

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW

Dissertação de Mestrado

**Interações Magnéticas em Nanopartículas Coloidais
de Fe – Óxido de Fe.**

José Marcelo Vargas

Orientadora: Profa. Dra. Daniela Zanchet

Co - orientador: Prof. Dr. Marcelo Knobel

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de
Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas, Março de 2004

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

V426i Vargas, José Marcelo
Interações magnéticas em nanopartículas coloidais
de Fe-óxido de Fe / José Marcelo Vargas. -- Campinas,
SP : [s.n.], 2004.

Orientador: Daniela Zanchet.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Ferro – Propriedades magnéticas. 2. Colóides.
3. Nanopartículas. 4. Nanoestrutura. 5. Química –
Síntese 6. Óxidos metálicos. I. Zanchet, Daniela.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **JOSÉ MARCELO VARGAS – RA 014684** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 03 / 03 / 2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Daniela Zanchet (Orientadora do Candidato) – LNLS

Prof. Dr. Harry Westfahl Junior – LNLS

Prof. Dr. Antonio Rubens Britto de Castro – DFM/IFGW/UNICAMP

Dedico este trabalho à Sybille e Maria Luísa

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Daniela Zanchet e Marcelo Knobel pela orientação desse trabalho, e a CAPES (02/02 a 02/04) pelo financiamento.

A Leandro Socolovsky, pelas longas discussões construtivas e por me ajudar nas medidas e no análise das mesmas.

Gostaria de agradecer a Gerardo Goya pela colaboração nas medidas de espectroscopia Mössbauer na USP.

À Profa. Íris Torriani e Oscar Agüero, pela colaboração nas medidas de difração de raios X, na UNICAMP.

A todo o grupo de trabalho do dia a dia do LNLS, Flavia, Simone, Marina, Túlio, Carolina e Laila.

A todo o grupo de trabalho do LMBT, Ana, Juliano, Rogerio, Rafael, Leandro, Alberto, Gerivaldo, Juan, Wagner e Wallace.

Gostaria de agradecer ao grupo do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS, Daniel, Juan Carlo & Ivone, Jefferson, Sidnei e Paulo.

A todo o pessoal administrativo e técnico do LMBT, em especial à Cristina e Walter, pela ajuda oferecida em todo momento.

A todo o pessoal administrativo e técnico do LNLS, em especial a Luis pela grande ajuda oferecida em todo momento.

A todo o pessoal de apoio nas linhas de luz do LNLS, em especial a Tomás, nas medidas de SAXS, a Gustavo nas medidas de XAS e Paulo nas medidas na linha de SGM e gostaria de agradecer a Evaldo, pelas “dicas” em LATEX ao escrever a tese.

Resumo

As propriedades físicas de nanopartículas magnéticas coloidais foram estudadas focalizando-se na influência das interações dipolares magnéticas. O trabalho foi dividido em três etapas: obtenção das partículas magnéticas coloidais, sua caracterização química, estrutural e morfológica e a caracterização magnética. A escolha do método da síntese e a análise detalhada das nanopartículas foi essencial para validar os resultados obtidos na caracterização magnética, através de medições de magnetização isotérmicas, em função do campo magnético e varreduras térmicas da magnetização em resfriamento sem e com campo magnético (ZFC-FC).

O efeito das interações foi estudado em dois sistemas diferentes: num conjunto de amostras diluídas num meio não magnético, onde o parâmetro modificado foi a distância média entre partículas, e num conjunto de amostras em pó, onde o parâmetro modificado foi o tamanho médio das partículas.

Nas amostras diluídas é esperado um comportamento superparamagnético interagente, onde foi testado o modelo fenomenológico T^* . Neste modelo, o efeito das interações é modificar a temperatura real do sistema por uma temperatura efetiva. No conjunto de amostras em pó os efeitos coletivos das interações junto à estrutura caroço – casca das partículas não podem ser desprezados. Neste caso, o modelo do superferromagnetismo foi testado, onde é considerada a formação de cluster de nanopartículas gerando domínios de coerência magnética maior que os próprios domínios das partículas.

Abstract

The physical properties of magnetic nanoparticles have been investigated mainly on the influence of the dipolar interaction. The project was realized in three steps: the preparation of colloidal nanoparticles, their chemical, structural and morphological characterization and the magnetic characterization. The selection of the method of synthesis and the detail morphological, structural and chemical characterization have been essential to corroborate the magnetic analysis, by isothermal magnetic measurements in applied field and Zero Field Cooled and Field Cooled magnetization analysis (ZFC–FC).

The effect of interactions has been studied in two different systems: nanoparticles dispersed in non magnetic matrix, where the modified parameter was the mean interparticle distance, and in powder samples, where the modified parameter was the mean particle size.

In the dilute samples, the superparamagnetic behavior is expected where the phenomenological T^* model has been applied for the description of interactions. In this model the approach is to modify the real temperature by an effective temperature. In the powder samples, the collective state and the internal core / shell structure of nanoparticles cannot be avoid and the superferromagnetic model has been applied. In this case, the formation of cluster of nanoparticles are expected with typical coherence length larger than the magnetic monodomain size.

Lista de Figuras

II.1. Curvas teóricas da magnetização em função da temperatura, ZFC (acima) e FC (abaixo), para um conjunto de partículas idênticas com eixos de anisotropia paralelos ao H.	14
II.2. Curvas teóricas de magnetização em função da temperatura, ZFC–FC. Na mesma foi considerado distribuição gaussiana com $\sigma=0,17$. As setas indicam: a temperatura do máximo do ZFC ($\bar{T}_B$), a temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) e a temperatura do máximo do perfil de E_B (T_{max}).	16
II.3. Curvas da função de <i>Langevin</i> em função do campo magnético aplicado ($MvsH$) para diferentes argumentos.	17
II.4. Variação da temperatura de bloqueio T_B com o tempo de medição τ_m em amostras de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 8 nm de tamanho médio, dispersas num polímero em diferentes concentrações [7].	20

II.5. Curva teórica de magnetização em função do campo magnético aplicado. A curva de pontos corresponde a uma simulação de um ciclo de histerese para um arranjo de partículas interagentes idênticas de Co, para $\mu=1,5810^4\mu_B$ e $T = 82$ K. A linha pontilhada representa a função de <i>Langevin</i> com $\mu=1,5810^4\mu_B$ e $T = 82$ K para o mesmo sistema não interagente e a linha contínua corresponde ao ajuste da curva simulada, utilizando a expressão de um sistema não interagente, com parâmetros do ajuste $\mu=4,010^3\mu_B$ a $T = 82$ K [15].	27
II.6. Formação dos supermonodomínios os quais são formados por várias partículas.	28
II.7. Perfil transversal de uma partícula isolada (A) e sob interações (B).	28
III.1. Configuração experimental na síntese do ferro pentacarbonil, onde: (1) fluxo de Ar, (2) termômetro, (3) água refrigeração, (4) balão de reação, (5) agitador magnético (barra), (6) manta aquecedora, (7) agitador magnético (controle) , (8) seringa com precursor.	31
III.2. Imagens de TEM no modo convencional, das partículas obtidas na síntese, de diâmetro médio 7 nm. (A) dispersas e (B) arranjos auto-organizados.	33
III.3. Histograma construído mediante o contagem das partículas. Para o mesmo foram contadas mais de 300 partículas.	34
III.4. Medida de SAXS, utilizando-se a amostra Fe. A linha branca na figura é o ajuste utilizando o software GNOM, supondo uma distribuição de esferas não interagentes.	35

III.5. Imagem de HRTEM (acima) e o difratograma de XRD. Da imagem, é possível observar a estrutura casca / caroço das mesmas, sem nenhuma estrutura cristalina definida, corroborado pela medida de XRD.	37
III.6. Medidas de ME a temperatura ambiente (A) a 4,2K (B).	38
III.7. Espectros de XAS medidos nas amostras: sem oxidar (líquida), oxidada (pastilha) e padrões e ferro e magnetita Fe_3O_4	40
IV.1. Medidas de ZFC - FC nas amostras C005, C05, C5, C45 e PO. O campo magnético aplicado foi 20 Oe.	53
IV.2. Comportamento da T_{irr} com a concentração.	54
IV.3. Inversa da susceptibilidade em função de T/M_s^2 nas três amostras C5, C45 e PO.	54
IV.4. Ajuste das curvas ZFC, FC e simultâneo das curvas ZFC-FC, medidas a 20 Oe.	55
IV.5. Curvas de $MvsH$ obtidas após o desconto da contribuição da parafina e porta-amostra, nas amostras C5, C45 e no caso da amostra PO, o desconto do porta-amostra. As linhas contínuas são os ajustes das curvas segundo o modelo T^*	56
IV.6. Leis de escalas da magnetização em função do campo, $M_s H/T$ e H/M_s nas amostras PO e C5.	57
IV.7. Variação dos parâmetros do ajuste n e T^* com a temperatura, nas três amostras C5, C45 e PO.	58

IV.8. Medidas dos campos coercivos na região de bloqueio nas amostras C5, C45 e PO.	58
IV.9. Campo coercivo em função da temperatura, segundo a lei de escala $H_c \propto T^{0,77}$ para sistemas não interagentes.	59
Apêndice II.1.	
Imagem da estrutura cristalina da magnetita ou maghemita (I) e da hematita (II), onde os átomos de oxigênio são as esferas pretas e as claras os sítios do Fe.	72
Apêndice II.2.	
Difratograma padrões da magnetita, maghemita e hematita <i>bulks</i> . Em nanosistemas os picos resultam mais alargados.	74

Lista de Tabelas

I.i.	Tabela dos comprimentos característicos de alguns fenômenos físicos [5]. . . .	2
III.i.	Tabela das quantidades dos reagentes empregados nas sínteses por decom- posição térmica. (P : S) indica a relação molar de precursor : surfactante. . .	30
IV.i.	Tabela dos parâmetros obtidos do ajuste linear das curvas de $MvsT$	46
IV.ii.	Tabela dos parâmetros obtidos do ajuste das curvas ZFC–FC, medidas a 20 Oe.	47
Apêndice III.i.		
	Valores obtidos na diluição das nanopartículas em parafina. M_{eff} e M_{pf} são os valores pesados experimentalmente.	77

Sumário

I. Introdução e abordagem	1
II. Propriedades magnéticas de sistemas nanoestruturados	7
II.1. Revisão do superparamagnetismo não interagente	7
II.1.1. Relaxação magnética	9
II.1.2. Regime superparamagnético	10
II.1.3. Regime de bloqueio	12
II.1.4. Varreduras térmicas da magnetização	12
II.1.5. Medidas isotérmicas da magnetização	15
II.2. Abordagem ao problema das interações: Modelos em contraste com resultados experimentais	18
II.2.1. O modelo T^* para o regime superparamagnético interagente	18
II.2.2. O modelo do superferromagnetismo	23
III. Síntese, caracterização estrutural e morfológica	29

III.1. Obtenção das nanopartículas	29
III.2. Caracterização Morfológica	32
III.3. Caracterização estrutural	34
III.4. Caracterização química	36
III.4.1. Espectroscopia Mössbauer (ME)	36
III.4.2. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	39
III.5. Conclusão	41
IV. Propriedades Magnéticas: Efeito das Interações Dipolares	42
IV.1. Sistemas diluídos: preparação da amostra	44
IV.1.1. Magnetização em função da temperatura ($MvsT$)	45
IV.1.2. Magnetização em função do campo magnético ($MvsH$)	48
IV.1.3. Discussão	50
IV.2. Sistemas concentrados com forte interação	51
V. Conclusão e perspectivas	60
Apêndice I	64
Apêndice II	71
Apêndice III	75
Apêndice IV	79
Referências Bibliográficas	82

- . (A) Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: Conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales.
M Knobel, L. M. Socolovsky, J. M. Vargas.
Aceito para publicação na Revista Mexicana de Física.
- . (B) Structural, Magnetic and Mössbauer Characterization of Size-Controlled Iron-Iron Oxide Nanoparticles Obtained by Chemical Methods.
J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, G. F. Goya, M. Knobel, D. Zanchet.
Publicado na IEEE Transactions on magnetics, 39, p. 2681 (2003)
- . (C) Dipolar Interaction and Size Effects in Powder Samples of Colloidal Iron – Iron Oxide Nanoparticles.
J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet.
Submetido na Physical Review B.

I. Introdução e abordagem

Os sistemas magnéticos nanoestruturados ($\sim 10^{-9}$ m) apresentam propriedades únicas que não são observadas nos materiais massivos (*bulk*) [1]. Na década de 50, a partir dos primeiros trabalhos de Néel e Brown, que levaram ao desenvolvimento da teoria da relaxação magnética para partículas magnéticas monodomínio não interagentes, os sistemas nanomagnéticos vêm tendo um importante aumento de interesse tanto científico quanto tecnológico. Um dos pontos de interesse é que, na escala de 1 – 100 nm, muitos fenômenos físicos apresentam comprimentos característicos dessa ordem. Portanto, é de se esperar um forte vínculo entre o tamanho e morfologia destes sistemas e as características intrínsecas do fenômeno físico. Na tabela I.i são dados como referência alguns dos comprimentos característicos de alguns fenômenos físicos da matéria condensada.

O controle e produção de materiais é outro ponto atual de interesse tanto a nível industrial como acadêmico [2]. Ímãs permanentes duros ou moles, catalisadores, tintas magnéticas, produtos farmacológicos, gravação – leitura e armazenamento de informação são alguns dos exemplos de aplicação que estão hoje em dia sendo desenvolvidos. Desde a descoberta

Comprimentos característicos		
Área	Propriedade	Escala
Eletrônico	Caminho livre médio inelástico	1 – 100 nm
	Tunelamento eletrônico	1 – 10 nm
Magnético	Parede de domínios	10 – 100 nm
	Comprimento de flutuações magnéticas.	1 – 100 nm
Óptico	Poços quânticos	1 – 100 nm
	Penetração da onda evanescente	10 – 100 nm
	<i>Skin depth</i> metálico	10 – 100 nm
Super-conductividade	Comprimento de coerência pares de <i>Cooper</i>	0,1 – 100 nm
	Profundidade de penetração <i>Miessner</i>	10 – 100 nm
Estrutural	Interação entre deslocamentos	1 – 1000 nm
	Nucleação / crescimento de defeitos	0,1 – 10 nm
Catálise	Sítios catalíticos	1 – 10 nm

Tabela I.i.: Tabela dos comprimentos característicos de alguns fenômenos físicos [5].

dos fenômenos da magnetoresistência gigante (GMR), em estruturas granulares formadas por dois elementos metálicos magnético não-magnético [3], e o efeito Hall gigante, em compostos metal-isolante (GHE) [4], as possíveis aplicações destes sistemas foram multiplicando-se, sendo hoje em dia um mercado em expansão [5].

Na década de 80, os efeitos das interações de tipo dipolar e de troca em nanopartículas começaram a ser estudadas tanto do ponto de vista teórico como experimental [6–9]. No caso da interação dipolar, pela sua complexidade, o estudo por métodos numéricos resulta ser uma ferramenta essencial para modelar e compreender o seu efeito [10,11]. A interação dipolar é particularmente importante na interpretação dos fenômenos de GMR e GHE, e também do superparamagnetismo. Na indústria de informática, o alcance do controle posicional das

partículas na escala nanométrica (arranjos auto-organizados) implica ter mais um limite do que o superparamagnético, que é o limite das interações dipolares entre partículas.

No que diz respeito à pesquisa, a complexidade das amostras empregadas limita a compreensão dos fenômenos. Pela questão de se ter em geral mais de um parâmetro livre, como morfologia das partículas, composição química, estrutura cristalina, a análise das informações obtidas de um conjunto de amostras é em geral complexa e resulta ser difícil isolar os efeitos das interações nas propriedades magnéticas. Aliás, um dos problemas corriqueiros é a limitação na caracterização estrutural e morfológica que suporte os resultados magnéticos.

Considerando estes resultados, neste trabalho procurou-se obter um conjunto de amostras sistematicamente preparadas (onde fosse modificado só um parâmetro) para o estudo do efeito das interações. Portanto, para lograr o nosso objetivo um dos pontos fundamentais foi a escolha do método de obtenção das nanopartículas, sua caracterização e análise das propriedades magnéticas.

Nos últimos anos importantes avanços na área da nanotecnologia foram alcançados, em especial a otimização dos processos de caracterização morfológica, estrutural e de manipulação de objetos nanoscópicos [1, 13]. Sendo assim, é possível atualmente trabalhar com amostras de boa uniformidade química, morfológica e estrutural. Por métodos químicos, a síntese coloidal de nanopartículas de metais nobres e de transição (entre 2 – 20 nm) foi aprimorada nos últimos anos, satisfazendo as necessidades mencionadas.

Desta forma, neste trabalho partículas de Fe foram obtidas em solução, pela decomposição térmica de um precursor organometálico na presença de um surfactante [14]. A molécula do precursor é quebrada ao aquecer o sistema dando início o estágio de nucleação e crescimento das partículas. Neste estágio, a função do surfactante é restringir o crescimento

das partículas em alguns nanômetros, e sua concentração pode determinar o tamanho final das mesmas. Finalizada a síntese, as partículas obtidas em solução apresentam na superfície as moléculas do surfactante (de espessura ~ 1 nm), que têm agora a função de evitar a coalescência entre as mesmas. Pelo fato das partículas estarem em solução, é possível controlar a sua interação através da concentração das partículas na mesma.

Com relação as características do sistema obtido, a **caracterização morfológica**, que é um dos pontos de maior sensibilidade por parte das propriedades magnéticas, foi realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) no modo convencional, que permite a visualização direta da projeção das partículas. Com essa técnica é possível estabelecer a distribuição de tamanhos e sua homogeneidade localmente. Informação complementar sobre a distribuição de tamanhos foi obtida por Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS) que caracteriza-se por ser uma medida estatística de todo o sistema.

A **caracterização estrutural** foi realizada por Difração de Raios X (XRD), num difratômetro comercial, e complementarmente pelas imagens de TEM em Alta Resolução (HRTEM), que permite obter uma imagem da projeção do arranjo atômico (segundo as condições da orientação da partícula em relação ao feixe). Aliás, por HRTEM é possível identificar o grau de homogeneidade cristalina do conjunto de partículas e dentro das mesmas.

A **caracterização química** foi realizada por Espectroscopia Mössbauer (ME) e de Absorção de Raios X (XAS), que são técnicas locais que permitem estudar a vizinhança química do elemento de interesse, neste caso, o ferro. Em ME é medido o espectro de absorção de um material em função da energia dos raios γ . Pela energia dos fótons, os núcleos dos elementos são excitados, estudando-se a interação do núcleo com a própria nuvem eletrônica e a vizinhança cristalina do mesmo. Em XAS é medido o espectro de absorção de um material

em função da energia do feixe incidente de raios X. Quando um elétron de um nível profundo (K ou L) é ejetado pela absorção de um fóton de raios X ele pode ser retro-espalhado pela sua vizinhança, fornecendo informação sobre o número de vizinhos, distâncias interatômicas, grau de desordem e estado de oxidação.

Finalmente, a **caracterização magnética** foi realizada num magnetômetro SQUID comercial, onde a janela típica de medição neste tipo de equipamento é de 100 s. Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($MvsH$) e varreduras térmicas da magnetização com resfriamento sem campo magnético aplicado (ZFC) e com campo magnético aplicado (FC) foram realizadas no estudo das propriedades magnéticas.

Sobre esta dissertação

Neste trabalho, o enfoque principal foi dado à compreensão das interações dipolares magnéticas entre nanopartículas coloidais de Fe – óxido de Fe. Dois aspectos foram abordados:

- Estudo das interações em função da distância entre partículas.
- Estudo das interações em função do tamanho das partículas, em amostras concentradas.

Uma análise detalhada da morfologia, estrutura cristalina e estado químico das nanopartículas foi realizada para validar os resultados obtidos na caracterização magnética. O trabalho está organizado da seguinte maneira:

- No capítulo II é feita uma revisão do superparamagnetismo dos sistemas nanoestruturados. Foi feita uma revisão bibliográfica das diferentes linhas de pesquisa com o objetivo de ilustrar a complexidade e importância, científica – tecnológica, dos sistemas nanocristalinos, e onde é introduzido o problema das interações. Os modelos que serão a base para o estudo das interações dipolar magnética também são apresentados neste capítulo.
- No capítulo III são discutidos o método de produção das partículas e os resultados da caracterização química, estrutural e morfológica.
- No capítulo IV são apresentados os resultados das medidas magnéticas em amostras diluídas e concentradas.
- Finalmente, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho, as limitações encontradas e as perspectivas para trabalhos futuros.

II. Propriedades magnéticas de sistemas nanoestruturados

Uma revisão detalhada das propriedades magnéticas dos sistemas nanoestruturados pode ser encontrada no artigo “Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: Conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales”, M Knobel, L. M. Socolovsky, J. M. Vargas, na seção “Artigos publicados ou submetidos”, artigo A, aceito para publicação na Revista Mexicana de Física. Abaixo segue uma descrição sucinta dos conceitos utilizados ao longo desse trabalho.

II.1. Revisão do superparamagnetismo não interagente

Os efeitos de tamanho têm uma grande influência nas propriedades magnéticas dos sistemas nanoscópicos. Um dos principais fenômenos é a existência dos monodomínios magnéticos. Numa primeira aproximação, ao diminuir o tamanho de grão da ordem de alguns

nanômetros, as paredes de domínio passam a ser energeticamente desfavoráveis, formando-se um único domínio magnético (ver Apêndice I). Neste monodomínio, todos os elementos magnéticos acham-se acoplados rigidamente num ordem que pode ser ferromagnético, antiferromagnético ou ferrimagnético, segundo o valor da integral de troca entre os íons. Portanto, o momento magnético resultante (μ) dessa partícula é várias ordens de grandeza maior do que o momento magnético dos elementos (μ_I) que compõem a mesma. Numa primeira aproximação, o Hamiltoniano de uma partícula magnética pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j - \sum_i K_i (\hat{S}_i \cdot \hat{n}_i)^2 - \mu_I \sum_i \hat{\mu}_i \cdot \bar{H}; \quad (\text{II.1})$$

onde o primeiro termo é a contribuição de troca entre os momentos angulares dos íons magnéticos, com $J_{i,j}$ a integral de troca; o segundo termo é a contribuição pela anisotropia uniaxial (o vetor unitário $\hat{n}_i$ é a direção de fácil magnetização do íon “ i ”) e o último termo corresponde à contribuição Zeeman, devido ao campo magnético aplicado $\bar{H}$.

No caso de ter-se um monodomínio magnético, os íons que formam as partículas acham-se acoplados, e portanto o Hamiltoniano pode ser simplificado como:

$$\mathcal{H} = -KV (\hat{\mu} \cdot \hat{z})^2 - (\mu_I n) \hat{\mu} \cdot \bar{H} = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\phi - \theta); \quad (\text{II.2})$$

onde $\mu = \mu_I n$ (com $n \gg 1$), $\hat{z}$ é a direção de fácil magnetização da partícula, ϕ é o ângulo entre $\hat{z}$ e $\bar{H}$ e θ é o ângulo entre $\hat{z}$ e $\hat{\mu}$.

Nesta condição, a energia de barreira é definida como a menor diferença entre os valores máximos e mínimos do $\mathcal{H}(\theta, \phi)$.

II.1.1. Relaxação magnética

Na década de 50, Néel [12] mostrou que flutuações térmicas podem mudar a orientação dos μ 's desses grãos quando a energia de anisotropia é pequena comparada com a energia térmica, $k_B T$ (onde $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$ é a constante de Boltzmann e T é a temperatura).

A lei de relaxação é dada por:

$$M = M_o \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right); \quad (\text{II.3})$$

onde M é a magnetização total do sistema, M_o é um estado inicial de magnetização, t é o tempo e τ é o tempo de relaxação característico do sistema, cuja forma é dada pela lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right); \quad (\text{II.4})$$

onde τ_o é uma constante, com valores da ordem de $\tau_o = 10^{-9} - 10^{-12} \text{ s}$ [16], e E_B é a energia de barreira. Considerando um único eixo de anisotropia e $H=0$, E_B pode ser escrito como:

$$E_B = KV; \quad (\text{II.5})$$

onde K é a constante de anisotropia uniaxial e V o volume da partícula. Portanto, nessa aproximação, o μ de cada partícula só tem uma direção possível, que é ao longo do eixo de anisotropia, e duas orientações, que correspondem aos mínimos de energia. Dois regimes podem ser definidos a partir da Eq. II.4: o regime superparamagnético, em analogia ao canônico paramagnético, onde os μ 's das partículas flutuam de um mínimo de energia ao outro por ativação térmica; e o regime de bloqueio, onde a energia térmica não é suficiente para que ocorra a flutuação dos μ 's. A condição de transição de um regime ao outro é definida, segundo a janela temporal de medição τ_m , pela condição:

$$\tau_m = \tau \Rightarrow \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_o}\right) = \frac{KV}{k_B T_B}; \quad (\text{II.6})$$

T_B é a temperatura que satisfaz a Eq. II.6 conhecida como a **temperatura de bloqueio**. A condição da Eq. II.6 pode ser sintonizada, para um dado τ_m da medição e V da partícula, fazendo-se uma varredura térmica da magnetização, que são conhecidos na prática como as medidas de magnetização com resfriamento sem campo e com campo aplicado, ZFC-FC (que serão definidos abaixo).

Na continuação são descritos as características gerais destes regimes e dos experimentos de magnetização empregados neste trabalho.

II.1.2. Regime superparamagnético

Para um conjunto de partículas idênticas cuja densidade é N (# partículas /cm³), a magnetização total do sistema, M , é dada por:

$$M(H, T) = N\mu\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right); \quad (\text{II.7})$$

onde H é o campo magnético aplicado e $\mathcal{L}$ é a função de *Langevin*, $\mathcal{L}(\epsilon) = \coth(\epsilon) - 1/\epsilon$ (ver Apêndice I). Das condições de contorno:

$$d^3 = xD^3; \quad ND^3 = 1; \quad (\text{II.8})$$

onde D é a distância entre duas partículas, x é a fração volumétrica efetiva que ocupa uma partícula na matriz. A magnetização de saturação do conjunto de partículas é definida por $N\mu = xM_s$. Na condição de argumento pequeno, $\mathcal{L}(\epsilon) \sim \epsilon/3$, obtendo-se:

$$M = N\frac{\mu^2 H}{3k_B T}; \quad (\text{II.9})$$

desta expressão, obtém-se a susceptibilidade de baixo campo, χ , definida como:

$$M = \chi H \Rightarrow \chi^{-1} = \frac{3k_B NT}{x^2 M_s^2}. \quad (\text{II.10})$$

Num sistema polidisperso, se faz necessário integrar a Eq. II.7 considerando uma distribuição de μ 's. Isso é equivalente a integrar numa distribuição de volumes já que:

$$\mu = M_s V. \quad (\text{II.11})$$

onde M_s é a magnetização de saturação do *bulk*. Por conveniência definimos um volume reduzido ϕ^3 , igual a $V/\bar{V}$ onde $\bar{V}$ é o volume médio. De maneira similar ϕ é o diâmetro reduzido. A condição de normalização sobre o volume implica que:

$$\int_0^\infty \tilde{f}(V) dV = 3\bar{V} \int_0^\infty \phi^2 f(\phi) d\phi = 3\bar{V}\Gamma = 1; \quad (\text{II.12})$$

onde $\tilde{f}$ a distribuição de volumes, f é a distribuição em diâmetro e Γ é a integral em ϕ .

Para uma distribuição de diâmetros gaussiana:

$$f(\phi) = A \exp \left[-\frac{(\phi - 1)^2}{2\sigma^2} \right]; \quad (\text{II.13})$$

onde σ é a largura gaussiana da distribuição e A é a constante de normalização.

Podemos reescrever o μ como:

$$\mu = M_s V = M_s \bar{V} \phi^3 = \bar{\mu} \phi^3 = \mu_B \bar{n} \phi^3; \quad (\text{II.14})$$

onde μ_B é o magneton de Bohr ($=9,27410^{-21}$ emu) e $\bar{n}$ é o número médio de μ_B por partícula.

A magnetização total do conjunto de partículas é portanto dada por (ver Apêndice I):

$$M(H, T) = \frac{N\bar{n}\mu_B}{\Gamma} \int_0^\infty \phi^3 f(\phi) \mathcal{L} \left(\frac{\mu_B \bar{n} \phi^3 H}{k_B T} \right) \phi^2 d\phi; \quad (\text{II.15})$$

tal que, $N\bar{n}\mu_B$ é definido como a magnetização de saturação média do conjunto de partículas polidispersa.

II.1.3. Regime de bloqueio

Para um sistema monodisperso, na condição de $T < T_B$ o μ de cada partícula está bloqueado pois a energia térmica não é suficiente para transpor E_B . Portanto a região de bloqueio caracteriza-se por apresentar efeitos de memória magnética. Aliás, a lei de *Langevin* Eq. (II.7) não tem validade nesta condição.

Considerando-se um conjunto de partículas idênticas de volume V e eixos de anisotropia paralelos a H , as medidas de magnetização em função de H apresentam coercividade não nula ($H_c \neq 0$), cujo valor a temperatura zero é:

$$H_c = \frac{2K}{M_s}; \quad (\text{II.16})$$

A temperatura finita, onde $T \ll T_B$, o campo coercitivo fica (ver artigo (A) anexado):

$$H_c(T) = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{KV} \right)^{0,5} \right]; \quad (\text{II.17})$$

da Eq. II.17 é obtida a lei de escala $H_c \propto T^{1/2}$. Num sistema não interagente e com distribuição de eixos de anisotropia aleatória, cálculos numéricos indicam que o comportamento de H_c segue uma lei do tipo $H_c \propto T^{0,77}$ [21].

II.1.4. Varreduras térmicas da magnetização

Como foi mencionado anteriormente, as varreduras térmicas são uma ferramenta importante na caracterização magnética de sistemas nanoestruturados. Em particular, serão discutidos dois experimentos de varredura térmica, que são o ZFC e FC utilizados nesse trabalho. Esses cálculos foram feitos para um sistema de partículas não interagentes com um único eixo de anisotropia paralelo ao campo magnético aplicado.

- Curva de ZFC: Neste experimento, o sistema é resfriado com $H=0$ até uma temperatura mínima, $\sim 0\text{K}$. Nesta condição, os μ 's de cada partícula apresentam-se em forma aleatória tendo-se que $M=0$. Aplica-se então um H fraco (gerando uma direção privilegiada) e começa-se a medida, incrementando-se a temperatura. Inicialmente a energia térmica não é suficiente para permitir a flutuação dos μ 's transpondo E_B , e o estado magnético segue sendo o mesmo que o estado inicial (ver figura II.1A, linha 1). Para um sistema monodisperso, na temperatura T_B , a energia térmica satisfaz a condição da Eq. II.6 e as partículas com volume V adquirem uma magnetização dada pela Eq. II.7 (ver figura II.1A, linha 2). No caso de um sistema polidisperso, a magnetização total ZFC do conjunto de partículas é descrita pela Eq. II.15, com exceção do limite superior de integração, dada pela maior partícula que encontra-se desbloqueada na temperatura T . A mesma corresponde, segundo a Eq. II.6:

$$25k_B T = K\bar{V}\phi^3 \Rightarrow \phi_c(T) = \sqrt[3]{\frac{25k_B T}{K\bar{V}}}; \quad (\text{II.18})$$

com $\ln(\tau_m/\tau_o) \sim 25$, para o caso de $\tau_m=100$ s e $\tau_o=10^{-9}$ s.

Na figura II.2 é mostrada uma curva teórica ZFC para um sistema polidisperso, considerando-se uma distribuição gaussiana.

- Curva FC: Neste experimento, o sistema é resfriado até temperatura $\sim 0\text{K}$ mantendo um H fraco, (idêntico ao H do ZFC). O estado congelado para um sistema monodisperso corresponde ao caso de magnetização não nula, cujo valor é dado pela Eq. II.7 na temperatura T_B . Na condição de $T \sim 0$, é começada a medição, incrementando-se a temperatura. Para temperaturas $T < T_B \Rightarrow k_B T < E_B$, e o valor da magnetização permanece fixo (ver figura II.1B, linha 1). Na temperatura T_B a condição da Eq. II.6 é satisfeita e as partículas de volume V adquirem uma magnetização dada pela Eq. II.7 (ver figura II.1B,

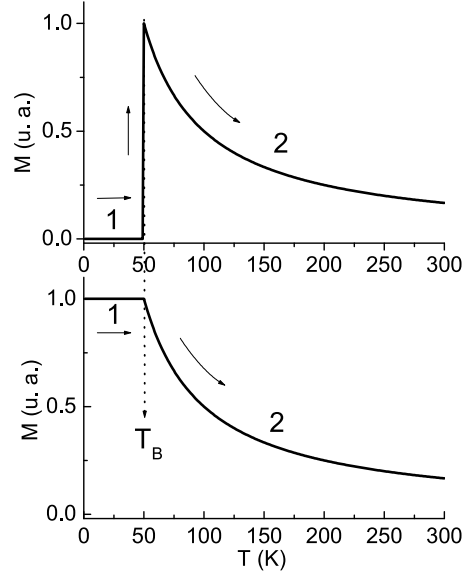


Figura II.1.: Curvas teóricas da magnetização em função da temperatura, ZFC (acima) e FC (abaixo), para um conjunto de partículas idênticas com eixos de anisotropia paralelos ao H .

linha 2).

Da mesma forma que para as curvas de ZFC, num sistema polidisperso a M_{FC} pode ser escrita:

$$M_{FC}(T) = M_{ZFC}(T) + \frac{N\bar{n}\mu_B}{\Gamma} \int_{\phi_c(T)}^{\infty} \phi^5 f(\phi) \mathcal{L}\left(\frac{\mu_B \bar{n} \phi^3 H}{k_B T_B}\right) d\phi; \quad (\text{II.19})$$

onde o primeiro dos termos é a magnetização dada pelas partículas que continuam no regime superparamagnético (idêntica a curva ZFC). Para uma dada T , o segundo termo, corresponde as partículas no regime de bloqueio, e a magnetização (congelada) de cada partícula, de volume V , correspondente ao valor da magnetização dado pela Eq. II.7 na temperatura de

bloqueio (T_B) própria dessa partícula, ou seja, da Eq. II.6:

$$T_B = \frac{K\bar{V}}{25k_B}\phi^3; \quad (\text{II.20})$$

com $\ln(\tau_m/\tau_o) \sim 25$, para o caso de $\tau_m=100$ s e $\tau_o=10^{-9}$ s. Notar que o segundo termo de M_{FC} corresponde as partículas que apresentam a condição $T_B \leq T$ e que o argumento da função $\mathcal{L}$ não depende da variável de integração, ϕ . Na figura II.2 é observada uma curva teórica do FC polidisperso, considerando-se uma distribuição gaussiana.

Temperaturas características num sistema polidisperso

Um sistema com diferentes tamanhos de partículas apresenta uma distribuição de E_B , portanto uma distribuição de T_B . É importante definir temperaturas que identifiquem este sistema de maneira similar a T_B em um sistema monodisperso. Três temperaturas em geral são consideradas: A **temperatura de irreversibilidade**, T_{irr} , é a temperatura na que acontece a bifurcação da M_{ZFC} e M_{FC} . A mesma está vinculada as partículas de maior tamanho que passam do estado de bloqueio ao superparamagnético ou vice versa. A **temperatura do máximo da M_{ZFC}** , $\bar{T}_B$, que acha-se sempre abaixo da T_{irr} , e a **temperatura do máximo da função distribuição de E_B** , T_{max} , obtida por (ver Apêndice I):

$$T\tilde{f}(T) = \frac{d}{dT}(M_{ZFC} - M_{FC}); \quad (\text{II.21})$$

onde $\tilde{f}$ é a função distribuição de volumes magnéticos.

II.1.5. Medidas isotérmicas da magnetização

Para um sistema polidisperso, na condição de $T > T_B$ o μ de cada partícula está flutuando pois a energia térmica é suficiente para transpor E_B . Nesta condição (a

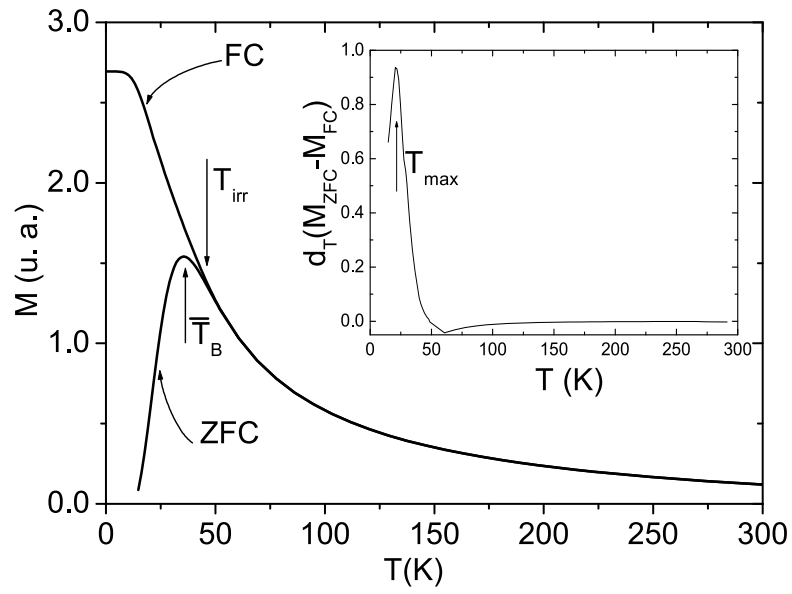


Figura II.2.: Curvas teóricas de magnetização em função da temperatura, ZFC–FC. Na mesma foi considerado distribuição gaussiana com $\sigma=0,17$. As setas indicam: a temperatura do máximo do ZFC ($\bar{T}_B$), a temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) e a temperatura do máximo do perfil de E_B (T_{max}).

temperatura fixa), a magnetização em função do campo magnético ($MvsH$) vem dada pela Eq. II.7. Para cada partícula, $MvsH$ segue uma lei de tipo *Langevin*, com $\alpha = \mu/k_B T$. Na figura II.3 pode ser visto o perfil desta função para diferentes argumentos, α . É importante ressaltar que para $T > T_B$ os ciclos de histerese não apresentam coercividade. No caso de $T < T_B$, os ciclos de histerese passam a apresentar coercividade e não é satisfeito o comportamento da magnetização do tipo *Langevin*

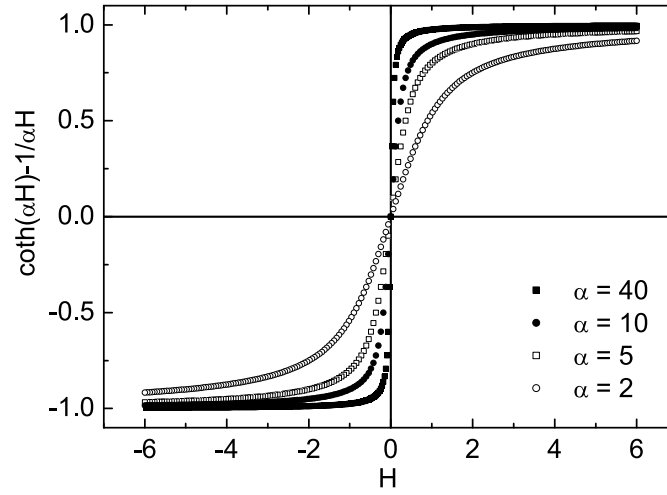


Figura II.3.: Curvas da função de *Langevin* em função do campo magnético aplicado ($MvsH$) para diferentes argumentos.

