



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Produção e caracterização estrutural, magnética e eletroquímica de nanoestruturas de BiFeO_3 e estudo das interações entre nanopartículas de CoFe_2O_4

Diana Milena Aljure García

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de doutora em Física.

Orientador: Dr. Wallace de Castro Nunes

Niteroi- RJ

2023

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

G216p Garcia, Diana Milena
Produção e caracterização estrutural, magnética e eletroquímica de nanoestruturas de BiFeO₃ e estudo das interações entre nanopartículas de CoFe₂O₄ / Diana Milena Garcia. - 2023.
202 f.

Orientador: Wallace de Castro Nunes.
Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Niterói, 2023.

1. Tese. 2. Produção intelectual. I. Nunes, Wallace de Castro, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física. III. Título.

CDD - XXX



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RUA GAL MILTON TAVARES DE SOUZA, SN

24210-346 - NITERÓI - RIO DE JANEIRO

TEL: (21)2629-5878 - FAX: 2629-5887

E-MAIL: cpg@if.uff.br

Ata dos trabalhos finais da Comissão Examinadora da tese apresentada por **Diana Milena Aljure García**. No vigésimo dia do mês de março de dois mil e vinte e três, às nove horas, reuniram-se no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense os membros da Comissão Examinadora constituída pelos professores doutores Wallace de Castro Nunes (IF/UFF), Angelo Márcio de Souza Gomes (IF/UFRJ), Dalber Ruben Sanchez Candela (IF/UFF), João Paulo Sinnecker (CBPF) e Yutao Xing (IF/UFF); sob a presidência do primeiro, para prova pública de apresentação da tese intitulada **"Produção e caracterização estrutural, magnética e eletroquímica de nanoestruturas de BiFeO₃ e estudo das interações entre nanopartículas de CoFe₂O₄"**, tendo em vista as exigências do Regulamento Específico do curso de Física relacionadas com a conclusão do Doutorado em Física pela Universidade Federal Fluminense. A tese foi elaborada sob a orientação do professor Wallace de Castro Nunes. Após a exposição do trabalho, a aluna respondeu às questões formuladas pelos integrantes da Comissão Examinadora, que apresentou parecer no sentido de aprová-la. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora e pela doutoranda.

Niterói, vinte de março de dois mil e vinte e três.

Dr. Wallace de Castro Nunes

Dr. Angelo Márcio de Souza Gomes

Dr. Dalber Ruben Sanchez Candela

Dr. João Paulo Sinnecker

Dr. Yutao Xing

Diana Milena Aljure García

Wallace de Castro Nunes
Angelo Márcio de Souza Gomes
Dalber Ruben Sanchez Candela
João Paulo Sinnecker
Yutao Xing
Diana Milena Aljure García

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me dar a oportunidade de seguir este caminho interessante, da ciência. Ao meu grande amor Fran por sua paciência, seus conselhos, seu apoio incondicional e por sempre me motivar a continuar apesar das dificuldades com a ternura e o amor que o caracterizam. À minha família: minha mãe Rosa, minha irmã Guisell, meu tio Fernando e minha sogra Olga, por confiar em mim e por estar sempre ali observando meu progresso. Ao meu orientador Wallace, pelas indicações e sugestões dadas para fazer o trabalho de pesquisa. A Jilder, meu amigo, por compartilhar seus conhecimentos, paciência e experiência para o desenvolvimento deste trabalho. À minha amiga Francisca, por sua amizade incondicional e seus bons conselhos. A Julieth, Fernando, Rodrigo e Wilmar, que contribuíram para a realização experimental deste trabalho. Ao professor Ângelo por permitir o uso de seus equipamentos para as medidas magnéticas. Ao professor Xing por suas sugestões e por sempre confiar em minhas habilidades. A Liu por compartilhar seus conhecimentos de microscopia eletrônica e por ajudar nas medições de TEM das amostras. Ao professor Landinez em Colômbia, pela confiança nas minhas capacidades. A Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Departamento de Química da Universidade Federal Fluminense, por permitir o uso de seus equipamentos para a realização de diferentes medições. À Universidade Federal Fluminense (UFF) por me aceitar como estudante de doutorado, à instituição CAPES pela bolsa que me permitiu continuar meus estudos. Em geral, a todas as pessoas que de uma forma direta e indireta participaram e contribuíram para a realização deste trabalho, obrigado e mil agradecimentos.

Resumo

Produção e caracterização estrutural, magnética e eletroquímica de nanoestruturas de BiFeO_3 e estudo das interações entre nanopartículas de CoFe_2O_4

A ferrita de bismuto (BiFeO_3) tem atraído a atenção da comunidade científica por várias décadas devido a suas propriedades como material multiferróico à temperatura ambiente, o que levou à investigações detalhadas de aplicações baseadas na elaboração de diferentes estruturas em *bulk*, e em sistemas nanoparticulados. Estes últimos apresentam interessantes mudanças nas propriedades magnéticas, causadas pela diminuição do tamanho e das formas que possuem as nanopartículas. A morfologia das nanopartículas depende da técnica experimental utilizada e de alguns dos parâmetros de temperatura, controle de pressão e do tipo de atmosfera usada no experimento. Neste trabalho produzimos sistemas nanoestruturados variando a pressão interna da câmara de depósito entre os valores de 10^{-6} Torr e 4,0 Torr usando a técnica de deposição por laser pulsado (PLD). Uma vez obtidas as amostras, alguns pedaços dessas são submetidos a um tratamento térmico de 500 °C para assim poder analisar as propriedades estruturais, magnéticas e eletroquímicas das nanoestruturas como depositadas quanto às causadas pelo tratamento térmico.

A partir das análises de imagens obtidas por microscopia eletrônica das amostras, observamos que foram formadas diferentes nanoestruturas, desde nanoestruturas muito compactas para baixas pressões (vácuo, 0,01 Torr, e 0,1 Torr), nanopartículas aglomeradas para pressões de 0,25 Torr, 0,5 Torr, e 1,0 Torr e materiais muito porosos com grande área da superfície (nanoesponjas) para pressões de 2,0 Torr e 4,0 Torr, os quais tem um grande

potencial de aplicação em dispositivos de armazenagem de informação. Além disso, foram feitas a caracterização estrutural das amostras por difração de raios-X com ângulo de incidência rasante, onde as nanoestruturas como depositadas (sem tratamento térmico) mostraram a formação de fases espúrias não identificáveis junto com a formação da ferrita de bismuto. Com o tratamento térmico observamos uma diminuição das fases espúrias e maior cristalinidade na formação da fase da ferrita de bismuto, porém, em alguns casos em baixas pressões se encontrou a presença de outra fase que pode ser uma fase secundária da BFO, que não foi possível identificar com esta técnica.

Também foi realizada a análise magnética das amostras com um magnetômetro SQUID, onde foi observado que propriedades magnéticas das NPs são fortemente influenciadas pela pressão do gás na câmara de deposição. A maioria apresenta um comportamento típico de nanopartículas antiferromagnéticas com temperatura de bloqueio próxima à temperatura ambiente. As propriedades magnéticas observadas podem ser descritas considerando um configuração magnética nas NPs. Em relação as propriedades eletroquímicas, as nanoestruturas tanto depositadas quanto tratadas, mostraram comportamento de pseudocapacitores, onde as nanoesponjas e algumas nanoestruturas mais compactas apresentaram um valor maior de capacitância específica.

Outra parte deste trabalho é dedicada ao estudo dos efeitos da interação dipolar nas propriedades magnéticas de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ depositadas sob uma pressão de 1,0 Torr. As propriedades magnéticas das nanopartículas interagentes foram descritas usando um modelo fenomenológico desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa com base na teoria de campo médio e modelo de anisotropia aleatória. O modelo foi usado para ajustar as curvas experimentais de magnetização nos modos *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC) através da elaboração de um programa em Python. Os ajustes foram realizados considerando resultados experimentais estruturais e parâmetros relacionados à intensidade da interação entre as nanopartículas, onde os resultados do ajuste estão

em bom acordo com os dados experimentais e fornecem uma descrição quantitativa dos efeitos.

Palavras-chave: 1. Ferrita de Bismuto 2. Ferrita de Cobalto 3. Magnetismo 4. Superparamagnetismo 5. Exchange Bias 6. Propriedades eletroquímicas 7. Interações magnéticas.

Abstract

Production and structural, magnetic and electrochemical characterization of nanostructures of BiFeO_3 and study of interactions between CoFe_2O_4 nanoparticles

Bismuth ferrite (BiFeO_3) has attracted attention for several decades due to its properties as a multiferroic material at room temperature, which led to detailed investigations based on the elaboration of different structures in bulk, and in nanoparticulate systems. The latter show an interesting increase in magnetic properties, caused by the decrease in size and shapes that nanoparticles have when different techniques are employed that depend on temperature, pressure control and the type of atmosphere used in the experiment. Therefore, the motivation to study nanostructured systems varying the pressure from 10^{-6} Torr to pressures of 4,0 Torr using the pulsed laser deposition (PLD) technique. Once the samples have been obtained, part of these samples are subjected to a heat treatment of 500 °C in order to be able to compare the structural changes as well as the magnetic and electrochemical properties of the nanostructures as deposited and treated.

From the micrographs of the samples, thin films were found for low pressures (vacuum, 0,01 Torr, and 0,1 Torr), agglomerated nanoparticles for 0,25 Torr, 0,5 Torr, and 1,0 Torr, and very porous materials with large surface area (nanosponges) for 2,0 Torr and 4,0 Torr, which have great application potential in information storage devices. Afterwards, the

structural characterization of the samples was made by X-ray diffraction with a shallow angle of incidence, where the nanostructures as deposited (without thermal treatment) showed the formation of unidentifiable spurious phases together with the formation of bismuth ferrite. The treated nanostructures showed a decrease in spurious phases and greater crystallinity in the formation of the bismuth ferrite phase, however, in some cases at low pressures, the presence of another phase was found, which may be a secondary phase of BFO, which it was not possible to identify using this technique.

Magnetic analysis of the samples was also performed with a SQUID magnetometer, where it was found that the magnetic properties of nanoparticles are strongly influenced by pressure. Most exhibit a superparamagnetic behavior for all structures, with blocking temperatures close to room temperature.

The effects of magnetic interaction between nanoparticles showed core-shell behavior and Exchange Bias effect. In other samples at low temperatures the presence of a weak ferromagnetism is evident, mainly originated by a combination of magnetic frustration due to the presence of nanoparticles agglomerated in different nanostructures and to oxygen vacancies.

The presence of phase transitions at different temperatures is also observed, with greater evidence in nanostructures as deposited, which are no longer present in the treated nanostructures. Regarding the electrochemical properties, the nanostructures both deposited and treated, show behavior of pseudocapacitors, being the nanosponges and some thin films the ones that presented the best specific capacitance.

Another part of this work is dedicated to the study of the effects of the dipole interaction on the magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles made at a pressure of 1,0 Torr. The magnetic properties of the interacting nanoparticles were described using a phenomenological model developed based on mean field theory and random anisotropy model. The model was used to fit the experimental magnetization curves in Zero Field Cooling

(ZF) and Field Cooling (FC) modes by writing a Python program. Fits were performed considering structural experimental results and parameters related to the intensity of interaction between nanoparticles, where the fit results are in good agreement with the experimental data and provide a quantitative description of the effects of interaction between nanoparticles.

Keywords: 1. Bismuth ferrite 2. Cobalt ferrite 3. Magnetism 4. Supermagnetism 5. Exchange Bias 6. Electrochemical properties 7. Magnetic Interactions

Sumário

Sumário	ix
Lista de figuras	xiii
Lista de tabelas	xviii
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xx
1 Introdução	1
2 Aspectos teóricos	6
2.1 Propriedades magnéticas dos materiais	6
2.1.1 Materiais multiferróicos	9
2.2 Propriedades magnéticas das nanopartículas	11
2.3 Anisotropia magnética	12
2.3.1 Anisotropia magnetocristalina	13
2.3.2 Anisotropia de forma	13
2.3.3 Anisotropia de superfície	15
2.3.4 Anisotropia magnetoelástica	15
2.4 Superparamagnetismo	16
2.4.1 Equação de Langevin	16
2.4.2 Modelo de Stoner e Wohlfarth (SW)	19
2.4.3 Energia de anisotropia	21

2.4.4	Modelo de Bean e Livingston	24
2.5	Comportamento magnético dependente da temperatura	28
2.6	Interações magnéticas	30
2.7	Ferritas	32
2.7.1	Ferrita de Bismuto (BFO)	34
2.7.2	Nanoestruturas de BFO	37
2.7.3	Core Shell em BFO	38
2.7.4	Exchange Bias (EB)	39
2.7.5	Ferrita de Cobalto (CFO)	41
2.7.6	Nanoestruturas de CFO	42
2.8	Voltametria cíclica (VC)	43
2.9	Cela eletroquímica	44
2.10	Voltamogramas	45
2.11	Armazenamento de Carga	45
2.12	Cálculo da capacitância específica	48
2.13	Eletroquímica de BiFeO_3	51
3	Técnicas experimentais	54
3.1	Deposição por laser pulsado (PLD)	55
3.1.1	Sistema PLD	55
3.1.2	Equipamento PLD	59
3.2	Microscopia eletrônica	61
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	65
3.3	Raios-X com Ângulo de Incidência Rasante	69
3.4	Medidas magnéticas	71
3.4.1	Sensor SQUID	73

3.4.2	Medidas ZFC e FC	75
3.4.3	Magnetização em função do campo aplicado $M(H)$	76
3.5	Voltametria cíclica (VC)	76
3.5.1	Preparação da solução eletrolítica	77
3.5.2	Celas eletroquímicas	77
3.5.3	Potenciostato	78
3.5.4	Calibração das medidas	78
4	Resultados e Discussão	80
4.1	Método de preparação das nanoestruturas de BFO	80
4.2	Análises da morfologia das nanoestruturas de BFO	83
4.3	Análise DRX das nanoestruturas de BFO	89
4.4	Análise das propriedades magnéticas para as nanoestruturas de BFO	92
4.4.1	Magnetização dependente da temperatura: ZFC e FC	92
4.4.2	Análise $M(H)$ para as nanoestruturas de BFO	94
4.4.3	Exchange Bias para as nanoestruturas de BFO	107
4.4.4	Nanoestruturas formadas com pressão de 4,0 Torr	113
4.5	Análise eletroquímico das nanoestruturas de BFO	121
4.5.1	Análises da capacitância específica (CE)	127
5	Estudo das interações para a nanoestrutura de CoFe_2O_4	132
5.1	Interação em sistemas superparamagnéticos	132
5.1.1	Aproximação do campo médio	135
5.1.2	Modelo de anisotropia aleatoria (RAM)	136
5.2	Análise das propriedades magnéticas para a nanoestrutura de CoFe_2O_4	139
5.2.1	Análise das curvas ZFC-FC para a nanoesponja CFO	140
5.2.2	Análise das curvas $M \times H$	141
5.3	Programa Python para o análise das interações na nanoestrutura CoFe_2O_4	144

5.4	Resultados do ajuste para a nanoestrutura de ferrita de cobalto (CFO)	146
6	Conclusões e perspectivas	150
Anexos		153
.1	Gráficos	154
.1.1	Nanoestrutura BFO 0.1 Torr tratada a 500°C	154
.1.2	Difractogramas indexados para amostras com fase de BFO	155
.1.3	Amostras CoFe_2O_4 (CFO). Curvas ZFC-FC	156
.2	Tabelas	157
.2.1	Comportamento eletroquímico para BFO	157
.3	Código Python para o ajuste do CFO	158
Referências		160

Lista de Figuras

2.1	Ordem dos materiais magnéticos	7
2.2	Curva de histerese para materiais ferromagnéticos.	8
2.3	Representação dos materiais multiferróicos.	10
2.4	Dependência do campo coercitivo (H_c) e da organização em domínios magnéticos	12
2.5	Representação anisotropia cúbica e uniaxial.	14
2.6	Representação anisotropia de forma.	15
2.7	Barrera de energia partículas superparamagnéticas	20
2.8	Curvas de histerese modelo Stoner e Wohlfarth	21
2.9	Contribuições das nanopartículas bloqueadas e superparamagnéticas para o campo coercivo.	27
2.10	Estruturas para as ferritas tipo espinélio e perovskita simples.	33
2.11	Estrutura tipo perovskita simples $BiFeO_3$	34
2.12	Estruturas tipo perovskita $BiFeO_3$	35
2.13	Deslocamento da curva M-H devido ao fenômeno de Exchange Bias	40
2.14	Medida do fenômeno de <i>exchange bias</i>	41
2.15	Estrutura tipo espinélio inversa $CoFe_2O_4$	42
2.16	Cela eletroquímica composta de três eletrodos.	44
2.17	Tipos de voltamogramas.	45
2.18	Gráfico do voltamograma cíclico	46
2.19	Curva do voltamograma cíclico.	49

2.20	Áreas correspondentes a carga, descarga e área do voltamograma.	50
3.1	Esquema do dispositivo PLD.	56
3.2	Produção de nanopartículas por ablação laser.	57
3.3	Equipamento PLD usado na UFF.	60
3.4	Esquema do microscópio eletrônico de varredura (MEV).	62
3.5	Figura da interação dos elétrons com a matéria.	63
3.6	Esquema dos microscópio eletrônico de varredura (MEV) do laboratório	
	LaMAR IF-UFF.	65
3.7	Esquema do microscópio eletrônico de transmissão (MET).	66
3.8	Iluminação modo MET-STEM	67
3.9	Diferentes modos de medida na produção de imagens	68
3.10	Esquema dos microscópio eletrônico de Transmissão (MET) do laboratório	
	LaMAR IF-UFF.	68
3.11	Montagem técnica GIXRD	69
3.12	Difratômetro comercial e seus componentes	70
3.13	Equipamento usado para as medidas RX-EMPYREAN	71
3.14	Esquema do gradiômetro no SQUID.	72
3.15	Partes da sonda do equipamento SQUID	73
3.16	Esquema do funcionamento do SQUID.	74
3.17	Equipamento SQUID Laboratório de nanomateriais da UFRJ.	76
3.18	Equipamento voltametria UFF	79
4.1	Procedimento da síntese das nanoestruturas de BFO.	81
4.2	Nanoestruturas de BFO como depositada.	83
4.3	Nanoestruturas de BFO com tratamento térmico de 500°C	84
4.4	Seção transversal amostras BFO como depositadas.	86
4.5	Seção transversal amostras BFO com tratamento térmico de 500°C	87

4.6 Gráfico da relação do crescimento das nanoestruturas de BFO com a variação da pressão	88
4.7 Difratogramas das nanoestruturas obtidas pela técnica PLD.	91
4.8 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FC para nanoestruturas compostas de BiFeO_3	93
4.9 Gráficos de Magnetização em função do campo H para nanoestruturas compostas de BiFeO_3 como depositadas	96
4.10 Gráficos de Magnetização em função do campo H para nanoestruturas compostas de BiFeO_3 como depositadas	97
4.11 Gráficas do comportamento de $M(H)$ para diferentes pressões nas amostras como depositadas.	98
4.12 Gráficos de Magnetização em função do campo H para nanoestruturas compostas de BiFeO_3 com tratamento de temperatura a 500°C	100
4.13 Gráficos de Magnetização em função do campo H para nanoestruturas compostas de BiFeO_3 com tratamento de temperatura a 500°C	101
4.14 Gráficas do comportamento de $M(H)$ para diferentes pressões nas amostras como depositadas.	103
4.15 Diâmetros estimados das nanoestruturas BFO com diferentes pressões para amostras tratadas.	105
4.16 Fenômeno de Exchange Bias (EB) para nanoestruturas compostas por BiFeO_3	109
4.17 Fenômeno de Exchange Bias (EB) para nanoestruturas compostas por BiFeO_3	110
4.18 Fenômeno de Exchange Bias (EB) para nanoestruturas compostas por BiFeO_3	111
4.19 Dependência do campo de Exchange Bias com variação de pressão para diferentes nanoestruturas feitas com BiFeO_3	112
4.20 Micrografias da nanoesponja feita com pressão de deposição de 4,0 Torr sem tratamento térmico.	114

4.21 Micrografias da nanoesponja feita com pressão de deposição de 4,0 Torr sem tratamento térmico.	114
4.22 Micrografias para a nanoestrutura depositada com 4,0 Torr de pressão com tratamento térmico de 500°C.	115
4.23 Gráficos de Magnetização em função da temperatura ZFC-FC com diferentes campos para as nanoestruturas depositadas a 4,0 Torr de pressão . . .	120
4.24 Gráfico da voltametria para nanoestruturas BFO como depositadas	123
4.25 Dependência da área capacitiva em função da velocidade de varredura e armazenagem de carga para nanoestruturas feitas com BiFeO ₃ como depositadas.	124
4.26 Gráfico da voltametria amostras BFO com tratamento térmico de 500°C .	125
4.27 Dependência da área capacitiva em função da velocidade de varredura e armazenagem de carga para nanoestruturas feitas com BiFeO ₃ tratadas a T = 500°C.	127
4.28 Valores da capacitância específica para nanoestruturas como depositadas e tratadas feitas com BFO.	128
4.29 Gráfico da capacitância em função da pressão para nanoestruturas feitas com BFO como depositada e com tratamento térmico de 500°C.	129
4.30 Gráfico da capacitância em função da velocidade de varredura para as nanoestruturas feitas de BFO.	130
5.1 Medidas ZFC e FC para ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄) feita pela técnica PLD a uma pressão de 1,0 Torr e com tempo de deposição de 5 min. . . .	140
5.2 Medidas M(H) e comportamento do campo coercivo em função da temperatura para amostra de CoFe ₂ O ₄ depositada a pressão de 1,0 Torr por 5 min pela técnica PLD.	143

