

Universidade estadual de Campinas – UNICAMP

Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW

Gleyggestone Lopes de Macêdo

**Síntese e caracterização magnética
de nanopartículas do tipo dímero de
 $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Física “Gleb Wataghin da UNICAMP
para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Kleber Roberto Pirota

Este exemplar corresponde à versão final da tese
defendida pelo aluno, e orientada pelo Prof. Dr.



Kleber Roberto Pirota

Campinas, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

M151s Macedo, Gleyguestone Lopes de, 1983-
 Síntese e caracterização magnética de nanopartículas do
 tipo dímero de Ag-Fe₃₀₄ / Gleyguestone Lopes de Macedo. --
 Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Kleber Roberto Pirota.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Magnetita.
3. Superparamagnetismo. I. Pirota, Kleber Roberto, 1973-
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb
Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles dimer of the type Ag-Fe₃₀₄

Palavras-chave em inglês:

Magnetic nanoparticles

Magnetite

Superparamagnetism

Área de Concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Kleber Roberto Pirota [Orientador]

Andris Figueroa Bakuzis

Abner de Siervo

Data da Defesa: 31-07-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
GLEYGUESTONE LOPES DE MACEDO – R.A. 098211 APRESENTADA E
APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 31 / 07 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota - Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis – IF/UFG

Prof. Dr. Aener de Siervo – DFA/IFGW/UNICAMP

*Dedico esta dissertação aos meus pais, Francisco Raimundo de Macêdo e Maria de
Fatima Lopes de Macêdo, e a toda minha família.*

Agradecimentos

Ao professor Kleber Roberto Pirota pela sua orientação, paciência e ajuda durante todo o mestrado.

Ao professor Abner Siervo pela sua colaboração ao realizar as medidas de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) presente neste trabalho.

A todos os colegas do LMBT especialmente Luiz Arzuza, Fanny Beron e Diego Muraca por discussões sobre este trabalho e momentos de descontração.

A meus amigos Lucas Samuel, Michel Chaves, Thiaguim, Adriano, Olimpio de Sá, Moreira e Emanuel Veras pela amizade, compreensão e ajuda em momentos difíceis que foi fundamental para conclusão deste trabalho.

Ao meu falecido pai e querida mãe por sempre acreditarem em mim e apoiarem meus estudos.

Finalmente, a CAPES pelo financiamento.

Resumo

Neste trabalho, seguindo uma nova rota de síntese, foram produzidas três amostras de nanopartículas do tipo dímero de prata com magnetita ($\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$), onde a única diferença entre elas é no valor da concentração de partículas de prata utilizadas na síntese. As amostras de tipo dímero possuem concentrações de prata iguais a 0,003 g/mL, 0,007 g/mL e 0,01 g/mL e foram chamadas, respectivamente, de AgFeO_1, AgFeO_2 e AgFeO_3. Sobre estes sistemas realizaram-se medidas da magnetização do tipo *Zero Field cooling/Field cooling* (ZFC-FC) onde se observou nos três sistemas um aumento brusco da temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) da magnetita quando unida a prata. Também se observou que somente na amostra com menor concentração de prata sofre um grande aumento em sua temperatura de bloqueio (T_B), aproximadamente 130K, que pode ser devido a fatores como aumento do tamanho da partícula de magnetita contida no dímero, aglomerações e interações entre partículas. Porém, através de medidas de dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) observou-se que com a união da prata a magnetita provoca nesta um aumento de seu momento orbital sendo mais intenso para a amostra com menor concentração de prata (AgFeO_1). Tal resultado pode explicar o aumento em T_{irr} e T_B , já que o momento orbital é diretamente proporcional à anisotropia magnética.

Por fim, gostaria de salientar que, em conjunto com meu orientador (Prof. Kleber Roberto Pirota) foi decidido optar por uma estrutura na qual inicio com descrição das bases teóricas de interesse, logo comento rapidamente sobre as técnicas experimentais utilizadas e, finalmente, anexo os trabalhos publicados. Porém, como alguns resultados obtidos neste trabalho ainda não foram publicados, decidi resumir-los no final da tese (capítulo 4).

Abstract

In this work, following a new synthesis route, three samples were produced nanoparticle type silver dimer with magnetite ($\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$), where the only difference between them is the value of the concentration of silver particles used in the synthesis. Samples of dimer type silver concentrations have equal 0,003 g/mL, 0,007 g/mL e 0,01 g/mL and were named, respectively AgFeO_1, and AgFeO_2 AgFeO_3. On these systems were expressed as the magnetization of the type *Zero Field cooling/Field cooling* (ZFC-FC) where it was observed in all three systems a sudden increase in temperature of irreversibility (T_{IRR}) of magnetite attached to silver. It was also observed that the sample with only low silver concentration undergoes a sharp increase in its temperature block (T_{B}), to approximately 130K, which may be due to factors such as increasing the particle size of magnetite contained in the dimer interactions and agglomerations. However, through measures of magnetic circular dichroism X-ray (XMCD) observed that with the union of silver magnetite causes this increased their orbital momentum being more intense for the sample with lower concentration of silver (AgFeO_1). This result may explain the increase in T_{B} and T_{IRR} , since the orbital momentum is directly proportional to the magnetic anisotropy.

Finally, let me emphasize that, together with my advisor (Prof. Kleber Roberto Pirota) it was decided to opt for a structure in which beginning with a description of the theoretical bases of interest, just comment quickly on the experimental techniques used and eventually annex published works. However, as some results of this work have not yet been published, I decided to summarize them at the end of the thesis (Chapter 4).

Sumário

Capítulo 1	11
Introdução	11
1.1 Nanopartículas	12
1.1.1 Nanopartículas Heteroestruturadas	16
1.2 Ferritas magnéticas.....	18
Capítulo 2 Propriedades Magnéticas da matéria.....	21
2.1 Ferromagnetismo	23
2.2 Modelo de Stoner-Wohlfarth	30
2.2.1 Tempo característico de relaxação.....	32
2.3 Equação de Langenvin.....	34
2.4 Medidas da magnetização em função da temperatura (Zero Field Cooling e Field Cooling ou ZFC-FC)	39
Capítulo 3 Sínteses das nanopartículas estudadas	43
3.1 Síntese de nanopartícula de Prata (Ag)	43
3.2 Síntese de nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4)	46
3.3 Síntese de nanopartículas do tipo dímero ($\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$)	48
Capítulo 4.....	51
Técnicas de Caracterização	51
4.1 Caracterização Estrutural.....	51
4.1.1 Difração de Raios X (XRD)	51
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	55
4.2 Caracterização Magnética.....	55
4.2.1 Magnetização em função da Temperatura ($M \times T$)	55
4.2.2 Magnetização versos Campo magnético externo ($M \times H$)	57
4.2.3 Dicroísmo Circular Magnético de raios X (XMCD).....	61
Capítulo 5 Conclusões	69
Anexos: Artigos Publicados.....	73

Lista de Figuras

FIGURA 1: CLASSIFICAÇÃO DE NANOMATERIAIS PELA FORMA GEOMÉTRICA.	12
FIGURA 2: DUAS MANEIRAS DIFERENTES NA UTILIZAÇÃO DE NANO PARTÍCULAS PARA O TRATAMENTO DE DOENÇAS NA MEDICINA.	14
FIGURA 3: ILUSTRAÇÃO DA UNIÃO DE DUAS PARTÍCULAS DE ELEMENTOS DIFERENTES, A E B, FORMANDO UMA NANOPARTÍCULA DO TIPO DÍMERO.	17
FIGURA 4: ILUSTRAÇÃO DA UNIÃO DE DUAS PARTÍCULAS DE ELEMENTOS DIFERENTES, A E B, FORMANDO UMA NANOPARTÍCULA DO TIPO CORE-SHELL.	18
FIGURA 5: (A) ESTRUTURA CRISTALINA DE FERRITE CUBICA SENDO O OXIGÊNIO (○), ÍON METÁLICO NO SITIO TETRAÉDRICO (●) E ÍON METÁLICO NO SITIO OCTAÉDRICO (◐), (B) SITIO A DA ESTRUTURA ESPINEL E (C) SITIO B DA ESTRUTURA ESPINEL. FIGURA EXTRAÍDA DA [REF.37].	19
FIGURA 6: ILUSTRAÇÃO DOS GRÁFICOS DA DEPENDÊNCIA DO INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE (χ^{-1}), DA MAGNETIZAÇÃO (M) COM A TEMPERATURA PARA DIFERENTES FASES MAGNÉTICAS (A) PARAMAGNETISMO, (B) FERROMAGNETISMO E (C) ANTIFERROMAGNETISMO. FIGURA EXTRAÍDA DA [REF.38].	23
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DE UM MATERIAL MAGNÉTICO (A) DIVIDIDO EM DOMÍNIOS MAGNÉTICOS E (B) PAREDE DE DOMÍNIO.	24
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DAS PAREDES DE DOMÍNIO DE (A) 180° E (B) 90°.	24
FIGURA 9: ROTAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO ATRAVÉS DE PAREDES DE DOMÍNIOS TIPO (A) BLOCH E (B) NÉEL.	25
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DA CURVA DE HISTERESE E SEUS PARÂMETROS M_S , M_R E H_C	29
FIGURA 11: (A) DEFINIÇÃO DA DIREÇÃO DO μ DE UMA PARTÍCULA MONODOMÍNIO EM RELAÇÃO AO EIXO DE FÁCIL MAGNETIZAÇÃO E AO H E (B) DEPENDÊNCIA DA BARREIRA DE ENERGIA COM O ÂNGULO NA AUSÊNCIA DE H (LINHA SOLIDA) E $H \neq 0$ (LINHA TRACEJADA). FIGURA EXTRAÍDA DA [REF.43].	31
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO DOS VETORES MOMENTOS MAGNÉTICOS EM UMA ESFERA UNITÁRIA.	35
FIGURA 13: (A) CURVA DE LANGEVIN E (B) CICLO DE HISTERESE DE UM SISTEMA SUPERPARAMAGNÉTICO.	38
FIGURA 14: CURVA TÍPICA DE UM SISTEMA DE PARTICULAS SUPERPARAMAGNETICAS COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS.	40
FIGURA 15: APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.	43
FIGURA 16: ILUSTRAÇÃO DA FABRICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM UM BALÃO DE TRÊS ENTRADAS SENDO (A) TERMÔMETRO, (B) CONDENSADOR, (C) MANGUEIRA COM FLUXO DE ARGÔNIO E (D) AGITADOR MAGNÉTICO IMERSO NA SOLUÇÃO.	45
FIGURA 17: REPRESENTAÇÃO, AO FINAL DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO, DAS NANO PARTÍCULAS DE PRATA. ONDE OS CÍRCULOS CONTENDO (AG) CORRESPONDE A PARTÍCULA DE PRATA RODEADA POR MOLÉCULAS SURFACTANTES (SENDO OS CÍRCULOS MENORES GRUPOS FUNCIONAIS POLARES, ISTO É, HIDROFÍLICOS E AS LINHAS ONDULADAS SÃO CADEIAS HIDROCARBÔNICA APOLAR, ISTO É, HIDROFÓBICAS).	46
FIGURA 18: REPRESENTAÇÃO, AO FINAL DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO, DAS NANO PARTICULAS DE MAGNETITA. ONDE OS CÍRCULOS VERMELHOS CONTENDO (Fe ₃ O ₄) CORRESPONDEM À PARTÍCULA DE MAGNETITA RODEADA POR MOLÉCULAS SURFACTANTES (SENDO OS	

<i>CÍRCULOS MENORES GRUPOS FUNCIONAIS POLARES, ISTO É, HIDROFÍLICOS E AS LINHAS ONDULADAS SÃO CADEIAS HIDROCARBÔNICA APOLAR, ISTO É, HIDROFÓBICAS).</i>	48
<i>FIGURA 19: REPRESENTAÇÃO, AO FINAL DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO, DAS NANOPARTÍCULAS DÍMERO DE PRATA COM MAGNETITA (AG-Fe_3O_4). ONDE OS CÍRCULOS CINZA E VERMELHOS CORRESPONDEM RESPECTIVAMENTE À NANOPARTÍCULA DE PRATA E MAGNETITA RODEADAS POR MOLÉCULAS SURFACTANTES (SENDO OS CÍRCULOS MENORES GRUPOS FUNCIONAIS POLARES, ISTO É, HIDROFÍLICOS E AS LINHAS ONDULADAS SÃO CADEIAS HIDROCARBÔNICA APOLAR, ISTO É, HIDROFÓBICAS).</i>	49
FIGURA 20: REPRESENTAÇÃO DA OBSERVAÇÃO DOS PLANOS CRISTALINOS ATRAVÉS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD).	52
FIGURA 21: EFEITO DE TAMANHO NO PICO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (A) PARTÍCULA COM TAMANHO MACROSCÓPICO E (B) PARTÍCULA MUITO PEQUENAS.	53
FIGURA 22: MEDIDA DE ZFC-FC DE TODAS AS AMOSTRAS FABRICADAS.	56
FIGURA 23: MEDIDAS DE M X H DE TODAS AS NANOPARTÍCULAS PRODUZIDAS.	58
FIGURA 24: GRÁFICO DE M(H) DE TODAS AS AMOSTRAS FABRICADAS COM FIT DA FUNÇÃO DE LANGEVIN	59
FIGURA 25: GRÁFICO DE $H_c(T)$ ONDE (A) DADOS EXPERIMENTAIS DOS DÍMEROS FABRICADOS E (B) FIT DA CURVA CONSIDERANDO INTERAÇÕES, RETIRADO DA [REF.55].	60
FIGURA 26: REPRESENTAÇÃO DA EXPLICAÇÃO DO PRINCÍPIO DO XMCD ATRAVÉS DO MODELO DE DOIS PASSOS.	62
FIGURA 27: MEDIDA DA XAS (POLARIZADO A DIREITA (μ_+) E ESQUERDA (μ_-)) E DE XMCD SOBRE A AMOSTRA AGFEO_1.	65
FIGURA 28: MEDIDA DA XAS (POLARIZADO A DIREITA (μ_+) E ESQUERDA (μ_-)) E DE XMCD SOBRE A AMOSTRA AGFEO_2.	65
FIGURA 29: MEDIDA DA XAS (POLARIZADO A DIREITA (μ_+) E ESQUERDA (μ_-)) E DE XMCD SOBRE A AMOSTRA AGFEO_3.	66
FIGURA 30: COMPARAÇÃO ENTRE OS SINAL DE XANES DAS NPS DE ÓXIDO DE FERRO COM OS PADRÕES DE Fe , $\gamma-Fe_2O_3$ E Fe_3O_4	67

Capítulo 1

Introdução

Nanomateriais magnéticos, isto é, materiais com pelo menos uma dimensão entre 1 a 100 nm, vêm sendo extensivamente estudados, pois apresentam propriedades físicas únicas. Tais propriedades têm origem principalmente em dois efeitos: (i) tamanho finito reduzido e (ii) efeito de contribuição da superfície, já que, à medida que se diminui o tamanho do material aumenta-se a fração de átomos na superfície aumentando sua importância. Tais propriedades levam os nanomateriais magnéticos a serem um grande atrativo para as mais variadas aplicações tecnológicas: microsensores magnéticos, nanofármacos, nanobiotecnologia, catálise, pigmentos para pinturas de cerâmicas, entre outras.[ref.1,2]

Dentre as novas propriedades dos compostos nanométricos é possível citar o efeito de magnetoresistência [Ref.3], efeito Hall gigante [Ref.4], efeito magnetocalórico aumento na remanência magnética e coercividade, além do tunelamento quântico da magnetização e comportamento superparamagnético de nanopartículas magnéticas [Ref.5 e 6].

As nanoestruturas magnéticas comumente estudadas hoje em dia podem ser apresentadas em varias formas geométricas diferentes, como se pode ver ilustrado na Figura 1: esféricas ou esferóides (dimensão quase zero (0D), pois tem todas suas dimensões na escala do nanômetro), nanobastão e nanofio (unidimensionais (1D), ou seja, possuem uma dimensão que ultrapassa a ordem de magnitude das outras duas, que estão na ordem da nanoescala, objetos bidimensionais (2D) (estruturas planas tipo nanodiscos, filmes finos magnéticos, etc.

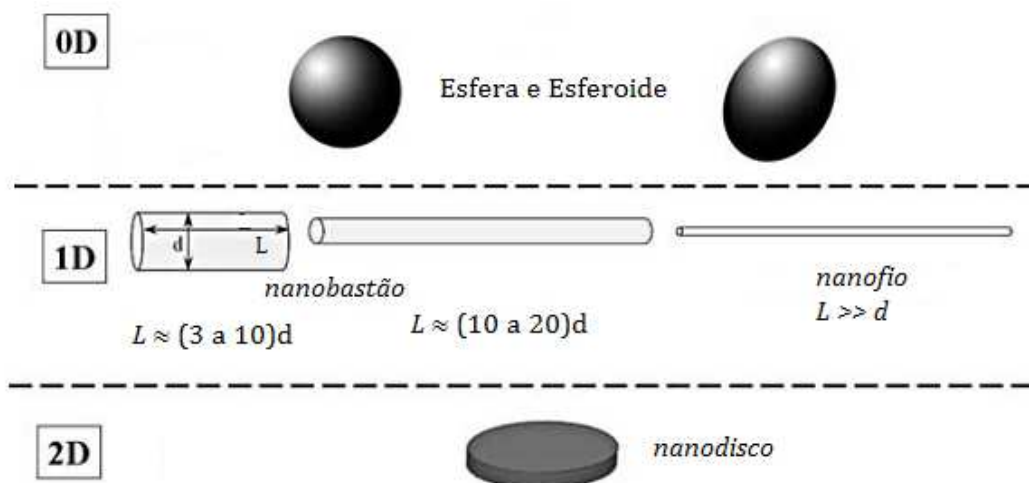


Figura 1: classificação de nanomateriais pela forma geométrica.

1.1 Nanopartículas

As Nanopartículas constituem um conjunto bastante interessante do ponto de vista científico e podem ser encontradas no nosso ambiente natural e em aplicações de ciência moderna e alta tecnologia. A dependência com o tamanho das propriedades ópticas magnéticas e químicas de materiais em nanoescala deu um novo impulso a miniaturização de novos dispositivos, o que gera um grande interesse tecnológico. Além da miniaturização de dispositivos e sensores, os novos comportamentos físicos apresentados pelos materiais à escala nanométrica podem dar novas perspectivas a diversas aplicações, gerando também grande interesse científico básico.

Dentro das novas propriedades físicas advindas da escala nanométrica (em geral entre 1 a 100 nm) de certos materiais, as magnéticas merecem certo destaque, pois há um progresso significativo neste campo, tanto teórico como

experimental, nas duas ultimas décadas [Ref.7], e serão protagonistas neste trabalho.

Tais propriedades físicas inerentes à escala nanométrica apresentam interesse tanto do ponto de vista acadêmico de pesquisa básica, como para aplicações tecnológicas. Entre essas aplicações podemos destacar o melhoramento de ímãs duros, materiais magnéticos moles com baixa perda de energia e rápida resposta magnética a campos magnéticos externos variáveis, micro sensores magnéticos, e uma variedade de outras aplicações, como em catálise, ferrofluidos, pigmentos para pinturas de cerâmicas, entre outros. Além das sínteses em laboratórios, nanopartículas magnéticas podem ser encontradas na natureza, em alguns animais ou bactérias [Ref.8].

Uma aplicação de sistemas nanoestruturados de grande interesse está relacionada às enormes perspectivas de seu uso na tecnologia de gravação magnética de informações, tanto no design da cabeça de gravação para melhor desempenho como no desenvolvimento de meios magnéticos de alta densidade que usa os momentos magnéticos das nanopartículas individuais arranjadas na superfície de um disco para armazenamento de informação.

Outra aplicação tão interessante quanto as anteriores é, sem dúvida, a relacionada à medicina, onde nanopartículas magnéticas podem ser usadas tanto em diagnósticos, auxiliando no contraste de exames sofisticados como também no processo de transporte de drogas com o auxílio de um campo magnético externo.

Por outro lado, ao ingerir nanopartículas magnéticas estas geram calor gerado pela variação rápida da magnetização das partículas (obtido via campo magnético externo alternado) pode aumentar a temperatura localmente e destruir células indesejadas de uma região específica do corpo. Este processo, chamado de Hipertermia, está sendo amplamente estudado por vários grupos de pesquisa no mundo todo. Em particular, células cancerígenas não suportam temperaturas moderadamente altas (45°C). Tais processos são ilustrados abaixo na figura 2 [ref.9].

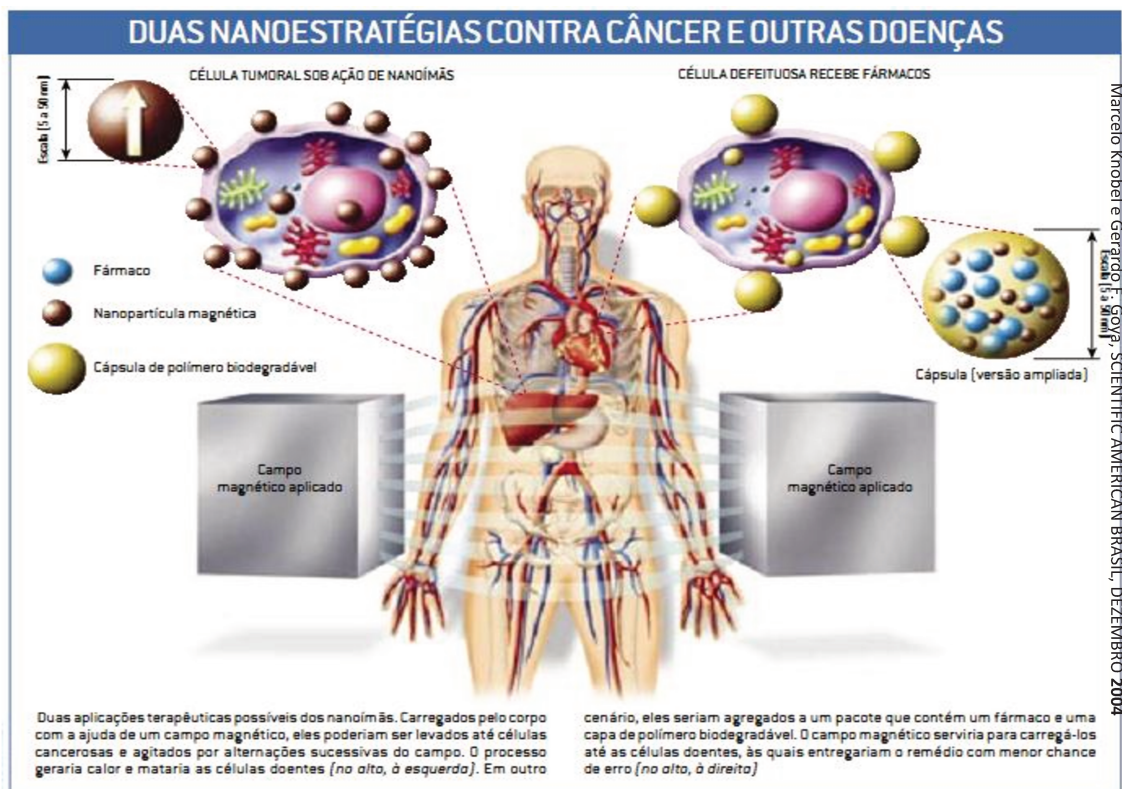


Figura 2: duas maneiras diferentes na utilização de nano partículas para o tratamento de doenças na medicina.

Como já mencionado, no caso das nanopartículas magnéticas, por ser um material nanométrico suas propriedades físicas podem ser muito diferentes quando comparadas ao seu correspondente material em grande volume. Tais diferenças advêm de dois fatores principais:

i) Ao tamanho da partícula, pois quando for igual ou menor a comprimentos característicos do material como, por exemplo, comprimento livre médio dos elétrons, tamanho de parede de domínios magnéticos, comprimentos característicos de interações magnéticas dipolares e de troca, etc. Particularmente, quando uma partícula ferromagnética for do tamanho de um único domínio magnético, ou seja, uma partícula monodomínio esta estará sujeita a um fenômeno chamado Superparamagnetismo. Neste estado a direção do momento oscila espontaneamente devido a energia térmica do ambiente. O efeito

Superparamagnético será descrito com mais detalhes no próximo capítulo, uma vez que é o tema principal deste trabalho.

ii) Devido a contribuição da superfície, pois quando o tamanho da partícula é muito pequeno a quantidade de átomos na superfície é comparável a quantidade de átomos no núcleo da partícula podendo, em alguns casos, ser ultrapassada [ref.10].

Por outro lado, A superfície de qualquer material está intimamente relacionada a interações com o ambiente vizinho assim como a superfície pode ter uma quebra de simetria cristalina, gerando uma anisotropia de superfície específica de caráter unidirecional [ref.11,12,13].

Outro fator importante é a fabricação de partículas na escala do nanômetro. Apesar de não ser uma tarefa simples existem vários métodos amplamente utilizados por via química que têm se desenvolvido mais intensivamente nos últimos anos. Embora os métodos físicos, os quais utilizam altas energias (por exemplo: vapores de metal supersaturado por vaporização a laser [Ref.14,15], térmica [Ref.16,17], a plasma [Ref.18]), não devam ser considerados ultrapassados.

Os métodos químicos envolvem certas quantidades de reações químicas, fazendo-se necessário levar em consideração quais substâncias são necessárias e as suas respectivas proporções. Entretanto, para o correto crescimento desejado das partículas é essencial um controle dos parâmetros de reação tais como tempo, temperatura, concentrações dos reagentes entre outros. Então possuindo um bom controle destes parâmetros podemos obter na escala nanométrica partículas que sejam estáveis com estreita dispersão de tamanho.

Especialmente, durante os últimos anos, várias publicações utilizando métodos químicos têm descrito rotas de sínteses eficientes para o controle de forma, estabilidade e tamanho. Entre os métodos mais populares estão incluídos: co-precipitação [ref.19,20], decomposição térmica [ref.21,22,23] (utilizado neste trabalho), microemulsão [ref.24], síntese hidrotérmica [ref.25,26], entre outros.

Também temos que nos preocupar em evitar a oxidação das nanopartículas especialmente as de metal puro tais como ferro, cobalto e níquel. A maneira mais simples é a proteção das partículas com uma camada impenetrável que impeça a chegada do oxigênio até a superfície da partícula. Além disso, esta capa protetora também pode vir a ter o papel de evitar a mencionada aglomeração entre as partículas.

Os tipos de camada protetora podem ser divididos em dois grupos:

- (i) Revestimento com camadas orgânicas tais como surfactantes.
- (ii) Revestimento com compostos inorgânicos tais com sílica ou carbono.

1.1.1 Nanopartículas Heteroestruturadas

Nanopartículas heteroestruturadas são aquelas que possuem dois tipos de materiais em uma única entidade, ou seja, é uma partícula formada devido à união de duas partículas com materiais diferentes.

As partículas heteroestruturadas mais comuns são as do tipo dímero e do tipo core-shell, respectivamente, ilustradas nas figuras 3 e 4. Estes tipos de partículas vêm sendo bastante estudados, pois podem apresentar devido à junção mudanças nas propriedades físicas de ambas as partículas da estrutura, que não são observadas em partículas individualmente assim como vantagens em relação às partículas individuais, por exemplo: a multifuncionalidade e a intensificação de suas propriedades em relação as partículas individuais.

A união de duas nanopartículas com composições diferentes, isto é, duas partículas de elementos diferentes que estão fazendo contato físico uma com a outra, ilustrada na Figura 3, recebe a denominação de nanopartícula do tipo dímero e em inglês “dumbbell-like nanoparticles” por sua forma lembrar a de um haltere.

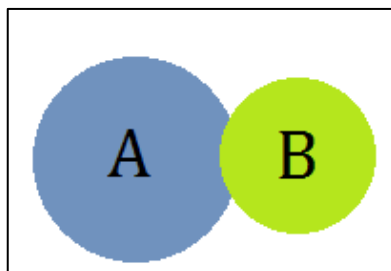


Figura 3: ilustração da união de duas partículas de elementos diferentes, A e B, formando uma nanopartícula do tipo dímero.

Nanopartícula do tipo dímero é uma boa candidata a futuras aplicações tecnológicas, pois apresenta melhorias em suas propriedades em relação a partículas individuais, por exemplo, na resposta magneto-óptica [Ref.27], catalise [Ref.28] entre outras assim como em aplicação biomédica [Ref.29].