II.2. Abordagem ao problema das interações: Modelos em contraste com resultados experimentais

A determinação do efeito das interações dipolares, num arranjo real de partículas, resulta ser um desafio complexo. O carácter fortemente anisotrópico das interações dipolares associado ao fato de ter um sistema com distribuição de tamanhos, eixos de anisotropia e de desordem espacial, implica forçosamente em aproximações nos modelos teóricos, que acabam restringindo a aplicabilidade dos mesmos.

Neste aspecto, o estudo das interações por métodos numéricos é uma das linhas de pesquisa que vem sendo cada vez mais explorada [10, 11] e que, pelas condições ideais de contorno, permite conhecer melhor o efeito das interações, e ao mesmo tempo, servem de apoio para testar os modelos teóricos.

Nesta seção são descritos os modelos do superparamagnetismo interagente, conhecido como modelo T^* , formulado por Allia et al. [9], que fornece uma descrição fenomenológica das interações para diferentes intensidades de interação em sistemas diluídos, e o modelo do Superferromagnetismo, proposto por Mørup [18] para sistemas concentrados, que considera a formação dos estados coletivos. Ambos modelos foram utilizados na análise das interações dipolares deste trabalho.

II.2.1. O modelo T^* para o regime superparamagnético interagente

O efeito das interações na dinâmica de relaxação magnética em partículas magnéticas coloidais foi um dos primeiros tópicos abordados [7, 8], onde observou-se que E_B incrementa-

se pelo efeito das interações. Na figura II.4 observa-se a variação da T_B com a frequência do experimento para um sistema de partículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 8 nm de tamanho médio, dispersas num polímero em diferentes concentrações [7] (onde C/1 corresponde a uma amostra concentrada e C/50 a uma amostra extremamente diluída). Numa mesma janela temporal, o efeito das interações é incrementar T_B (exceto na janela temporal de Mössbauer $\log_{10}(\tau_m) \sim -8$, que não será abordada nesse trabalho). Segundo a Eq. II.4, podemos interpretar o mesmo como um incremento de E_B ao incrementar-se a intensidade das interações. Dentro do modelo superparamagnético, o aumento de E_B com as interações implica que um modelo tipo campo médio não é aplicável (ver artigo (A) anexado).

Outro efeito observado em estudos das curvas $MvsH$, por simulação numérica, num sistema de partículas idênticas interagentes, indicam que o argumento da função de *Langevin* sempre diminui por efeito das interações [9]. Considerando que a energia de interação dipolar entre duas partículas i, j pode ser calculado como:

$$E_{ij} = \varepsilon [\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j - 3(\hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})]; \quad (\text{II.22})$$

onde $\hat{r}_{ij}$ é o vetor unitário que conecta os centros das partículas, e o coeficiente ε é definido como:

$$\varepsilon = \frac{M_s^2 V_i V_j}{D_{ij}^3}; \quad (\text{II.23})$$

onde V_i, V_j são os volumes das partículas i, j respectivamente e D_{ij} a distância entre as mesmas.

Na figura II.5 pode ser observado o resultado de uma simulação numérica de $MvsH$, supondo um sistema de partículas idênticas de Co, com uma interação da forma da Eq. II.22 e utilizando-se os parâmetros $\mu = 1,5810^4 \mu_B$ e $T = 82$ K [15]. No mesmo gráfico acham-se

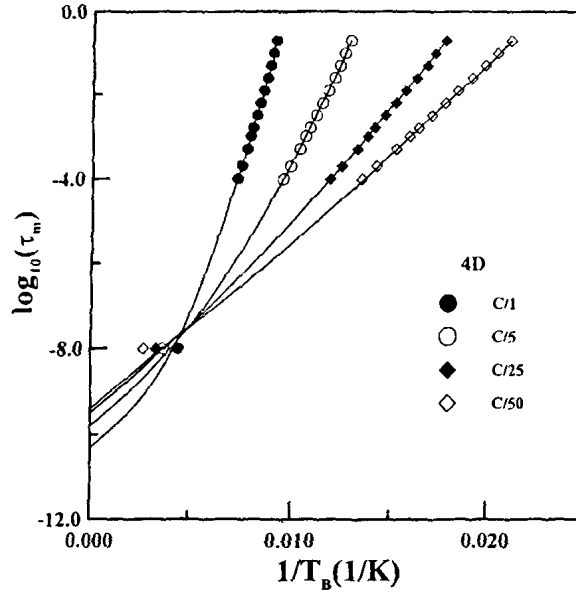


Figura II.4.: Variação da temperatura de bloqueio T_B com o tempo de medição τ_m em amostras de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 8 nm de tamanho médio, dispersas num polímero em diferentes concentrações [7].

mais duas curvas: a curva obtida utilizando-se os mesmos valores de μ e T da simulação, para um sistema sem interação, utilizando a Eq. II.7 (linha pontilhada); e a curva obtida do ajuste da curva simulada, utilizando a Eq. II.7, onde os parâmetros obtidos foram $\mu=4,010^3\mu_B$ e $T = 82$ K (linha contínua).

Desse resultado surge a proposta de Allia et al. [9], de modificar o denominador da função de *Langevin* para:

$$T \Rightarrow T + T^*, \quad (T^* > 0); \quad (\text{II.24})$$

onde $k_B T^*$ é uma medida da energia dipolar ou, a intensidade de interação, tal que:

$$k_B T^* = \varepsilon_D \quad (\text{II.25})$$

escrevendo-se $\varepsilon_D = \alpha\mu^2/D^3$, onde α é uma constante de proporcionalidade que deriva da soma de todas as contribuições dipolares.

Considerando as condições de vínculo da Eq. II.8, T^* pode ser reescrita como:

$$T^* = \frac{\alpha}{k_B} \frac{\mu^2}{D^3} = \frac{\alpha}{k_B} N \mu^2 = \frac{\alpha}{k_B} \frac{(xM_s)^2}{N}; \quad (\text{II.26})$$

desta forma, a magnetização para um sistema monodisperso é reescrita como:

$$M = N\mu\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B(T + T^*)}\right); \quad (\text{II.27})$$

Da relação entre as Eq.'s II.7 e II.27 resulta:

$$\mu \Rightarrow \frac{1}{1 + \frac{T^*}{T}} \mu, \quad N \Rightarrow \left(1 + \frac{T^*}{T}\right) N; \quad (\text{II.28})$$

no caso de $T \gg T^*$ a partir das Eq. II.28 e II.26 o μ aparente devido as interações pode ser reescrito:

$$\mu \sim \frac{k_B T}{\alpha (xM_s)}; \quad (\text{II.29})$$

e a magnetização reduzida por:

$$\frac{M}{(xM_s)} \sim \mathcal{L}\left(\frac{H}{\alpha (xM_s)}\right); \quad (\text{II.30})$$

onde obtém-se uma lei de escala de H/M_s naturalmente. É importante notar que na Eq. II.30 a temperatura T não aparece no argumento de $\mathcal{L}(x)$.

Considerando a susceptibilidade a baixo campo, χ , esta pode ser escrita a partir da Eq. II.27 como:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_B(T + T^*)}; \quad (\text{II.31})$$

que é a mesma expressão dada pela lei de Curie-Weiss proposta por El-Hilo [6], para o caso de um material antiferromagnético. É importante mencionar, entretanto, que a Eq. II.31 tem

uma origem conceitualmente diferente do caso canônico e não deve-se supor que a interação dominante é do tipo antiferromagnético. Utilizando-se os vínculos da Eq. II.26, a inversa da susceptibilidade pode ser expressa:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{3k_B N}{x^2} \left(\frac{T}{M_s^2} \right) + 3\alpha; \quad (\text{II.32})$$

obtendo-se a mesma lei de escala da susceptibilidade tipo T/M_s^2 da Eq. II.10, onde agora os coeficientes $3k_B N/x^2$ e 3α acham-se vinculados ao grau de intensidade das interações por:

$$T^* = \frac{3\alpha}{3k_B N} M_s^2. \quad (\text{II.33})$$

Os resultados aqui apresentados correspondem ao caso de uma amostra de partículas de tamanho único. O caso de sistemas com distribuição de tamanho pode ser tratado de forma similar incluindo os fatores vinculados à distribuição de tamanhos [9]. No caso da Eq. II.32 a mesma é reescrita da forma:

$$\frac{\rho}{\chi} = \frac{3k_B N}{x^2} \left(\frac{T}{M_s^2} \right) + 3\alpha; \quad (\text{II.34})$$

onde ρ é definido da forma:

$$\rho = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{\langle \mu \rangle^2} = \frac{\langle V^2 \rangle}{\langle V \rangle^2}; \quad (\text{II.35})$$

O modelo de Allia vem sendo testado em diferentes amostras granulares, obtendo-se até o momento bons resultados [9,25]. Porém, é importante mencionar, que em geral mais de um parâmetro é variado por amostra (ex: tamanho e distância média entre partículas), dificultando a interpretação dos resultados. Neste trabalho mais um avanço foi feito no estudo das interações dipolares, onde um conjunto de amostras foi estudado e o único parâmetro modificado foi a intensidade da interação.

II.2.2. O modelo do superferromagnetismo

O modelo do superferromagnetismo tem origem na pesquisa de sistemas fortemente interagentes próximo à percolação¹, que resulta de grande interesse pelas propriedades físicas que os mesmos apresentam. Por exemplo, a magnetoresistência gigante e o efeito Hall gigante [3, 4], onde um dos ingredientes fundamentais é a interação dipolar que existe entre os grãos magnéticos.

Neste tipo de sistema, diferentes resultados experimentais vêm sendo apresentados. Estes indicam a existência dos estados coletivos e comprimentos de coerência magnética maior que o tamanho das partículas [19, 20, 25]. Recentemente Mørup [18] introduziu o conceito do superferromagnetismo, onde é considerado que os efeitos coletivos geram domínios magnéticos formados por conjuntos de partículas (*clusters*), apresentando a característica de acoplamentos–frustrados dos μ 's que compõem as mesmas.

No nosso trabalho propomos uma forma para estimar a intensidade da interação e tamanho desses *cluster*. Na continuidade são dados os fundamentos dentro deste formalismo.

Ao incrementar o efeito das interações num sistema, foi observado que o comportamento do mesmo não pode ser expresso unicamente como uma superposição dos efeitos individuais dos grãos magnéticos, e começam a observar-se efeitos que envolvem mais de uma partícula, conhecidos como **efeitos coletivos**. Duas questões tem que ser consideradas:

¹Estado de percolação: Dados dois grupos que formam um sistema, existe percolação quando é possível estabelecer um caminho que conecte todos os entes de um mesmo grupo. Em nanopartículas, entendemos como umbral de percolação a concentração onde um grupo de partículas acham-se em contato direto. No caso das partículas sintetizadas neste trabalho, as mesmas acham-se recobertas pelas moléculas do surfactante (espessura ~ 1 nm), o que impede o contato direto entre as mesmas.

- Fenômeno coletivo: Apresenta os mesmos ingredientes que são observados nos sistemas tipo vidro de *spin* [8], onde se tem desordem espacial e frustração magnética (principalmente, pela interação dipolar de caráter fortemente anisotrópico).

A hipótese considerada é que os efeitos coletivos são originados pelo acoplamento dos momentos magnéticos de um conjunto de partículas (*clusters*), denominados de supermonodomínios magnéticos, obtendo-se um comprimento efetivo de correlação magnética maior que o tamanho da partícula [18]–[25]. A temperatura de irreversibilidade, T_{irr} , dá informação sobre os efeitos coletivos do conjunto de partículas, indicando o maior tamanho do conjunto de partículas que possuem seus momentos magnéticos acoplados. Utilizando a constante de anisotropia, determinada previamente, e considerando o tamanho médio físico das partículas o volume dos *clusters* (V_{app}) pode ser estimado a partir de:

$$KV_{app} = kT_{irr}; \quad (\text{II.36})$$

No esquema da figura II.6 é ilustrada a formação dos supermonodomínios os quais apresentam um comprimento de coerência magnética maior que os tamanhos das partículas. É importante ressaltar que o termo superferromagnetismo tem uma origem histórica e não implica a suposição de uma ordem do tipo ferromagnético dentro ou fora dos supermonodomínios.

- Efeito local das interações: Ao considerar uma distribuição de tamanhos tipo Eq. II.13, a M_{ZFC} para um sistema não interagente pode ser escrita segundo as Eq's. II.15 e II.18. A hipótese feita aqui é considerar que o efeito da interação diminui E_B , pelo efeito da perda de volume magnético da partícula. O origem desta perda pode ser interpretado pela formação de uma estrutura caroço / casca das partículas [22], onde essa superfície,

de momentos magnéticos frustrados, varia segundo o grau de intensidade da interação. Na figura II.7 pode ser observado o perfil transversal de uma partícula, onde a mesma é formada por um núcleo ordenado magneticamente e uma superfície desordenada, para o caso de uma partícula não interagente (A) e uma interagente (B).

Portanto, E_B pode ser reescrita neste caso como:

$$E_B^{on} = E_B^{off} - E^{int}; \quad (\text{II.37})$$

onde E_B^{on} é a energia de barreira considerando o efeito das interações, E_B^{off} a energia de barreira sem interações e E^{int} é a correção pelo efeito da mesma.

Considerando a constante de anisotropia invariante frente a efeito das interações, a Eq. II.37 pode ser reescrita como:

$$KV^{on} = KV - E^{int}; \quad (\text{II.38})$$

onde V^{on} é o volume magnético efetivo da partícula, que resulta ser menor que o volume físico da mesma (V), pela hipótese da estrutura caroço – casca de cada partícula. Neste caso o momento magnético de uma partícula é reescrito como:

$$\mu^{on} = M_s V^{on} = \bar{n} \mu_B \left(\phi^3 - \frac{E^{int}}{KV} \right); \quad (\text{II.39})$$

utilizando-se as Eq. II.15 e A-5, M_{ZFC} pode ser reescrita como:

$$M_{ZFC}(T) = N \mu_B \bar{n} \int_0^{\phi_c^{on}} (\phi^3 - E^{int}/K\bar{V}) \mathcal{L} \left(\frac{\mu_B \bar{n} (\phi^3 - E^{int}/K\bar{V}) H}{k_B T} \right) f(\phi) \phi^2 d\phi; \quad (\text{II.40})$$

onde a Eq. II.18 é reescrita:

$$\phi_c^{on} = \left(\frac{25 k_B T}{KV} + \frac{E^{int}}{KV} \right)^{1/3}; \quad (\text{II.41})$$

o primeiro dos termos corresponde ao caso sem interação e o seguinte é a correção pelo efeito da interação. Uma expressão idêntica é obtida para as curvas $MvsH$, só que a integral é feita entre 0 e ∞ no caso da região superparamagnética. Portanto, os parâmetros de interesse obtidos nessa análise resultam ser $K\bar{V}$, $\bar{n}$, σ , E^{int} .

Mesmo sendo um modelo bastante simplificado, a análise de amostras concentradas dentro desse formalismo fornece informações importantes sobre a existência das interações e o volume de correlação magnética, e servindo ainda para checar a validade do modelo T^* no limite fortemente interagente.

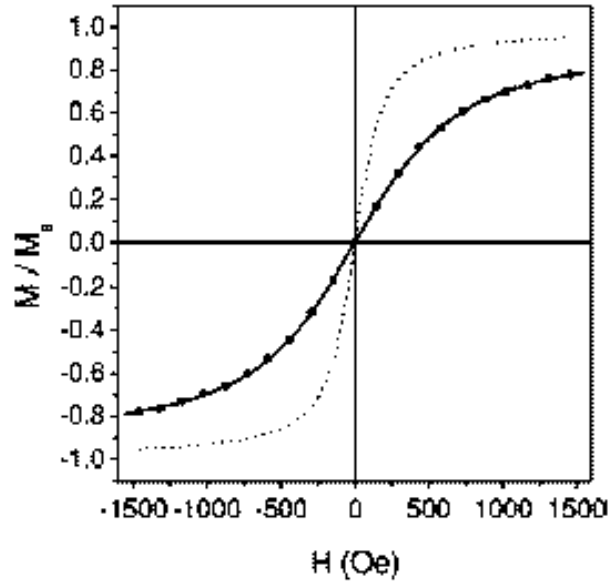


Figura II.5.: Curva teórica de magnetização em função do campo magnético aplicado. A curva de pontos corresponde a uma simulação de um ciclo de histerese para um arranjo de partículas interagentes idênticas de Co, para $\mu=1,5810^4\mu_B$ e $T = 82$ K. A linha pontilhada representa a função de *Langevin* com $\mu=1,5810^4\mu_B$ e $T = 82$ K para o mesmo sistema não interagente e a linha contínua corresponde ao ajuste da curva simulada, utilizando a expressão de um sistema não interagente, com parâmetros do ajuste $\mu=4,010^3\mu_B$ a $T = 82$ K [15].



Figura II.6.: Formação dos supermonodomínios os quais são formados por várias partículas.

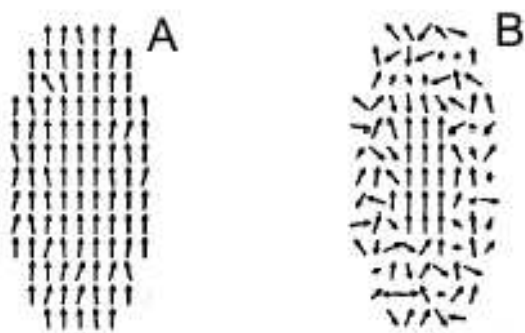


Figura II.7.: Perfil transversal de uma partícula isolada (A) e sob interações (B).

III. Síntese, caracterização estrutural e morfológica

Uma revisão da caracterização típica realizado no sistema em estudo pode ser encontrada no artigo “Structural, Magnetic and Mössbauer Characterization of Size-Controlled Iron-Iron Oxide Nanoparticles Obtained by Chemical Methods, J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, G. F. Goya, M. Knobel, D. Zanchet, IEEE Transactions on Magnetism, 39, p. 2681 (2003), na seção “Artigos publicados ou submetidos”, artigo B.

III.1. Obtenção das nanopartículas

A síntese química de nanopartículas de Fe utilizada nesse trabalho foi desenvolvida por Mørup *et al.* [14], que utiliza a decomposição térmica do precursor ferro pentacarbonil, $Fe(CO)_5$, na presença do solvente (Decalin) e surfactante (sarcosine). Sob fluxo contínuo de Ar e vigorosa agitação, a solução é aquecida até 180° C, iniciando a decomposição do

$Fe(CO)_5$ com liberação de CO e formação de nanopartículas de Fe recobertas por sarcosine. O tamanho final das partículas é controlado pela relação molar precursor : surfactante, onde quanto maior em relação de sarcosine, menor tamanho das nanopartículas. Modificando-se a relação molar entre 10 : 1 e 20 : 1, foram obtidas quatro amostras com tamanhos médios entre 6 e 12 nm. Na tabela III.i da síntese química acham-se os valores das quantidades empregadas em cada uma e o tamanho médio das partículas, $\bar{d}$, obtido por TEM (ver item III.2). Na figura III.1 podemos observar o esquema do aparato experimental utilizado na

Síntese química					
Amostra	$Fe(CO)_5$ (ml)	sarcosine (g)	Decalin	(P : S)	d (nm)
Fe	2,8	0,62	7	$\sim 10 : 1$	7
FeI	2,8	0,62	7	$\sim 10 : 1$	6,7
FeII	2,8	0,45	7	$\sim 17 : 1$	8,2
FeIII	2,8	0,38	7	$\sim 20 : 1$	11,4

Tabela III.i.: Tabela das quantidades dos reagentes empregados nas sínteses por decomposição térmica. (P : S) indica a relação molar de precursor : surfactante.

síntese. No caso particular da amostra FeI, inicialmente 7 ml do Decalin e 0,62 g (1,75mmol) de sarcosine são colocados no balão de reação, em fluxo contínuo de Ar e vigorosa agitação (a temperatura ambiente). Depois de aproximadamente 45 minutos de purga, sob fluxo contínuo de Ar, é injetado 2,8 ml (21,7 mmol) de ferro pentacarbonil, na proporção molar $\sim 10:1$. A mistura é aquecida até 120 °C (próxima à ebulição da mistura), mantendo a agitação e o fluxo de Ar. Depois de 2 h a temperatura é elevada até 180 °C, já que a temperatura da solução se altera, aproximando-se à temperatura de ebulição do solvente. Neste ponto, observa-se a mudança de cor na solução, de laranja para preto com liberação de gás. Depois

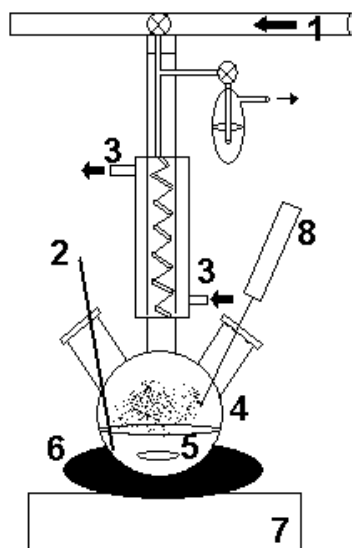


Figura III.1.: Configuração experimental na síntese do ferro pentacarbonil, onde: (1) fluxo de Ar, (2) termômetro, (3) água refrigeração, (4) balão de reação, (5) agitador magnético (barra), (6) manta aquecedora, (7) agitador magnético (controle) , (8) seringa com precursor.

de 3 horas, observa-se uma diminuição da intensidade da reação, e o sistema é resfriado até temperatura ambiente. Finalmente o líquido é transferido com seringa, para frascos fechados em atmosfera inerte evitando o contato com o ar, e armazenado em caixa seca (~ 1 parte por milhão O_2 , <1 parte por milhão H_2O). A solução de nanopartículas obtida pode ser diluída em Decalin ou tolueno e precipitada em metanol ou etanol.

Essa síntese produz partículas de Fe com boa homogeneidade de forma e tamanho ($\sigma \sim 17\%$). Entretanto, é importante mencionar que apesar do recobrimento da superfície das partículas pelo surfactante, nanopartículas de Fe oxidam facilmente quando entram em contato com o ar ou outra fonte de oxigênio. Esse é um ponto importante a considerar já

que algumas das medidas realizadas foram feitas em amostras expostas ao ar. Uma breve descrição dos óxidos mais estáveis, i.e, hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), e maghemita (γ -Fe₂O₃) pode ser encontrado no Apêndice II.

III.2. Caracterização Morfológica

Com a intenção de determinar tamanho, forma e homogeneidade das partículas, várias imagens foram obtidas no TEM, JEM 3010 operado a 300 kV (resolução de 1,7Å). Complementarmente foram feitas medidas de SAXS na amostra Fe, para corroborar os resultados do TEM através de uma medida estatística da distribuição de tamanhos.

Por TEM é possível, segundo as condições de preparação da amostra e de diferença de contraste relativo dos elementos, observar diretamente a distribuição de tamanhos de partículas. O microscópio eletrônico empregado tem um canhão de alta energia ($E = 300\text{keV}$) que gera um feixe de elétrons guiado por um conjunto de lentes magnéticas até a amostra. A amostra é atravessada pelo feixe gerando um feixe transmitido (000) e vários difratados (hkl) que são recombinados na reconstrução da imagem. O feixe transmitido incide sobre a tela do microscópio e finalmente, as imagens são capturadas com uma câmera digital fotográfica [26].

Nas figuras III.2 são mostradas algumas das imagens obtidas no TEM. As mesmas correspondem a amostra Fe. A figura III.2 corresponde a imagens no modo convencional, onde se vêem as partículas dispersas (Fig.III.2A) e formando arranjos auto-organizados com várias camadas (Fig.III.2B). Imagens do tipo A foram empregadas para o contagem de partículas e elaboração do histograma. A figura III.3 corresponde ao histograma obtido, contando-se mais de 300 partículas na construção do mesmo.

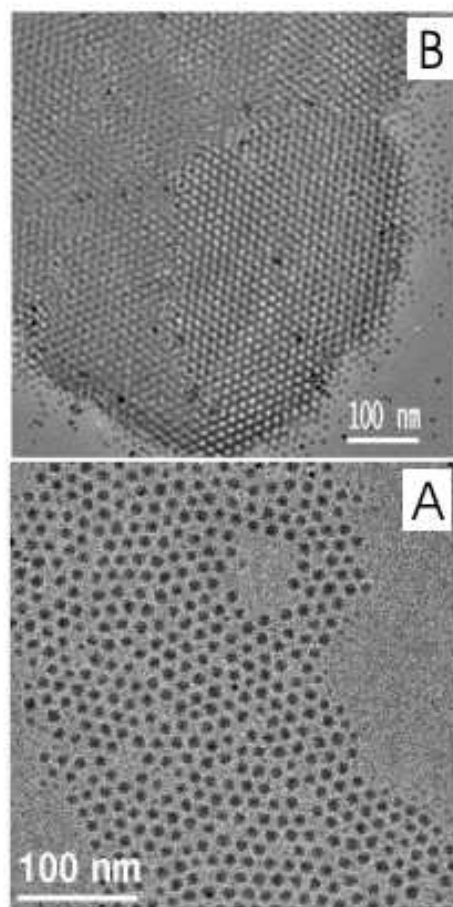


Figura III.2.: Imagens de TEM no modo convencional, das partículas obtidas na síntese, de diâmetro médio 7 nm. (A) dispersas e (B) arranjos auto-organizados.

As medidas de SAXS permitem o estudo das características estruturais de nanoagregados, ou mais geralmente de heterogeneidades de densidade eletrônica com dimensões entre $\sim 1 - 100$ nm através da análise da intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo [27]. As medidas foram realizadas na linha de SAXS D11A do LNLS, na amostra Fe diluída no solvente Decalin (1:20) para evitar efeitos de interação. A energia do feixe foi ajustada em 7,06 keV para evitar efeitos de fluorescência, o que equivale a um comprimento de onda de $\lambda=1,756$ Å. A curva medida pode ser vista na figura III.4. Supondo um conjunto

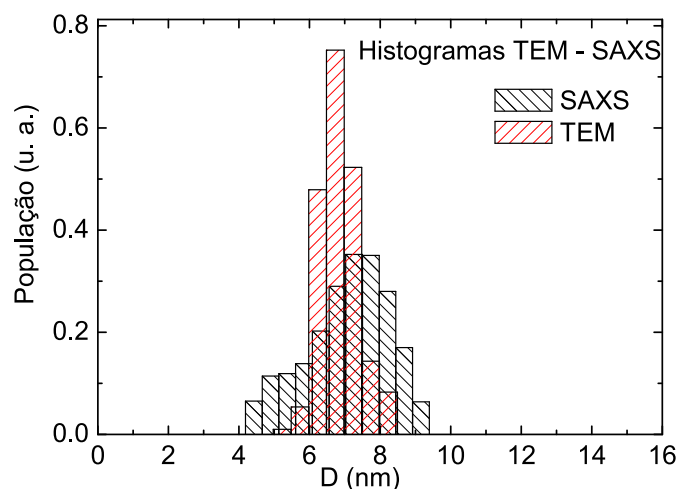


Figura III.3.: Histograma construído mediante o contagem das partículas. Para o mesmo foram contadas mais de 300 partículas.

de partículas esferoidais não interagentes, foi feito o ajuste da curva utilizando-se a rotina de ajuste GNOM [28]. A linha branca na figura III.4 é o resultado do ajuste, corroborando a informação obtida por TEM, de ser um sistema perto da monodispersidade. Na figura III.3 observa-se, junto ao histograma de microscopia, a distribuição de tamanhos obtida por SAXS.

III.3. Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi realizada por XRD e pelas imagens de HRTEM, em amostras expostas ao ar. A figura III.5 corresponde a imagens de HRTEM, onde é possível observar, pela diferença de contraste, a estrutura casca / caroço das partículas. A casca possui espes-

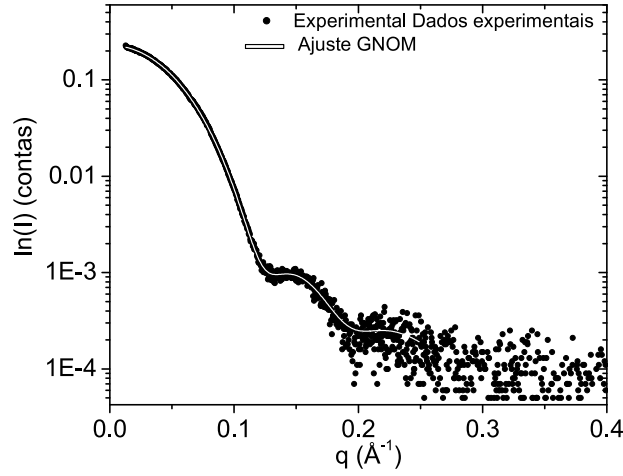


Figura III.4.: Medida de SAXS, utilizando-se a amostra Fe. A linha branca na figura é o ajuste utilizando o software GNOM, supondo uma distribuição de esferas não interagentes.

sura de ~ 2 nm e é possível ver, em alguns casos, alguns planos atômicos, indicando uma estrutura amorfa / policristalina homogênea do conjunto de partículas. Em amostras onde a exposição ao ar foi evitada, não foi possível identificar planos atômicos.

Os difratogramas obtidos nas medidas de XRD (medidos em amostras em pó) apresentam um fundo característico de amorfo e dois picos pouco definidos centrados em $34,5^\circ$ e $42,5^\circ$ (ver figura III.5). Ambos picos podem corresponder a reflexões de Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ indistintamente. Uma estimativa grosseira do domínio cristalino pode ser obtida da largura dos picos usando a fórmula de Scherrer [29] e o resultado obtido indica que o tamanho cristalino é < 3 nm, o que é muito inferior ao tamanho real das partículas. Este resultado reafirma a pouca cristalinidade das partículas já identificadas por HRTEM, indicando apenas ordem

de curto alcance.

III.4. Caracterização química

Do ponto de vista estrutural vimos que as nanopartículas de Fe são bastante complexas e que a oxidação, devido à exposição ao ar, leva a um óxido de baixa cristalinidade, sem uma fase característica. A questão da composição química dessas amostras, foi portanto, abordada utilizando técnicas que sondam a vizinhança local do elemento como ME e XAS.

III.4.1. Espectroscopia Mössbauer (ME)

Na técnica de ME, o estudo da interação da radiação γ com os núcleos dos átomos pode dar valiosa informação sobre a interação dos núcleos com a nuvem de elétrons própria e a vizinhança cristalina onde acha-se o mesmo. A grande vantagem desta técnica é que trata-se de uma medida de superposição dos efeitos locais sem efeitos de interferência. Pela estreita largura em energia do feixe de raios- γ que, no caso do isótopo ^{57}Fe , é $\Gamma = 4,610^{-9}$ eV ($\sim 0,19$ mm/s), a mesma permite resolver o campo hiperfino e pequenas variações das linhas de absorção devido a deslocamentos isoméricos [30].

Na figura III.6A-B acham-se os espectros obtidos medidos a temperatura ambiente e a 4,2 K. Nas medições, a amostra utilizada foi precipitada a partir da solução original e medida na forma de pó. O espectro obtido a temperatura ambiente apresenta duas linhas de absorção, característico de um sistema superparamagnético. A $T = 4,2$ K o espectro desdobra-se em seis linhas não simétricas. A largura nas linhas indica a existência de uma distribuição de sítios. O ajuste do espectro foi realizado utilizando-se uma distribuição de

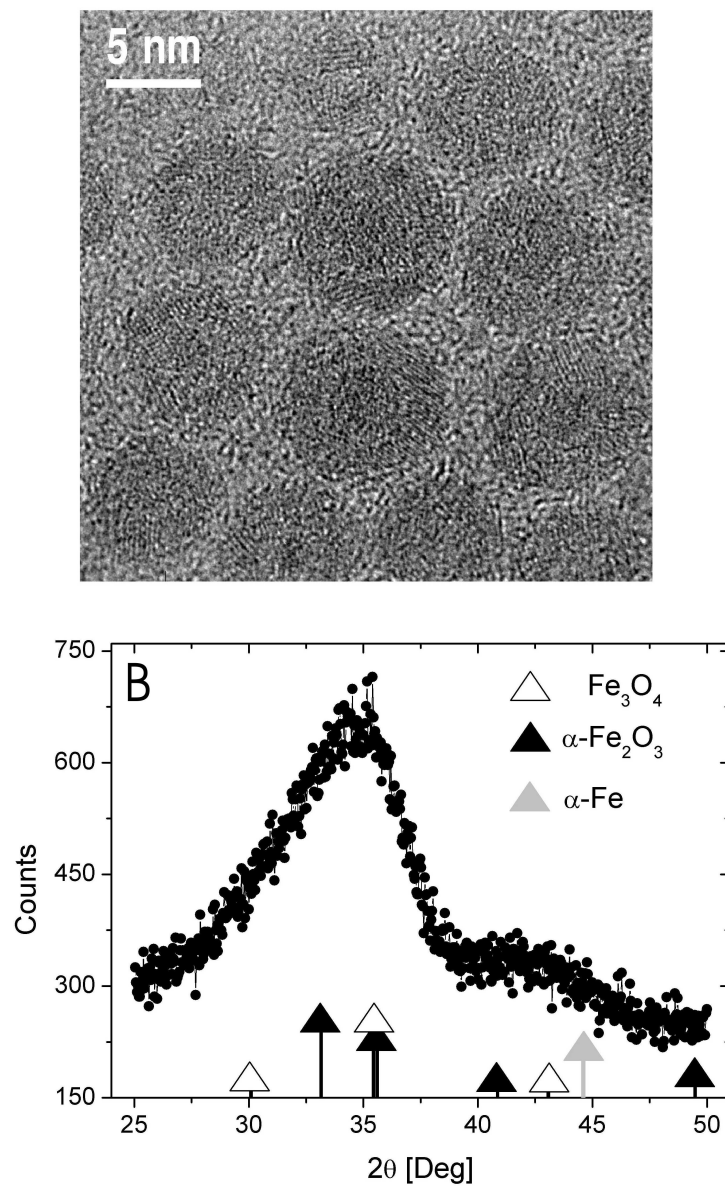


Figura III.5.: Imagem de HRTEM (acima) e o difratograma de XRD. Da imagem, é possível observar a estrutura casca / caroço das mesmas, sem nenhuma estrutura cristalina definida, corroborado pela medida de XRD.

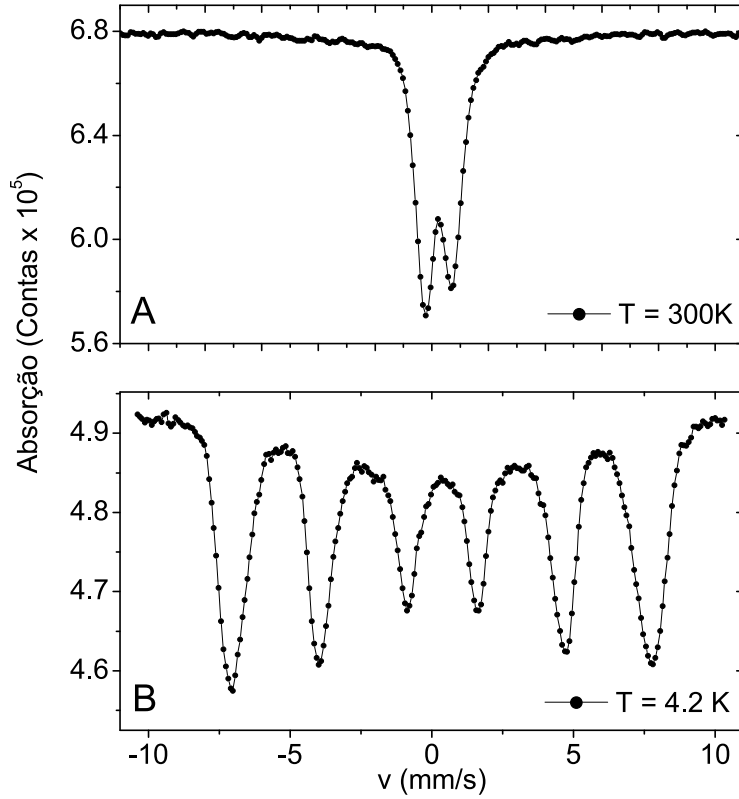


Figura III.6.: Medidas de ME a temperatura ambiente (A) a 4,2K (B).

campos hiperfinos, pela rotina de ajuste Vandenberghe [31]. O resultado do ajuste indica que o valor médio do campo hiperfino é $\langle B_{hf} \rangle = 44,6$ T e o deslocamento isomérico de $\delta=0,27$ mm/s, o que corresponde a uma distribuição de sítios centrada nos valores obtidos para magnetita. Não se tem evidências da formação de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($B_{hf} = 53$ T) ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($B_{hf} = 33$ T). No caso da magnetita massiva, é de esperar a existência de dois campos hiperfinos diferentes pelo fato de ter dois sítios diferentes (pela característica de ter uma mistura de $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$, e ao mesmo tempo posicionados em sítios diferentes), o que não foi observado pela distribuição larga de sítios obtida.