5.3 Fluxograma do processo do ajuste com o programa Python para amostra	
CoFe ₂ O ₄	145
5.4 Ajuste usando o modelo SPM para a ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄) feita	
pela técnica PLD a uma pressão de 1.0 Torr e com tempo de deposição de	
5 min.	147
5.5 Ajuste usando o modelo do campo médio para a ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄)	
feita pela técnica PLD a uma pressão de 1,0 Torr e com tempo de deposição	
de 5 min.	148
5.6 Ajuste usando o modelo da anisotropia aleatória para a ferrita de cobalto	
(CoFe ₂ O ₄) feita pela técnica PLD a uma pressão de 1.0 Torr e com tempo	
de deposição de 5 min.	149
1 Nanoestrutura composta de nanoagulhas.	154
2 Difratogramas das nanoestruturas obtidas pela técnica PLD com fase mai-	
oritária BFO.	155
3 Gráficos de magnetização em função da temperatura ZFC-FC para nano-	
estruturas compostas de CoFe ₂ O ₄ com variação de pressão feitas com a	
técnica PLD.	156
4 Código no linguagem de programação Python para as equações de magne-	
tização em função da temperatura MZFC e MFC para o modelo SPM. . .	158
5 Código no linguagem de programação Python para as equações com campo	
médio.	159

Lista de Tabelas

4.1	Valores da espessura das nanoestruturas de BFO depositadas sobre Si(100) por PLD com atmosfera de oxigênio (como depositada) e depois submetidas ao tratamento térmico de 500°C.	88
4.2	Parâmetros obtidos a partir das medidas magnéticas curvas M(H) para as amostras como depositadas de BFO onde: H_C é o campo coercivo, M_r é a magnetização de remanescência, M_r/M_s é a razão entre magnetização de remanescência e saturação medidos em 2 K e 300 K.	99
4.3	Parâmetros obtidos a partir das medidas magnéticas curvas M(H) para as amostras de BFO tratadas com temperatura de 500°C onde: H_C é o campo coercivo, M_r é a magnetização de remanescência, M_r/M_s é a razão entre magnetização de remanescência e saturação medidos em 2 K e 300 K.	102
4.4	Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas H_c em função da temperatura para as amostras de BFO como depositadas. Onde: T_B é a temperatura de bloqueio média, K_{eff} é a anisotropia magnética efetiva, σ é a largura e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio. K_{eff} e $\langle D \rangle$ foram calculados usando a equação 2.21.	106

4.5	Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas H_c em função da temperatura para as amostras de BFO tratadas com temperatura de 500°C. Onde: T_B é a temperatura de bloqueio média, K_{eff} é a anisotropia magnética efetiva, σ é a largura e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio. K_{eff} e $\langle D \rangle$ foram calculados usando a equação 2.21.	107
4.6	Valores do campo de <i>Exchange Bias</i> medidos para uma temperatura de 2 K com campo aplicado de 7 T para as nanoestruturas compostas por BFO.	112
5.1	Valores do campo coercivo H_C , magnetização de saturação M_s , magnetização de remanência M_r e razão entre a magnetização de remanência e a magnetização de saturação M_r/M_s dado pela curvas da histeres M(H) para amostra de ferrita de cobalto (CFO) depositada a 1,0 Torr de pressão com 5 min de deposição.	142
5.2	Valores obtidos do ajuste, usando o modelo de anisotropia aleatória para a ferrita de cobalto (CFO) depositada a 1.0 Torr de pressão e com tempo de deposição de 5min.	149
1	Valoreis da capacitância especifica (CE) para diferentes estruturas da ferrita de bismuto (BFO).	157

Lista de Símbolos e Abreviaturas

BFO: Ferrita de Bismuto

BSE: Elétrons Retroespalhados

EDS: Espectroscopia Dispersiva de Energia

EDX: Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

EELS: Espectroscopia de perda de energia de elétrons

EB: Exchange Bias

ES: Elétrons

F : Faradios

GIXRD: Difração de raios x de incidência rasante

H_B : Campo de Exchange Bias

H_c : Campo coercivo

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

M_S : Magnetização de saturação

M_r : Magnetização de remanência

NPs: Nanopartículas

PLD : Deposição por Laser Pulsado

RX: Raios X

SDA :Elétrons de área selecionada

SQUID: Superconducting Quantum Interference Device

STEM : Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura.

T_B : Temperatura de bloqueio

T_C : Temperatura de Curie

T_N : Temperatura de Néel

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

Capítulo 1

Introdução

Com os avanços da ciência e da tecnologia surgiu a oportunidade de desenvolvimento de materiais que possam ser usados em dispositivos tecnológicos envolvendo propriedades tanto elétricas quanto magnéticas. Os materiais que apresentam características interessantes para este fim são os materiais multiferroicos que exibem a coexistência de duas ou mais ordens ferroicas: ferromagnetismo/ferrimagnetismo, ferroeletricidade e/ou a ferroelasticidade em sua fase única [1] e especificamente os magnetoelétricos que apresentam um acoplamento entre suas propriedades magnéticas e elétricas tornando possível a manipulação de sua polarização com campos magnéticos ou sua magnetização com campos elétricos [2]. Este tipo de acoplamento é dificilmente observado à temperatura ambiente, sendo assim um fator limitador para uso de certos sistemas multiferróicos em aplicações tecnológicas. Dentre os materiais com melhores respostas magnetoelétricas temos a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$) ou (BFO) [3,4], que é caracterizada por apresentar uma alta temperatura ferroelétrica de Curie ($T_c \approx 1103$ K) e temperatura antiferromagnética de Néel ($T_N \approx 643$ K), características fundamentais para possíveis aplicações tecnológicas, principalmente na parte magnética, baseadas no controle da magnetização através do campo elétrico, [5], [6], [7], [8] e em atividades fotocatalíticas [9]. No entanto, alguns autores relataram dificuldades para obter a fase pura de $BiFeO_3$ por diferentes sínteses que faz com que o material apresente aumento da condutividade devida à uma redução do Fe^{+3}

para Fe^{+2} o que ocasiona um consumo de oxigênio e incremento da corrente de fuga que ao mesmo tempo gera um baixo acoplamento magnetoelétrico necessário nas aplicações tecnológicas [10]. Deste jeito, a presença de outras fases secundárias no composto, algumas com propriedades magnéticas, podem gerar possíveis erros nas interpretações magnéticas como foi estudado por Ramirez e outros [11], o que levou os pesquisadores a buscar novos métodos de síntese do composto.

A perovskita em *bulk* é geralmente sintetizada por reação de estado sólido, porém precisa de altas temperaturas de sinterização que pode ocasionar a difusão dos óxidos precursores especialmente do Bi_2O_3 , além de ser um método que leva a ter fases secundárias [12,13]. Assim, os métodos mais usados são os métodos de síntese química, [14,15] que tem os melhores resultados na obtenção do composto BFO em fase pura, porém estes são métodos custosos e em *bulk* impede obter um comportamento elétrico ótimo para ser usado em alguma aplicação [16]. Nesta busca, pesquisadores como Zhao et al. [17] mostraram um controle elétrico de uma estrutura com comportamento antiferromagnético em um filme fino de BFO de única fase, que indicou um forte acoplamento entre os dois tipos de ordem antiferromagnético e ferroelétrico à temperatura ambiente. Em seus estudos, eles observaram que a estrutura do domínio antiferromagnético se acopla fortemente com a estrutura de domínio ferroelétrico antes e depois da polarização elétrica. Isto levou a pesquisas detalhadas deste material com sistemas nanoparticulados. Huang [18] observou que o ferromagnetismo aumenta com a diminuição do tamanho da partícula por causa do aumento da razão entre a superfície e o volume. Assim, nanopartículas com tamanhos menores de 62 nm que é a periodicidade da estrutura espiral observada em compostos de tamanho *bulk*, podem ser modeladas por uma superposição de um núcleo antiferromagnético (resultando num spin magnético descompensado do núcleo) e uma superfície com clusters ferromagnéticos devido a quebra de simetria, sendo que ambas as contribuições aumentam a medida que o tamanho da partícula diminui. Em 2003, Wang et al. [19] sintetizou um filme fino que apresentou uma melhora na polarização remanescente

($\approx 55 \mu\text{C} / \text{cm}^2$), gerando uma serie de síntese de nanoestruturas para o estudo das propriedades tanto elétricas quanto magnéticas, aumentando o interesse pelas pesquisas em filmes finos e, em geral em sistemas nanoestruturas do mesmo composto, pois sabe-se que as propriedades magnéticas também dependem da morfologia, devido às diferentes anisotropias magnéticas que será explicado na seção seguinte. Assim, foram elaboradas diferentes nanoestruturas, como nanopartículas, nanofios, nanobastões, nanofolhas, nanocubos, nano-ilhas, nano-placas [20], [21], [23], [24], [27], [29], [30], onde os nanofios, por exemplo, mostraram maior magnetização do que nanobastões e nanotubos além de efeitos magnetoelétricos gigantes na medida que o raio diminui [23], [27], [29], [30].

O surgimento de novas técnicas de crescimento de filmes finos permitiu a criação de amostras de filmes finos de alta qualidade e assim projetar novos nanodispositivos baseados em acoplamento magnetoelétrico. As técnicas de crescimento de filme fino mais usadas são: deposição a laser pulsado (PLD), Sputtering de magnétron RF, deposição de vapor químico (CVD) e deposição de soluções químicas sol-gel [28].

A deposição por laser pulsado é uma técnica usada geralmente para a produção de filmes finos fazendo uso de baixas pressões, no entanto nos últimos anos esta técnica tem sido usada para a produção de diferentes nanoestruturas obtidas com variação de fatores como a temperatura, o controle da pressão e da atmosfera usada no experimento [3], [22], [31], [33], como será explicado em detalhe no capítulo 3.

Recentes estudos feitos pelo grupo de nanomateriais magnéticos da Universidade Federal Fluminense (UFF), para nanopartículas de BiFeO_3 depositadas por PLD em alta pressão (2,0 Torr) observaram nanomateriais muito porosos que apresentam propriedades magnéticas interessantes, tais como comportamento vidro-spin e do núcleo-casca tendo como perspectiva encontrar *Exchange Bias* nestas nanopartículas [33]. Assim, motivados por esses resultados, foi decidido fazer um estudo com variação de pressão começado desde baixas pressões vácuo, 0,01 Torr, 0,1 Torr, até pressões maiores de 0,25 Torr, 0,5 Torr, 1,0

Torr, 2,0 Torr e 4,0 Torr onde foram obtidas 8 amostras uma por cada pressão que foram chamadas como depositadas (sem tratamento térmico algum) e 8 amostras feitas com as mesmas variações de pressão, mas com tratamento térmico a 500°C que foi a temperatura na qual encontrou-se a fase pura da ferrita de bismuto, isto com o objetivo de comparar as mudanças tanto estruturais quanto as propriedades magnéticas e eletroquímicas das nanoestruturas.

As amostras obtidas com a variação de pressão foram classificadas como nanoestruturas muito compactas (vácuo, 0,01 Torr e 0,1 Torr), nanopartículas aglomeradas (0,25 Torr, 0,5 Torr e 1,0 Torr) e nanoesponjas (2,0 Torr e 4,0 Torr) tanto para as depositadas, quanto para as tratadas termicamente e caracterizadas estruturalmente, onde a variação de pressão mostra a obtenção da fase da ferrita junto com outras fases espúrias, sendo a presença de ferrita de bismuto como maioritária para as amostras tratadas.

Com a análise magnética feita com o magnetômetro SQUID, foi encontrado um comportamento superparamagnético na maioria das estruturas, além de fenômenos de interação magnética tipo núcleo-casca e o efeito de *Exchange Bias*. Também foi observada a presença de algumas anomalias magnéticas em baixas temperaturas com maior evidência em nanoestruturas como depositadas. Quanto as propriedades eletroquímicas as nanoestruturas tanto como depositadas quanto tratadas termicamente mostram comportamento de pseudocapacitores sendo as nanoesponjas e alguns filmes finos as que apresentaram maiores valores de capacitância específica.

De outro lado, foi feito um estudo interação dipolar nas propriedades magnéticas de nanopartículas de uma nanoestrutura de $CoFe_2O_4$ depositada sob uma pressão de 1,0 Torr pela técnica PLD. As propriedades magnéticas das nanopartículas interagentes foram descritas usando um modelo fenomenológico desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa com base na teoria de campo médio e modelo de anisotropia aleatória. O modelo foi usado para ajustar as curvas experimentais de magnetização nos modos *zero field cooling* (ZFC) e *field*

cooling (FC) através da elaboração de um programa no linguagem Python. Os ajustes foram realizados considerando resultados experimentais estruturais e parâmetros relacionados a intensidade da interação entre as nanopartículas, onde os resultados do ajuste estão em bom acordo com os dados experimentais e fornecem uma descrição quantitativa dos efeitos da interação entre nanopartículas. Desta maneira, o trabalho é dividido assim:

- No capítulo 2 é apresentada a revisão dos conceitos teóricos correspondentes a nanomateriais magnéticos, ferritas, e voltametria cíclica.
- Depois no capítulo 3 é feita a descrição das técnicas experimentais usadas para a obtenção das amostras, caracterização morfológica e estrutural, medidas magnéticas e medidas eletroquímicas.
- O capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos a partir dos estudos morfológicos, estruturais, curvas de magnetização ZFC, FC, e $M(H)$, voltametria cíclica e as perspectivas do projeto.
- Por fim, no capítulo 5 se apresenta o estudo das interações para um sistema formado por nanopartículas de $CoFe_2O_4$ feitas por deposição a laser pulsado, atmosfera de oxigênio e 1,0 Torr de pressão, através do ajuste das curvas ZFC e Fc e usando como ferramenta um código de programação feito no linguagem de Python.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2.1 Propriedades magnéticas dos materiais

As propriedades magnéticas dos materiais surgem devido aos movimento dos elétrons de um átomo que possuem um momento magnético em virtude de seu movimento orbital, de seu spin e da forma como interagem entre eles. Além disso, o núcleo também contribui com um momento magnético que não afeta as propriedades magnéticas do bulk e sua intensidade é menor em comparação com aquele dado pelos elétrons [34]. De acordo com isto, podemos classificar os materiais em relação com seu comportamento magnético em cinco grandes grupos: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, ver Fig. 2.1.

Nos materiais diamagnéticos o efeito magnético é dado pelo movimento dos elétrons em torno do núcleo. Na presença de um campo magnético externo, os momentos de dipolo são orientados na direção oposta à do campo aplicado que origina um campo magnético no seu interior menor do que o campo magnético externo aplicado, como é observado na Fig. 2.1a. Geralmente têm uma magnetização fraca, suscetibilidade negativa e de valores muito baixos da ordem de 10^{-5} H/m [35].

Em relação aos com os materiais paramagnéticos, na ausência de um campo magnético

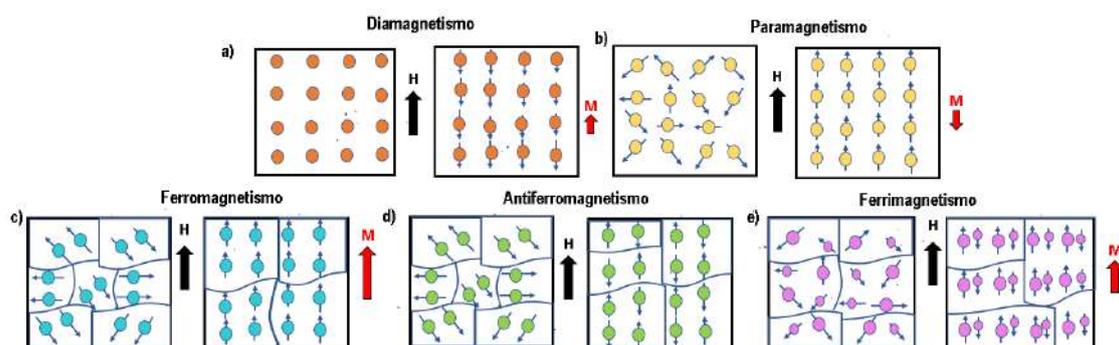


Figura 2.1: Comportamento dos materiais na presença de campos magnéticos H . M corresponde ao magnetização do material depois do aplicado o campo. a) Diamagnéticos, dipolos orientados na direção oposta ao campo magnético aplicado. Magnetização muito baixa. b) Paramagnéticos, dipolos alinhados paralelamente na direção do campo magnético aplicado. Campo magnético resultante de magnitude muito menor ao campo aplicado. c) Ferromagnéticos, compostos de domínios alinhados na direção do campo magnético aplicado. Campo magnético resultante de maior intensidade ao aplicado d) Antiferromagnéticos, momentos magnéticos alinhados antiparalelamente em pares em cada domínio. Magnetização resultante nula e e) Ferrimagnéticos, com domínios magnéticos, alinhados em diferentes direções o que produz um momento magnético total. Figura adaptada de [37]

aplicado, os dipolos magnéticos encontram-se aleatoriamente orientados, de forma que a magnetização resultante seja nula. Ao aplicar um campo magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente na direção desse campo, fazendo com que a magnetização resultante seja diferente de zero e apresente uma susceptibilidade positiva, da ordem de 10^{-5} a 10^{-2} H/m [35], Fig. 2.1b. Assim, tanto os materiais diamagnéticos quanto paramagnéticos exibem magnetização unicamente na presença de um campo externo.

Os materiais ferromagnéticos, ao contrário dos materiais diamagnéticos e paramagnéticos, na ausência de um campo externo, existe uma forte interação dos dipolos magnéticos vizinhos, que produz um alinhamento interno em certas regiões chamadas de domínios magnéticos, onde mesmo na ausência de campo externo aplicado os dipolos continuam alinhados, que é a principal característica dos ímãs permanentes [36]. Ao aplicar um

campo magnético externo sobre um material desmagnetizado, as paredes ou fronteiras dos domínios se movimentam causando o crescimento dos domínios magnéticos, Fig. 2.1c. Assim, aqueles domínios com momentos magnéticos paralelos ao campo aplicado crescem à custa dos domínios com orientações menos favoráveis [36].

Para caracterizar as propriedades magnéticas deste tipo de materiais, se realizam gráficos de magnetização \mathbf{M} em função da intensidade do campo magnético aplicado \mathbf{H} , representado pelo ciclo de histerese ver Fig. 2.2, onde podem ser medidos parâmetros importantes como a magnetização de saturação (M_s), que ocorre no ponto onde todos os momentos magnéticos do material estão alinhados com o campo externo existente; a magnetização remanente (M_r), que ocorre quando o campo externo diminui até chegar a um valor onde o campo \mathbf{H} é zero; e a coercividade \mathbf{H}_c , observada quando ao aplicar um campo magnético no sentido contrario a magnetização diminui até ficar nula.

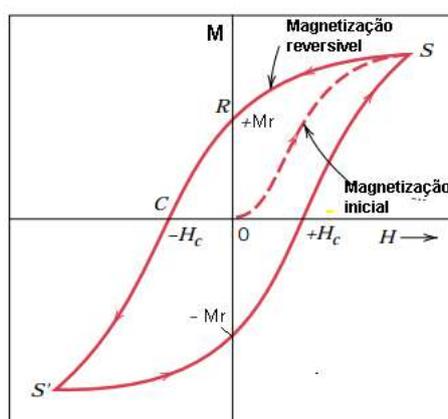


Figura 2.2: Densidade de fluxo magnético \mathbf{M} em função do campo aplicado \mathbf{H} . O ciclo da histerese é representado pela curva sólida. A curva tracejada indica a magnetização inicial ao aplicar o campo \mathbf{H} . Os pontos S e S' indicam a magnetização de saturação ao aplicar o campo externo e reverter o mesmo. A magnetização de remanência é indicada pelo pontos $+M_r$ e $-M_r$. O campo coercitivo é indicado como $-H_c$ e $+H_c$ Figura adaptada de [35]

No caso dos materiais antiferromagnéticos, com aplicação de um campo externo, os momentos magnéticos tendem a alinhar-se antiparalelamente em pares em cada domínio,

estendendo este comportamento por toda a estrutura cristalina o que causa uma magnetização resultante nula [34] como é observado na Fig. 2.1d.

Quanto ao seu comportamento magnético como função da temperatura, nos materiais ferromagnéticos os momentos das partículas sofrem o efeito da agitação térmica, levando-os a se tornar cada vez mais desorganizados, assim quando o material atinge um valor crítico de temperatura as interações são totalmente destruídas e o material passa a ser paramagnético. O ponto onde ocorre esta transição é a temperatura de Curie (T_c) [36], no caso de antiferromagnetismo é a temperatura de Néel (T_N) [34].