Na literatura se encontram registros de uma variedade de tipos de nanopartículas dímeros, por exemplo: Pt-Fe₃O₄, Pd-Fe₃O₄ [ref.30], Au-FePt [ref.31], etc. Os tipos de nanopartículas dímeros mais comuns são as compostas por metal nobre e material magnéticas sendo estas Au-Fe₃O₄ [ref.32] e Ag-Fe₃O₄ [ref.33].

Outro tipo de nanopartícula heteroestruturada, já mencionada acima, são as partículas do tipo núcleo-casca (core-shell), onde possuem um núcleo de certa substância revestida com outra substância diferente, ou seja, é uma partícula composta por dois elementos onde o primeiro material forma o núcleo e o segundo a casca da partícula como é ilustrado na Figura 4.

Nas partículas do tipo core-shell tanto o núcleo como a casca podem ser magnéticos ou não magnéticos. Entretanto, as formações mais comuns são as que possuem metal nobre recoberto por um material magnético (por exemplo: Au@Fe₃O₄, Ag@Fe₃O₄) [Ref.34,35] ou um material magnético duro revestido com um material magnético mole (por exemplo: CoFe₂O₄@Fe₃O₄, CoFe₂O₄@MnFe₂O₄) [Ref.36]. As partículas do tipo core-shell têm grandes aplicações tecnológicas principalmente na medicina onde são utilizadas no

tratamento do câncer onde se observa que o tratamento com essas partículas é mais eficiente do que com tratamentos convencionais [Ref.36].

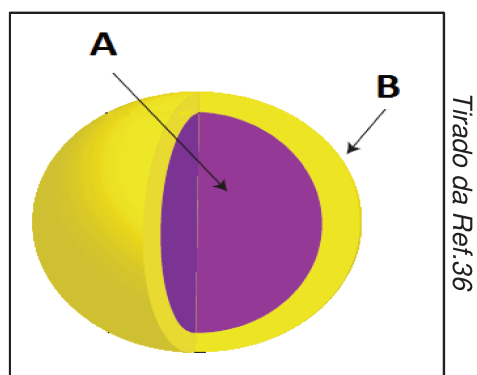


Figura 4: ilustração da união de duas partículas de elementos diferentes, A e B, formando uma nanopartícula do tipo core-shell.

1.2 Ferritas magnéticas

Substâncias ferrimagnéticas apresentam magnetização espontânea significativa à temperatura ambiente, assim como outras características semelhantes às ferromagnéticas: estrutura de domínios magnéticos, histerese magnética, alta susceptibilidade magnética etc.

As substâncias ferrimagnéticas mais importantes são as denominadas ferritas, que são compostas por óxido de ferro duplo e outro metal. A estrutura cristalina das ferritas está composta por dois grupos, sendo um cúbico e outro hexagonal.

Ferritas com estrutura cúbica tem uma fórmula geral $MO \cdot Fe_2O_4$, onde M é um íon metálico bivalente tal como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , entre outros. Onde dentre as substâncias magnéticas, a mais antiga conhecida pelo homem é a ferrita de ferro ou magnetita (Fe_3O_4).

A magnetita que é uma substância magnética do tipo ferrita e apresenta uma estrutura cristalina do tipo espinel invertida como é ilustrado na Figura 5 (a). Tal estrutura é caracterizada pelo empacotamento de íons de oxigênio com raio de $1,3 \text{ \AA}$ em um arranjo cúbico de face centrada e íons metálicos com raios de aproximadamente $0,7 \text{ \AA}$ ocupando os sítios entre os íons de oxigênio. Estes sítios são de dois tipos: um tetraédrico (sitio A) e outro octaédrico (sitio B), ilustrados na Figura 5 (b) e (c). No sitio A o íon metálico está no centro do tetraedro com os íons de oxigênio nos vértices. Já, no sitio B o íon metálico está no centro de um octaedro com os íons de oxigênio nos vértices.

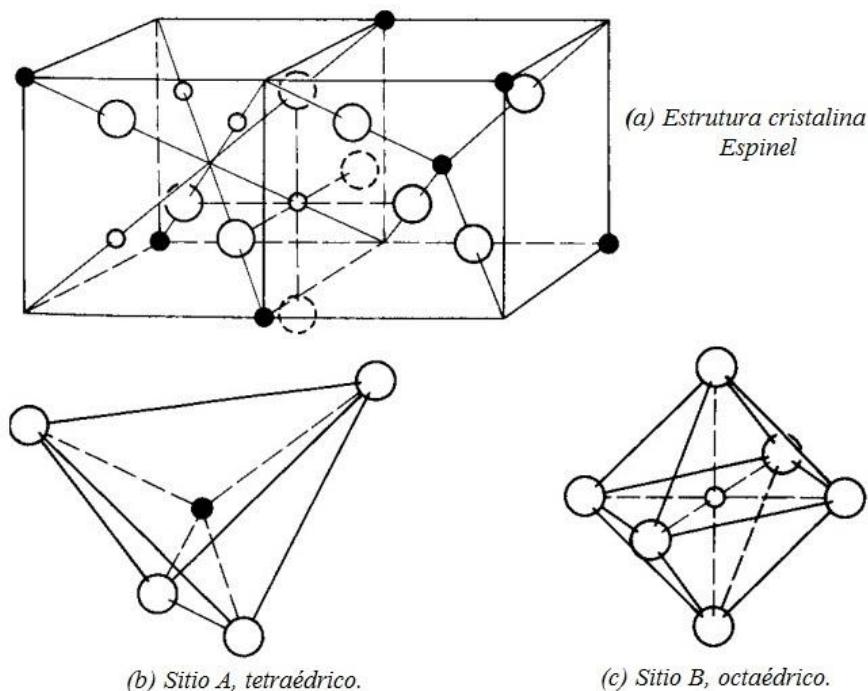


Figura 5: (a) estrutura cristalina de ferrite cúbica sendo o oxigênio ($\bigcirc$), íon metálico no sitio tetraédrico ($\bullet$) e íon metálico no sitio octaédrico ($\bigcirc$), (b) sitio A da estrutura espinel e (c) sitio B da estrutura espinel. Figura extraída da [Ref.37].

Uma estrutura espinel é dividida em dois grupos típicos chamados de espinel normal e espinel invertida. No primeiro, os íons metálicos bivalentes (M^{2+}) estão no sítio A e os trivalentes (Fe^{3+}) no sítio B. No caso invertida, os íons metálicos bivalentes estão no sítio B e os trivalentes estão igualmente divididos entre os sítios A e B. A estrutura espinel normal e invertida podem ser considerados casos extremos, pois casos intermediários podem existir e são chamados de espinel mistos.

No próximo capítulo é feita uma descrição de algumas das propriedades magnéticas de uma nanopartícula que terão interesse para o desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2

Propriedades Magnéticas da matéria

Uma importante propriedade de um material magnético é sua susceptibilidade magnética (χ) que é a razão entre a magnetização (M) do material e o campo magnético externo (H) aplicado sobre ele, ou seja, $\chi = M/H$. As primeiras medidas sistemáticas da susceptibilidade magnética de um grande número de substâncias em larga escala de temperaturas foram feitas por Pierre Curie em 1895 [ref.37]. Ele percebeu que para substâncias paramagnéticas a χ é inversamente proporcional à temperatura, ou seja,

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.1)$$

Esta relação é chamada lei de Curie, sendo C a constante de Curie.

Substâncias macroscópicas paramagnéticas não possuem magnetização macroscópica espontânea, apesar de serem compostas por átomos com momento magnético não nulo, pois os momentos atômicos estão distribuídos aleatórios e se cancelam entre si (por não haver interações consideráveis). Entretanto, ao aplicar um campo magnético externo os momentos magnéticos atômicos vão alinhar-se ao campo externo e a substância terá uma magnetização diferente de zero.

A lei de Curie é um caso especial de uma lei mais geral que leva em consideração a interação dos momentos magnéticos atômicos entre si, chamada de lei de Curie-Weiss, onde sua expressão é mostrada abaixo na equação 2.2.

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (2.2)$$

Sendo θ uma constante com dimensão de temperatura e comumente pode ser obtida experimentalmente a partir do gráfico de χ^{-1} em função da temperatura como ilustrada na Figura 6, para valores diferentes de θ . Diferentemente do paramagnetismo, a intersecção da reta com o eixo da abscissa não é exatamente na origem, mas sim em θ . Já o sinal de θ determina dois tipos de interações bem distintas:

(a) para $\theta > 0$ temos uma interação ferromagnética.

(b) para $\theta < 0$ temos uma interação antiferromagnética.

Se as energias das interações magnéticas tornam-se mais intensas que a energia da agitação térmica, o sistema de spins passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente, ferro ou antiferromagnético, os quais se distinguem basicamente pelo alinhamento dos momentos magnéticos dos primeiros vizinhos.

Uma substância ferromagnética apresenta configuração de spins vizinhos fortemente alinhados paralelamente. Além disso, apresenta magnetização espontânea, isto é, possuem magnetização diferente de zero na ausência de campo magnético externo para $T < T_c \approx \theta$, onde T_c é temperatura de Curie. Na próxima seção será feita uma descrição mais detalhada sobre ferromagnetismo.

Em oposição, o estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos se caracteriza por apresentar momentos magnéticos antiparalelos, isto é, pode-se dividir o arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes que possuem ordem ferromagnética, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordenamento é chamada de temperatura de Néel (T_N), e abaixo dela a lei de Curie-Weiss não é válida.

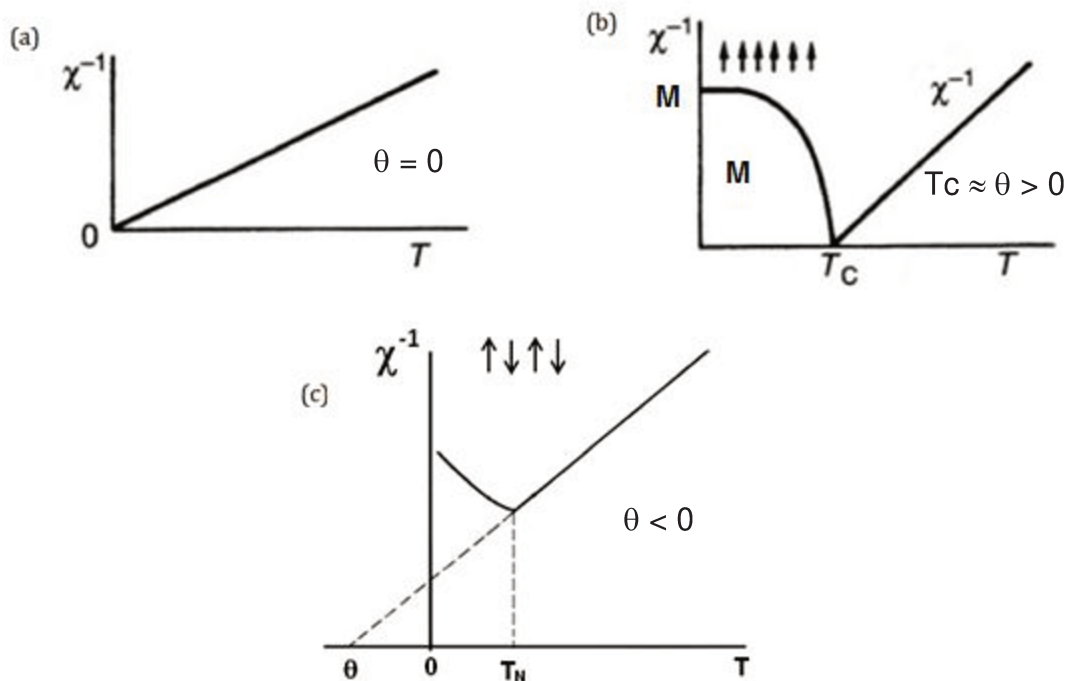


Figura 6: ilustração dos gráficos da dependência do inverso da susceptibilidade (χ^{-1}), da magnetização (M) com a temperatura para diferentes fases magnéticas (a) paramagnetismo, (b) ferromagnetismo e (c) antiferromagnetismo. Figura extraída da [Ref.38].

2.1 Ferromagnetismo

Uma substância ferromagnética na ausência de um campo magnético externo é composta por átomos com momento magnético que estão alinhados paralelamente entre si, ou seja, tem magnetização espontânea.

Entretanto, substância ferromagnética macroscópica não possui magnetização na ausência de campo magnético externo, pois é dividida em várias regiões (domínios magnéticos) com magnetização diferente de zero, ilustrado na Figura 7 (a), onde a direção da magnetização de cada região é distribuída aleatoriamente.

Os domínios magnéticos possuem seus momentos magnéticos atômicos rigidamente alinhados paralelamente em certa direção. A variação da direção da

magnetização de um domínio a outro não é brusca, esta transição se dá gradativamente, como ilustrado na Figura 7 (b), sendo esta região de transição finita chamada de parede de domínio.

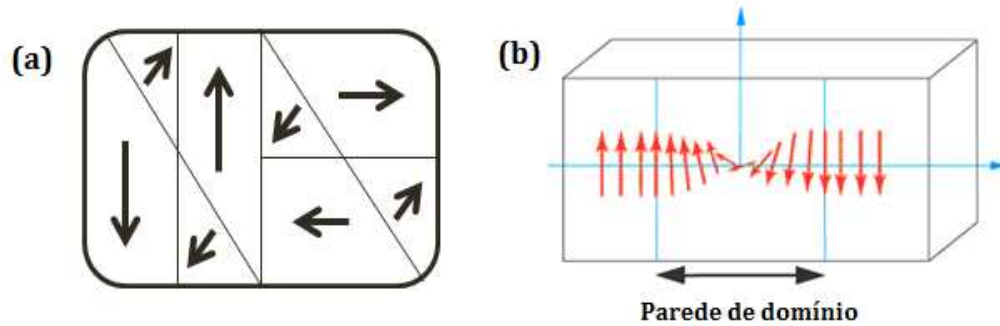


Figura 7: representação de um material magnético (a) dividido em domínios magnéticos e (b) parede de domínio.

As paredes de domínio podem ser classificadas quanto ao ângulo entre os vetores M_s dos domínios adjacentes, podendo ser de 180° ou 90° como ilustrado na Figura 8.

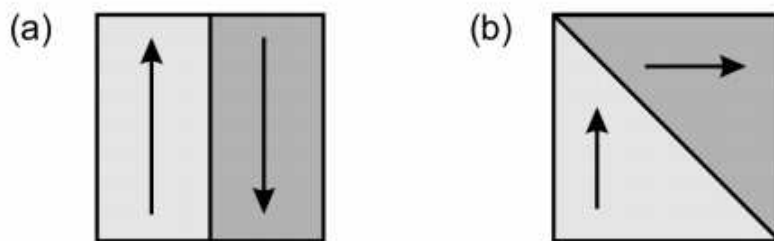


Figura 8: representação das paredes de domínio de (a) 180° e (b) 90° .

As paredes de domínio de 180° podem ser do tipo Bloch ou Néel conforme o plano de rotação dos momentos relativo ao plano das paredes:

i. *Parede de Bloch*: caso a rotação da magnetização ocorra no plano perpendicular ao plano da parede; e

ii. *Parede de Néel*: caso a rotação da magnetização ocorra no plano paralelo ao plano da parede de domínio.

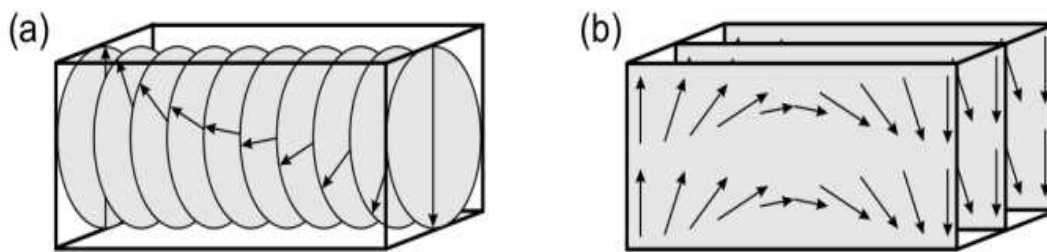


Figura 9: Rotação da magnetização através de paredes de domínios tipo (a) Bloch e (b) Néel.

Uma parede de domínio resulta da minimização da energia livre magnética interna da amostra. Se a transição de um domínio magnético para o outro fosse dada por uma transição abrupta, por exemplo, de 180° certamente a energia de troca seria extremamente alta devido aos spins adjacentes na parede estarem antiparalelos.

Um material ferromagnético volumoso, na ausência de campo magnético externo, não possui uma configuração de seus momentos de maneira uniforme, isto é, ter todos os seus momentos em uma única direção, pois esta configuração possui alta energia dipolar.

Entretanto, para minimizar a energia magnética livre do sistema ele se divide em domínios magnéticos. Onde a redução na energia é à custa da energia de troca, pois como esta energia tem curto alcance então só os momentos magnéticos que estejam na parede de domínio experimentam interações de troca desfavoráveis.

Geralmente, a energia magnética livre (equação (2.3)), pode ser escrita em termos da energia magnetostática (E_{ms}), energia anisotrópica (E_{an}) e energia de troca (E_{troca}).

$$E = E_{ms} + E_{an} + E_{troca} \quad (2.3)$$

A energia associada com campo desmagnetizante (H_d) do material é chamada de energia magnetostática. Sendo sua contribuição dada por

$$\frac{E_{ms}}{V} = \frac{1}{2} \mu_0 N_d M_s^2 \quad (2.4)$$

Onde M_s é magnetização de saturação do material, N_d o fator desmagnetizante, V o volume e μ_0 permeabilidade magnética.

A energia anisotrópica no caso mais simples representa essencialmente a preferência que a amostra apresenta por se magnetizar em uma dada direção, sendo esta direção chamada de eixo de fácil magnetização.

Existem vários tipos de anisotropia magnética:

- *Anisotropia de forma* que é relacionada ao campo desmagnetizante, isto é, quando a energia magnetostática depende da direção da magnetização.
- *Anisotropia magnetocristalina* é resultado do efeito das direções cristalográficas do material sobre a energia livre magnética total.
- *Anisotropia magnetoelástica* é decorrente das deformações da estrutura cristalina provocadas pelas tensões mecânicas.

Em 1929 o físico russo Akulov mostrou que E_{an} , energia anisotrópica do cristal, pode ser expressa em termos de uma expansão da série dos cossenos da direção da magnetização de saturação, M_s , em relação aos eixos do cristal.

Sendo o cosseno do ângulo da M_s em relação a cada eixo dado por α_1 , α_2 e α_3 , que são denominados cossenos das direções. Então

$$E_A = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.5)$$

onde K_0 , K_1 , K_2 , ... são constantes para um determinado material em uma determinada temperatura. Potências superiores geralmente não são necessárias, e às vezes K_2 é tão pequeno que o termo envolvendo-o pode ser negligenciado assim como o primeiro termo, K_0 , que é independente do ângulo [ref. 39].

Entretanto quando temos o eixo fácil ao longo de apenas um único eixo do cristal, ou seja, um material com anisotropia uniaxial a equação (2.5) se torna

$$\frac{E_A}{V} = K_1 \sin^2 \theta \quad (2.6)$$

Onde θ é o ângulo entre a M_s e o eixo de fácil magnetização.

A energia de troca, E_{troca} , entre dois átomos vizinhos i e j com momento $\frac{S_i h}{2\pi}$ e $\frac{S_j h}{2\pi}$, respectivamente, é dada pela expressão (2.7), sendo J_{ex} uma integral particular, denominada de integral de troca e φ é o ângulo entre os spins.

$$E_{troca} = -2J_{ex} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2J_{ex} S_i S_j \cos \varphi \quad (2.7)$$

Se J_{ex} for positiva, E_{ex} é mínimo quando os spins são paralelos e máximos quando os spins são antiparalelos. Se J_{ex} for negativa, o estado de energia mais baixo é quando os spins são antiparalelos.

Como já vimos o ferromagnetismo é devido ao alinhamento paralelo dos momentos de spin em átomos adjacentes. Um valor positivo da integral de troca é, portanto, uma condição necessária para o ferromagnetismo ocorrer.

Entretanto, ao reduzir-se o tamanho do sistema magnético, tanto o tamanho dos domínios como a largura das paredes também diminuem, modificando sua estrutura de domínios.

Abaixo de um tamanho crítico, o custo em energia de troca necessário para a formação de uma parede de domínio é superior a correspondente redução da energia magnetostática, conseqüentemente o sistema apresenta todos os momentos magnéticos alinhados na mesma direção, ou seja, como um monodomínio magnético.

O tamanho crítico para uma partícula ter somente um domínio magnético depende de uma série de fatores como magnetização de saturação, energia de anisotropia, energia de troca e é expresso no (SI) por [ref. 40]:

$$d_{cr} = \frac{72\sqrt{AK_a}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.8)$$

Onde A é uma constante relacionada à integral de troca, K_a é a constante de anisotropia uniaxial e M_s é a magnetização de saturação da partícula magnética e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo com valor $4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$.

Uma maneira de caracterizar um material magnético é coloca-lo no interior de um campo magnético uniforme (H) onde o momento magnético (μ) deste material tenderá a se alinhar paralelamente na direção de H. Então ao fazer uma varredura de H medimos sua magnetização (M) correspondente e com esses dados é construída a curva de magnetização (M x H) que, dependendo do material, pode apresentar histerese.

A curva de magnetização é geralmente obtida da seguinte maneira: com um material magnético desmagnetizado ($M = 0$) e colocado em um campo magnético uniforme (H) que é gradualmente aumentado até que o crescimento da magnetização atinja um valor constante chamado de magnetização de saturação (M_s).

Em seguida o valor do campo é diminuído até atingir a saturação ($- M_s$) com H no sentido contrário para então novamente aumenta-lo até que a magnetização atinja a saturação (M_s).

Fisicamente podemos dizer que, inicialmente, todos os momentos magnéticos estão distribuídos aleatoriamente, ou seja, $M = 0$. Então à medida que se aumenta H os momentos vão alinhando-se paralelamente a ele até chegar à saturação, isto é, M_s .

Entretanto, quando diminuimos o campo a zero o valor da magnetização não é zero, pois o material permanece magnetizado e neste ponto o valor da magnetização é conhecido com magnetização remanescente (M_r).

Porém, invertendo o sentido do campo a um dado valor a magnetização volta a zero quando isso ocorre chamamos o valor do campo neste ponto de campo coercitivo (H_c). Estes parâmetros são ilustrados na Figura 10.

Em sistema de partículas monodomínios geralmente só se obtém, na curva de magnetização, histerese (isto é, $H_c \neq 0$) quando o sistema esta a baixa temperatura, pois as partículas estarão no estado de bloqueio. Caso contrário estará no estado superparamagnético onde não se observa histerese (isto é, $H_c = 0$) na curva de magnetização [Ref.41].

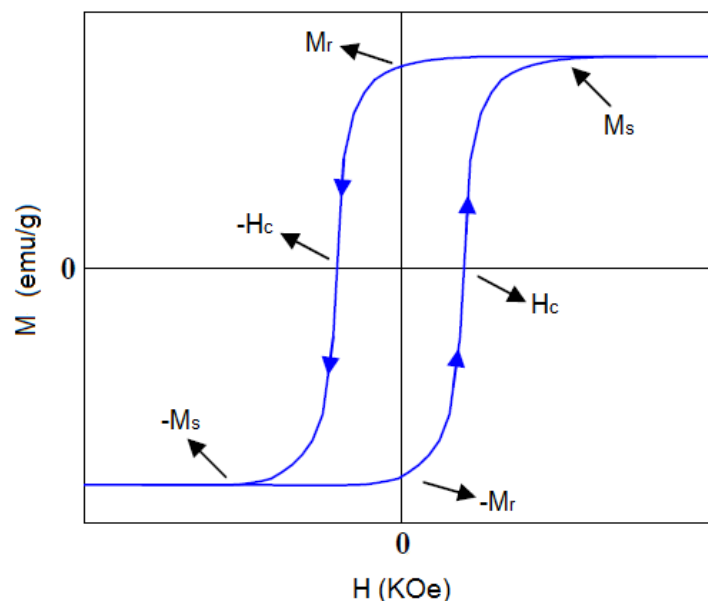


Figura 10: representação da curva de histerese e seus parâmetros M_s , M_r e H_c .

2.2 Modelo de Stoner-Wohlfarth

Uma maneira de descrever a física de uma partícula muito pequena contendo um único domínio magnético é utilizando o modelo de Stoner-Wohlfarth que foi desenvolvido em 1948 por Stoner e Wohlfarth, onde consideram uma simples aproximação do micromagnetismo, uma vez que desprezam o termo de energia de troca na expressão da energia magnética livre total (eq. 2.3) [ref.39, 40].

Neste modelo considera-se uma partícula monodomínio com forma de uma elipsoide alongada tendo uma anisotropia uniaxial. Tal partícula está livre de interações com outras partículas, e possui os momentos magnéticos atômicos no interior da partícula alinhados e movendo-se coerentemente, ou seja, podemos considerar o momento magnético total da partícula como um único vetor clássico (μ) de magnitude $\mu = N \cdot \mu_{at}$, onde N é o numero de átomos magnéticos e μ_{at} é o momento magnético atômico, como está ilustrado na Figura 11 (a).

A energia total da partícula monodomínio é devido à contribuição da energia anisotrópica (E_A) e da aplicação de um campo magnético externo (H). Então a energia é

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (2.9)$$

onde, ilustrado na Figura 11 (a), θ é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento da partícula (μ), α é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o campo magnético externo (H), K é a constante de anisotropia efetiva e V é o volume da partícula.

Na ausência do campo externo, isto é, $H = 0$ (linha sólida na Figura 11 (b)), temos que o momento da partícula tem dois estados estáveis, onde em um estado o sentido da magnetização está no sentido oposto ao outro estado, separados por uma barreira de energia de magnitude equivalente ao produto KV , ou seja, quanto maior a constante de anisotropia e/ou volume maior será o

tamanho desta barreira de energia. Assim para que o momento μ faça uma transição de um estado estável a outro é preciso que ele tenha energia superior a da barreira de energia, logo quanto maior o volume da partícula mais difícil será termos uma inversão da magnetização.

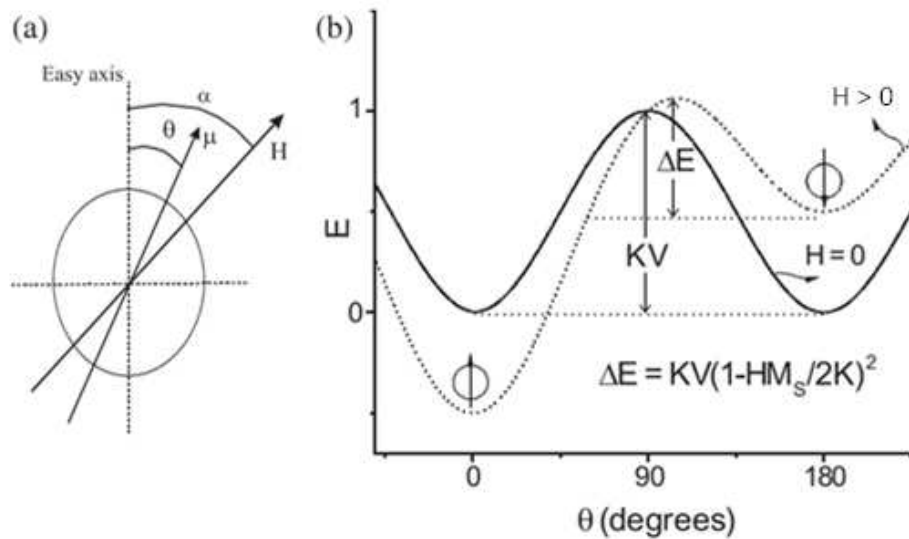


Figura 11: (a) definição da direção do μ de uma partícula monodomínio em relação ao eixo de fácil magnetização e ao H e (b) dependência da barreira de energia com o ângulo na ausência de H (linha sólida) e $H \neq 0$ (linha tracejada). Figura extraída da [Ref.43]

Agora, considerando a partícula monodomínio na presença de um campo magnético externo ($H \neq 0$) temos que os estados de mínima energia não são mais equivalentes, pois um deles será favorecido dependendo do sentido de aplicação do campo magnético, induzindo alguns dos momentos magnéticos de partículas a se reorientarem em sua direção.

Assim é medida uma magnetização líquida M não nula para o sistema e o grau de reorientação aumenta com o aumento na intensidade do campo até que, quando todos os momentos magnéticos estão orientados, a magnetização de saturação é atingida.

