscopy). A análise destas imagens (figura 5.2) foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP no Brasil e permite identificar nanopartículas de NiO de forma aproximadamente esférica com uma distribuição de tamanhos dependente do número de IDCs. Na figura 5.3 apresenta-se o histograma das distribuições de tamanhos em função do número de nanopartículas para as 3 amostras que correspondem a valores médios para a distribuição de diâmetros de 5.0nm, 7.7nm e 11.2nm respectivamente para as amostras 3IDC, 5IDC e 7IDC. Estes valores indicam que existe um aumento linear do diâmetro médio com o número de IDC. Já no difractograma de raios X verificou-se um aumento da dimensão das nanopartículas com o número de IDC tendo sido neste caso 7.3nm, 10.2nm e 11.4nm para 3IDC, 5IDC e 7IDC, respectivamente. Tendo em conta que os valores de dimensão obtidos a partir de TEM são valores médios obtidos da observação directa da distribuição e os obtidos da difracção de raios X são resultantes duma estimativa, o acordo entre os valores obtidos em ambos os casos é muito bom.

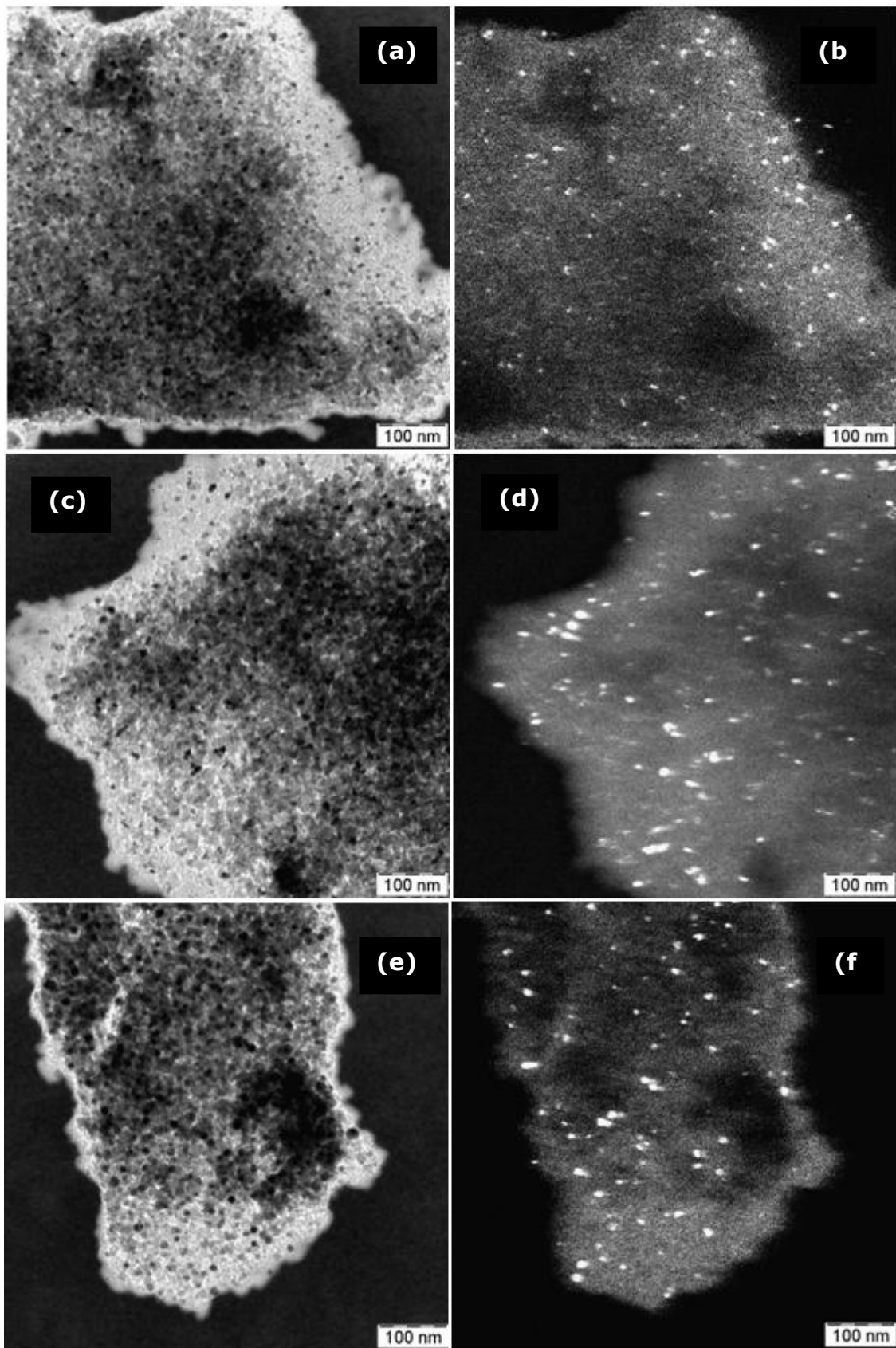


Figura 5.2 – Imagens TEM obtidas das amostras de vidro poroso com os nanocristais de NiO. (a) e (b) – 3 ciclos de impregnação; (c) e (d) – 5 ciclos de impregnação; (e) e (f) – 7 ciclos de impregnação.