Por fim, o ferrimagnetismo, do mesmo jeito que os materiais ferromagnéticos estão formados por domínios magnéticos, onde os valores dos momentos alinhados antiparalelamente possuem valores diferentes resultando um momento magnético total em uma direção [38] como pode se observar na Fig. 2.1e. Este tipo de materiais são as ferritas, caracterizados pela baixa condutividade e comumente usados em aplicações elétricas e magnéticas, tais como transformadores de alta frequência, sistemas de refrigeração, sensores, unidades de armazenamento de informação, celas solares, hipertermia magnética entre outras aplicações [39].

2.1.1 Materiais multiferróicos

Os materiais ferróicos podem apresentar três propriedades amplamente conhecidas: o ferromagnetismo, com uma magnetização espontânea ou seja um momento magnético na ausência de um campo magnético externo, a ferroeletricidade, com uma polarização espontânea, e ferroelasticidade, com uma deformação espontânea, porém existem outro tipo de materiais que combinam pelo menos duas dessas propriedades. Estes materiais são classificados como materiais multiferróicos. No entanto, hoje em dia a definição de multiferróico foi ampliada para incluir as ordens antiferróicas [1].

Dentro do grupo dos multiferróicos podemos encontrar aqueles que apresentam um aco-

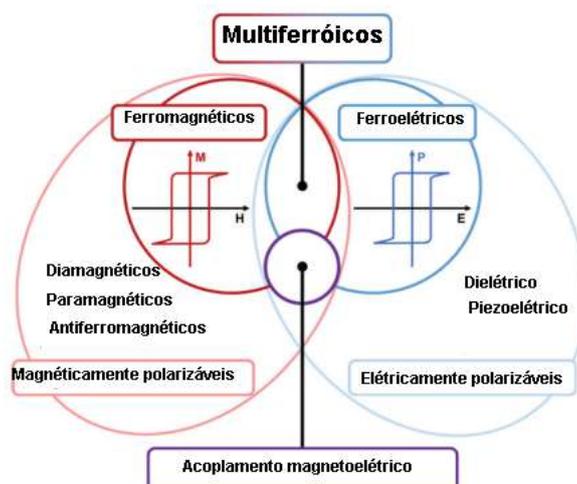


Figura 2.3: Representação dos materiais multiferróicos. Figura adaptada de [40]

plamento entre suas propriedades magnéticas e elétricas fazendo possível a manipulação de sua polarização com campos magnéticos ou sua magnetização com campos elétricos, estes são os magnetelétricos [2], Fig. 2.3. Entretanto, é importante notar que não todos os materiais ferroelétricos exibem um efeito magnetoelétrico e que nem todos os materiais que exibem um efeito magnetoelétrico são materiais multiferróicos, já que o efeito magnetoelétrico pode ocorrer independentemente da natureza dos parâmetros de ordem elétrica e magnética, e surgir por acoplamento direto ou indiretamente, através de deformações da rede [41].

Existem poucos materiais que apresentam esse tipo de acoplamento à temperatura ambiente, entre eles a ferrita de Bismuto ($BiFeO_3$) [3], onde o efeito magnetoelétrico direto no $BiFeO_3$ é observado através da aplicação de altos campos magnéticos e temperaturas criogênicas [4]. Como um dos materiais multiferróicos monofásicos mais importantes, o $BiFeO_3$ atraiu muita atenção porque possui alta temperatura Curie ferroelétrica de cerca de 1103 K e temperatura Néel antiferromagnética de cerca de 643 K [51].

2.2 Propriedades magnéticas das nanopartículas

As propriedades magnéticas dos materiais mudam fundamentalmente quando o tamanho das partículas é reduzido às escalas nanométricas [44]. À medida que o tamanho diminui, o número de domínios magnéticos também diminui a um ponto em que a geração de domínios magnéticos passa a não ser energeticamente favorável. O diâmetro no qual ocorre este fenômeno é o diâmetro crítico (D_c) [45] definido como:

$$D_c \approx \frac{18\sqrt{A_{ex}K}}{\mu_0 M_S^2} \quad (2.1)$$

onde A_{ex} corresponde à rigidez de troca definida por $zJ_{ex}S^2/a$, sendo z o número de vizinhos mais próximos, J_{ex} é a integral de troca e a é o espaçamento atômico. Observe que J_{ex} não é o mesmo que a constante de troca J embora também tenha unidades de energia [45], K é a anisotropia uniaxial, μ_0 é a constante de permeabilidade no vácuo e M_S a magnetização de saturação. Assim, uma vez alcançado o diâmetro crítico, o material tem um único domínio e os momentos magnéticos se encontram alinhados na mesma direção. O diâmetro crítico é característico do material e marca a fronteira entre partículas de monodomínio e partículas de multidomínio e o valor máximo da coercividade [46]. Veja a Fig. 2.4.

Quanto o processo de desmagnetização das nanopartículas também tem suas diferenças tanto para partículas com multidomínio, quanto para partículas com domínio único. Nas nanopartículas com multidomínio a desmagnetização ocorre pela movimentação das paredes de cada domínio, entanto que nas nanopartículas com monodomínio, o processo de desmagnetização ocorre dos momentos magnéticos das próprias nanopartículas Fig. 2.4. Como consequência, o campo externo aplicado para magnetizar ou desmagnetizar materiais com monodomínio deve ser maior, o que gera curvas com maior histerese [47,48]. No caso dos materiais ferromagnéticos, com a diminuição do tamanho das nanopartículas monodomínios, a coercividade será reduzida porque as flutuações térmicas começam a

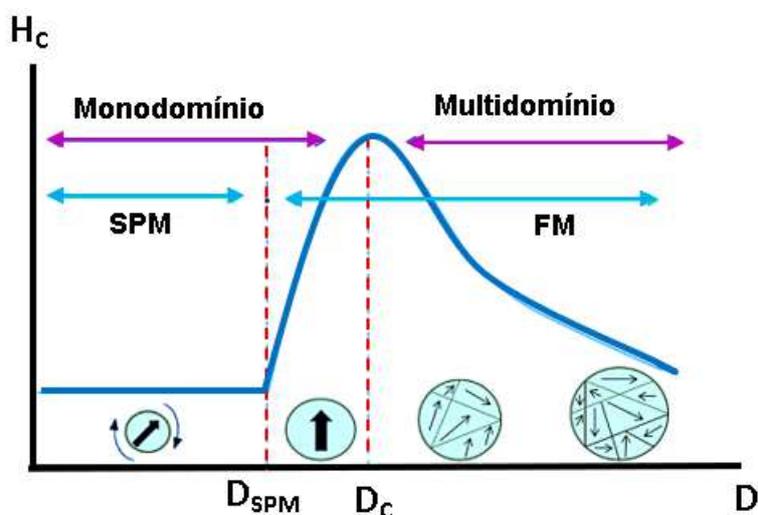


Figura 2.4: Dependência do campo coercitivo (H_c) e da organização em domínios magnéticos. Figura adaptada de [49]

superar a energia que mantém o momento das NPs presos em determinadas direções até alcançar um diâmetro (D_{SPM}) onde a coercividade é zero. Este diâmetro limita a região entre o comportamento superparamagnético (SPM) do comportamento ferromagnético (FM) ver Fig. 2.4. Abaixo deste tamanho, a coercividade é zero porque a agitação térmica é suficientemente forte para desmagnetizar espontaneamente um grupo de partículas previamente saturadas

2.3 Anisotropia magnética

A anisotropia em geral é um termo usado para descrever a não homogeneidade das propriedades magnéticas ao aplicar um campo magnético externo em diferentes direções no espaço. A anisotropia magnética faz com que os momentos magnéticos se alinhem em uma (ou mais) direção preferencial (eixo de fácil magnetização) [50]. Os tipos principais de anisotropias são: anisotropia magnetocristalina, anisotropia magnetostática (ou de forma) anisotropia de superfície e anisotropia magnetostrictiva (ou magnetoelástica).

2.3.1 Anisotropia magnetocristalina

Este tipo de anisotropia está relacionado com a estrutura cristalográfica do material. Nas estruturas cristalinas, a simetria da rede influencia na disposição dos momentos magnéticos assim ao aplicar um campo externo, os spins de um elétron são orientados, porém devido à interação spin-órbita, a órbita do elétron também é orientada, então a órbita encontra-se fortemente acoplada à rede que agora influencia no alinhamento dos momentos [34].

A energia que contribui no alinhamento dos momentos para que a magnetização do material seja direcionado ao longo dos eixos de orientação preferencial (eixos de fácil magnetização) ou direção dura (eixo de difícil magnetização) é a energia magnetocristalina [52] e depende da simetria dos íons ou ligações com os átomos vizinhos [53]. Em um cristal, para íons de baixa simetria que tenha um único eixo fácil de magnetização, a anisotropia recebe o nome de anisotropia uniaxial, característico de estruturas hexagonais, como é o caso do cobalto. No caso de íons magnéticos de alta simetria, a anisotropia é denominada de cúbica como o ferro. A Fig. 2.5 mostra um exemplo deste tipo de anisotropias e a magnetização em função do campo magnético $M(H)$ aplicado em diferentes direções cristalográficas.

De modo geral a energia de anisotropia magnetocristalina para a maioria dos materiais massivos está na faixa de 10^3 até 10^6 erg/cm³ [54]. No caso dos materiais nanoestruturados como filmes finos, nanofios, nanopartículas e outras nanoestruturas, geralmente domina as anisotropias de forma e de superfície [55].

2.3.2 Anisotropia de forma

A anisotropia de forma está relacionada com a geometria da amostra. Ao aplicar um campo magnético externo \vec{M} em um material, a magnetização acontece na direção em que o material apresenta maior comprimento. Isto ocorre devido à formação de momen-

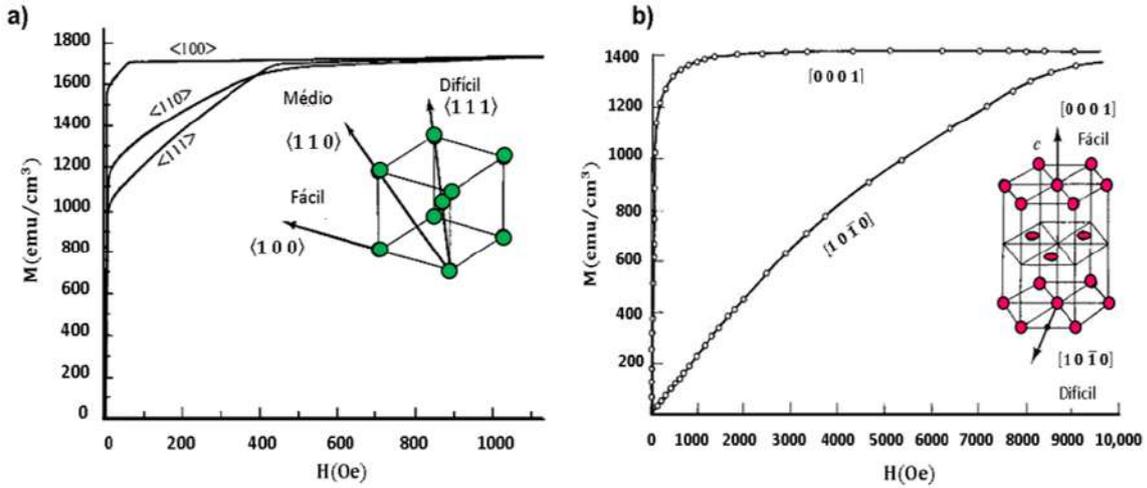


Figura 2.5: Magnetização em função do campo magnético $M(H)$ para monocristais de Fe e Co medidas em diferentes direções cristalográficas. a) Anisotropia cúbica para a estrutura de ferro (FCC). O eixo de fácil magnetização está na direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$ onde facilmente satura com a aplicação de pequenos campos magnéticos. b) Anisotropia uniaxial, para estrutura hexagonal do cobalto com eixo fácil de magnetização na direção cristalográfica $\langle 0001 \rangle$. Figura adaptada de [34]

tos magnéticos que se alinham com o campo aplicado de forma que o pólo positivo é compensado pelo pólo negativo do dipolo seguinte. [54].

No interior do material ocorre uma desmagnetização gerada por um campo desmagnetizante \vec{H}_d em direção oposta ao campo externo devido à presença de dipolos não compensados na extremidade do material [54] como se observa na Fig. 2.6. O campo desmagnetizante está dado por

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M} \quad (2.2)$$

onde N_d é o fator desmagnetizante, associado a forma da amostra, sendo menor na direção onde o material é mais longo. Para elipsoides seu valor varia de $0 \leq N_d \leq 1$ [52]. Para nanopartículas com geometria esférica a contribuição dessa anisotropia é zero [55].

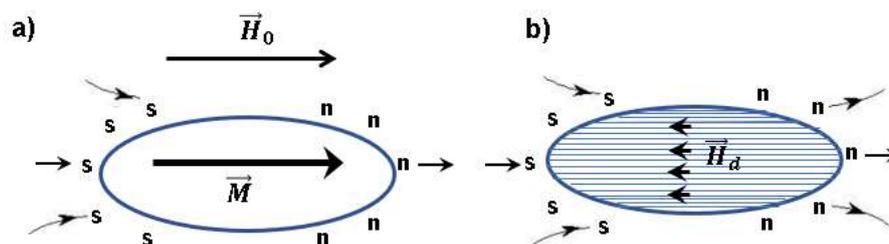


Figura 2.6: Anisotropia de forma. a) Amostra magnetizada com campo \vec{M} , gera pólos na superfície e um campo de desmagnetização contrario ao campo aplicado. b) Geometria elipsoide com magnetização \vec{M} , e campo desmagnetizante \vec{H}_d Figura adaptada de [34]

2.3.3 Anisotropia de superfície

Este tipo de anisotropia se manifesta geralmente em nanopartículas com tamanho menores ou iguais a 10 nm, ou em sistemas com espessura muito fina, onde existe uma quebra de simetria na superfície e a redução de vizinhos próximos [56]. As principais causas pelas que aparece este tipo de anisotropia são a interação dipolar magnética e a interação spin-órbita que causam uma rotação do eixo fácil de magnetização quando a espessura esteja abaixo de um valor crítico, onde agora o eixo de fácil de magnetização vai da superfície da amostra até estar perpendicular a ela [57]. A anisotropia de superfície é inversamente proporcional à espessura da amostra, assim quanto mais fina for a amostra, maior será a contribuição da anisotropia superficial.

2.3.4 Anisotropia magnetoelástica

A anisotropia magnetoelástica ocorre quando existe uma mudança espontânea nas dimensões de um cristal ao ser submetido a um campo magnético. Assim quando um campo magnético é aplicado em num material, muda a orientação dos momentos magnéticos fazendo que a energia de interação aumente, como consequência as distancias entre as ligações de próximos vizinhos se ajustam para reduzir a energia total o que produz tensões e gera mudanças na estrutura do material, fenômeno conhecido como de magnetostricção próprio dos materiais ferromagnéticos [58].

Porém existem outros materiais que independente da magnitude do campo sofre uma redução no comprimento como é o níquel puro [52].

2.4 Superparamagnetismo

O comportamento magnético de um sistema de partículas muda com a diminuição do tamanho, onde para um tamanho crítico, existe a formação de monodomínios magnéticos [42]. Para este tipo de materiais nanoparticulados monodomínios, quando se aplica um campo magnético no sistema encontra-se um comportamento semelhante com os materiais paramagnéticos, com a diferença que o valor dos momentos magnéticos aumenta consideravelmente. Além disso, teremos as flutuações térmicas dentro do material que causa que a energia de anisotropia seja menor em comparação com a energia térmica do material, $k_B T$. Esse tipo de comportamento para partículas não interagentes foi denominado por Bean e Livingston como superparamagnético [59, 60].

2.4.1 Equação de Langevin

Para estudar um conjunto de partículas com monodomínio magnético podemos partir do fato de que os momentos magnéticos atômicos de cada partícula encontram-se acoplados de forma que o momento total pode ser representado como,

$$\mu = \mu_{at} N, \quad (2.3)$$

onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N é o número de átomos presentes na partícula. Os monodomínios em ausência de campo magnético se comporta como paramagnetos e praticamente não interagem entre si pelo que sua magnetização é nula.

Para magnetizar o sistema, podemos considerar um momento magnético $\vec{\mu}_i$ formando um ângulo θ com um campo \vec{H} aplicado a uma temperatura T e energia (E_i),

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = \mu H \cos \theta_i. \quad (2.4)$$

Os momentos magnéticos alinhados com o campo magnético podem ser calculados encontrando o valor médio de θ_i sobre a distribuição de Boltzmann cuja função de partição está dada pela equação [55],

$$Z = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi \frac{k_B T}{\mu H} \operatorname{senh}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

De acordo com esta relação de partição a magnetização do sistema pode ser escrita como

$$M(H, T) = N k_B T \frac{\partial}{\partial} (\ln Z), \quad (2.6)$$

o que resulta uma nova função de H/T conhecida como a função de Langevin [34] dada como,

$$\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \quad (2.7)$$

Assim, usando a equação [2.7] a magnetização do sistema $M(H, T)$ pode ser escrita como [60]:

$$M(H, T) = \mu N \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] = M_s \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (2.8)$$

onde $M_s = \mu N$ se define como a magnetização de saturação e k_B é a constante de Boltzmann. Para sistemas reais as nanopartículas apresentam uma variedade de tamanhos e conseqüentemente uma distribuição de momentos magnéticos $f(\mu)$, gerando superposição de funções de Langevin, cada uma com sua própria distribuição de momentos $f(\mu)$ e seu respectivo peso $d\mu$. Neste caso a magnetização total do sistema será dada pela contribuição

de todas as nanopartículas, com momento magnético μ e $\mu + d\mu$ e $f(\mu)d\mu$, assim multiplicando por $f(\mu)d\mu$ a equação 2.8 e integrando em todo o espaço obtemos a magnetização total del sistema $M(H, T)$,

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu. \quad (2.9)$$

Se todos os momentos do sistema se encontram alinhados, então a magnetização de saturação pode ser descrita como,

$$M_s = \int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu. \quad (2.10)$$

Quando se estuda um sistema de nanopartículas, é conveniente expressar a magnetização em termos da distribuição de volume $f(V)$, assim assumindo que $\mu = M_s V$ podemos escrever a magnetização total do sistema de partículas dada na equação 2.9 como,

$$M(H, T) = M_s \frac{\int_0^\infty V \mathcal{L}\left(\frac{M_s V H}{k_B T}\right) f(V) dV}{\int_0^\infty V f(V) dV}. \quad (2.11)$$

De outro lado, estudos feitos a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura *MEV* e de transmissão *MET*, têm mostrado que na maioria dos sistemas de nanopartículas obedecem a distribuições log-normal [61], [58],

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} V \sigma} \exp\left[-\frac{(\ln \frac{V}{V_m})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.12)$$

ou gaussiana [55],

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} V \sigma} \exp\left[-\frac{(\frac{V}{V_m} - 1)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2.13)$$

onde V_m é o volume médio e σ é a largura a meia altura normalizada pelo valor médio V_m .

2.4.2 Modelo de Stoner e Wohlfarth (SW)

Nos sistemas reais de nanopartículas a presença de diferentes tamanhos leva a descrever esses sistemas em termos de funções de distribuição de tamanho seja log-normal ou gaussiana, como foi dito na seção 2.4.1. Além disso, a coercividade e a magnetização são influenciadas pelas características desta distribuição. No caso da magnetização, afeta notavelmente a coercividade, pois ela estão relacionada com o processo de desbloqueio magnético. O modelo que melhor descreve este comportamento magnético é o modelo de Stoner-Wohlfarth [62] que considera três aspectos importantes:

- (i) Anisotropia uniaxial, onde as partículas com monodomínio são consideradas como elipsóides alongados.
- (ii) O momento magnético das partículas é revertido por rotações coerentes.
- (iii) As partículas permanecem bloqueadas, ($T = 0$).

Aplicando um campo magnético externo \vec{H} que forma um ângulo α com a direção de fácil magnetização e um ângulo θ com o momento magnético, ver Fig. 2.7a, a energia total do sistema vai ser descrita por um termo associado com sua forma e um segundo termo devido ao acoplamento do momento magnético com o campo magnético externo aplicado,

$$E = KV \text{sen}^2\theta - \mu H \text{cos}\alpha \quad (2.14)$$

onde μ corresponde ao momento magnético, e α é o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo fácil de magnetização ver Fig. 2.7b, e a magnetização do campo,

$$M = M_S \text{cos}(\alpha - \theta). \quad (2.15)$$

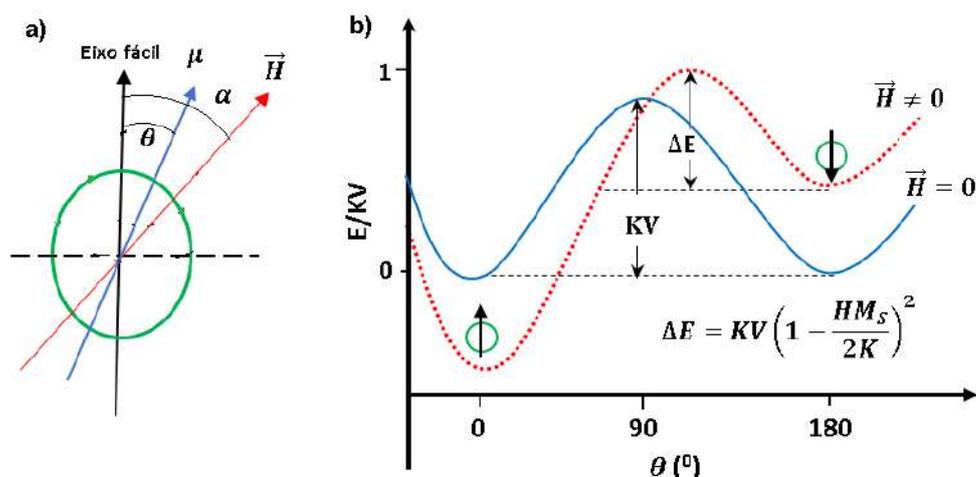


Figura 2.7: a) Eixos para uma partícula com anisotropia uniaxial onde μ é o momento da partícula, θ é o campo ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento, α é o ângulo formado entre o campo aplicado e o eixo fácil de magnetização. b) Dependência angular da energia de barreira para campo externo zero (linha contínua) e para o valor de campo menor que o coercitivo (linha tracejada). Figura adaptada de [60].