Como podemos observamos na Figura 11(b), linha tracejada, que a barreira de energia é menor quando o sentido do momento magnético da partícula

(sentido de μ para baixo) estiver oposto a H e maior quando o sentido do momento magnético da partícula (sentido de μ para cima) estiver paralelo a H , já que o momento da partícula tende se alinhar com o campo magnético externo aplicado. Sendo a barreira de reversão dada pela diferença entre os mínimos de energia [Ref.40,41], isto é,

$$\Delta E = KV \left(1 - \mu_0 \frac{HM_s}{2K} \right)^2 \quad (2.10)$$

Entretanto, quando se aumenta a temperatura, o suficiente para que a energia térmica seja superior à energia de barreira, ocorrerá uma inversão espontânea (sem necessidade de aplicação de campo magnético externo) do sentido do momento magnético da partícula, isto é, o sentido do momento magnético estará oscilando continuamente de um estado de equilíbrio a outro.

Então ao reduzimos o tamanho de uma substância ferromagnética até que se torne um monodomínio magnético esta estará sujeita devido ao efeito de tamanho a um novo fenômeno que não é observado em sua contrapartida volumétrica. Tal fenômeno está relacionado com a inversão espontânea do momento magnético.

Este fenômeno, devido à analogia com sistemas paramagnéticos clássicos, se denomina superparamagnetismo, nome que foi introduzido por Bean e Livingston. [ref.42].

2.2.1 Tempo característico de relaxação

Como no estado superparamagnético o momento da partícula oscila de um estado estável a outro é conveniente determinar o tempo de relaxação característico desta transição, ou seja, o tempo necessário para que o momento magnético saia de um estado de equilíbrio a outro.

O tempo de relaxação (τ) dessas partículas pode ser descrito por uma lei do tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

onde KV é a energia de barreira sendo K a constante de anisotropia, V o volume da partícula, $k_B T$ é a energia térmica sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e τ_0 é uma constante, com valor entre 10^{-9} – 10^{-10} s [Ref.12,39,43], que pode ser determinado experimentalmente ou calculado teoricamente. A equação (2.12) juntamente com esta suposição é conhecida como modelo de Néel-Brown [ref.11,45].

Como podemos observar, o tempo de relaxação é diretamente proporcional ao volume, ou seja, quanto maior a partícula maior será o tempo para o seu momento magnético sofra uma inversão no sentido, porém ele é inversamente proporcional à temperatura, isto é, quanto mais alta a temperatura mais rápida será a inversão do sentido do momento magnético da partícula.

Logo, para afirmar que uma partícula está no estado superparamagnético a uma dada temperatura deve-se considerar outro parâmetro que é o tempo de medida (t_m), pois quando o tempo de relaxação é muito menor que o tempo para realizar a medida, $\tau \ll t_m$, dizemos que a partícula está no regime superparamagnético, ou seja, durante a medida o momento magnético vai se inverter tantas vezes que a magnetização resultante medida é igual à zero, caso contrário, $\tau \gg t_m$, a partícula se encontra no regime de bloqueio ou bloqueada.

Entretanto, quando o tempo de relaxação é igual ao tempo de medida, $\tau = t_m$, obtemos a temperatura que separa estes dois regimes (bloqueado e superparamagnético) que é chamada de temperatura de bloqueio (T_B).

Utilizando a equação (2.12) podemos determinar a temperatura de bloqueio e o volume crítico (V_{crit}) para que a partícula esteja no regime superparamagnético.

Sendo assim, considerando um tempo de medida magnética macroscópica típica $t_m = 100s$ igual ao tempo de relaxação do momento da partícula, ou seja, $\tau = t_m$ pode se obter a expressão do volume crítico e da temperatura de bloqueio como se segue abaixo.

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K V}{k_B T} \quad (2.13)$$

$$V_{crit} = \frac{k_B T}{25 K} \quad e \quad T_B = \frac{25 K V}{k_B} \quad (2.14)$$

Temos que, o volume critico é diretamente proporcional a temperatura, isto é, quanto maior o tamanho da partícula maior será sua temperatura de bloqueio.

Então se tivermos um sistema que seja um conjunto de partículas com distribuição de tamanho à medida que a temperatura desse sistema cresce mais partículas estarão no estado superparamagnético.

2.3 Equação de Langenvin

Agora vamos considerar um conjunto de partículas idênticas monodomínio sem interação. Tal sistema está em equilíbrio térmico a uma temperatura T e em um campo magnético externo $\mathbf{H}$, sendo que a esta temperatura todas as partículas estão no estado superparamagnético.

Considerando que os momentos magnéticos atômicos em cada partícula estão ferromagneticamente acoplados, ou seja, estão todos alinhados entre si mesmo durante uma rotação do momento magnético total da partícula (movimento uníssono).

Assim, considerando o momento total da partícula como um vetor clássico μ , isto é, se assume que a partícula seja equivalente a um átomo com momento magnético muito grande. Logo, para encontrar a magnetização resultante desse sistema vamos seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo.

Assim a magnetização de um volume unitário de um sistema de partículas superparamagnéticas contendo n partículas com a direção de cada momento magnético traçado do centro de uma esfera de raio unitário, ver Figura 12.

Na ausência do campo magnético externo o número de μ passando através de uma área unitária da superfície da esfera é igual em qualquer ponto da superfície da esfera, e dn é proporcional à área. Mas quando $\mathbf{H}$ é aplicado os vetores μ se deslocam em direção de $\mathbf{H}$. Logo a energia potencial (E_p) de cada momento é

$$E_p = -\mu \cdot \mathbf{H} \quad (2.15)$$

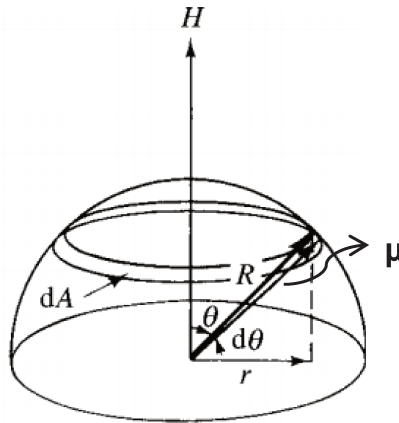


Figura 12: representação dos vetores momentos magnéticos em uma esfera unitária.

Sendo dn proporcional ao fator de Boltzmann, $e^{-E_p/k_B T}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Logo o número de momentos será

$$dn = C dA e^{-\frac{Ep}{k_B T}} \quad (2.16)$$

$$dn = C 2\pi e^{(\mu H \cos \theta)/k_B T} \sin \theta d\theta \quad (2.17)$$

onde C é um fator de proporcionalidade. Então temos que

$$n = 2\pi C \int_0^\pi e^{(\mu H \cos \theta)/k_B T} \sin \theta d\theta \quad (2.18)$$

Assim o módulo da magnetização (**M**), ou seja, o momento magnético total na direção de **H** (com **H** sendo aplicado na direção do eixo z) adquirida no volume unitário em consideração é dado pelo produto de dn (N° de partículas por unidade de volume) pela contribuição $\mu \cos \theta$ de cada átomo e integrando pelo N° total:

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn. \quad (2.19)$$

Utilizando a equação (2.17) em (2.19) temos que

$$M = 2\pi C \mu \int_0^\pi e^{\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (2.20)$$

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta} \quad (2.21)$$

fazendo $x = \cos \theta$ e $dx = -\sin \theta d\theta$, temos

$$M = \frac{n\mu \int_1^{-1} x e^{\frac{\mu H}{k_B T} x} dx}{\int_1^{-1} e^{\frac{\mu H}{k_B T} x} dx} = n\mu \left(\frac{e^{\frac{\mu H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu H}{k_B T}}}{\frac{\mu H}{k_B T}} - \frac{k_B T}{\mu H} \right) \quad (2.22)$$

$$M = n\mu \left(\coth \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right) \quad (2.23)$$

$$M = M_S L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

Sendo $n\mu$ é a magnetização de saturação (M_S), ou seja, é o alinhamento perfeito de todos os momentos magnético paralelo com H e $L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$ é a função de Langevin. Porém, pode-se expandir a função de Langevin como pela seguinte série de potência:

$$L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \frac{1}{3} \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{1}{45} \left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^3 + \frac{2}{945} \left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^5 - \dots \quad (2.25)$$

Logo, a magnetização para baixos campos ou altas temperaturas (baixos valores do argumento da função de Langevin) só utilizaremos o primeiro termo da serie, logo:

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.26)$$

Consequentemente, a suscetibilidade para o superparamagnetismo é

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \quad (2.27)$$

que é a lei de Curie considerando $C = \frac{n\mu^2}{3k_B}$, que diz que a suscetibilidade é inversamente proporcional a temperatura.

Por outro lado, em um conjunto real de partículas dificilmente todas elas são do mesmo tamanho e, consequentemente, apresenta uma distribuição de tamanho que deve ser considerada na expressão da magnetização, equação (2.24). Considerando a distribuição de tamanho, nossa expressão para a magnetização se torna:

$$M(H, T) = \int_{-\infty}^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.28)$$

onde $f(\mu)$ é a função de distribuição de momentos magnéticos adequado ao sistema.

Assim um sistema de partículas magnéticas monodomínio se comportará como um sistema superparamagnético ideal quando possuir dois aspectos fundamentais:

- (i) A magnetização reduzida $\left(\frac{M}{M_s}\right)$, fitada como uma função de $M\left(\frac{H}{T}\right)$ resultar em uma curva universal (curva de Langevin) conhecida como lei de escala clássica do superparamagnetismo, ilustrado na Figura 13 (a).
- (ii) A isoterma da magnetização, isto é, medidas de $M \times H$ a uma temperatura T , não apresentar histerese, ou seja, o ciclo de histerese fechado, ilustrado na Figura 13(b).

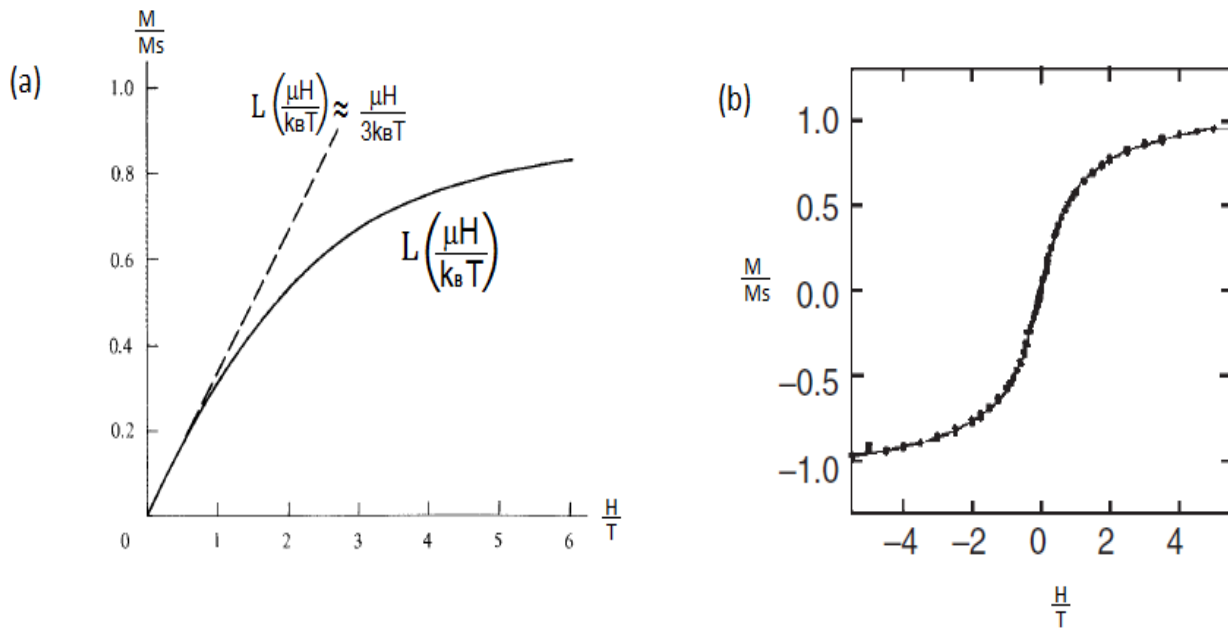


Figura 13: (a) curva de Langevin e (b) ciclo de histerese de um sistema superparamagnético.

2.4 Medidas da magnetização em função da temperatura (Zero Field Cooling e Field Cooling ou ZFC-FC)

Outra técnica para a caracterização de um sistema superparamagnético é a medida da magnetização em função da temperatura, $M(T)$, a um campo magnético externo pequeno e constante. Tal técnica é chamada de Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) ou ZFC-FC.

A ZFC-FC é utilizada para analisar transições magnéticas induzidas pela temperatura e uma das suas principais aplicações é evidenciar um sistema com comportamento superparamagnético, pois se obtém informações sobre a barreira de energia e a temperatura de bloqueio média.

Na Figura 14 representação de uma curva ZFC-FC típica de um sistema de nanopartículas com distribuição de tamanho sem interações.

Na curva ZFC quando a temperatura for igual T_0 , Figura 14, as nanopartículas se encontram com seus momentos magnéticos bloqueados, porém em direções aleatórias, ou seja, magnetização do sistema é próxima de zero, pois o sistema foi resfriado abaixo da temperatura de bloqueio na ausência de um campo magnético externo.

Entretanto, à medida que aumentamos a temperatura com campo aplicado à magnetização do sistema também aumenta, pois os momentos das partículas vão se alinhando ao campo magnético aplicado até uma magnetização máxima sendo a temperatura neste ponto denominada temperatura de bloqueio (T_B).

Assim ao continuarmos a aumentar a temperatura acima de T_B até T_a a magnetização do sistema decresce até zero, pois em T_a todas as partículas estão no estado superparamagnético, isto é, os momentos das partículas ficam oscilando de um estado de equilíbrio a outro.

Na curva FC o sistema inicialmente a temperatura ambiente é resfriado a uma temperatura abaixo da T_B com o campo magnético externo aplicado e a magnetização do sistema aumenta a medida que diminuimos sua temperatura.

Mas quando diminuimos a temperatura abaixo de T_B a magnetização não volta a zero, pois os momentos magnéticos das partículas estão bloqueado e alinhados com o campo magnético externo.

O valor da temperatura onde as curvas ZFC-FC se separam é chamada de temperatura de irreversibilidade (T_{irr}).

Em sistemas ideais onde as partículas são iguais, ou seja, as partículas têm o mesmo tamanho e a largura do pico da curva ZFC (na temperatura de bloqueio) é estreita, porém em sistema reais há uma distribuição de tamanhos o que provoca o alargamento deste pico.

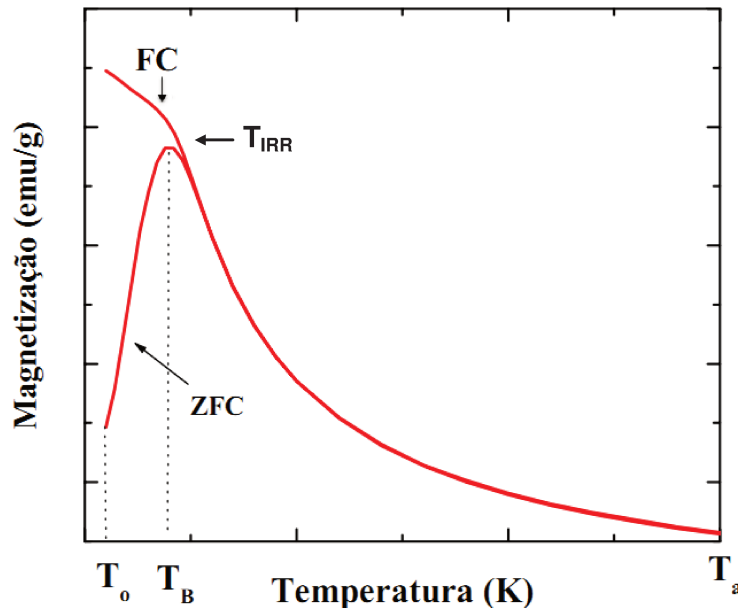


Figura 14: curva típica de um sistema de partículas superparamagnéticas com distribuição de tamanhos.

Sabemos que a suscetibilidade para o estado bloqueado e superparamagnético são, respectivamente:

$$\chi_{bl} = \frac{M_s^2}{3K} \quad \text{e} \quad \chi_{sp} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T} \quad (2.29)$$

Onde M_s , K , V , k_B e T são respectivamente a magnetização de saturação, constante de anisotropia, volume da partícula, constante de Boltzman e temperatura.

Em um sistema real onde há uma distribuição de tamanhos temos que o volume médio é determinado em função da distribuição de volumes $f(v)$, isto é,

$$\langle V \rangle = \int_0^\infty V f(V) dV \quad (2.30)$$

Então a contribuição na suscetibilidade das frações de partículas nos estados superparamagnéticos e bloqueadas, considerando a distribuição de volumes e utilizando as equações (2.29), são respectivamente:

$$\int_0^{V_c} \chi_{sp}(V) f(V) dV = \int_0^{V_c} \left(\frac{M_s^2 V}{3k_B T} \right) f(V) dV \quad (2.31)$$

e

$$\int_{V_c}^\infty \chi_{bl}(V) f(V) dV = \int_{V_c}^\infty \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) f(V) dV \quad (2.31)$$

Quando medimos a magnetização ZFC, resfriamos o sistema a uma temperatura abaixo de T_B . A suscetibilidade ($\chi_{ZFC} = M_{ZFC} / H_m$) pode ser escrita como:

$$\frac{M_{ZFC}}{H_m} = \left(\frac{M_s^2}{3k_B T} \right) \int_0^{V_c} V f(V) dV + \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) \int_{V_c}^\infty f(V) dV \quad (2.32)$$

Reescrevendo esta equação, usando as variáveis reduzidas $t_B = \frac{T_B}{\langle T_B \rangle} = \frac{V}{\langle V \rangle}$ e $t = \frac{T}{\langle T \rangle}$ (onde a notação $\langle x \rangle$ indentifica um valor médio) temos:

$$\left(\frac{M_{ZFC}}{H_m} \right) = \left(\frac{M_s^2 \langle V \rangle}{3k_B T} \right) \int_0^T \frac{T_B}{\langle T_B \rangle} f(T_B) dT_B + \frac{M_s^2}{3K} \int_T^\infty f(T_B) dT_B \quad (2.33)$$

e utilizando a equação (2.13), obtemos

$$\left(\frac{M_{ZFC}}{H_m} \right) = \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) \left\{ \ln \left(\frac{t_m}{\tau_0} \right) \int_0^T \frac{T_B}{\langle T_B \rangle} f(T_B) dT_B + \int_T^\infty f(T_B) dT_B \right\} \quad (2.34)$$

A magnetização para FC (M_{FC}) é semelhante à expressão M_{ZFC} , onde a única diferença é na contribuição das partículas bloqueadas para a magnetização, pois neste não é a de um conjunto de momentos magnéticos orientados aleatoriamente, como no caso da ZFC. Então se assume o valor alcançado pela magnetização na temperatura de bloqueio (T_B). Logo

$$\left(\frac{M_{ZFC}}{H_m} \right) = \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) \ln \left(\frac{t_m}{\tau_0} \right) \left\{ \int_0^T \frac{T_B}{\langle T_B \rangle} f(T_B) dT_B + \int_T^\infty f(T_B) dT_B \right\} \quad (2.35)$$

Nos sistemas de partículas tratados até agora não se levou em consideração o efeito de interações, pois tal sistema é muito complexo e um dos grandes desafios teóricos ainda a ser compreendido.

De fato, há um grande número de estudos experimentais que evidenciam o papel crucial das interações magnéticas nas propriedades físicas macroscópicas, dando origem a resultados intrigantes tais como comportamento spin-glass [Ref.43,45], deslocamento da temperatura de bloqueio [Ref.3,46], a existência de pequena histerese em sistemas que deveriam ser completamente superparamagnéticos [Ref.47], falta de concordância entre os dados magnéticos e estruturais [Ref.48,49,50] entre outros.

Capítulo 3

Sínteses das nanopartículas estudadas

3.1 Síntese de nanopartícula de Prata (Ag)

As amostras utilizadas foram fabricadas na Universidade estadual de Campinas (UNICAMP) no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) seguindo a rota descrita na referência [50] para nanopartículas de prata (Ag) e referência [51] para nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).

O sistema utilizado para a fabricação das nanopartículas é mostrado na Figura 15.



Figura 15: aparato experimental utilizado para produção de nanopartículas.

Inicialmente foi produzida nanopartículas de prata (Ag) utilizando 2,2mmol (0,560 g) de nitrato de prata, 6 mmol (2,360 g) de Triphenylphosphine, 30 ml de acetonitrile, 30 mmol (9,84 ml) de oleyamine, 30mmol (9,51 ml) de ácido oleico e 30 ml de benzil-ether.

Abaixo as etapas detalhadas da rota de síntese utilizada:

- ❖ Primeiramente, coloca-se o nitrato de prata, o triphenylphosphine e o acetonitrile em um balão de três entradas, em atmosfera ambiente.
- ❖ Adiciona um agitador magnético aos reagentes e elevamos a temperatura a 80°C permanecendo nesta temperatura durante 3 horas até a solução se tornar um pó de cor branca.
- ❖ Durante toda a reação este processo foi mantido sobe agitação magnética para manter a homogeneização da solução.
- ❖ Em seguida, ao balão de três entradas contendo o agitador magnético e o pó branco, mencionado do paragrafo anterior, é adicionado um condensador à entrada central.
- ❖ Em uma das entradas laterais conectou-se o fluxo de argônio, e na entrada restante foi colocado um termômetro, como é ilustrado abaixo na Figura 16.
- ❖ Assim, em ambiente com argônio, adicionamos oleyamina, ácido oleico e benzil-ether para, em seguida, elevar a temperatura da solução a 100°C, mantendo-a nesta temperatura durante 30 minutos
- ❖ Em seguida, eleva-se a temperatura do sistema para 300°C permanecendo nesta temperatura por mais 20 minutos.
- ❖ Por último, o aquecedor é desligado para a solução voltar à temperatura ambiente.

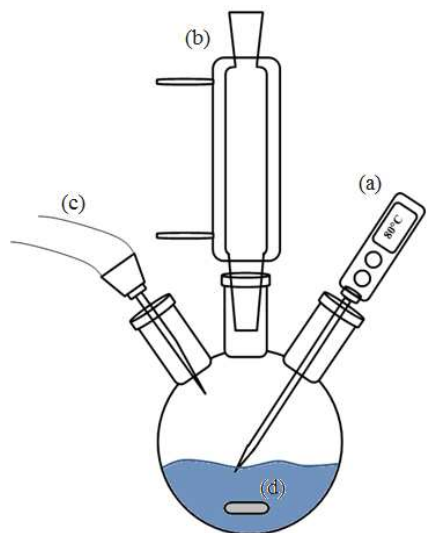


Figura 16: ilustração da fabricação de nanopartículas em um balão de três entradas sendo (a) termômetro, (b) condensador, (c) mangueira com fluxo de argônio e (d) agitador magnético imerso na solução.

Durante todo o processo de fabricação das nanopartículas se observa, durante o processo que envolve a temperatura de 260°C , se produzem pequenas explosões no interior do balão devido a forte evolução de gás.

Após a solução voltar à temperatura ambiente, com o auxílio de uma seringa, adicionamos 10 ml de álcool etílico a solução e, com outra seringa, retira-se a solução do balão e a coloca em tubos de ensaio.

Em seguida, estes tubos são levados a uma centrifuga de 3800 rotações por minuto durante 10 minutos. Com o objetivo de eliminar os resíduos orgânicos da solução.

Após a centrifugação as nanopartículas se precipitam no fundo dos tubos de ensaio, depois da eliminação dos resíduos adicionamos um solvente (nesta síntese foi utilizado o tolueno) e com o auxílio do ultrassom se dispersa as nanopartículas.

O resultado final desta síntese espera-se obter nanopartículas de prata revestidas com surfactantes como é ilustrado de forma esquemática na *Figura 17*.

Onde os círculos maiores representam as nanopartículas de prata e os círculos menores com as linhas onduladas representam o surfactante.

As nanopartículas de prata serão utilizadas posteriormente como sementes para formação dos dímeros.

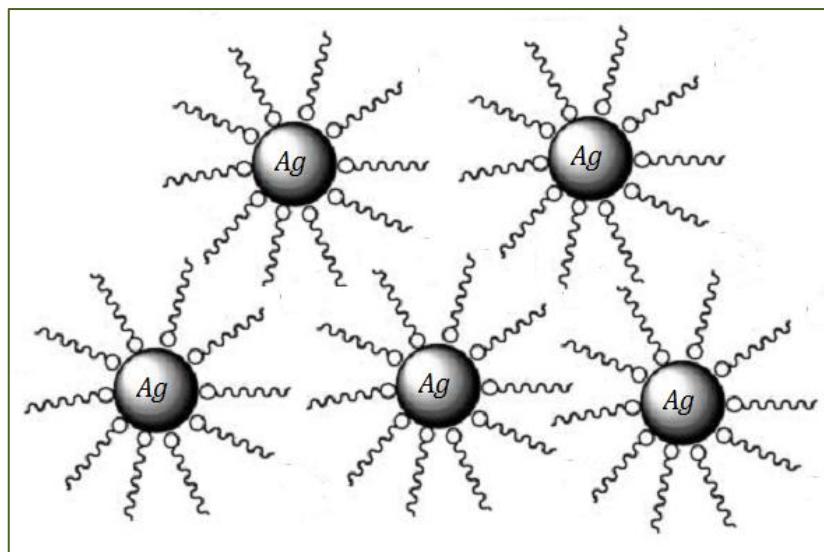


Figura 17: representação, ao final do processo de fabricação, das nano partículas de prata. Onde os círculos contendo (Ag) corresponde a partícula de prata rodeada por moléculas surfactantes (sendo os círculos menores grupos funcionais polares, isto é, hidrofílicos e as linhas onduladas são cadeias hidrocarbônica apolar, isto é, hidrofóbicas).

3.2 Síntese de nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4)

Agora será descrito passo a passo a síntese para obter somente as nanopartículas de magnetita, sendo este processo bem semelhante ao da formação dos dímeros de prata com magnetita.

Na fabricação somente das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram utilizados 0,6 mmol (0,212 g) de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 1,8 mmol (0,465 g) de 1,2 hexadecanediol, 20 ml de Benzyl-ether, 1,2 mmol (0,380 ml) de ácido oléico e 1,2 mmol (0,394 ml) de Oleyamina.

Abaixo as etapas detalhadas desta rota de síntese:

- ❖ Mistura-se em balão de três entradas $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 1,2 hexadecanediol e Benzyl-ether. A esta solução adiciona-se um agitador magnético para manter a solução homogênea.
- ❖ Em seguida, com o balão sobre um aquecedor é colocado um condensador a entrada central do balão
- ❖ Em uma das entradas laterais conecta-se o fluxo de argônio e na entrada restante é colocado um termômetro. Tal processo é ilustrado acima na Figura 16.
- ❖ Em uma atmosfera de argônio adicionamos a solução o ácido oleico e a oleyamina e em seguida é elevada a temperatura do sistema a 100°C permanecendo nesta por 40 min.
- ❖ Depois a temperatura é aumentada para 300°C permanecendo nesta temperatura durante 30 min.
- ❖ Por último, o aquecedor é desligado e o sistema volta a temperatura ambiente.

Com relação à reação química em si observamos que, após todo o processo de fabricação obtemos uma solução de cor escura.

Após a solução voltar à temperatura ambiente, com o auxílio de uma seringa, adicionamos 10 ml de álcool etílico a solução e, com outra seringa, retira-se a solução do balão e a coloca em tubos de ensaio.

Em seguida, estes tubos são levados a uma centrífuga de 3800 rotações por minuto durante 10 minutos. Com o objetivo de eliminar os resíduos orgânicos da solução.

Após a centrifugação as nanopartículas se precipitam no fundo dos tubos de ensaio, depois da eliminação dos resíduos adicionamos um solvente (nesta síntese foi utilizado o tolueno) e com o auxílio do ultrassom se dispersa as nanopartículas.

O resultado final da síntese espera-se obter nanopartículas de magnetita revestidas com surfactantes como ilustrado de forma esquemática na Figura 18. Sendo os círculos maiores representam as nanopartículas de magnetita e os círculos menores com as linhas onduladas representam o surfactante.