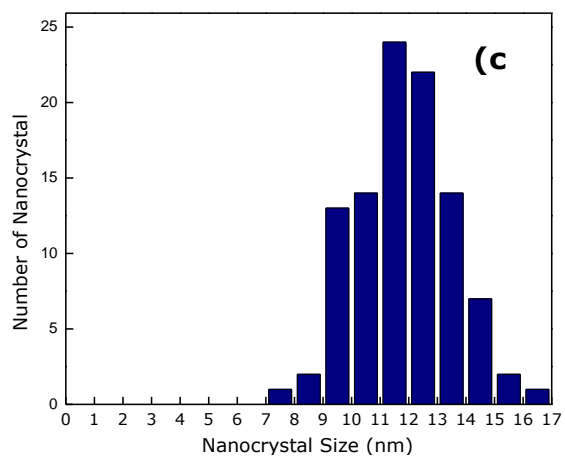
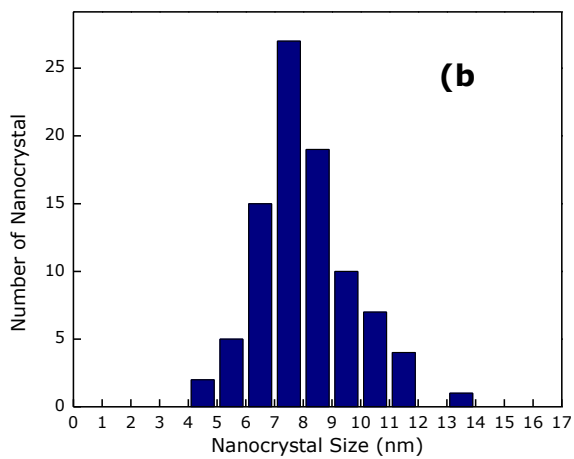
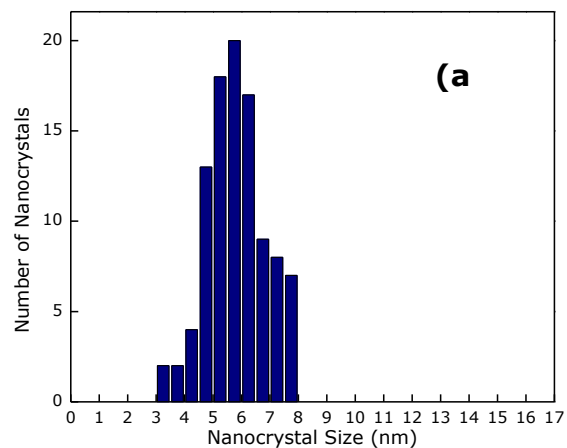


Figura 5.3 – Histogramas da distribuição de dimensão das nanopartículas para cada amostra. A dimensão aumenta com o número de ciclos de impregnação/decomposição. (a) – 3 IDC; (b) – 5 IDC; (c) – 7 IDC.

5.3 Estudo da Magnetização

Para todas as amostras foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura.

Na figura seguinte (Figura 5.4) apresentam-se os resultados obtidos para a variação do momento magnético das amostras com a temperatura, curvas ZFC/FC, para as 3 amostras num campo de medida de 50 Oe. Dado que não é possível quantificar o número de nanopartículas em cada amostra, optou-se por normalizar o momento magnético de todas as amostras pelo seu valor a $T=4K$ na curva ZFC. Os gráficos apresentados encontram-se já normalizados desta forma.

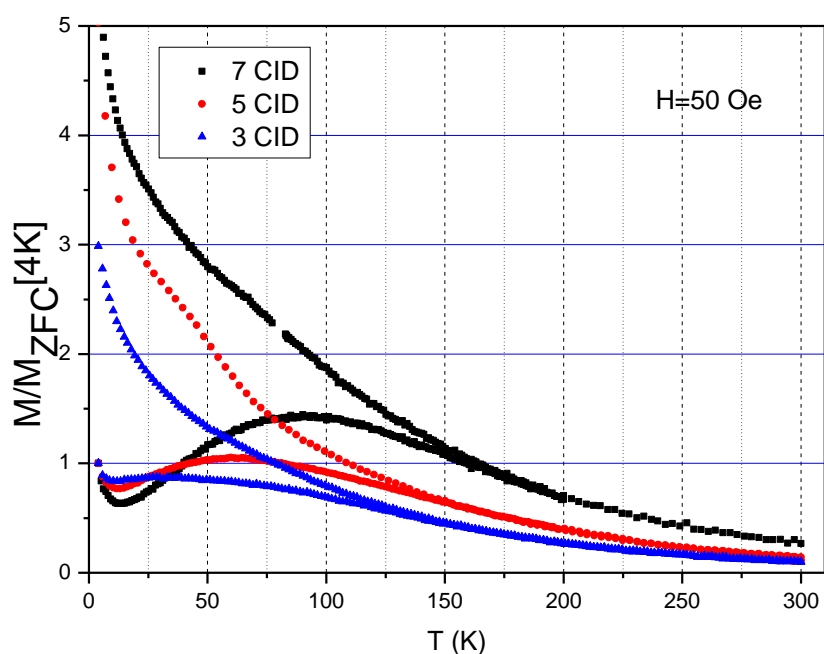


Figura 5.4 – Magnetização em função da temperatura (Curvas ZFC/FC) para as 3 amostras: 3IDC, 5IDC e 7IDC.