III.4.2. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Na técnica de XAS são estudados os processos de interação da radiação de raios X com a matéria, onde o processo mais provável é o efeito fotoelétrico. Nesse processo um átomo absorve um fóton quando este possui energia suficiente para promover elétrons do átomo para estados energéticos menos ligados ou para o contínuo de energias. A energia cinética do elétron ejetado é determinada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo.

Em XAS se mede o espectro de absorção de um material em função da energia do feixe incidente. Quando a energia do fóton é suficiente para excitar um elétron dos níveis profundos do mesmo (níveis K ou L no caso de raios X), a absorção aumenta drasticamente e observamos um salto no espectro de absorção. Esse salto é chamado de borda de absorção e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons [32].

Neste trabalho foram medidas as energias de borda K e L3 do Ferro e a borda K do oxigênio. As medidas foram feitas na linha de luz XAS D04 B (2500–24000 eV) e na linha D08 A (250–1000 eV) respectivamente, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Na figura III.7 pode-se ver os espectros obtidos na borda K do Fe de uma amostra como sintetizada e outra oxidada. Dos mesmos é possível observar a evolução da oxidação da amostra. A primeira, foi preparada em forma líquida diretamente da solução original (sem contato com oxigênio). A segunda, é uma amostra que foi exposta ao ar (na forma sólida), e que foi preparada misturando-se a solução original com parafina para formar uma pastilha após a evaporação do solvente (expondo ao ar a mesma por umas 48 hs). Pela configuração, as medidas foram feitas no modo transmissão, medindo-se sempre em forma simultânea, a

amostra e um padrão de Fe de referência (ver figura III.7).

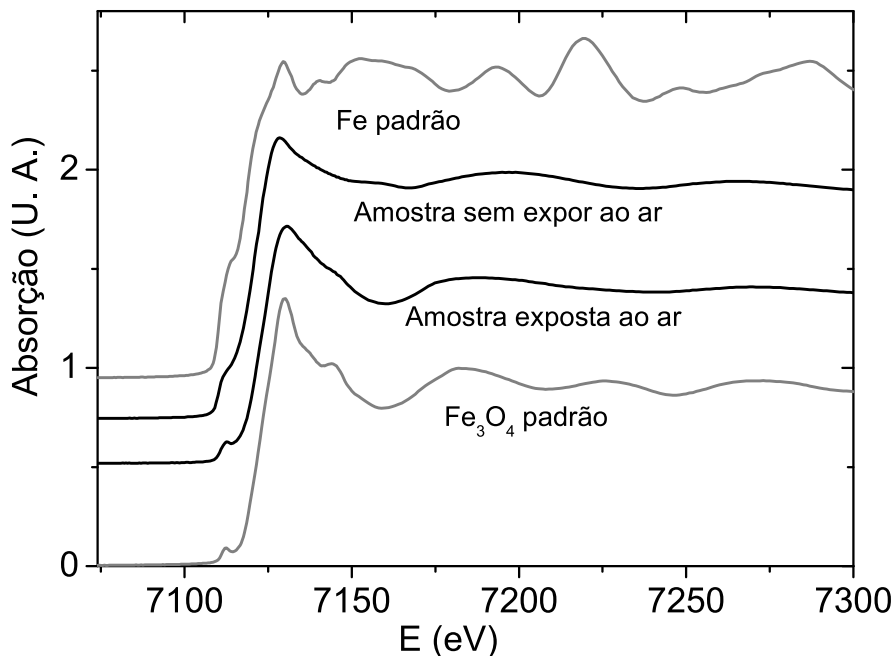


Figura III.7.: Espectros de XAS medidos nas amostras: sem oxidar (líquida), oxidada (pastilha) e padrões de ferro e magnetita Fe_3O_4 .

Também foi medido o espectro da energia de borda da magnetita massiva Fe_3O_4 que pode ser visto na mesma figura. Dos espectros das amostras, pode-se observar a diferença no pré-pico e no perfil da absorção próximo à energia de borda. Pela análise do pré-pico vemos que a amostra como sintetizada apresenta comportamento similar ao Fe padrão. No caso da amostra em pastilha oxidada, os mesmos são de maior semelhança ao caso da magnetita. Porém, para ambas amostras, a ausência das oscilações características depois da energia de borda (que são observadas nos padrões *bulk*) é sinal de baixa ordem cristalina, em comum acordo com os resultados de ME, XRD e HRTEM. Finalmente, as medidas na borda L3 do

Fe e K do oxigênio apresentam resultados similares.

III.5. Conclusão

Os resultados apresentados nesta seção permitem ressaltar as seguintes propriedades:

- As partículas obtidas por síntese química são homogêneas em forma, tamanho e composição, o que resulta ser muito importante ao estudar as propriedades magnéticas do sistema.
- As partículas são esferoidais, o que foi corroborado por TEM e SAXS, com largura de distribuição, $\sigma < 17\%$.
- Partículas são extremamente sensíveis ao ar, onde foi possível observar a evolução da oxidação.
- Estrutura cristalina amorfa / policristalina, tendo-se uma estrutura caroço – casca ao expor o sistema ao ar.
- Composição química das partículas resulta ser não trivial, observando-se a existência de uma distribuição de sítios para o Fe, onde se obteve que o óxido de maior semelhança é a magnetita, Fe_3O_4 .

IV. Propriedades Magnéticas:

Efeito das Interações Dipolares

Devido ao caráter fortemente anisotrópico e aleatório das interações magnéticas dipolares, as mesmas resultam ser de difícil descrição, e os modelos teóricos propostos até o momento resultam ser limitados. Modelos como K^* proposto por Fiorani [7], Chantrell [6, 33], do superferromagnetismo por Mørup [18] e T^* por Allia [9] são atualmente testados e discutidos. Complementarmente, o estudo das interações entre partículas por métodos numéricos resulta ser uma ferramenta importante que vêm sendo empregada assiduamente neste estudo [10, 11]. Os fatores mais comuns que limitam o estudo das interações os podemos classificar em:

- Distribuição aleatória de eixos de anisotropia: É sabido que o efeito de existir uma distribuição aleatória de eixos de anisotropia pode modificar apreciavelmente as propriedades magnéticas, como a temperatura de bloqueio e campo coercitivo [34]. As partículas sintetizadas neste trabalho caracterizam-se por ter uma estrutura amorfa / policristalina, portanto,

a fonte mais importante de anisotropia é devido a forma da mesma.

- Estrutura caroço – casca das partículas: Da estrutura interna das nanopartículas revelam que, na maioria dos casos, não é suficiente supor as partículas como objetos rígidos magnéticos (monodomínio único). De acordo com o grau de acoplamento entre caroço / casca é possível observar efeitos similares a duas distribuições independentes, uma devida ao núcleo e a outra pela superfície [22].

- Interação matriz – partícula: É sabido que a matriz pode influenciar nas propriedades magnéticas das partículas, podendo induzir fortes anisotropias sobre as mesmas [2]. Além disso, a matriz pode ser um meio condutor das interações, e para diminuir o mesmo, neste trabalho as partículas foram dispersas numa matriz, isolante – não magnética, de parafina (susceptibilidade-parafina $\chi_{pf} \sim -10^{-6}$ emu/gOe).

Finalmente, é importante levar em consideração que os efeitos das interações podem dar lugar a comportamentos diferentes segundo a região da janela temporal de medição [7, 8]. Nesta tese, nos limitaremos ao estudo das interações na janela temporal de medição do magnetômetro DC – SQUID ($\tau \sim 100s$). Como foi abordado no capítulo II, o estudo focaliza-se em dois modelos de interações dipolares, um corresponde ao modelo T^* , de Allia et al. [9] para sistemas diluídos, com débil e média interação (seção IV.1) e o modelo do superferromagnetismo, proposto por Mørup et al. [18] para sistemas concentrados, com forte interação (seção IV.2).

IV.1. Sistemas diluídos: preparação da amostra

Neste experimento, a solução da amostra Fe ($\bar{d} = 7nm$, $\sigma=0,15$) foi dividida em várias frações e cada uma misturada com parafina em diferentes proporções. A variação da relação molar da solução de nanopartículas e parafina, resulta na modificação da distância média entre partículas. A parafina (densidade-parafina, $\delta_{PF}=1,01$ g/cm³) é um polímero orgânico de hidrocarbonetos, sólido a temperatura ambiente e líquida acima de 50 °C e diamagnético (ela tem a função de servir de meio para fixar as partículas, entre $5K < T < 300K$, mantendo fixa a distância entre as mesmas). O fato de que a parafina mistura-se perfeitamente com a solução de partículas, diminui a possibilidade de formar aglomerados, o que foi corroborado por meio de medidas consecutivas de magnetização de distintas amostras extraídas separadamente da mesma fonte. A diluição das partículas foi feita dentro da caixa seca (oxigênio < 1 parte por milhão) para evitar a oxidação prematura das partículas, utilizando-se, para tanto, uma mesma solução-mãe¹. Assim, foram feitas várias diluições, com concentrações mássicas de 45 % (C45), 5 % (C5), 0,5 % (C05), e 0,05 % (C005), com o objetivo de manter as mesmas características intrínsecas das partículas (mesmo tamanho médio, forma, estrutura cristalina e composição química) e obter amostras com diferentes graus de interação (único parâmetro que é modificado). A partir dos valores das massas empregadas da solução e parafina, as distâncias médias entre partículas acham-se entre $D/d = 18$ (C005) e $D/d = 2$ (C45) (Apêndice III).

¹É importante notar que os reagentes químicos empregados na síntese são anidros, com baixo nível de oxigênio (menor que uma parte por milhão.)

IV.1.1. Magnetização em função da temperatura ($MvsT$)

As medidas de ZFC – FC foram realizadas num magnetômetro convencional SQUID, Quantum Design MPMS XL-7. O intervalo de temperatura foi entre 5K e 300 K aplicando um campo magnético de 20 Oe em todas as medidas. Na figura IV.1 observa-se os resultados das medidas nas amostras C005, C05, C5, C45 e na amostra em pó, denominada PO. Do mesmo, pode-se observar que a temperatura de irreversibilidade, T_{irr} , desloca-se a temperatura maiores ao incrementar a concentração. Desta forma, podemos inferir que T_{irr} aumenta com o incremento da interação dipolar magnética. Resultado semelhante foi observado em sistemas similares de partículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [36,37]. Outros efeitos das interações podem ser observados na curvatura da magnetização na região superparamagnética, que diminui com o aumento da concentração. Na região de bloqueio o comportamento da magnetização FC começa a apresentar importantes variações pelo efeito da concentração, até inverter sua concavidade.

Dos resultados expostos, as amostras C005, C05 e C5 apresentam um comportamento superparamagnético canônico. Nas amostras C45 e PO o efeito das interações começa a ser dominante e a magnetização tem um comportamento de maior complexidade. Na figura IV.2 foi indicado o comportamento da temperatura T_{irr} em função da concentração, observando que a mesma incrementa-se rapidamente na região de baixas concentrações.

Dos resultados expostos nas cinco amostras, foram escolhidas as amostras C5 (fraca interação), C45 (média interação) e PO (forte interação) para quantificar o efeito das interações².

²As amostras diluídas C005 e C05 não apresentaram sinal magnética suficiente para ser caracterizadas nas medidas de alto campo magnético.

As três amostras foram analisadas segundo modelo T^* , já revisado no capítulo II. A partir da expressão da susceptibilidade de baixo campo Eq. II.34, as energias de interação, kT^* , podem ser estimadas a partir dos parâmetros do ajuste das curvas, isto é, $3k_B N$, 3α e M_s :

$$T^* = \frac{3\alpha}{3k_B N} (xM_s)^2; \quad (\text{IV.1})$$

Na figura IV.3 é representada parte da região superparamagnética (100K - 300K) sob a lei de escala $\chi^{-1} \propto T/M_s^2$ nas amostras C5, C45 e PO, observando-se que o sistema satisfaz a mesma. Na tabela IV.i apresentam-se os valores dos parâmetros obtidos.

Resultado dos ajustes lineares			
Amostra	$N(\#/g)$	α	T^* (K)
C5	$(1,31) \times 10^{17}$	0,07	64
C45	$(1,91) \times 10^{17}$	0,13	115
PO	$(2,49) \times 10^{17}$	0,77	240

Tabela IV.i.: Tabela dos parâmetros obtidos do ajuste linear das curvas de $MvsT$.

Estimativa da constante efetiva de anisotropia K

No caso da amostra C005, a mesma apresenta a maior distância média entre partículas ($\sim 18d$) o que pode ser considerado como um sistema não interagente. Portanto, a magnetização final é a superposição da magnetização individual de cada uma das partículas, segundo a lei de *Langevin* (Eq.'s II.15 e II.18).

Na figura IV.4 observa-se os três ajustes feitos na amostra C005. A mesma foi ajustada utilizando-se os parâmetros $\{K\bar{V}, \sigma, \bar{n}\}$ como variáveis a otimizar (ver seção II.1.2). O programa de ajuste foi escrito em *matlab* utilizando-se a rotina de minimização de quadrados

mínimos $fmins$ que utiliza o método de Nelder-Mead [42].

O primeiro ajuste foi feito procurando-se otimizar o ZFC. O segundo, procurou-se o melhor ajuste do FC, e finalmente, o terceiro ajuste foi feito em forma simultânea das curvas ZFC-FC. No Apêndice IV acham-se os programas utilizados no mesmo. Os valores de σ obtidos nos ajustes resultam ser o mesmo ao estimado por SAXS e próximo de TEM. Na tabela IV.ii acham-se os parâmetros $K\bar{V}$, σ e $\bar{n}$ obtidos em cada ajuste. Do valor obtido para $K\bar{V}$ podemos estimar o valor da constante de anisotropia efetiva K (os valores obtidos acham-se na mesma tabela), os quais resultam ser próximos aos já publicados em outros artigos de referência para magnetita [38, 39, 44].

Resultado do Ajuste ZFC-FC				
C005	$KV_o(K)$	σ	$\bar{n}$	$K(\text{erg/cm}^3)$
ZFC	377	0,17	10664	$2,8 \cdot 10^5$
FC	616	0,12	10875	$4,710^5$
ZFC-FC	493	0,12	10894	$3,710^5$

Tabela IV.ii.: Tabela dos parâmetros obtidos do ajuste das curvas ZFC-FC, medidas a 20 Oe.

Finalmente, $\bar{n}$ é o número médio de μ_B estimado no intervalo de temperaturas entre 4K – 300K, que resulta ser coerente com os valores obtidos nos ajustes das curvas de $MvsH$ da subseção IV.1.2.

IV.1.2. Magnetização em função do campo magnético ($MvsH$)

Medidas na região superparamagnética

Medidas de $MvsH$ na região superparamagnética, foram feitas nas amostras C5, C45 e PO. Na figura IV.5 acham-se as curvas obtidas no primeiro quadrante.

O intervalo de campos magnéticos aplicados foi entre ± 7 T e as medidas foram realizadas entre 70K e 300K. No caso das amostras diluídas, o sinal diamagnético, proveniente da parafina, tem que ser descontado. A susceptibilidade medida para parafina é $\chi_{pf} = 8,3510^{-7}$ emu/gOe. A mesma foi determinada mediante o ajuste linear da curva de $MvsH$ e o valor é independente da temperatura, como é esperado para um material diamagnético. Porém, as cápsulas de plástico utilizadas como porta-amostra resultam ser paramagnéticas e o sinal também deve ser subtraído. É importante indicar que a origem do sinal paramagnético da cápsula pode estar em impurezas na mesma, portanto o desconto deste termo não é exato para todas as cápsulas.

Conhecendo a massa efetiva $M_{eff} \sim x_m M_{amostra}$ (sendo $M_{amostra}$ a massa total de amostra e x_m a concentração mássica), podemos fazer os descontos na magnetização total medida M que, no caso das amostras diluídas, fica:

$$m(H) = (M(H) + \chi_{pf} M_{amostra} H - C M_{capsula} \frac{H}{T}) / M_{eff}; \quad (IV.2)$$

onde $m(H)$ é o sinal magnético por grama efetivo de amostra de nanopartículas, $M(H)$ é o sinal total medido e os dois último termos são os descontos da sinal da parafina e do porta-amostra de plástico.

No caso da amostra em pó (PO), a sinal da amostra resulta ser bem maior. A sinal do porta-amostra utilizado (teflon) é diamagnético, cujo valor é $\chi_{tf} = 3,9910^{-7}$ emu/gOe.

Neste caso, o desconto final na magnetização é:

$$m(H) = (M(H) + \chi_{tf} M_{capsula} H) / M_{amostra}; \quad (IV.3)$$

Na figura IV.6 são representados as curvas de $MvsH$ segundo a leis de escalas de *Langevin* ($M/M_s vs M_s H/T$) e Allia et al. ($M/M_s vs H/M_s$), para o caso da amostra em PO e na amostra diluída C5. A amostra C45 apresenta o mesmo comportamento da amostra C5. É importante notar que de fato o pó não satisfaz a lei de escala de *Langevin*, mas sim a lei de escala H/M_s , indicando a validade de aplicação deste modelo para sistemas fortemente interagentes (sem percolação).

O conjunto de curvas de $MvsH$, medidas a diferentes temperaturas, para cada amostra (figura IV.5), foram normalizadas e ajustadas simultaneamente (segundo o modelo T^* [9]). Por conveniência de cálculo, a região ajustada nas três amostras corresponde aos intervalos de campo magnético de $0 \mapsto 15000 Oe$. Segundo a Eq. II.15 modificada pela Eq. II.27, os parâmetros de ajuste relevantes são $\bar{n}$, σ , kT^* . No cálculo, foi fixado o valor do diâmetro médio no valor obtido por TEM, i. e. $\bar{d} = 7$ nm. Na figura IV.5 podem ser vistos os resultados dos ajustes nas três amostras. O valor de σ obtido resulta ser $\sigma = 0,17$ que é o mesmo valor medido pela técnica de SAXS, perto do valor de TEM. A variação dos parâmetros $\bar{n}$ e T^* com a temperatura nas três amostras podem ser observadas na figura IV.7. O resultado obtido é coerente com a variação observada em outros trabalhos [22, 40] referido a efeitos de agitação térmica na estrutura interna dos domínios magnéticos, em alguns casos de tipo *magnon* [35], e estrutura núcleo-superfície das partículas.

Medidas na região de bloqueio

As curvas de $MvsH$ medidas no intervalo de temperaturas entre 2K – 80K e $\pm 7T$ apresentam coercividade não nula nas três amostras C5, C45 e PO.

Na figura IV.8 temos a variação do campo coercitivo das três amostras, notando-se que a variação é a mesma nas amostras diluídas em parafina, porém o pó apresenta um deslocamento importante. Na figura IV.9 pode ser visto a curva de $H_c vs T^{0,77}$ da amostra C5, observando-se um bom acordo com a lei de escala. A mesma variação é observada na amostra diluída C45. No capítulo II, foi indicada a lei $T^{0,77}$ para sistemas não interagentes com distribuição aleatória de eixos de anisotropia:

$$H_c(T) = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{\bar{T}_B} \right)^{0,77} \right]; \quad (\text{IV.4})$$

os valores obtidos do ajuste linear do gráfico IV.9 indicam que a temperatura média de bloqueio é $\bar{T}_B = 22\text{K}$, que é um valor próximo ao obtido do ajuste do ZFC–FC, $\bar{T}_B = 19,7\text{K}$, no item IV.1.1.

IV.1.3. Discussão

O efeito das interações foi estudado sistematicamente com amostras preparadas em diferentes graus de concentração, a partir da mesma solução mãe. O efeito das interações resultou ser de maior sensibilidade nas medidas de ZFC–FC que nas medidas de $MvsH$, a ponto de não observar efeito algum, nas medidas de $H_c vs T$ nas amostras diluídas em parafina, mas somente na amostra em pó, fortemente interagente, observou-se um deslocamento.

Das subseções IV.1.1 ($MvsT$) e IV.1.2 ($MvsH$) podemos ver uma boa correlação entre os resultados obtidos em ambas partes.

O modelo em estudo de Allia et al. [9] foi testado nas três amostras C5, C45 e PO, na região de Curie de alta temperatura (100K – 300K) das medidas $MvsT$ e ajustando-se as curvas de $MvsH$ medidas a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos, além de ser complementares, indicam um comportamento semelhante aos já observados em outros trabalhos [7, 9, 22], onde no caso dos ajustes das curvas $MvsH$, o valor de T^* e $\bar{n}$ aumentam ao diminuir a temperatura. No caso das medidas $MvsT$ o valor de T^* resulta ser uma média de todas as temperaturas, obtendo-se os valores de 64K, 115K e 240K nas amostras C5, C45 e PO respectivamente.

As medidas de ZFC–FC da amostra com menor grau de interação C005 foi ajustada utilizando-se o modelo canônico de *Langevin* (para sistemas sem interações). O valor da constante de anisotropia efetiva obtida foi $K=3,710^5$ erg/cm³ (no caso do ajuste simultâneo do ZFC-FC), o que corresponde a um valor similar aos já reportados na literatura [38].

Dos valores obtidos de $\bar{n}$ nos ajustes de $MvsH$ e os resultados do campo coercitivo nos permite inferir que as partículas diluídas em parafina tem um comportamento de partícula sem interações. Porém, o efeito de ter uma estrutura interna tipo caroço / casca e uma distribuição aleatória de eixos de anisotropia não pode ser ignoradas e para trabalhos futuros deve ser considerados.

IV.2. Sistemas concentrados com forte interação

Nesta parte do trabalho foram utilizadas as amostras FeI, FeII e FeIII, com tamanhos médios característicos de 6,7 nm, 8,2 nm e 11,4 nm respectivamente (ver seção III). Uma fração de cada solução foi extraída e precipitada com metanol, centrifugada a 2500 rpm x 5

min, e os precipitados resultantes foram armazenados em caixa seca (~ 1 parte por milhão O_2 , <1 parte por milhão H_2O) para evitar problemas maiores de oxidação. Medições de magnetização ZFC–FC foram realizadas aplicando-se um campo magnético de 20 Oe em todos os casos, e medidas de $MvsH$ foram realizadas entre ± 7 T a temperatura ambiente.

Os resultados estão descritos no artigo “Dipolar Interaction and Size Effects in Powder Samples of Colloidal Iron – Iron Oxide Nanoparticles”, J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet, submetido à *Physical Review B*. O mesmo acha-se anexado na seção “Artigos publicados ou submetidos”, artigo C.

Resumidamente, da análise das curvas pelo modelo proposto, a pesar de sua simplicidade, é observado que o mesmo reproduz o comportamento geral da magnetização neste tipo complexo de sistemas interagentes. São obtidos valores da E_B , $\bar{n}$ e a energia de interação (E_{int}) e seus vínculos com o tamanho das partículas (ver seção II.2.2). É importante enfatizar que as partículas acham-se recobertas pelo surfactante, evitando o contato direto entre elas, eliminando-se a interação de troca. Alguns pontos a ressaltar são os seguintes:

- Dos valores de E_B obtidos dos ajustes simultâneos das curvas de $MvsH$ (300K) e ZFC observou-se que a constante de anisotropia, K , não é modificada pelo efeito do tamanho, no caso das três amostras, entre 6 – 12 nm. Resultado similar é observado no trabalho de Mørup et al. [44] onde os valores da constante de anisotropia flutuam entre $1,3 \times 10^5$ erg/cm³ e $2,8 \times 10^5$ erg/cm³.

- A intensidade da interação aumenta ao incrementar o tamanho médio das partículas.

- Foi estimado o tamanho de *cluster* de partículas, observando-se que estes correspondem entre 14 e 16 partículas nas três amostras.

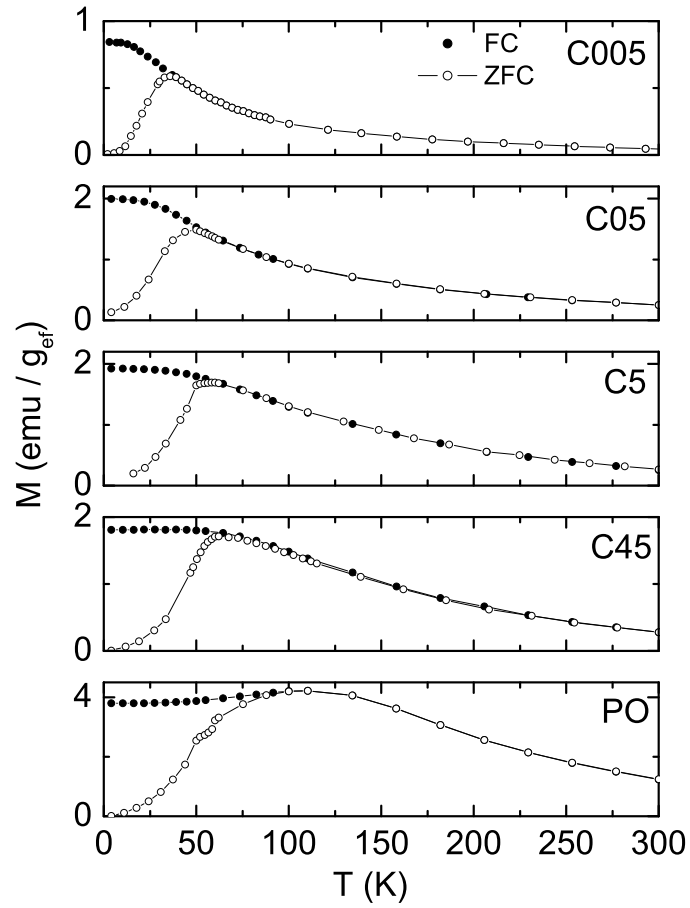


Figura IV.1.: Medidas de ZFC - FC nas amostras C005, C05, C5, C45 e PO. O campo magnético aplicado foi 20 Oe.

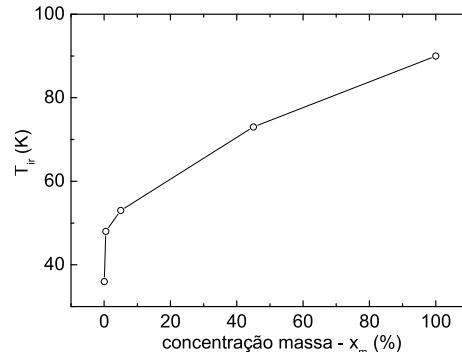


Figura IV.2.: Comportamento da T_{irr} com a concentração.

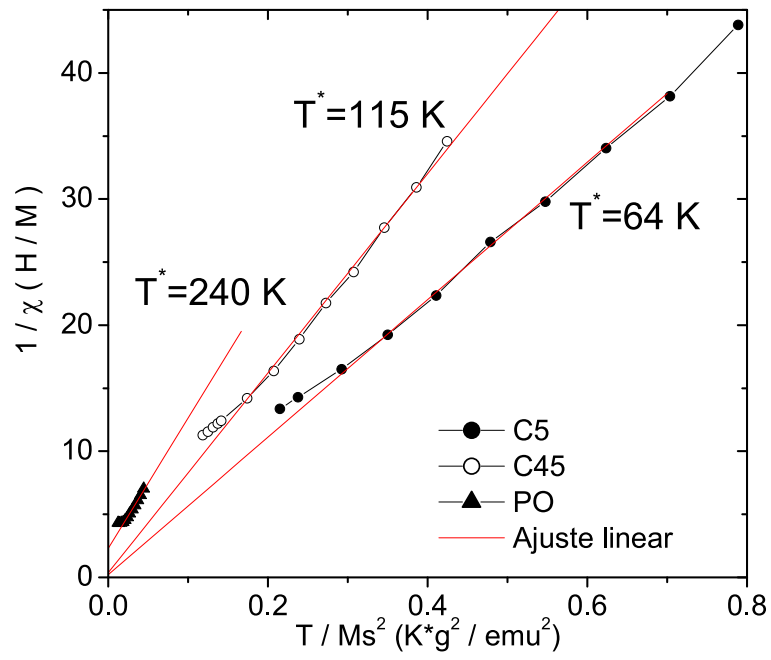


Figura IV.3.: Inversa da susceptibilidade em função de T/M_s^2 nas três amostras C5, C45 e PO.

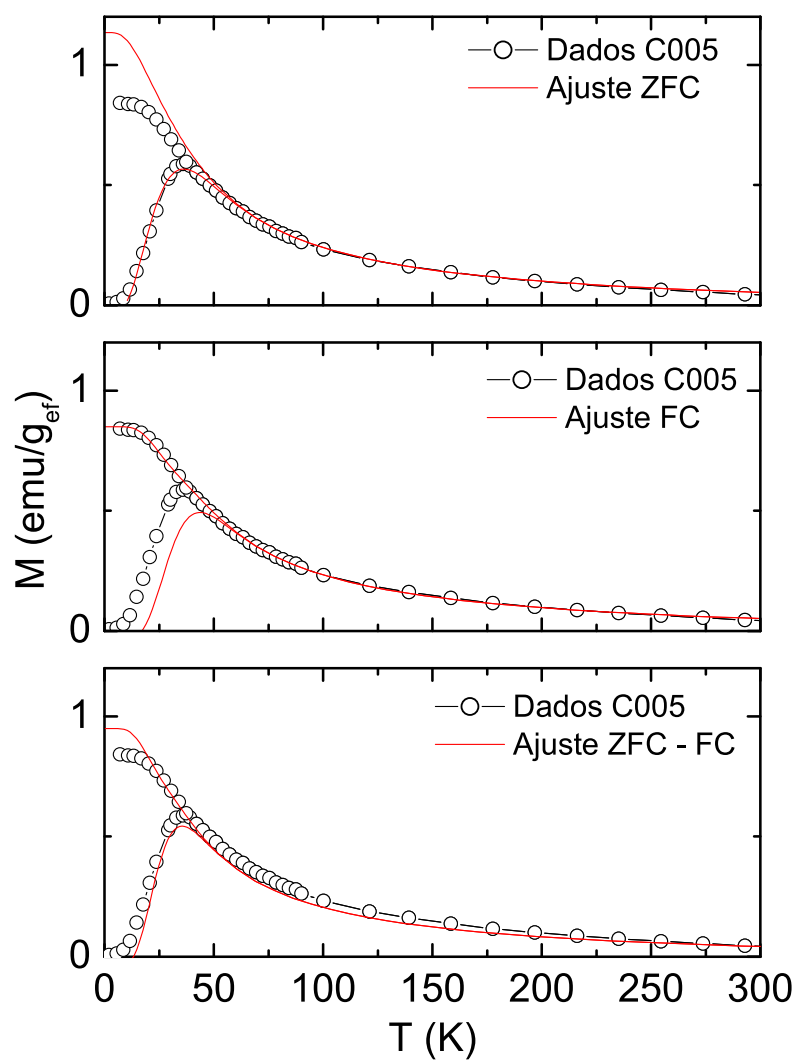


Figura IV.4.: Ajuste das curvas ZFC, FC e simultâneo das curvas ZFC-FC, medidas a 20

Oe.

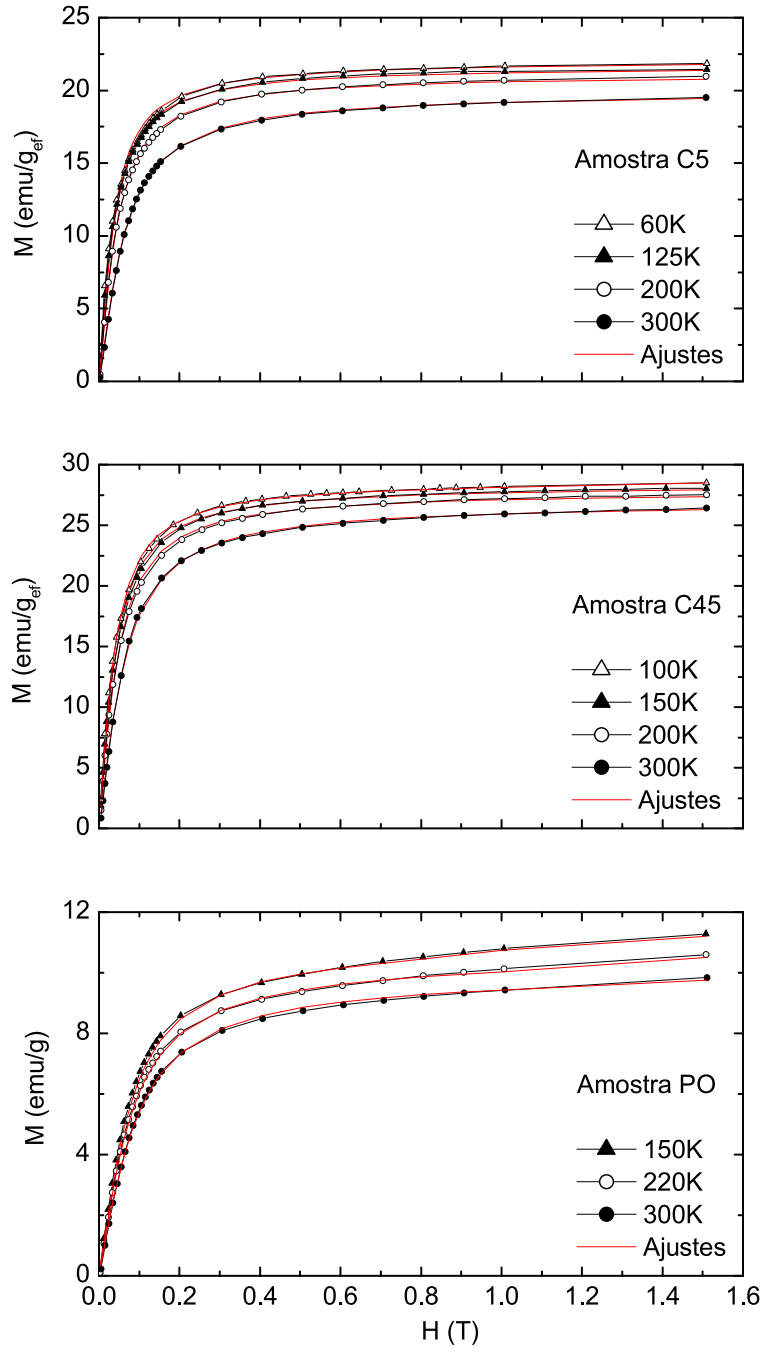


Figura IV.5.: Curvas de M vs H obtidas após o desconto da contribuição da parafina e porta-amostra, nas amostras C5, C45 e no caso da amostra PO, o desconto do porta-amostra. As linhas contínuas são os ajustes das curvas segundo o modelo T^* .

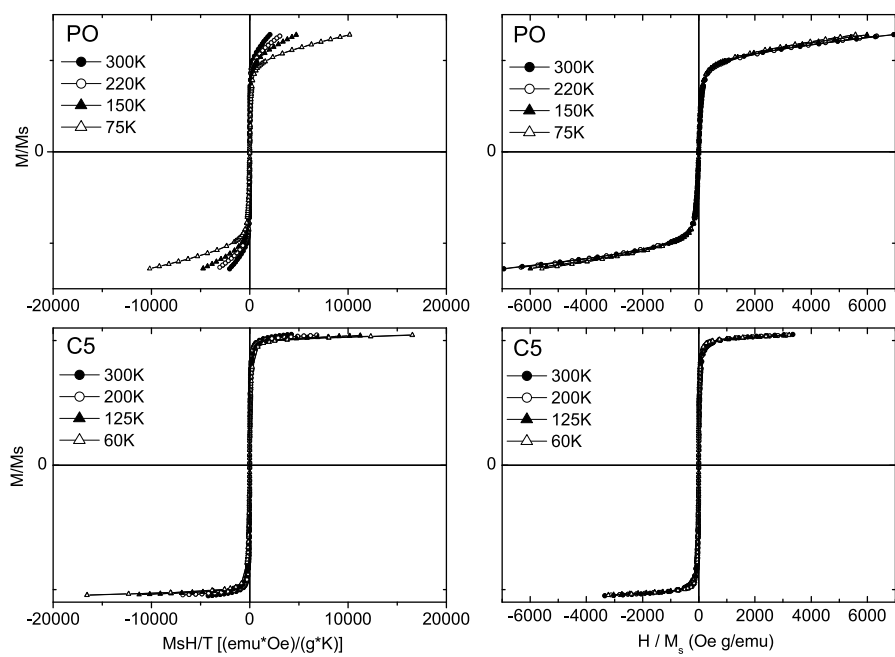


Figura IV.6.: Leis de escalas da magnetização em função do campo, $M_s H / T$ e H / M_s nas amostras PO e C5.

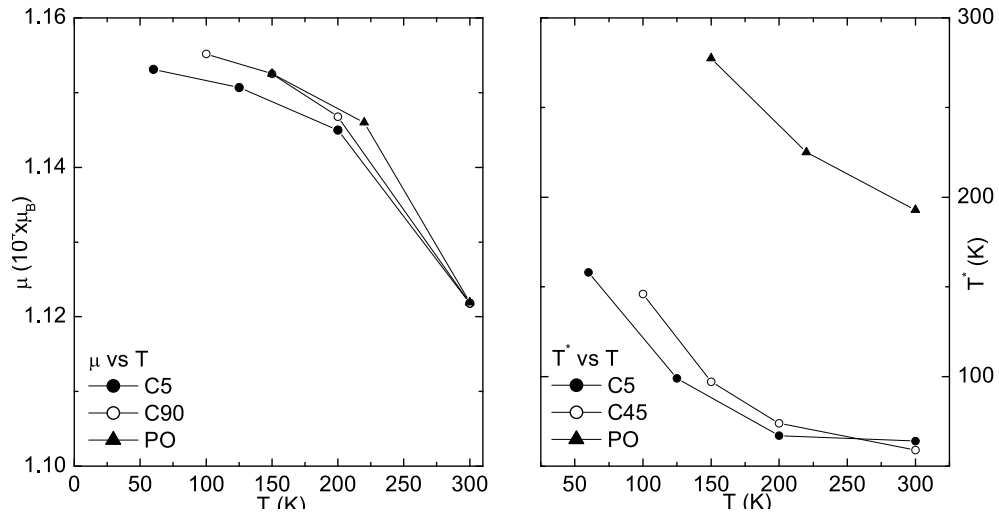


Figura IV.7.: Variação dos parâmetros do ajuste n e T^* com a temperatura, nas três amostras C5, C45 e PO.