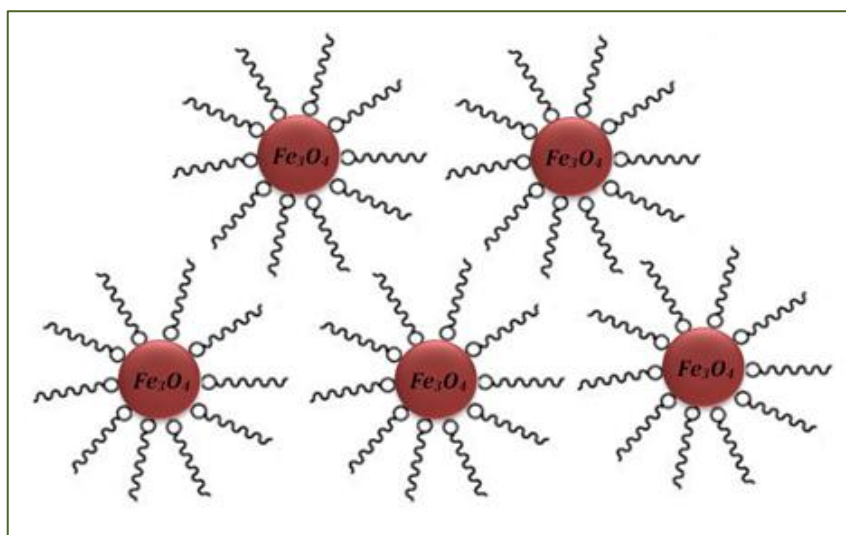


Figura 18: representação, ao final do processo de fabricação, das nano partículas de magnetita. Onde os círculos vermelhos contendo (Fe_3O_4) correspondem à partícula de magnetita rodeada por moléculas surfactantes (sendo os círculos menores grupos funcionais polares, isto é, hidrofílicos e as linhas onduladas são cadeias hidrocarbônica apolar, isto é, hidrofóbicas).

3.3 Síntese de nanopartículas do tipo dímero ($Ag-Fe_3O_4$)

Para a formação das nanopartículas dímeros de prata com magnetita ($Ag-Fe_3O_4$) é utilizada a mesma rota de síntese feita para produção de nanopartículas de magnetita com apenas uma diferença: a síntese das nanopartículas de magnetita é feita com a adição das nanopartículas de prata previamente sintetizadas.

As nanopartículas de Ag serviram de sementes para a formação dos dímeros, ou seja, as nanopartículas de magnetita devem crescer junto as nanopartículas de prata previamente fabricadas.

Na produção das nanopartículas de Ag-Fe₃O₄ foi utilizado nanopartículas de prata, 0,3 mmol (0,106 g) de Fe(acac)₃, 0,9 mmol (0,232 g) de 1,2-hexadecanediol, 10 ml de Benzyl-ether, 0,6 mmol (0,180 ml) de ácido oléico e 0,6 mmol (0,200 ml) de Oleyamina.

Entretanto, para a fabricação das nanopartículas dímeros de Ag-Fe₃O₄ foi feita divisão da massa total do pó das nanopartículas de prata, produzida pela síntese que foi descrita anteriormente, em três quantidades diferentes com o objetivo de estudar a influência da concentração de nanopartículas de prata na formação dos dímeros e em nas propriedades magnéticas dos dímeros sintetizados.

As etapas da síntese para fabricação dos dímeros são semelhantes às etapas para a produção das nanopartículas de magnetita, sendo a única diferença a adição das nanopartículas de prata dissolvida em benzyl-ether juntamente com o Fe(acac)₃ e o 1,2-hexadecanediol dentro do balão de três entradas.

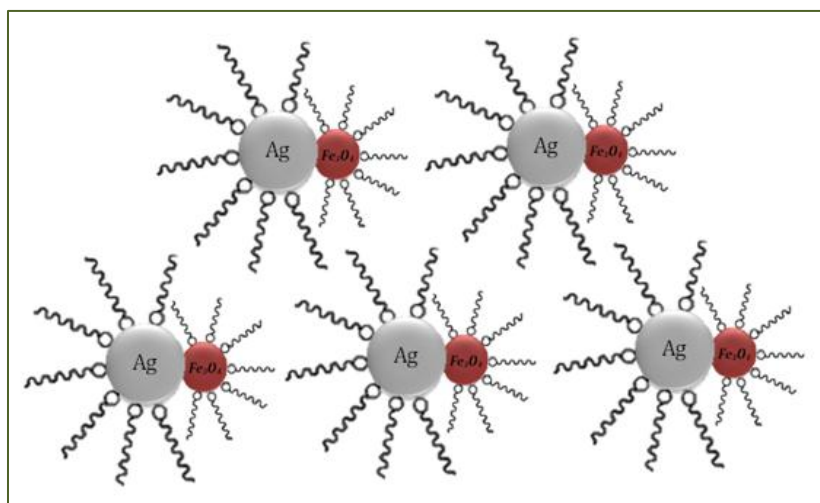


Figura 19: representação, ao final do processo de fabricação, das nanopartículas dímero de prata com magnetita (Ag-Fe₃O₄). Onde os círculos cinza e vermelhos correspondem respectivamente à nanopartícula de prata e magnetita rodeadas por moléculas surfactantes (sendo os círculos menores grupos funcionais polares, isto é, hidrofílicos e as linhas onduladas são cadeias hidrocarbonética apolar, isto é, hidrofóbicas).

O resultado final desta síntese espera-se obter nanopartículas tipo dímero, isto é, nanopartículas de prata unidas com nanopartículas de magnetita e ambas sendo revestidas com surfactantes como é ilustrado de forma esquemática na *Figura 19*.

Utilizando esta rota de síntese foram produzidos três tipos de nanopartícula dímero com diferentes concentrações de nanopartículas de prata com benzyl-ether (que se manteve igual a 10 ml) sendo os valores destas concentrações iguais a 0,003 g/ml, 0,007 g/ml e 0,01g/ml e nomeadas, respectivamente, de AgFeO_1, AgFeO_2 e AgFeO_3.

Capítulo 4

Técnicas de Caracterização

4.1 Caracterização Estrutural

4.1.1 Difração de Raios X (XRD)

Difração de raios-x é uma técnica para investigação da estrutura cristalina de um material, pois a maneira como o material difrata o feixe revela qual é o tipo de estrutura que este material possui como será descrito nesta seção.

Distâncias interatômicas em sólidos são pequenas, da ordem do angstrom (10^{-10} m). Portanto, um feixe de luz para revelar a estrutura microscópica do sólido tem que ter seu comprimento de onda muito curto, isto é, da ordem do angstrom e corresponder a uma energia de

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-10} \text{ m}} \approx 12,3 \cdot 10^3 \text{ eV} \quad (4.1)$$

Uma onda eletromagnética com este comprimento de onda e energia na ordem de milhares de elétrons volts são características de onda na faixa dos raios-X [ref. 52].

Um material cristalino, ou seja, um material que tenha seus átomos arranjados periodicamente em vários planos e a distância entre esses planos é

igual a d . Então se incidimos feixes de raios-X sobre um material cristalino podemos determinar seus planos cristalinos.

A representação da seção transversal de um material cristalino com três planos cristalinos separados por uma distância d e sob a incidência de feixes monocromáticos de raios X com comprimento de onda igual a λ é ilustrada na Figura 20.

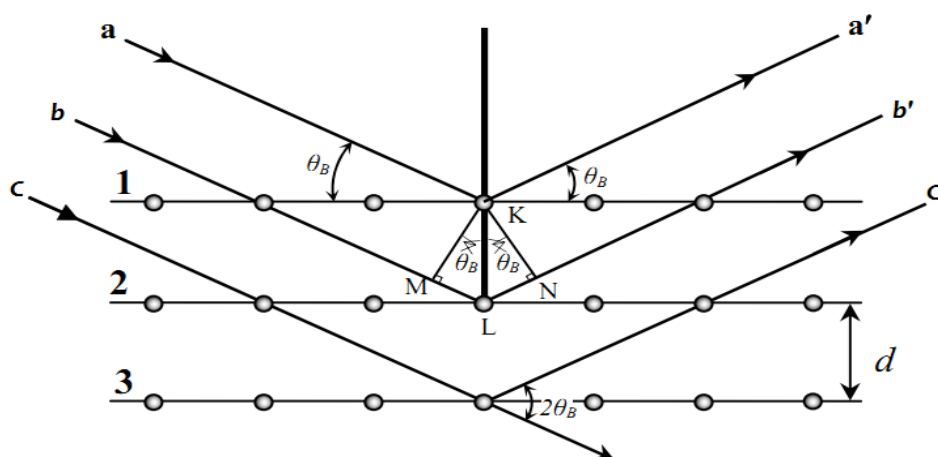


Figura 20: representação da observação dos planos cristalinos através da difração de raios X (XRD).

Logo, quando os feixes a e b incidem com ângulos θ_B (denominado ângulo de Bragg) sobre os planos 1 e 2, respectivamente, são refletidos pelos átomos K e L , resultando nos feixes a' e b' . A diferença de caminho óptico entre estes feixes é dada pela equação abaixo

$$\overline{ML} + \overline{LN} = d \sin \theta_B + d \sin \theta_B \quad (4.2)$$

Quando os feixes a' e b' estiverem completamente em fase, ou seja, a diferença de caminho óptico for igual a um número inteiro de comprimento de onda (n) vezes o comprimento de onda (λ) do feixe, ocorrerá uma interferência construtiva, isto é, no espectro de XRD será observado um pico de intensidade no

valor do ângulo onde ocorrer a interferência construtiva. Logo a equação (4.2) pode ser escrita como a equação (4.3), que é denominada a Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (4.3)$$

Entretanto partículas com tamanhos muito pequenos, inferior a $1\mu\text{m}$, podem apresentar efeito de alargamento de picos, ilustrado na Figura 21, devido ao seu tamanho reduzido. Tal fato deve-se ao menor número de planos que difratam os raios X, em função das pequenas dimensões do cristalino, permitindo a difração em valores de 2θ pouco superiores e inferiores entorno do ângulo de Bragg.

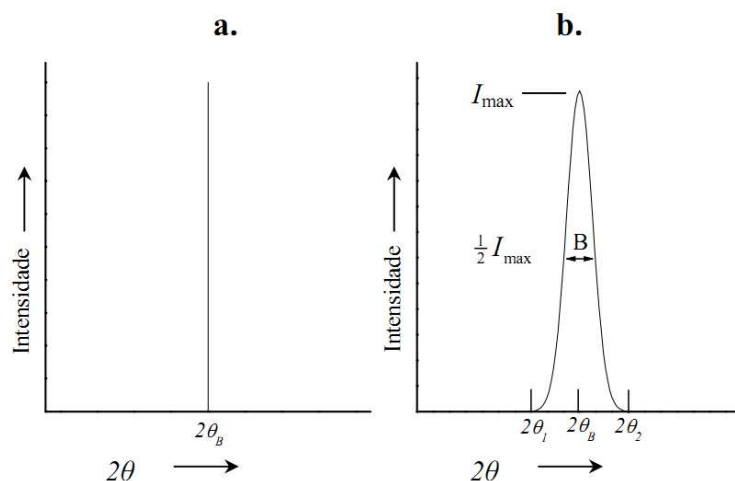


Figura 21: efeito de tamanho no pico de difração de raios X (a) partícula com tamanho macroscópico e (b) partícula muito pequenas.

Como o alargamento está relacionado com o tamanho do grão pode-se estimar o tamanho do grão através da expressão (4.4) que é chamada de *equação de Scherrer*.

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.4)$$

Onde:

D = tamanho do monocristal.

K = fator de forma, usualmente com valor de 0,9.

B = largura a meia altura do pico de difração mais intenso.

λ = comprimento de onda do feixe.

θ = ângulo de difração de Bragg em radianos.

A equação Scherrer é utilizada para estimar o tamanho médio de partículas muito pequenas, medido a largura a meia altura do pico de difração mais intenso, em seu espectro de difração de raios X.

Neste trabalho os espectros de difração de raios X foram obtidos com a utilização de um difratômetro de pó PHILIPS PW-1820 com configuração usual de θ a 2θ e um gerador de raios X convencional de cobre, Cu- K_{α} , com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Assim, utilizando um papel filtro comercial (contendo as nanopartículas) e colando-o sobre uma lâmina de vidro de aproximadamente 2 cm^2 de área que é inserindo-o no difratômetro, o qual incidirá sobre a superfície das nanopartículas feixes de raios X.

Com a variação do ângulo de incidência, isto é, 2θ de 15° a 90° é construído o espectro de difração de raios X da amostra que será comparado com outro disponível no banco de dados do PCPDFWIN e assim confirmando os elementos contidos em cada amostra. Os espectros de XRD podem ser vistos em artigo publicado contido no anexo [Ref. 53].

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) instalado nas dependências do laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS).

Através da técnica TEM é obtida imagens das nanopartículas onde podemos visualizar as formas e tamanhos das partículas e comprovar se realmente ocorreu a formação dos dímeros. A imagem TEM das nanopartículas do tipo dímero estão contidas no anexo [Ref.53].

4.2 Caracterização Magnética

4.2.1 Magnetização em função da Temperatura ($M \times T$)

Uma medida da magnetização em função da temperatura foi realizada sobre todas as amostras. Com o objetivo de estudar a variação da magnetização com a temperatura para a retirada de dados como a temperatura de bloqueio (T_B) e temperatura de irreversibilidade (T_{irr}). A técnica é denominada *Zero Field Cooling* – *Field Cooling* (ZFC - FC) e o seu protocolo será descrita abaixo.

Para realizar esta medida foi utilizado um *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*), sendo este equipamento um magnetômetro da *Quantum Design* pertencente ao Laboratório de Materiais a Baixas Temperaturas (LMBT).

O protocolo da medida de ZFC – FC é realizado como se segue:

Na condição inicial, a construção da curva de ZFC o sistema esta na ausência de um campo magnético externo, a temperatura ambiente ($T = 300K$) e encontra-se totalmente desmagnetizada, pois os momentos magnéticos de cada partícula estão orientados aleatoriamente.

Com o sistema na condição inicial o resfriamos a uma temperatura abaixo da temperatura de bloqueio. No caso deste trabalho a $T = 4K$.

Em seguida aplica-se um campo magnético externo baixo ($H = 50Oe$), o qual permanece fixo durante toda a medida de magnetização, que é feita enquanto se eleva a temperatura do sistema novamente a $300k$.

A condição inicial, para se obter a curva de FC, o sistema se encontra em temperatura ambiente na presença de um campo magnético externo baixo ($H = 50Oe$). Então resfriar-se o sistema abaixo da temperatura de bloqueio. No caso deste trabalho a $T = 4k$.

Na *Figura 22* mostra os resultados das medidas de $M(T)$ para todas as amostras fabricadas, resultados que também estão contidos no anexo [Ref.53].

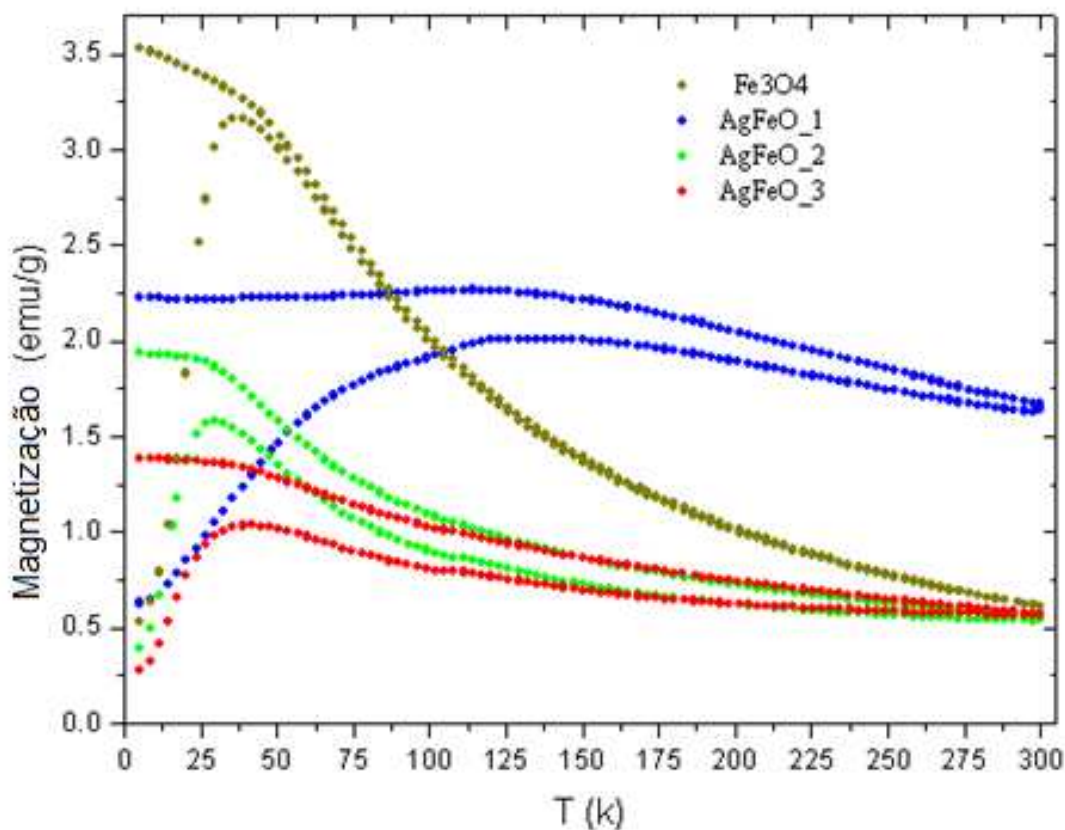


Figura 22: medida de ZFC-FC de todas as amostras fabricadas.

Como se pode observar na *Figura 22* a amostra de magnetita (curva dourada) tem uma distribuição de tamanho pequena, já que o pico da curva é estreito, e possui $T_B = 39\text{ K}$ e $T_{irr} = 60\text{ K}$.

Os dímeros com maior concentração de prata (curvas verde e vermelha na *Figura 22*) possuem curvas de ZFC-FC semelhantes a da magnetita sozinha assim como suas temperaturas de bloqueios são próxima com os valores para AgFeO_2 e AgFeO_3, respectivamente, iguais a $T_B = 30\text{ K}$ e $T_B = 39\text{ K}$.

Entretanto, suas temperaturas de irreversibilidade aumentaram bruscamente, ficando próxima a temperatura ambiente. Já, as partículas dímeros da amostra com menor concentração de prata (curva azul) além de sua T_{irr} ser maior que a temperatura ambiente ela também possui um aumento em sua temperatura de bloqueio para $T_B \approx 120\text{ K}$, onde tal deslocamento de T_B pode indicar um sistema com forte interação.

4.2.2 Magnetização versos Campo magnético externo ($M \times H$)

As medidas de $M \times H$ foram realizadas utilizando o equipamento PPMS da *Quantum Desing* pertencente ao Laboratório de Materiais a Baixas Temperaturas (LMBT).

As medidas de $M \times H$ sobre todas as amostras fabricadas, ver *Figura 23*, observa-se que a baixa temperatura o ciclo de histerese possui uma abertura, indicando que as partículas estão no estado bloqueado, porém a temperatura ambiente o ciclo de histerese não possui campo coercitivo como esperado de um sistema no estado superparamagnético.

A imagem menor dentro de cada medida é o zoom da mesma. Maiores detalhes em artigo publicado contido no anexo [Ref.53].

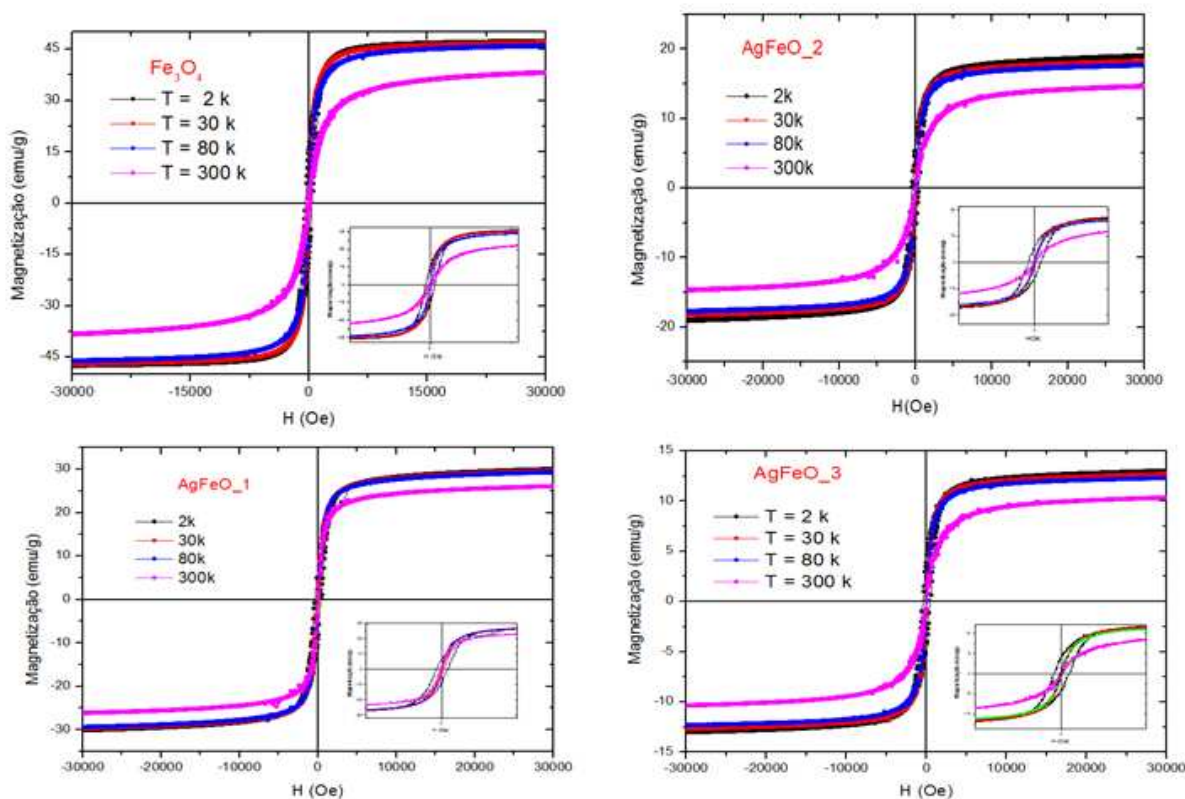


Figura 23: medidas de M x H de todas as nanopartículas produzidas.

Através das curvas de M(H) fitadas, a T = 300 K na Figura 24, pela função de Langevin sem considerar a contribuição da distribuição de tamanhos das partículas (equação 2.24) se determina o módulo dos momentos magnéticos médios (μ) das amostras fabricadas.

Sendo os momentos magnéticos médios das amostras de Fe₃O₄, AgFeO₂ e AgFeO₃ aproximadamente iguais o que pode indicar que elas tenham volumes muito próximos.

Entretanto, para as partículas dímero da amostra com menor concentração de prata (AgFeO₁) o valor do momento magnético médio é muito maior que das demais amostras, sendo seu valor aproximadamente o dobro do momento médio das amostras AgFeO₂ e AgFeO₃.

Isso indica que as partículas AgFeO_1 podem ter tamanhos maiores ou os efeitos de interação não são desprezíveis, já que através da imagens TEM pode se observar que as partículas de magnetita estão próximas umas das outras o que favorece as interações entre partículas.

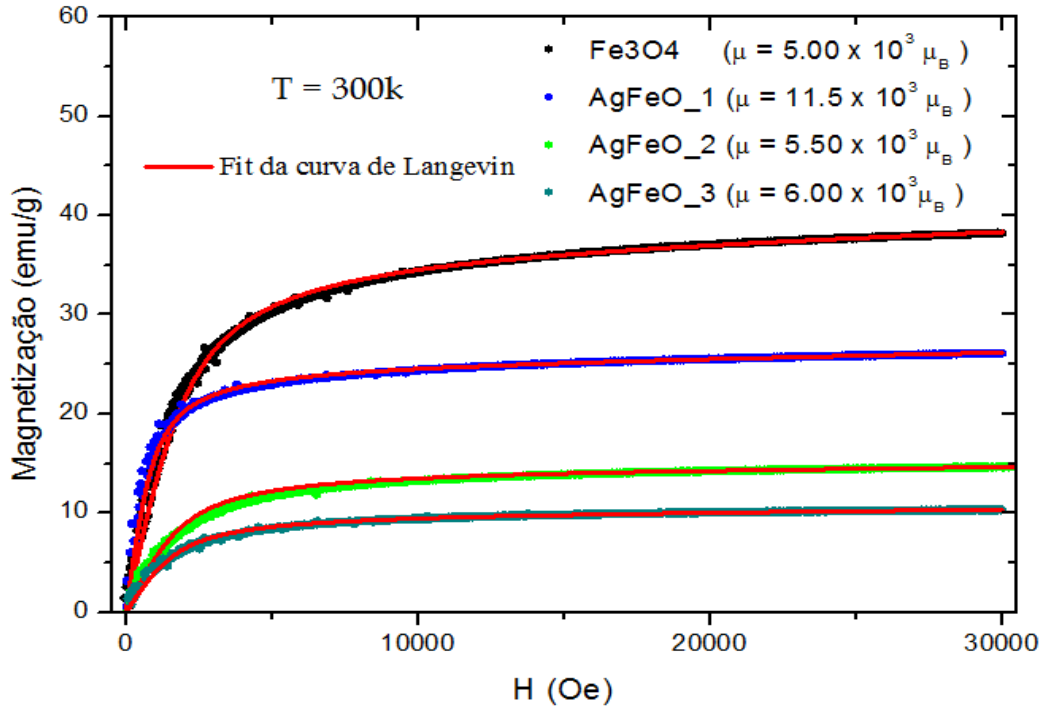


Figura 24: gráfico de M(H) de todas as amostras fabricadas com fit da função de Langevin

Através da análise da medida do campo coercitivo H_C em função da temperatura é possível determinar se um sistema é interagente ou não. Como é mostrado por W.C.Nunes [Ref.55] que utilizou a equação (4.5) para fitar a curva de $H_C(T)$ de um filme fino de Cu₉₀Co₁₀.

$$\langle H_C \rangle_T = \frac{M_r(T)}{\chi_s(T) + \frac{M_r(T)}{H_{CB}(T)}} \quad (4.5)$$

Onde M_r é a magnetização remanente, χ_s é a suscetibilidade das partículas que são superparamagnéticas e H_{CB} é o campo coercitivo das partículas que estão bloqueadas.

Como χ_s e H_{CB} , dependente da função de distribuição da temperatura de bloqueio ($f(T_B)$), ou seja, precisam de uma boa determinação de $f(T_B)$. Entretanto, para analisar o sistema considerando os efeitos de interações adicionou a $\langle H_C \rangle_T$ um parâmetro empírico (γ), que leva em conta os efeitos de interações, sendo a função de distribuição de temperatura de bloqueio $f(\gamma T_B)$ ao invés de $f(T_B)$.

Com isso, mostra que quanto maior for γ mais interagente é o sistema e consequentemente o ponto de mínimo no gráfico de $H_C \times T$ é mais deslocado para direita, ou seja, quanto maior o deslocado do ponto de mínimo da curva de $H_C(T)$ para a direita mais intensa é a interação no sistema, ver Figura 25(b).

Com as medidas de $M \times H$ de todas as amostras produzidas também se retirou o valor do campo coercitivo (H_C) a varias temperaturas (por amostra) e com isso pode-se verificar se as partículas dímeros possuem interação através da análise do gráfico de $H_C(T)$ mostrado na Figura 25(a).

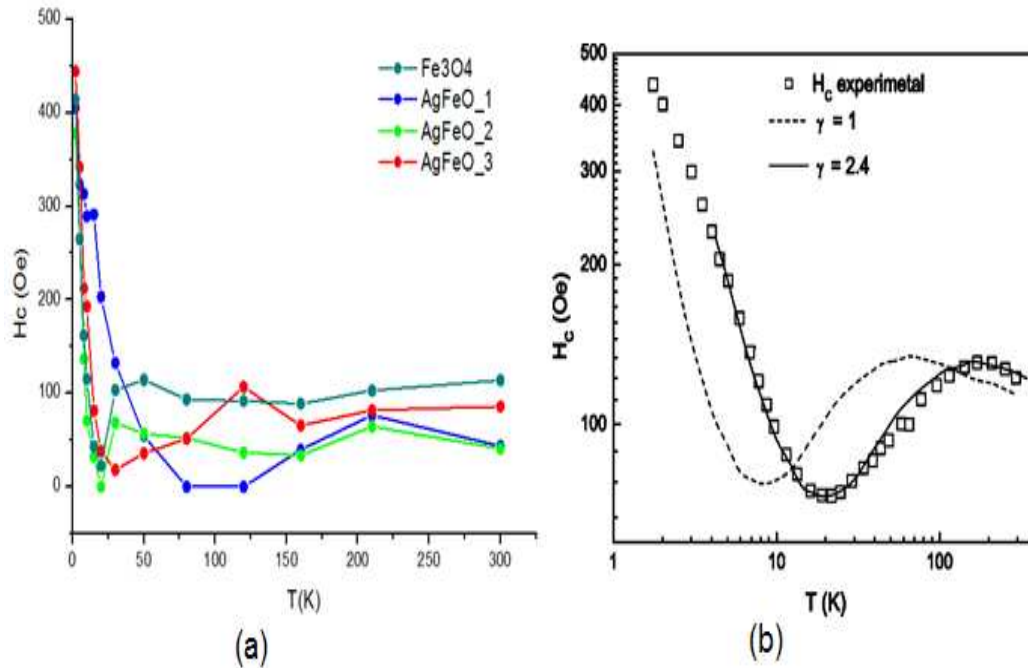


Figura 25: gráfico de $H_C(T)$ onde (a) dados experimentais dos dímeros fabricados e (b) fit da curva considerando interações, retirado da [Ref.55].