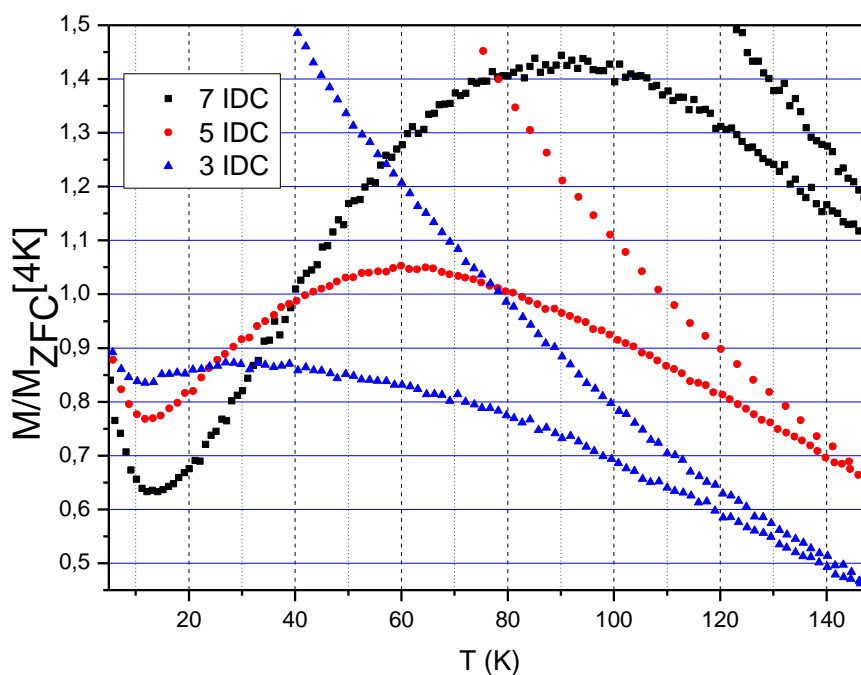


Figura 5.5 – Zona ampliada do gráfico da figura anterior para melhor visualização das curvas ZFC para $T < 140$ K. Note-se os máximos atingidos a diferentes temperaturas para as 3 amostras e o aumento da magnetização para $T < 13$ K. É possível observar também a separação entre as duas curvas ZFC e FC nesta gama de temperaturas.

Em todas as curvas ZFC podemos observar um pico largo a temperaturas acima dos 25K. Verifica-se também que o máximo deste pico ocorre a temperaturas mais elevadas nas amostras correspondentes ao maior número de IDCs. Este máximo é identificado com a temperatura de bloqueio média associada ao comportamento superparamagnético das nanopartículas. Como em cada amostra temos uma distribuição de tamanhos e não um único valor para o diâmetro das nanopartículas a separação entre as curvas FC e ZFC começa acima de T_B e aumenta progressivamente com o decréscimo da temperatura. Definindo a temperatura a que se separam as duas curvas como temperatura de irreversibilidade obtêm-se os valores de 140K nas amostras 3IDC e 5IDC, e cerca de 160K na amostra com nanopartículas de maior dimensão (7IDC). A proximidade dos valores obtidos nas amostras 3IDC e 5 IDC indica que as partículas de maior diâmetro nas duas amostras têm dimensões semelhantes. Isto acontece porque o volume crítico aumenta com a temperatura como se pode constatar nas equações 44 e 45.

Abaixo de 13K o comportamento das curvas indica a presença de uma componente paramagnética possivelmente associada a moléculas não agregadas ou impurezas nativas do vidro.

Para confirmar o comportamento superparamagnético estudou-se a dependência da magnetização com o campo magnético.

No estado superparamagnético a magnetização reduzida segue a função de Langevin,

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (58)$$

Assim, a partir dos resultados obtidos para m vs H devem obter-se gráficos m vs H/T , nos quais as isotérmicas ficam praticamente sobrepostas acima da temperatura de bloqueio. Estas curvas foram construídas para as 3 distribuições de tamanhos.