Minimizando a energia dada pela equação 2.14 em função ao ângulo θ , pode-se analisar o comportamento da magnetização em função do campo para cada ângulo α , através da obtenção de ciclos de histerese magnética quando um campo magnético é aplicado no sentido oposto a orientação dos momentos magnéticos remanentes necessário para zerar a magnetização total como mostra a Fig. 2.8.

Stoner e Wohlfarth consideraram um conjunto destas partículas com os eixos fáceis distribuídos aleatoriamente e calcularam a magnetização resultante. O ciclo de histerese calculado apresentou como valor de remanência igual a metade de M_S e coercividade,

$$H_C = \delta \frac{2K}{M_S} \quad (2.16)$$

Para um sistema composto por partículas monodomínio, com os eixos fáceis de magnetização distribuídos aleatoriamente, $\delta = 0,48$. No caso de sistemas cujas partículas apresentam seus eixos fáceis alinhados coerentemente temos $\delta = 1$ [59].

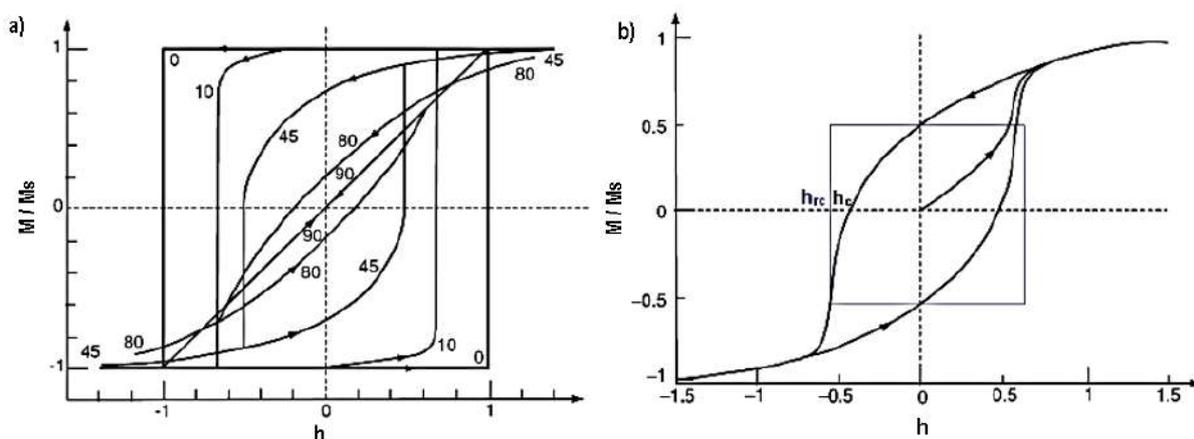


Figura 2.8: a) Ciclo de histerese calculado por Stoner e Wohlfarth em $T = 0$ para uma nanopartícula para diferentes ângulos α . b) Curva de histerese para uma amostra isotrópica com partículas idênticas. A magnetização e o campo são normalizados com M/M_s , h é o campo magnético dado por $h = HM_s/2K$. A curva começando na origem é a curva de magnetização inicial. Figura adaptada de [62]

2.4.3 Energia de anisotropia

Com a aplicação de um campo magnético externo em NPs monodomínio a energia de anisotropia depende da energia de interação entre o momento magnético μ e o campo \vec{H} . Este campo pode causar um aumento ou diminuição na barreira de energia dependendo da composição vectorial em relação a orientação dos eixos de fácil magnetização do sistema. O momento magnético de cada nanopartícula é determinado pela minimização da energia de anisotropia da amostra que no caso de ser uniaxial, pode ser expressa pela equação,

$$E_a = KV \sin^2\theta \quad (2.17)$$

Onde K é a constante de anisotropia V é o volume da amostra e θ é o ângulo formado entre o eixo fácil de magnetização e o momento da partícula como é observado na Fig. 2.7 a. Na ausência do campo ($\vec{H} = 0$), o momento da partícula possui dois estados de mínima energia, um para $\theta = 0^\circ$ e outro para $\theta = 180^\circ$ separados por uma barreira de energia KV como mostra a Fig. 2.7 b. Essa energia será a necessária para que a partícula

inverta a direção do momento [64].

No caso da aplicação de um campo \vec{H} , quando se intenta reorientar os spins de um íon magnético, apresenta uma dificuldade de reorientação pelo fato das órbitas destes elétrons que possuem forte acoplamento com a rede cristalina também tendem a se reorientar. A energia necessária para reorganizar os spins para eixos de difícil orientação, na qual é necessária para vencer o acoplamento spin-órbita, na presença do campo magnético externo é dada pela equação 2.14. Quanto a barreira de energia de anisotropia, na presença de um campo magnético externo aplicado, passa ser menor que KV como observado na Fig. 2.7b, privilegiando a transição da orientação do momento magnético para a direção e sentido na qual o campo magnético contribui. Neste caso, o valor efetivo da energia de anisotropia é dado pela seguinte expressão,

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{HM_s}{2K} \right)^2 \quad (2.18)$$

Onde H é o campo de anisotropia necessário para superar a barreira de energia. De outro lado, o momento de dipolo magnético de uma nanopartícula oscila de um estado de equilíbrio para outro se houver energia térmica suficiente. O tempo característico onde ocorrem os saltos sobre a barreira de energia é conhecido como tempo de relaxação τ e depende fortemente da barreira de energia KV e da temperatura do sistema [65].

A expressão quantitativa que descreve o tempo τ é dada pelo modelo de Néel usando a equação do tipo Arrhenius [34],

$$\tau = \tau_o \exp \left(\frac{KV}{k_B T} \right), \quad (2.19)$$

onde τ_o é da ordem do inverso da frequência de Larmor com valores entre 10^{-10} e 10^{-9} s [66], KV é a barreira de energia de anisotropia, K a constante de anisotropia característica de cada material, V ou volume da nanopartícula, $k_B T$ é a energia associada ao sistema, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema. Para sistemas de

nanopartículas o comportamento magnético depende fortemente do tempo característico de medida τ_m (a janela de tempo) comparado ao tempo τ (tempo de relaxação intrínseco do sistema) associado à barreira de energia [60].

Conforme o sistema é aquecido, como a relaxação é rápida, $\tau_m \gg \tau$ faz os spins rotacionar livremente. Neste caso o momento magnético da nanopartícula oscilará entre os dois mínimos de energia enquanto a medição é realizada, permitindo que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico durante a medida. Assim pode-se dizer que o sistema encontra-se no regime superparamagnético.

Por outro lado, se a partícula relaxa lentamente, comparado com o tempo de medida, $\tau_m \ll \tau$, observamos uma irreversibilidade nas curvas de magnetização, os momentos das partículas não oscilam enquanto se faz a medida e então podemos dizer que o sistema encontra-se no regime bloqueado.

A temperatura que divide estes dois regimes é chamada de temperatura de bloqueio T_B e é definida quando $\tau = \tau_m$ [87]. Neste caso a equação é:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_o}\right)}. \quad (2.20)$$

O tempo de medida (τ_m) varia dependendo da técnica experimental utilizada, comumente é usado um valor de 100 s [35], assim usando os valores do tempo de medida τ_m e o tempo τ_o para um volume fixo V e fazendo uso da equação [2.20] a temperatura de bloqueio (T_B) fica como,

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{10^{-2}}{10^{-9}}\right)} = \frac{KV}{25k_B}. \quad (2.21)$$

Em geral a transição do estado superparamagnético bloqueado para o estado desbloqueado e vice versa, está relacionado com a constante de anisotropia magnética onde este valor é importante no processo de caracterização magnética do sistema.

Enquanto ao volume das partículas, existe para uma temperatura fixa T_0 um volume denominado de volume crítico V_C , onde as partículas menores que este estarão no estado superparamagnético e as partículas com volumes maiores que o volume crítico estarão em um estado bloqueado. Por conseguinte o volume crítico pode ser expressado em termos da temperatura de bloqueio T_B como,

$$V_C \approx \frac{25k_B T_0}{K}. \quad (2.22)$$

Nos sistemas reais o volume das partículas não é único pelo que geralmente corresponde a um valor médio representado por distribuições de tamanho, o que causa que a transição de um regime bloqueado a desbloqueado não ocorra instantaneamente em uma temperatura T_B fixa mas sim em uma faixa de temperaturas, gerando uma distribuição de temperaturas de bloqueio onde partículas com menores anisotropias magnéticas são desbloqueadas a temperaturas baixas comparadas com as partículas maiores [68].

2.4.4 Modelo de Bean e Livingston

Este modelo é aplicado em sistemas de partículas com energias de anisotropia limitadas pela barreira de energia KV de modo que o tempo de relaxação seja dado pela equação de Arrhenius, de acordo com o modelo de Néel (2.19). Ao contrário do modelo de Stoner-Wohlfarth que não considera o efeito da temperatura, esse descreve o comportamento do campo coercivo de um sistema superparamagnético em função da temperatura.

Como foi explicado na seção 2.4.3 para diminuir a barreira de energia de anisotropia efetiva aplica-se um campo magnético H_C . De acordo com a equação 2.18 como as partículas encontra se no estado bloqueado o campo coercivo da partícula H_{C1} , será o campo necessário para baixar a barreira de energia até $25k_B T$. A expressão da energia fica definida como,

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{H_{C1} M_s}{2K} \right)^2 \quad (2.23)$$

Manipulando a equação [2.23](#) temos a expressão para o campo coercivo (H_{C1}) em campos negativos.

$$H_{C1} = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{25K_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right], \quad (2.24)$$

onde T_B é dada pela equação [2.21](#), para uma única nanopartícula com volume V .

Agora considerando um sistema de um ensemble de nanopartículas, o H_C pode ser obtido considerando o modelo de Stoner e Wohlfart (equação [2.16](#)) e tomando $\delta=0,48$,

$$H_c = 0,48 \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{25K_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] = 0,48 \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (2.25)$$

A expressão [2.25](#) é amplamente utilizada nos estudos das propriedades magnéticas das nanopartículas, porém, ela não tem em conta a distribuição de tamanho das nanopartículas. Incluir esta distribuição no campo H_C com dependência de temperatura não é tarefa fácil, pois o sistema deixa de ser uma superposição de partículas com coercividades individuais [69](#). No caso da existência de uma distribuição aleatória de orientação dos eixos fáceis a coercividade possui uma dependência com a temperatura da mesma forma que a mostrada na equação [2.25](#) com a diferença que neste caso o expoente da temperatura muda para $3/4$ [70](#). Uma forma de levar em conta a distribuição de tamanho de partícula no campo coercitivo é definir uma temperatura média de bloqueio $\langle T_B \rangle$ assim:

$$\langle T_B \rangle = \frac{\int_0^\infty T_B f(T_B) dT_B}{\int_0^\infty f(T_B) dT_B} \quad (2.26)$$

onde $f(T_B)$ é a distribuição das temperaturas de bloqueio. No entanto, o uso da distribuição de tamanho dada na equação [2.26](#) a maioria das vezes só funciona na região onde $T \ll T_B$ ou seja, quando há uma grande fração de partículas bloqueadas [71](#).

No caso de temperaturas próximas ou maiores que $\langle T_B \rangle$ o uso da equação 2.26 apresenta um desvio nos resultados experimentais. O desvio é atribuído a distribuição de barreiras de energia gerada pela distribuição de volumes e a variação da fração relativa de partículas bloqueadas com a mudança de temperatura 69. Como uma solução para esses problemas, Nunes et.al. 69 criaram um modelo fenomenológico que descreve os resultados experimentais de $H_C(T)$, onde considera a contribuição tanto das partículas bloqueadas quanto as desbloqueadas no campo coercivo.

No caso das partículas bloqueadas os autores consideram a temperatura de bloqueio média $\langle T_B \rangle$ para cada temperatura ou seja $\langle T_B \rangle_T$ como função da temperatura, portanto conhecendo a barreira de energia podemos re-escrever a equação 2.26 como,

$$\langle T_B \rangle = \frac{\int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B}{\int_T^\infty f(T_B) dT_B} \quad (2.27)$$

Observe a diferença da equação 2.26 com a equação 2.27 onde agora os limites da equação 2.27 levam em conta apenas as partículas bloqueadas. Assim podemos expressar o campo coercivo para as partículas bloqueadas como,

$$H_{CB} = 0,48 \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle_T} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.28)$$

Contêmpando agora a contribuição das partículas superparamagnéticas ou seja a fração de partículas desbloqueadas a temperatura T . Usando o modelo de Langevin podemos escrever a equação da magnetização 2.11 para as partículas superparamagnéticas como uma distribuição de temperatura de bloqueio.

$$M_{SP} = \frac{25M_s^2 H}{3KT} \frac{\int_T^\infty T_B^2 f(T_B) dT_B}{\int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B}. \quad (2.29)$$

Como é bem conhecido, a distribuição de tamanhos das partículas causa uma dependência com a temperatura tanto para partículas nos estado bloqueado quanto para partículas

superparamagnéticas, SP . A influencia das SP no campo coercivo foi considerada por Kneller e Luborsky [71] e também por Nunes et al. [69], que consideram as curvas de magnetização pelo estado bloqueado e superparamagnético como uma função linear para $H < H_{CB}$ (ver Fig. 2.9). Assim a magnetização para o estado bloqueado está definida como $M_{bloq} = M_r + (M_r/H_{CB})H$ e o estado superparamagnético é $M_{SP} = \chi_{SP}H$, onde M_r é o campo de remanência, H é o campo magnético aplicado e χ_{SP} é a suscetibilidade superparamagnética. Essas duas componentes podem ser superpostas linearmente e o campo coercivo médio do sistema será o campo que reduz a magnetização total a zero como pode se observar na Fig. 2.9. Assim o campo coercivo médio em função de T para todo o sistema fica definido como,

$$\langle H_C \rangle_T = \frac{M_r(T)}{\chi_{SP} + \frac{M_r(T)}{H_{CB}(T)}}, \quad (2.30)$$

onde H_{CB} é o campo coercivo dado na equação 5.2, $M_r(T)$ e a magnetização remanente que pode ser determinada, em diferentes temperaturas, pela medida de isotermas de magnetização $M(H)$ e χ_{SP} é a suscetibilidade superparamagnética.

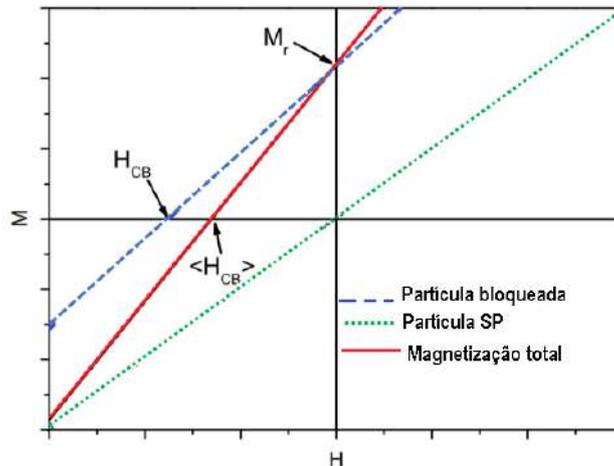


Figura 2.9: Contribuições das nanopartículas bloqueadas e superparamagnéticas para o campo coercivo. A coercividade do sistema é calculada pela soma das duas contribuições. Figura adaptada de [69]

2.5 Comportamento magnético dependente da temperatura

As propriedades magnéticas em diferentes materiais são observadas ao aplicar um campo externo em determinados valores de temperatura. As curvas que são amplamente usadas para caracterizar as nanopartículas, são as curvas ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*), pois elas são sensíveis à distribuição de tamanho, as interações e as transições de fase.

A medição é realizada partindo de uma amostra desmagnetizada, que é resfriada na temperatura mais baixa que o equipamento de medida alcance, sem a presença de um campo magnético externo. Após aplicar o campo magnético constante, a magnetização do sistema é medida com o aumento da temperatura até uma temperatura bem maior do que T_B . Como resposta a esse procedimento, obtemos a curva ZFC. A curva FC é obtida de forma similar a ZFC, onde a diferença está na forma de resfriamento da amostra, que neste caso é feito aplicando um campo igual que aquele usado na ZFC.

De acordo a modelos estudados para pequenas partículas, explicados nesta seção, a contribuição magnética total é gerada em duas etapas na região de temperatura em análise [72]. Para $T > T_B$ onde as nanopartículas com volume ($V < V_C$) e V_C é o volume crítico dado na equação [2.22], encontra-se em equilíbrio termodinâmico estado superparamagnético a magnetização é,

$$M_{SP} = \frac{M_S^2 V H}{3k_B T}, \quad (2.31)$$

onde a magnetização da curva ZFC é igual na curva FC. Para $T < T_B$ onde nanopartículas com volume ($V > V_C$) têm o momento magnético bloqueado em direções aleatórias e depende da historia magnética e a magnetização ZFC é diferente às curvas FC.

Assim no caso da magnetização para a curva ZFC, em campos magnéticos pequenos a

magnetização inicial das partículas bloqueadas é calculada minimizando a energia dada no modelo SW (equação 2.14) e a magnetização obtida é,

$$M_{ZFC} = \frac{M_S^2 H}{3K}. \quad (2.32)$$

Enquanto as curvas FC, a magnetização é dada devido ao bloqueio dos momentos magnéticos a uma temperatura T_B ,

$$M_{FC} = \frac{25M_S^2 V H}{3k_B T}. \quad (2.33)$$

Por fim, a magnetização total para um sistema de nanopartículas não interagentes na presença de um campo magnético é dada pela soma das contribuições das partículas superparamagnéticas e bloqueadas ao integrar sobre uma distribuição com volumes $f(V)dV$ entre V e $V + dV$ a uma temperatura T , e com volume crítico $V_C = \frac{25k_B T}{K}$. Como a magnetização das partículas bloqueadas nas curvas ZFC e FC são diferentes, a susceptibilidade inicial total destas curvas são respectivamente,

$$M_{ZFC}(H, T) = \frac{M_S^2 H}{3KT} \int_0^{V_C} V f(V) dV + \frac{M_S^2 H}{3K} \int_{V_C}^{\infty} f(V) dV \quad (2.34)$$

$$M_{FC}(H, T) = \frac{M_S^2 H}{3KT} \int_0^{V_C} V f(V) dV + \frac{25M_S^2 H}{3K} \int_{V_C}^{\infty} f(V) dV \quad (2.35)$$

Como em sistemas reais temos uma distribuição de tamanho, podemos relacionar a função de distribuição de volume $f(V)$ com a distribuição de temperatura de bloqueio $f(T_B)$ usando as relações [63], [69],

$$V = \frac{25k_B T_B}{K}, \quad (2.36)$$

$$f(V)dV \approx f(T_B)dT_B. \quad (2.37)$$

Descrevendo novamente as magnetizações ZFC e FC em função da distribuição de temperatura obtemos [69], [67],

$$M_{ZFC}(H, T) = \frac{25M_S^2 H}{3KT} \frac{1}{\Omega} \int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B + \frac{M_S^2 H}{3K} \frac{1}{\Omega} \int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B, \quad (2.38)$$

$$M_{FC}(H, T) = \frac{25M_S^2 H}{3KT} \frac{1}{\Omega} \int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B + \frac{25M_S^2 H}{3K} \frac{1}{\Omega} \int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B \quad (2.39)$$

Onde, $\Omega = \int_0^\infty T_B f(T_B) dT_B$. O primeiro termo das equações [5.3] e [5.4] é devido a contribuição das partículas no estado bloqueado e o segundo termo é devido a contribuição das partículas no estado desbloqueado.

2.6 Interações magnéticas

Em sistemas reais de partículas, existem diferentes tipos de interações que dependem das características do sistema, como por exemplo da concentração do volume do material e o tamanho das partículas por citar alguns. estas interações podem apresentar-se simultaneamente num mesmo sistema tornando seu estudo mais complicado [73]

No caso de sistemas compostos por nanopartículas não é suficiente explicar o comportamento magnético por médio de modelos não interagentes, o que faz que seja necessário incluir as interações magnéticas e de anisotropia que causam alterações importantes nas propriedades magnéticas [60].

Por exemplo, quando as nanopartículas de monodomínio, na presença de um campo magnético externo entram em contato direto umas com as outras, podem apresentar um movimento dos monodomínios. Isto acontece quando os átomos das partículas se aproximam e provocam uma sobreposição das funções de onda e ordenamento dos elétrons, que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, resultando de uma onda antissimétrica. Assim podemos definir que o movimento dos momento das nanopartículas na superfície

é devido a interações de troca diretas ou de curto alcance que é responsável pelo ordem magnético dos materiais [70].