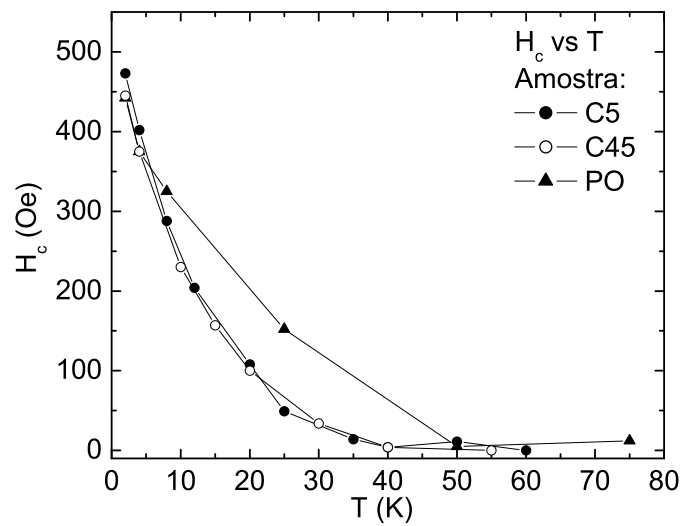


Figura IV.8.: Medidas dos campos coercivos na região de bloqueio nas amostras C5, C45 e PO.

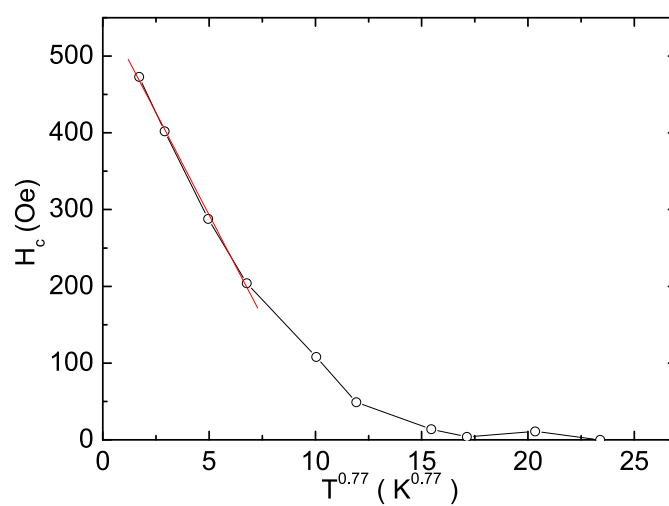


Figura IV.9.: Campo coercivo em função da temperatura, segundo a lei de escala $H_c \propto T^{0.77}$ para sistemas não interagentes.

V. Conclusão e perspectivas

A parte principal desse trabalho focalizou-se nos estudos do efeito da interação dipolar magnética em sistemas de nanopartículas coloidais de Fe – óxido de Fe, apresentando também um estudo abrangente da síntese das nanopartículas e sua caracterização química, estrutural e morfológica.

Neste trabalho foram utilizadas partículas nanométricas de Fe entre 6 – 12 nm, obtidas por síntese química pelo método de decomposição térmica de um precursor organometálico [14]. As partículas esferoidais obtidas apresentam uma boa homogeneidade na forma e tamanho, perto da monodispersidade ($\sigma \sim 15\%$). Porém a estrutura química e cristalina resulta ser um ponto ainda não controlado, sendo uma etapa a ser melhorada em trabalhos futuros. A facilidade de incorporar as partículas numa matriz associado ao controle do tamanho, permitiu abordar o problema das interações utilizando-se um conjunto de amostras sistematicamente preparadas.

- Os efeitos das interações foram estudados no contexto do modelo T^* [9] que demonstrou ter um bom acordo das leis de escala da susceptibilidade $1/\chi_{vs}T/M_s^2$ e da mag-

netização reduzida M/M_s vs H/M . Alguns pontos a ressaltar são:

O análise da susceptibilidade de baixo campo, a partir das medidas do ZFC–FC, segundo a lei de Curie – Weiss modificada, permitiu estimar a intensidade das interações em três amostras concentradas ao 5 %, 45 % e 100 % (pó) obtendo-se os valores $T^* = 64$ K, 115 K e 240 K respectivamente.

Na amostra de menor concentração, 0,05 %, as interações são mínimas e o comportamento do sistema é do tipo superparamagnético não interagente. As medidas de magnetização ZFC–FC foram analisadas, considerando-se uma distribuição de tamanhos do tipo gaussiana. Para partículas de 7 nm de diâmetro médio foi estimado o valor da constante de anisotropia, obtendo-se o valor $K = 3,7 \cdot 10^5$ erg cm⁻³, comparável aos publicados em outros trabalhos na literatura [44].

Do análise das curvas de M vs H foi possível estimar o comportamento dos parâmetros $\bar{n}$ e T^* em função da temperatura, observando-se que ambos incrementam ao diminuir a temperatura. O incremento de T^* ao diminuir a temperatura mostra que as interações passam a ser mais importantes com a diminuição da desordem térmica. É importante notar que o valor de σ calculado resulta ser igual ao valor obtido por SAXS, perto do valor de TEM, $\sigma=0,17$.

Curvas de M vs H abaixo da temperatura de bloqueio foram medidos nas três amostras concentradas, 5 %, 45 % e 100 %. Dos resultados pode-se inferir que o efeito de aplicar campos magnéticos altos é de perder sensibilidade ao efeito das interações. Este efeito foi observado ao analisar o comportamento do campo coercitivo com a temperatura, onde as duas amostras em parafina (5 %, 45 %) satisfazem a lei de escala para sistema não interagente, tipo $H_c \propto T^{0,77}$, Do ajuste linear o valor de E_B resulta ser próximo ao valor obtido pelas

medidas de ZFC–FC não interagente, de $E_B = 493$ K.

- O estudo do efeito das interações em sistemas na forma de pó (sistemas fortemente interagentes) foi estudado na base da visão do superferromagnetismo [18], onde o comportamento magnético coletivo é interpretado pela formação dos *clusters*, os quais são formados por conjuntos de partículas que apresentam estados frustrados de seus momentos magnéticos semelhante ao que acontece nos sistemas do tipo *spin-glass*.

Para interpretar o efeito individual superparamagnético das partículas, foi considerada a hipótese local que o efeito das interações é gerar uma queda na energia de barreira induzida pela frustração magnética dos íons que compõem a superfície das partículas.

Três amostras em pó obtidas a partir de sínteses diferentes foram estudadas, onde o parâmetro modificado foi o tamanho médio das partículas, entre 6 – 12 nm (considerando que a modificação da relação precursor : ligante não introduz diferença significativa na estrutura cristalina e química).

Das medições pode-se concluir que os sistemas em pó apresentam comportamentos bem diferentes ao esperado no caso do superparamagnetismo. Porém as curvas de ZFC–FC e magnetização em função do campo foram ajustadas teoricamente, obtendo-se resultados coerentes aos parâmetros físicos destes sistemas. Finalmente, foi possível estimar o comprimento de coerência magnética nas três amostras obtendo-se que o mesmo corresponde aos primeiros vizinhos da partícula nas três amostras.

Várias questões ainda ficam em aberto, tanto do ponto de vista experimental como teórico. Experimentalmente podemos citar o problema do controle da natureza do óxido formado e sua estrutura cristalina, a melhor quantificação da massa efetiva de partículas nas amostras diluídas (junto à distancia média entre partículas) e a perda de sensibilidade

das interações pelo efeito do campo magnético aplicado. Teoricamente podemos ver que o problema do efeito da distribuição aleatória de eixos de anisotropia e o caso da estrutura interna das partículas do tipo núcleo / superfície, que é um problema ainda aberto e que só será possível abordar na medida que a qualidade e controle das amostras seja atingido.

Apêndice I

Cálculo do tamanho crítico de monodomínio

Para uma estimativa do tamanho crítico de monodomínio magnético temos que considerar o balanço energético entre o termo de energia de troca, entre os elementos magnéticos, o termo de anisotropia e o termo da energia magnetostática [46].

A energia de troca por unidade de área entre dois elementos magnéticos consecutivos de momentos angulares S_i e S_j , pode ser expressado como:

$$E_{ex}^{ij} = -\frac{J}{2a^2} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j = -\frac{JS^2}{2a^2} \cos\theta_{ij} = -\frac{JS^2}{2a^2} \left(1 - \frac{\theta_{ij}^2}{2}\right); \quad (\text{A-1})$$

onde J é a integral de troca, a o parâmetro de rede e θ_{ij} o ângulo entre S_i e S_j (consecutivos). Supondo uma largura da parede formada por N elementos magnéticos, θ_{ij} (para dois

elementos consecutivos) pode ser expressado como:

$$\theta_{ij} \sim \frac{\pi}{N}; \quad (\text{A-2})$$

e a Eq. A-1 pode ser reescrita como:

$$E_{ex}^{ij} \sim -\frac{JS^2}{2a^2} + \frac{JS^2\pi^2}{4a^2N^2}; \quad (\text{A-3})$$

A energia total de troca pela cadeia é:

$$E_{ex} \sim -\frac{JS^2N}{a^2} + \frac{JS^2\pi^2}{2a^2N}; \quad (\text{A-4})$$

A energia de anisotropia por unidade de área pode ser aproximada por [46]:

$$E_A = KNa; \quad (\text{A-5})$$

onde K é a constante de anisotropia efetiva. O custo de formação da parede de domínio pode ser calculado, minimizando a energia:

$$E_p = \frac{JS^2\pi^2}{2a^2N} + KNa \Rightarrow \frac{dE_p}{dN} = 0; \quad (\text{A-6})$$

obtendo-se a partir desta condição que:

$$N_{min} = \sqrt{\frac{JS^2\pi^2}{2a^3K}}; \quad (\text{A-7})$$

e a custo de formação da parede por unidade de área fica:

$$E_p^{min} = 2\pi \left(\frac{JKS^2}{2a} \right)^{1/2}; \quad (\text{A-8})$$

É conhecido que a formação de x domínios diminui a energia magnetostática, E_M , em E_M/x [46]. Onde E_M corresponde à energia magnetostática do monodomínio de volume V :

$$E_M = \frac{M_s^2}{2}V = \frac{M_s^2}{2} \frac{\pi d^3}{6}; \quad (\text{A-9})$$

onde d é o diâmetro do monodomínio. Desta forma, o balanço de energia entre a vantagem de formar mais de um domínio e o custo de criar uma parede é:

$$E_c = E_M - E_P \frac{\pi d^2}{2}; \quad (\text{A-10})$$

minimizando a Eq. A-10 em função de d , o tamanho crítico de monodomínio, d_c , fica:

$$d_c = \frac{8\pi}{M_s^2} \sqrt{\frac{JKS^2}{2a}}; \quad (\text{A-11})$$

Numa primeira aproximação podemos estimar o valor de JS^2 pelo vínculo com a temperatura de Curie–Weiss, T_c :

$$T_c \sim z \frac{JS^2}{k_B}; \quad (\text{A-12})$$

onde z é o número de primeiros vizinhos e k_B a constante de Boltzmann. Finalmente, o tamanho crítico de monodomínio pode ser reescrito:

$$d_c = \frac{8\pi}{M_s^2} \sqrt{\frac{K \left(\frac{k_B T_c}{z} \right)}{2a}}; \quad (\text{A-13})$$

Para o caso da magnetita, Fe_3O_4 , temos que $M_s=466 \text{ emu/cm}^3$, $T_c \sim 600^\circ \text{ C}$. Neste caso, a célula unitária é cúbica com um volume de $591,86 \text{ \AA}^3$ e 24 íons de Fe em seu interior. Desta forma utilizando-se o valor do parâmetro de rede $a \sim 3 \text{ \AA}$ e $z \sim 6$, temos que o tamanho crítico para o caso da magnetita é $\sim 39 \text{ nm}$.

Magnetização de uma partícula magnética monodomínio

A magnetização para um íon com momento angular S , termicamente excitado é [46]:

$$\mu_I(H, T) = \gamma S B_S \left(\frac{\gamma S H}{k_B T} \right); \quad (\text{A-14})$$

onde γ é uma constante que depende da natureza do íon magnético e $B_S(x)$ é a função de Brillouin, definida como:

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}x\right); \quad (\text{A-15})$$

Como foi mencionado, o momento magnético de uma partícula, μ , resulta ser bem maior que o momento magnético de um íon, $\mu_I = \gamma S$ (tipicamente $\mu \propto 10^4 \mu_I$). Nesta condição, a magnetização para um monodomínio magnético pode ser determinada a partir do limite:

$$\lim(S \rightarrow \infty) B_S(x); \quad (\text{A-16})$$

utilizando-se que $(1/2S) \coth((x/2S)) \rightarrow 1/x$, o limite da Eq. A-16 é $B_S(x) \rightarrow \coth(x) - 1/x$, que é a conhecida função de *Langevin*, $\mathcal{L}(x)$. Finalmente, a magnetização de um monodomínio magnético é:

$$\mu(H, T) = \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right); \quad (\text{A-17})$$

Cálculo da magnetização num sistema polidisperso

A magnetização de uma partícula monodomínio superparamagnética, vêm dada pela fórmula de *Langevin*:

$$\mu(H, T) = \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right); \quad (\text{A-18})$$

e para o momento magnético da partícula pode ser utilizada a condição:

$$\mu = M_s V = n \mu_B; \quad (\text{A-19})$$

onde n é o número de magnetons de Bohr dessa partícula. A condição de normalização do conjunto de partículas é:

$$\int_0^\infty \tilde{f}(V) dV = \bar{V} \int_0^\infty \tilde{f}\left(\frac{V}{\bar{V}}\right) dV/\bar{V} = \bar{V} \Gamma = 1; \quad (\text{A-20})$$

onde $\tilde{f}$ é a função distribuição de volume. Portanto o número de partículas que tem um volume entre V e $V + \delta V$, dN , é:

$$dN = N\tilde{f}(V)dV; \quad (\text{A-21})$$

onde N é a concentração volumétrica de partículas. Desta forma a Eq. A-18 pode ser reescrita em termos do valor médio da distribuição de tamanhos, $\bar{V}$:

$$\mu(H, T) = (M_s \bar{V}) \frac{V}{\bar{V}} \mathcal{L} \left(\frac{(M_s \bar{V}) \frac{V}{\bar{V}} H}{k_B T} \right); \quad (\text{A-22})$$

e a Eq. A-19 pode ser reescrita como:

$$\mu = M_s V = (M_s \bar{V}) \frac{V}{\bar{V}} = \bar{n} \mu_B \frac{V}{\bar{V}}; \quad (\text{A-23})$$

onde $\bar{n}$ é o número médio de magnetons de Bohr. Utilizando-se as condições de vínculo:

$$d^3 = x_v D^3; \quad ND^3 = 1; \quad (\text{A-24})$$

onde x_v é a concentração em volume, a magnetização total do sistema pode ser escrita como:

$$M(H, T) = \frac{1}{\Gamma} \int_0^\infty N\tilde{f} \left(\frac{V}{\bar{V}} \right) (M_s \bar{V}) \frac{V}{\bar{V}} \mathcal{L} \left(\frac{(M_s \bar{V}) \frac{V}{\bar{V}} H}{k_B T} \right) dV/\bar{V}; \quad (\text{A-25})$$

ou utilizando o $\bar{n}$ e a variável de integração de volume reduzida $\phi_V = V/\bar{V}$, podemos reescrever a mesma como:

$$M(H, T) = \frac{N\bar{n}\mu_B}{\Gamma} \int_0^\infty \phi_V \tilde{f}(\phi_V) \mathcal{L} \left(\frac{\mu_B \bar{n} \phi_V H}{k_B T} \right) d\phi_V; \quad (\text{A-26})$$

onde $N\bar{n}\mu_B = x_v M_s$. O passagem da variável de integração de volume a diâmetro é feita utilizando que:

$$V = \frac{\pi}{6} d^3 \Rightarrow \phi_V = \frac{V}{\bar{V}} = \frac{d}{\bar{d}} = \phi^3; \quad (\text{A-27})$$

onde ϕ é o diâmetro reduzido. A partir desta condição, é obtido que a magnetização total, em termos do ϕ como variável de integração, é:

$$M(H, T) = \frac{N\bar{n}\mu_B}{\Gamma} \int_0^\infty \phi^3 f(\phi) \mathcal{L}\left(\frac{\mu_B \bar{n} \phi^3 H}{k_B T}\right) \phi^2 d\phi; \quad (\text{A-28})$$

onde f é a função distribuição de diâmetros.

Vínculo entre as medidas de magnetização ZFC–FC e a distribuição de E_B

Considerando unicamente a distribuição de tamanhos de partículas, as magnetizações do ZFC e FC são expressadas em função do volume por conveniência de cálculo. Pela definição do ZFC:

$$M_{ZFC}(T) = \frac{NM_s}{\Gamma} \int_0^{V_c(T)} V \tilde{f}(V) \mathcal{L}\left(\frac{M_s V H}{k_B T}\right) dV; \quad (\text{A-29})$$

e a definição do FC:

$$M_{FC}(T) = M_{ZFC}(T) + \frac{NM_s}{\Gamma} \int_{V_c(T)}^\infty V \tilde{f}(V) \mathcal{L}\left(\frac{M_s V H}{k_B T_B}\right) dV; \quad (\text{A-30})$$

onde $\tilde{f}$ é a distribuição de volumes. A diferença das magnetizações é:

$$M_{ZFC} - M_{FC} = -\frac{NM_s}{\Gamma} \int_{V_c(T)}^\infty V \tilde{f}(V) \mathcal{L}\left(\frac{M_s V H}{k_B T_B}\right) dV; \quad (\text{A-31})$$

A condição sobre T_B é dada pela lei de Arrhenius:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}; \quad (\text{A-32})$$

portanto, temos que a Eq. A-31 é reescrita como:

$$M_{ZFC} - M_{FC} = -\frac{NM_s}{\Gamma} \int_{V_c(T)}^\infty V \tilde{f}(V) \mathcal{L}\left(\frac{25M_s H}{K}\right) dV; \quad (\text{A-33})$$

Notar que o argumento da função $\mathcal{L}$ é independente da variável de integração, V , com que a Eq. A-33 é reescrita:

$$M_{ZFC} - M_{FC} = -\frac{NM_s}{\Gamma} \mathcal{L} \left(\frac{25M_s H}{K} \right) \int_{V_c(T)}^{\infty} V \tilde{f}(V) dV; \quad (\text{A-34})$$

Ao calcular a derivada na temperatura, considerando que:

$$25k_B T = KV \Rightarrow V_c(T) = \frac{25k_B T}{K}; \quad (\text{A-35})$$

e obtido:

$$\frac{d(M_{ZFC} - M_{FC})}{dT} \propto -\frac{d}{dT} \int_{V_c(T)}^{\infty} V \tilde{f}(V) dV; \quad (\text{A-36})$$

usando a relação já conhecida de que:

$$\frac{d}{dT} \int_a^{u(T)} \Psi(V) dV = \Psi(V)|_{u(T)}; \quad (\text{A-37})$$

é obtido o resultado já proposto:

$$\frac{d(M_{ZFC} - M_{FC})}{dT} \propto T \tilde{f}(T) \quad (\text{A-38})$$

Apêndice II

Óxidos de Fe

A família dos óxidos de Fe é bastante ampla, porém na literatura indica-se a hematita (α -Fe₂O₃) como o óxido de maior estabilidade [49]. Não obstante, segundo as condições de contorno no processo de oxidação, é possível obter óxidos como a magnetita (Fe₃O₄) e o maghemita (γ -Fe₂O₃). Também é possível, segundo tratamentos térmicos específicos, mudar de um óxido a outro [45]. Portanto, é importante dar um breve espaço para conhecer as similitudes e diferenças destes óxidos.

A *hematita* α -Fe₂O₃ em estado massivo tem uma estrutura cristalina do tipo *corundum* romboédrica, onde os oxigênios conformam uma rede hcp e o Fe ocupa os sítios octaédricos (ver figura V.1 (II)). Das seis ligações Fe–O, três correspondem a 1,96 Å as outras três a 2,08 Å [47]. A mesma apresenta um estado de ordem antiferromagnético baixo a temperatura

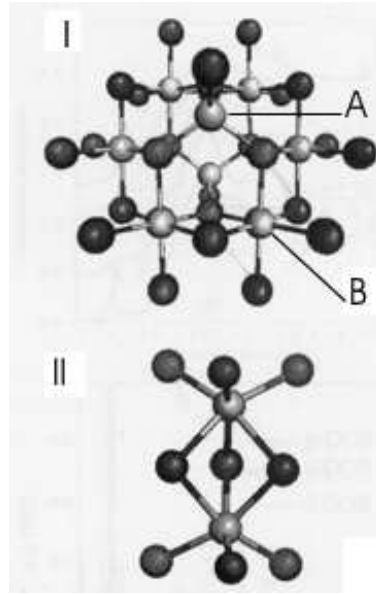


Figura V.1.: Imagem da estrutura cristalina da magnetita ou maghemita (I) e da hematita (II), onde os átomos de oxigênio são as esferas pretas e as claras os sítios do Fe.

de Morin $T_M = 260K$ [48], onde a magnetização dos planos atômicos acha-se na direção do eixo $[111]$ do romboedro.

A *maghemita* $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e *magnetita* Fe_3O_4 no estado massivo, apresentam o mesmo tipo de estrutura cristalina, onde os oxigênios conformam uma rede cúbica ccp. No caso da magnetita, a mesma é uma mistura de Fe^{II} / Fe^{III} da forma $\text{Fe}^{II}\text{Fe}_2^{III}\text{O}_4$, onde os Fe^{II} ocupam os sítios tetraédricos –A– e os Fe^{III} os sítios octaédricos –B– (ver figura V.1). A maghemita, por sua vez, não apresenta a variedade de Fe^{II} / Fe^{III} , e o Fe só aparece com valência $+III$. Na maghemita, a relação entre sítios A e B resulta ser de 0,6:1 e as longitudes de ligação são 2,094 Å e 1,876 Å, respectivamente. Ambos materiais, Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, são ferrimagnéticos, apresentando magnetizações de saturação a temperatura ambiente de $M_s=90\text{--}92$ emu/g e $M_s=70\text{--}80$ emu/g, respectivamente [49].

Em nanossistemas é importante notar que, no caso da existência ou coexistência de magnetita e maghemita é difícil identificar a fase formada pelas técnicas de difração de raios X ou elétrons, pelo fato de não apresentar diferenças estruturais evidentes (ver figura V.2). Portanto, é preciso de outros métodos alternativos que permitam individualizar estes óxidos. Neste caso, as técnicas de Espectroscopia Mössbauer e Absorção de Raios X caracterizam-se por ser medidas locais e sensíveis a vizinhança química dos elementos, permitindo obter uma melhor identificação da fase ou fases formadas.

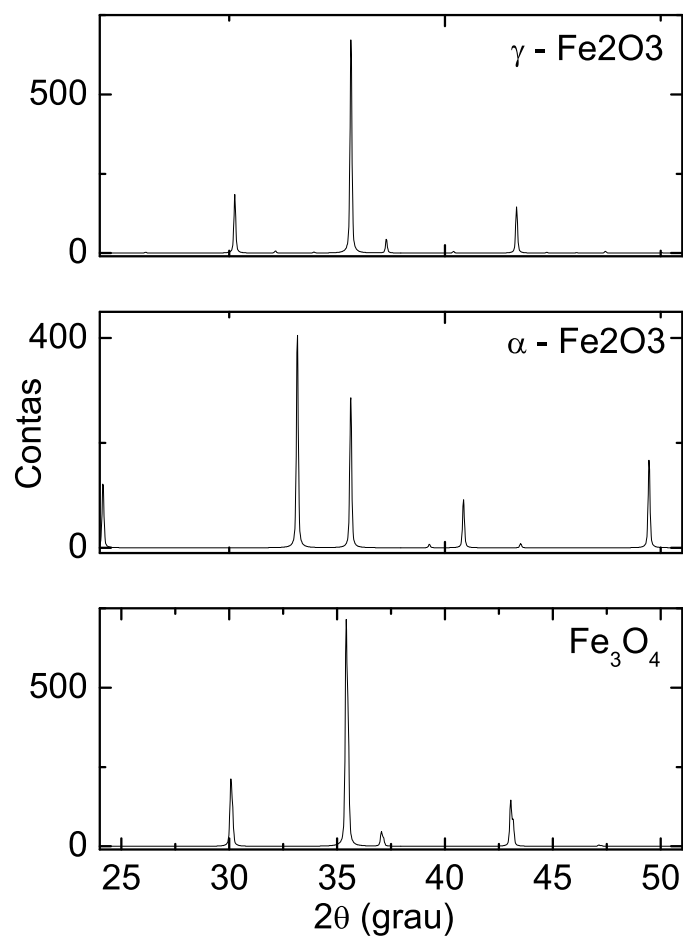


Figura V.2.: Difratoograma padrões da magnetita, maghemita e hematita *bulks*. Em nanosistemas os picos resultam mais alargados.

Apêndice III

Estimativa da concentração e distância média entre partículas

Grau de concentração

A concentração relativa entre as amostras sistematicamente preparadas, é um parâmetro importante para quantificar o efeito das interações. É uma medida da quantidade de amostra de nanopartículas, em relação à quantidade de parafina. As duas definições de grau de concentração empregadas são:

Concentração mássica:

$$x_m = \frac{M_{eff}}{M_{pf}}; \quad (A-1)$$

e concentração volumétrica:

$$x_v = \frac{V_{eff}}{V_{pf}}; \quad (A-2)$$

Onde M_{eff} é a massa de nanopartículas, M_{pf} a massa de parafina, V_{eff} o volume efetivo ocupado pelas partículas e V_{pf} o volume da parafina. Para a estimativa da distância entre partícula, D , é feita a hipótese de que uma nanopartícula é composta em sua totalidade pelo óxido de magnetita ($\delta_{Fe_3O_4}=5,18 \text{ g/cm}^3$), e que uma camada orgânica de 1 nm de largura acha-se na superfície da mesma ($\delta_{CO}=0,88 \text{ g/cm}^3$). Para o tamanho médio (d) das nanopartículas foi considerado o valor obtido no TEM, $d=7 \text{ nm}$, no caso da amostra Fe (ver capítulo III).

Cálculo da densidade de nanopartículas (δ_{NP})

O volume (V_p) e a massa de uma nanopartícula (M_p) são calculados a partir de:

$$V_p = \frac{\pi}{6}d^3 = 179,59nm^3; \quad (A-3)$$

$$M_p = \delta_{Fe_3O_4}V_p = 9,3010^{-19}g; \quad (A-4)$$

o volume (V_s) e massa (M_s) da camada orgânica superficial é:

$$V_s = \frac{\pi}{6}(d_T^3 - d^3) = 177,22nm^3; \quad (A-5)$$

$$M_s = \delta_s V_s = 1,5610^{-19}g; \quad (A-6)$$

d_T é o diâmetro da partícula mais a camada orgânica ($d_T = 9 \text{ nm}$). A densidade de nanopartículas é:

$$\delta_{NP} = \frac{M_s + M_p}{V_T} = 3,04g/cm^3 \quad (A-7)$$

Podemos notar que a diferença entre $\delta_{Fe_3O_4}$ e δ_{NP} é considerável ($\sim 40\%$). O motivo ocorre devido ao fato de que a camada orgânica representa 49 % em volume, mas só 14 % em massa.

Cálculo da distância média entre partículas (D)

Conhecendo a massa total de uma partícula ($M_{s+p} = M_s + M_p$) e M_{eff} , podemos calcular o número de partículas:

$$\#N = \frac{M_{eff}}{M_{s+p}}; \quad (A-8)$$

porém, o volume efetivo para uma nanopartícula:

$$V_{eff} = \frac{V_T}{\#N} \sim \frac{\left(\frac{M_{pf}}{\delta_{pf}}\right)}{\#N}; \quad (A-9)$$

Calculando-se o volume da amostra (V_T), é possível determinar a distância média entre partículas (D) como:

$$D = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_{eff}}; \quad (A-10)$$

A tabela V.i resume as quantidades de amostra utilizadas e os parâmetros obtidos mediante os mesmos: x_m , x_v , D e D/d .

Diluição das partículas						
Amostra	$M_{eff}(g)$	$M_{pf}(g)$	$x_m(\%)$	$x_v(\%)$	D (nm)	D/d
C005	0,004	4,190	0,05	0,02	129	18
C05	0,011	2,314	0,5	0,17	75	10
C5	0,078	1,576	5	2	35	5
C45	0,07	0,15	45	16	17	2

Tabela V.i.: Valores obtidos na diluição das nanopartículas em parafina. M_{eff} e M_{pf} são os valores pesados experimentalmente.

É interessante observar que para concentrações acima de 45% em massa, a distância entre partículas é próxima da **percolação**.

Finalmente, devido ao erro na estimativa da massa e estimativa da massa de uma partícula, os valores absolutos só devem ser considerados como estimados.

Apêndice IV

Programas utilizados nos ajustes das curvas de $MvsH$.

O programa a continuação, difergauss, foi empregado para calcular o erro do ajuste entre a curva teórica e experimental. VL é um vetor de entrada, que tem todos seus parâmetros de valor =1. A função **lang** é a função de *Langevin*, integrada em diâmetro de 0 a ∞ , considerando uma distribuição de tamanhos gaussiana. Errorfinal é o valor absoluto do erro entre as curvas experimental e calculada. O programa *fmins* comercial foi utilizado para minimizar o erro, obtendo-se a otimização dos parâmetros livres.

```
function[Errorfinal]=difergauss(VL)
N1=7.399266761216716e-005*VL
N2=7.098632323189944e-005;
N3=6.994867511169283e-005;

XL1=1.363984640835817057013125E-6;
XL2=2.0410328290083890625E-6;
XL3=2.5004884491313226202078861910548E-6;
```

```
S=0.1670853809371767862913541705574;
```

```
Nmag1=11218.9190487366479122;
```

```
Nmag2=11460;
```

```
Nmag3=11525;
```

```
TI1=1.929525854590089e+002;
```

```
TI2=2.251240114574540e+002;
```

```
TI3=2.775709180049480e+002;
```

```
GRAVO OS DADOS DE SAIDA
```

```
save=fopen('langCI.dat','w');
```

```
w=zeros(1,2500);
```

```
val=zeros(1,2500);
```

```
for i=1:2500
```

```
w(i)=((i*20)/2500)/7.0;
```

```
m=((w(i)-1)^2)/(2*(S^2));
```

```
val(i)=exp(-m);
```

```
end
```

```
sum=0;
```

```
for j=1:2499
```

```
sum=sum+((val(j+1)+val(j))/2)*(w(j+1)-w(j));
```

```
end
```

```
invsum=1/sum;
```

```
A=invsum;
```

Aqui pego as medidas feitas na amostra XXXX em três temperaturas diferentes (T1, T2, T3).

```
DAT1=zeros(2,26);
```

```
DAT2=zeros(2,26);
```

```
DAT3=zeros(2,26);
```

```
copy=fopen('archivo-dados.dat','r');
```

```
for i=1:26
```

```
DAT1(1,i)=fscanf(copy,'f/t');
```

```

DAT1(2,i)=fscanf(copy,'f/n');
end for i=1:26
DAT2(1,i)=fscanf(copy,'f/t');
DAT2(2,i)=fscanf(copy,'f/n');
end for i=1:26
DAT3(1,i)=fscanf(copy,'f/t');
DAT3(2,i)=fscanf(copy,'f/n');
end
fclose(copy);

```

```

cálculo del error
OUT1=zeros(2,26);
OUT2=zeros(2,26);
OUT3=zeros(2,26);
Err=0;
for i=1:26
OUT1(1,i)=DAT1(1,i);
OUT1(2,i)=lang([N1,300,OUT1(1,i),S,Nmag1,A,XL1,TI1]);
Err=Err+(DAT1(2,i)-OUT1(2,i))^2;
fprintf(save,'3.1f 2.10f - n',OUT1(1,i),OUT1(2,i));
end
for i=1:26
OUT2(1,i)=DAT2(1,i);
OUT2(2,i)=lang([N2,220,OUT2(1,i),S,Nmag2,A,XL2,TI2]);
Err=Err+(DAT2(2,i)-OUT2(2,i))^2;
fprintf(save,'3.2f 2.10f - n',OUT2(1,i),OUT2(2,i));
end
for i=1:26
OUT3(1,i)=DAT3(1,i);
OUT3(2,i)=lang([N3,150,OUT3(1,i),S,Nmag3,A,XL3,TI3]);
Err=Err+(DAT3(2,i)-OUT3(2,i))^2;
fprintf(save,'3.2f 2.10f - n',OUT3(1,i),OUT3(2,i));
end
fclose(save);
Errorfinal=Err;

```

Referências Bibliográficas

- [1] Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close Packed Nanocrystal Assemblies, C. B. Murray, C. R. Kaga, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, p. 545 (2000).
- [2] Beating the superparamagnetic limit with exchange bias, V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nógues, *Nature*, 423, p. 850 (2003).
- [3] Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu–Co alloys, A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.*, 68, p. 3745 (1992).
- [4] Giant hall effect in percolating ferromagnetic granular metal–insulator films, A. B. Pakhomov, X. Yan, B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, 67, p. 3497 (1995).
- [5] Nanoparticles as building blocks?, M. J. Pitkethly, *Nanotoday*, p. 36 (2003).
- [6] The characterization of interaction effects in fine particle systems, K. O’Grady, M. El-Hilo, R. W. Chantrell, *IEEE Transactions on Magnetics*, 29, p. 2608 (1993).
- [7] A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin–glass laws, J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, p. 2015 (1988).

- [8] Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles, M. F. Hansen, S. Mørup, J. Magn. Magn. Mater., 184, p. 262 (1998).
- [9] Granular Cu–Co Alloys as interacting superparamagnets, P. Allia, M. Coisson, P. tiberio, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak, W. C. Nunes, Phys. Rev. B, 64, p. 144421 (2001).
- [10] Magnetic relaxation in finite two–dimensional nanoparticle ensembles, S. I. Denisov, T. V. Lyutyy, K. N. Trohidou, Phys. Rev. B, 67, p. 014411 (2003).
- [11] Hysteresis curve of magnetic nanocrystals monolayers: Influence of the structure, V. Russier, C. Petit, M. P. Pileni, J. Appl. Phys., 93, p. 10001 (2003).
- [12] W. F. Brown Jr, Phys. Rev. 130, p. 1677 (1963).
- [13] Coupled Synthesis and Self Assembly of Nanoparticles to Give Structures With Controlled Organization, M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, Nature, 402, p. 393 (1999).
- [14] An Investigation of the Chemical Reactions Leading to the Formation of Ultra Fine Amorphous $\text{Fe}_{100-x}\text{C}_x$ Alloy Particles, J. V. Wouterghem, S. Mørup, S. W. Charles, S. Wells, J. Colloid Interface Sci., 121, p. 558 (1988).
- [15] Interplay of dipolar interactions and grain–size distribution in the giant magnetoresistance of granular metals, D. Kechrakos, K. N. Trohidou, Phys. Rev. B, 62, p. 3941 (2000).
- [16] Static Scaling on an Interacting Magnetic Nanoparticle System, T. Jonsson, P. Svedlindh, M. F. Hansen, Phys. Rev. Lett., 81, p. 3976 (1998).
- [17] Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves, M. F. Hansen, S. Mørup, J. Magn. Magn. Mater., 203, p. 214 (1999).

- [18] Magnetic Dynamics of Weakly and Strongly Interacting Hematite Nanoparticles, M. F. Hansen, C. B. Koch, S. Mørup, Phys. Rev. B, 62, p. 1124 (2000).
- [19] Interacting ferromagnetic nanoparticles in discontinuous $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers: From superspin glass to reentrant superferromagnetism, W. Kleemann, O. Petravic, C. Binek, G. N. Kakazei, Y. G. Pogorelov, J. B. Sousa, S. Cardoso, P. P. Freitas, Phys. Rev. B, 63, p. 134423 (2001).
- [20] Dipolar superferromagnetism in monolayer nanostripes of Fe(11) on vicinal W(110) surfaces, J. Hauschild, H. J. Elmers, U. Gradmann, Phys. Rev. B, 62, p. 1124 (2000).
- [21] Magnetic relaxation in fine-particle systems, J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. Chem. Phys., XCVIII, p. 283 (1997).
- [22] Large surface magnetic contribution in amorphous ferromagnetic nanoparticles, E. De Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, Phys. Rev. B, 65, p. 144416 (2002).
- [23] Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles, J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas, J. Appl. Phys., 87, p. 7376 (2000).
- [24] Magnetic correlations in non-percolated Co-SiO₂ granular films, S. Sankar, D. Dender, J. A. Borchers, D. J. Smith, R. W. Erwin, S. R. Kline, A. E. Berkowitz, J. Magn. Magn. Mater. 221, p. 14273 (2000).
- [25] Thermoremanence and zero field cooled-field cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular films, J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, X. X. Zhang, Phys. Rev. B, 65, p. 64422 (2002).
- [26] Transmission electron microscopy, D. B. Williams, C. B. Carter, Plenum Press - New York and London.