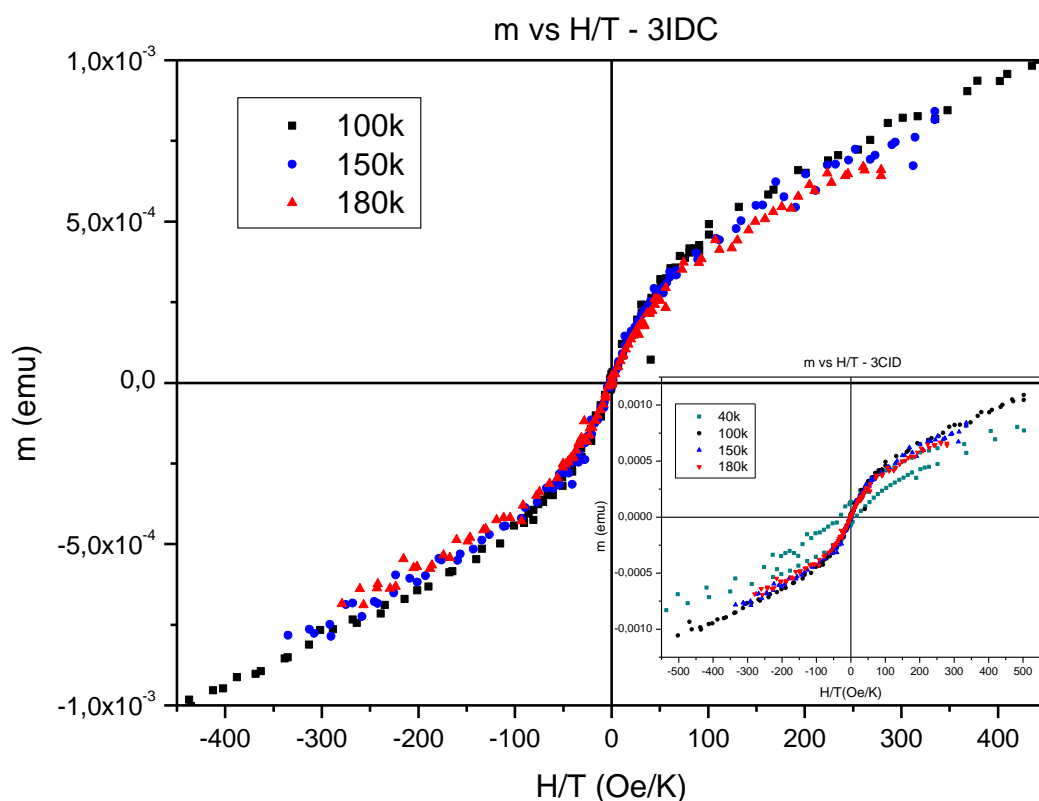


Figura 5.6 – Momento magnético em função de H/T para a amostra 3IDC. Acima de $T=100K$ as curvas podem considerar-se sobrepostas. A curva obtida a $T=40K$ apresenta coercividade indicando existência de partículas no estado bloqueado (figura inserida no gráfico).

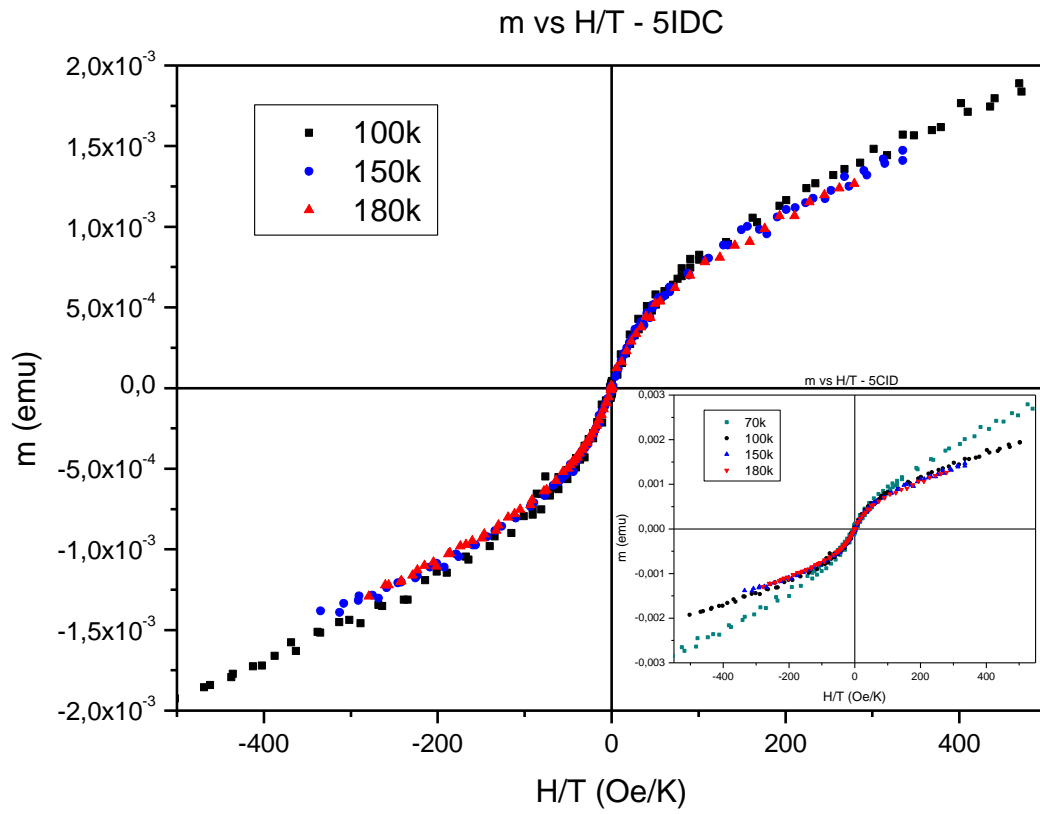


Figura 5.7 – Momento magnético em função de H/T para a amostra 5IDC. Acima de $T=100\text{K}$ as curvas podem considerar-se sobrepostas. A curva obtida a $T=70\text{K}$ apresenta coercividade indicando existência de partículas no estado bloqueado (figura inserida no gráfico).