Em sistemas ferromagnéticos esta interação surge da superposição das funções de onda eletrônica dos spins descrita pelo hamiltoniano,

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} -J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.40)$$

Onde J_{ij} é a constante de troca que mede a intensidade da interação. Para materiais ferromagnéticos $J_{ij} > 0$ e para antiferromagnéticos $J_{ij} < 0$ [34]. Em um sistema onde as partículas se encontram separadas esta interação é desprezível [73].

No caso de ter nanopartículas dispersas em matrizes metálicas as interações de troca entre os elétrons são entre vizinhos, e geralmente são de longo alcance entre os momentos magnéticos dos orbitais 3d e 3f [60]. Assim os elétrons transmitem informação sobre o estado de polarização do íon quando eles são propagados pelo cristal e interagem com outro íon, em uma posição na qual vai se alinhar de acordo como a polarização do elétron. O estado da polarização do íon e da origem ao ordem magnética e resulta na competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Este tipo de interações é conhecido como interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [34].

Outros tipos de interações a ter em conta são as interações dipolares, que atuam a uma distância maior que as interações de troca e não são desprezíveis, além de ter forte influência na orientação dos spins [74].

Na interação dipolar, o ordenamento resultante dos momentos magnéticos depende de sua anisotropia (posição angular) com relação ao vetor que separa os momentos magnéticos. Se os momentos magnéticos estiverem posicionados na mesma direção do vetor posição (\hat{r}_{ij}) o acoplamento entre eles será ferromagnética. No caso que eles estiverem perpendiculares ao vetor posição, então ocorre um acoplamento antiparalelo, que também têm forte influência na orientação dos spins.

Pode-se estimar a ordem de grandeza da interação dipolar por exemplo, considerando um sistema com duas partículas com monodomínio distribuídas aleatoriamente, e cada uma com momento magnético médio, $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, separadas uma distancia média dada pelo \hat{r}_{ij} . Segundo a eletrodinâmica clássica, um dipolo gera um campo magnético, assim a energia de interação dipolar é dada como [76]

$$\mathcal{H} = \frac{1}{r_{ij}^3} [\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})] \quad (2.41)$$

Onde o primeiro termo da equação [2.41] é responsável pela desmagnetização, e o segundo termo, tende a orientar os momentos na direção do vetor \hat{r}_{ij} .

2.7 Ferritas

As ferritas ou óxidos ferromagnéticos, são todos aqueles materiais magnéticos pertencentes na família dos óxidos que em sua composição contém ferro e que são misturados com outros elementos metálicos [42].

O estudo de suas propriedades magnéticas dependem dos spins eletrônicos, dos cátions e suas interações. Nos metais as interações de troca dentro de sítios adjacentes induzem alinhamentos paralelos ou anti-paralelos dos spins eletrônicos. Os cátions das ferritas possuem um átomo de oxigênio como vizinho mais próximo, por isso, não têm um contato direto entre eles. Assim, dentro desses materiais as interações de troca, também chamadas de super-troca, unicamente são possíveis por meio dos elétrons do oxigênio [43]. Quanto a seu comportamento ferrimagnético, os momentos magnéticos nas posições A e B são alinhados em paralelo, mas formam duas sub-redes com direção antiparalela uma ao outro [77].

As ferritas são divididas em dois grupos principais: os espinélios, AB_2O_4 , onde A e B são os cátions metálicos de transição, A cátions divalentes e B são cátions trivalentes. Os oxigênios encontram-se embalados numa estrutura cristalográfica cubica centrada

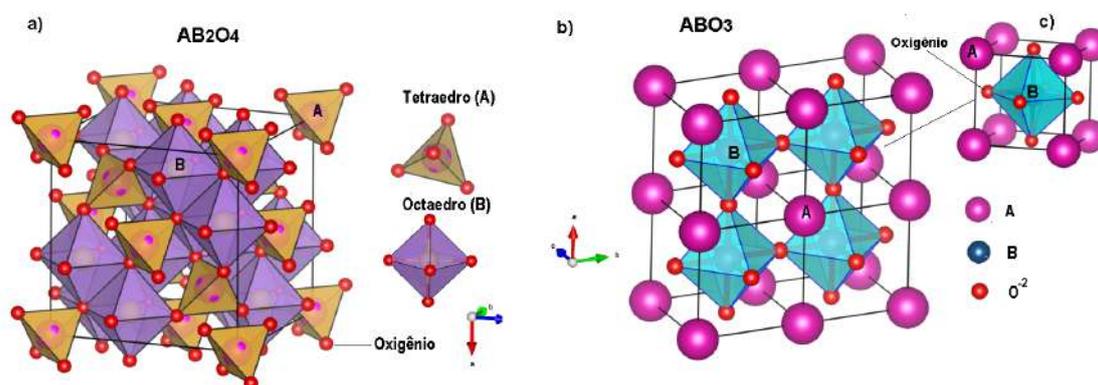


Figura 2.10: Estrutura de ferritas. a) Tipo espinélio normal com fórmula química AB_2O_4 . b) Ferrita tipo perovskita simples com fórmula química ABO_3 . c) Cella unidade para a estrutura perovskita. Figura feita no programa Vesta.

na face (FCC) e os cátions ocupam o espaço entre eles. Dependendo da posição dos cátions divalentes A^{2+} elas podem se classificadas como espinélio diretas ou inversas. Assim quando o cátion A^{2+} ocupa as posições de coordenação tetraédrica e o cátion trivalente B^{3+} ocupa a coordenação octaédrica temos um espinélio normal. No caso que os cátions divalentes estão na posição B, enquanto os cátions trivalentes estão igualmente distribuídos entre as posições A e B temos uma estrutura de espinélio inverso [34]. Ver a Fig. 2.10a. Um exemplo destas ferritas é a ferrita de Cobalto $CoFe_2O_4$ que falaremos com detalhe na seguinte subseção.

O segundo grupo de ferritas são as perovskitas simples, descritas pela fórmula geral ABO_3 , formado por três elementos químicos A, B e oxigênio presentes em proporção 1:1:3 [42]. Os sítios A e B geralmente são os cátions colocados dentro da estrutura cúbica onde aquele de maior raio atômico é localizado no centro da cela unidade e o outro cátion é colocado nos vértices da célula cubica. Os oxigênios são os ânions e estão localizados no centro da aresta do cubo [78] ver Fig. 2.10b. Geralmente as estruturas perovskita têm simetrias de rede, tais como cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclínica. A estabilidade simétrica dessa estrutura é bastante frágil e depende de uma série de fatores, por exemplo na estrutura cúbica depende do tamanho relativo dos íons, deslocamentos

dos octaedros, distorções etc. Assim um leve deslocamento pode produzir várias versões com simetrias menores, nas quais os números de coordenação dos cátions A e B ou ambos são reduzidos [79]. Como exemplo deste tipo de perovskitas está a ferrita de bismuto $BiFeO_3$ que estudaremos com detalhe na seguinte subseção.

2.7.1 Ferrita de Bismuto (BFO)

A ferrita de bismuto com fórmula química $BiFeO_3$ é um material tipo perovskita com estrutura cúbica, temperatura de Curie, T_C de 1300 K e temperatura de Néel, T_N de 643 K [76]. Os cátions de bismuto e ferro estão localizados nas bordas do cubo e no centro do octaedro, respectivamente. O íon de oxigênio O_2 está localizado no centro de cada face da estrutura cúbica e faz as ligações com o íon de Fe, como pode ser observado na Fig. 2.11. Porém, estudos feitos na estrutura perovskita mostra que a estrutura cúbica da ferrita não é estável [95] o que faz com que os cátions de Bi e Fe se rearranjem de tal forma que a estrutura seja energeticamente favorável.

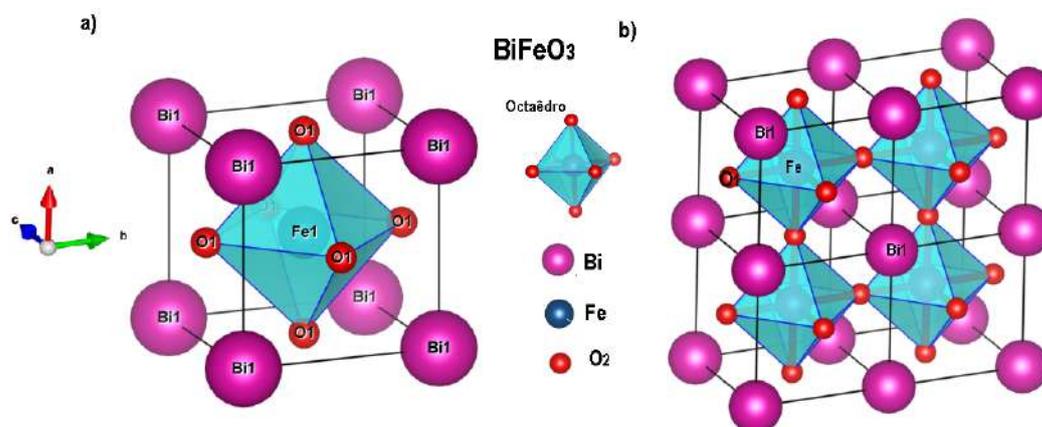


Figura 2.11: a) Estrutura tipo perovskita simples $BiFeO_3$ para uma cela unidade com o Bi localizado nos vértices da estrutura cúbica, o Fe localizado no centro do octaedro, o oxigênio localizado no centro da face da estrutura cúbica e faz as ligações com os íons de Fe. b) Estrutura BFO para várias celas unidades onde Bi estão rodeado pelos octaedros. Figura feita no programa Vesta.

Para que isso aconteça de acordo com a configuração eletrônica do Bi veja a Fig. 2.12a, cada um dos elétrons de valência do íon de Bi forma ligações com os outros átomos do

crystal, exceto pelo par de íons $6s$, que é chamado de par isolado e embora não formem ligações químicas, eles ocupam um certo volume. Este par de íons não têm a forma esférica típica do orbital s , já que não é estável energeticamente para a cela unidade BFO, portanto, os orbitais $6s$ e $6p$ de Bi fazem uma hibridização, que forma dois novos orbitais sp com lóbulos em um dos lados do íon. No lóbulo onde o par solitário está localizado ocorre um deslocamento do íon de bismuto e uma inclinação do octaedro FeO_6 , como pode se observar na Fig. 2.12a. Este deslocamento faz com que este composto agora apresente uma estrutura cristalina com simetria romboédrica distorcida e grupo espacial $R3c$ [96], veja a Fig. 2.12c. Além disso, como os cátions Bi^{3+} e Fe^{3+} são deslocados de suas posições centrossimétricas, geram um momento de dipolo permanente que é necessário para o ordenamento ferroelétrico [16]. Assim, o deslocamento do cátion central do Bi é responsável do comportamento ferroelétrico.

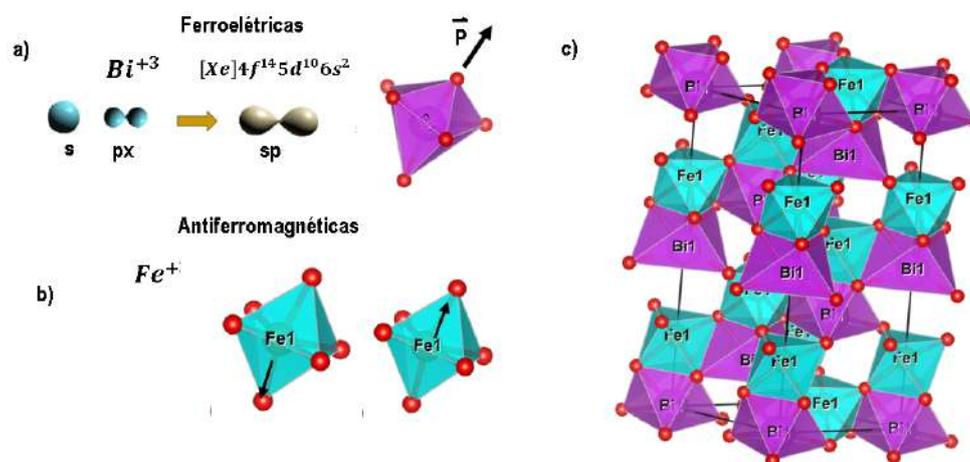


Figura 2.12: Estrutura tipo perovskita $BiFeO_3$. a) Hibridização dos orbitais s e p de um íon de Bi com o oxigênio. O par de íons livres nas orbitais $6s^2$ hibridiza com os orbitais $6s$ e $6p$ do mesmo para formar novos orbitais sp que provocam o deslocamento de Bi, gerando uma polarização espontânea e, a ordenação ferroelétrica do material. b) Octaedros de Fe inclinados com seus spin de forma antiparalela c) Cela unidade para uma estrutura romboédrica com simetria $R3c$, e parâmetros de rede $a= 5,63 \text{ \AA}$, $c= 13,94 \text{ \AA}$ ângulo romboédrico $89,95^\circ$ a temperatura ambiente [76]. Figura feita com o programa Vesta.

No caso do cátion do Fe, ele forma parte de uma coordenação octaédrica com os íons do

oxigênio a uma distância determinada Fig. 2.12b, quando o octaédrico sofre uma distorção que pode ser anti-horária e horária para ter o estado energético mais favorável como foi explicado parágrafos acima, a distância entre o cátion Fe e O_2 muda, o que causa a mudança estrutural resultando em uma transição simétrica. Esta transição simétrica é causada pela variação de temperatura. Assim, quando a temperatura está acima da temperatura de Curie, a estrutura evidencia simetria cúbica e não apresenta a ferroeletricidade.

Já quando a temperatura está abaixo da temperatura de Curie, a estrutura pode ter a simetria romboédrica com as propriedades antiferromagnéticas [94]. O comportamento da ordem antiferromagnético para a ferrita BFO é tipo G, ou seja que seus momentos magnéticos são cancelados porque alguns apresentam spins paralelos e outros spins antiparalelos resultando em uma magnetização nula [76]. Este tipo de interações existem entre os spins do mesmo plano e planos vizinhos. Porém, existem pesquisas feitas que falam que estas direções de espinéis em cada plano não são constantes nem paralelas, o que leva num magnetismo fraco [5, 18]. Isto é devido a formação de longas espirais com períodos de 62 nm, que é uma longa extensão em relação ao tamanho da cela unidade, mas que têm um efeito significativo no magnetismo do BFO quando suas dimensões e morfologia são levadas às nanopartículas [96].

A perovskita $BiFeO_3$ é um material multiferroico amplamente estudado por combinar antiferromagnetismo e ferroeletricidade a 300 K, características de interesse para possíveis aplicações tecnológicas, principalmente na parte magnética, baseadas no controle da magnetização através do campo elétrico como em memórias ou sensores por para citar alguns exemplos [5], porém a preparação do material apresenta dificuldades para ter a fase pura, por exemplo aumento da condutividade devida a uma redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} , ocasionando um consumo de oxigênio, deixando buracos ou vacâncias na estrutura do material e fazendo que a corrente de fuga aumente e com isto aumente também a condutividade do material, além disso gera um baixo acoplamento magnetoelétrico necessário nas aplicações tecnológicas [10].

A presença de outras fases secundárias no composto algumas com propriedades magnéticas podem gerar possíveis erros nas interpretações magnéticas como foi estudado por Ramirez et al. [11] por isto muitos métodos de preparação das amostras têm sido analisados. A perovskita é geralmente sintetizada por reação de estado sólido porém precisa de altas temperaturas de sinterização restritas por aspectos termodinâmicos e cinéticos intrínsecos, além de ser um método com dificuldades na reprodutibilidade o que leva a ter fases secundárias [12,13]. Os métodos mais usados são os métodos de síntese química, como sol-gel, microemulsão, hidro-evaporação, autocombustão e hidrotérmico [14,15] que têm os melhores resultados na obtenção do composto BFO puro em *bulk*, porém estes são métodos custosos, além que impede obter um comportamento elétrico ótimo utilizável [16].

Assim para obter uma melhora no comportamento ferroelétrico pesquisadores têm observado que com modificações micro estruturais, redução de tamanho ou inclusão de dopantes pode se gerar um aumento na resistividade [76,98] e portanto nas propriedades magnéticas como detalharemos no estudo das nanoestruturas de BFO a seguir.

2.7.2 Nanoestruturas de BFO

Assim como outros materiais a ferrita de bismuto (BFO) apresenta variação de suas propriedades multiferróicas com a diminuição do tamanho [26,32,99]. Por exemplo, Huang [18] observaram um magnetismo "particular", onde a propriedade ferromagnética basicamente aumenta com a diminuição do tamanho da partícula por causa do aumento da razão entre a superfície e o volume. De esse jeito nanopartículas com tamanhos menores a 62 nm que é a periodicidade da estrutura espiral observada em compostos de tamanho *bulk*, podem ser modeladas por uma superposição de um núcleo antiferromagnético e uma superfície com cluster ferromagnéticos, resultando numa magnetização composta pelos spins descompensados no núcleo e dos clusters ferromagnéticos na superfície do grão o qual aumenta à medida que o tamanho da partícula diminui.

Os primeiros autores que estudaram as propriedades do BFO a nanoescala foram Wang

et al. [100], que na elaboração de filmes finos pela técnica de sputtering em um substrato de SRO/STO, apresentaram uma melhora na polarização ferroelétrica remanescente, aumentando está de $(6,2\mu C/cm^2)$ que é achada em cristais em bulk para $(\approx 55\mu C/cm^2)$ que é significativamente maior, o que causou um interesse na pesquisa em filmes finos de BFO [19]. Assim, foram elaborados filmes finos modificando sua espessura [5,97], e com substituições iônicas, especialmente com elementos lantanídeos e terras raras [16,25,101] que mostraram um melhora nas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas úteis em diferentes aplicações tecnológicas. Porém, com o aumento das pesquisas em filmes finos, também surgiu o interesse pelo estudo de outras nanoestruturas do mesmo composto, pois sabe-se que as propriedades magnéticas também dependem da morfologia, devido as diferentes anisotropias magnéticas que foram explicadas na seção 2.3 [22]. Por esse motivo, foram produzidos e analisados diversas nanoestruturas, como nanopartículas, nanofios, nanobastões, nanofolhas, nanocubos, nano-ilhas, nano-placas [20-24,27,29,30]. No caso dos nanofios por exemplo mostrarem maior magnetização do que nanobastões e nanotubos além de efeitos magnetoelétricos gigantes na medida que o raio diminuem [23,27,29,30]. Por outro lado do mesmo jeito que em *bulk*, muitas técnicas têm sido empregadas para fabricar nanoestruturas de BFO, a maioria delas são baseadas em soluções químicas, que resultam de nanoestruturas mais cristalinas e com fases puras [19], porém têm efeitos sobre o meio ambiente. Por tal razão existem outras técnicas usadas na obtenção tanto de filmes finos quanto de nanoestruturas de BFO que têm sido usadas pelo custo benefício, como a deposição a laser pulsado (PLD) que será explicado com mais detalhe na seção 3.1.1, famosa por sua capacidade de preparar filmes finos epitaxiais, geralmente sob um ambiente de baixa pressão [3,22,31,33].

2.7.3 Core Shell em BFO

Como já discutimos em outra seções o BFO multiferroico com comportamento ferroelétrico e antiferromagnético modifica seus propriedades magnéticas com a diminuição do tama-

no. Assim, de seu comportamento antiferromagnético tipo G gerado entre os planos adjacentes e ação combinada das interações de troca e spin órbita que geram o arranjo espiral spin com comprimento de onda de 62 nm, passa a ter efeitos magnéticos devida a uma quebra do emparelhamento da sub-rede, resultando de um momento magnético de superfície líquido [102]. Portanto o estudo do sistema agora pode ser feito por uma superposição de um núcleo antiferromagnético (AFM) e uma superfície (com clusters ferromagnéticos). Este acoplamento na interface antiferromagnética e a fase ferromagnética na superfície (AFM/FM) é estudado como um comportamento núcleo casca (Core-Shell) e permitindo a descrição do fenômeno de *exchange bias* (EB) observado em algumas nanoestruturas [18, 22, 103].

2.7.4 Exchange Bias(EB)

O fenômeno de Exchange Bias foi descoberto por Meiklejohn e Bean em 1956 onde ao estudar um sistema com interface ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM) de partículas de Cobalto parcialmente oxidadas, foi observado um deslocamento da curva de histerese em relação ao valor zero do eixo de campo magnético quando o sistema é resfriado na presença de campo até uma temperatura menor que a temperatura de Néel do material AFM (Ver Fig 2.13) [104].