- [27] Small Angle X Ray Scattering, O. Glatter, O. Kratky, Academic Press inc – London (1982).
- [28] GNOM – a program package for small–angle scattering data processing, A. V. Semenyuk, D. I. Svergun, J. Appl. Cryst., 24, p. 537 (1991).
- [29] Elements of Modern X–Ray Physics, J. Nielsen, D. McMorrow, Wesley & Sons Ltd (2001).
- [30] Mössbauer spectroscopy and its applications in materials science, S. Mørup, Department of Physics, B 307, Thechnical university of Denmark.
- [31] R. E. Vanderberghe, E. Degrave, and P. M. A. De Bakker, Hyp. Int. vol. 83, p. 29, 1994.
- [32] Elements of X Ray Diffraction, Addison – Wesley publishing company (1978).
- [33] Susceptibility phenomena in fine particle system, M. El–Hilo, K. O’ Grady, R. W. Chantrell, J. Magn. Magn. Mater., 114, p. 295 (1992).
- [34] Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid, W. L. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, R. E. Rosensweig, Phys. Rev. Lett., 67, p. 2721 (1991).
- [35] Effect of interparticle interactions in $(\text{Fe}_{0.26}\text{Ni}_{0.74})_{50}\text{B}_{50}$ magnetic nanoparticles, R. D. Zysler, C. A. Ramos, E. De Biasi, H. Romero, A. Ortega, D. Fiorani, Magn. Magn. Mater., 221, p. 37 (2000).
- [36] Thermal variation of the relaxation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with interparticle interactions of various strengths, J. L. Dormann, F. D’orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, D. Fiorani, Phys. rev. B, 53, p. 14291 (1996).

- [37] Aging in a magnetic particle system, T. Jonsson, J. Mattson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, P. Sveldlindh, Phys. Rev. Lett., 75, p. 4138 (1995).
- [38] Synthesis and magnetic studies of uniform iron nanorods and nanospheres, S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc., 122, p. 8581 (2000).
- [39] Dipolar interactions in two and three - dimensional magnetic nanoparticles arrays, P. Poddar, T. Telem-Shafir, T. Fried, G. Markovich, Phys. Rev. B, 66, p. 060403(R) (2002).
- [40] Annealing effects on the magnetization of amorphous Co–Ni–B nanoparticles, J. M. Vargas, C. Ramos, R. D. Zysler, H. Romero, Phys. B, 320, p. 178 (2002).
- [41] High coercivity and superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron nanoparticles in alumina matrix, D. Kumar, J. Narayan, A. V. Kvit, A. K. Sharma, J. Sankar, J. Magn. Magn. Mater. 232, p. 161 (2001).
- [42] Convergence properties of Nelder–Mead simplex method in low dimensions, J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, P. E. Wright, Society for Industrial and Applied Mathematics, 9, p. 112 (1998).
- [43] Anisotropy, disorder and frustration in magnetic nanoparticle systems and spin glasses, P. Jönsson, Comprehensive summaries of Uppsala Dissertations from the faculty of Science and technology, 727 (2002).
- [44] The Influence of Particle Size and Interactions on the Magnetization and Susceptibility of Nanometre–Size Particles, M. Hanson, C. Johansson, M. S. Pedersen, S. Mørup, J. Phys. Condens. Matter, 7, p. 9269 (1995).
- [45] Oxidation characteristics and magnetic properties of iron ultrafine particles, X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi, M. Sato, J. Appl. Phys., 83, p. 3871 (1998).

- [46] Solid State Physics, N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Published by Saunders College, Philadelphia (1976).
- [47] Fe_2O_3 nanoparticle structures investigated by X-ray absorption near-edge structure, surface modifications, and model calculations, L. X. Chen, T. Liu, M. C. Thurnauer, R. Csencsits, T. Rajh, J. Phys. Chem. B, 106, p. 8539 (2002).
- [48] Magnetic dynamics of weakly and strongly interacting hematite nanoparticles, M. F. Hansen, C. B. Koch, S. Mørup, Phys. Rev. B, 62, p. 1124 (2000).
- [49] Magnetic properties of rocks and minerals, C. P. Hunt, B. M. Moskowitz, S. K. Banerjee, The American Geophysical Union, p. 189 (1995).

Artigos publicados ou submetidos

A Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: Conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales.

M Knobel, L. M. Socolovsky, J. M. Vargas.

Aceito para publicação na Revista Mexicana de Física.

B Structural, Magnetic and Mössbauer Characterization of Size-Controlled Iron-Iron Oxide Nanoparticles Obtained by Chemical Methods.

J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, G. F. Goya, M. Knobel, D. Zanchet.

Publicado na IEEE Transactions on magnetics, 39, p. 2681 (2003).

C Dipolar Interaction and Size Effects in Powder Samples of Colloidal Iron – Iron Oxide Nanoparticles.

J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet.

Submetido na Physical Review B.

Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: Conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales

Magnetic and transport properties of nanocrystalline systems: Basic concepts and applications to real systems

Marcelo Knobel, Leandro M. Socolovsky, José M. Vargas

Abstract

En este trabajo se pretende dar una introducción a las propiedades magnéticas y de transporte de los sistemas nanocristalinos, comenzando por el superparamagnetismo para luego ver el caso de los conjuntos de partículas nanométricas. Después se hace un abordaje al problema de las partículas interactuantes. Luego se ilustra con los efectos físicos causados por las partículas nanocristalinas, como la magnetoresistencia gigante y el efecto Hall gigante en sistemas reales. Son discutidos algunos conceptos básicos, así como las diferentes técnicas utilizadas para el estudio de estos sistemas. En este trabajo se incluyen referencias para un estudio más profundo de los diferentes temas. Se pretende ilustrar la complejidad e importancia científica y tecnológica de estos sistemas nanocristalinos.

We give an introduction to the magnetic and transport properties of the nanocrystalline systems, starting with the study of superparamagnetism, to follow with the case of ensembles of nanosized particles. We provide some insight to the problem of interacting particles. We study the physical effects caused by the nanoparticles in the transport properties, with emphasis in the Giant Magnetoresistance effect and Giant Hall effect in real systems. Basic concepts and different techniques useful for the study of such systems are reviewed. We include a comprehensive list of references, in order to serve as a guide for interested readers. We show the scientific complexity of these technologically important systems.

Keywords: Superparamagnetism, magnetic interactions, giant magnetoresistance, giant Hall effect.

Introducción

Un sistema magnético nanoscópico está formado por partículas o aglomerados magnéticos cuyo tamaño es del orden de algunos nanómetros. Podemos encontrar sistemas con una distribución de tamaños nanométricos en sólidos (llamados sólidos granulares), o en medios líquidos (llamados ferrofluidos). En el caso de sólidos granulares, la matriz en la que se hallan inmersas las nanopartículas puede ser aislante o conductora, cristalina o amorfa, y puede contener más de una fase de diferentes materiales. De este modo, las propiedades físicas de los sistemas de nanopartículas pueden ser producidas o modificadas de acuerdo al interés científico o tecnológico específico.

Se puede destacar la utilización de nanopartículas para la producción de imanes mucho más poderosos o de materiales magnéticos blandos con menor pérdida de energía, así como también en la producción de microsensors magnéticos y una infinidad de otras aplicaciones, tales como en diagnóstico médico, catálisis, líquidos magnéticos para uso en medicamentos, pigmentos en pinturas y cerámicos [1, 2]. Se pueden encontrar también partículas magnéticas en células de animales o en algunas bacterias. Fundamentalmente el gran impulso que ocurrió en los últimos años en el estudio de estos sistemas se debe a las enormes perspectivas de su uso en sistemas computacionales, sea para la lectura o grabación, o en el propio almacenamiento de información utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos de las nanopartículas [3].

Se pueden obtener partículas sólidas ultrafinas a través de diversos métodos, tales como reducción química, deposición de vapor, *sputtering*, *melt-spinning*, electrodeposición, o aleamiento mecánico [1, 2]. Por otro lado, la estructura final de las nanopartículas puede ser fácilmente modificada a través de tratamientos térmicos específicos (como por ejemplo en hornos convencionales [4] o a través de calentamiento Joule [5]).

Las dimensiones reducidas de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que los sistemas granulares presenten una rica variedad de propiedades físicas interesantes, que además de su relevancia tecnológica forman un conjunto único para estudiar diversos problemas interesantes en física del estado sólido. Ejemplos son el *superparamagnetismo* [6–8], la *cinética de nucleación y crecimiento de granos* [9, 10] y el comportamiento de tipo *vidrio de espín* [11, 12]. Por otro lado, como ya fue comentado anteriormente, el interés en sistemas granulares fue reforzado por el descubrimiento de la *magnetoresistencia gigante* (GMR) en estructuras granulares formadas por dos elementos metálicos, como Fe-Ag o Cu-Co [5, 13]. Recientemente, otros sistemas nanoscópicos como los compuestos metal-aislante también han presentado características de magnetotransporte interesantes, tal es el caso de la llamada *magnetoresistencia túnel* (TMR) [14] o el *efecto Hall gigante* (GHE) [15].

En este texto vamos a dar una breve introducción al fenómeno de *superparamag-*

netismo, presentando los principales conceptos y fórmulas. Luego daremos una breve introducción al fenómeno de magnetoresistencia gigante y al efecto Hall gigante observado en sistemas granulares, como una ilustración práctica donde las partículas finas superparamagnéticas desempeñan un papel fundamental en las propiedades físicas del sistema. Para quien tuviese interés en continuar con un estudio más profundo en sistemas de nanopartículas, es posible iniciar por cualquier referencia básica e ir siguiendo la compleja red que se forma hasta llegar a los trabajos actuales. Por motivos didácticos, optamos por discutir un poco más sobre los conceptos fundamentales, en vez de presentar una gran cantidad de datos experimentales y técnicas como referencia general.

Nuestro plan es comenzar el estudio de los sistemas nanoscópicos desde el punto de vista más simple; i.e. el de entender las propiedades de una única partícula (que se describen en la **sección I**) para seguir con los conjuntos de partículas no interactuantes y las fórmulas de Langevin y Curie (lo que se hace en la **sección II**). También introduciremos las técnicas de *Enfriado a Campo Cero* (*Zero Field Cooling ZFC*) y *Enfriado en Campo* (*Field Cooling FC*), y la de *Magnetización Termoremanente* (*TRM*). Veremos algunos conceptos básicos relativos a los sistemas interactuantes como el mictomagnetismo, la percolación y la temperatura de Curie-Weiss en la **sección III**. En la **sección IV** aplicamos esos conocimientos al estudio de un sistema interactuante real, lo que nos va a mostrar la complejidad de tales sistemas. En la **sección V** estudiaremos la Magnetoresistencia Gigante (GMR) y en la **sección VI** los fenómenos de transporte en un sistema real, junto con una breve explicación del Efecto Hall Gigante (GHE).

I. Superparamagnetismo

Vamos a considerar las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas no interactuantes (con una distribución amplia de tamaños y con una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización). Tal sistema puede ser estudiado dentro de la teoría superparamagnética. Este nombre fue introducido por Bean y Livingston [16] por la analogía con sistemas paramagnéticos, como quedará más claro en la sección III. La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, o sea, que el momento magnético total puede ser representado por un único vector clásico de magnitud $\mu = \mu_{at}N$, donde μ_{at} es el momento magnético atómico y N es el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula. En el caso más simple la dirección del momento magnético es determinada por una anisotropía uniaxial (de origen *magnetocristalina*, *de forma*, o *magnetoelástica*), y por el campo magnético externo. Es decir, una partícula muy pequeña tendrá una dirección preferencial llamada *eje de fácil magnetización* (también conocido como *eje fácil*), que es, como veremos más adelante, la dirección donde preferentemente se hallará el vector momento magnético. Como ejemplos intuitivos podemos pensar en una aguja magnetizada, donde el momento magnético estará preferentemente a lo largo de la misma, o en los casos de películas, donde la magnetización prefiere orientarse a lo largo del plano del mismo (en el caso de campos magnéticos débiles).

La relajación temporal de estas partículas consistentes de un monodominio puede ser descrita con una ley de tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_o \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

donde M_o es la magnetización inicial y τ es el tiempo característico de decaimiento. Este tiempo característico de la partícula es función de la barrera de energía y de la temperatura:

$$\tau = \tau_o \exp(E_B/k_B T), \quad (2)$$

donde τ_o está asociado a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización. Su valor puede ser determinado experimentalmente y también puede ser predecido a través de modelos teóricos [17, 18]. Los valores aceptados hoy en día para τ_o se hallan comprendidos entre 10^{-9} - 10^{-10} s [17]. E_B es la barrera de energía que separa a los dos estados de equilibrio y k_B es la

constante de Boltzmann. La barrera de energía viene dada por el producto del volumen de la partícula por la densidad de energía de anisotropía K_a .

En estos sistemas el comportamiento magnético observado depende del valor del tiempo típico de medición τ_m de la técnica experimental utilizada con respecto al tiempo de relajación τ propio del sistema asociado a la barrera de energía. Si $\tau_m \gg \tau$ la relajación ocurre más rápido que el promedio temporal de la orientación de la magnetización observado en esa ventana temporal, dejando que el sistema llegue al equilibrio termodinámico. Lo que se observa es que el conjunto de partículas se comporta de modo análogo a un sistema paramagnético. Si por el contrario $\tau \gg \tau_m$, la relajación del sistema resulta muy lenta y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados. Este régimen se denomina *bloqueado*. La temperatura que separa estos regímenes se denomina temperatura de bloqueo T_B y depende del tiempo característico de medición τ_m . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la que $\tau_m = \tau$, está asociada a la barrera de energía, y por ello se incrementa con el aumento de tamaño de la partícula. Por el contrario, para un dado tamaño, T_B disminuye con el incremento del tiempo característico de medición.

Algunos tiempos típicos de medición τ son:

Magnetización (SQUID - VSM) : 100 s

Espectroscopía Mössbauer : 10^{-8} s

Susceptibilidad CA : 10^{-4} - 1 s

Para una partícula de simetría uniaxial (ver figura I.1) la anisotropía magnética puede ser escrita como:

$$E_\theta = E_B \sin^2 \theta, \quad (3.)$$

donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización, y $E_B = K_a V$ es la barrera de energía. La energía magnética tiene dos mínimos simétricos A y B, como se muestra en la figura I.2, que corresponden a 0 y 180 grados (eje fácil). Si aplicamos un campo magnético H en la dirección del eje z , la energía magnética se reescribirá como $E_\theta = E_B \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta$, donde μ es el momento de la partícula.

Como vemos en la figura I.2, a medida que aumentamos el valor del campo aplicado H el pozo A comienza a hacerse más notorio mientras que el pozo B tiende a desaparecer. Vamos a definir un volumen crítico V_{crit} a una cierta temperatura constante T_0 , lo que requiere $\tau_m = \tau$:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_{crit}}{k_B T_0} = \begin{Bmatrix} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{Bmatrix} \quad (4)$$

y por lo tanto, para $\tau_m = 100$ s tenemos:

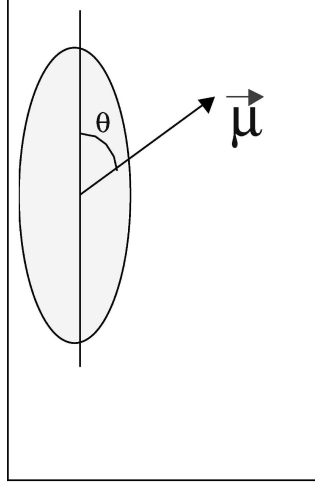


Figura I.1.: Esquema de la partícula considerada con los ejes y coordenadas utilizados.

$$V_{crit} \approx \frac{25K_B T}{K_a} (5)$$

Para un tiempo dado de medida es posible definir la temperatura que separa ambos regímenes, conocida como la temperatura de bloqueo (T_B). Ahora, para un cierto volumen fijo $V = V_o$ también hacemos que $\tau_m = \tau$. De este modo obtenemos:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_0}{k_B T_B} = \left\{ \begin{array}{c} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{array} \right\} (6)$$

y para $\tau_m = 100$ s, obtenemos un resultado bastante conocido:

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25 k_B} (7.)$$

Estos resultados (ecuaciones 5 y 7) indican algunos aspectos muy importantes. El volumen crítico para el superparamagnetismo es directamente proporcional a la temperatura, o sea, cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño crítico de las partículas y todas aquellas que tengan un tamaño menor o igual al critico estarán en régimen superparamagnético. O mejor, si tenemos una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más partículas van entrando en el régimen superparamagnético. De la ecuación (7) vemos que la temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las partículas y a su constante de anisotropía, o sea, partículas mayores van a ser superparamagnéticas a temperaturas más elevadas. Estos resultados están resumidos en la figura I.3, donde se muestra la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación τ para partículas esféricas de Co con diametro 76 Å . En esta figura también se muestra la dependencia del diámetro crítico

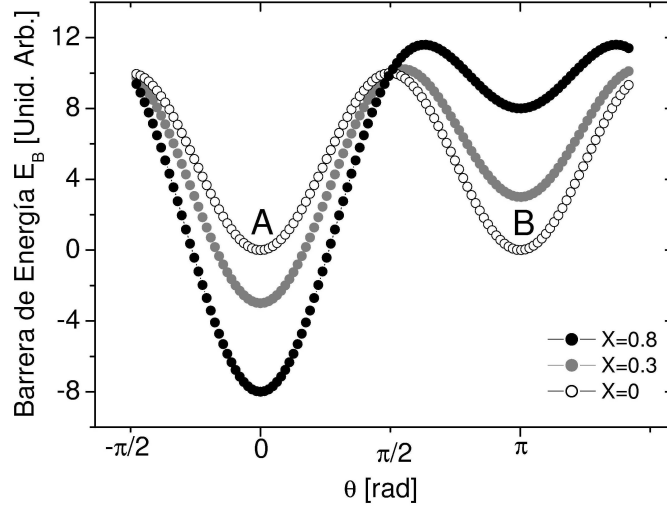


Figura I.2.: Comportamiento de la barrera de energía al variar el campo magnético. El pozo A corresponde a tener el momento magnético alineado en la dirección del eje fácil $\theta = 0$ y el pozo B corresponde al caso diametralmente opuesto $\theta = \pi$ (ver fig. I.1). Cuanto más intensa la energía, más asimétrico queda el pozo. Las abscisas están en radianes.

D_p . Para entender ese gráfico, basta seguir los pasos realizados anteriormente. Fijando el diámetro de las partículas en $76 \text{ \AA}$, se sigue el comportamiento de t con la temperatura dado por la ecuación (2). Se verifica entonces que el punto en donde τ es igual a 100 s corresponde a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, que será entonces la temperatura de bloqueo. Por otro lado, fijando la temperatura en $20 \text{ }^\circ\text{C}$, podemos hacer el gráfico de D_p ($D_p = [6V_{crit}/\pi]^{1/3}$) en función de la temperatura (ec. 5), y verificar entonces que para aquella temperatura el diámetro crítico es de $76 \text{ \AA}$. O sea, existe claramente una transición entre el comportamiento estable, bloqueado, y el comportamiento superparamagnético, donde los momentos magnéticos exploran en su conjunto distintas configuraciones posibles. Para altas temperaturas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico τ de relajación térmica resulta ser mucho menor que cualquier tiempo característico utilizado en los equipos de medición, y por lo tanto el momento magnético puede "saltar" de un pozo de potencial al otro varias veces durante la medición y el sistema se encontrará en el régimen superparamagnético. Por otro lado, cuando la temperatura es suficientemente baja, la escala temporal t se torna muy grande, mucho mayor que cualquier tiempo de observación, y por lo tanto los momentos magnéticos permanecen congelados, sin poder explorar nuevos estados (la activación térmica no es suficiente para superar la barrera de energía) con lo que el estado magnético que se

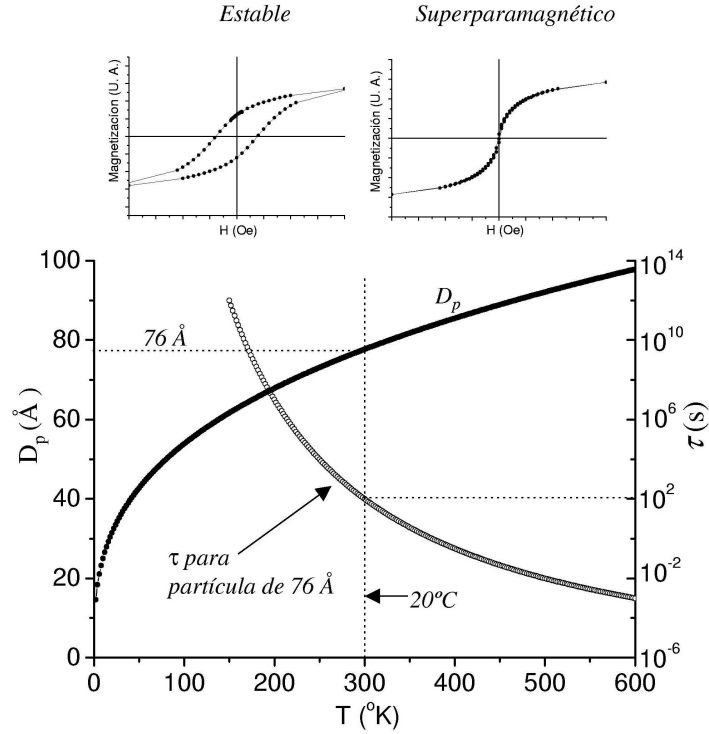


Figura I.3.: Superposición de la variación del tiempo de relajación con la temperatura para una barrera de energía fija ($K_a V$) y el comportamiento del diámetro crítico con la temperatura (basado en [17]).

mide depende de la historia previa del sistema.

En la figura I.4 se pueden observar los resultados de las mediciones de las temperaturas de bloqueo (T_B) para distintas ventanas temporales (τ_m). Dichas mediciones se realizaron [19] sobre partículas γ -Fe₂O₃ dispersas en un polímero de tal forma que la interacción entre partículas resulta despreciable. Las mediciones fueron realizadas por medio de espectroscopía Mössbauer, susceptibilidad CA y en un magnetómetro SQUID. De esta figura podemos corroborar que en sistemas bien diluidos (interacción débil) el comportamiento dado por la ecuación 2 está en buen acuerdo con dichos resultados experimentales.

Para tener una idea de los números que se manejan en este tipo de experimentos podemos dar un ejemplo numérico muy ilustrativo. Una partícula esférica de Co con 68 Å de diámetro tiene un tiempo característico de relajación de apenas un décimo de segundo. Un conjunto de tales partículas alcanzaría muy rápidamente el equilibrio térmico, y durante una medición los momentos magnéticos de las partículas se revertirían muchas veces. Entre tanto

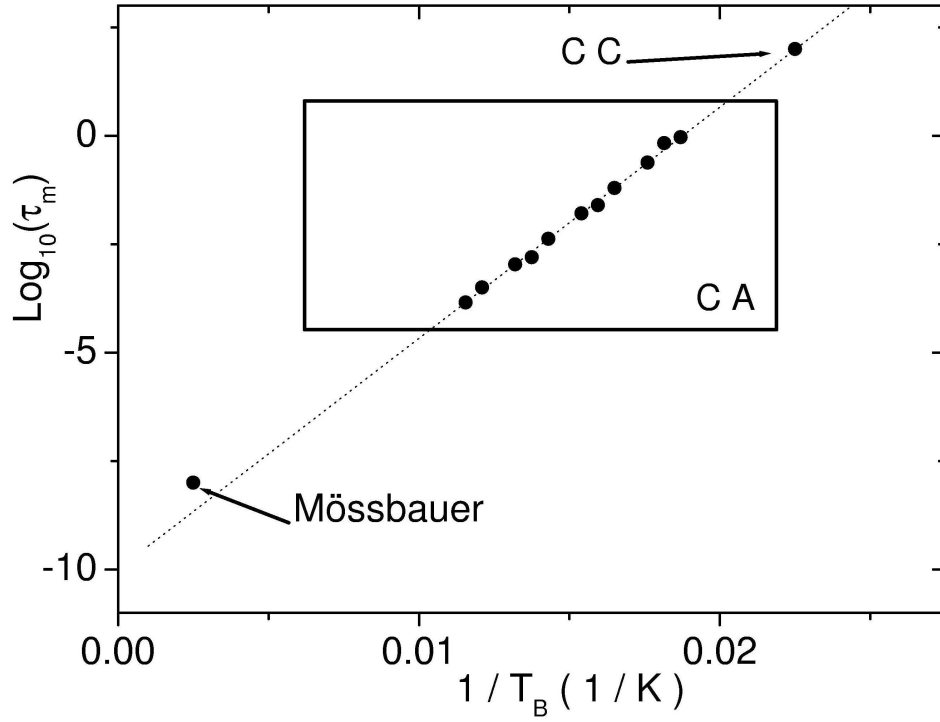


Figura I.4.: Mediciones de la temperatura de bloqueo para distintas ventanas temporales (τ_m) en magnetización DC, susceptibilidad CA y Mössbauer, sobre una muestra de partículas γ -Fe₂O₃ débilmente interactuantes [19].

si aumentamos el diámetro a 90 Å (o sea en apenas 22 Å) el valor de τ pasa a $3,2 \times 10^9$ s; equivalentes a aproximadamente 100 años!!. Esto significa que el momento magnético es tan estable que demoraría en promedio 100 años para sufrir una inversión. No obstante, es interesante notar que el momento magnético intenta traspasar la barrera con una frecuencia del orden de diez mil millones de veces por segundo (τ_0). Esos números varían de material en material y dependen de la forma de las partículas y de su nivel de tensión mecánica, aunque en general la variación del tiempo de relajación con la dimensión de las partículas es muy brusca (notar que es una variación exponencial (ec. 2)). Al trabajar con un sistema magnético para mantener informaciones, el limite de miniaturización está basicamente dado por el límite superparamagnético. O sea, si una partícula magnética es muy pequeña, ésta no conseguiría permanecer estable (guardar un bit de información) por mucho tiempo, pues la activación térmica se encargaría de sacarlo de ese estado, al buscar aumentar la entropía del sistema.

Es interesante notar que la complejidad del problema hace que las soluciones exactas sólo sean posibles en casos límite, tales como $T = 0$ K, para partículas completamente bloqueadas (conocido como modelo de Stoner-Wohlfarth [20], o para $T \gg T_B$, o sea, un modelo totalmente superparamagnético [7, 21]. Estos sistemas se tornan todavía más complicados si se consideran las interacciones entre las partículas magnéticas, que han sido encontradas en diferentes sistemas físicos usando diversas técnicas experimentales [5, 6, 11, 22, 23]. Solamente en los últimos años, con el significativo avance de los sistemas computacionales y los importantes avances en Física Estadística, fue posible realizar simulaciones realistas de sistemas de muchos cuerpos utilizando técnicas de Monte-Carlo [24, 29]. En este caso existen diversos modelos de simulación que utilizan diferentes aproximaciones al problema, y la literatura está repleta de resultados no conclusivos o aún contradictorios. Entretanto, la mayoría de los resultados de simulaciones concuerda en que las interacciones magnetostáticas producen un aumento en T_B , en acuerdo con los resultados experimentales [23, 25], con una importante excepción medida por Mørup y Tronc [6].

II. Conjuntos de partículas - Fórmulas de Langevin

Consideremos, ahora si, un conjunto de partículas formadas por un monodominio, cada una con un momento magnético μ y una anisotropía despreciable. A pesar de que el magnetismo es un fenómeno puramente cuántico, podemos considerar al momento magnético μ como un vector clásico, pues estaremos considerando que los momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula están ferromagnéticamente acoplados. De este modo, todos estos momentos magnéticos estarán fuertemente acoplados, aún durante una rotación del momento total μ (conocido como *rotación coherente*, o *al unísono*). Por lo tanto, el tratamiento estadístico de este sistema puede seguir la misma formulación clásica del paramagnetismo, sólo que con momentos magnéticos mucho mayores que el de los iones. Vamos a considerar que el sistema se encuentra a una temperatura T , en presencia de un campo magnético H , y ya habiendo alcanzado el equilibrio térmico. A esa temperatura todas las partículas se encontrarán en el estado superparamagnético. Tenemos así una distribución de Boltzmann de los momentos μ con relación al campo H , de modo análogo al caso del paramagnetismo clásico. Cada momento magnético tiene una cierta energía potencial E_p dada por

$$E_p = -\mu \cdot \mathbf{H} = \mu H \cos \theta \quad . \quad (8)$$

El número de momentos entre θ y $\theta + d\theta$ es proporcional al dA , multiplicado por el factor de Boltzmann:

$$dn = K dA \exp(-E_p/k_B T) = 2\pi K \exp[(\mu H \cos \theta)/k_B T] \sin \theta d\theta \quad , \quad (9)$$

donde K es un factor de proporcionalidad, determinado por la condición de que:

$$\int_0^n dn = n \quad .$$

Si $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ tenemos que:

$$2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta = n. \quad (10)$$

Multiplicando el número de momentos magnéticos dn por la contribución $\mu \cos \theta$ de cada momento, e integrando sobre el número total de momentos, obtenemos la magnetización total M :

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn, \quad (11)$$

$$M = 2\pi K\mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta}, \quad (12)$$

$$M = n\mu (\coth a - 1/a), \quad (13)$$

donde $n\mu$ es el máximo valor posible del momento que el material podría tener, y corresponde al alineamiento perfecto de todos los momentos magnéticos con el campo. Esa magnetización corresponde a la magnetización de saturación M_0 :

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (14)$$

donde $\mathcal{L}$ es la famosa función de Langevin. En la figura II.1 se representa M/M_0 vs H/T para distintos valores del parametro $\alpha = \mu/k_B$. De la ecuación (14) vemos que es

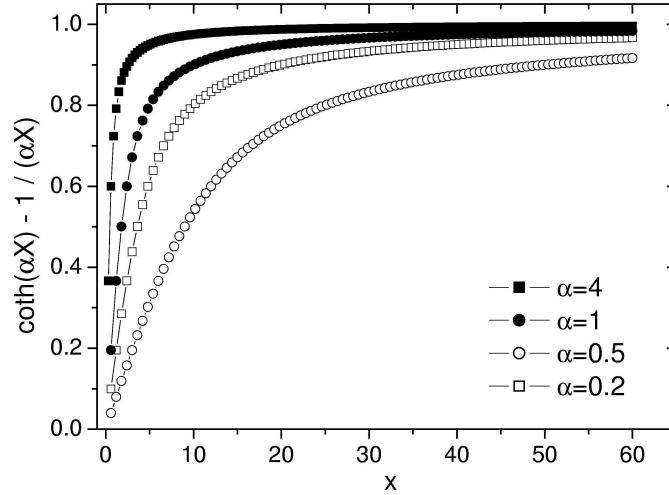


Figura II.1.: Gráfico de la función de Langevin $L(\alpha X) = \coth(\alpha X) - 1/\alpha X$ vs X para distintos valores de α . De arriba hacia abajo $\alpha = 4, 2, 1, 0,5$.

relativamente simple analizar si un sistema es superparamagnético o no. Basta realizar medidas de magnetización vs campo magnético a diversas temperaturas. Si después realizamos el grafico de M/M_0 vs H/T esperamos que todas las curvas converjan a una única curva universal (curva de Langevin). En los sistemas reales uno de los motivos principales por los que no se tiene un buen ajuste de la curva experimental se debe a que existe una distribución de tamaños, o una distribución aleatoria de ejes de anisotropía (con lo que se puede tener momentos magnéticos bloqueados, o que dada su orientación no "ven" la barrera de energía) y las interacciones entre partículas.

Los sistemas de partículas con los que se trabaja comunmente presentan una distribución de tamaños de partículas. Sea $f(\mu)$ la función distribución de tamaños de partículas,

la magnetización macroscópica estará dada por [4, 30]:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu. \quad (15)$$

Para aplicar la ecuación (15) a datos experimentales debemos considerar una función de distribución apropiada. Generalmente, observaciones a través de microscopía electrónica indican que la distribución de tamaños en sistemas granulares sigue una función distribución del tipo log-normal [30]:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right]. \quad (16)$$

De acuerdo con la definición dada, el momento magnético medio está dado por $\langle\mu\rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2/2)$. De este modo, los parámetros μ_0 y σ pueden ser determinados a través de un ajuste apropiado a la curva de magnetización experimental. Además de eso, si consideramos que las partículas poseen forma esférica, es posible obtener la distribución de tamaños, densidad de partículas y distancia media entre ellas [30]. Existen otras medidas magnéticas que pueden ser utilizadas para estudiar sistemas superparamagnéticos. En la ya mencionada espectroscopía Mössbauer, las medidas magnéticas macroscópicas en función de la temperatura son muy importantes y aportan considerable información fundamental al estudio de partículas finas [31]. En este tipo de medidas podemos destacar las mediciones de magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado (*Zero Field Cooling, ZFC*) y enfriado con campo magnético aplicado (*Field Cooling, FC*), que indican con precisión la temperatura media de bloqueo y también dan información acerca del perfil de la distribución de tamaños de partículas [8, 19]. En la figura II.2 se muestra una curva típica de un experimento de ZFC y FC, para el caso de una muestra de partículas Co-Ni-B dispersas en un polímero [32], en donde podemos distinguir tres temperaturas características: la temperatura de bloqueo (T_B), como la temperatura del máximo de la curva ZFC, la temperatura de irreversibilidad, que es la temperatura para la cual la curva de magnetización ZFC se separa de la de FC y la temperatura del máximo de $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ vs T cuya curva da información sobre el perfil de la distribución de tamaños. Otra técnica muy utilizada es la medida de susceptibilidad CA, utilizando diversas frecuencias para el campo de excitación. Al cambiar la frecuencia, se modifica el número de partículas que logran responder a la variación del campo en aquella frecuencia, y la respuesta del material se modifica sensiblemente. Para mayores detalles ver las referencias [1, 2, 7, 8, 19].

II.1. Susceptibilidad Inicial

La susceptibilidad inicial de una partícula monodominio con volumen V , anisotropía uniaxial K y magnetización de saturación M_s será:

- $T > T_B$: la partícula es superparamagnética, y la magnetización de la partícula está

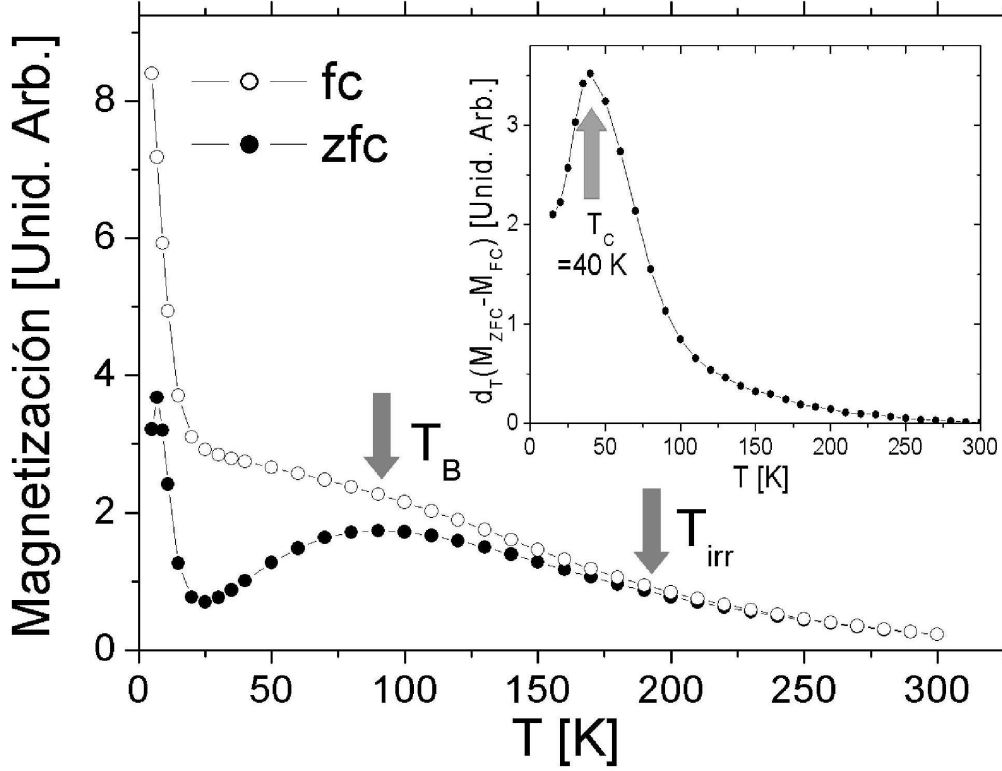


Figura II.2.: Mediciones de ZFC y FC sobre una muestra de partículas de $(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{70}\text{B}_{30}$ dispersas en un polímero. El recuadro superior corresponde a $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ vs T . Tomada de la Ref. [32].

dada por la función de Langevin. Para valores pequeños de a , o sea, campos magnéticos bajos o altas temperaturas, la función de Langevin puede ser expandida en serie de potencias $\mathcal{L}(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots$ y por lo tanto para $a \rightarrow 0$, la función de Langevin se aproxima a una recta con inclinación $a/3$.

De esta forma, la magnetización de la partícula queda:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}, \quad (17)$$

y la susceptibilidad inicial para la partícula superparamagnética $\chi_{sp} = M/H$ estará dada por $\chi_{sp} = \frac{N\mu^2}{3k_B T}$, siendo $\mu = M_s V$ el momento magnético de la partícula, y $N = 1/V$ el número de partículas por unidad de volumen. Entonces:

$$\chi_{sp} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T}, \quad (18)$$

que es la llamada **Ley de Curie**.

- $T < T_B$: la partícula está bloqueada y su magnetización se orienta de forma de minimizar la energía libre. Cuando es aplicado un pequeño campo H , que forma un ángulo

α con la dirección de magnetización fácil, tenemos la siguiente expresión para la energía libre:

$$E = K \sin^2 \theta - M_S H \cos(\alpha - \theta), \quad (19)$$

siendo θ el ángulo entre $\vec{M}_s$ y la dirección anisotrópica uniaxial. La susceptibilidad inicial de la partícula, considerando el promedio de las orientaciones posibles entre el campo aplicado y la dirección de magnetización fácil, está dada por:

$$\chi_{bl} = \frac{2M_S}{3H_{an}}, \quad (20)$$

siendo H_{an} el llamado campo de anisotropía de la partícula, $H_{an} = 2K/M_S$.