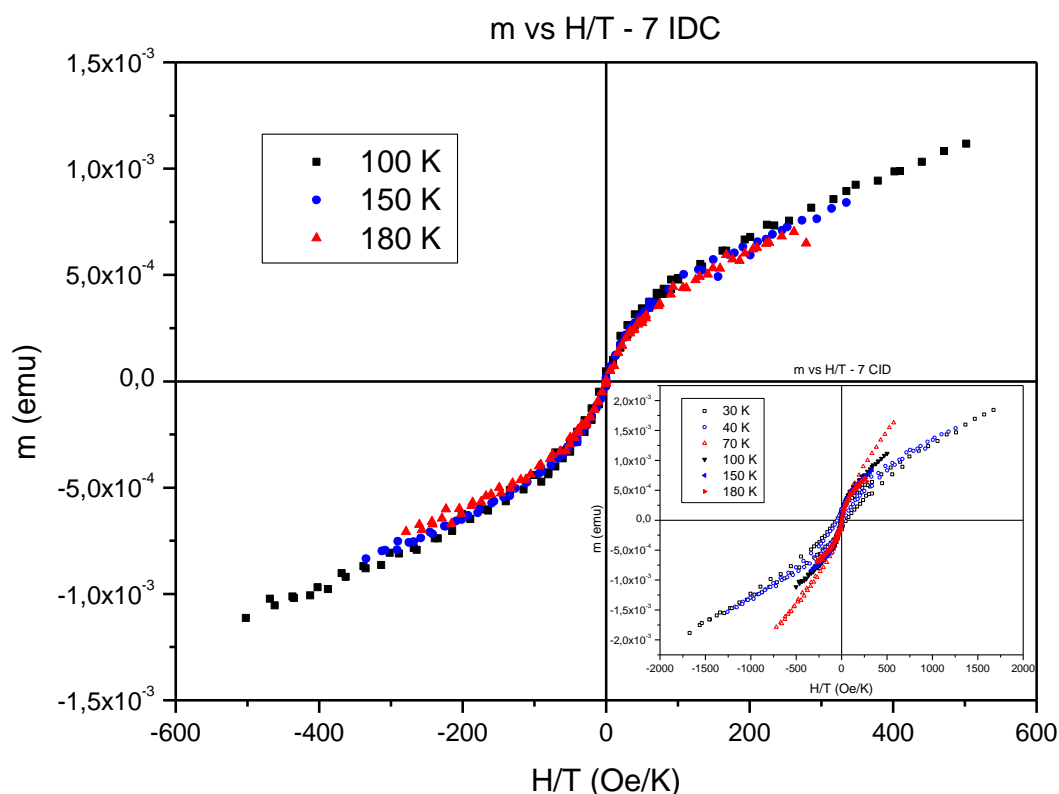


Figura 5.8 – Momento magnético em função de H/T para a amostra 7IDC. Acima de $T=100\text{K}$ as curvas podem considerar-se sobrepostas. As curvas obtidas a $T=30\text{K}$, $T=40\text{K}$ e $T=70\text{K}$ apresentam coercividade indicando em todas elas a existência de partículas no estado bloqueado (figura inserida no gráfico).

A sobreposição das curvas experimentais medidas acima de T_B quando representadas em função de H/T confirma o comportamento superparamagnético das 3 amostras.

Para estudar o regime bloqueado dos sistemas de nanopartículas realizaram-se curvas de histerese a temperaturas inferiores à temperatura de bloqueio.

A presença de uma componente paramagnética traduz-se nestas curvas de histerese, por uma susceptibilidade linear a campos elevados.

Esta componente foi determinada ajustando uma susceptibilidade linear aos 4 valores correspondentes aos campos mais elevados que foi depois subtraída às curvas de histerese. Apresentam-se estas curvas subtraídas a 2K e 3K, respectivamente nas figuras 5.9 e 5.10.

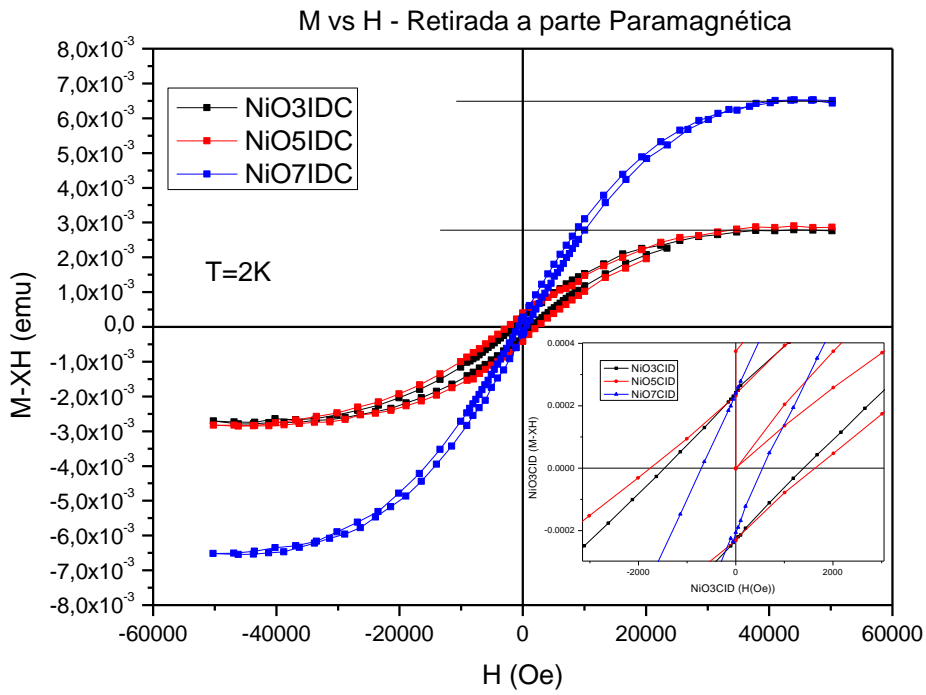


Figura 5.9 – Curvas de histerese a 2K para as 3 amostras depois de retirada a componente paramagnética.