Então comparando a medida de $H_c(T)$ entre as amostras fabricados, podemos afirmar que as nanopartículas de $Ag-Fe_3O_4$ com menor concentração de prata é um sistema com forte interação.

Os valores da temperatura no ponto de mínimo nas curva de $H_c(T)$ para as amostras de maior concentração de prata ($AgFeO_2$ e $AgFeO_3$) e magnetita são em torno de 20K e 30K, enquanto para a amostra $AgFeO_1$ o valor da temperatura de mínimo é 80K.

O fato de que a amostra $AgFeO_1$ é um sistema interagente está de acordo com as medidas de ZFC-FC que mostram que o dímero de menor concentração de prata possui um deslocamento da temperatura de bloqueio indicando que o sistema é interagente.

4.2.3 Dicroísmo Circular Magnético de raios X (XMCD)

As medidas de dicroísmo circular magnético de raios X foram feita no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS) e foram realizadas pelo professor doutor *Abner de Siervo*. Em seguida, há uma breve descrição desta técnica.

O dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) é uma técnica seletiva ao elemento e estado químico, que permite determinar e separar quantitativamente os momentos magnéticos de spin e orbital de diferentes materiais.

Esta técnica está associada à diferença entre as absorções de raios-X (XAS), cada qual obtido com polarização circular oposta, ou seja, um com polarização direita e o outro esquerda. Usualmente esta diferença é zero, contudo em materiais com magnetização líquida apontando na direção de propagação do feixe de raios X, essa diferença passa a ter um valor finito e relacionado a intensidade desta magnetização.

Nem sempre, a inversão do sentido da polarização do feixe de raios-X é simples. Nesse caso, o que se costuma fazer é fixar o sentido da polarização e inverter o sentido do campo magnético aplicado paralelo ou antiparalelo ao vetor momento angular (helicidade) dos fótons incidentes. Por uma questão de simetria, a inversão do campo magnético mantendo-se a polarização fixa é equivalente a inverter a polarização e manter fixo o sentido da magnetização.

J.Stöhr e Wu [Ref.56] propuseram um modelo para explicar de forma simplificada o fenômeno de dicroísmo circular magnético. Este, conhecido como modelo de dois passos pode ser observado pictoricamente na Figura 26, onde mostramos uma representação esquemática para o caso as bordas L2 e L3 de um metal de transição 3d ferromagnético (Fe, Co ou Ni, por exemplo).

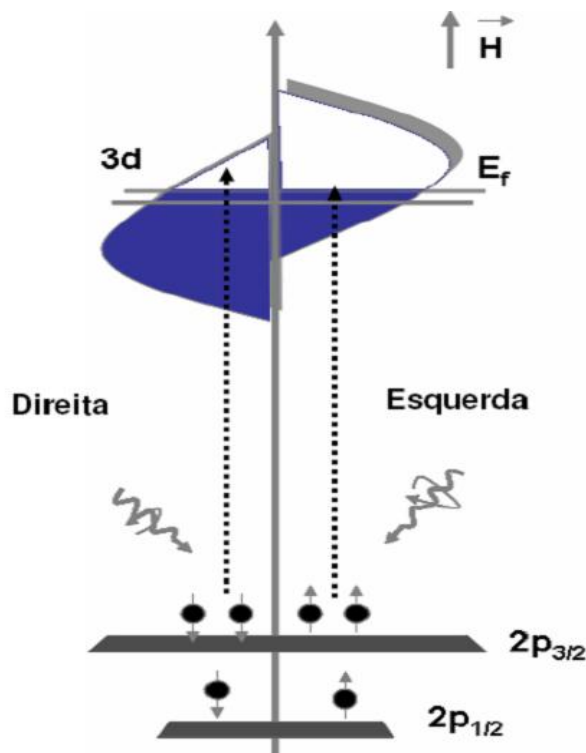


Figura 26: representação da explicação do princípio do XMCD através do modelo de dois passos.

O primeiro passo consiste na incidência de fótons circularmente polarizados para direita (esquerda) ao nível de caroço. Ao serem absorvidos, estes fótons transferem o seu momento angular $\hbar$ ($-\hbar$) para os fotoelétrons.

Vale salientar que a participação da interação spin-órbita é crucial neste passo, tendo em vista que o momento angular do fóton é transferido em parte para spin através desta interação. Como o fóton possui spin nulo, é a interação spin-órbita tanto do estado inicial quanto final, que indiretamente acopla o momento angular do fóton aos spins dos elétrons do caroço (esse efeito é conhecido por efeito Fano).

Portanto, o grau de spin-polarização depende da helicidade do fóton incidente e da interação spin-órbita. Por exemplo, para a borda L2 ($j = l - s$) dos metais de transição 3d, luz circularmente polarizada para esquerda (LCPE) pode excitar 1/4 dos elétrons spin up e 3/4 de elétrons spin down, com valores opostos para luz circularmente polarizada para direita (LCPD). No caso da borda L3 ($j = l + s$), LCPE pode excitar 5/8 de elétrons de spin-up e 3/8 de elétrons de spin-down, da mesma forma esses valores são opostos para LCPD.

As propriedades magnéticas entram no segundo passo. A banda de valência d pode ser considerada como detector de fotoelétrons spin-polarizados. Isto significa que os fotoelétrons spin-down são excitados para estados desocupados acima do nível de Fermi na sub-banda spin-down, enquanto os fotoelétrons spin-up são excitados para estados desocupados na sub-banda spin-up.

Se o material possui uma magnetização líquida, existe uma assimetria no número de ocupação nas sub-bandas spin-up e spin-down, portanto diferenças na XAS são realizadas com LCPD e LCPE.

Em resumo, no caso dos metais de transição ferromagnéticos a existência do efeito dicróico nas bordas $L_{2,3}$ é principalmente devido a interação spin-órbita no nível de caroço e desbalanço no número de elétrons up e down (relacionado à interação de troca) na banda de valência.

Este modelo, apesar de não ser válido para todos os materiais, mostra-se qualitativamente didático para ajudar a compreender os processos envolvidos pela absorção de raios X circularmente polarizados por materiais magnéticos.

Agora, nas Figura 27, Figura 28 e Figura 29 mostram os resultados obtidos das medidas de XMCD, feitas pelo Prof. Abner de Siervo, das partículas do tipo dímero, isto é, amostras AFeO_1, AFeO_2 e AFeO_3. Em cada uma destas figuras temos duas medidas, sendo a primeira o espectro de absorção de raios X (XAS) e a segunda o XMCD.

Na medida de XAS temos duas curvas que mostram a absorção, pelo material, dos raios X polarizados a esquerda (curva de cor preta) e a direita (curva de cor vermelha). As curvas de XAS possuem dois picos distintos que são referentes às bordas de absorção do material, onde a primeira região (contendo o primeiro pico) é devido a absorção na borda L3 e a segunda região (contendo o segundo pico) é devido a absorção na borda L2.

A curva de XMCD é obtida por definição como a diferença entre as curvas de XAS, ou seja, é a diferença entre a absorção dos raios X polarizados a direita e a esquerda.

Na região da borda L3 consiste de três picos distintos, onde se sabe que os dois picos negativos são devido ao site octaédrico e o pico positivo é devido ao sitio tetraédrico [Ref.57,58].

Através da medida de XMCD podemos retirar duas informações, primeiro a composição química da superfície da amostra e a segunda, através de regras de soma, obter separadamente os momentos orbitais, spin e total da amostra.

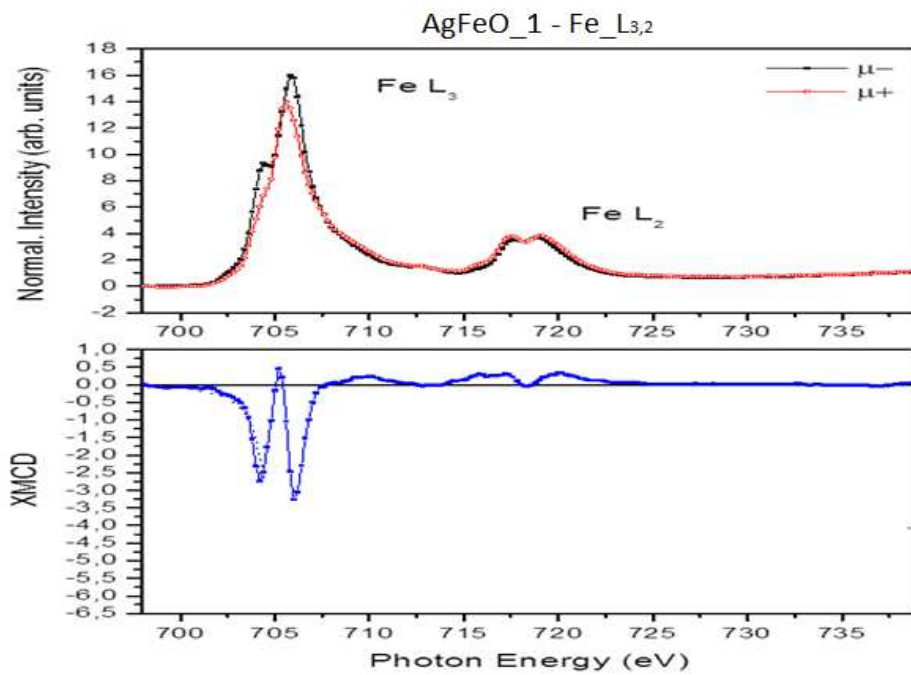


Figura 27: medida da XAS (polarizado a direita ($\mu+$) e esquerda ($\mu-$)) e de XMCD sobre a amostra AgFeO₁.

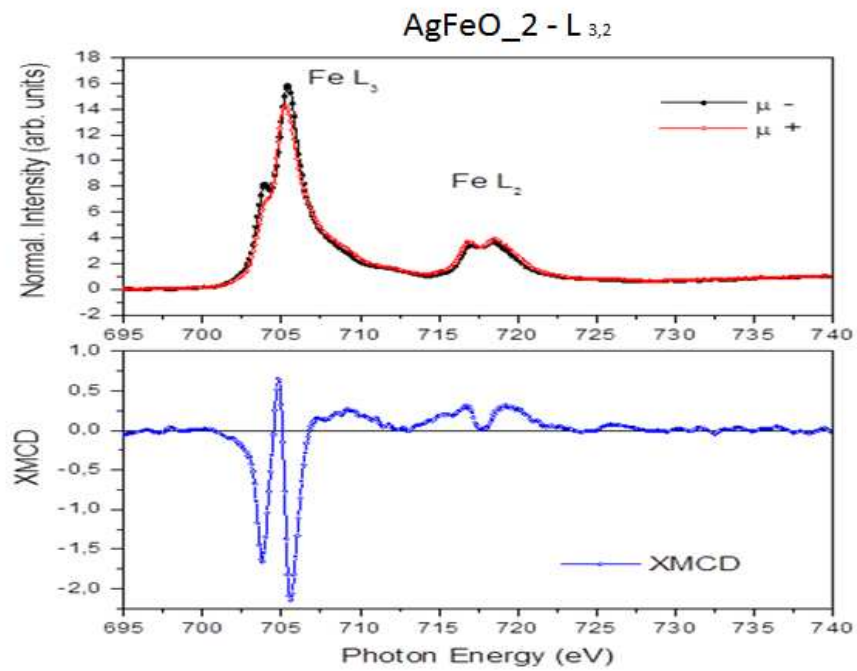


Figura 28: medida da XAS (polarizado a direita ($\mu+$) e esquerda ($\mu-$)) e de XMCD sobre a amostra AgFeO₂.

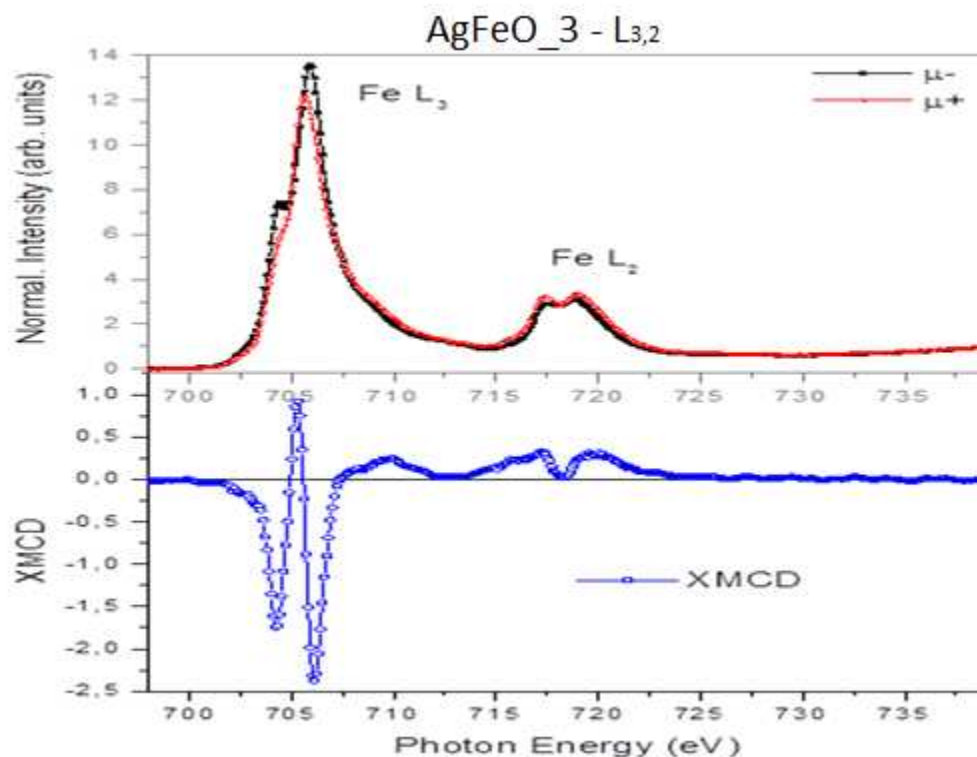


Figura 29: medida da XAS (polarizado a direita (μ^+) e esquerda (μ^-)) e de XMCD sobre a amostra AgFeO₃.

Em relação à composição da amostra a curva de XMCD, para todas as amostras medidas, é mais parecida com a curva característica da maghemita (γ -Fe₂O₃) do que com a magnetita (Fe₃O₄) como é ilustrado por Luca Signorini [Ref.59].

Porém, com a medida de XANES, na Figura 30 pode-se afirmar que o volume das amostras é de magnetita já que suas curvas se parecem mais com a curva de magnetita padrão do que a de maghemita. Logo as nanopartículas magnéticas das amostras são de magnetita com a suas superfícies ou cascas, possivelmente devido a uma oxidação, de maghemita (γ -Fe₂O₃) ou de magnetita não estequiométrica (Fe_{3-x}O₄).

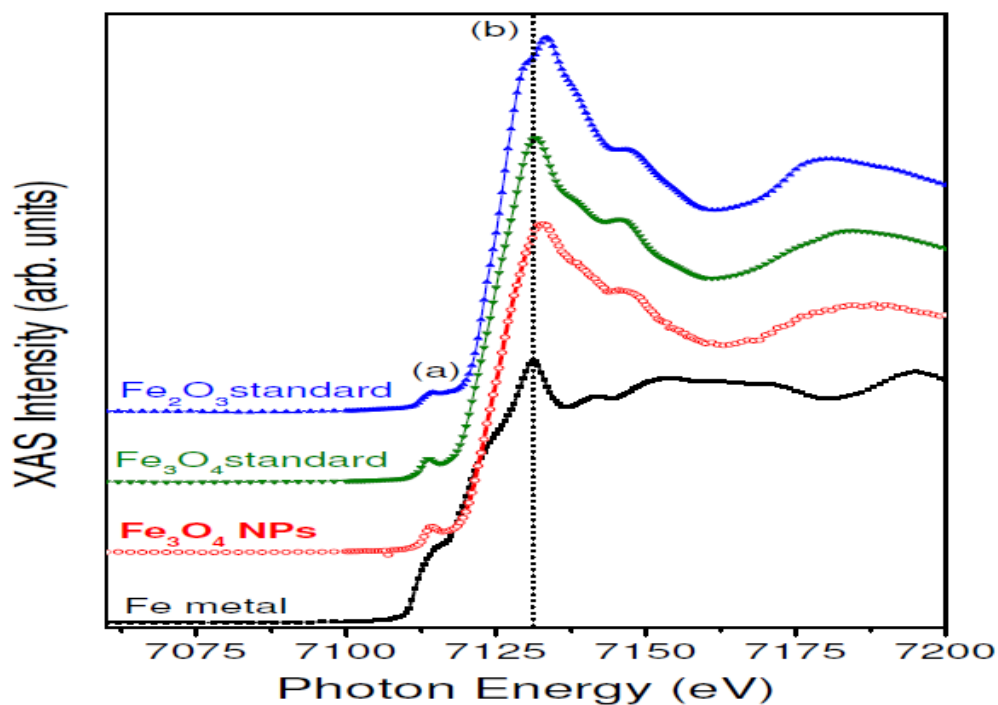


Figura 30: comparação entre os sinal de XANES das NPs de oxido de ferro com os padrões de Fe, γ - Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

Através das curvas de XMCD e utilizando regas de soma (feito pelo prof. Abner de Siervo) obtive-se, separadamente, o momento orbital, momento spin e momento total das amostras do tipo dímero fabricadas, os valores são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 1: valores dos momentos orbital (M_L), momento de spin (M_S) e momento total (M_T) das amostras medidas.

Amostra	M_L (μ_B)	M_S (μ_B)	M_T (μ_B)
Fe_3O_4	0.036	3,24	3,27
AgFeO_1	0,262	2,706	2,96
AgFeO_2	0.056	1,665	1,72
AgFeO_3	0,084	2,328	2,41

Sendo os valores dos momentos para a magnetita (Fe_3O_4) contidos na tabela 1 (para podemos comparar com os valores dos momentos das amostras do tipo dímero) retirados do artigo de N. Pérez [Ref.60].

Como podemos observar na tabela 1 o momento orbital para os dímeros são maiores em relação a magnetita sozinha, sendo que o dímero com menor concentração de prata possui o momento orbital muito maior que as demais amostras.

Como já se sabe que o momento orbital é proporcional a anisotropia magnética, isto é, quanto maior a momento orbital maior a anisotropia da amostra.

Através das medidas de ZFC_FC podemos dizer que as nanopartículas do tipo dímero apresentam maior anisotropia, pois se observa um aumento brusco em suas temperaturas de irreversibilidade, mostrada na *Figura 22*, o que estar de acordo com as medidas dos momentos orbitais.

Capítulo 5

Conclusões

Com este trabalho foi possível produzir nanopartícula do tipo dímero de prata com magnetita ($\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$) onde através do controle da quantidade de nanopartículas de prata inserida na síntese e foi possível variar a forma da partícula do tipo dímero ao tipo flor (que tendem a uma partícula do tipo core-shell) apenas com diminuição da concentração de partículas prata.

Através das caracterizações magnéticas observa-se que nas medidas de ZFC-FC as nanopartículas do tipo dímero com menor concentração de Ag apresentam alta temperatura de bloqueio devido a possíveis interações entre partículas de Fe_3O_4 rodeando a partículas de Ag, resultado que entra em concordância com as medidas do campo coercitivo em função da temperatura onde se observa um deslocamento no ponto de mínimo para a amostra AgFeO_1 indicando que é sistema com interação.

Também se obtém que a temperatura de irreversibilidade tem um aumento brusco para as nanopartículas do tipo dímero. Tal fato indica que a anisotropia magnética da magnetita sofreu um aumento com a união da prata. Tal fato pode ser explicado pelo aumento no momento orbital nas amostras do tipo dímero como foi mostrado na tabela 1 onde os dados foram obtidos através das medidas de XMCD.

Finalmente, para trabalhos futuros fica a tarefa em melhorar o controle de fabricação dos dímeros com o objetivo de obter partículas do tipo core-shell muito bem definida, a realização de melhores caracterizações magnéticas com o objetivo de identificar claramente a origem do aumento de T_{irr} e T_B , assim como a utilização das partículas do tipo dímero em aplicações biomédicas entre outras.

Referência Bibliográfica

1. G.C.Hadjipanayis and G.A.Prinz (eds.), Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials, Series B: Physics, Plenum Press, New York, NATO Advanced Study Institute (1991), Vol.259.
2. J.L.Dormann and D.Fiorani (eds.), Magnetic Properties of Fine Particles, North-Holland, Amsterdam (1992).
3. M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen van Dau, F.Petrof f, P.Etienne, G.Creuzet, A.Friederich, and J.Chazeles, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
4. J.C.Denardin, M.Knobel, X.X.Zhang, and A.B.P akhomov, *J. Magn. Magn. Mater.* 262, 15 (2003).
5. S.Mørup and E.T ronc, *Phys. Rev. Lett.* 72, 3278 (1994).
6. C.L.Chien, *J. Appl. Phys.* 69, 5267 (1991).
7. Sergey P. Gubin, 2009 Magnetic Nanoparticles (Moscow: Wiley-VCH)
8. H.J.Lee and S.H.Jeong, *Textile Research Journal* 75, 551 (2005).
9. Marcelo Knobel e Gerardo F. Goya, SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL, DEZEMBRO 2004.
- 10.X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D* 2002, 35, R15.
- 11.L.Néel, *C. R. Acad. Sci., Paris* 228, 664 (1949); L.Néel, *Ann. Geophys.* 5, 99 (1949).
- 12.U.Gradmann and K.H.J.Buschow (eds.), Handbook of Mag-netism Materials, Elsevier, Amsterdam (1993), Vol.7, Chap.1.
- 13.R.D.Zysler, H.Romero, C.A.Ramos, E.De Biasi, and D.Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* 266, 233 (2003).
- 14.D M Cox, D J Tevor, R L Whetten, E A Rohlfing, A Kaldor, *Phys. Rev. B* 32 7290 (1985).
- 15.W A de Heer, P Milani, A Chatelain *Phys. Rev. Lett.* 65 488(1990).
- 16.Yu I Petrov E A Shafranovskii, Yu F Krupyanskii, S V Esin *Dokl. Akad. Nauk* 379 357 (2001).
- 17.X G Li, A Chiba, S Takahashi, K Ohsaki *J. Magn. Magn. Mater.* 173 101 (1997).
- 18.F Fendrych, L Kraus, O Chayka, P Lobotka, I Vavra, J Tous, V Studnicka, Z Frait *Monatsh. Chem.* 133 773 (2002).
- 19.J. Lee, T. Isobe, M. Senna, *Colloids Surf. A* 1996, 109, 121.
- 20.A.Bee, R. Massart, S. Neveu, *J.Magn.Magn.Mater.*1995, 149,6.
- 21.D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *J.Phys.Chem.B* 2003,107, 11022.
- 22.N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3931.
- 23.C. S. Samia, K. Hyzer, J. A. Schlueter, C.-J. Qin, J. S. Jiang,S. D. Bader, X.-M. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4126.

24. D. Langevin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1992, 43, 341.
25. X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature* 2005, 437, 121.
26. H. Deng, X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen, Y. Li, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2841; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2782.
27. Chenjie Xu, Jin Xie, Don Ho, Chao Wang, Nathan Kohler, Edward G. Walsh, Jeffrey R. Morgan, Y. Eugene Chin, and Shouheng Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 173–176.
28. L. M. Molina, B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 206 102.
29. Yanqiu Li, Qiang Zhang, Arto V. Nurmikko and Shouheng Sun, *nano letters* 2005 vol.5 1689.
30. C. Wang, H. Daimon, S. Sun, *Nano Lett.* 2009, in print.
31. J. Choi, Y. Jun, S.-I. Yeon, H. C. Kim, J.-S. Shin, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 18 982.
32. L. M. Molina, B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 206 102.
33. H. Gu, Z. Yang, J. Gao, C. K. Chang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 34.
34. C. H. Liu, Z. D. Zhou, X. Yu, B. Q. Lv, J. F. Mao, and D. Xiao, *Inorganic Materials*, 2008, Vol. 44, No. 3, pp. 291–295.
35. Hao Zeng and Shouheng Sun, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 391–400.
36. Jae-Hyun Lee, Jung-tak Jang, Jin-sil Choi, Seung Ho Moon, Seung-hyun Noh, Ji-wook Kim, Jin-Gyu Kim, Il-Sun Kim, Kook In Park and Jinwoo Cheon, *nature nanotechnology*, vol 6| july 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.95
37. B. D. Cullity, 1972 *Introduction to Magnetic Materials* (EUA: Addison-Wesley).
38. K.H.J. Buchow, F.R. de Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York : Kluwer, 2003.
39. A.P. Guimarães, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GMBH & Co., 2009, *Principles of Nanomagnetism*, ISBN: 9783642014819.
40. C.P. Bean and J. D. Livingston, *Journal Applied Physics*, **30** (1959) 120S.
41. C. Tannous and J. Gieraltowski, *Eur. J. Phys.* 29 (2008) 475-487.
42. P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, *Phys. Rev. B* 60, 12207 (1999).
43. M. Knobe, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8, 2836-2857, 2008.
44. T. Jonsson, J. Mattson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordlberg, and P. Svendlindh, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4138 (1995).
45. E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2829 (1999).
46. V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, and J. Nogues, *Nature* 423, 19 (2003)

47. W.C.Nunes, F.Cebollada, M.Knobel, and D.Zanchet, *J. Appl. Phys.* 99, 08N705 (2006).
48. M.El-Hilo, I.Bsoul, A.Rousan, and A.Hudeish, *J. Magn. Magn. Mater. (Part 1)* 272–276, 327 (2004).
49. D.K echrakos and K.N.T rohidou, *Phys. Rev. B* 62, 3941 (2000)
50. G. Lopes, J.M.Vargas, S.K.Sharma, F. Beron, K.R.Pirota, M.Knobel, C. Rettori and R.D.Zysler, *J.Phys.Chem.C*, 2010, 114, 101448.
51. Vargas, J.M; Zysler, R.D. *Nanotechnology* 2005, 16, 1474.
52. NEIL W. ASHCROFT AND N. DAVID MERMIN, *SOLID STATE PHYSICS*, CENGAGE LEARNING (1976)
53. D. Muraca, S. K. Sharma, L. M. Socolovsky, A. de Siervo, G. Lopes, and K. R. Pirota, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012, Vol. 12.
54. A G Roca, M PMorales, KO'Grady and C J Serna, *Nanotechnology* 17 (2006) 2783–2788.
55. W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, and M. A. Novak *PHYSICAL REVIEW B* 70, 014419 (2004).
56. J. Stöhr, *J. of Magn. and Mag. Mat.* 200, 470-497(1997).
57. P. Kuiper, B. G. Searle, L.-C. Duda, R. M. Wolf, and P. J. van der, Zaag, J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **86**, 107 (1997).
58. S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, and Ph. Saintavit, *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 354 (2005).
59. Luca Signorini, Luca Pasquini, Federico Boscherini, and Ennio Bonetti, *PHYSICAL REVIEW B* 74, 014426 2006.
60. N. Pérez, F. Bartolomé, L. M. García, J. Bartolomé, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Labarta, and X. Batlle, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 94, 093108 2009

Anexos: Artigos Publicados

Primeiramente foi feito um resumo dos artigos publicados para em seguida a apresentação dos mesmos.