La susceptibilidad inicial entonces queda,

$$\chi_{bl} = \frac{M_S^2}{3K}. \quad (21)$$

II.2. Curvas de ZFC-FC

La susceptibilidad de un conjunto de partículas, con distribución de volúmenes $p_v(V)$ y anisotropía uniaxial K , fue calculada por Chantrell y colaboradores [33]. La fracción numérica de partículas cuyos volúmenes están entre V y $V+dV$ está dada por $p_v(V) dV$, que puede ser obtenida, por ejemplo, a través de un histograma construido a partir del análisis de imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) o de espectros de Dispersión de Rayos X a Bajos Ángulos (SAXS) [34].

El volumen medio de las partículas en la muestra es

$$\int_0^\infty V p_v(V) dV. \quad (22)$$

Como definimos anteriormente, para una temperatura dada T , hay un volumen crítico $V_c(T) = 25k_B T/K$ el cual es el límite entre las partículas superparamagnéticas ($V < V_c(T)$) y las partículas bloqueadas ($V > V_c(T)$). Entonces la contribución para la susceptibilidad de la fracción superparamagnética de las partículas es:

$$\int_0^{V_c} \chi_{sp}(V) p_v(V) dV = \int_0^{V_c} \left(\frac{M_S^2 V}{3k_B T} \right) p_v(V) dV, \quad (23)$$

y la contribución de la fracción bloqueada es:

$$\int_{V_c}^\infty \chi_{bl}(V) p_v(V) dV = \int_{V_c}^\infty \left(\frac{M_S^2}{3K} \right) p_v(V) dV. \quad (24)$$

Una manera de medir la susceptibilidad inicial de la muestra es desmagnetizando la misma a una temperatura mucho mayor que la temperatura de bloqueo (los momentos de las partículas quedan orientados aleatoriamente), y entonces enfriarla sin campo hasta una temperatura bien menor que T_B , para entonces aplicar un pequeño campo, H_m , e ir midiendo la magnetización mientras la temperatura de la muestra se aumenta. Esta curva es llamada *zero field cooling* (ZFC). Entonces la susceptibilidad (M_{ZFC}/H_m), para un campo aplicado mucho menor que el campo de anisotropía ($H_m \ll H_{an}$), puede ser escrita como:

$$M_{ZFC}/H_m = \left(\frac{M_s^2 V}{3k_B T} \right) \int_0^{V_c} V p_v(V) dV + \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) \int_{V_c}^{\infty} p_v(V) dV. \quad (25)$$

Reescribiendo esta ecuación, usando las variables reducidas $t_b = T_B / < T_B > = V / < V >$ y $t = T / < T_B >$ tenemos:

$$(M_{ZFC}/M_s) (3K < V > / M_s H_m) = (K < V > / k_B T) \int_0^{T/<T_B>} t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_{T/<T_B>}^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b,$$

$$(M_{ZFC}/M_s) (3K < V > / M_s H_m) = \frac{25}{t} \int_0^t t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b. \quad (26)$$

La curva de enfriamiento con campo (*field cooling*, FC) es obtenida enfriando la muestra con un pequeño campo aplicado ($H_m \ll H_{an}$) y midiendo la magnetización. La ecuación para M_{FC} es muy parecida a la expresión para M_{ZFC} . La contribución de las partículas superparamagnéticas es la misma y la contribución de las partículas bloqueadas también es independiente de T . La única diferencia es que la contribución de las partículas bloqueadas para la magnetización no es aquella de un conjunto de momentos magnéticos orientados aleatoriamente, como en el caso de la ZFC; entonces se asume el valor alcanzado por la magnetización en la temperatura de bloqueo T_B , esto es, $\chi_{sp}(T_B)H_m$

$$(M_{FC}/M_s)(3K < V > / M_s H_m) = \int_0^t (25/t) t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + (H_c/H_m) \int_t^{\infty} (25/t_b) t_b p_{t_b}(t_b) dt_b$$

$$(M_{FC}/M_s)(3K < V > / M_s H_m) = (25/t) \int_0^t t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + 25(H_c/H_m) \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b$$

.(27)

Si hacemos $H_c = H_m$ obtenemos:

$$(M_{FC}/M_s)(3K < V > / M_s H_c) = (25/t) \int_0^t t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + 25 \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b. \quad (28)$$

Entonces la diferencia entre las curvas FC y ZFC es que la contribución de las partículas bloqueadas es 25 veces mayor en la curva FC de lo que es en la curva ZFC.

II.3. Curvas de TRM

Otro tipo de medida de caracterización magnética es la llamada magnetización termoremanente (TRM), donde la muestra es enfriada hasta una temperatura mucho menor que T_B y entonces es sometida a un campo de saturación ($H_s > H_{an}$). Enseguida este campo es anulado y después de aproximadamente 100 segundos se mide la magnetización de la muestra. La curva en función de la temperatura es obtenida aumentando la temperatura y, para cada valor de T , es ejecutado este procedimiento de saturar la muestra, retirar el campo y medir la magnetización remanente. Una vez que $H_m = 0$, no hay contribución de cualquier susceptibilidad, pero se asume que la magnetización de las partículas bloqueadas es igual a la magnetización remanente $(\frac{1}{2})M_s$, para un sistema de partículas con ejes aleatorios:

$$(TRM/M_s) = 0 + \gamma \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \quad (29)$$

El factor γ es igual a la orientación media de los momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente, y corresponde a $\frac{1}{2}$ para un hemisferio (anisotropía uniáxica). Si la anisotropía fuese cúbica, $\gamma = 0,886$. La aproximación hecha, asumiendo que las partículas son independientes (no hay interacción entre ellas) muestra que los diferentes tipos de medidas proveen un resultado que es una suma ponderada de los componentes:

$$(1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b, \text{ para partículas superparamagnéticas; y}$$

$$\int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b, \text{ para partículas bloqueadas}$$

Estos tipos de medida difieren entre si únicamente por prefactores. En particular (ZFC-FC) y TRM deberían presentar dependencias térmicas similares y la derivada en función de t (*p.e.* $T/\langle T_B \rangle$) es la distribución de temperaturas de bloqueo T_B , como veremos más adelante.

II.3.1. Considerando una Distribución de Tamaños Log-Normal

Como hemos mencionado antes, generalmente existe una distribución de partículas de diferentes tamaños en las muestras. Por lo tanto, es necesario considerar una función de distribución apropiada. Observaciones hechas a través de microscopía electrónica indican que la distribución de volúmenes en sistemas granulares sigue funciones de tipo log-normal [30],

$$p_{t_b}(t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{t_b} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}}, (30)$$

donde σ es la variancia en torno de $\ln(t_b)$. En el espacio log, usando $\varepsilon = \ln(t)$ tendremos:

$$p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) = [dt_b/d\varepsilon_b] \cdot p_{t_b}[t_b] = [\exp(\varepsilon_b)] \cdot p_{t_b}[\exp(\varepsilon_b)], (31)$$

que resulta en:

$$p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{\exp(\varepsilon_b)}{\exp(\varepsilon_b)} e^{-\frac{\varepsilon_b^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\varepsilon_b^2}{2\sigma^2}}, (32)$$

la cual es una distribución normal (gaussiana) de variancia σ .

La contribución de las partículas bloqueadas para las medidas ZFC, FC y TRM, con los prefactores apropiados puede ser escrita como

$$\int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b = \int_\varepsilon^\infty p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) d\varepsilon_b = 1 - \text{ERF}[\varepsilon, \sigma], (33)$$

donde la función error es:

$$\text{ERF}[\varepsilon, \sigma] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon_b^2}{2\sigma^2}} d\varepsilon_b. (34)$$

Para obtener la contribución de las partículas bloqueadas para la ZFC, FC y TRM, con los prefactores apropiados es preciso alguna álgebra. Primero hacemos la siguiente simplificación:

$$t_b \cdot p_{t_b}(t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{t_b}{t_b} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}}, (35)$$

entonces, usando $t_b = \exp(\varepsilon_b)$ y $p_{t_b}(t_b) dt_b = p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) d\varepsilon_b$ tenemos:

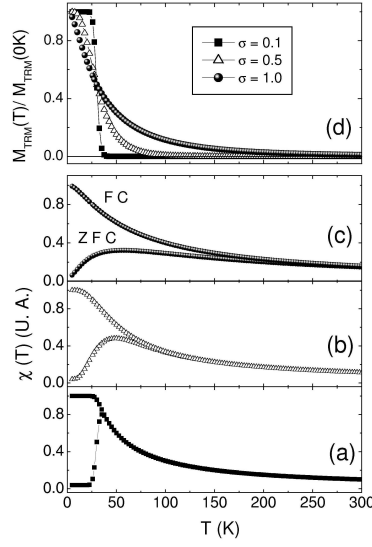


Figura II.3.: Simulaciones de curvas ZFC-FC (a -c) y TRM (d) para tres distribuciones de tamaños y con la misma temperatura de bloqueo.

$$(36) \quad t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b = 1/(2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp(\varepsilon_b) p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) d\varepsilon_b = 1/(2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp(\varepsilon_b) \cdot \exp[-\varepsilon^2/2\sigma^2] d\varepsilon_b$$

que puede ser reescrita como:

$$\begin{aligned} t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b &= 1/(2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\varepsilon_b^2 - 2\sigma^2\varepsilon_b)] d\varepsilon_b, \\ 1/(2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\varepsilon_b^2 - 2\sigma^2\varepsilon_b + \sigma^4) + \sigma^2/2] d\varepsilon_b, \\ &= 1/(2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp[\sigma^2/2] \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\varepsilon_b - \sigma^2)^2] d\varepsilon_b \end{aligned} \quad (37)$$

De esta forma podemos escribir:

$$\begin{aligned} (1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b &= \exp(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\varepsilon} \exp[\sigma^2/2] \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\varepsilon_b - \sigma^2)^2] d\varepsilon_b \\ &= \exp[\sigma^2/2] \cdot \exp(\varepsilon) \cdot \text{ERF}[(\varepsilon - \sigma^2), \sigma], \end{aligned} \quad (38)$$

y tenemos entonces:

$$\begin{aligned} (1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b &= \exp(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\varepsilon} \exp(\varepsilon_b) \cdot p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) d\varepsilon_b = \\ &= \exp[\sigma^2/2] \cdot \exp(\varepsilon) \cdot \text{ERF}[-(\varepsilon - \sigma^2), \sigma] \end{aligned} \quad (39)$$

En los gráficos de la figura II.3 se muestran curvas de ZFC, FC y TRM calculadas usando las ecuaciones arriba desarrolladas. Las curvas están en función de la temperatura reducida $t = T/\langle T_B \rangle$, y fueron calculadas para $\sigma = 0.1, 0.5$ y 1 ; y un mismo valor $k\langle\mu\rangle$. Se puede observar en la fig. II.3 (desde a hasta c) Simulaciones de curvas ZFC-FC (desde a hasta c) que cuando aumentamos el ancho de la distribución de tamaños las curvas ZFC y FC se separan a temperaturas más altas. Este efecto, causado por la mayor variación entre tamaños de granos puede ser explicado de la siguiente manera: en la curva ZFC el

sistema parte de un estado completamente desordenado y una fracción de las partículas sólo será desbloqueada a temperaturas más altas (encima del máximo de la curva ZFC). Estas partículas que no contribuyen para el aumento de la magnetización en la curva ZFC (por estar bloqueadas aleatoriamente) podrán contribuir en la curva FC, pues estarán desbloqueadas y serán enfriadas con campo aplicado H_m . Si el tamaño de las partículas no varía mucho en la muestra, $\sigma = 0.1$, entonces prácticamente todas las partículas serán desbloqueadas en un intervalo pequeño de temperatura, y contribuyen de la misma forma para la magnetización en la curva ZFC y FC. Las curvas TRM son también mostradas en la figura II.3-d para diferentes valores de σ , donde podemos observar que la temperatura donde la remanencia cae a cero ocurre a temperaturas menores cuando aumentamos σ . Se puede notar también que todas las curvas de TRM se interceptan en el punto de inflexión, *p. e.*, en $T = < T_B > = 30K$ en la presente simulación.

En cuanto a la distribución de tamaños es preciso tener mucho cuidado cuando se hace la transformación de diámetro a volumen/temperatura de bloqueo. La mayoría de las personas piensa en distribuciones simétricas y transformaciones lineales. Pero en algunos casos, precisamente cuando la distribución no es simétrica, la log-normal en nuestro caso, la transformación no es lineal.

Existen tres cantidades que pueden ser usados para medir la posición de una distribución:

- El **valor típico**, que es la posición del máximo de la densidad de probabilidad.
- La **mediana**, que es la posición que separa la población por la mitad (50% encima y 50% abajo).
- El **valor medio**, que es el "centro de gravedad" de la distribución.

Para una distribución simétrica las tres posiciones tienen el mismo valor, pero para distribuciones asimétricas ellas tienen valores diferentes.

Para una distribución log-normal, dada por:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{\langle D \rangle}\right)}{2\sigma_D^2}\right), \quad (40)$$

el valor típico es el máximo: $< D > \exp(-\sigma_D^2/2)$,

la mediana : $< D >$,

y el valor medio : $< D > \exp(\sigma_D^2)$.

III. Sistema de partículas interactuantes

Lógicamente los sistemas nanoscópicos reales son mucho más complicados de estudiar, pues en esos sistemas se tiene que considerar la contribución de muchas partículas con diferentes tamaños y formas, y aún sin considerar las interacciones entre las mismas. Cuando las nanopartículas están suficientemente próximas, el campo dipolar magnético de una de ellas puede ser sentido por sus vecinas, por lo tanto las interacciones pueden modificar en gran medida el comportamiento físico del sistema. De esta manera, las interacciones entre partículas deben ser consideradas para describir de modo correcto las propiedades observadas. La situación existente en los sistemas granulares más concentrados puede entenderse de la siguiente manera: existen aglomeraciones de átomos magnéticos, conocidos en inglés como "clusters", los que poseen un espín neto de momento magnético grande. Estos clusters hacen que en el sistema coexistan tres interacciones magnéticas: la ferromagnética de los clusters, la dipolar y la RKKY¹. Para entender cómo es el problema pensemos en una dilución de clusters magnéticos en un medio no magnético. Este tipo de sistema es conocido como *cluster-glass*². A concentraciones de clusters muy bajas tendríamos el superparamagneto anteriormente estudiado. A altas concentraciones de soluto magnético ocurre lo siguiente: si el sistema fue enfriado a una temperatura próxima a 0 K, los momentos magnéticos de los clusters quedan orientados al azar, mediados por las interacciones dipolar y RKKY. Esto da como resultado que la magnetización a temperatura muy baja sea prácticamente cero. Al calentar el sistema, los clusters pierden progresivamente la orientación en la que habían quedado al congelarse (generado por las interacciones mencionadas). Por tanto, se van viendo libres de seguir al campo aplicado y de esta manera pierden la coordinación con los otros clusters. Esto ocurre hasta un punto donde la agitación térmica hace que el momento magnético de cada cluster pierda la orientación con el campo externo. A partir de entonces, la técnica de detección no puede registrar la magnetización de esos clusters, con lo que la magnetización neta baja, y eso es lo que se ve en los gráficos de la figura III.1. La caída no es abrupta, y eso puede

¹Por las iniciales de Ruderman, Kittel, Kasuya y Yoshida. Ellos establecieron que para espines aislados unos de otros, existe una interacción efectiva modulada de largo alcance, que puede escribirse como $I_{RKKY} = \frac{A(r)}{r^3} \cos[2k_F + \delta(r)]$ [35], donde k_F es el número de onda de Fermi, y r la distancia entre iones.

²También conocido como *mictomagnético*. El prefijo "micto" proviene del griego y significa "mezclado".

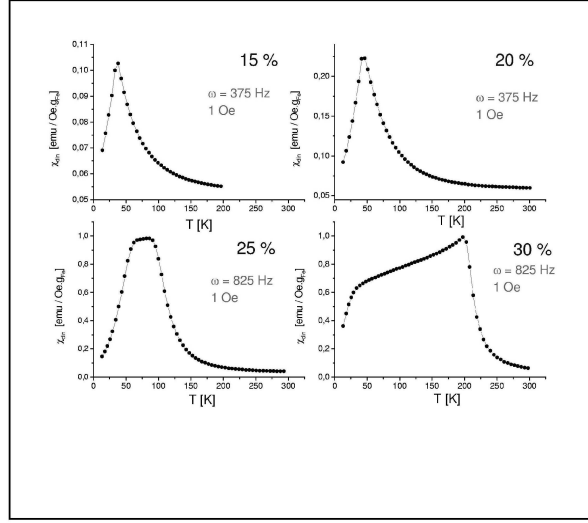


Figura III.1.: Medidas ZFC en el sistema $\text{Fe}_x\text{Au}_{100-x}$ [36]. Indicamos la concentración atómica de Fe, la frecuencia y el campo director utilizados.

deberse a que hay una distribución de tamaños y los clusters más pequeños comenzarán a convertirse en superparamagnéticos primero. Con el posterior aumento de la temperatura todos los clusters "pierden" (en el sentido de que no podemos medir) su momento magnético. Cuando la concentración de soluto magnético pasa de un cierto límite (el llamado "umbral de percolación", C_p)³ los clusters empiezan a tocarse unos con otros (ver la figura III.2), lo que produce que entre éstos la interacción dominante ya no sea la RKKY sino dipolar o de intercambio, o la coexistencia de ambas en la muestra. Como ésto ocurre progresivamente con el aumento de la concentración, cercano a C_p tendremos muchos clusters todavía aislados, que interactúan entre sí vía las interacciones dipolar y RKKY. Pero el orden ferromagnético se va haciendo dominante en la medida en que más y más clusters percolan. Para el sistema percolado es esperable un comportamiento como el visto en las concentraciones $x \geq 25\%$ at. la magnetización es no nula para $T \approx 0$ K, lo que ocurre debido a que el o los clusters percola-

³La noción de percolación [37] es, en principio, geométrica: se dice que, dados dos grupos de entes que forman un sistema, éste percola cuando es posible establecer un camino que conecte a todos los entes de una clase. En nuestro caso, entendemos por umbral de percolación a la concentración donde un grupo de clusters se conecta directamente, formando así un cluster macroscópico. Este cluster es susceptible de partirse en dominios, como un ferromagneto macroscópico. Con el aumento de la concentración aparecen más clusters macroscópicos. Entenderemos como percolación completa a la concentración donde no quedan clusters aislados. Nuestro caso no es estrictamente un problema de percolación de sitio, ya que dos clusters suficientemente próximos aunque no estén en contacto directo tendrán una interacción adicional (p.e. dipolar), por lo que entenderemos que en nuestros sistemas tenemos percolación magnética. Y así el umbral de percolación estará dado por la concentración donde cambia el carácter de la curva de susceptibilidad. Esto es difícil de determinar, como se comenta en el texto principal.

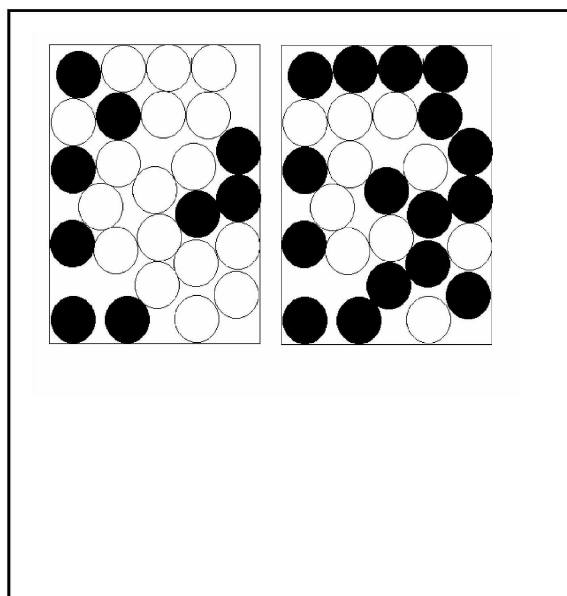


Figura III.2.: Ilustración de un sistema antes y después del umbral de percolación: al aumentar la cantidad de clusters éstos se conectan directamente, estableciendo un camino continuo entre ellos.

dos tienen una magnetización remanente (que es lo que se conoce como *reentrancia* [12]). Al "descongelarse", los clusters libres se orientan con el campo. La respuesta al campo aplicado crece en la medida que la temperatura aumenta, al verse libres los clusters de las interacciones con sus vecinos. La susceptibilidad se incrementa notablemente, como lo hace un ferromagneto, hasta alcanzar un máximo. La longitud de correlación entre los espines aumenta, hasta hacerse muy grande comparada con el tamaño de los clusters originales (esa es la razón del pico pronunciado que aparece en la medida). Luego, las fluctuaciones térmicas se hacen tan grandes que hacen que el sistema vaya dejando de seguir al campo aplicado, como vemos de la caída de la susceptibilidad con T . El orden ferromagnético descrito no lo es en el sentido de un ferromagneto canónico, donde toda la muestra tiene ese carácter. Lo que significamos es que las interacciones dominantes son las de intercambio y/o dipolar. Una medida de la interacción entre las partículas está dado por el cálculo de la temperatura de Curie-Weiss, Θ , a partir de la medida de la susceptibilidad. Como la ley de Curie-Weiss [38] establece que :

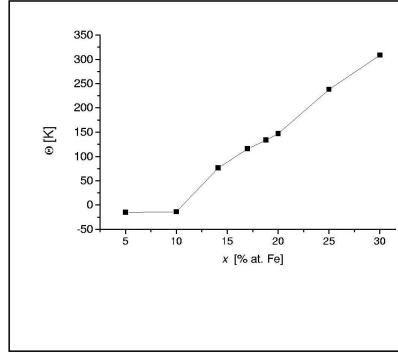


Figura III.3.: La temperatura de Curie-Weiss Θ vs la concentración del elemento magnético (Fe) en el sistema $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$. Al aumentar la concentración la interacción entre clusters también aumenta [39].

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (41)$$

entonces, graficando la inversa de la susceptibilidad vs T y ajustando a la zona lineal (correspondiente a las temperaturas altas) una recta, es posible determinar dicho valor. En la figura III.3 vemos la temperatura de Curie-Weiss en función de la concentración de elemento magnético (hierro), y vemos que para las concentraciones más bajas es ligeramente negativa. Luego aumenta linealmente con la concentración. Este comportamiento nos dice que el orden predominante **entre** clusters es antiferromagnético para $x \leq 10\%$ at., y luego ferromagnético, con una intensidad creciente con la concentración.

IV. Aplicaciones a un sistema de partículas interactuantes

Nuestro grupo de investigación ha estudiado últimamente películas de Co-SiO₂, constituidas por un conjunto de partículas cristalinas de cobalto dispersas en una matriz aislante de óxido de silicio. Este sistema es muy interesante, ya que presenta propiedades superparamagnéticas juntamente con el efecto Hall gigante y magnetoresistencia túnel. Siendo la matriz amorfa aislante, solamente tenemos la presencia de interacciones dipolares entre los granos magnéticos, facilitando, de esta forma, el estudio de estas interacciones en comparación con el sistema CuCo, por ejemplo, que presenta interacciones dipolares y RKKY simultáneamente [18].

La figura IV.1 muestra las curvas ZFC/FC de muestras con diferentes concentraciones de Co. Normalmente se relaciona la presencia de interacciones magnéticas al aumento de la temperatura media de bloqueo, $\langle T_B \rangle$ [24], la cual se acostumbra asociar al máximo de la curva ZFC. Con base en estas ideas, nuestras medidas de susceptibilidad ZFC-FC presentan un comportamiento coherente: el máximo de la curva ZFC está localizado a temperaturas más altas para concentraciones más altas de granos de cobalto, revelando, en principio $\langle T_B \rangle$ mayores. Entretanto, un hecho curioso es que, al contrario de lo previsto en la sección anterior, las curvas se separan prácticamente en el máximo de la curva ZFC, indicando en principio que el sistema sería, en todos los casos, monodisperso. Como veremos más adelante, para el caso particular del filme con 35% de Co, eso no es verdad, siendo que ese efecto ocurre como resultado de las interacciones magnéticas. La temperatura de bloqueo media, $\langle T_B \rangle$, está también asociada al punto de inflexión de la curva TRM, que también muestra un aumento para valores mayores de x , como muestra la figura IV.2.

Vamos a concentrarnos en la muestra con $x = 0,35$, para intentar entender mejor los resultados experimentales.

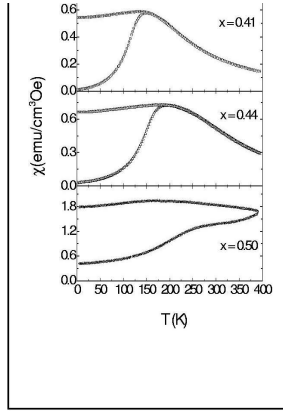


Figura IV.1.: La susceptibilidad ZFC-FC para muestras de $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ con composiciones diferentes.

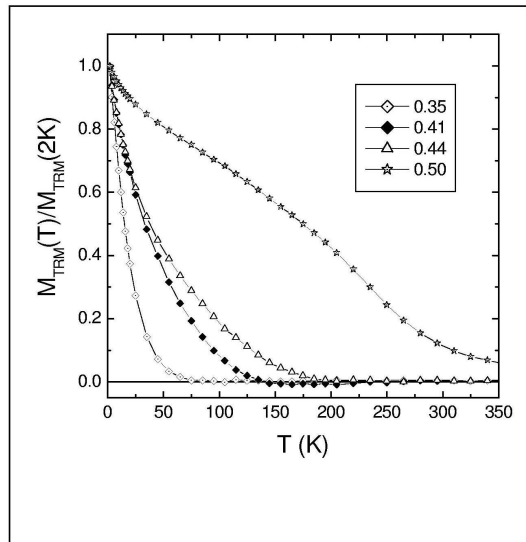


Figura IV.2.: La curva de Magnetización Termoremanente para muestras de $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ con composiciones diferentes.

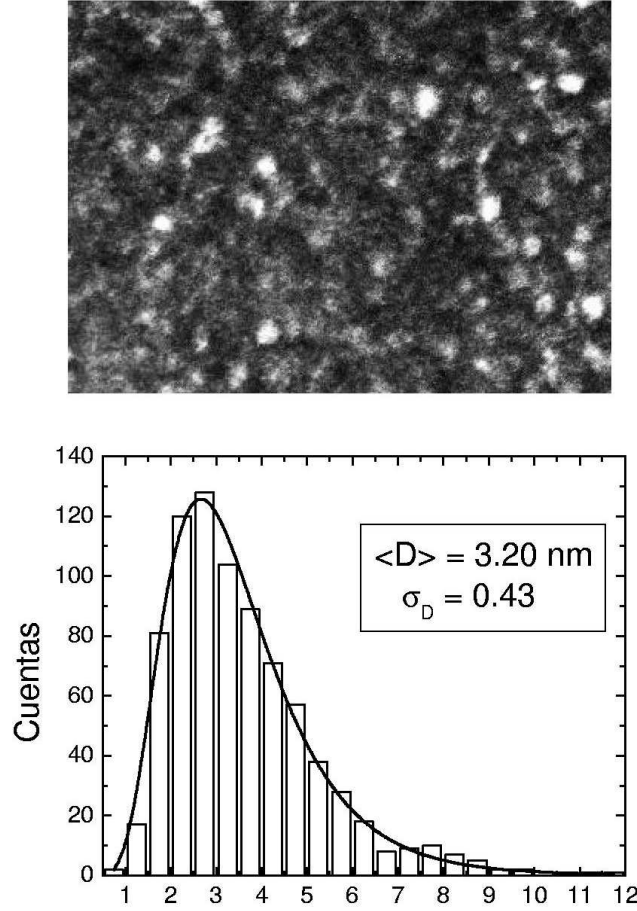


Figura IV.3.: (Arriba) imagen de MET a campo oscuro y (abajo) distribución de diámetros de las partículas para la muestra de Co / SiO₂ con $x = 0,35$. Foto obtenida en el Laboratorio de Microscopía del LNLS, Campinas (Brasil).

IV.1. Análisis de los resultados experimentales en base al modelo de partículas no-interactuantes

En la figura IV.3-a se muestra una imagen de MET de la muestra de Co-SiO₂ con composición $x = 0.35$. Analizando varias imágenes como ésta es posible obtener la distribución de diámetros de las partículas en la muestra, como es mostrado en la figura IV.3-b. La distribución se ajusta bien usando una función del tipo log-normal (ec. 30), como puede verse en la línea sólida. Los parámetros obtenidos del ajuste fueron el diámetro crítico $D = 3,2$ nm y el ancho de la distribución $\sigma = 0,43$. En la figura IV.4 se muestran las curvas de ZFC, FC y TRM, teóricas y experimentales (medida para la muestra de Co/SiO₂ con concentración $x = 0,35$). La curva teórica fue calculada para $\sigma_V = 3\sigma_D = 1,3$, que fue el valor encontrado ajustando la distribución de diámetros de las partículas para la misma muestra (fig. 13).

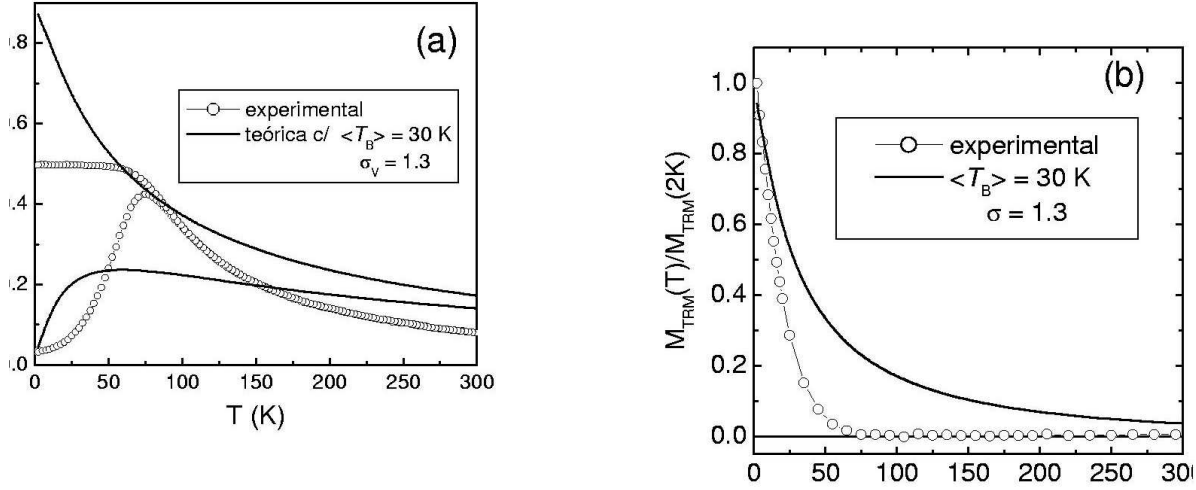


Figura IV.4.: (a) Curvas de ZFC-FC experimentales (para CoSiO_2 con $x = 0,35$) y teóricas. (b) Curvas TRM.

Como ya fue comentado, comparando las curvas experimentales con las obtenidas del modelo para partículas no interactuantes (fig. 7), se observa que las curvas de ZFC-FC presentan una discrepancia en la temperatura donde las curvas se encuentran (próximo al máximo de la ZFC para la curva experimental y más alta en la teórica). Comparando todavía la curva ZFC-FC experimental con las curvas de la figura 2 se puede observar que la curva ZFC-FC teórica con $\sigma = 0.1$ podría hasta describir mejor el resultado experimental. Entretanto, las imágenes de MET y el análisis del histograma muestra que hay una distribución ancha de tamaños de granos.

Si consideramos que hay un acoplamiento entre los granos, debido a las interacciones dipolares, podemos imaginar que este acoplamiento hace que se formen aglomerados de granos (formados por granos grandes y pequeños), que se comportan del punto de vista magnético como granos mayores pero con tamaños que no varían mucho (dependiendo del alcance de la fuerza de interacción). Esto puede explicar el hecho de que la distribución de tamaños no sea observada en la medida de ZFC-FC [40].

Comparando las curvas de TRM, se observa que mientras en la curva teórica el punto de inflexión está próximo a la temperatura de bloqueo en la curva experimental, la

magnetización cae a cero en esta temperatura. En el caso de la medida de TRM, el sistema parte de un estado inicial con la magnetización saturada, y medimos la relajación de la magnetización en función de la temperatura. Debido al efecto de las interacciones, la muestra se comporta como si fuese formada por dominios magnéticos (aglomerados de granos), que en el estado inicial estarían todos orientados en la dirección del campo de saturación, esto es, un estado monodominio magnético, y cuando el campo es retirado ocurre una relajación magnética a través de la nucleación de dominios. Entonces el efecto de las interacciones se suma al desbloqueo de las partículas y contribuye a disminuir la magnetización remanente. Esto puede explicar el efecto de la magnetización ser prácticamente nula en $T = \langle T_B \rangle$ en la curva experimental, mientras en la curva teórica éste es el punto donde la magnetización comienza a caer.

Como fue visto anteriormente, la curva TRM es construida a partir de una función error (ERF) que es la integral de una distribución gaussiana. Calculando la derivada de la curva TRM en función de la temperatura obtenemos entonces la distribución de temperaturas de bloqueo para el sistema. La derivada de la diferencia entre las curvas de magnetización ZFC y FC ($d[M_{ZFC} - M_{FC}]/dT$) provee la distribución de temperaturas de bloqueo, como se ve en la figura IV.5-b.

En esta figura también se muestran las correspondientes curvas M_{ZFC} y M_{FC} , y la diferencia $M_{FC} - M_{ZFC}$. La pendiente máxima de $M_{FC} - M_{ZFC}$ corresponde al pico T_P de la distribución, *p.e.*, la temperatura de bloqueo típica; $T_P = \exp(-\sigma^2/2) < T_B \rangle$ para una distribución log-normal. Es importante remarcar que algunos autores asocian la temperatura del máximo de M_{ZFC} (T_M) a la temperatura de bloqueo [16]. Esto es exacto para el caso de una población monodispersa pero es algo ambigua para el caso de distribuciones asimétricas anchas como el caso de la log-normal. En un caso así, el valor medio, la mediana y el valor típico son diferentes, como se vio en la sección III. Sin embargo, para dispersiones σ menores que 1, la temperatura para el máximo de M_{ZFC} es cercana (dentro de un 20% para una log-normal) a la temperatura media de $\exp(\sigma^2) < T_B \rangle$, lo que justifica la aproximación.

Más allá de eso, para un sistema que no presentase interacciones, esperaríamos que los ciclos de histéresis para diversas temperaturas, graficados en función de H/T , se superpusiesen [41]. Nuestro sistema claramente no se encuadra en esa situación, como muestra la Fig. IV.6. Sin embargo, a pesar de no seguir un comportamiento superparamagnético típico, es posible intentar estimar las distribuciones de tamaños de las nanopartículas a través de los ajustes de los ciclos de histéresis, para, enseguida, comparar con los valores obtenidos a partir las curvas de susceptibilidad ZFC-FC, de termoremanencia y de coercividad. Se elige un ciclo de histéresis realizado a una temperatura muy por encima de la temperatura de bloqueo estimada por otras medidas (normalmente utilizamos una curva de histéresis obtenida

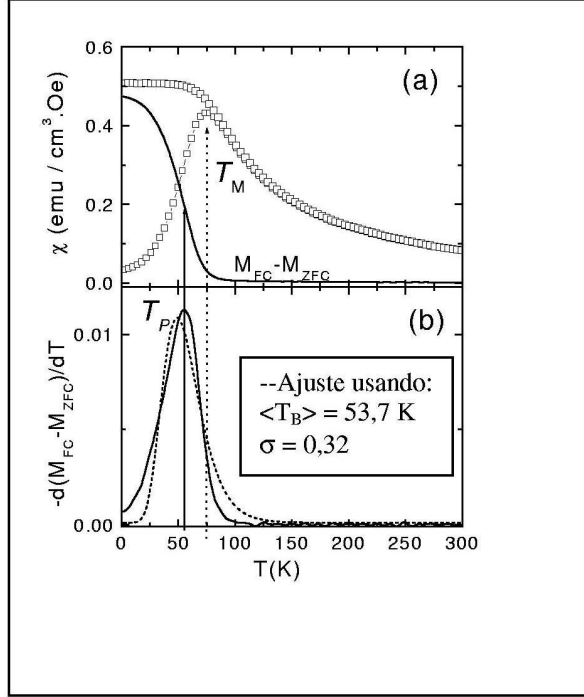


Figura IV.5.: (a) Curvas ZFC y FC y su diferencia (b). Derivada de las curvas de ZFC-FC experimentales.

a temperatura ambiente). Obtenemos la curva anhisterética haciendo la media entre las dos ramas de la curva de histéresis, aunque normalmente ésta no presenta remanencia y coercividad a esta temperatura [18]. La figura IV.7–a muestra la medida de histéresis junto con el ajuste obtenido aplicando una distribución de momentos magnéticos. Como a 300 K estamos en una temperatura muy por encima de la temperatura media de bloqueo, $\langle T_B \rangle$, creemos que no tenemos más partículas bloqueadas, de forma que la distribución de tamaños así obtenida sería la real. La distribución de momentos obtenida se muestra en la figura IV.7–b. No fue posible ajustar la curva de histéresis medida a 5 K con la distribución de momentos anterior. Es probable que esto sea debido a la presencia de interacciones magnéticas. Es posible tratar estos efectos como un incremento de una temperatura T^* , sumada a la temperatura real, en el argumento de la función de Langevin [42]. Como comentamos antes, cuando las interac-

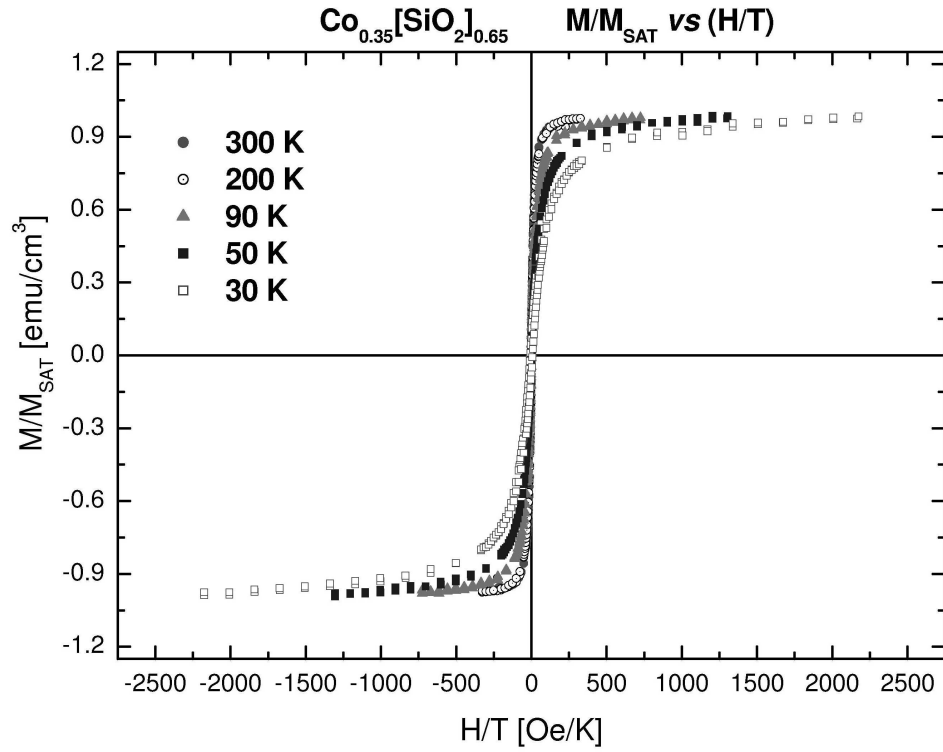


Figura IV.6.: Ciclos normalizados de histéresis a diversas temperaturas en el sistema $\text{Co}_{35}(\text{SiO}_2)_{65}$. Las curvas no coinciden.