O deslocamento é provocado pela interação de troca ou anisotropia unidirecional entre as interfaces dos materiais FM e AFM onde o material AFM deve ter uma anisotropia maior que o material FM. esta anisotropia pode ser representada por um campo de exchange bias (H_{EB}), a partir da curva de histerese representado pela seguinte expressão,

$$H_{EB} = \frac{H_{C1} + H_{C2}}{2} \quad (2.42)$$

onde H_{C1} e H_{C2} são o campo coercivo do lado esquerdo e do lado direito respectivamente, representado na Fig. 2.13. O campo coercivo médio está dado pela equação,

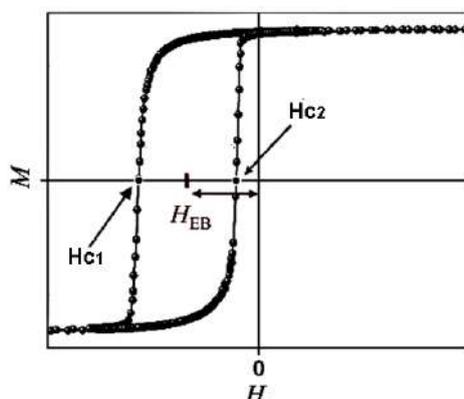


Figura 2.13: Deslocamento da curva M-H devido ao fenômeno de Exchange Bias Figura modificada da [105]

$$H_C = \frac{|H_{C1} - H_{C2}|}{2} \quad (2.43)$$

Um modelo proposto por Meiklejohn e Bean [104], para uma bicamada de filmes finos descrevem o efeito EB em termos do alinhamento paralelo de spins. Neste modelo a bicamada é assumida como FM/AFM e crescida sem campo magnético aplicado e considerando que o sistema esteja em uma temperatura entre a temperatura de Néel (T_N), e a temperatura de Curie T_C ($T_N < T < T_C$). Quando aplicado um campo magnético externo H , os spins FM alinham-se com o campo, enquanto os spins da camada AFM estão aleatoriamente distribuídos, pois estão no estado paramagnético, apresentando uma curva de histerese magnética sem deslocamento em campo como é observado na Fig. 2.14 a. Quando a amostra é resfriada aplicando um campo H_{FC} até uma temperatura menor que T_N , na presença de campo magnético, os spins na camada AFM próximos à interface se alinham paralelamente aos spins da camada FM os quais têm a direção do campo externo no seu estado de saturação Fig. 2.14b. Ao inverter o campo aplicado a camada AFM mantém seu estado magnético, enquanto a magnetização da camada FM é girada Fig. 2.14c, assim os spins de toda a camada AFM se orientam de forma que a magnetização líquida total seja praticamente nula. Porém, a camada AFM exerce um torque microscópico na

interface sobre os spins da camada FM para manter sua orientação original e é devido a este torque que a magnitude do campo magnético necessário para inverter a magnetização têm que ser maior do que para um material puramente ferromagnético. Assim um valor alto de campo magnético no sentido contrario ao do resfriamento é possível reverter a magnetização do torque alcançando a magnetização de saturação negativa ver Fig. 2.14d. Agora diminuindo o valor do campo os momentos da camada FM giram coerentemente, pois os momentos do AFM na interface exercem um torque no sentido do campo de resfriamento ver Fig. 2.14e, o que faz que o sistema se comporte como se houvesse um campo adicional (H_{EB}) interno, e gerando assim um desvio no ciclo de histerese. Na maioria dos casos os sistemas magnéticos que apresentam EB, têm um deslocamento do ciclo de histerese para campos negativos quando o campo de resfriamento e aplicado no sentido positivo, onde, conforme o modelo intuitivo, os momentos interfaciais das camadas FM e AFM acoplam-se ferromagneticamente [105], [106].

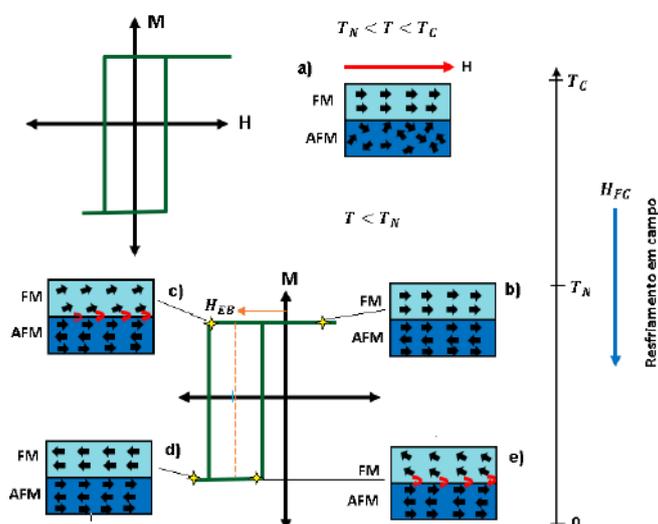


Figura 2.14: Medida do fenômeno de *exchange bias* Figura modificada da [96]

2.7.5 Ferrita de Cobalto (CFO)

A ferrita de cobalto com fórmula química $CoFe_2O_4$, têm uma estrutura cúbica espinela inversa com parâmetro de rede $a = 8,3957 \text{ \AA}$, temperatura de Curie $T_C \approx 793^\circ \text{ C}$ apresenta

uma excelente estabilidade química, boa dureza mecânica e propriedades magnéticas, elétricas e ópticas de interesse [34]. Ver Fig. 2.15

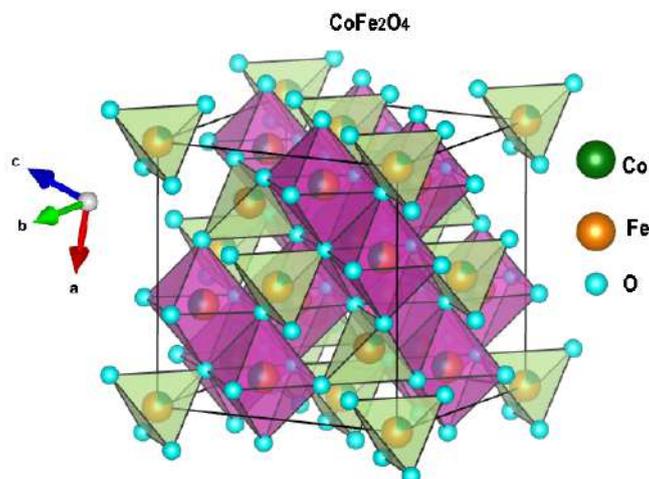


Figura 2.15: Estrutura tipo espinélio inversa $CoFe_2O_4$. Figura feita no programa Vesta.

Seus propriedades magnéticas são devidas ao força de troca que atua entre os íons metálicos, ocupados pelos sítios A e B onde nos sítios A existe uma rede de íons magnetizados numa direção e nos sítios B a rede de íons estão na direção oposta, comportando-se como um material antiferromagnético [43]. Os momentos de giro Fe^{+3} alinham-se tanto no octaédrico como no tetraédricos. O efeito de todos os íons Fe^{+3} se cancela, porém o magnetismo líquido vem de dos momentos de giro dos íons divalentes Co^{+2} [83]. Entre as propriedades magnéticas importantes temos: uma alta anisotropia magneto-cristalina cúbica ($K = 2,7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), na qual contribui em uma alta coercividade, magnetização de saturação moderada ($M_S = 490 \text{ emu/cm}^3$), alta magnetostricção e alta remanência [34, 55].

2.7.6 Nanoestruturas de CFO

Com a diminuição do tamanho, as nanopartículas de ferrita de cobalto, $CoFe_2O_4$, mudam seu estrutura para espinélio inversa mista, ou seja que agora os cátions divalentes Co^{2+} e trivalente Fe^{3+} ocupam os sítios A e B compartilhados [84] como se pode ver

na Fig. 2.15. Além disso, suas propriedades magnéticas são intensificadas, de modo que podemos encontrar um aumento na magnetização de saturação e na magnetização de remanência a temperatura ambiente, permeabilidade magnética, força coerciva maior e grande magnetoestricção [85], o que as torna atraentes para usos como armazenamento magnético e na spintrônica [93]. Quanto a sua anisotropia efetiva, estudos têm encontrado que esta pode ser aumentada produzindo nanopartículas de CFO junto com outros materiais como cobalto e oxigênio, produzindo partículas bimagnéticas (CoO) onde um acoplamento de troca entre CoO e CFO gera um aumento das flutuações térmicas das nanopartículas [55,86]. No caso de filmes finos que dependem das técnicas de deposição, têm evidenciado aumento na anisotropia na direção do plano do filme e pequenas anisotropias na direção perpendicular ao plano do filme [91]. Em nanopilares crescidos em matrizes de perovskitas de $BiFeO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ e $SrRuO_3$ mostram aumento na anisotropia magnetoelástica [92]. Quanto ao armazenamento de energia estudos com nanoflocos de CFO mostram propriedades capacitivas interessantes dando a essa nanoestrutura grande potencial para aplicações em supercapacitores [88] ou como eletrodos de armazenamento para pseudocapacitores no caso de filmes finos. [90]. Nas aplicações médicas são usadas nanopartículas de CFO, como meios para direcionar entrega de drogas, na hipertermia no tratamento do câncer e nas imagens feitas pela ressonância magnética MRI [80-82,87,89]

2.8 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica que fornece informação sobre os processos de transferência de elétrons dos átomos quando é aplicada uma corrente elétrica na cela eletroquímica, que ao mesmo tempo é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Esses processos são chamados de redox ou processos dinâmicos [107].

2.9 Cella eletroquímica

Para ser realizado um estudo de armazenagem de carga ou processo redox são usadas as células eletroquímicas que pode ser composta por dois, três ou quatro eletrodos, onde cada eletrodo recebe um nome característico. Assim temos o eletrodo de trabalho (EW), eletrodo de referência (ER) e contra-eletrodo (CE). A função de cada parte será explicada com detalhe na seção [3.5.2](#).

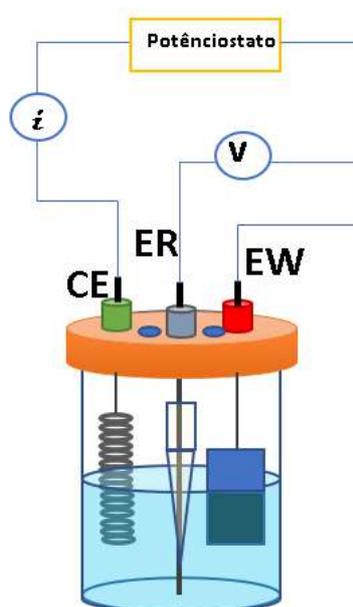


Figura 2.16: Cella eletroquímica composta de três eletrodos. Contra eletrodo (CE), eletrodo de trabalho (EW) e eletrodo de referência (ER). A corrente é medida entre o eletrodo de trabalho (EW) e o contra-eletrodo (CE). O potencial é medido entre o eletrodo de trabalho (EW) e o eletrodo de referência (ER). O potenciostato permite o controle sobre os processos eletroquímicos desenvolvidos, intervindo em variáveis de processo como tempo, potencial, corrente, número de repetições de voltametria cíclica, entre outras. Figura adaptada de [\[110\]](#)

Os eletrodos são conectados a um potenciostato, onde uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho (EW) e o eletrodo de referência (ER), fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a resistência de contra-eletrodo diminua. Assim, a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência. [\[109\]](#). A Fig. [2.16](#) mostra uma cela

eletroquímica com três eletrodos e o eletrólito correspondente.

2.10 Voltamogramas

O voltamograma cíclico é obtido a partir do potencial varrido durante a medida da corrente no eletrodo de trabalho. A forma do voltamograma dá uma ideia do mecanismo de armazenamento da carga nos eletrodos de trabalho. Assim podemos obter voltamogramas de forma retangular, associados a um material capacitivo ideal ou com picos redox, associado a supercapacitores, pseudocapacitores e baterias. Ver Fig. 2.17.

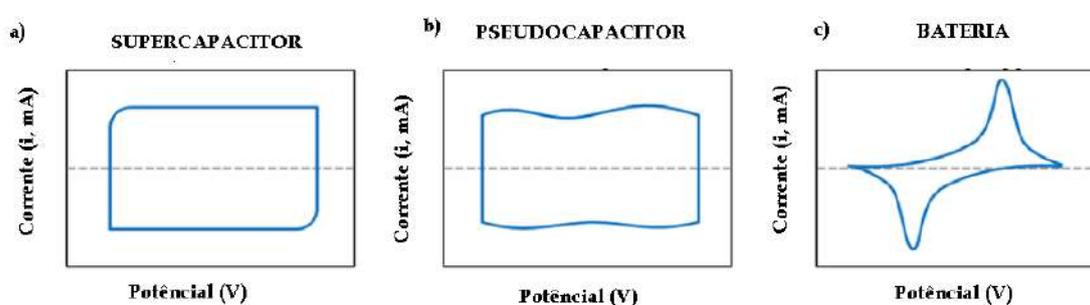


Figura 2.17: Tipos de voltamogramas de acordo com o comportamento capacitivo do material. a) Comportamento supercapacitivo ideal de dupla camada b) Pseudocapacitor ideal c) Bateria. Figura adaptada de [111]

De acordo com as convenções usadas na eletroquímica em uma curva de voltametria pode-se identificar as reações redox a partir da direção da corrente. Assim para correntes positivas (anódicas) temos as reações de oxidação e para as correntes negativas (catódicas) correspondem as reações de redução. A Fig. 2.18 mostra um voltamograma em forma de "pato", típico em amostras com processos redox. É importante destacar que cada elemento possui um potencial característico onde inicia sua redução e/ou sua oxidação [153].

2.11 Armazenamento de Carga

Os estudos do armazenamento de carga têm sido de grande interesse especialmente para otimizar sistemas onde é necessário armazenar grandes quantidades de energia ou manter

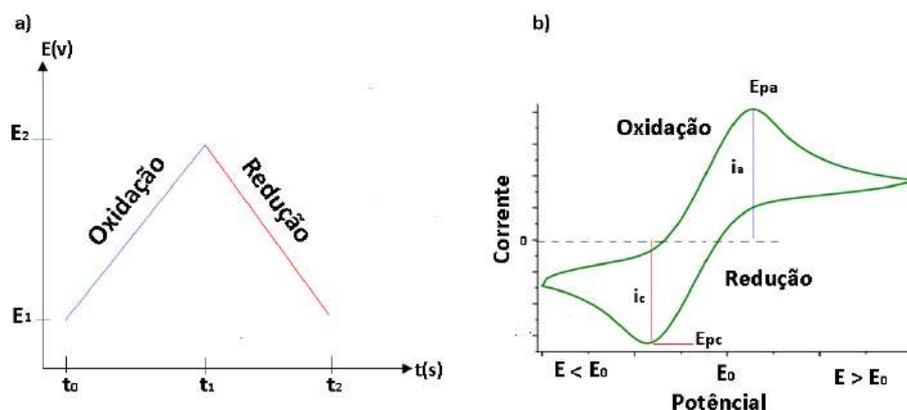


Figura 2.18: a) Gráfico da varredura do potencial em função do tempo entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referencia em uma medida de voltametria cíclica com processo redox. b) Voltamograma típico em forma de "pato" para uma medida da corrente em função do potencial. O pico máximo (E_{pa}) corresponde ao pico da curva anódica e a corrente anódica (i_a) correspondente. O pico mínimo (E_{pc}) corresponde ao pico da curva catódica com sua respectiva corrente i_c . Figura adaptada de [110]

a carga durante um longo tempo. De acordo com isto, existem métodos de armazenamento da energia usando processos eletroquímicos, que estudam a resposta de materiais ao estímulo de corrente em função do potencial, através de eletrólitos apropriados. Assim a energia pode ser armazenada por meio de energia química como por exemplo nas baterias, onde as cargas são liberadas e fluem entre dois eletrodos com diferentes potenciais, ou por meio eletrostático, onde pela formação de um campo elétrico submetido a uma diferença de potencial armazena carga em placas separadas por um material dielétrico. Este último dispositivo apresenta densidade de potência alta e ciclos estáveis, pois nenhuma reação química está envolvida nos processos de carga e descarga, porém têm baixas capacitâncias, da ordem de microFarads (μF) [116]. Para otimizar o sistema de armazenamento de energia e a capacitância, existem sistemas feitos com processos eletroquímicos como os supercapacitores e a baterias, amplamente usados em diferentes dispositivos [117]. No caso das baterias são usados principalmente em sistemas que o tempo de carga/descarga e a densidade de energia são importantes. As reações eletroquímicas são caracterizadas pela existência de picos redox, Fig. 2.17c. Além disso, elas têm um armazenamento de

energia maior em comparação com os supercapacitores [118].

Quanto os supercapacitores, são importantes dispositivos de armazenamento de energia devido às suas características de carga/descarga rápida e ciclo de vida longo, ao contrário das baterias que são limitadas na carga e descarga e ciclos de vida relativamente curtos [118].

Na atualidade, existem estudos que otimizam a resposta supercapacitiva com eletrodos feitos à base de carbono, onde pode atingir 100.000 ciclos de carga/descarga e exibir capacidades de taxa notáveis, o que faz que este comportamento seja preferido, para dispositivos que procuram na melhora de carga e descarga, exigem alta densidade de potencia e larga vida útil. [119]

Embora as baterias e supercondutores tenham estruturas similares, os mecanismos de carga e descarga são diferentes, o que faz estudar as características e recursos específicos determinantes para cada aplicação. [117]. Assim as características para que um material seja considerado como bom candidato para supercapacitor ou bateria são:

1. A área superficial deve ser grande, o que indica grande capacidade de armazenamento devida ao adsorção ou penetração através de interfase eletrodo-eletrolito. [120]
2. Estruturas e poros adequadas que facilitam as migrações de íons dentro dos materiais do eletrodo o que faz uma melhora no armazenamento de supercapacitores.
3. Condutividade eletrônica rápida, que facilita a migração de elétrons do eletrodo para coletores de corrente, permitindo melhores desempenhos da taxa de condutividade.
4. Alta estabilidade no ciclo. Os supercapacitores armazenam menos energia que baterias. No entanto, podem suportar grandes correntes e cargas e descargas rápidas. Por isso, este tipo de dispositivo é utilizado para experimentar mais ciclos durante o mesmo tempo de uso em comparação com as baterias, levando a uma elevada estabilidade cíclica [116].

Outro comportamento do armazenamento de carga são os pseudocapacitores, definido como aquele que têm uma dependência linear de carga armazenada com potencial de mudança dentro da janela de interesse e caracterizados por armazenagem de carga maior, porém a resposta de frequência é menor. [116]

As características eletroquímicas dos materiais pseudocapacitivos não são puramente capacitivas, ocupam um meio termo entre supercapacitores e baterias, portanto o prefixo “pseudo” é usado para diferenciá-lo de os supercapacitores. [111]

A transferência de carga superficial nos pseudocapacitores e de baixa frequência em comparação ao comportamento das baterias e da cinética dos supercapacitores. Como consequência, os eletrodos pseudocapacitivos exibem basicamente perfis voltamétricos quase retangulares [121]. Além disso, a cinética de reação (capacidade de taxa) de materiais pseudocapacitivos é geralmente melhor do que os materiais de bateria.

Os eletrodos pseudocapacitivos podem fornecer maior capacitância do que os eletrodos supercapacitivos, mas eles geralmente trabalham dentro de uma faixa de potencial mais estreita. [121]. Ao comparar com materiais supercapacitivos, os materiais pseudocapacitivos geralmente têm capacitância maior. No entanto, a estabilidade cíclica de materiais pseudocapacitivos nem sempre pode atingir o nível dos supercapacitores. Se não são otimizados, eles ainda podem ter um decaimento de capacitância durante a ciclagem de longo prazo.

2.12 Cálculo da capacitância específica

A capacitância específica (C_E) é definida como a razão entre a carga acumulada e o produto da massa do eletrodo pelo potencial aplicado, ver equação [2.44]

$$C_E = \frac{Q}{mV}, \quad (2.44)$$

onde Q é a carga armazenada, m é a massa da amostra e V é o potencial. Como a carga

armazenada é devido ao corrente aplicada então lembrando a relação entre a corrente e a carga,

$$i = \frac{Q}{t}, \quad (2.45)$$

podemos escrever a capacitância específica como função da corrente dividendo por t tanto no numerador quanto no denominador na equação [2.44](#)

$$C_E = \frac{Q/t}{m.V/t}. \quad (2.46)$$

Agora substituindo a corrente na equação [2.46](#) temos,

$$C_E = \frac{i}{m.V/t}. \quad (2.47)$$

O termo V/t é conhecido como taxa de velocidade ou velocidade de varredura que agora chamaremos de ν . Assim a capacitância específica fica como

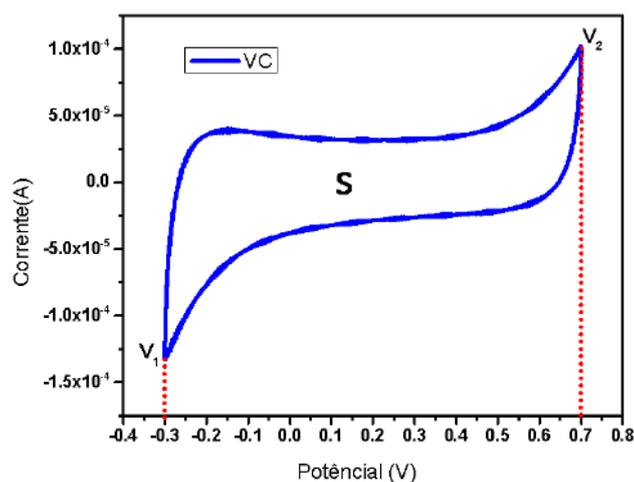


Figura 2.19: Curva do voltamograma cíclico correspondente a uma amostra de BFO feita com pressão de trabalho de 4.0 Torr e submetida ao tratamento térmico de 500°C. Velocidade de varredura de 300 mV/s.

$$C_E = \frac{i}{m.\nu} \quad (2.48)$$

As curvas da voltametria são geradas com a medida da corrente em quanto a voltagem varia veja Fig. 2.19, então podemos calcular a área, insolando a corrente (i) da equação 2.48 e integrando em função do potencial ao lado e lado da igualdade.

$$\int_{V_1}^{V_2} i \, dV = \int_{V_1}^{V_2} C_E \cdot m \cdot \nu \, dV \quad (2.49)$$

A parte esquerda da equação 2.49 corresponde a área (S) do voltamograma na Fig. 2.19. Como C_E , m e ν são constantes, podemos retirá-los da integral e a equação 2.49 fica como,

$$S = C_E \cdot m \cdot \nu (V_2 - V_1). \quad (2.50)$$

A área do voltamograma S corresponde a diferença entre a área gerada (S_1) quando o capacitor está carregando, e a área (S_2) quando o capacitor descarrega. A Fig. 2.20 mostra as diferentes áreas geradas no processo de carga e descarga e a área calculada S .