Primeiro, artigo publicado no Journal of Physical Chemistry C com o título “Ag-Fe₃O₄ dimer coloidal Nanoparticles: synthesis and enhancement of magnetic properties”. Neste artigo propõem-se em uma nova rota de síntese para fabricação de nanopartícula do tipo dímero de Ag-Fe₃O₄ por meio de um método químico de dois passos. Ao fazer medidas de ZFC-FC sobre estas partículas se obteve uma curva incomum onde na curva ZFC se observa duas contribuições, sendo a baixas temperaturas (< 50K) é devida as partículas de magnetita sozinhas (sem a prata acoplada) e a temperaturas maiores a adição da contribuição dos dímeros. Também se observa que a temperatura de irreversibilidade para o dímero aumenta bruscamente, ficando próxima a temperatura ambiente, indicando um aumento na anisotropia magnética. Tal fato não pode ser explicado somente considerando efeito de interação, pois também pode ser provocado pelo aumento do momento magnético orbital já que através do espectro de difração de raios X do dímero se observa um pequeno deslocamento do pico mais intenso da magnetita em relação ao pico mais intenso do espectro da magnetita sozinha indicando uma pequena torção da rede cristalina.

Segundo, artigo publicado no Journal of Nanoscience and Nanotechnology com o título “Influence of silver concentrations on structural and magnetic properties of Ag-Fe₃O₄ heterodimer nanoparticles”. Neste artigo, através da rota de síntese proposta no artigo anterior, são fabricados três novas nanopartículas de Ag-Fe₃O₄, sendo a única diferença entre elas a concentração de NPs de Ag e então estudar a influência da prata na formação dos dímeros. Ao fazer imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) destas novas partículas dímero observa-se que as partículas de Ag-Fe₃O₄ com menor concentração de NPs de Ag apresentam uma forma do tipo flor, isto é, varias partículas de magnetita se juntam ao redor da partícula de prata onde sua forma tende a um core-shell. Por outro lado as NPs de Ag-Fe₃O₄ com maior concentração tem uma forma do tipo dímero. Sendo que suas propriedades magnéticas apresentam uma alta

temperatura de bloqueio e temperatura de irreversibilidade para NPs de Ag-Fe₃O₄ com menor concentração, respectivamente, 120K e maior que 300k. Embora para as NPs de Ag-Fe₃O₄ com maior concentração de prata a temperatura de bloqueio é entre 30 a 39 K tem altas temperaturas de irreversibilidade próxima da temperatura ambiente.

Terceiro, artigo publicado no Journal of Applied Physics com título “Synthesis of Ag-CoFe₂O₄ dimer colloidal nanoparticles and enhancement of their magnetic response”. Neste artigo fez-se o mesmo estudo do primeiro artigo, porém com partícula do tipo dímero de prata com ferrita de cobalto (Ag-CoFe₂O₄). Utilizando uma rota de síntese semelhante a dos artigos anteriores foi fabricado nanopartículas do tipo dímero de Ag-CoFe₂O₄. Ao realizar sobre estas amostras medidas de ZFC-FC se obteve resultado semelhante as NPs de Ag-Fe₃O₄, ou seja, apresentou um aumento brusco na temperatura de irreversibilidade próximo a 300K. Na curva ZFC se tem duas contribuições sendo baixas temperaturas (até 30K) devido a partículas de CoFe₂O₄ sozinha (sem a união com Ag) e a temperaturas mais alta a adição da contribuição dos dímeros de Ag-CoFe₂O₄.

Ag–Fe₃O₄ Dimer Colloidal Nanoparticles: Synthesis and Enhancement of Magnetic Properties

Gleyggestone Lopes,[†] José M. Vargas,^{*,†} Surender K. Sharma,[†] Fanny Béron,[†] Kleber R. Pirota,[†] Marcelo Knobel,[†] Carlos Rettori,[†] and Roberto D. Zysler[‡]

Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas-SP, 13083-970, Brazil, and Centro Atómico Bariloche, S. C. Bariloche-RN, 8400, Argentina

Received: March 14, 2010; Revised Manuscript Received: April 24, 2010

This paper describes a solution-phase route to prepare Ag–Fe₃O₄ colloidal dimer nanoparticles (NPs) with a dumbbell-like shape. Results show enhancement of the magnetic anisotropy and large coercivity that are explained through the nonzero orbital moment, m_{orb} , and the related strong spin–orbit interaction that can be induced by a lattice distortion of the Fe–O bond lengths. In particular, distortions of the octahedral sites in magnetite result in Fe 3d–O 2p mixing and O 2p to Fe 3d charge transfer which, together with crystal field effects, lifts the electronic degeneracy, leading to a nonzero m_{orb} . dc magnetization and ferromagnetic resonance were employed for analyzing the magnetic response of the reference Fe₃O₄ NPs and Ag–Fe₃O₄ dimer NPs samples, showing a very good agreement with the structural characterization.

Introduction

The understanding of the influence of surface and finite size effects on nanomaterial properties represents one of the actual cutting-edge subjects in science, from both academic and technological points of view.^{1,2} Furthermore, the combination of electronic and magnetic responses through a dimer particle system allows us to study microscopically the complex and intricately interaction mechanism within the dimer structure and the possibility to tune and enhance the magnetic properties.^{3–5}

In particular, metallic Ag and Au systems in the nanoscale regime exhibit striking features that are not observed in the bulk counterparts, for example, the ferromagnetism reported in Au NPs coated by protective agents, such as dodecane thiol.⁶ In this case, Crespo et al.^{7,8} showed that the main modification consists of the induction of lattice expansion and 5d band holes localized in the vicinity of the thiol bond through that the strong spin–orbit coupling, associated with a high local anisotropy, freezes the magnetic moment along the local easy axis and gives rise to the appearance of permanent magnetism at the nanometric scale. In magnetic ϵ -Fe₂O₃ NPs, Tseng et al.⁹ studied the effect of the crystalline structure distortion on the Fe 3d–O 2p mixing and O 2p to Fe 3d charge transfer, which, together with crystal field effects, lifts the electronic degeneracy, leading to a nonzero m_{orb} , resulting in a moderate anisotropy, large coercivity at room temperature, and magnetoelectric effects in this material. However, because transition-metal oxides present weak spin–orbit coupling due to the so-called orbital quenching, the possible existence of orbital moments in iron oxide nanomaterials was not explored thus far.

Neglecting the surface effects, the orientation of the magnetic moment in a monodomain NP orientates itself with respect to the anisotropy axis. In the absence of an external magnetic field, the two equivalent, but opposite, orientations of the magnetic moment are separated by an energy barrier, E_{B} , proportional to

the particle volume. The blocking temperature, T_{B} , corresponds to the temperature above which most of the particles are superparamagnetic, whereas below T_{B} , the magnetization exhibits hysteresis phenomena. In particular, magnetite (Fe₃O₄) is a common magnetic iron oxide with a cubic inverse spinel structure: oxygen forms a fcc close packing, and Fe cations occupy interstitial tetrahedral and octahedral sites.¹⁰ Magnetite particle dispersions have been widely used as ferrofluid in, for example, rotary shaft sealing, oscillation damping, and position sensing.¹¹ The use of properly coated magnetite NPs in clinical medicine has also intensified. Such a suspension can interact with an external magnetic field and be positioned to a specific area, facilitating magnetic resonance imaging for medical diagnosis¹² and ac magnetic field-assisted cancer therapy.¹³

Dimer types of NPs, that is, iron oxide particles attached to metallic and nonmagnetic particles, such as silver, provide NPs' stability in solution and help in binding various biological ligands to the NPs' surface. Thus, they could be used as nanovectors for drug delivery with convenient enhancement of both optical and magnetic properties.^{14,15} Therefore, the proposition of a method for designing particles with the physical properties of a Ag nanoparticle composition but with the chemistry of iron magnetite oxide would represent a major advance. Here, we describe a solution-phase route to prepare Ag–Fe₃O₄ colloidal dimer NPs. The structural and magnetic results show that the enhancement of the magnetic anisotropy and coercive field up to room temperature provides unique evidence that changes in orbital magnetization and related changes in spin–orbit coupling in the dimer compound are responsible for these facts. For this study, we have measured the dc magnetic response and the temperature dependence of the resonance field and line width of the FMR spectra.

Experimental Section

A two-step chemical method for the synthesis of Ag–Fe₃O₄ colloidal NPs was developed. All synthesis experiments were carried out using standard airless procedures and commercially available reagents. For each kind of synthesis, the prepared

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail: vargasjm@ifi.unicamp.br.

[†] Universidade Estadual de Campinas.

[‡] Centro Atómico Bariloche.

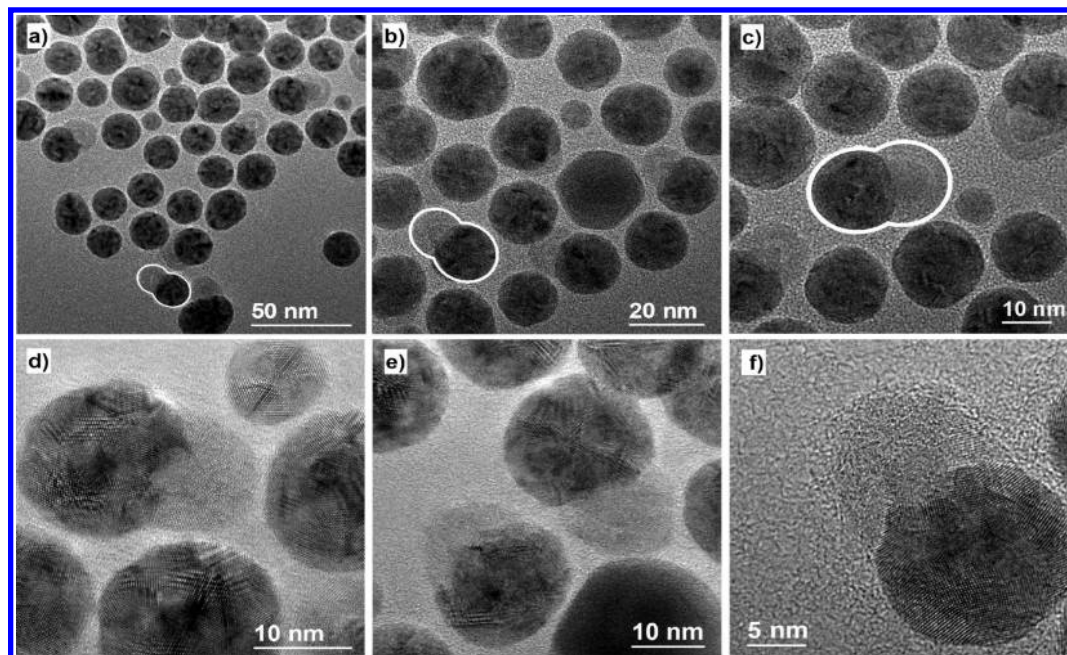


Figure 1. TEM (a–c) and high-resolution TEM (d–f) images of the Ag-Fe₃O₄ dimer NPs. The white semicircles indicate the attached particles of iron (whiter) and silver (darker).

mixture was gently heated to the final temperature of 250 °C for 40 min under an Ar gas flux. The solution was then cooled to room temperature *T*. The colloidal NPs were washed and centrifuged after adding excess ethanol. The obtained NPs were then dispersed in an adequate solvent.

Synthesis of Ag Nanoparticles. The primary reaction involves the nucleation and growth of the silver NPs with a mean size of 11.5 nm and $\sigma = 0.15$. The Ag metallic precursor (C₅₄H₄₅NO₃P₃Ag) was prepared from the stoichiometric amount of silver nitrate (1.1 mmol) and triphenylphosphine (3 mmol), mixed in 10 mL of warm acetonitrile. A white powder is obtained after heating at 80 °C in an inert atmosphere for 3 h. Thereafter, 10 mmol of oleyamine and 10 mmol of oleic acid were slowly added to the phenyl-ether solution of the Ag metallic precursor. This mixture was processed as described above, and the obtained Ag particles were dispersed in phenyl-ether and subsequently used as seeds. The reference sample of Ag NPs is labeled as Ag NPs sample.

Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles. Magnetite NPs with a mean size of 9.0 nm and $\sigma = 0.21$, were grown by the high-temperature (250 °C) decomposition of Fe(acac)₃ (2 mmol) in the presence of 1,2-hexadecanediol (10 mmol) and the surfactants oleic acid (0.6 mmol) and oleyamine (0.6 mmol) in phenyl-ether, as described elsewhere.¹⁶ The synthesized magnetite NPs were dispersed in toluene. The reference sample of Fe₃O₄ NPs is labeled as Fe₃O₄ NPs sample.

Synthesis of Ag-Fe₃O₄ Heterodimer Nanoparticles. In a typical process to obtain Ag-Fe₃O₄, 10 mL of Ag colloidal NPs in phenyl-ether (concentration of 0.05 g/mL) was added and mixed with 0.23 mmol of Fe(acac)₃ in the presence of 1,2-hexadecanediol (0.21 g) and the surfactants oleic acid (1.5 mmol) and oleyamine (1.5 mmol). The mixture was previously heated at 80 °C in an inert atmosphere for 40 min before undergoing the final heating/cooling steps. The obtained particles can be easily dispersed in nonpolar solvents, such as toluene or chloroform. This sample is labeled as Ag-Fe₃O₄ NPs sample.

Characterization Techniques. The particle diameters and its distribution were measured by transmission electron microscopy (TEM) (300 keV, JEM 3010 microscope) and by small-

angle X-ray scattering (SAXS) in transmission mode, using synchrotron radiation ($\lambda = 1.7556$ Å), both at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). For SAXS measurements, the sample was prepared in a colloidal solution of toluene at a 1:20 volume concentration. The particle composition was carried out by means of energy-dispersive spectroscopy (EDS) using a 16 nm probe, where iron and silver peaks were indexed. Samples were prepared by dropping a colloidal suspension of NPs onto a carbon-coated copper grid. The structure was determined by X-ray diffraction (XRD) (Philips, X-PERT), and the magnetic properties were measured with a SQUID (Quantum Design, MPMS XL) magnetometer. FMR spectra were measured for the toluene colloidal sample (freezing temperature ~ 180 K) in a Bruker spectrometer at $\nu = 9.5$ GHz (X band). Appropriate resonators coupled to a helium gas flux system allows us to control the temperature in the range of 4.2 K $< T < 300$ K.

Results and Discussion

Morphology and Crystallinity. Figure 1 shows typical TEM images of the Ag-Fe₃O₄ dimer NPs. The polycrystalline dimer NPs are coated by surfactant molecules, yielding a spacing of ~ 2 nm between them. Low-resolution images (Figure 1a–c) confirm two different contrasts in the morphology of the majority of the particles. Roughly, the profile of a particle with a homogeneous density is proportional to Z^2 and the thickness at every projected point. Therefore, the Ag particles, which have the higher *Z* compared with the Fe₃O₄ particles, are imaged as brighter dots.⁴ By the shape of the particles, we can infer that, in the second synthesis step, the magnetite grows using the silver particles as pinning seeds, leading to the appearance of dimer-like particles (see HRTEM images in Figure 1d–f). A highly homogeneous log-normal distribution of particles with a mean diameter of $D = 16.0$ nm, with a standard deviation $\sigma = 0.18$, is obtained for the Ag particle seeds (dark contrast) in the Ag-Fe₃O₄ NPs sample, whereas the glued Fe₃O₄ particles (clear contrast) show a mean size between 7 to 10 nm, with a polycrystalline nature or nonpreferential crystalline orientation. Taking these values into account, SAXS experiments were

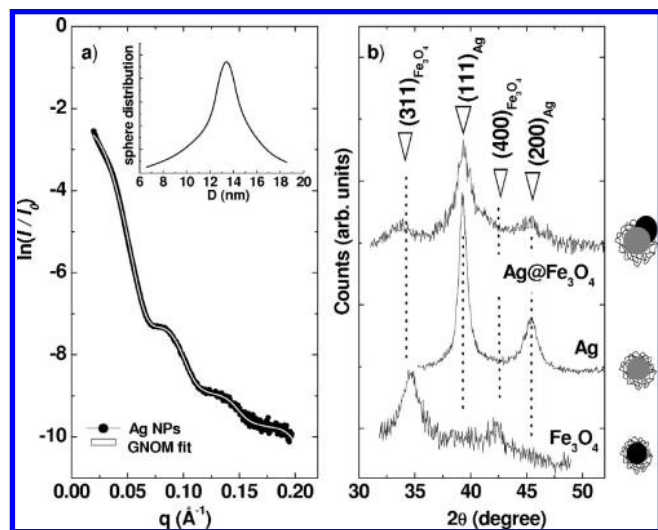


Figure 2. (a) SAXS pattern for the reference Ag NP seeds (the white line corresponds to the fitted GNM curve considering a polydisperse system of solid spheres). The inset shows the GNM size distribution. (b) X-ray diffraction patterns for the Ag and Fe_3O_4 reference NP samples and the Ag– Fe_3O_4 dimer NPs (the dotted lines correspond to the position of the diffraction peaks).

performed to obtain a more precise understanding of the size distribution of the Ag particle seeds. Figure 2a) shows the SAXS curve for the reference Ag NPs sample along with the fit obtained using the GNM program (considering the negligible effect of the organic-capping and polydisperse solid spheres),¹⁷ which gives a mean size of 13.5 nm with $\sigma = 0.11$. Figure 2b) shows the XRD patterns for the Ag and Fe_3O_4 reference samples and the Ag– Fe_3O_4 NPs sample, respectively. The Ag– Fe_3O_4 pattern shows the strong contribution of the peaks indexed as Ag NPs encompassed by the very broad peaks indexed as magnetite, Fe_3O_4 (cubic phase, $Fd3m$). The detailed analysis of the peak positions and their relative intensities confirm a lattice expansion for the magnetite that has been estimated to be 2.68(7) Å, which is 4% and 6% larger than the corresponding values for the reference Fe_3O_4 sample and standard bulk (2.5314 Å), respectively. Furthermore, lattice distortion was not observed from the indexed Ag peaks in the dimer sample. Taking the full width at half-maximum (fwhm) of the most intense peak and using the Scherrer formula,¹⁰ we have determined the effective crystalline size for the Ag (7(1) nm) and Fe_3O_4 (3(1) nm) NPs. These values are in good agreement with the HRTEM images of the Ag– Fe_3O_4 NPs sample, in which case a polycrystalline structure is observed.

dc Magnetization. Figure 3a shows the T dependence of the magnetization for the reference Fe_3O_4 and Ag– Fe_3O_4 NPs samples under zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) conditions ($H = 50$ Oe). The shape of the ZFC–FC magnetization curves for the reference magnetite sample is the shape typically observed for weakly dipole–dipole interacting systems of randomly oriented NPs,¹⁸ where the M_{ZFC} show a maxima at 76 K and the M_{FC} monotonically rises as T decreases, and below to 50 K, the M_{FC} is practically constant. Correspondingly, for the dimer Ag– Fe_3O_4 NPs, the M_{ZFC} curve shows clearly two contributions. At low temperatures (up to 50 K), the magnetization emerges due to the individual magnetite nanoparticles (without the attached Ag particle), and it is added to the magnetic contribution of the dimer nanoparticles leading to a very large energy barrier distribution, with blocking temperatures higher than room temperature. Concomitantly, its M_{FC} curve rises monotonically as T decreases, where the bump close to

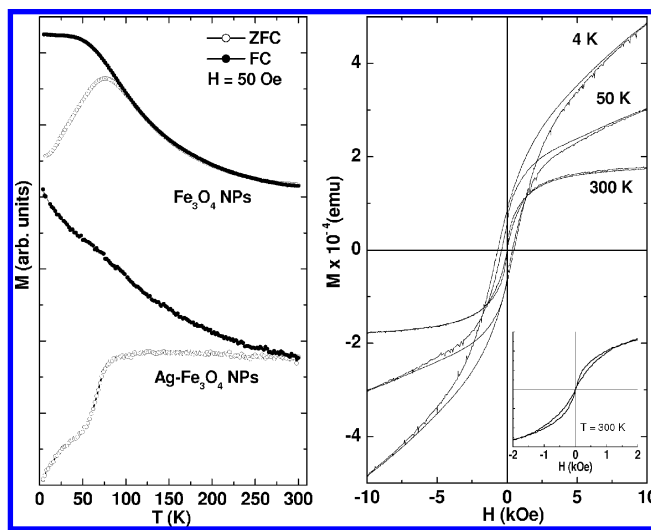


Figure 3. (a) ZFC and FC magnetizations for the Fe_3O_4 and Ag– Fe_3O_4 dimer NP samples under an applied field of 50 Oe. (b) Hysteresis loops taken at 4, 50, and 300 K (inset shows, in detail, the wasp-waist shape of the loop taken at $T = 300$ K) for the Ag– Fe_3O_4 dimer NPs.

76 K emerges due to the contribution of partially blocked magnetite nanoparticles. The irreversibility temperature, T_{irr} , is defined as the threshold temperature above which FC and ZFC curves coincide. Therefore, when the values for both Fe_3O_4 and Ag– Fe_3O_4 NPs samples are compared, the T_{irr} rises from 150 K to above room temperature; that confirms the enhancement of the magnetic anisotropy. Recently, Frey et al.¹⁹ studied by ac susceptibility the frequency-dependent blocking temperature of dumbbell-like Au– Fe_3O_4 NPs with similar morphological characteristics. The result was fitted to two separate models in an attempt to understand the relaxation and the role of interactions present in these kinds of nanoparticle arrays, using the Néel–Arrhenius (noninteracting single-domain NPs) and Vogel–Fulcher (weakly interacting single-domain NPs) models, respectively. The disagreement between both models and the weak accuracy in the description of the results reinforce the fact that interactions in the dumbbell-like particles are rather complex, and they cannot be accounted for by simple interparticle interactions. As mentioned by Frey and co-workers, the strong difference between both models suggests that a robust exchange type of coupling mediated by a nonmagnetic metal may be the reason for such disagreement.^{19,20} Moreover, considering the same volume of the reference sample and the Fe_3O_4 part of the dimer sample, the increase in T_{irr} in the dimer NP system cannot be caused merely by dipolar interactions. As can be seen in ref 18, the strong dipolar interactions present in the powdered Fe_3O_4 sample only induce a T_{irr} shift of a few degrees (K), not comparable with the result shown in Figure 3a.

Figure 3b shows the magnetization loops for the Ag– Fe_3O_4 NPs sample at room temperature, $T = 50$ K, and $T = 4$ K (maximum applied magnetic field up to 50 kOe). At low temperature, the loops show two contributions: the high-field linear magnetic susceptibility and a ferromagnetic component. Interestingly, the magnetization curve shows a wasp-waist shape at room temperature (i.e., loop where the width narrows as the magnetization goes to zero and then opens up again).²¹ Furthermore, compared with the magnetic field response of the magnetite reference sample, the enhancement of the magnetic anisotropy is evident: the reference Fe_3O_4 NPs sample presents a superparamagnetic behavior for T higher than 90 K (i.e., without a hysteretic trend), whereas the dimer system is

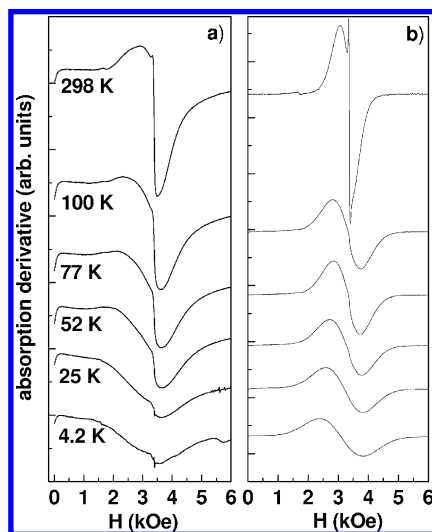


Figure 4. FMR spectra ($\nu = 9.5$ GHz) at different temperatures for the (a) Ag-Fe₃O₄ dimer and (b) reference Fe₃O₄ NPs samples.

ferromagnetic up to room temperature. Moreover, the coercive field at $T = 4$ K increases from 300 Oe (Fe₃O₄) to 500 Oe (Ag-Fe₃O₄). Also, the nonsaturation magnetization of dimer nanoparticles with a high-field linear magnetic susceptibility reinforces this fact. Therefore, taking into account the morphology of the particles and the crystalline distortion of the iron oxide phase, we believe that the mechanism behind the enhancement of the magnetic anisotropy and large coercivity result from the nonzero orbital moment, m_{orb} , and the related strong spin-orbit interaction.^{9,22}

FMR Experiments. Figure 4 shows the T variation of the FMR spectra in the ZFC condition for the Ag-Fe₃O₄ and reference Fe₃O₄ NPs samples. From the absorption derivative spectra, two characteristic parameters were defined: the resonant field H_0 , as the point where the spectrum equals to zero, and the peak-to-peak line width ΔH_{pp} . As observed in Figure 4 and comparing with the reference sample, the broadening of the resonance spectra is evidenced for the dimer sample, where the asymmetric spectra can be described as a sum of two lines: a broad line, associated with the single-magnetic-domain contribution, and a narrow one with $\Delta H_{\text{pp}} \sim 50$ Oe, associated with the uncompensated spin contribution.²³ When the sample is cooled in a ZFC mode, the narrow line decreases steeply and the broad line shifts toward lower fields and its width increases. The integrated FMR absorption intensities, $I_{\text{FMR}}(T)$, were calculated through the double integration of the absorption derivative spectra at each temperature. In Figure 5 are shown the T variation of ΔH_{pp} , H_0 , and I for the Ag-FeO and reference Fe₃O₄ NPs samples. For $T < 95$ K, a drop of the resonance field coupled to the increase of ΔH_{pp} is quite noticeable (Figure 5a). These characteristics reinforce the fact of the enhancement of the effective magnetic anisotropy that can be interpreted through the very strong site-by-site local anisotropy induced in the vicinity of the interface, between Ag and Fe₃O₄. Interestingly, similar general trends were observed in the FMR spectra of FeNiB and CoNiB core-shell NPs where the strong surface anisotropy contribution dominates the magnetic response of the systems at low temperatures, which surface magnetically disordered is a consequence of the competition between the strong site-by-site anisotropy and weakened exchange interaction (both induced by the presence of defects centers viz vacancies/broken bonds at the surface).^{24,25} Concomitantly, these results are in good agreement with the dc magnetization measurements, where a sharp change in the magnetization slope of the ZFC

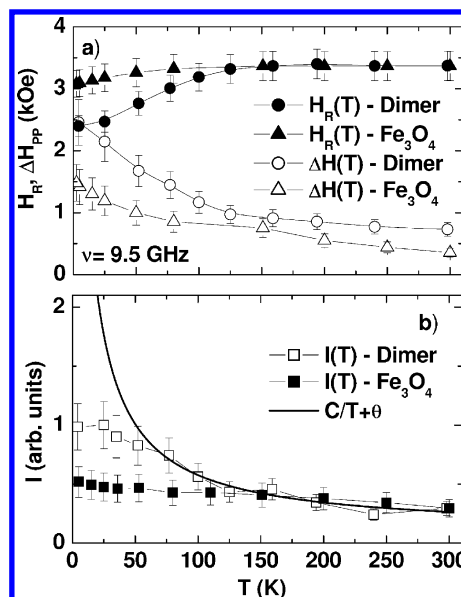


Figure 5. (a) Resonance field (H_R), line width (ΔH_{pp}), and (b) integrated intensity (I) of the FMR spectrum as a function of temperature for the reference Fe₃O₄ and Ag-Fe₃O₄ dimer NP samples. The FMR smooth line ($C/(T + \Theta)$) is extrapolated from high- T fits.

curve close to $T = 95$ K and the wasp-waist shape of the magnetization loop up to room temperature are observed, indicating the enhancement of the magnetic anisotropy.

Conclusion

In summary, we propose a new synthesis method to obtain Ag-Fe₃O₄ dimer NPs by means of a two-step chemical method. We have measured the magnetic properties of reference Fe₃O₄ NPs (9.0 nm diameter) and Ag-Fe₃O₄ dimer NPs. By means of static and dynamic measurements, we have been able to show that the Ag due to its interface with Fe₃O₄ leads the thermal stabilization of the dimer composite NPs, greater than that of the iron oxide NPs alone. Therefore, taking into account the morphology of the particles and the crystalline distortion of the iron oxide phase, we believe that the mechanism behind the enhancement of the magnetic anisotropy and large coercivity result from the nonzero orbital moment, m_{orb} , and the related strong spin-orbit interaction. In particular, distortions for octahedral sites in magnetite result in Fe 3d-O 2p mixing and O 2p to Fe 3d charge transfer which, together with crystal field effects, lifts the electronic degeneracy, leading to a nonzero m_{orb} .