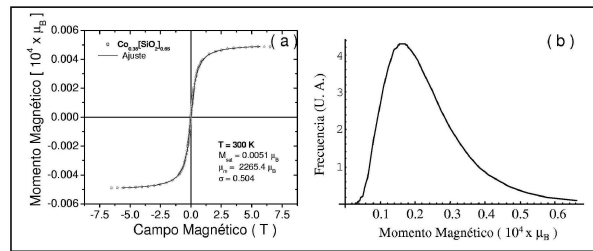


Figura IV.7.: (a) Ciclo de histéresis a 300 K y el ajuste con una distribución de momentos. (b) Distribución de momentos magnéticos, tipo log-normal, obtenida para $T = 300 \text{ K}$, $M_{SAT} = 0,0051 \text{ emu}$, $\mu_m = 2265,4 \mu\text{B}$ y $\sigma = 0,504$. Los momentos deben ser divididos por $0,927 \times 10^{-4}$ para convertirlos a unidades de magnetones de Bohr.

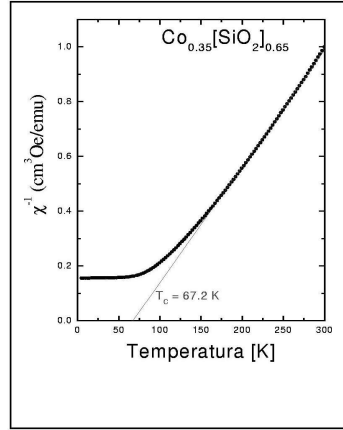


Figura IV.8.: Inverso de la susceptibilidad y extrapolación de la temperatura de Curie-Weiss (línea recta).

ciones entre partículas comienzan a ser considerables, se utiliza una ley del tipo Curie-Weiss. Así, podemos efectuar una tentativa de estimar el acoplamiento haciendo la extrapolación lineal del inverso de la susceptibilidad, como es mostrado en la fig. IV.8, el que provee una temperatura aparente de ordenamiento positiva. La interpretación de esta temperatura de ordenamiento experimental debe incluir contribuciones de efectos de bloqueo de partículas y de interacciones magnéticas. El efecto del bloqueo de granos puede llevar a una temperatura de ordenamiento negativa, mientras que los efectos de la interacciones pueden llevar a una temperatura de ordenamiento positiva [43]. Entretanto, dependiendo del intervalo de temperaturas analizado, pueden ser obtenidas varias temperaturas de ordenamiento diferentes, cuando el efecto de las interacciones fuera parcialmente compensado por el bloqueo de granos. Así, debemos tener bastante cuidado al tomar conclusiones al respecto de interacciones magnéticas a partir del análisis de la temperatura de ordenamiento.

De estos análisis se puede concluir que el modelo de partículas no interactuantes no puede ser aplicado a estas muestras con concentración tan alta de Co. Para estos sistemas debemos considerar interacciones entre las partículas, que resultan en procesos de relajación diferentes cuando medimos ZFC, FC y TRM.

V. Magnetoresistencia Gigante en Sistemas Granulares

En estos últimos quince años, desde el descubrimiento de la magnetoresistencia gigante (GMR) en multicapas [44], los llamados fenómenos de magnetotransporte gigante han sido ampliamente investigados, e innumerables progresos han sido verificados, tanto del punto de vista teórico como del experimental. Es claro que más allá del interés básico en los mecanismos que llevan a la observación de tales fenómenos, la gran cantidad de trabajos en esta área han sido impulsados por las enormes perspectivas de aplicaciones tecnológicas, principalmente como sensores magnéticos.

La magnetoresistencia gigante fue observada por primera vez en 1941 por Nakhimovitch en sistemas granulares Fe-Au [45], aunque fue recién identificada como tal en 1988 por Baibich *et al.*, en multicapas de Fe-Cr [44]. En este último sistema las capas de Fe están acopladas antiferromagnéticamente, y, al aplicar un campo magnético intenso, la configuración pasa a ser ferromagnética. Tal cambio en la estructura magnética del sistema era acompañada por un cambio "gigante" de la resistividad del material. Rápidamente tal variación fue investigada en diversos sistemas, y diversos modelos teóricos aparecieron para explicar el fenómeno. En 1992 fue identificada magnetoresistencia gigante en sistemas heterogéneos granulares, como Co-Cu y Fe-Ag [13]. Tales sistemas presentan razones de magnetoresistencia similares a las observadas en multicapas, con la enorme ventaja de ser más fáciles de producir, además de no presentar anisotropías en la respuesta al campo magnético aplicado. Con la continuidad de las investigaciones, fueron surgiendo a lo largo de los años diversos sistemas que presentan diferentes ventajas y propiedades peculiares, tales como estructuras de válvula de espín acopladas (o no) a través de la interacción de intercambio [46], multicapas con capas magnéticas discontinuas [47, 48], nanoestructuras híbridas que consisten básicamente en multicapas de películas granulares [49], hasta culminar con la observación de magnetoresistencia más que gigante, colosal (CMR) en algunos óxidos de metales de transición [50]. Además de la magnetoresistencia, existe otro fenómeno análogo (aunque de origen físico diferente), descubierto en materiales magnéticos duros cuando la corriente aplicada es una corriente alterna de alta frecuencia. Tal fenómeno es conocido como magnetoimpedancia gigante [51].

El efecto GMR observado en multicapas magnéticas está relacionado con el acoplamiento antiferromagnético (AFM) entre capas magnéticas separadas por un espaciador no magnético. Cuando la orientación relativa de la magnetización en capas magnéticas vecinas cambia de la configuración antiparalela para la configuración paralela debido a la aplicación de un campo magnético, la resistencia eléctrica es reducida considerablemente, resultando en el efecto de magnetoresistencia gigante. Aún así, el acoplamiento antiferromagnético no es un requisito fundamental para la existencia de la GMR. Existen otros sistemas además de las multicapas acopladas antiferromagnéticamente que también muestran enormes incrementos de la resistencia con el campo magnético. En particular, cintas heterogéneas de CuCo, después de tratamientos térmicos adecuados, presentan un efecto GMR comparable a los de las mejores películas delgadas y heteroestructuras [52, 54]. Mediante laminado en frío (*cold rolling*) se logró la fabricación de multicapas Fe-Ag [48]. Es un requerimiento básico para la observación de la GMR que los momentos magnéticos de las entidades magnéticas que forman el sistema puedan ser alterados con la aplicación de un campo magnético externo. Para ello, en los sistemas granulares se requiere de la existencia de dos fases separadas que sean magnéticamente diferentes. De hecho, actualmente está bien aceptado que el mecanismo básico del fenómeno es el mismo para todos esos sistemas, y tiene origen en la dispersión dependiente del espín de los electrones de conducción que ocurre en el interior de las entidades magnéticas y en la interface ferromagnética/no magnética (FM/NM). Diversos trabajos han mostrado, sea experimentalmente ó teóricamente, que la dispersión en la interface FM/NM tiene una contribución dominante en la GMR, en comparación con la dispersión que ocurre en el interior de la entidad magnética. Esto probablemente ocurre por la presencia de un potencial aleatorio dependiente del espín en la interface [55]. A pesar del enorme esfuerzo en entender mejor el fenómeno de la GMR, existen todavía muchos problemas que permanecen sin solución. Entre ellos, el problema de las interacciones entre las entidades magnéticas ha sido poco explorado, probablemente debido a la dificultad en la caracterización estructural de las muestras. La figura V.1 muestra dos curvas típicas de magnetoresistencia observadas en muestras granulares de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, tratadas térmicamente con el objetivo de alterar la microestructura. Ambas muestras fueron tratadas por 60 s utilizando calentamiento Joule [30, 53]. La muestra (a) fue tratada con una corriente eléctrica de 6 A y la muestra (b) fue tratada con una corriente de 6,5 A. Estudios estructurales realizados indirectamente a través de las curvas de magnetización indican que las partículas en (b) son en media mayores de lo que en (a) [30], y eso aparece claramente en la figura, pues la muestra (b) tiende a saturar en campos menores, pero la muestra (a) presenta una razón de magnetoresistencia mayor, indicando que las partículas son menores (mayor relación superficie/volumen).

En 1972, Gittleman *et al.* [56] usaron el modelo superparamagnético para describir

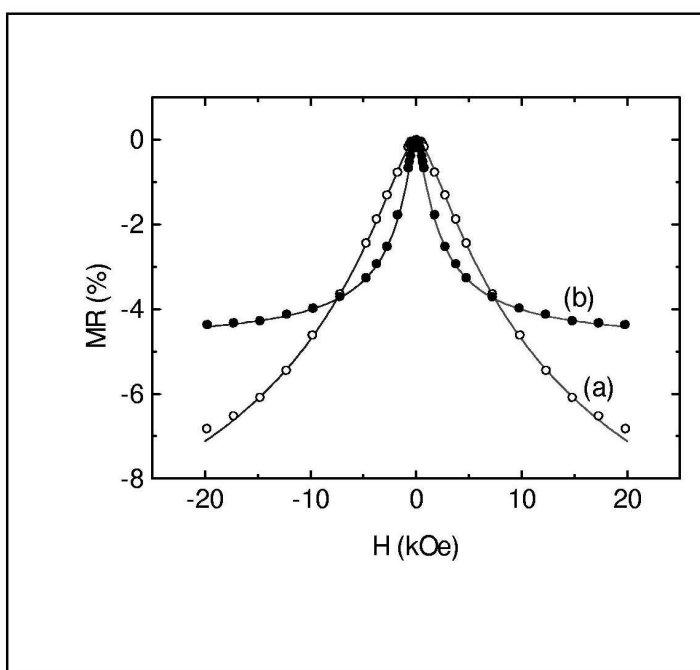


Figura V.1.: Curvas típicas de magnetoresistencia en muestras granulares de Cu-Co. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente, tratada con una corriente de 6 A (a) y una corriente de 6.5 A (b).

el efecto de un campo externo sobre la resistencia en películas granulares de Ni. Variaciones de este modelo son generalmente aplicadas a la GMR en sistemas granulares. El modelo parte de algunas hipótesis iniciales, con el objetivo de obtener una descripción simple de la magnetoresistencia. Se supone que los granos tienen tamaño uniforme y que la conductividad dependiente del campo es proporcional al grado de correlación entre los momentos de granos vecinos, haciendo la media sobre todas las configuraciones, $\langle \mu_1(H) \cdot \mu_2(H) \rangle / \mu^2$. Ignorando la dispersión dentro de los granos, la conductividad se puede entonces ser escrita como:

$$\sigma(H, T) = \sigma_0(T) + \sigma_1(T) \langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle / \mu^2, \quad (42)$$

donde σ_0 es la conductividad sin el campo magnético y σ_1 es un factor de proporcionalidad. La magnetoresistencia puede entonces ser escrita como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \frac{\langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle}{\mu^2} \quad . \quad (43)$$

Admitiendo que la única correlación entre los momentos de los granos sea la debida al campo magnético aplicado, se obtiene que $\langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle = \mu^2 [\mathcal{L}(\mu H / k_B T)]^2$, siendo $\mathcal{L}(\mu H / k_B T) = M / M_s$ la función de Langevin, y $M / M_s = m$ la magnetización relativa. Se verifica entonces que la magnetoresistencia depende de la magnetización según una ley parabólica:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \left(\frac{M}{M_s} \right)^2 \quad . \quad (44)$$

Los muy simples argumentos expuestos anteriormente implican que en un sistema granular la magnetoresistencia MR es proporcional al cuadrado de la magnetización. Mientras tanto, los experimentos muestran que, de hecho, las curvas de MR vs. M / M_s tienen un comportamiento parabólico cuando el campo aplicado es débil. Con todo, cuando el campo es fuerte, la curva se desvía considerablemente de una parábola. De hecho, los desvios más o menos acentuados de la relación cuadrática entre la MR y la magnetización ocurrirán si algunas de las hipótesis iniciales del modelo de Gittleman *et al.* no fuesen verdaderas. Como ya hemos comentado se sabe que en sistemas reales hay una distribución de tamaños de partículas magnéticas. El efecto de tal distribución en la GMR fue investigado sólo recientemente [30]. Otra hipótesis que debe ser cuestionada es la no consideración de las interacciones entre las partículas magnéticas. En el caso de los materiales granulares todavía existen pocos trabajos donde sean estudiadas las interacciones entre las entidades magnéticas, ya sea del punto de vista teórico, o del experimental. Como hemos visto en las secciones IV y V, existen fuertes indicios [5, 57] de que las interacciones entre las partículas magnéticas tienen un papel relevante en las propiedades magnéticas y de transporte de esos materiales. Así, estudios sistemáticos de diversas configuraciones se hacen necesarios para profundizar el conocimiento del problema. En este sentido, se sabe que la GMR depende de la densidad de partículas magnéticas en el material (fig. V.2). En esa figura podemos ver que al aumentar la concentración x del elemento magnético (Fe) el efecto GMR aumenta hasta llegar a un máximo.

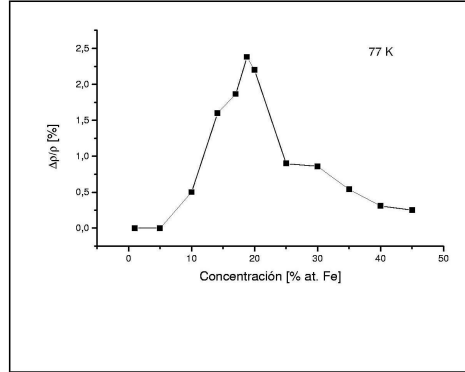


Figura V.2.: El efecto GMR aumenta con la concentración hasta llegar a un máximo (aproximadamente a $x = 20$ %), para luego disminuir [58].

Luego decrece, como consecuencia de la percolación entre granos magnéticos [58]. En sistemas próximos a la percolación magnética las interacciones son fuertes, lo que los aparta bastante del modelo SPM visto en la sección II. En estos casos parece ser más apropiado tomar al sistema como un mictomagneto, es decir como un vidrio de espín formado por aglomeraciones de átomos magnéticos en lugar de átomos aislados como el caso de los vidrios de espín canónicos. En estos sistemas existe una vasta distribución de tamaños de aglomerados, y su caracterización estructural es bastante complicada, dificultando los análisis de los datos experimentales y el desarrollo de teorías apropiadas.

VI. Propiedades de transporte en filmes de Co-SiO_2

Además de las intrigantes propiedades magnéticas, estos sistemas también presentan propiedades de transporte y de magnetotransporte muy interesantes. En este sistema $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ hemos podido ver algunas peculiaridades. La conductancia en estas muestras fue determinado a partir del análisis de la dependencia de la resistividad ρ con la temperatura, como fue mostrado en la figura VI.1(a), donde la temperatura está en escala logarítmica. La muestra con $x = 0,77$ se comporta como un típico metal con impurezas. Para las otras muestras, el coeficiente térmico de la resistividad TCR (*temperature coefficient of resistivity*) es negativo a bajas temperaturas. En las muestras con $x = 0,61$; $0,60$ y $0,56$ el TCR es positivo a altas temperaturas, y es observado un mínimo en ρ que cambia para temperaturas más altas cuando la concentración metálica disminuye. En estas muestras, con composiciones de Co mayores, los granos metálicos están conectados, formando una red metálica que se extiende por toda la muestra [59]. Para la muestra $x = 0,51$ la dependencia es aproximadamente logarítmica, $\rho \propto -\log T$, con un TCR negativo en todo el rango de temperaturas [59, 60]. En las muestras con $x < 0,51$ los granos metálicos no están conectados y el análisis de las curvas de resistividad en función de la temperatura (ver fig. 21(b)) indica que estas muestras son aislantes. La resistividad $\rho(T)$ en estas muestras presenta una dependencia de la forma $\rho(T) = \rho_0 \exp \left[(T_0/T)^{1/2} \right]$. Esta dependencia había sido prevista por un modelo en que el transporte ocurre por activación térmica y/o tunelamiento entre los granos metálicos aislados [59, 60]. Fueron también realizadas medidas de resistividad Hall en esas muestras [61]. Los resultados obtenidos para las muestras en que fue posible realizar la medida son mostrados en la figura VI.2, donde el eje y está en escala logarítmica. Fueron realizadas medidas en varias temperaturas, pero aquí serán presentados los resultados para 5 K y 300 K. En todas las muestras el efecto Hall ordinario es negativo y el extraordinario es positivo, esto es, con la misma señal del cobalto puro [16, 30]. Ambas componentes del efecto Hall aumentan cuando la fracción metálica disminuye, tanto a 5 K como a 300 K. La razón entre los valores de R_o de la muestra con $x = 0,51$ para la muestra con $x = 0,77$ caracteriza el aumento del efecto Hall ordinario cuando el sistema pasa por la transición metal-aislante. Mientras que para el efecto extraordinario es usada la razón correspondiente entre los valores de ρ_{xy} . En $T = 5$

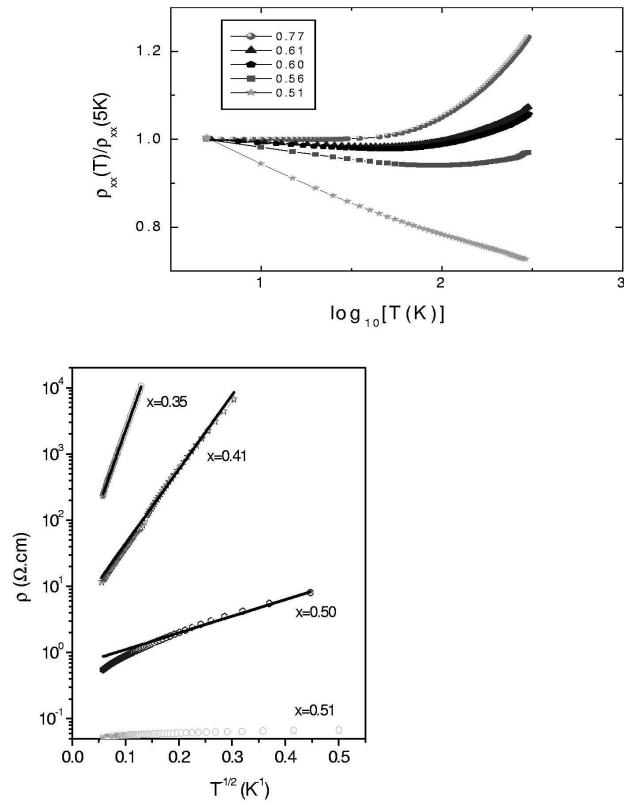


Figura VI.1.: (arriba) Resistividad, normalizada con los valores a $T = 5K$, en función del logaritmo de la temperatura para muestras con $x > 0,5$; (abajo) resistividad en función de $T^{-1/2}$ para algunas muestras con $x < 0,56$.

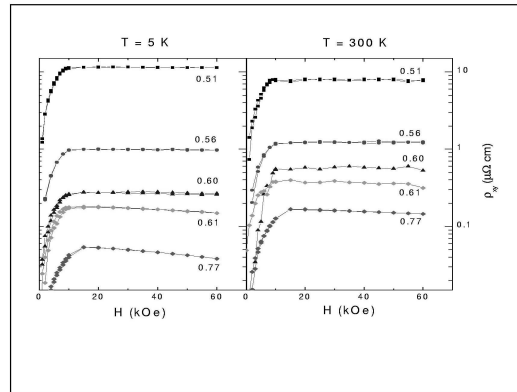


Figura VI.2.: Resistividad Hall, en escala logarítmica, en función del campo magnético para (izquierda) $T = 5$ K y (derecha) $T = 300$ K para muestras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ con diferentes concentraciones.

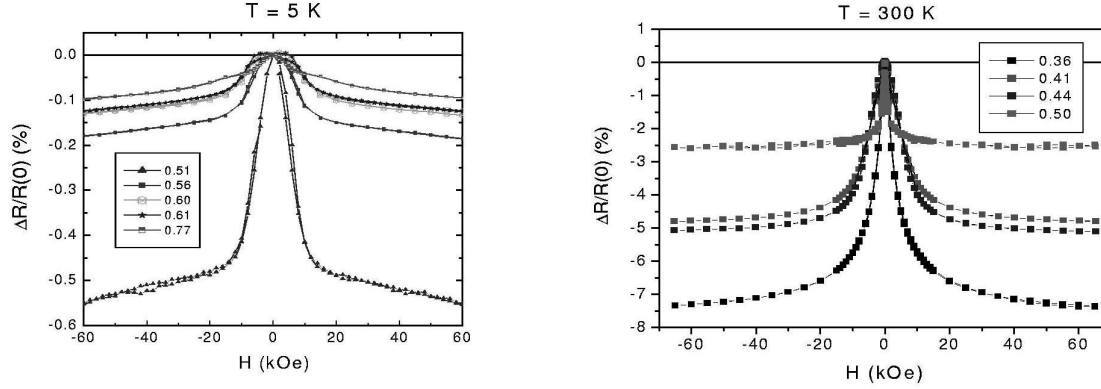


Figura VI.3.: (arriba) Magnetoresistencia para $T = 5$ K en muestras con $x > 0,5$, y (abajo) magnetoresistencia para $T = 300$ K en muestras con $x < 0,51$.

K, el valor de R_o aumentó de $-4,1 \times 10^{-7} \mu\Omega \text{ cm/Oe}$ en la muestra con $x = 0,77$ a $-5,8 \times 10^{-6} \mu\Omega \text{ cm/Oe}$ en la muestra con $x = 0,51$ (un factor de 14). Por otro lado, ρ_{xy} aumentó por un factor de aproximadamente 190 (de $0,062 \mu\Omega\text{-cm}$ para $11,72 \mu\Omega\text{-cm}$), mostrando que el aumento del efecto Hall extraordinario es mucho mayor. Se realizaron también medidas de magnetoresistencia en las muestras, a varias temperaturas diferentes. En la figura VI.3(a) están las curvas de magnetoresistencia para las muestras con $x > 0,5$, medidas a 5 K. Se puede notar que la magnetoresistencia aumenta con la disminución de la fracción metálica. Se mide un aumento sustancial en el efecto en la transición metal-aislante ($x = 0,51$). En la figura VI.3(b) son mostradas las curvas de magnetoresistencia para las muestras con composiciones menores, medidas a 300 K, donde se puede observar una magnetoresistencia negativa de hasta 7,5 % en 6,5 T para la muestra con $x = 0,36$. En las muestras más aislantes todavía no fue posible realizar medidas de resistencia a temperaturas muy bajas. En estas muestras la resistencia aumenta exponencialmente con la disminución de la temperatura. En la muestra con $x = 0,35$, por ejemplo, la resistencia alcanza valores mayores que $110 \text{ M}\Omega$ (a temperaturas menores que 100 K) el cual es el límite de medida de los equipos disponibles en el laboratorio.

VII. Conclusiones

Hemos efectuado una revisión de los principales conceptos relativos a las propiedades magnéticas de partículas de tamaño nanométrico. A partir de los conceptos básicos del superparamagnetismo hemos avanzado en tratar el problema de muchas partículas, primero en el caso no interactuante, para ahí deducir las fórmulas de Langevin y Curie. Hemos visto algunas de las técnicas usuales en la investigación en materiales magnéticos. Luego de ver el problema de las interacciones en los sistemas de partículas pequeñas hemos aplicado lo aprendido a un caso real. Luego aprendimos las bases del fenómeno conocido como Magnetoresistencia Gigante para luego pasar a las otras propiedades de transporte (Magnetoresistencia Túnel y Efecto Hall Gigante) que aparecen en un sistema real. Y como conclusión final vemos que debido a la complejidad inherente de la nanoestructura, la respuesta a excitaciones externas de estos sistemas es extremadamente difícil de modelar y predecir. Por eso es que, a pesar de que estos sistemas han sido estudiados a lo largo de estos últimos 50 años, todavía presentan muchas características que son poco claras, con lo que todavía hay un largo camino por recorrer para una mayor comprensión de todas estas propiedades tan interesantes del punto de vista científico y tecnológico.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de la Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior (CAPES) y al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (línea de Small Angle Scattering y Laboratório de Microscopia Eletrônica).

Bibliografia

- [1] *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, editado por G.C. Hadjipanayis y G.A. Prinz, Vol. 259 de NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics (Plenum Press, New York, 1991)
- [2] *Magnetic Properties of Fine Particles*, editado por J.L. Dormann y D. Fiorani, (North-Holland, Amsterdam, 1992)
- [3] M. N. Baibich en *Magnetism, Magnetic materials and their applications*, F. Leccabue y V. Sagredo, págs. 69 - 80 (World Scientific, Singapur, 1996)
- [4] M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodríguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel; J. Magn. Magn. Mater. 185 (1998) 331
- [5] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto y F. Vinai; Phys. Rev. B 52 (1995) 15398
- [6] S. Mørup y E. Tronc; Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3278
- [7] J. Garcia-Otero, A.J. Garcia-Bastida y J. Rivas; J. Magn. Magn. Mater. 189 (1998) 377
- [8] C.L. Chien; J. Appl. Phys. 69 (1991) 5267
- [9] A. Hütten y G. Thomas; Ultramicroscopy 52 (1993) 581
- [10] A. Lopez, F.J. Lazaro, R. Von Helmolt, J.L. Garcia-Palacios, J. Wecker y H. Cerva; J. Magn. Magn. Mater. 187 (1998) 221
- [11] J.L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogués, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc y J.P. Jolivet; J. Magn. Magn. Mater. 187 (1998) L139
- [12] J.R. Childress y C.L. Chien; Phys. Rev. B 43 (1991) 8089
- [13] A.E. Berkowitz et al.; Phys. Rev. Lett. 68, 3745 (1992). J.Q. Xiao et al.; Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3749
- [14] S. Mitani, H. Fujimori y S. Ohnuma; J. Magn. Magn. Mater. 177-181 (1998) 919

- [15] A.B. Pakhomov, X. Yan y Y. Xu; Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3497
- [16] C.P. Bean y J.D. Livingston; J. Appl. Phys. 30 (1959) 120
- [17] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, 1972)
- [18] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto y F. Vinai; Phys. Rev. B 60 (1999) 12207
- [19] J.L. Dormann, D. Fiorani y E. Tronc; Adv. Chem. Phys. 98 (1997) 283
- [20] E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth; Phil. Trans. Roy. Soc. A 240 (1948) 599; reimpresso por IEEE Trans. Magn. 27 (4) (1991) 3475
- [21] D.A. Dimitrov y G.M. Wysin; Phys. Rev. B 54 (1996) 9237
- [22] M. El Ghannami, C. Gómez-Polo, G. Rivero y A. Hernando; Europhys. Lett. 26 (1994) 701
- [23] J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prenè, J.P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui y M. Nogués; Phys. Rev. B 53 (1996) 14291
- [24] M. El-Hilo, R.W. Chantrell y K. O'Grady; J. Appl. Phys. 84 (1998) 5114
- [25] G. Szabó y G. Kádár; Phys. Rev. B 58 (1998) 5584
- [26] D. Kechrakos y K.N. Trohidou; Phys. Rev. B 58 (1998) 12169
- [27] J.M. González, O.A. Chubykalo y J. Gonzáles; Phys. Rev. B 55 (1997) 921
- [28] M. Knobel, E.F. Ferrari y F.C.S. da Silva; Mater. Sci. Forum 302-303 (1999) 169
- [29] R. Iglesias, H. Rubio y S. Suárez; Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2503
- [30] E.F. Ferrari, F.C.S. Silva y M. Knobel; Phys. Rev. B 56 (1997) 6086
- [31] L. M. Socolovsky, F. H. Sánchez; a ser publicado en Materials Characterization (2003)
- [32] J. M. Vargas, C. Ramos, R. D. Zysler y H. Romero; Phys. B: Phys. Cond. Matter 320, 1-4 (2002) 178-180
- [33] R. W. Chantrell, M. El-Hilo, K O'Grady; IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3570
- [34] M.B.Fernández van Raap, L. M. Socolovsky, F. H. Sánchez, I. Torriani; J. Phys.: Cond. Matter 14 (2002) 857 -864

- [35] J. A. Mydosh, *Spin glasses* (Taylor & Francis, Londres, 1993)
- [36] L. M. Socolovsky, F. H. Sánchez y P. H. Shingu; Phys. B: Phys. Cond. Matter, 320/1-4 pp. 149-152 (2002)
- [37] J. W. Essam, *Percolation Theory*; en Rep. Prog. Phys. 43 pag. 53 (1980)
- [38] D. H. Martin, *Magnetism in Solids* (Iliffe Books, Londres, 1967) pág. 19
- [39] L. M. Socolovsky, tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata (2001)
- [40] J.C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, y X. X. Zhang; Phys. Rev. B 65 (2002) 064422-1
- [41] I. S. Jacobs y C. P. Bean, capítulo 6 del vol. III de *Magnetism*, compilado por Rado y Suhl (Academic Press, New York, 1963)
- [42] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto y F. Vinai; Phys. Rev. B 64 (2001) 144420
- [43] M. El-Hilo, K. O'Grady y R. W. Chantrell; J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) 21
- [44] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas; Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2742
- [45] A. N. Gerritsen y J. O. Linde; Physica 17 (1951) 584
- [46] B. Dieny, V.S. Speriosu, B. A. Gurney, S. S. P. Parkin, D.R. Wilhoit, K. P. Roche, S. Metin, D.T. Peterson, S. Nadimi; Phys. Rev. B 43, 1297 (1991). B. Dieny, V.S. Speriosu, B. A. Gurney, S. S. P. Parkin, D. R. Wilhoit, K.P. Roche, S. Metin, D.T. Peterson, S. Nadimi; J. Magn. Magn. Mater. 93 (1991) 101
- [47] T.L. Hylton, K.R. Coffey, M.A. Parker, J.K. Howard; Science 261 (1993) 1021
- [48] K. Yasuna, M. Terauchi, A. Otsuki, K. N. Ishihara y P. H. Shingu; J. Appl. Phys. 82 5 (1997) 2435
- [49] A. Barthélémy, A. Fert, R. Morel, L. Steren; Phys. World Nov. 1994 (1994) 34
- [50] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer; Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2331
- [51] F. L. A. Machado, B. Lopes da Silva, E. Montarroyos; J. Appl. Phys. 73 (1993) 6387

- [52] J. Wecker, R. Von Helmolt, L. Schultz; Appl. Phys. Lett. 62, 1985 (1993). J. Wecker, R. Von Helmolt, L. Schultz, K. Samwer; IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 3087. B. Dieny, A. Chamberod, J. B. Genin; J. Magn. Magn. Mater. 126 (1993) 437
- [53] P. Allia , C. Beatrice, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai; J. Appl. Phys. 76, 6817 (1994). P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai; J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 617
- [54] R.H. Yu , X.X. Zhang, M. Knobel, G. Sardin; Phil. Mag. Lett. 71, 193 (1995); J. Appl. Phys. 78 (1995) 392
- [55] R. Camley y J. Barnas; Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 664. S. Zhang, P.M. Levy, A. Fert; Phys. Rev. B 45 (1992) 8689
- [56] J.I. Gittleman Y. Goldstein, y S. Bozowski; Phys. Rev. B 5 (1972) 3609
- [57] J. F. Gregg, S. M. Thompson, S. J. Dawson, K. Ounadjela, C. R. Staddon, J. Hamman, C. Fermon, G. Saux, K. O'Grady; Phys. Rev. B 49 (1994) 1064
- [58] L. M. Socolovsky, F. H. Sánchez, K. Yasuna, A. Otsuki, K. Ishihara, y P. H. Shingu; Hyperfine Interactions (C) 3 (1998) 210-214
- [59] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts e Y. Arie; Adv. Phys. 24 (1975) 407
- [60] P. Sheng, B. Abeles, e Y. Arie; Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 44
- [61] J.C. Denardin, A. B. Pakhomov, M. Knobel, H. Liu, X. X. Zhang; J. Phys.: Condens. Matter, 12 (2000) 3397

Structural, Magnetic And Mössbauer Characterization of Size-Controlled Iron-Iron Oxide Nanoparticles Obtained By Chemical Methods

José M. Vargas, Leandro M. Socolovsky, Gerardo F. Goya, Marcelo Knobel, Daniela Zanchet

Abstract

Size-controlled Fe nanoparticles have been obtained by thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in organic solution, in the presence of ligand molecules. Samples with different sizes, in the 6 – 12 nm range have been characterized by High Resolution Transmission Electron Microscopy, X-ray Diffraction, Mössbauer Spectroscopy and magnetization measurements. All samples present narrow size distributions and superparamagnetic behavior. The exposition to air leads to the formation of a polycrystalline phase, mainly Fe_3O_4 .

Index Terms - Nanotechnology, Magnetic Materials.

I. INTRODUCTION

Nanoparticles (NP) of magnetic metals and oxides have attracted great interest in recent years because of their unique physical and chemical properties. Technologically relevant effects such as giant magnetoresistance and giant Hall effect may arise as a consequence of the small dimensions of the particles [1, 2]. A fine control and tuning of their size is required to carry out deep studies on these effects, opening new technological possibilities in several areas, from pharmacology or medical uses to medium recording. Here, we present structural, magnetic and Mössbauer studies of size-controlled Fe NPs (6 – 12 nm diameter range) produced by colloidal synthesis. The natural oxidation process that takes place in this system is also addressed in this contribution.

II. EXPERIMENTAL METHODS

Colloidal Fe NPs have been obtained by thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in solution, in the presence of a ligand (sarcosine) [3]. Briefly, a mixture of sarcosine, Decalin (solvent) and $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was placed in a reaction vessel, under continuous flow of Ar and vigorous stirring, and heated to reflux conditions (120 °C). As the reaction proceeds, the temperature increased to about 180 °C due to the change in the boiling point of the solution. After that, the liquid was stirred and refluxed for about 3 h. The colloidal solution formed by Fe NPs capped by sarcosine molecules was stored under Ar. The size control was achieved by changing the Fe : ligand molar ratio and samples of NPs in the 6–12 nm size range were obtained (10:1 – 6 nm; 20:1 – 12 nm). Size and structural features were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). TEM images were obtained by a JEM-3010 operating at 300 kV (1.7 Å resolution). More than 200 particles for each sample were measured from the TEM images to evaluate the NP size distribution. XRD was performed in a Philips PW 1820 diffractometer, equipped with a single-crystal monochromator. $\text{CuK}\alpha$ radiation in the usual $\theta - 2\theta$ configuration was used. Magnetic properties were measured using a commercial SQUID magnetometer. Mössbauer effect spectroscopy (ME) was done with a $^{57}\text{CoRh}$ source at room temperature (RT) and 4.2 K in a conventional spectrometer. XRD, magnetic and Mössbauer experiments were performed in dried samples exposed to air.

III. RESULTS

TEM images show that the synthesis produces well-formed spherical-like NPs with size distribution of 6.5 ± 1.1 nm (fig. I.1) (in fact, a slightly faceting may be found in some particles).

Smaller amounts of ligands lead to larger NP sizes, keeping approximately the same size dispersion. Despite the organic capping, as-synthesized Fe NPs are air-sensitive, and a natural oxide layer of few nanometers (1 – 2 nm) is formed after short exposition to air. The oxidation progresses slowly with time, which can be verified by the still existing core-shell structure after the sample has been exposed to air for a couple of days. This oxide layer is polycrystalline and has been identified by High Resolution TEM (HRTEM) (Fig. I.2).