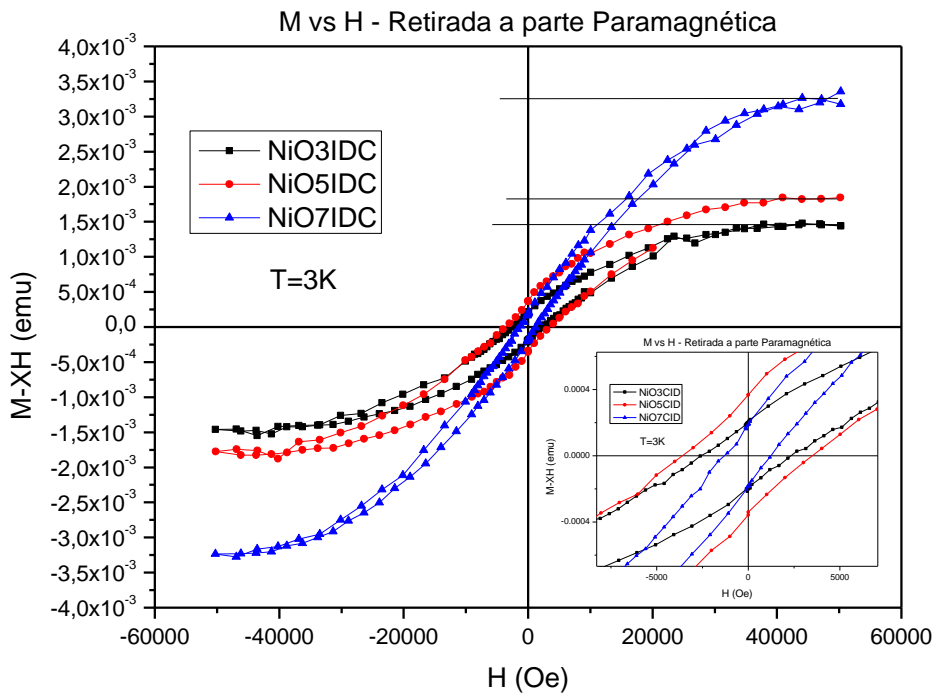


Figura 5.10 – Curvas de histerese a 3K para as 3 amostras depois de retirada a componente paramagnética.

Os valores medidos para o campo coercivo, obtidos das curvas representadas apresentam-se na tabela 5.1.

Tabela 5.1

Amostra	Campo Coercivo (Oe)	
	T=2K	T=3K
3IDC	1500	2500
5IDC	2500	3500
7IDC	700	1250

Como temperaturas mais elevadas correspondem ao desbloqueamento de partículas com maiores volumes, este resultado parece apontar para uma diminuição de coercividade com o tamanho das partículas existentes numa mesma distribuição embora exista um aumento do campo coercivo quando se passa da distribuição 3IDC para 5IDC.

A análise das fotografias de TEM parece indicar que as partículas nas amostras 3IDC e 5IDC têm uma forma mais alongada enquanto parecem mais simétricas na amostra 7IDC o que pode explicar que nas amostras 3IDC e 5IDC a evolução da coercividade é dominada por anisotropia de forma.

A diferença entre os valores aparentes de saturação resulta de nestas temperaturas ser importante a contribuição paramagnética de iões de impurezas nativas do vidro ou iões isolados, o que pode artificialmente corresponder a uma saturação excessiva na curva a 3K, ou simplesmente traduz uma quantidade elevada de nanopartículas com temperatura de bloqueio entre 2K e 3K.

Para estudar a dependência da coercividade com a temperatura foi construída uma curva de $H_c(T)$ para temperaturas entre 2K e 180K para as 3 amostras. Verificou-se um máximo do valor de coercividade para as 3

amostras a 10K (Figura 5.11), que é explicado pela coexistência de interações magnéticas diferentes na superfície.