Acknowledgment. TEM data were acquired at the LME-HRTEM (JEM-3010) of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). Small-angle X-ray scattering data were acquired at beamline D11A-SAXS1 at LNLS. The work at UNICAMP was supported by FAPESP and CNPq, Brazil. M.K. acknowledges the John Simon Guggenheim Memorial Foundation for the Guggenheim Fellowship 2009–2010.

References and Notes

- (1) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- (2) Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298*, 2176.
- (3) Li, Y.; Zhang, Q.; Nurmikko, A. V.; Sun, S. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1689.
- (4) Yu, H.; Chen, M.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; White, R. L.; Sun, S. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 379.
- (5) Wang, C.; Wei, Y.; Jiang, H.; Sun, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4544.
- (6) Hori, H.; Yamamoto, Y.; Ywamoto, T.; Miura, T.; Teranishi, T.; Miyake, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 174411.

- (7) Crespo, P.; Litrán, R.; Rojas, T. C.; Multigner, M.; de la Fuente, J. M.; Sánchez-López, J. C.; Garcyía, M. A.; Hernando, A.; Penadés, S.; Fernández, A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 087204.
- (8) Crespo, P.; Garcyía, M. A.; Fernández Pinel, E.; Multigner, M.; Alcántara, D.; de la Fuente, J. M.; Penadés, S.; Hernando, A. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 177203.
- (9) Tseng, Y. C.; Souza-Neta, N. M.; Haskel, D.; Gich, M.; Frontera, C.; Roig, A.; Veenendaal, M. V.; Nogués, J. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 094404.
- (10) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*; VCH: New York, 1996.
- (11) Raj, K.; Moskowitz, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *85*, 233.
- (12) Oswald, P.; Clement, O.; Chambon, C.; Schouman-Claeys, E.; Frijia, G. *Magn. Reson. Imaging* **1997**, *15*, 1025.
- (13) Jordan, A.; Scholz, R.; Wust, P.; Fahling, H.; Felix, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *201*, 413.
- (14) Arruebo, M.; Fernandez-Pacheco, R.; Ibarra, M. R.; Santamaría, J. *Nano Today* **2007**, *2*, 23.
- (15) Goya, G. F.; Grazu, V.; Ibarra, M. R. *Curr. Nanosci.* **2008**, *4*, 1.
- (16) Vargas, J. M.; Zysler, R. D. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1474.
- (17) Glatter, O.; Kratzy, O. *Small Angle X-Ray Scattering*; Academic Press Inc.: London, 1982.
- (18) Vargas, J. M.; Nunes, W. C.; Socolovsk, L. M.; Knobel, M.; Zanchet, D. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 184428.
- (19) Frey, N. A.; Phan, M. H.; Srikanth, H.; Srinath, S.; Wang, C.; Sun, S. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 07B502.
- (20) Pierce, J. P.; Torija, M. A.; Gai, Z.; Shi, J.; Schulthess, T. C.; Farnan, G. A.; Wendelken, J. F.; Plummer, E. W.; Shen, J. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 237201.
- (21) Bennetta, L. H.; Della Torre, E. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 10E502.
- (22) Desjonquères, M. C.; Barreteau, B.; Autès, G.; Spanjaard, D. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 024412.
- (23) Vargas, J. M.; Lima, E., Jr.; Zysler, R. D.; Duque, J. G. S.; De Biasi, E.; Knobel, M. *Eur. Phys. J. B* **2008**, *64*, 211.
- (24) De Biasi, E.; Ramos, C. A.; Zysler, R. D.; Romero, H. *Phys. Rev. B* **2004**, *354*, 286.
- (25) De Biasi, E.; Zysler, R. D.; Ramos, C. A.; Romero, H.; Fiorani, D. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 104408.

JP102311U

Influence of Silver Concentrations on Structural and Magnetic Properties of Ag-Fe₃O₄ Heterodimer Nanoparticles

D. Muraca^{1,*}, S. K. Sharma^{1,†}, L. M. Socolovsky^{2,‡}, A. de Siervo^{3,§}, G. Lopes^{1,†}, and K. R. Pirota^{1,†}

¹Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, 13.084-859, SP, Brazil

²Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, CV 1063ACV, Buenos Aires, Argentina

³Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

In the present work, we have reported the effect of Ag NPs seeds on the growth and magnetic properties of Ag-Fe₃O₄ heterodimer nanoparticles prepared using a two step chemical approach. Three different Ag NPs concentrations have been tried and thoroughly characterized using small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), dc magnetization, and X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES). It is observed that at low concentration, the “flower” types of nanoparticles are more favorable whereas the higher concentration of Ag NPs seeds promotes the growth of dimer type of structures. Our dc magnetization results are well correlated to the structural ones. The sample with lower amount of starting Ag NPs seeds possesses highest blocking and irreversibility temperature. On the other hand, the sample with highest concentration of Ag NPs seeds, the blocking temperature is lowered.

Keywords: Magnetic Nanoparticles, Magnetite, Hyperthermia, Nanomagnetism, Nanotechnology.

1. INTRODUCTION

Currently nanostructured materials have a very important impact in both, science and technology areas, due its possible multi-functional applications. Understanding the physics involved in these new materials is very important from scientific and technological point of view. From magnetic sensors to optical targets, the possible applications of these nanoscale materials are surpassing the inspected limit.

The relevance of nanostructured materials became from the possibility of applications due the miniaturization as well as the *new* and interesting properties that comes from the nanoscale characteristics which are not observed on macroscale. In this scenario iron oxide nanoparticles, like magnetite (Fe₃O₄), maghemite (γ-Fe₂O₃) or hematite (Fe₂O₃) are important examples. In the other way, some metallic nanoparticles, like Ag or Au present important and interesting new properties. The first ones have attracted much interest due to their electronic properties

and, more recently, biomedical applications as magnetic drug delivery, hyperthermia treatment, specific inactivation of cancerous cells, etc.^{1–3,9} Moreover, Au and Ag metallic nanoparticles present novel electronic, optical, and even magnetic properties. Most of these new properties arise from the so-called *size effect* which affects the electronic structure, as well as from the increase of the ratio of atoms located at the surface with respect to the total number of atoms forming the NPs.^{4–6,10}

Nanocomposites combining more than one composition (the dimer or core/shell like particles) nanoscale functionalities are attractive candidates for advanced nanomaterials.^{7,8} This kind of nanomaterials open the possibility to control the structure and interface interactions, giving rise to controlled physical and chemical properties desired for each specific application. In this way, the knowledge of the controlled fabrication of composed nanomaterials (core-shell or dimers nanoparticles) is a subject worthy of experimental efforts.

This work is an extension of our previous work on Ag-Fe₃O₄ heterodimer nanoparticles, where we have described a solution phase route to prepare Ag-Fe₃O₄ colloidal dimer nanoparticles (NPs) with dumbbell-like structures. In our previous work magnetic and structural properties of these colloidal dimer nanoparticles, for specific

*Author to whom correspondence should be addressed.

[†]Instituto de Física Gleb Wataghin

[‡]Laboratório de Sólidos Amorfo-INTECIN

[§]Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Ag concentration, were correlated and analyzed. As mentioned previously, these type of nanoparticles could be very useful as nanovectors for drug delivery with convenient enhancement of both optical and magnetic properties. In the present work, we have studied systematically the role of Ag NPs concentrations on the growth and magnetic properties of heterodimer nanoparticles composed of non-magnetic Ag and Fe₃O₄. We have demonstrated that, by changing the concentration of Ag NPs seeds, it is possible to fabricate dimer nanoparticles with systematical control over morphological as well on their as magnetic properties.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

In this work, we have used a two-step chemical approach to synthesize Ag-Fe₃O₄ heterodimer nanoparticles with different concentration of starting Ag NPs seeds, as described in our earlier work.¹² Firstly Ag NPs were synthesized and then used as precursor seeds for the growth of Ag-Fe₃O₄. The obtained Ag NPs were higher than those those reported previously et al.¹² This could induce others magnetic and structure final properties of the obtained material. Three different concentrations of these Ag NPs seeds have been utilized. In addition to this, we have also prepared Fe₃O₄ reference nanoparticle sample for the comparison.

2.1. Synthesis of Ag Nanoparticles

The primary reaction involves the nucleation and growth of the Ag NPs with a mean size of 40 nm. For that, Ag metallic precursor was prepared from the stoichiometric amount of silver nitrate (1.1 mmol) and triphenylphosphine (3 mmol), dissolved in 10 mL of acetonitrile (both from SIGMA-ALDRICH). The solution were heated at 80 °C for 240 minutes and a white powder was obtained. Thereafter, 10 mmol of oleyamine and 10 mmol of oleic acid were slowly added to the benzyl-ether (20 mL) solution of the Ag metallic precursor. This mixture was gently heated at 100 °C for 30 minutes, to evaporate the water or any other organic residues. Thereafter, the temperature was increased to 290 °C and the mixture was kept at this temperature for another 30 minutes in an inert atmosphere of Argon. Finally the solution was cooled to room temperature. The NPs were washed adding excess of ethanol and centrifugation at 3800 rpm for 10–15 minutes. This procedure is repeated 3–4 times by dispersing the NPs in toluene, adding excess of ethanol and centrifugation. The obtained Ag particles were dispersed in toluene and subsequently used as seeds to grow Ag-Fe₃O₄ heterodimer nanoparticles. The size of obtained Ag NPs is about 40 nm and the sample is labeled as Ag NPs.

2.2. Synthesis of Reference Fe₃O₄ Nanoparticles (Fe₃O₄ NPs)

To prepare Fe₃O₄ reference nanoparticle sample, 10 mL of benzyl-ether was added and mixed with 0.3 mmol of Fe(acac)₃ in the presence of 0.9 mmol of 1,2-hexadecanediol and the surfactants oleic acid (0.6 mmol) and oleylamine (0.6 mmol). The mixture was previously heated at 100 °C in an inert atmosphere for 40 minutes before undergoing the final heating (290 °C)/cooling steps. The obtained nanoparticles can be easily dispersed in non-polar solvents, such as toluene or chloroform.

2.3. Synthesis of Ag-Fe₃O₄ Nanoparticles

To prepare Ag-Fe₃O₄ heterodimer, we have used three different concentrations (0.003, 0.007 and 0.01 g/ml) of the as-prepared Ag NPs in 10 mL benzyl-ether. The next steps were the same as used for the Fe₃O₄ NPs. The samples were labeled as AFO-1, AFO-2 and AFO-3 which correspond to 0.003, 0.007 and 0.01 g/ml of Ag NPs concentration, respectively.

The particle diameter and its distribution were measured by means of transmission electron microscopy (TEM) (300 keV JEM 3010 microscope) at Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) by drying a toluene dispersion of the NPs on a carbon coated copper grid and allowing it to dry. The structural, properties were determined by XRD (Philips, X-PERT) with Cu K_α radiations. The magnetic properties were measured on dried powder sample using a commercial SQUID magnetometer (Quantum Design) and a Lakeshore vibrating sample magnetometer. For small angle X-ray scattering (SAXS) measurements, the sample was prepared in colloidal solution of toluene 1:20 volume concentration. X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) measurements has been done at XAFS2 LNLS beamline.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The SAXS experiments have been performed to obtain the precise size distribution of the Ag nanoparticles seeds used to grow the heterodimer nanoparticles. Figure 1 shows the corresponding data for the reference Ag NPs sample along with fitting obtained using the GNOM (black line) program by considering the ideal monodisperse solid spheres with negligible effect of the organic-capping. The inset of Figure 1 shows the size distribution obtained from this experiment. In this figure, at the background, one can also observe the SEM (scanning electron microscopy) image of the seeds AgNPs. From SEM images and SAXS experiment the obtained size of Ag NPs seeds were about 35 (10) nm (SEM) considering the non agglomerated nanoparticles and 28 (17) nm (SAXS) fit with gaussian distribution.

Figure 2(a) shows the X-ray diffraction pattern for the Ag NPs seeds along with Ag-Fe₃O₄ nanoparticles with

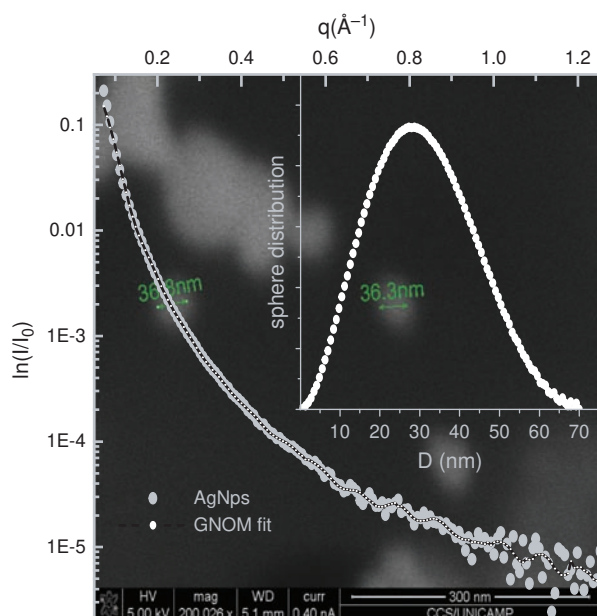


Fig. 1. Front: SAXS patterns (white circles) of the reference Ag NPs seeds. Back: line correspond to the fitted GNOM [Gnom] curve considering a monodisperse systems of solis spheres. Inset shows the GNOM size distribution. Back: SEM images of the seeds AgNPs seeds.

increasing concentrations and reference Fe₃O₄ nanoparticle sample. The XRD pattern for Ag-Fe₃O₄ nanoparticle samples show the strong contribution arising from the Ag NPs encompassed by very broad peaks indexed as magnetite phase, Fe₃O₄ (see Fig. 2(b)). The magnetite nanoparticles calculated using the Scherrer equation, was estimated to be around 7 (1) nm for the FeONPs, 14 (1) nm

for the AFO-1, 10 (1) for the AFO-2 and 6 (1) for the AFO-3, while Ag NPs used as seeds were estimated around 40 (5) nm.

The presence of spinel Fe₃O₄ phase in Ag-Fe₃O₄ nanoparticle samples is further confirmed through XANES measurement at the Fe K-edge. The data were acquired at D04B-XAFS2 beamline of LNLS using a Si(111) double-crystal monochromator in fluorescent mode detection performed with a 15 element LEGe array Canberra GL0055S detector. Figure 3 shows the corresponding spectra for the Fe₃O₄ (Fe₃O₄ NPs) synthesized nanoparticle along with standard of Fe metal, α -Fe₂O₃ (powder), and Fe₃O₄ (powder). It is well known that line shape and peak positions of the XANES spectrum depends on the local electronic structure of the metal ions, therefore, provides information on the oxidation state of functioning ions in the system. The observed XANES spectral features of Fe₃O₄ NPs are different from those of Fe (Fe⁰), and Fe₂O₃ (Fe³⁺) reference compounds, but bears a close resemblance to the Fe₃O₄ (Fe²⁺/Fe³⁺) spectrum. For instance, the pre-edge peak at (a) about 7113.5 eV in Fe₂O₃ is much broader than that of reference Fe₃O₄ sample. In addition, Fe₂O₃ has an additional structure at (b) with a shoulder towards left side, which is not the case of Fe₃O₄ NPs and Fe₃O₄ standard. Thus, it is reasonable to conclude that the oxidation state of Fe ions is in mixed state (Fe²⁺/Fe³⁺). Hence from the combined results of XRD and XANES is possible to confirm the magnetite phase of the nanoparticles. However, we would like to mention here that the peak positions in case of Fe₃O₄ NPs are shifted slightly towards the higher energy when compared to Fe₃O₄ standard. This might be due to the finite size effect as well as possible

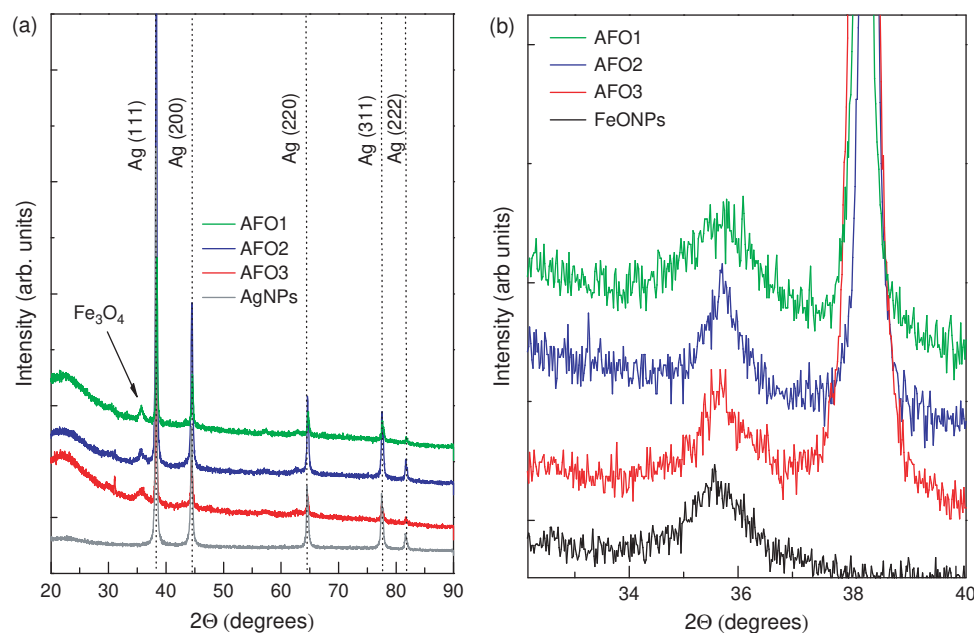


Fig. 2. (a) X-ray diffraction patterns for the AgNPs (grey line) the Ag-Fe₃O₄ dimer NPs. (b) More detail of the Ag-Fe₃O₄ dimer NPs diffraction zone with Fe₃O₄ reference (black line).

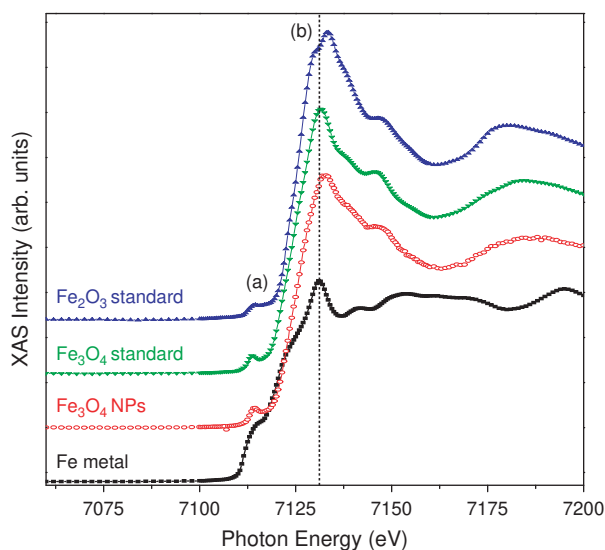


Fig. 3. Comparison between Fe XANES signal of the iron oxide NPs and standards of Fe (sheet of metal), α -Fe₂O₃ (powder), and Fe₃O₄ (powder).

contribution from surface effects. However, we do not exclude completely the possible oxidation or formation of oxygen vacancies at the surface, thereby forming a shell of maghemite (γ -Fe₂O₃) or Fe_{3- δ} O₄. To clarify the surface contribution, further investigations using X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) at Fe L-edges, performed in total electron yield mode should be done.

Figure 4(a) shows the high resolution as well as low resolution TEM images for the AFO-1 sample. Here the dark contrast corresponds to Ag NPs whereas the light one to Fe₃O₄ portion of AFO-1 sample. It is also interesting to see that the sample displaying two different structural (one physically attached and the other not) morphological features with a mixture of isolated Fe₃O₄ NPs with cubic shape and dimer or “flower” types (Ag NPs surrounded by Fe₃O₄ NPs). This can be further visualized in more detail using Figures 4(b) and (c). The magnetite nanoparticles that precipitate around the silver seeds have also cubic shape. Figure 4(c) shows the boundary between silver and magnetite nanoparticles. Clearly one can see the crystallographic planes between Ag and Fe₃O₄ nanoparticles as highlighted by circle on the left top corner of Figure 4(d).

Figure 5 shows the corresponding TEM images for samples AFO-2 (0.007 g/mL) and AFO-3 (0.01 g/mL). It is observed that with more concentration of Ag seeds, a majority of particle displaying dimer type structure, whereas for the less concentration of Ag seeds, the “flower” type of structure is more probable (see Figs. 5(a and b)). Figure 5(e) shows the high resolution image of a single dimer type of nanoparticle as obtained from Figure 5(d).

In brief, we can say that it is possible to tune the structural as well as morphological features of the composed nanoparticles by changing the concentration of Ag seeds

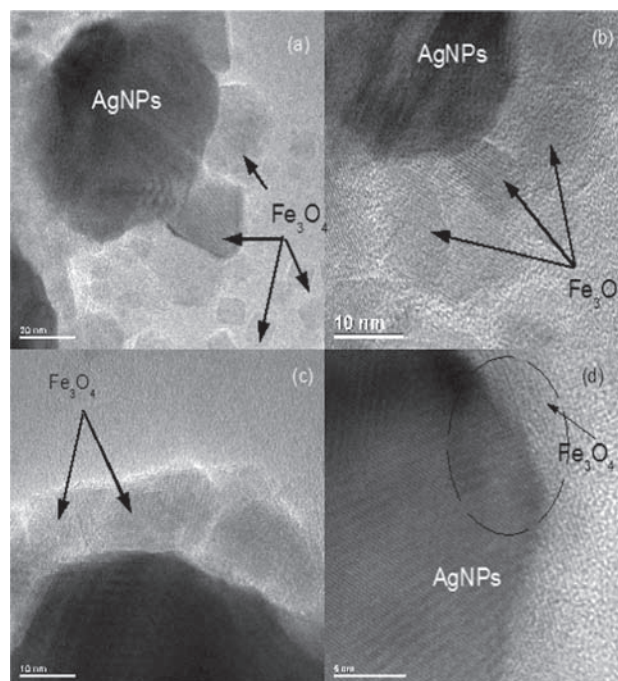


Fig. 4. TEM image of the AgFeO-1 sample. Figures (a), (b) and (c) shows flower type structure with the silver nanoparticle surrounded by magnetite ones. (d) Boundary between Ag and Fe₃O₄ NPs.

to grow Ag-Fe₃O₄ nanoparticles. The size of the Ag NPs in AFO-1 sample with less concentration of Ag seeds presents the smaller sizes, whereas for AFO-2 and AFO-3 the estimated size of the Ag NPs are higher than the AFO-1 and about 100 nm, for the biggest ones observed.

Also, the “flower” type of nanostructures are more probable for the less concentration of starting Ag seeds (AFO-1) whereas dimer type is most favorable for the high concentration (AFO-2 and AFO-3 samples), Figure 6 shows schematic representation of this behavior. In a semi-quantitative analysis we observed that for the AFO-1 30% per of the structures observed were “flower,” and 70% were magnetite without silver nanoparticles attached. In the case of the AFO-2 and AFO-3 65% of the structures were dimer type, 15% “flower” and 20% magnetite without silver nanoparticles attached. Moreover, the size of Fe₃O₄ NPs in AFO is also somewhat dependent on the concentration of Ag NPs seeds. For sample AFO-1, the estimated size of Fe₃O₄ lies between 10–20 nm, whereas for AFO-2 and AFO-3 the size decreases to about 5 nm. This might be due to the fact that the Ag NPs promote the nucleation and growth of NPs Fe₃O₄ in the second synthesis stage. In this sense, the samples with fewer amounts of Ag NPs seed has less nucleation sites, hence favoring larger sizes Fe₃O₄ NPs with “flower” like structure. On the other hand, the samples with more concentration of Ag NPs seeds have more nucleation sites, promoting formation of dimer type of nanoparticles with smaller Fe₃O₄ particles.

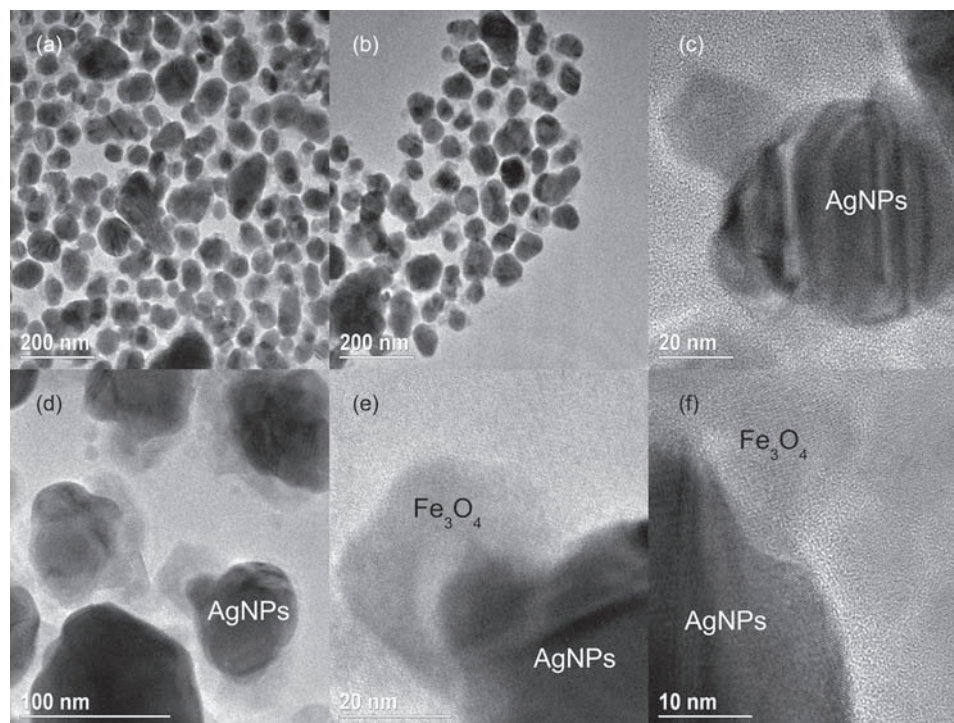


Fig. 5. TEM image of the AgFeO-2 (3) sample. (a), (b) shows the different possible configuration like dimer and flower. Figure (c) and (d) shows different dimer nanoparticles on the same sample. (e) Detail of one dimer observed on (d). (f) Detail of the interface between Ag nanoparticles and magnetite nanoparticles.

Figure 7 shows magnetization hysteresis loops for the AFO samples along with Fe₃O₄ reference sample at 300 K with maximum applied field of ± 20 kOe. It can be seen that the saturation magnetization diminishes as the concentration of Ag NPs seeds increases. This behavior is clearly due to the mass contribution of the Ag NPs to the total mass of the sample. The reference Fe₃O₄ sample is

superparamagnetic at room temperature with almost negligible coercivity (less than 10 Oe, see inset of Fig. 7). Langevin (L) distributed function (LDF) was used to fit the experimental data (grey continuous line):

$$M = \frac{N\langle\mu\rangle \int \mu L(\alpha\mu) P(\mu) d\mu}{\int \mu P(\mu) d\mu}$$

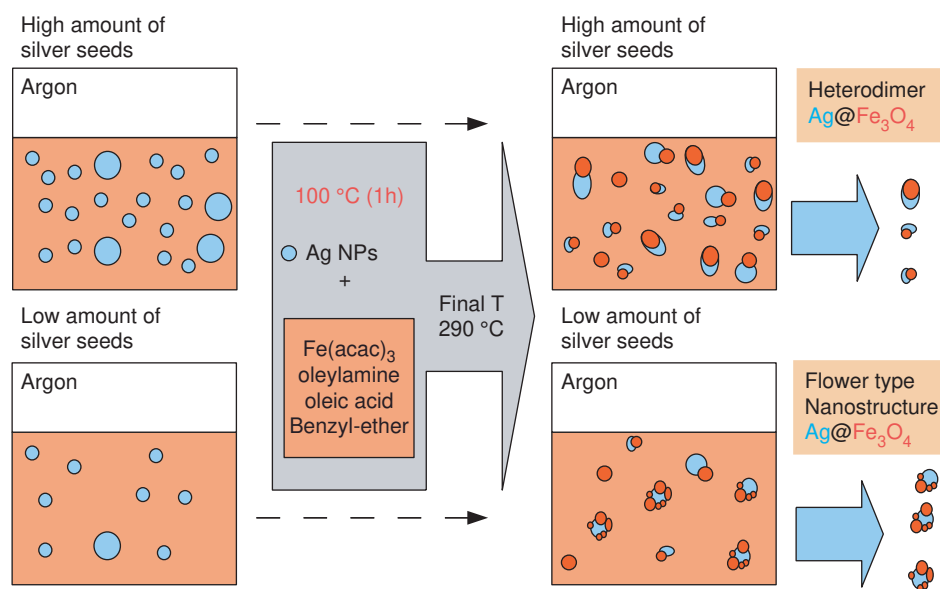


Fig. 6. Schematic representation of the synthesis.