Figure I.3 presents the XRD pattern of 6.5 nm NP sample, showing an amorphous background and two broad peaks with maxima at $\sim 34.5^\circ$ and 42.5° . These peaks correspond

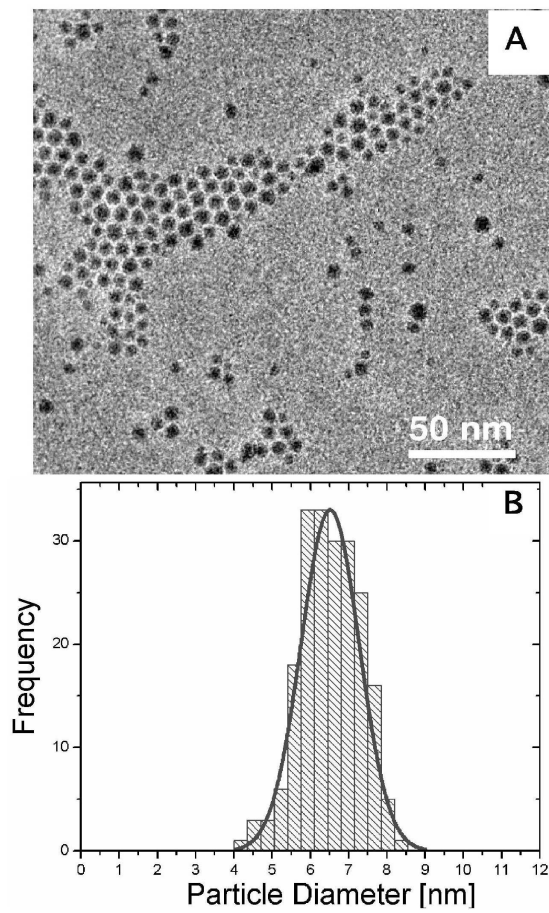


Figure I.1.: (A) Low-magnification TEM image of 6.5 nm Fe NPs. (B) Corresponding size distribution fitted with a gaussian distribution.

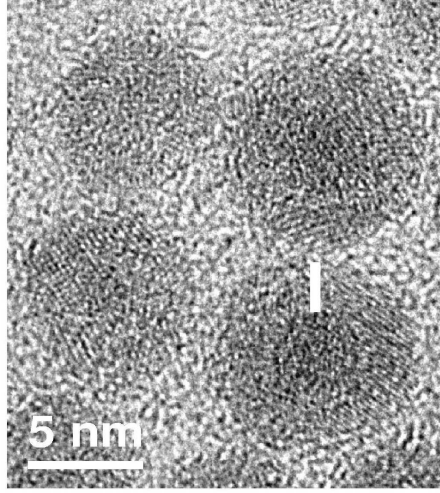


Figure I.2.: HRTEM image of Fe – Fe oxide NPs. The arrow indicates the core – shell structure. Note the polycrystalline nature of the oxide shell.

to either γ -Fe₂O₃ or Fe₃O₄ reflections (marked with arrows in the figure).

At the position of the reflection (110) of the α -Fe no well-defined feature is distinguishable, indicating either a disordered Fe core or a complete oxidation process. After subtracting the K $_{\alpha 2}$ contribution, a rough estimation of the mean crystallite size D was obtained by the Scherrer formula: $D = 0.94\lambda/\beta \cos \theta$, where λ is the wavelength of the X-ray, β the width of the peak (measured in radians in the scale 2θ) and θ is the position of the maximum of the peak. Both peaks correspond to an object with characteristic size of about 3 nm, which is consistent with the polycrystalline nature of the NPs seen in the HRTEM images. Zero-Field-Cooling (ZFC) and Field-Cooling (FC) magnetization curves for the same sample are shown in Figure I.4. They are typical of a superparamagnetic (SPM) system with very narrow size distribution. For lower temperatures, a peak is observed due to the blocking of the NPs at $T = 48 \pm 5$ K. For NPs of larger sizes, the blocking temperature increases as expected.

ME data at RT and 4.2 K are similar for the all analyzed samples. At RT, the typical spectrum shows a doublet as expected for a relaxing SPM system. At $T = 4.2$ K, the spectrum displays an asymmetric sextet (Fig. I.5). The asymmetry in the lines 1 and 2 with respect to the lines 5 and 6 suggests the presence of a site distribution. A fitting with a hyperfine field distribution was done with the Vandenberghe routine [4]. The resulting distribution (not shown) yields an average magnetic hyperfine field $B_{hf} = 44.6$ T and isomer shift $\delta = 0.27$ mm/s. These results indicate that the majority phase is magnetite (Fe₃O₄), where the two hyperfine fields usually found in bulk samples have merged as a consequence

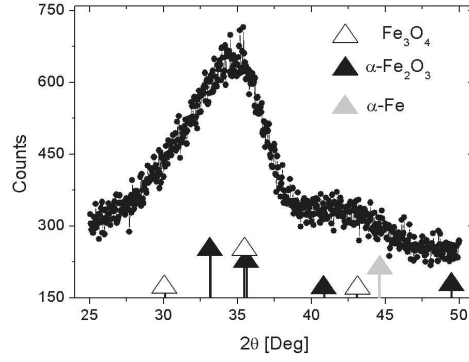


Figure I.3.: XRD pattern of 6.5 nm. NPs. Arrows indicates the position of the main reflections of Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}$ with respective relative intensities. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peaks coincide with Fe_3O_4 ones.

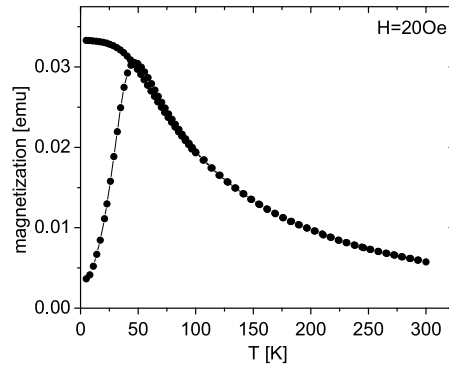


Figure I.4.: . ZFC-FC measurements of 6.5 nm NPs.

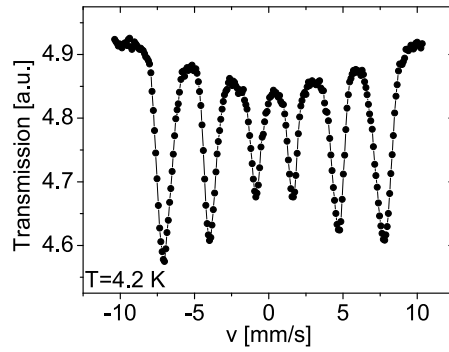


Figure I.5.: Mössbauer spectrum of 6.5 nm NPs at $T = 4.2$ K.

of the nanometric dimensions of the particles. No evidence was observed of Fe_2O_3 ($B_{hf}(4\text{K}) \sim 53 \text{ T}$) or $\alpha\text{-Fe}$ ($B_{hf}(4\text{K}) \sim 33 \text{ T}$) from our data.

IV. DISCUSSION

Thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ produces nanometer particles with narrow size distribution. Control of the NP size in the range of 6–12 nm can be achieved by varying the Fe : ligand molar ratio making this synthesis a powerful method to study magnetic properties as a function of NP size. Although Fe NPs are protected by sarcosine molecules, they still oxidize when exposed to air forming a polycrystalline oxide layer. Once a few monolayers are formed, the oxidation process slows down due to a better surface passivation. The kind of oxide that is formed is an important issue to be pursued. While Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ have ferrimagnetic order, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is canted antiferromagnetic [5]. Besides, the ferrimagnetic phases have different values of saturation magnetization. As a consequence, the coupling between the oxide layer and a residual Fe core will deeply affect the system properties. The determination of the oxide phase, however is a difficult task due to the variety of existing Fe oxides and the small size of the particles. In this aspect, ME is a suitable technique since it probes the local environment of Fe atoms. ME analysis showed that Fe_3O_4 is the majority phase composing the particles. This is an interesting result since we could in principle expect a mixture of oxide phases, as it is usually found in nature. In addition, similar colloidal methods have reported the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ when a source of oxygen is added to the reaction [6,7]. Unfortunately, a possible explanation for the formation of this metastable oxide phase was not given. Bentzon et al. studied the oxidation of Fe NPs obtained by the same procedure as here at high temperature and found a mixture of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8,9]. At RT however, we found that the oxidation leads to Fe_3O_4 , meaning that the Fe ions cannot be fully oxidized in this condition. One possible mechanism is that the ligand forms a barrier for oxygen diffusion, which is reinforced when the first oxide monolayers are formed. At higher temperatures, the ligand passivation is less efficient and the oxygen diffusion easier, leading to the Fe_2O_3 phase. These results indicate that controlling the synthesis conditions (amount of oxygen during the reaction, kind of ligand, temperature, etc) and the sequential manipulation we should be able to control the oxide phase and the degree of oxidation in this system and further studies are under way. The advantage of this method is that we can obtain size-controlled NPs with narrow size distribution. This should allow us to a better understanding of the mechanisms involved and the role of the ligands in the oxidation

process. Effects originated in the interaction among NPs can also be addressed independently by dispersing them in a matrix in variable concentration. Magnetic studies are under way to tackle these issues.

V. CONCLUSIONS

Colloidal synthesis is a powerful method to obtain size-controlled NPs with narrow size distribution. Fe NPs in the 6–12 nm size range have been obtained by thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in the presence of different amount of ligands. Fe NPs are SPM and the blocking temperature depends on NP size. The exposition to air leads to a polycrystalline oxide, identified by ME as Fe_3O_4 . We hope that by changing the synthesis conditions and manipulation we will be able to tune the oxide phase and the degree of oxidation on NPs surface aiming to address their influence on NP properties.

ACKNOWLEDGMENT

We thanks Mr. R. Cohen for the help with ME measurements, and Mr. O. Agüero for XRD measurement. LME–LNLS is acknowledged by the use of the TEM (JEM–3010).

Bibliography

- [1] J. C. Denardin, A. B. Pakhomov, A. L. Brandl, L. M. Socolovsky, M. Knobel, K. M. Krishnan and X. X. Zhang, “ Study of magnetic state of granular magnetic alloy with magnetization extraordinary hall effect and giant magnetoresistence", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, pp 763, 2003.
- [2] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, “Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies", *Annu. Rev. Mater. Sci.* vol. 30, pp. 545, 2000.
- [3] J. V. Wouterghem, S. Mørup, S. W. Charles, S. Wells, “An Investigation of the Chemical Reactions Leading to the Formation of Ultrafine Amorphous $\text{Fe}_{100-x}\text{C}_x$ Alloy Particles", *J. Colloid Interface Sci.* vol. 121, pp. 545, 1988.
- [4] R. E. Vandenberghe, E. Degraeve, and P. M. A. Debakker, “On the methodology of the analysis of Mössbauer-spectra", *Hyp. Int.* vol. 83, pp. 29, 1994.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon Press: Oxford, 1984, 1254 – 1255.
- [6] J. Rockenberger, E.C. Sher, A.P. Alivisatos, “A New Nonhydrolytic Single – Precursor Approach to Surfactant – Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 121, pp 11595, 1999.
- [7] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, H.B. Na, “Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size – Selection Process", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 123, pp 12798, 2001.
- [8] M. D. Bentzon, J. V. Wouterghem, S. Mørup, A. Thölén, C. J. W. Koch, “Ordered Aggregates of Ultrafine Iron Oxide Particles: ‘Super Crystals’" *Phil. Mag.B*, vol. 60, pp169, 1989.

- [9] L. Theil Kuhn, A. Bojesen, L. Timermann, M. Meedom Nielsen and S. Mørup, "Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 14, pp. 13551, 2002.

Dipolar Interaction and Size Effects in Powder Samples of Colloidal Iron - Iron Oxide Nanoparticles

José M. Vargas, Leandro M. Socolovsky, Marcelo Knobel, Daniela Zanchet

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13084–971 Campinas (SP), Brazil.

Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas – IFGW – Universidade Estadual de Campinas, CP 6165, 13083–970 Campinas (SP) Brazil.

Abstract

Dipole–dipole interactions in nanostructured materials deeply affect their magnetic properties, and detailed studies are still required to fully understand them. In this work, the dependence of magnetic properties with particle size has been evaluated in powder samples of Fe-Fe oxide nanoparticles produced by colloidal methods. Zero field–cooled and field–cooled magnetization curves and magnetization versus applied field data have been analyzed by taking into account dipolar interactions through a correction to the superparamagnetic model. Morphological and magnetic data were in very good agreement, which has allowed us to quantify relevant physical parameters, such as the anisotropy constant, magnetic moment, and interacting volume for our system.

Introduction

Studies of magnetic nanoparticles have attracted much interest in the last few years owing to their fundamental interest and technological applications [1,2]. In particular, the correlation of parameters such as size, shape and crystalline structure of the particles with the resulting magnetic properties has been thoroughly investigated, but many open questions remain to be answered. Besides the effect of grain size distribution, which strongly affects the magnetic response of the system [3], important factors need to be controlled, such as the surface of the particles (both roughness and composition gradient), the shape, and the phases formed within the nanograins. All these factors considerably affect the anisotropy of each individual grain, and thus, of the whole system [4,5]. Another crucial point is the role played by magnetic interactions among the magnetic entities. This subject has been extensively studied from both experimental and theoretical approaches [6,7] but until now there is not a clear picture of how the dipole–dipole interactions could affect the macroscopic magnetic response of the system.

Many different, often conflicting models have been applied to explain the experimental data on interacting magnetic nanoparticle systems. One of the approaches considers

the interparticle interactions through a change of the energy barriers of isolated particles [6,8]. This approach corresponds to replacing a genuine many-body effect with a single-particle description; it is therefore no more than a simplified representation of a much more complex, and qualitatively different situation. On the other hand, a second approach takes into account collective phenomena [7], but the predictions of such a model seem to contradict many experimental results. Consequently, there has been a considerable discussion about the existence of significant collective effects in magnetic nanoparticle systems, and there are several speculations regarding a spin-glass-like phase at low temperatures on dipole-dipole interacting systems [9,10]. With the inclusion of dipolar interactions the problem becomes complex and has to be solved in the frame of some approximation. One of the most used methods to investigate the role of interactions has been Monte Carlo simulations [5,11,12]. More recently, Allia et al. [13] have proposed an analytical model that takes explicitly into account the correlation arising from the dipolar interactions on nearly superparamagnetic systems and Pike et. al. [14] investigated the role of magnetic interactions on low temperature saturation remanence of fine magnetic particles.

The intrinsic complexity of nanostructured materials makes a reliable correlation between experimental data and proposed theories difficult. In this aspect, the use of "model" samples, with well characterized morphological and structural data, is an important step towards the improvement of theories that describe the real phenomena that take place in these systems. In this work, we have produced size-controlled Fe-Fe oxide samples by colloidal methods, given a further step in the study of the interactions in nanosystems. The advantage of colloidal samples compared to more traditional granular systems, such as the ones obtained by melt-spinning and co-deposition, is the straightforward morphological characterization and narrow size distributions ($< 20\%$). In addition, it is possible to vary independently the particle size, changing synthesis conditions, and their spatial distribution, by simple solvent evaporation or embedding them in a matrix [15]. The dependence of magnetic properties with particle size has been evaluated in powder samples (after solvent evaporation) by measuring Zero Field Cooled (ZFC) and Field-Cooled (FC) magnetization curves and magnetization loops ($M(H)$; H is the applied magnetic field). In particular, the influence of dipolar interactions in these powder samples has been analyzed in the frame of the so-called superferromagnetic model, proposed by Hansen & Mørup [16]. The very good agreement between morphological characterization and two independent magnetic measurements have allowed us to quantify some relevant physical parameters and the interacting volume in this system [17,18].

Experimental

A set of size-controlled colloidal Fe nanoparticles have been prepared by thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in organic solution, in the presence of ligand molecules (sarcosine) [19]. Particle size has been tuned from 6 to 12 nm by controlling the Fe:sarcosine molar ratio (10:1 to 20:1 range), and have been evaluated by Transmission Electron Microscopy (TEM, JEM-3010 operating at 300 kV, 1.7 Å point resolution). The resulting black solutions have been kept in a dry-box, being stable for several months. The oxidation process progressed slowly, however, even in the dry-box (< 1 ppm), and the final product was actually formed by Fe-Fe oxide particles [20]. The powder samples used in the magnetic measurements have been obtained by adding excess methanol to the original colloidal solution and centrifuging. To decrease particle oxidation, the precipitation process and manipulation have been carried out in inert atmosphere.

Magnetic properties have been analyzed in powder samples by measuring ZFC – FC curves and $M(H)$ using a Quantum Design MPMS XL-7 SQUID magnetometer. ZFC data have been obtained by cooling the sample (down to 4 K) in zero applied field from a temperature where all particles are superparamagnetic (300 K for all samples); the magnetization has been measured stepwise at increasing temperature and with small applied field ($H = 20$ Oe). On the other hand, FC curves have been obtained by cooling the sample with the same applied field (20 Oe) and measuring the magnetization stepwise at increasing temperatures. $M(H)$ has been measured at 4 K and 300 K, with applied field up to 50 kOe.

Result and discution

TEM images of three samples, obtained by using Fe:sarcosine molar ratios of 10:1 (FeI), 17:1 (FeII) and 20:1 (FeIII) are presented in Figure I.1. Particles are nearly spherical for all samples and a clear evolution of mean particle size could be found. The corresponding histograms have been fitted with Gaussian distribution, corresponding to particle sizes of 6.7 ± 0.9 nm, 8.2 ± 0.8 nm, 11.4 ± 0.9 nm, respectively. Additional measurements by Small Angle X Ray Scattering in similar samples have been performed, indicating slightly larger size distributions [21]. These results confirm the mean size variation with synthesis conditions and the narrow size distributions for all samples (< 0.15 %). From the structural point of view, High Resolution TEM and XRD have shown that these particles are amorphous as-synthesized and that an amorphous/polycrystalline oxide is formed with time [20].

To describe the magnetic behavior of an assembly of non-identical nanoparticles, the distribution of energy barriers (E_B) has to be taken into account. Considering a non-interacting system of nanoparticles, the irreversibility temperature, T_{irr} , is defined as the

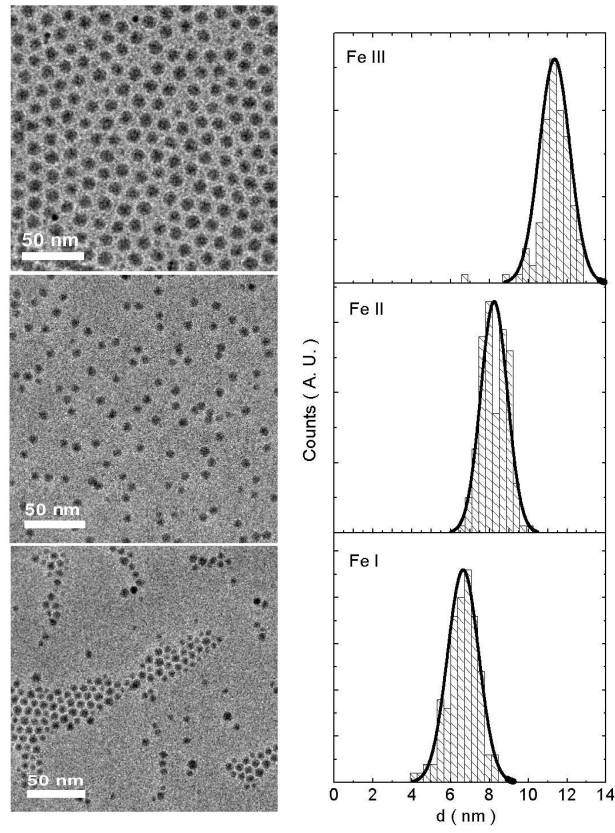


Figure I.1.: TEM image of nanoparticles for FeI, FeII and FeIII. Several similar images have been used to build up the corresponding histograms (more than 200 particles were counted for each sample).

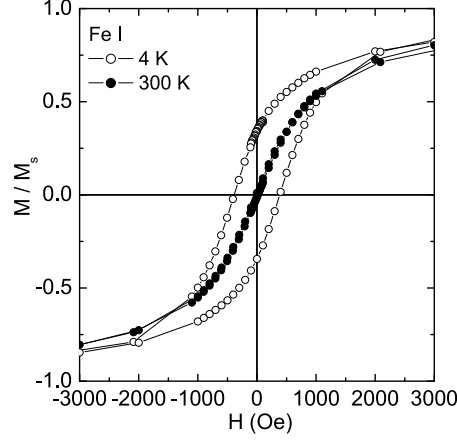


Figure I.2.: $M(H)$ data obtained for FeI at 4 K and 300K. At 4 K, the loop shows the typical hysteresis for systems in a blocked state. At 300 K, the loop shows a superparamagnetic behavior.

highest blocking temperature, T_B , and it is the point where the ZFC and FC curves join each other. T_B is defined as the temperature at which the typical relaxation time (τ) of a given particle becomes equal to the typical measuring time τ_m (τ is described by the Néel–Brown expression, $\tau = \tau_o \exp(E_B/k_B T)$, where $\tau_o = 10^{-9} - 10^{-12}$ s, $E_B = KV$ and $k_B T$ is the thermal energy; V is the particle volume, K is the anisotropy constant for uniaxial anisotropy, k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature). As a result, T_{irr} corresponds to the larger particles, with the highest E_B . For an assembly of particles, $\bar{T}_B$, $\bar{E}_B$ and $\bar{V}$ correspond to the mean values. For $T > T_{irr}$ the magnetic measurement as function of the magnetic field ($M(H)$) does not present hysteresis (unblocked regime), whereas for $T < T_{irr}$ a hysteretic behavior occurs [22, 23]. This can be seen in Figure I.2, where $M(H)$ measured at 4 K and 300 K for FeI are presented. Similar behavior has been found for the other two samples.

Figure I.3 shows the standard ZFC – FC curves for FeI, FeII and FeIII, respectively. It can be seen that T_{irr} increases as a function of mean particle size (Table I.i); this is in qualitative agreement with the theory of superparamagnetism for noninteracting nanoparticles, described above [22, 24, 25], i.e., larger the size of the particle, larger the corresponding T_B .

The ZFC curves of noninteracting systems and nonuniform particle size can be approximated by [26, 27]:

$$M_{ZFC}(T) = \int_0^{\phi_c} N \mu(\phi) \mathcal{L} \left(\frac{\mu(\phi) H}{k_B T} \right) f(\phi) \phi^2 d\phi, \quad (\text{A-1})$$

where ϕ is the *reduced* particle diameter $\phi = d/\bar{d}$ ($\bar{d}$ is the mean particle diameter), N is the

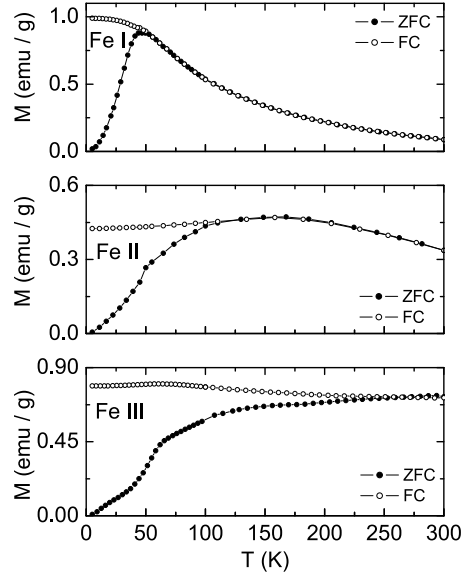


Figure I.3.: ZFC - FC magnetization curves for FeI, FeII and FeIII. All measurements have been performed with $H = 20$ Oe.

number of particles per unit volume, $\mu(\phi)$ is the magnetic moment corresponding to a particle of reduced size ϕ , and $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$ is the Langevin function. The integration is performed over all sizes between 0 and $\phi_c = (25k_B T / K\bar{V})^{1/3}$, which corresponds to the range of particles sizes in the unblocked condition at a certain T . A Gaussian distribution ($f(\phi)$) have been used, based on the TEM data:

$$f(\phi) = A e^{-\frac{(\phi-1)^2}{2\sigma^2}}, \quad (\text{A-2})$$

where A is the normalization constant, and σ is the normalized Gaussian standard deviation. The magnetic moment, $\mu(\phi)$, can be described as:

$$\mu(\phi) = n\mu_B = M_s V = \bar{n}\mu_B \phi^3, \quad (\text{A-3})$$

where n is the effective number of Bohr magnetons for a given particle size and T and μ_B is the Bohr magneton ($9.274 \cdot 10^{-21}$ emu). M_s is the saturation magnetization, considered constant. $\bar{n}$ is the mean number of Bohr magnetons per particle, and it is obtained by defining $\bar{\mu} = M_s \bar{V}$ as the mean magnetic moment.

In our system, however, particles are capped by sarcosine molecules that keep them far apart of about 1–2 nm and, as result, dipolar interactions will be important [28]. These interactions have been taking into account within the frame of the so-called superferromagnetism model, introduced by Hansen and Mørup [16], and successfully used by others

Parameters		
Sample	$d(\text{nm})$	T_{irr} (K)
FeI	6.7	49
FeII	8.2	103
FeIII	11.4	228

Table I.i.: Mean particle diameter ($\bar{d}$) obtained by TEM and corresponding T_{irr} .

authors [17, 18, 29, 30]. We consider here a phenomenological approach to this problem, proposing a simple correction to the standard superparamagnetic model.

When dipolar interactions are present in a system, different situations appear. Among neighboring nanoparticles these interactions are strong and can be represented by a mean field [7]. This approximation implies that the effective E_B is different from the one considered by the standard superparamagnetic model. In order to distinguish both situations, we will designate the E_B of the non-interacting case as E_B^{off} , and E_B^{on} for the interacting case. In this model, E_B^{on} would be smaller than E_B^{off} (due to the asymmetry in the energy wells produced by the mean field) [7], and could be described as:

$$E_B^{on} = E_B^{off} - E^{int}, \quad (\text{A-4})$$

where E^{int} is the correction due dipolar interactions. This correction can also be interpreted as a decrease of the actual particle size, considering K constant ($KV^{on} = KV - E^{int}$). In this case $\mu(\phi)$ is rewritten as

$$\mu^{on}(\phi) = M_s V^{on} = \bar{n} \mu_B \phi^{3^{on}} = \bar{n} \mu_B \left(\phi^3 - \frac{E^{int}}{KV} \right), \quad (\text{A-5})$$

Therefore, considering dipolar interactions, the magnetization can be rewritten in the same functional form as Equation A-1, taking into account the corrected $\mu^{on}(\phi)$ through Equation A-5:

$$M_{ZFC}(T) = \int_0^{\phi_c^{on}} N \mu_B \bar{n} \left(\phi^3 - \frac{E^{int}}{KV} \right) \mathcal{L} \left(\frac{\mu_B \bar{n} \left(\phi^3 - \frac{E^{int}}{KV} \right) H}{k_B T} \right) f(\phi) \phi^2 d\phi, \quad (\text{A-6})$$

The integration limit, ϕ_c^{on} , is obtained in a similar way as in Equation A-1:

$$\phi_c^{on} = \left(\frac{25 k_B T}{KV} + \frac{E^{int}}{KV} \right)^{1/3}, \quad (\text{A-7})$$

The first term in Equation A-7 is the canonical expression for a system without interactions while the second one is the correction due to the effect of dipolar interactions.

The theoretical expression for $M(H)$ is the same as (Equation A-6) but extending the integration limit to infinity. With these two expressions, the experimental ZFC curves and $M(H)$ can be fitted to extract physical parameters. To reduce the number of fitting parameters, the two curves for each sample have been fitted simultaneously, considering N , $K\bar{V}$, σ , $\bar{n}_{ZFC}$, $\bar{n}_{M(H)}$, and E^{int} as parameters. The different values for $\bar{n}_{ZFC}$ and $\bar{n}_{M(H)}$ is maybe expected due to difference in temperature and applied fields during the measurements (ZFC: variable T and low applied field; $M(H)$: 300 K and variable high applied field). Two behaviors may be expected: (1) $\bar{n}_{ZFC} > \bar{n}_{M(H)}$ – due to lower average measuring temperature for ZFC and, (2) $\bar{n}_{ZFC} < \bar{n}_{M(H)}$ – due to core-shell effects, where the surface states align at the high applied fields in $M(H)$ experiments, leading to larger effective particle size. It is difficult to predict which factor will be dominant and a different behavior may be found for each sample. Nevertheless, we can expect that both $\bar{n}_{ZFC}$ and $\bar{n}_{M(H)}$ increase with particle size.

The results are shown in Table I.ii, and the corresponding fits are presented in Figure I.4. As can be seen, the qualities of the fits are very reasonable within this approximation, the σ values are closed to σ_{TEM} and $\bar{n}_{ZFC}$ and $\bar{n}_{M(H)}$ increase with particle size. The resulting K values are similar for all samples, and close to the value obtained in others works ($K \sim 10^5$ erg/cm³) [25], corroborating the good description obtained within this model. E^{int} has been found to be sensitive to particle sizes, increasing from FeI to FeIII [31].

Parameters					
$KV(K)$	$\sigma(\Delta d/d)$	$\bar{n}_{ZFC}$	$\bar{n}_{M(H)}$	K (10^4erg/cm^3) ¹	$E^{int}(K)$
90	0.20	2589	4660	7.9	2
180	0.25	4059	4870	8.6	12
449	0.20	9293	10883	8.0	54

Table I.ii.: Parameters obtained by fitting M_{ZFC} and $M(H)$ (see text). The N values correspond to $(0.7 - 2)10^{19}$ particles/ cm³ for all cases (considering $\delta_{Fe_3O_4}=5.18$ g/cm³), which are in agreement with the powder state of nanoparticles.

It is important to note that in the case of nanoparticles dispersed at different concentrations [6,9,21], ZFC – FC measurements reported in the literature have shown that T_{irr}

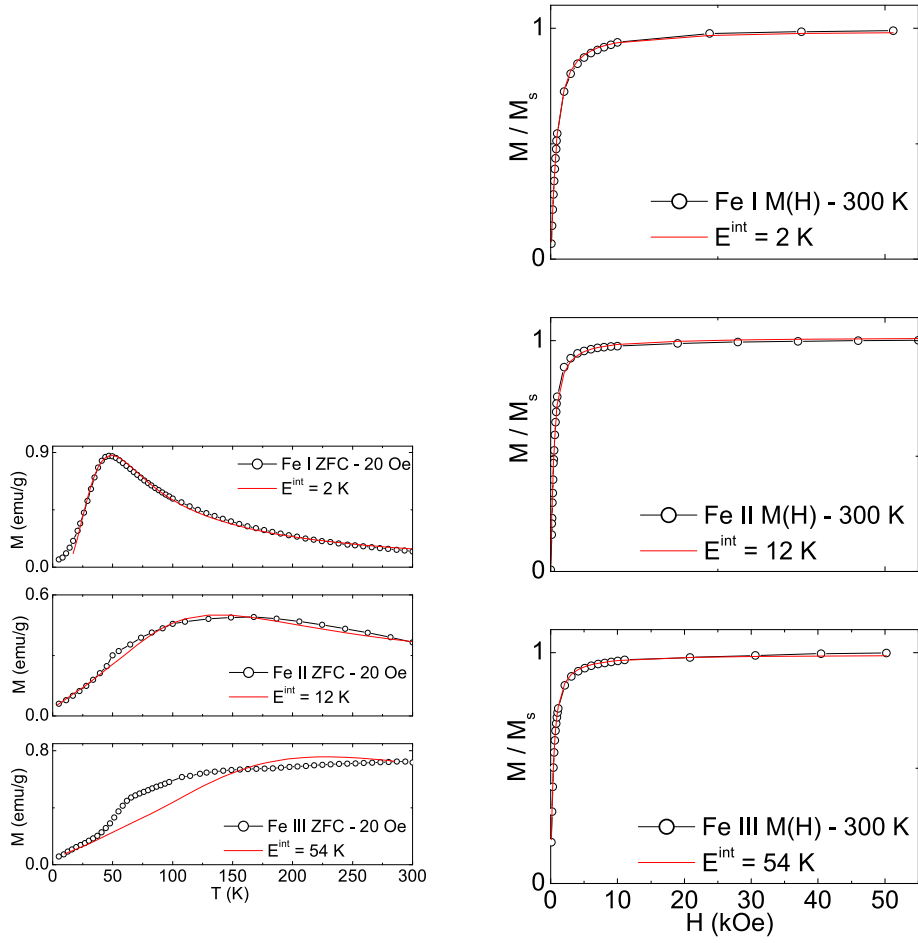


Figure I.4.: Comparison between ZFC and $M(H)$ (at 300 K) data and the fitted curves. The open symbols correspond to experimental data for FeI, FeII and FeIII. Both fits have been adjusted simultaneously.

shifts to higher values when interparticle interactions increase. As a result, in the presence of interactions the measured E_B should be larger than E_B^{off} . The apparent discrepancy between measured observations and the analysis above has been solved within the so-called superferromagnetism model, by postulating that E_B^{on} proposed in the analysis is related to individual particles, whereas the actually measured value corresponds to several particles, forming a larger apparent “particle” or a “superferromagnetic” cluster (interacting volume) [16].

Using the K values derived from the previous analysis (Table I.ii) and the experimental values of T_{irr} (see Table I.i), we can estimate the “superferromagnetic” cluster volume, V_{app} , by:

$$KV_{app} = 25k_B T_{irr}, \quad (\text{A-8})$$

The corresponding V_{app} for FeI, FeII and FeIII are approximate 2141 nm³, 4134 nm³ and 9837 nm³, respectively. This increase in the interaction volume is coherent with the increment of the particle size and the mean magnetic moment. Roughly, the number of particles in these “superferromagnetic” clusters is about 13 for all samples, closed to the first – neighbor shell, and it is in agreement with the previous value found for the Co-SiO₂ system [27].

In summary, in this work dipole-dipole magnetic interactions have been analyzed in powder samples of Fe–Fe oxide nanoparticles, by proposing a simply phenomenological correction to the superparamagnetic model. The results show a very good agreement between morphological and magnetic data and relevant physical parameters such as K , $\bar{n}$ and V_{app} have been evaluated as a function of particle size. Nonetheless, the analysis has not taken into account additional effects such as a random distribution of easy axes, a possible core-shell structure (Fe–Fe oxide) and their respective core-shell interactions, and possible structural transitions (i.e. Verwey transition). These additional effects may be important when considering the differences between the experimental data and the fits, in particular in the ZFC curves. Further studies are desired to fully test the proposed model. Currently, colloidal samples with different degrees of dilution are under investigation to obtain further insights about magnetic interactions in these systems [21].

Acknowledgments

The authors would like to thank the LNLS for the use of TEM (LME) and SAXS beam line (D11A). Brazilian funding agencies FAPESP, CAPES and CNPq are acknowledged for their financial support.

Bibliography

- [1] M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *Nature* **402**, 393 (1999).
- [2] J. Chatterjee, Y. Haik, C. J. Chen, *J. Magn. Magn. Matter* **246**, 382 (2002).
- [3] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, 6086 (1987).
- [4] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature* **423**, 850 (2003).
- [5] C.S.M. Bastos, M. Bahiana, W.C. Nunes, M.A. Novak, D. Altbir, P. Vargas, M. Knobel, *Phys. Rev. B* **66**, 214407 (2002).
- [6] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *J. Magn. Magn. Matter.* **202**, 251 (1999).
- [7] M.F. Hansen, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Matter.* **184**, 262 (1998).
- [8] J.L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, *J. Phys. C - Solid State Phys.* **21**, 2015 (1988)
- [9] G.A. Held, G. Grinstein, H. Doyle, S. Sun, C.B. Murray, *Phys. Rev. B* **64**, 012408 (2001).
- [10] W. Luo, S.R. Nagel, T.F. Rosenbaum, R.E. Rosensweig, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2721 (1991).
- [11] V. Russier, C. Petit, M.P. Pileni, *J. Appl. Phys.* **93**, 10001 (2003)
- [12] S.I. Denisov, T. V. Lyutyy, K.N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **67**, 014411 (2003).
- [13] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M.A. Novak, W. C. Nunes, *Phys. Rev. B* **64**, 144420 (2001).
- [14] C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub, *J. Appl. Phys.* **88**, 967 (2000).
- [15] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [16] M.F. Hansen, C.B. Koch, S. Mørup, *Phys. Rev. B* **62**, 1124 (2000).

- [17] J. Hauschild, H.J. Elmers, U. Gradmann, Phys. Rev. B **57**, R677 (1998).
- [18] S. Sankar, A.E. Berkowitz, D. Dender, J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.R. Kline, D.J. Smith, J. Magn. Magn. Mater **221**, 1 (2000).
- [19] J.V. Wouterghem, S. Mørup, S.W. Charles, S. Wells, J. Colloid Interface Sci. **121**, 558 (1988).
- [20] J.M. Vargas, L.M. Socolovsky, G.F. Goya, M. Knobel, D. Zanchet, IEEE Transactions on magnetics **39**, 2681 (2003).
- [21] J.M. Vargas, L.M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet, unpublished.
- [22] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc in Adv. Chem. Phys. **XCVIII**, Edited by I. Prigogine, A. Rice (1997) 283.
- [23] E. De Biasi, C.A. Ramos, R.D. Zysler, H. Romero, Phys. Rev. B **65**, 144416 (2002).
- [24] P. Poddar, T. Telem-Shafir, T. Fried, G. Markovich, Phys. Rev. B **66**, 060403 (2002).
- [25] M. Hanson, C. Johansson, M.S. Pedersen, S. Mørup, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 9269 (1995).
- [26] M.F. Hansen, S. Mørup, J. Magn. Magn. Matter **203**, 214 (1999).
- [27] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang, Phys. Rev. B **65**, 64422 (2002).
- [28] Solid State Physics, N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Published by Saunders College, Philadelphia (1976) 673.
- [29] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F.A. Khan, P. Nordblad, P. Svedlindh, Phys. Rev. Lett. **75**, 4138 (1995).
- [30] J. Garcia Otero, M. Porto, J. Rivas, J. Appl. Phys. **87**, 7376 (2000).
- [31] It is important to mention, that if we force $E^{int} = 0$ during the fitting process, a reasonable fit can be obtained but at expense of spurious results, as already pointed out by others authors [27]. It is important to note that the fit quality can also be slightly better by fitting only ZFC curves when $E^{int} \neq 0$ but the result values are less accurate due to a larger degree of freedom. This is an issue that has still to be carefully addressed since the correlation among the parameters in this kind of analysis that is usually not considered and a detail study in this direction is under investigation.