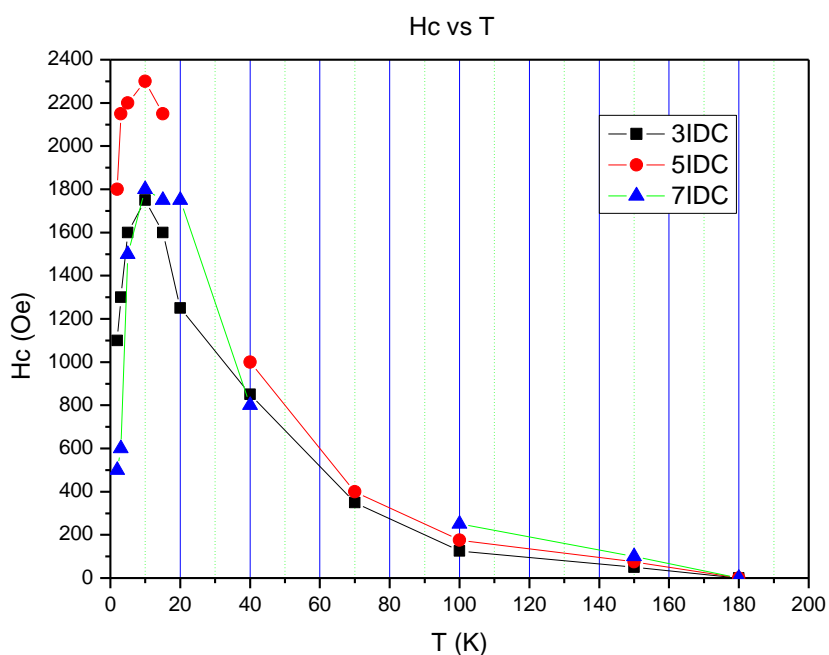


Figura 5.11 – Variação do campo coercivo com a temperatura para as 3 amostras. Os valores dos campos coercivos foram obtidos a partir das curvas de histerese $M(H)$ de 2K até 180K.

5.4 Conclusões

Os resultados confirmam a existência de um momento magnético nas nanopartículas de NiO dispersas em vidro poroso responsável pelo comportamento superparamagnético detectado. As partículas não são monodispersas e nos histogramas obtidos para as dimensões a partir de fotografias de TEM é possível verificar que existe uma quantidade considerável de nanopartículas com 7/8nm de diâmetro na amostra 3IDC e que na amostra 5IDC são as partículas com essas dimensões que existem em maior número. Já no caso da amostra 7IDC, o máximo de nanopartículas é de 11/13nm e quase não existem nanopartículas com dimensões entre 7 e 9 nm. Estes resultados explicam porque é que a estimativa da dimensão das nanopartículas com a equação de Sherrer dá valores muito próximos para as amostras 3IDC e 5IDC.

No estudo da magnetização em função da temperatura, as curvas zfc atingem máximos distintos para as diferentes amostras, correspondendo a temperaturas de bloqueio médias de 27K, 60K e 90K, respectivamente para 3IDC, 5IDC e 7IDC. O aumento da temperatura de bloqueio média com o número de IDCs traduz o aumento da dimensão média das partículas. O máximo das curvas zfc é bastante alargado reflectindo uma distribuição larga de tamanhos em cada amostra (TEM). As nanopartículas de maior dimensão passam para o estado bloqueado à temperatura definida pelo início da irreversibilidade na curva $M(T)$. À medida que diminui a temperatura, as nanopartículas vão ficando bloqueadas progressivamente até às de menor dimensão. As distribuições de nanopartículas explicam assim porque é que o início de irreversibilidade das curvas zfcfc é praticamente a mesma em 3IDC e 5IDC.

As curvas $M(H)$ seguem a função de Langevin acima de 100K e nos gráficos em função de (H/T) sobrepõem-se, enquanto abaixo de 100K ficam claramente desviadas e apresentam coercividade, confirmando o comportamento superparamagnético das amostras.

A partir das curvas de histerese obtiveram-se os valores de campo coercivo que se verificou decrescerem a partir dos 10K até à temperatura máxima. Este comportamento é o esperado uma vez que à medida que aumenta a temperatura existem nanopartículas de maior dimensão com os momentos desbloqueados e, para as partículas maiores, a coercividade diminui com a temperatura. No entanto, entre 2K e 10K verifica-se um aumento da coercividade com a temperatura que é atribuído à coexistência de interacções com diferentes anisotropias.

6

Conclusões Finais

Este trabalho centrou-se na caracterização magnética de materiais não magnéticos macroscopicamente mas supostamente magnéticos à nanoescala. Foram caracterizadas nanopartículas de ouro – Au que é diamagnético à escala macroscópica e nanopartículas de óxido de níquel – NiO – antiferromagnético à escala macroscópica.

No caso das nanopartículas de ouro procurou-se identificar um eventual comportamento magnético devido a trabalhos publicados [Pin02] que indicam a existência de momento ferromagnético proveniente da superfície das nanopartículas. Mas no caso do artigo usado para comparação as nanopartículas têm um tipo de funcionalização diferente das utilizadas neste trabalho, explicando de certa forma a diferença de comportamento verificada neste trabalho, ou seja, a inexistência de ordenamento magnético à mesma dimensão – 3 nm.

Já no caso das nanopartículas de NiO verificou-se um comportamento superparamagnético. Este comportamento pode-se explicar devido ao acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos adjacentes surgindo descompensações à superfície que se tornam importantes à escala nanométrica. Verificou-se uma certa distribuição de tamanhos das nanopartículas havendo no entanto um claro aumento da dimensão média das nanopartículas com a repetição de ciclos de impregnação. Foram utilizadas 3 amostras com 3, 5 e 7 ciclos de impregnação verificando-se um aumento da temperatura de bloqueio média com o número de ciclos de impregnação. Tratando-se de partículas superparamagnéticas verificou-se, como já era esperado, uma diminuição da coercividade com o aumento da temperatura uma vez que o número de nanopartículas bloqueadas vai diminuindo até as de maior dimensão desbloquearem anulando o campo coercivo. No entanto esta situação já esperada verificou-se só a partir dos 10 K. Entre $T=2$ K até $T=10$ K verificou-se um aumento da coercividade com a temperatura que é atribuído à coexistência de diferentes interações com diferentes anisotropias, provavelmente provenientes da superfície das nanopartículas onde existem as descontinuidades e mais defeitos cristalinos.