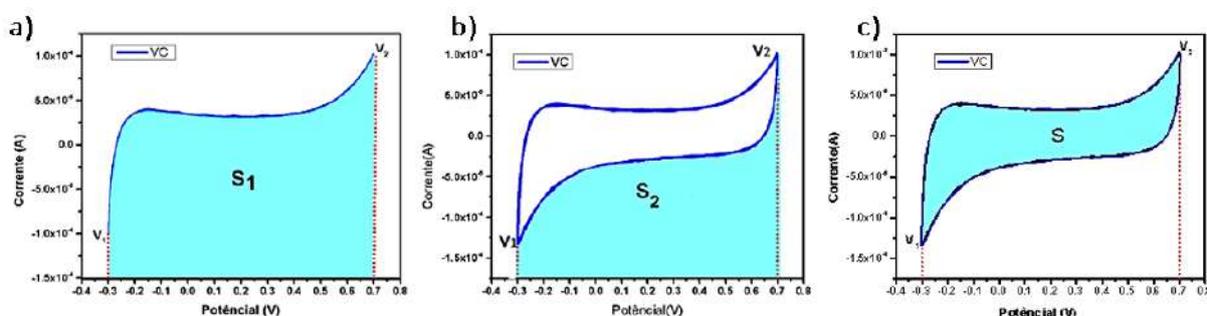


Figura 2.20: Voltamograma da amostra BFO submetida a uma pressão de 4,0 Torr com tratamento térmico de 500°C e velocidade de varredura de 300 mV/s. a) Área correspondente a curva quando o capacitor carrega (S_1). b) Área correspondente a curva quando o capacitor descarrega (S_2). c) Área total correspondente a diferença entre a área de carga e a área de descarga (S).

Fazendo uso da equação 2.50 podemos expressar cada área da seguinte forma:

$$S_1 = C_E \cdot m \cdot \nu (V_2 - V_1), \quad (2.51)$$

correspondente à área quando o capacitor está carregando

$$S_2 = C_E \cdot m \cdot \nu (V_1 - V_2), \quad (2.52)$$

correspondente à área quando o capacitor está descarregando. Conhecidas as áreas, e subtraindo a área da descarga (S_2) da área de carga (S_1) obtemos a área do voltamograma S :

$$S = S_1 - S_2 = [C_E \cdot m \cdot \nu (V_2 - V_1)] - [C_E \cdot m \cdot \nu (V_1 - V_2)]. \quad (2.53)$$

Fazendo os cálculos correspondentes e simplificando a equação 2.53, a área (S) é dada como :

$$S = 2 \cdot C_E \cdot m \cdot \nu (V_2 - V_1). \quad (2.54)$$

O valor de $V_2 - V_1$ corresponde a janela de potencial escolhida. Então, escrevendo $V_2 - V_1 = \Delta V$ e substituindo na equação 2.54 a capacitância específica em (F/g) fica:

$$C_E = \frac{S}{2 \cdot m \cdot \nu \cdot \Delta V}. \quad (2.55)$$

A capacitância específica também pode ser expressada em termos da área do eletrodo de trabalho 127 portanto a equação é:

$$C_E = \frac{S}{2 \cdot A \cdot \nu \cdot \Delta V}. \quad (2.56)$$

Onde A corresponde a área do eletrodo de trabalho em cm^2 e a capacitância específica têm unidades de (F/cm^2)

2.13 Eletroquímica de BiFeO₃

A perovskita de ferrita de bismuto têm sido amplamente considerada como um possível material eletrodo para respostas de diferentes comportamentos de armazenagem de carga,

devido às reações redox reversíveis de Bi^{3+} e Fe^{3+} e a extensão das janelas de potencial de operação [112].

Estudos com diferentes estruturas de BFO demonstraram a eficiência deste material. Assim por exemplo, *Pan*, mostrou o uso como tipo bateria-supercapacitor híbrido (HSB) [112], em outro estudo *Nayak* reporto um dispositivo supercapacitor simétrico de estado sólido (SSD) fabricado usando nanopartículas $BiFeO_3$. Este dispositivo mostrou uma excelente capacitância após 5000 ciclos, sugerindo que poderia ser um material de eletrodo promissor, para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Também mostrou que nanopartículas de $BiFeO_3$ sobre grafeno aumentam a capacitância a uma taxa de varredura de 5 mV/s em eletrólito 1 M (Na_2SO_4) [113].

Por outro lado estudos demonstraram que as nanoestruturas de ferrita de bismuto (BFO) podem ser utilizadas no aumento o desempenho eletroquímico. Assim nanoestruturas tais como nanoflocos, nanopartículas, nanofios por citar algumas foram preparados usando métodos hidrotermais, micro-ondas, solvotérmicos, e sol-gel para serem usadas como eletrodos de trabalho em no estudo de armazenamento de carga [113].

Jadhav demonstrou através da técnica de eletrodeposição que nanoflocos de ferrita de bismuto (BFO) têm uma capacitância específica de 72,2 F/g sob um eletrólito de 2 M NaOH, após 2000 ciclos [114]. *Kuzhandaivel* fabricou um eletrodo de ferrita de bismuto dopado com manganês como dispositivo supercapacitor simétrico de estado sólido (SSD) que entregou capacidade de 72 F/g após 1500 ciclos de carga/descarga, suportando que a ferrita de bismuto de filme fino pode ser um candidato com potencial aplicação como supercapacitor [115].

Além disso, é conhecido que a fase pura das nanopartículas $BiFeO_3$ mostram uma capacitância específica mais alta, (253 F/g) [113] em comparação com outros eletrodos de ferrita que são caracterizados por ter baixa condutividade eletrônica, o que leva um desempenho ruim como supercapacitor [122].

A maior capacitância específica das nanopartículas do $BiFeO_3$ é atribuída a sua maior área de superfície, estrutura ABO_3 pura e menor resistência à transferência de carga. No anexo [.2.1](#) tabela [\(1\)](#) mostra um resumo de alguns materiais compostos de BFO usados como eletrodos de trabalho por vários pesquisadores e sua respectiva capacitância.

Capítulo 3

Técnicas experimentais

A fim de obter as nanoestruturas de Ferrita de Bismuto (BFO) estudadas neste trabalho, foi utilizada a técnica de deposição por laser pulsado (PLD) onde, foram realizadas 16 amostras com 8 variações de pressão, começando desde o vácuo, 0,01, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 Torr.

Depois disso, as amostras foram divididas em dois grupos de oito, onde o primeiro conjunto foi estudado sem tratamento térmico (como depositado), e o outro grupo foi submetido a 500°C durante 4 horas. Isto com o objetivo de comparar a nanoestrutura formada, tamanho das nanopartículas e as propriedades magnéticas das mesmas.

Para realizar a caracterização morfológica foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A análise estrutural foi feita utilizando a técnica de difração de raios-X com ângulo de incidência rasante (GIXRD), que permitiu identificar a estrutura cristalina por meio de padrões de difração.

As medidas de magnetização foram feitas em função da temperatura com campo fixo usando um magnetômetro VSM-SQUID, da Cryogenics Limited modelo *S600X*. A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica por meio de um potenciostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Suíça).

3.1 Deposição por laser pulsado (PLD)

A deposição por laser pulsado é uma técnica que está baseada em focalizar o feixe de um laser pulsada de alta potência na superfície do material estudado (alvo). No alvo ocorre a conversão de energia electromagnética do laser em energia térmica, química ou mecânica, causando estados eletrônicos excitados que decaem ao estado fundamental pela emissão de fótons. Além disso pela interação elétron-fóton, a energia absorvida é transferida para os átomos e íons da rede, de modo que a temperatura da superfície do alvo aumenta e aparece um gás de elétrons de condução. Pela condutividade térmica do material, o calor é transferido para seu interior, onde ocorre o aquecimento da superfície do alvo sólido em um tempo característico, (para metais é de 10^{-12} s e para isolantes está na faixa entre 10^{-12} s até 10^{-3} s) [126], formando uma nuvem em expansão (plasma) perpendicular em relação ao alvo se movimentando na direção do substrato (veja a Fig. 3.2).

Dependendo da fluência do laser incidente no alvo, a taxa de remoção instantânea do material pode variar. Assim para densidades de energia suficientemente altas e pulsos de curta duração (7 ns) [55], se produz a erupção de uma pluma de plasma a uma velocidade aproximada de 10^6 cm/s [128], composta por uma variedade de elementos, átomos, íons, moléculas, outras espécies, e até pequenas gotas, formadas por partículas do material constitutivos do alvo, que são inteiramente arrancados dele.

3.1.1 Sistema PLD

O processo de PLD para a produção de nanoestruturas é feito dentro de uma câmara esférica com sistema de alto vácuo, onde encontra-se o alvo e o substrato. O vácuo é criado com o objetivo de controlar a atmosfera e evitar a interação das partículas da pluma do plasma com ar. A câmara possui uma janela de alta transmitância que permite que um laser pulsado passe através dela e atinge o alvo giratório, com o objetivo de evitar ablação repetida na mesma região. Acima de uma certa potência por área, o material do

alvo é vaporizado, formando uma pluma de plasma que se expande perpendicularmente pela superfície do alvo e se encontra com o substrato Fig. 3.1.

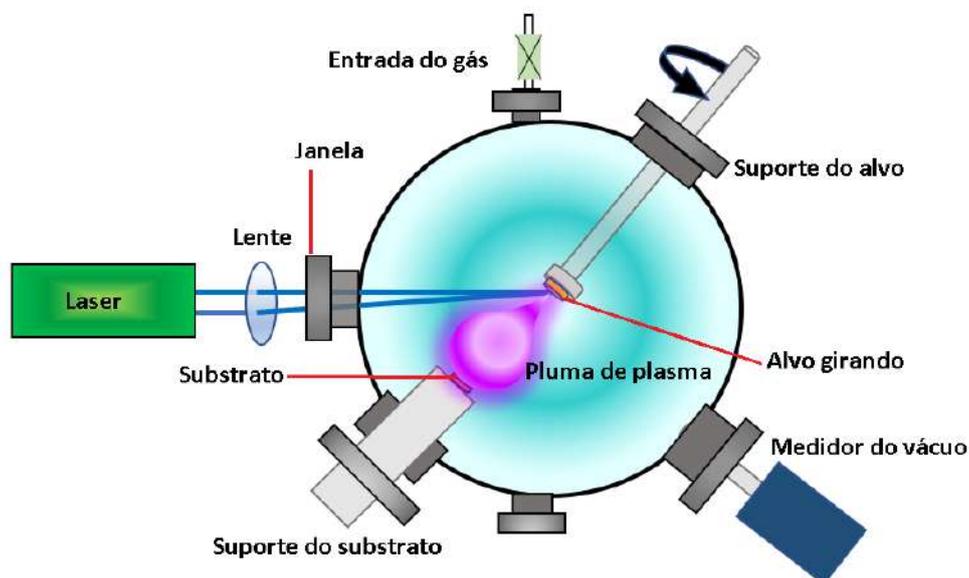


Figura 3.1: Esquema do dispositivo PLD. Figura adaptada de [131]

O crescimento das nanoestruturas no substrato ocorre através da condensação dos átomos, moléculas ou partículas da pluma de plasma quando chegam ao substrato, onde durante o trajeto da distância entre alvo e o substrato a partícula pode crescer capturando átomos. Os átomos adsorvidos movimentam-se sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar pequenos núcleos (cluster), distribuídos aleatoriamente pela superfície do substrato. Este processo é denominado nucleação [129]. Após a nucleação o cluster vão aumentando seu tamanho capturando átomos em sua superfície e formando aglomerados, Fig. 3.2.

As propriedades físicas e químicas do material depositado dependem de diferentes parâmetros tais como o comprimento de onda, potência do laser, taxa de repetição do pulso laser, focalização do feixe do laser sobre o alvo, temperatura, composição e estrutura cristalina do substrato, espécie do gás de fundo, pressão na qual é submetida a amostra e da distância entre o alvo e o substrato [55].

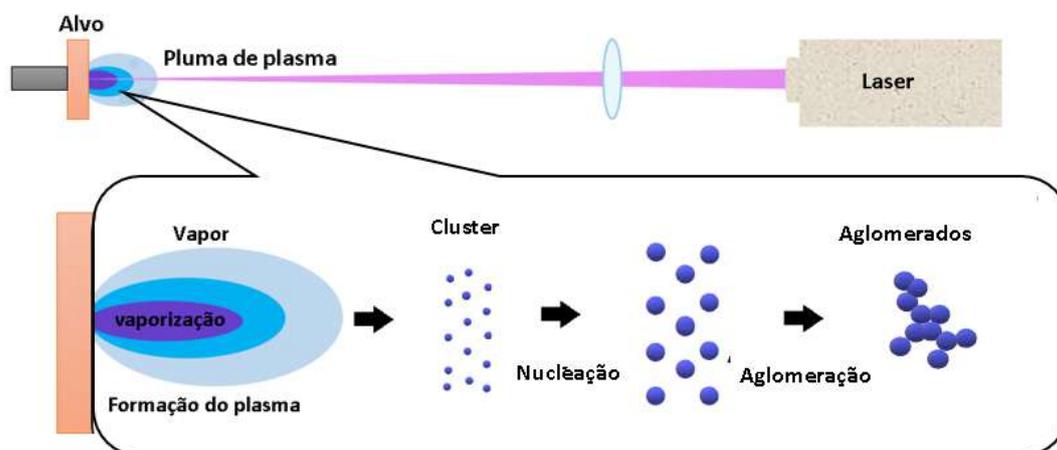


Figura 3.2: Produção de nanopartículas por ablação laser. Um laser pulsado atinge um alvo, vaporizando o material e formando uma pluma de plasma que se expande perpendicularmente da superfície do alvo. No processo, uma variedade de elementos como átomos, íons, moléculas e outras espécies, formadas por partículas do material constitutivos do alvo são inteiramente arrancados. Esses materiais podem ir se juntando durante o voo chegando no substrato na forma de clusters. Esquema adaptado de [130]

3.1.1.1 Comprimento de onda

O comprimento de onda da radiação incidente deve estar na região de forte absorção do material, pois isso afeta a taxa de evaporação do material produzido pela pluma de plasma e portanto, a deposição das partículas sobre o substrato. Assim, se o comprimento de onda for menor, implica uma diminuição da taxa de evaporação do material, a qual afetará a espessura do filme, porém favorece a cristalinidade do material.

3.1.1.2 Laser

O laser mais utilizado para a deposição PLD é o laser de Nd:YAG, (neodymium-doped yttrium aluminium garnet, Nd: $Y_3Al_5O_{12}$). É um laser de estado sólido que apresenta comprimentos de onda de 1064 nm, mas pode-se usar dobradores, triplicadores e quadruplicadores de frequência óptica para obtermos comprimentos de ondas de 532 nm, 355 nm e 266 nm, respectivamente.

A fluência do laser (densidade de energia por unidade de área) influencia no tamanho e

na densidade das partículas liberadas do alvo e pode ser modificada variando a energia por pulso, ou seja, a potência do laser.

3.1.1.3 Pulso de deposição

Quando um pulso de laser é irradiado sobre um material, a energia eletromagnética é transformada em energia de excitação eletrônica e transferida para o material. O tempo de relaxação deste processo de entrega de energia depende do material e da duração do pulso, portanto este é um parâmetro importante no processo de ablação de qualquer material.

Se consideramos que o pulso possui uma duração na ordem de um nanosegundo, há tempo suficiente para ocorrer a condução térmica e o laser pode interagir com a pluma levando a um aquecimento das espécies do plasma. [126]. Esse processo causa a fusão de uma parte da região do alvo atingida por ele, gerando como consequência grandes partículas fundidas (gotas). Uma estratégia para reduzir a quantidade de gotas é aumentar a potência do laser, reduzir o comprimento de onda e garantir que a superfície do alvo seja uniforme. [129].

3.1.1.4 Pressão do gás

A pressão do gás de trabalho no interior da câmara, ou pressão de vácuo, é importante no controle da deposição de material no substrato porque controla o tamanho da pluma e, portanto, as espécies que atingem o substrato. Por exemplo, a expansão da pluma em vácuo (pressões da ordem de 10^{-6} Torr) por ser uma expansão livre de colisões externas, não tem transferências de energia e massa das partículas ablacionadas para o gás da atmosfera tampão, permitindo assim que as espécies do alvo podem ser facilmente depositadas no substrato. Este processo é considerado como adiabático [31]. Por outro lado, quando a ablação é realizada em uma atmosfera de pressão com gás, as espécies em fase de vapor reduzem a energia cinética e aumenta as reações químicas entre a pluma e o gás. Gases reativos como oxigênio podem ser introduzidos na câmara para compensar a perda

de um elemento constituinte, favorecendo a oxidação antes da deposição [55]. Finalmente, para que ocorra nucleação e crescimento das partículas antes de atingirem o substrato se apresentam colisões entre a pluma e o gás como pode ser visto na Fig. 3.2.

3.1.1.5 Distância alvo-substrato

A distância alvo-substrato é um parâmetro importante a ter em conta no crescimento das nanoestruturas, uma vez que pode afetar a espessura do filme. Por exemplo, mantendo constantes todos os outros parâmetros mencionados nos parágrafos anteriores e aumentando a distância alvo-substrato, observa-se uma drástica diminuição na espessura do filme [133]. Isto é devido ao fato de que a pluma se expandir de forma cônica invertida cuja área da superfície (área da base do cone) aumenta com o aumento do raio da mesma, fazendo que a densidade de partículas que alcança a superfície do substrato por unidade de área seja menor e, portanto a taxa de deposição será menor [134].

No caso de distâncias muito próximas entre o alvo e o substrato o resultado é também prejudicial. Se o substrato é colocado dentro da área quente do plasma então são favorecidos os processos de re-evaporação e segregação, afetando a estequiometria do filme depositado e aumentando a concentração de defeitos. No caso de deposição em vácuo, o efeito da alteração desta distância reflete-se principalmente na distribuição angular do fluxo de partículas ejetadas [135].

3.1.2 Equipamento PLD

Na preparação das amostras estudadas neste trabalho foi usado um sistema PLD como mostrado na Fig. 3.3 com as seguintes características:

- A) Laser Nd:YAG, (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) modelo NANO T250-10 da empresa Litron Laser, com potencia 2 J/pulso com duração média de 7 ns por pulso.

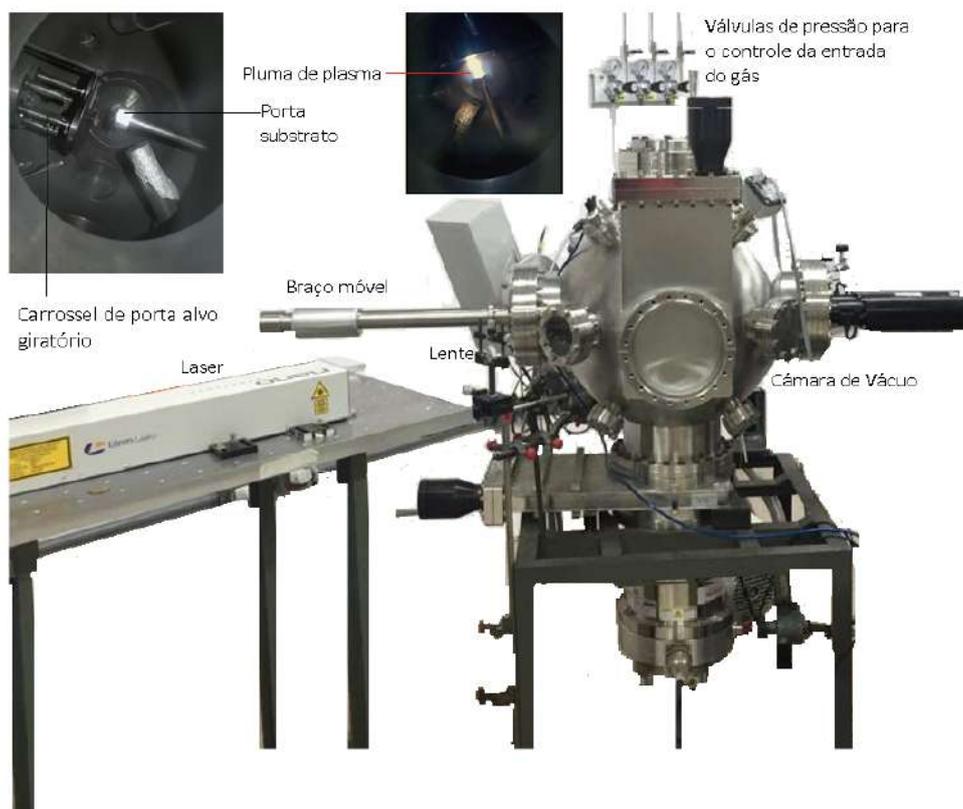


Figura 3.3: Equipamento PLD usado laboratório LaMAR IF-UFF.