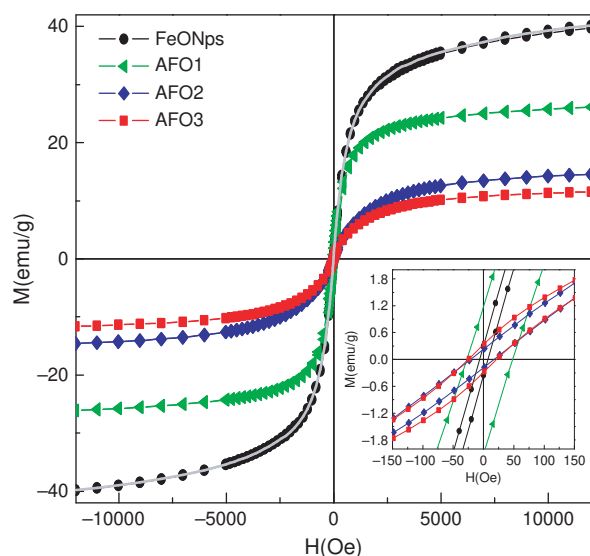


Fig. 7. DC magnetization loops for the different samples at room temperature. Inset shows in more detail the coercive field zone.

where $\alpha = B/kT$, B is the magnetic field, k the Boltzmann constant and T temperature. N is the number of particles per unit mass, N is particle magnetic moment, $P(\mu)$ the magnetic moments distribution and $\langle\mu\rangle$ moment mean value defined as

$$\langle\mu\rangle = \frac{\int_0^\infty \mu P(\mu) d\mu}{\int_0^\infty \mu d\mu}$$

From the LDF fitting, the calculated size of the Fe₃O₄ NPs is about 10 nm which is in good agreement with that obtained from XRD patterns.

In comparison, AFO-1 sample possesses higher coercivity value (~ 38 Oe) at 300 K which can be attributed to the larger sizes of the Fe₃O₄ NPs or possible interaction between them, or may be some other effect, as for example different electronic configuration due to influence of silver nanoparticles, like change on the orbital magnetic contribution, or some spin transfer from the magnetite to the silver, but these possible hypotheses need more experiments to be corroborated.^{13,14} On the other hand, the hysteresis loops for AFO-2 and AFO-3 are very similar, with lower values of coercivity (~ 22 Oe). This value is higher than that of the value for Fe₃O₄ reference sample, but lower for sample with less concentration of Ag NPs seeds.

Figure 8 shows magnetization versus temperature curves in ZFC-FC modes for AFO and reference samples. The measurements in ZFC-FC modes were carried out as follows: the sample was first cooled down from 300 K to 2 K in a zero magnetic field, then a static magnetic field of 50 Oe was applied and the magnetization values were recorded during the warming cycle up to 300 K. Finally the sample was cooled down to 2 K under the same magnetic field (50 Oe) and, the magnetization values were taken during the warming cycle from 2 to 300 K.

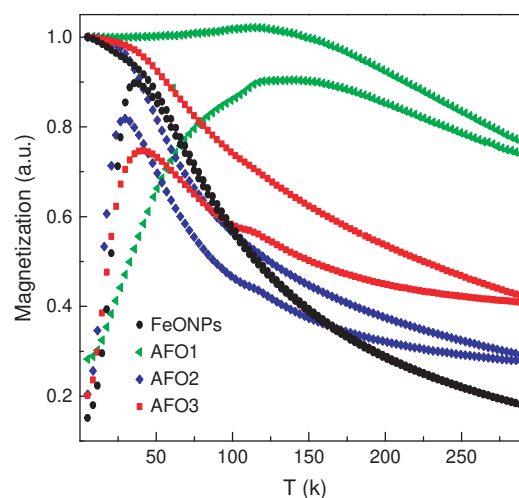


Fig. 8. ZFC and FC magnetization for the four samples with an applied field of 50 Oe.

From the ZFC curve one can determine the mean blocking temperature (defined as the maximum of the ZFC curve) which is around 38.5 K for reference Fe₃O₄ NPs sample with an irreversibility temperature, T_{irr} (defined as the threshold temperature above which FC and ZFC curves coincide) of 80 K.

On the other hand, it is interesting to see that AFO-2 and AFO-3 samples have quite striking behavior with their reversibility temperature close to 300 K and blocking temperature in the range from 30–39 K respectively. From the ZFC and FC shape it can be inferred that dipolar interactions have an important contribution for these systems, while the increase of reversibility temperature cannot be accounted only due to dipolar interaction. Indeed, dipolar interactions only induce a T_{irr} shift of a few degrees (K), not comparable with the result published by other authors,^{17,18} hence we expect that the increase in T_{irr} is due to some other effect. Recently, the authors have also reported a similar reduction for the^{15,12} blocking temperature and increase in the T_{irr} for these kind of nanoparticle samples. We suggested two distinct contributions to the magnetization. One of these arises from the oxide nanoparticles and the other one from the dimer type of nanoparticles, where the dimer nanoparticles have a larger energy barrier distribution that increases the irreversibility temperature to a value above room temperature.

As can be observed in Figure 8, the sample with less concentration of Ag NPs seeds (AFO-1) is not showing any superparamagnetic behavior at 300 K and a maximum in the ZFC curve at ~ 130 K. This behavior could be attributed to different possible reasons. For example, the size of magnetite as observed by Roca et al.²⁰ or a majority dimer (or “flower” type nanoparticles with the highest energy barrier and low concentration of magnetite nanoparticle types without silver). Moreover, the relatively high value of blocking temperature could be due to the influence of short

range interaction on between magnetite nanoparticles in the “flower” type structures. However, to make it happens, the distance between the magnetite nanoparticles should be in the order of interatomic distance. We did not observed with HR-TEM this, but considering that the microscopy technique give us local information, could be possible that some structures were not observed. Another possibility, as we mentioned before, is the existence of non-quenched orbital contribution to the total magnetic moment contribution. If this occurs, is expected that the spin orbital interaction could be higher than quenched orbital contribution and hence an increase of magnetocrystalline anisotropy with an increase of the blocking temperature. This can be also an explanation of the higher coercitive field observed on the sample and showed on Figure 7. Further work is under progress in order to clarify the origin of this stabilization process, magnetic and electronic properties presented by the composed Ag-Fe₃O₄ nanoparticles.

4. CONCLUSIONS

To summarize, we have prepared and studied the effect of Ag NPs seeds and their concentration on the growth and physical properties of Ag-Fe₃O₄ heterodimer nanoparticles. Two types of heterodimer structures are obtained, depending on concentration of Ag NPs seeds. The “flower” type nanoparticles are more favorable for low concentration of Ag seeds, whereas high concentration promotes the growth of dimer type of nanoparticles. The size distribution of Fe₃O₄ nanoparticles in Ag-Fe₃O₄ depends strongly upon the concentration of starting Ag NPs seeds and decrease with the increase of the concentration.

Magnetic properties are well consistent with the structural ones. It is observed that the sample with lower amount of starting Ag NPs seeds possesses highest blocking (and hence irreversibility) temperature due to possible interactions (short range or dipolar) among the Fe₃O₄ NPs surrounded by the Ag ones. The result has been discussed on the basis of observed highest value of coercivity and the shape of ZFC-FC magnetization data. In contrary, for sample with more concentration of starting Ag NPs seeds, the blocking temperature is lowered and close to reference Fe₃O₄ sample. Hence, the results suggest that, to obtain a core/shell structure, is better to use small amount of silver nanoparticles as seeds, while if the amount of silver nanoparticles increases, the heterodimer structure is favorable. There is a compromise between the structure and the sizes of the magnetite nanoparticles that determines the magnetic properties of the composites. In this sense, is easier to obtain core/shell structure for low amount of silver seeds but the magnetite nanoparticles that precipitate on this type of structure, are bigger. This is not suitable for medical applications. On the other hand, as the silver nanoparticles seeds increasing, a heterodimer

structure is obtained with enhanced magnetic properties, compared with magnetite alone, for medical and magneto-optical applications.

Acknowledgment: TEM data were acquired at the LME-HRTEM (JEM-3010) of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). Small-angle X-ray scattering data were acquired at beamline D11A-SAXS1-11663 and 11044 (Project 5988) at LNLS. Authors would like to thank N. M. Souza-Neto for helping with XANES measurements and LME/LNNano/CNPEM for the technical support during the electron microscopy work. The work at UNICAMP was supported by FAPESP and CNPq, Brazil.

References and Notes

1. Kannan M. Krishnan, *IEEE Trans. on Mag.* 46, 2523 (2010).
2. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 2836 (2008).
3. D. Serantes, D. Baldomir, M. Pereiro, J. Botana, V. M. Prida, B. Hernando, J. E. Arias, and J. Rivas, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 2512 (2010).
4. H. Hori, Y. Yamamoto, T. Ywamoto, T. Miura, T. Teranishi, and M. Miyake, *Phys. Rev. B* 69, 174411 (2004).
5. P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, and A. Fernández, *Phys. Rev. Lett.* 93, 087204 (2004).
6. P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, M. Multigner, D. Alcántara, J. M. de la Fuente, S. Penadés, and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* 97, 177203 (2006).
7. M. Arruebo, R. Fernandez-Pacheco, M. R. Ibarra, and J. Santamaría, *Nano Today* 2, 22 (2007).
8. F. Goya, V. Grazu, and M. R. Ibarra, *Curr. Nanosci.* 4, 1 (2008).
9. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, R167 (2003).
10. I. Coulthard, I. S. Degen, Y. Zhu, and T. K. Sham, *Can. J. Phys.* 76, 1707 (1998).
11. C. Wang, H. Yin, S. Dai, and S. Sun, *Chem. Mater.* 22, 3277 (2010).
12. G. Lopes, José M. Vargas, Surender K. Sharma, F. Béron, K. R. Pirota, M. Knobel, C. Rettori, and R. D. Zysler, *J. Phys. Chem. C* 114, 10148 (2010).
13. D. J. Huang, C. F. Chang, H.-T. Jeng, G. Y. Guo, H.-J. Lin, W. B. Wu, H. C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 93, 7 (2004).
14. J.-H. Hsu, S.-Y. Chen, W.-M. Chang, T. S. Jian, and C.-R. Chang, S.-F. Lee, *J. Appl. Phys.* 93, 7702 (2003).
15. S. K. Sharma, G. Lopes, J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, K. R. Pirota, and M. Knobel, *J. Appl. Phys.* 109, 07B530 (2011).
16. S. K. Sharma, J. M. Vargas, K. R. Pirota, Shalendra Kumar, C. G. Lee, and M. Knobel, *J. Alloys Comp.* 509, 6414 (2011).
17. C. E. Hoppe, F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela, M. C. Buján, J. Rivas, D. Serantes, and D. Baldomir, *J. Phys. Chem. C* 112, 13099 (2008).
18. J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel, and D. Zanchet, *Phys. Rev. B* 72, 184428 (2005).
19. C. Binns, M. J. Maher, Q. A. Pankhurst, D. Kechrakos, and K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B* 66, 184413 (2002).
20. A. G. Roca, M. P. Morales, K. O'Grady, and J. C. Serna, *Nanotechnology* 17, 2783 (2006).
21. D. I. Svergun, *J. Appl. Crystallogr.* 25, 495 (1992).

Received: 27 September 2011. Accepted: 2 February 2012.

Synthesis of Ag–CoFe₂O₄ dimer colloidal nanoparticles and enhancement of their magnetic response

S. K. Sharma,^{1,a)} G. Lopes,¹ J. M. Vargas,² L. M. Socolovsky,³
K. R. Pirota,¹ and M. Knobel¹

¹*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas 13.083-859, São Paulo, Brazil*

²*Center for High Technology Materials, University of New Mexico, 1313 Goddard SE, Albuquerque, New Mexico 87106-4343, USA*

³*LSA-INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, C1063ACV, Argentina*

(Presented 17 November 2010; received 24 September 2010; accepted 24 November 2010; published online 6 April 2011)

This paper reports the structural and magnetic properties of Ag–CoFe₂O₄ colloidal dimer nanoparticles (NPs) synthesized using a two-step solution-phase route. Ag NPs were used as seeds to grow Ag–CoFe₂O₄ dimer NPs using thermal decomposition of metallic precursor. By means of temperature and field dependent dc magnetization measurements, it is found that the silver due to its interface with CoFe₂O₄ particles leads to thermal stabilization of the dimer NPs superior as compared to CoFe₂O₄ alone. Our results show enhancement of the magnetic anisotropy and a large coercivity at 2 K for dimer NPs, which could be ascribed to interface effect between Ag and CoFe₂O₄ components and the related structural defects. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3556771]

I. INTRODUCTION

The understanding of the influence of finite size effect and surface effects on magnetic properties of nanoparticles (NPs) represents an attractive area of research.¹ Additionally, the combination of electronic and magnetic responses through a dimer-type particle system allows one to study microscopically the complex and intricate interaction mechanism within the dimer structure and the possibility to tune and enhance the magnetic properties.^{2,3} Specifically, metallic NPs such as Ag and Au systems exhibit striking features that are not observed in their bulk counterparts, for example, ferromagnetism reported in Au NPs coated by protective agents, such as dodecane—thiol.⁴ Cobalt ferrite (CoFe₂O₄) is a ferrimagnetic material with a cubic inverse spinel structure represented by B(AB)O₄ where oxygen forms a fcc close packing, and the Fe cation occupies both interstitial tetrahedral (A) and octahedral sites [B] and Co cation occupy only the octahedral sites. CoFe₂O₄ NPs dispersions have been widely used as ferrofluid in, for example, rotary shaft sealing, oscillation damping, and position sensing. The use of properly coated CoFe₂O₄ NPs in clinical medicine has also intensified. Such a suspension can interact with an external magnetic field and be positioned to a specific area, facilitating magnetic resonance imaging for medical diagnosis and ac magnetic field-assisted cancer therapy.⁵

Dimer like NPs, that is, CoFe₂O₄ particles attached to metallic and non-magnetic particles, such as Ag or Au provide NPs stability in solution and help in binding various biological ligands to the NPs surface. Thus, they could be used as nanovectors for drug delivery with convenient enhancement of both optical and magnetic properties.⁶

Therefore, the proposition of a method for designing particles with the physical properties of Ag NPs composition but with the chemistry of CoFe₂O₄ would represent a major advance. Here, we describe a solution-phase route to prepare Ag–CoFe₂O₄ colloidal dimer NPs. The structural and magnetic results show the enhancement of the magnetic anisotropy and coercivity, which could be ascribed to interface effect and the related structural defects.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

We have used a two-step chemical route for the synthesis of Ag–CoFe₂O₄ colloidal NPs as described in detail elsewhere for Ag–Fe₃O₄ dimer NPs.³ In each synthesis, the prepared mixture was gently heated to the final temperature of 260 °C for 60 min under an inert atmosphere. The solution mixture was then cooled to room temperature and colloidal NPs were washed and centrifuged after adding excess of ethanol. The obtained NPs were then dispersed in non-polar solvents.

The particle diameters and their distribution were measured by transmission electron microscopy (TEM) (300 keV, JEM 3010 microscope) at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The structure was determined by x-ray diffraction (XRD) (Philips, X-PERT) with Cu K α radiation and the magnetic properties were measured with a PPMS (Quantum Design) magnetometer installed with VSM option.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1(a) and 1(b) shows the representative TEM images of the Ag–CoFe₂O₄ dimer NPs both in low as well as high resolution modes. One can see two different contrasts in the morphology of the majority of the particles. Here dark

^{a)}Electronic mail: surender76@gmail.com.

contrast corresponds to Ag NPs, whereas the light one corresponds to CoFe_2O_4 NPs [see Fig. 1(b)].⁷ The size distribution of the CoFe_2O_4 NPs in the Ag– CoFe_2O_4 NPs is around 13 (3) nm, whereas for Ag NPs, it is ~ 25 (7) nm. By the shape and morphology of the particles, we can infer that, in the second synthesis stage, CoFe_2O_4 grows using Ag NPs as pinning seeds, leading to the appearance of dimerlike particles [see Fig. 1(b)]. Figure 1(d) shows the representative XRD patterns of the Ag– CoFe_2O_4 NPs along with patterns for the Ag and CoFe_2O_4 reference NP samples. Here, one can clearly see that the pattern shows the strong contribution of the peaks indexed as Ag NPs encompassed by the very broad peaks indexed as CoFe_2O_4 spinel ferrite (cubic phase, $Fd3m$). It is observed that the peak positions shifted slightly to lower 2θ values for CoFe_2O_4 , which indicate the expansion of the lattice structure in case of dimer NPs. A detailed analysis of the peak positions and their relative intensities confirm a lattice expansion for the CoFe_2O_4 NPs that has been estimated to be 2.67(5) Å for the plane (311), which is approximately 3% and 5% larger than the corresponding values for the reference CoFe_2O_4 sample and standard bulk (2.53 Å, JCPDS No. 22-1086), respectively. On the other hand, there is no shifting in position of Ag peaks as compared to reference/standard bulk sample, which implies that lattice structure of Ag remains intact for the dimer NPs. Using the Scherrer formula, we have determined the effective crystalline size for the Ag [28 (1) nm] and CoFe_2O_4 [(5(1) nm) NPs. These values are in a close agreement with the values calculated from the TEM images of the Ag– CoFe_2O_4 NPs sample, in which a polycrystalline structure is observed.

Figure 2 shows the magnetization versus temperature curves for the reference CoFe_2O_4 and Ag– CoFe_2O_4 NPs

samples under zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) modes. The low field (20 Oe) ZFC and FC magnetization curves for the CoFe_2O_4 NPs exhibit a blocking process typical of an assembly of weakly interacting randomly oriented NPs,⁸ where the M_{ZFC} show a narrow maximum at 35 K, which is associated with the mean blocking temperature $\langle T_B \rangle$ of an assembly of superparamagnetic (SPM) particles. The M_{FC} increases continuously as the temperature decreases, but below 20 K, it is practically constant up to the lowest measuring temperature. Conversely, in case of dimer NPs, the M_{ZFC} curve shows clearly two distinct contributions to the magnetization. At low temperatures (up to 30 K), the magnetization emerges due to the individual CoFe_2O_4 NPs (i.e., without the attached Ag NPs), and the M_{ZFC} shows a maximum at 26 K, which is slightly at lower temperature as compared to CoFe_2O_4 NPs reference sample. However, beyond it is added to the magnetic contribution of the dimer NPs leading to a very large energy barrier distribution, with blocking temperatures higher than 300 K. One can clearly see a clear separation between both ZFC and FC branches, which persist well above 300 K. At the same time, its M_{FC} part rises monotonically as the temperature decreases. The irreversibility temperature, T_{IRR} , is defined as the threshold temperature point above which ZFC and FC curves coincide. Therefore, when the values for both CoFe_2O_4 and Ag– CoFe_2O_4 NPs samples are compared, the T_{IRR} temperature rises from 145 K to above room temperature; which confirms the enhancement of the magnetic anisotropy.

Figure 3 shows the magnetization hysteresis loops for the Ag– CoFe_2O_4 and CoFe_2O_4 NPs sample at 2 K (maximum applied magnetic field up to ± 140 kOe). The reference CoFe_2O_4 NPs exhibit SPM behavior at room temperature,

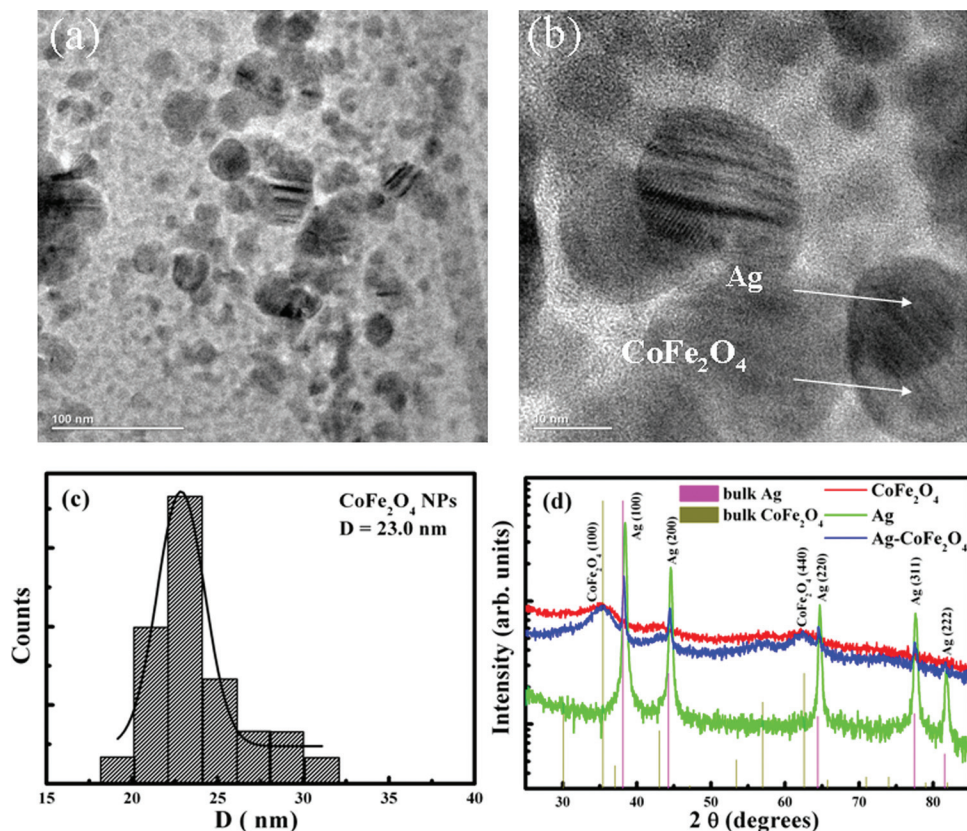


FIG. 1. (Color online) (a)–(b) TEM image of the Ag– CoFe_2O_4 NPs, (c) histogram of the particle size distribution for the reference CoFe_2O_4 NPs, and (d) powder XRD pattern for the references Ag and CoFe_2O_4 NPs, and Ag– CoFe_2O_4 NPs.

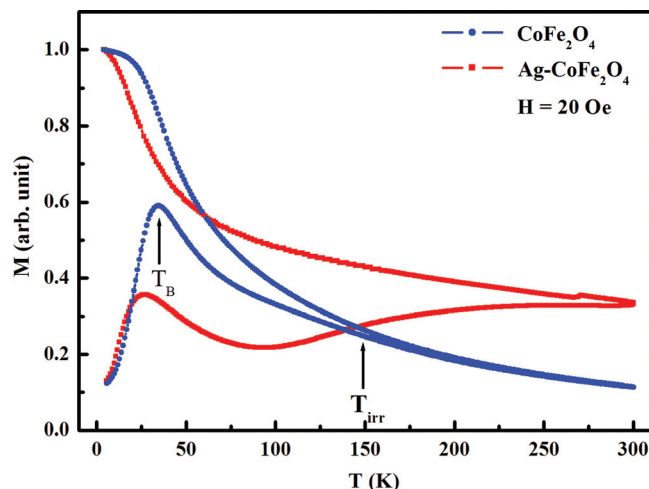


FIG. 2. (Color online) ZFC and FC magnetization for the CoFe_2O_4 and $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4$ NPs sample.

whereas at 2 K the coercivity reaches a maximum value of 11.5 kOe, which is much larger than those of bulk cobalt ferrite (~ 5 kOe at 5 K). On the other side, the loop for the $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4$ NPs sample shows two contributions: the high-field linear magnetic susceptibility and other ferromagnetic behavior at 2 K, which is similar to CoFe_2O_4 reference sample. However, the value of coercivity at 2 K increases from (11.5 kOe) for the CoFe_2O_4 NPs to 14.2 kOe for the dimer NPs. Additionally, compared with the magnetic field response of the CoFe_2O_4 reference sample, the enhancement of the magnetic anisotropy is evident through the observation of the nonsaturation magnetization of dimer NPs in a field of 140 kOe with a high-field linear magnetic susceptibility. Therefore, initially taking into account the structural morphology of the particles and the lattice expansion of the CoFe_2O_4 spinel phase in the dimer NPs, we believe that the mechanism behind the enhancement of the magnetic anisotropy and large coercivity result from the non-zero orbital moment, m_{orb} , and the related strong spin-orbit interaction.⁹ In addition, the distribution of cations between tetrahedral (A) and octahedral [B] sites in Co-ferrite, their chemical order, as well as deviation from the ideal (Co:Fe; 1:2) stoichiometry are known to affect considerably their magnetic properties. As the chemistry to fabricate reference and dimer NPs in the present case is slightly different, therefore the observed enhancement in the magnetic behavior of the dimer NPs could also be due to nonstoichiometric cobalt content or other structural-related defects.¹⁰ The investigations are under way to further tune, control, and optimize the magnetic response for the $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4$ -type dimer NPs.

IV. CONCLUSION

We have synthesized $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4$ dimer NPs by using a two-step chemical route. We have measured the magnetic

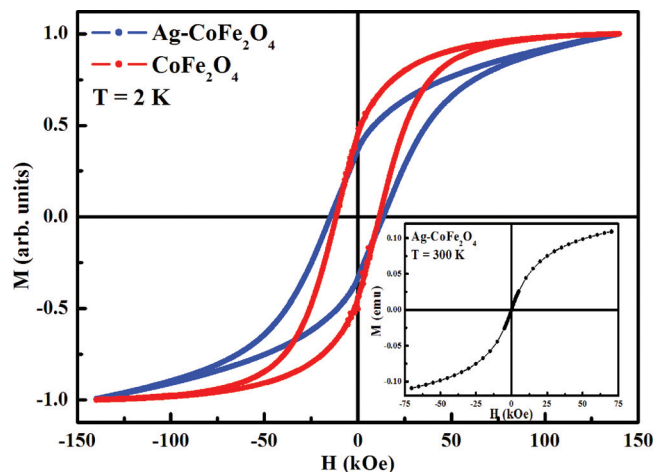


FIG. 3. (Color online) Hysteresis loops taken at 2 K for the CoFe_2O_4 and $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4$ NPs sample in an applied field of ± 140 kOe. Inset shows the corresponding curve at 300 K for the $\text{AgCoFe}_2\text{O}_4$ NPs sample.

properties of reference CoFe_2O_4 NPs and $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4$ dimer NPs. By means of dc magnetization measurements, we have been able to show the Ag due to its interface with CoFe_2O_4 ; the thermal stabilization of the dimer composite NPs enhanced and are greater than that of CoFe_2O_4 NPs alone. Taking into account the morphology of the dimer NPs and the lattice expansion of the CoFe_2O_4 phase, we believe that the mechanism behind the enhancement of the magnetic anisotropy and large coercivity at 2 K result could be ascribed to the interface effect between Ag and CoFe_2O_4 components and the related structural defects. This is closely connected with the lift of zero orbital moment, m_{orb} , and the related strong spin-orbit interaction.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to FAPESP and CNPq, Brazil for providing financial support. They would also like to thank LNLS for their support during TEM imaging.

¹Y. Sun and Y. Xia, *Science* **298**, 2176 (2002).

²C. Wang, Y. Wei, H. Jiang, and S. Sun, *Nano Lett.* **9**, 4544 (2009).

³G. Lopes, J. M. Vargas, S. K. Sharma, F. Beron, K. R. Pirota, M. Knobel, C. Rettori, and R. D. Zysler, *J. Phys. Chem. C* **114**, 10148 (2010).

⁴H. Hori, Y. Yamamoto, T. Ywamoto, T. Miura, T. Teranishi, and M. Miyake, *Phys. Rev. B* **69**, 174411 (2004).

⁵A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, and R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 413 (1999).

⁶G. F. Goya, V. Grazu, and M. R. Ibarra, *Curr. Nanosci.* **4**, 1 (2008).

⁷H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, and S. Sun, *Nano Lett.* **5**, 379 (2005).

⁸D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, and D. Fiorani, *Nano-technology* **21**, 125705 (2010).

⁹M. C. Desjonquères, C. Barreateau, G. Autés, and D. Spanjaard, *Phys. Rev. B* **76**, 024412 (2007).

¹⁰G. Salzar-Alvarez, R. T. Olsson, J. Sort, W. A. A. Macedo, J. D. Ardisson, M. D. Baró, U. W. Gedde, and J. Nogués, *Chem. Mater.* **19**, 4957 (2007).