7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

JVP08 – Tese Doutorado de Joana Vaz Pinto, "*Modificação De Propriedades Eléctricas e Magnéticas De Óxidos Metálicos por Implantação Iónica*", (2008)

JCD02 – Tese Doutorado de Juliano Casagrande Denardin, "*Propriedades de magneto-transporte gigante em sistemas granulares*", (2002)

CUL78 – B.D. Cullity, "*Elements of x-ray diffraction*", (1978), Addison-Wesley Publishing Company, inc.

CUL72 – B.D. Cullity, "*Introduction to Magnetic Materials*",(1972), Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts.

Jil98 – D. Jiles, "*Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*", Sec. Ed. (1998), Chapman & Hall.

Pin01 – Fredrick Michael, Carlos Gonzalez, Vladimiro Mujica, Manuel Marquez, Mark A. Ratner Phys. Rev. B 76, 224409 (2007), "Size dependence of ferromagnetism in gold nanoparticles: Mean field results"

Pin02 – Danielle Cangussu, Wallace Castro Nunes, Heberton Luis da Silva Corrêa, Waldemar Augusto de Almeida Macedo, Marcelo Knobel, Oswaldo Luiz Alves, Antônio Gomes Souza Filho e Italo Odone Mazali, J. Appl. Phys. 105, 013901 (2009), " γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in porous Vycor glass: A magnetically diluted integrated system"

Woh82 – E.P. Wohlfarth, "*Ferromagnetic Materials*", Vol III, editado por E.P. Wohlfarth, (1982), North-Holland.

Apêndice A - Algumas noções básicas sobre magnetismo

Macroscopicamente define-se a magnetização – M , de um material como o momento Magnético – m , por unidade de volume – V , do material. Este momento resulta da soma de todos os momentos magnéticos atômicos ou moleculares:

—

Em geral, na presença de um campo magnético – H , os momentos magnéticos existentes no material alteram a sua orientação relativamente à direcção do campo aplicado e esta resposta caracteriza o comportamento magnético dos materiais.

Define-se susceptibilidade magnética como o coeficiente que relaciona a magnetização com o campo magnético aplicado. A susceptibilidade magnética é um tensor, uma vez que a resposta do material ao campo magnético pode ocorrer em direcções diferentes da direcção do campo magnético aplicado (—). O comportamento magnético pode em primeira aproximação ser caracterizado pelos valores próprios, , da susceptibilidade magnética. Para os materiais em que a resposta com o campo é linear a susceptibilidade é usualmente definida através de:

Para a generalidade dos materiais o módulo de χ toma valores entre 10^{-5} e 10^{-1} no SI, dizendo-se que o material é diamagnético se $\chi < 0$ e paramagnético se $\chi > 0$. Alguns materiais apresentam fases com comportamento magnético característico e susceptibilidades que podem atingir valores até 10^6 . Estas fases correspondem a ordenamentos colectivos dos momentos magnéticos do material sendo um dos mais conhecidos o ordenamento ferromagnético.

Fluxo Magnético – Φ

Sempre que existe um campo magnético presente num espaço livre, existe um fluxo magnético Φ . A sua taxa de variação pode ser medida, uma vez que, por exemplo, num circuito condutor fechado, é gerada uma força electromotriz na presença de um fluxo.

O fluxo gerado por um campo magnético depende das propriedades do meio e varia de meio para meio.

Existem duas contribuições para a indução magnética de um meio; uma vem, obviamente, do campo aplicado – H e outra da magnetização – M desse meio.

Em muitos meios, B é uma função linear de H . Por exemplo, no espaço livre:

Em que μ_0 é a permeabilidade no vácuo (espaço livre). No entanto, noutros meios, particularmente meios ferromagnéticos e ferrimagnéticos, a indução magnética – B já não é linear com o campo aplicado – H . E portanto, define-se uma permeabilidade magnética μ que já não é necessariamente uma constante. Logo,

Apêndice B – Teoria de Langevin do Diamagnetismo – Dedução.

A variação do fluxo magnético através de uma espira descrita como um electrão à volta do núcleo origina uma força electromotriz nessa corrente circular. Isso leva a um campo eléctrico 'E' dado por: $E = -\frac{1}{L} \frac{d\Phi}{dt}$, em que 'L' é o comprimento da orbita ($2\pi r$) e 'V_e' é a voltagem induzida. O sinal negativo deve-se à lei de lenz, cumprindo com o princípio da conservação de energia.

— —

— —

A aceleração do electrão é:

— —

Em que F é a força exercida no electrão devido ao campo B e m_e é a massa do electrão.

Assim temos que:

— —

— —

— —

— —

Resolvendo a equação diferencial para um campo aplicado de $H=0$ até $H=H$ temos:

—

—

E a variação do momento magnético do electrão é,

—

—

Este resultado só se aplica para o caso em que o campo magnético é perpendicular ao plano da orbita do electrão. Se H tiver uma direcção paralela ao plano da orbita do electrão, No caso geral, ou seja, em todas as outras direcções, temos a projecção 'R' da orbita de raio 'r', no plano normal ao campo H .

Em que corresponde ao campo H no plano da orbita (paralelo) e corresponde ao campo H perpendicular ao plano da orbita. E fazendo uma média de variação do momento para todas as orientações

— —

Agora 'A' é a área de um hemisfério e
valor médio de :

. Considerando o

—

O momento magnético fica,