- B) Lente de quartzo localizada entre o laser e a janela óptica de entrada (também de quartzo) com distância focal de 50 cm, cuja função é focar o feixe incidente do laser no alvo. Esta lente possui depositadas em sua superfície multicamadas de filmes finos orgânicos que permitem diminuir a reflexão para o comprimento de onda do feixe do laser a 1064 nm [55].
- C) Câmara esférica com sistema de ultra alto vácuo. O sistema de vácuo possui uma bomba mecânica, uma turbo-molecular e dois medidores de pressão. A bomba mecânica começa a operar a pressão atmosférica e produz um vácuo da ordem de 10^{-2} ao 10^{-3} Torr. Quando chega a pressões menores de 10^{-2} Torr a bomba turbo molecular é ligada com o objetivo de diminuir a pressão por volta de 10^{-7} até 10^{-9} Torr.
- D) Sistema de controle de gases MKS e sistema de carrossel de porta alvos giratórios da

empresa NEOCERA. O alvo deve ser girado para que o seu desgaste seja uniforme e que a ablação ocorra em uma superfície quase plana. Em todas as amostras utilizamos uma velocidade de giro de $10^\circ/\text{minuto}$.

E) Braço móvel que controla a distância entre o alvo e o substrato. A distância usada na deposição foi de 1cm e mantida constante para todas as amostras.

É importante notar que a distância real de deposição é a soma da distância fixa mantida entre o substrato e o alvo quando o braço móvel encontra-se totalmente no interior da câmara (3,3 cm) e a distância externa medida entre o braço móvel e a câmara de vácuo (1,0 cm) Fig. 3.3.

3.2 Microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica é amplamente empregada para caracterizar as estruturas internas de diferentes materiais e a morfologia de nanoestruturas. O uso de um feixe de elétrons acelerados por alta tensão possibilita uma maior resolução espacial nas imagens (na escala de centenas de picômetros) em comparação com a resolução alcançada usando fótons como fonte de radiação na microscopia óptica (aproximadamente 200 nanômetros) [137].

No estudo de materiais, esta técnica permite conhecer informações detalhadas sobre a composição química, estrutura cristalina e topografia da superfície próprias da amostra.

A microscopia eletrônica pode ser dividida em duas categorias principais: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura, utiliza um feixe de elétrons gerados pela aplicação de um potencial variável a um filamento geralmente de tungstênio, que acelera os elétrons e aquece o filamento. Por efeito termoiônico, os elétrons são arrancados do filamento gerando um feixe de elétrons com diâmetro de alguns micrômetros e energia média de 30

keV. [138]. O feixe gerado, atravessa um conjunto de lentes eletromagnéticas, cada uma responsável por um processo.

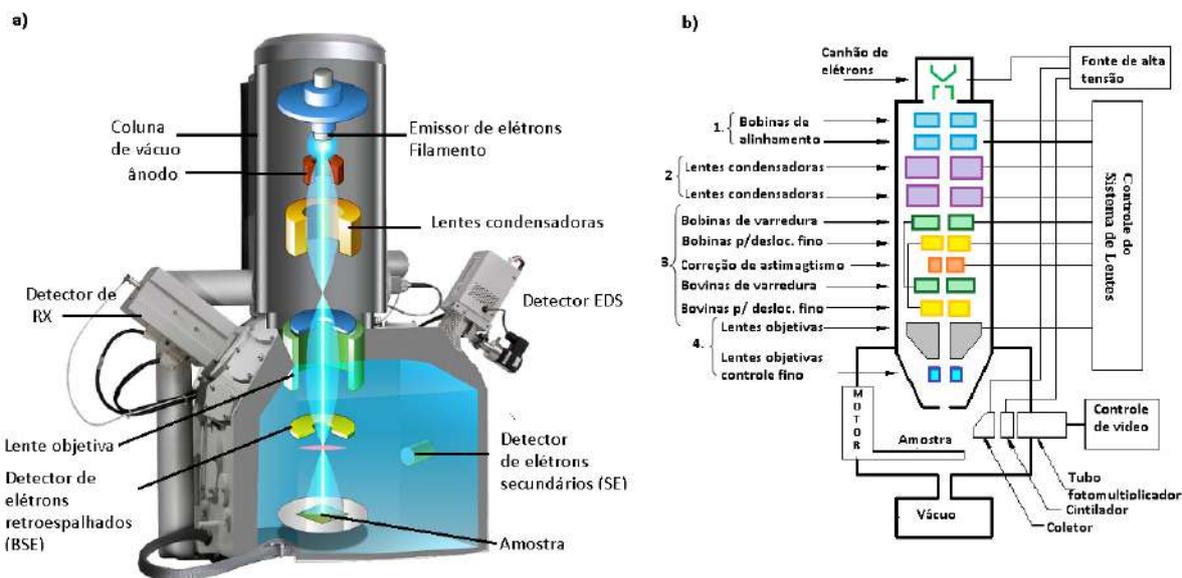


Figura 3.4: a) Esquema de um microscópio de varredura (MEV). Figura adaptada de [142]. b) Diagrama detalhado do conjunto de lentes que compõem a coluna de vácuo do microscópio eletrônico de varredura. Figura adaptada de [143].

O primeiro conjunto de lentes são as bobinas de alinhamento Fig. 3.4b1. Estes são responsáveis pelo controle da posição do feixe no plano X,Y dentro da coluna do vácuo e pela inclinação do feixe. A seguir temos as lentes condensadoras que têm como função diminuir o tamanho do feixe de elétrons para um diâmetro de dezena de nanômetros, condição necessária para ter uma boa resolução, Fig. 3.4b2. O próximo conjunto são as bobinas para a correção de astigmatismo, as bobinas de varredura e as bobinas de deslocamento fino, cuja função é controlar de forma sistemática a posição do feixe no plano X,Y em forma de uma varredura completa, Fig. 3.4b3. Por último temos as lentes objetivas usadas para a focalização grossa e fina do feixe sobre a superfície da amostra, Fig. 3.4b4.

O conjunto das lentes esta localizado dentro de uma coluna em vácuo, a uma pressão cerca de 10^{-5} Torr para filamentos de tungstênio [140] ou de 10^{-7} Torr caso seja de

lantânio [141]. Este vácuo é necessário para evitar a contaminação, vibrações ou ruídos e garantir uma imagem de alta resolução, Fig. 3.4a. Por outro lado, a ausência do vácuo na coluna, resultaria na presença de outras moléculas que poderiam interagir com o feixe, que resultaria em uma diminuição na eficiência de detecção nos detectores e na qualidade das imagens obtidas.

3.2.1.1 Formação e interpretação da imagem

A imagem é formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície, como resultado de uma amplificação de uma sinal obtida da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra.

Quando o feixe primário de elétrons interage com a amostra, pela dispersão e absorção perdem energia e formam um volume em forma de gota conhecido como volume de interação, veja a Fig. 3.5.

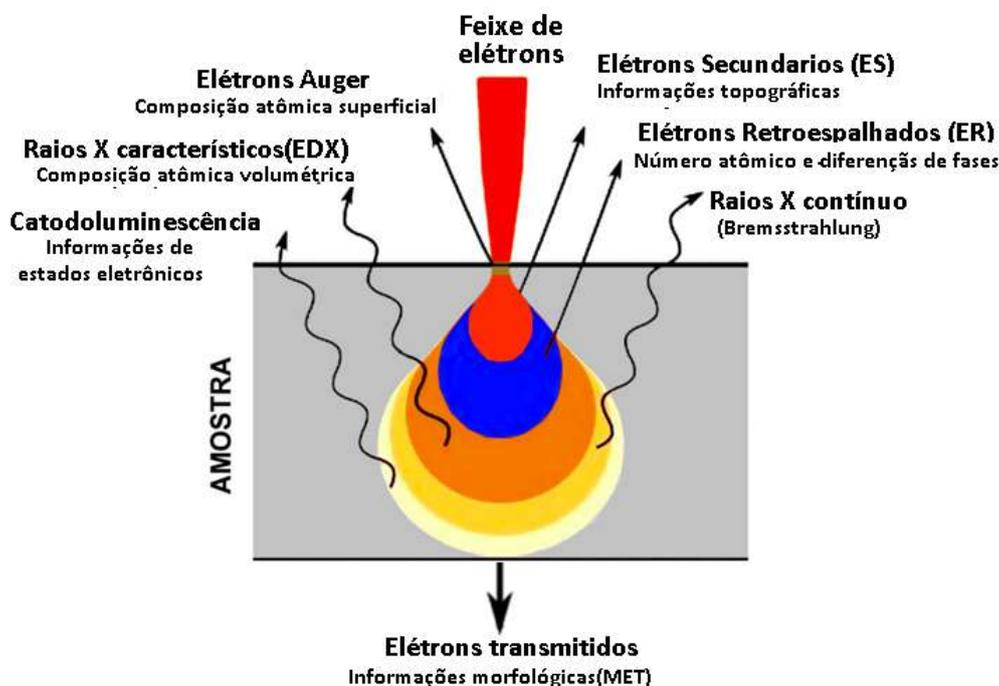


Figura 3.5: Figura da interação dos elétrons com a matéria gerada por um feixe de elétrons a partir de um sinal de microscópio de varredura (MEV). Figura adaptada de [145].

O volume se estende desde dezenas de nanômetros até valores ao redor de $5 \mu\text{m}$ de profundidade da amostra [139], gerando emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X (Bremstrahlung), elétrons Auger, raios-X característicos (EDX), radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta e fônons, além de causar aquecimento da amostra. A Fig. 3.5 mostra um esquema de cada tipo de emissão. O tamanho deste volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico dos átomos da amostra e da densidade da amostra.

Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. As mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados [138]. Os elétrons secundários na superfície da amostra, são gerados por interações inelásticas entre o feixe de elétrons e os átomos. Os elétrons retroespalhados em regiões mais profundas, são gerados após a interação elástica entre o feixe de elétrons e a amostra. Os elétrons emitidos com maior ou menor intensidade são coletados por detectores, cujos impulsos são usados para modular o brilho de um tubo de raios catódicos. Estes impulsos de entrada no tubo são variados em x-y e sincronizados com as voltagens de deflexão do feixe eletrônico, o que causa que ponto a ponto do feixe atinge na amostra gerando um mapeamento e produzindo uma imagem da superfície.

Por fim, com o objetivo de obter uma melhor visão da imagem, o aumento do microscópio deve ser calibrado. Este aumento consiste na relação entre a área varrida na amostra que é ajustável pela variação da voltagem que controla a deflexão do feixe eletrônico e o comprimento da linha de varredura sobre o tubo de raios catódicos, que é fixa [144]. Quanto menor a área varrida na amostra, maior o aumento observado na tela. A imagem da Fig. 3.6 corresponde ao microscópio de varredura (MEV) do laboratório LaMAR do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, usado para obter as micrografias deste trabalho.



Figura 3.6: Microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 7100F laboratório LaMAR IF-UFF.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão assim como a microscopia eletrônica de varredura, utiliza um feixe de elétrons com alta energia (300 keV), mas com a diferença de que os elétrons são transmitidos na amostra para criar uma imagem bidimensional de alta resolução. No estudo de nanomateriais esta técnica é amplamente utilizada porque fornece informações sobre a estrutura e composição da amostra a nível atômico.

A espessura das amostras a serem estudadas é um fator importante a ser levado em conta, pois os elétrons passam melhor por amostras finas de que por aquelas muito espessas. No caso de uma amostra espessa, ela deve ser raspada ou diluída para facilitar seu estudo. A espessura apropriada deve ser menor ou igual 100 nm [55].

No caso de nanopartículas, este fator não é um problema, pois elas podem ser depositadas em quantidades menores diretamente sobre o suporte da amostra (grade) usada para o análises dos diferentes tipo de nanomateriais.

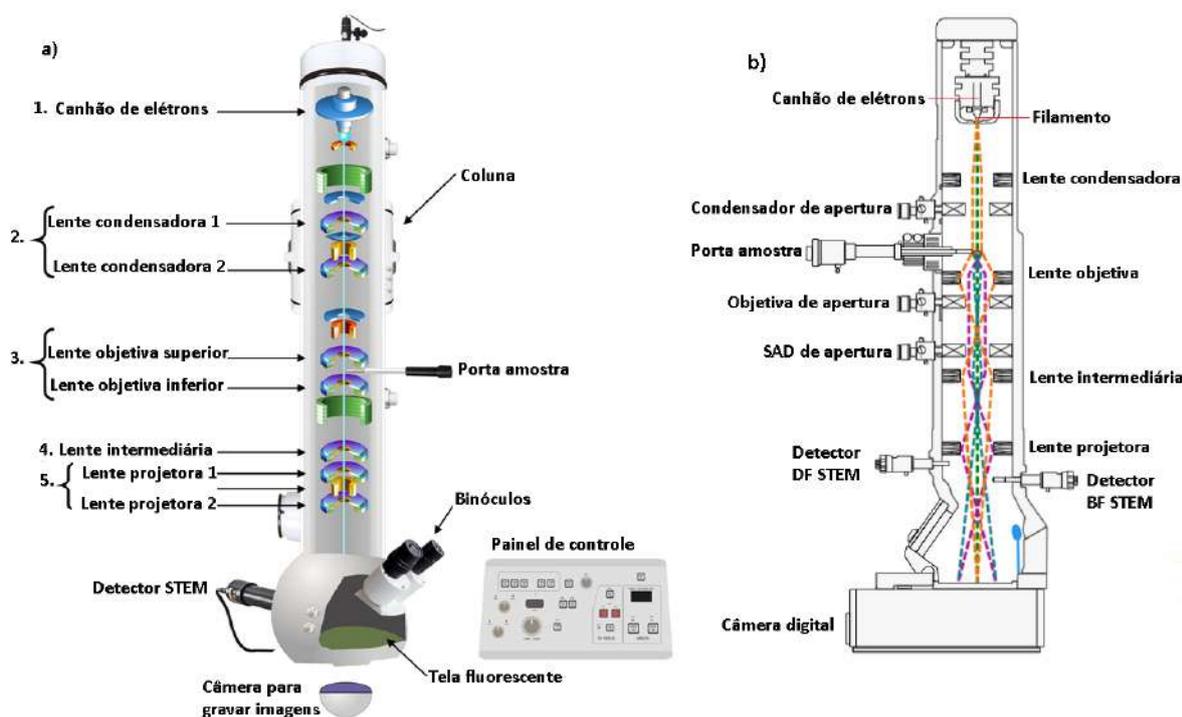


Figura 3.7: a) Partes do microscópio de transmissão (MET). b) Diagrama detalhado do conjunto de lentes que compõem a coluna de vácuo do microscópio eletrônico de transmissão (MET). Figura adaptada de [142].

O microscópio eletrônico de transmissão é composto por: um canhão de elétrons colocado em uma coluna em vácuo ultra-alto, que emite os elétrons que colidem ou passam através da amostra, criando uma imagem ampliada. Fig. 3.7a. Um conjunto de lentes magnéticas ou lentes condensadoras cuja função é criar campos que focalizam o feixe de elétrons de maneira que iluminem de forma paralela ou convergente a amostra de acordo a área que se deseja analisar. A iluminação do feixe pode ser feita com iluminação constante na amostra (MET) ou com um feixe muito pequeno que varre um área retangular (STEM) Fig. 3.8. Outro conjunto de lentes (objetivas), cuja função é a formação da primeira imagem da amostra, que depende do modo de funcionamento do microscópio. A Fig. 3.7a e b, mostra a localização destas. Uma lente intermediária que é ajustada para gerar dos tipos de imagem: por transmissão dos elétrons, de forma que o plano objeto seja o plano imagem da lente objetiva que é projetada na tela. Fig. 3.9a e modo difração, onde

é necessário ajustar o sistema de lentes de forma que o plano focal da lente objetiva atue como um plano objeto para a lente intermediária. Fig 3.9b

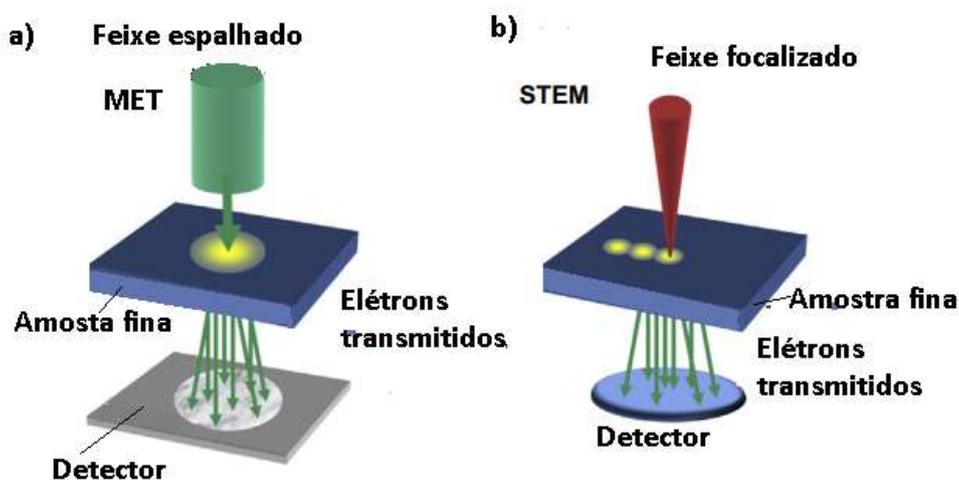


Figura 3.8: a) Iluminação modo MET com feixe de elétrons espalhados em uma amostra fina. b) No modo de operação STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), o feixe incidente é focalizado de forma convergente formando um spot da ordem de poucos angstroms que varre a amostra sem variação de inclinação. Figura adaptada de [146]

O modo difração é usado para aquelas amostras cristalinas, onde o padrão de difração é projetado na tela permitindo escolher apenas certa área para realizar a difração. A técnica é chamada de difração de elétrons de área selecionada (SAD) e os elétrons que passam pela amostra fornecem informações cristalográficas sobre o material estudado [139].

Existem outros métodos feitos com microscopia eletrônica de transmissão, tais como a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) e a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) que permitem estudar a composição atômica, a ligação química, as propriedades eletrônicas e a espessura localizada do material. Câmara ou sistema de gravação que exhibe a imagem produzida pelos elétrons, na tela do computador e placa fotográfica ou tela fluorescente que é colocada atrás do objeto a ser visto para gravar a imagem ampliada. A Fig. 3.10 corresponde ao microscópio (MET) do laboratório LaMAR IF-UFF usados para as tomas das micrografias neste trabalho.

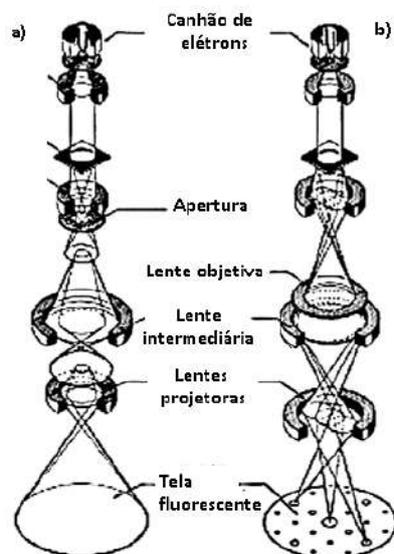


Figura 3.9: a) Arranjo experimental microscópio MET para obter imagens geradas pela transmissão de elétrons. b) Arranjo experimental microscópio MET para obter os padrões de difração em amostras cristalinas. Figura adaptada de [137].



Figura 3.10: Microscópio de transmissão, JEOL JEM 2100F do laboratório LaMAR IF-UFF.

3.3 Raios-X com Ângulo de Incidência Rasante

A estrutura resultante de um filme fino ou de nanopartículas, é determinada pela técnica e condições usadas na deposição. Dependendo das condições de deposição, pode se formar nanoestruturas com padrões de difração diferentes. Por exemplo, considerando a disposição dos átomos as estruturas podem ser classificadas como amorfas ou cristalinas [153].

Para caracterizar materiais depositados ou crescidos em substratos amorfos e monocristalinos, é usada a técnica de difração de raios-X de incidência rasante (GIXRD), que permite identificar a fase, mudanças de fase, cálculo do tamanho do grão, deformações da malha, estudos de perfil, estado de oxidação e propriedades mecânicas da superfície [147].

Na técnica GIXRD o feixe incidente de raios-X, é mantido fixo em um ângulo rasante, normalmente de até 10° em relação ao limite de reflexão total [150], configuração denominada de geometria de Seemann-Bohlin, e o detector é movimentado pela faixa angular a ser analisada, o que permite a mudança na profundidade de penetração da radiação que podem ser atingidas pelo feixe. A Fig. 3.11 mostra a configuração usada nesta técnica.

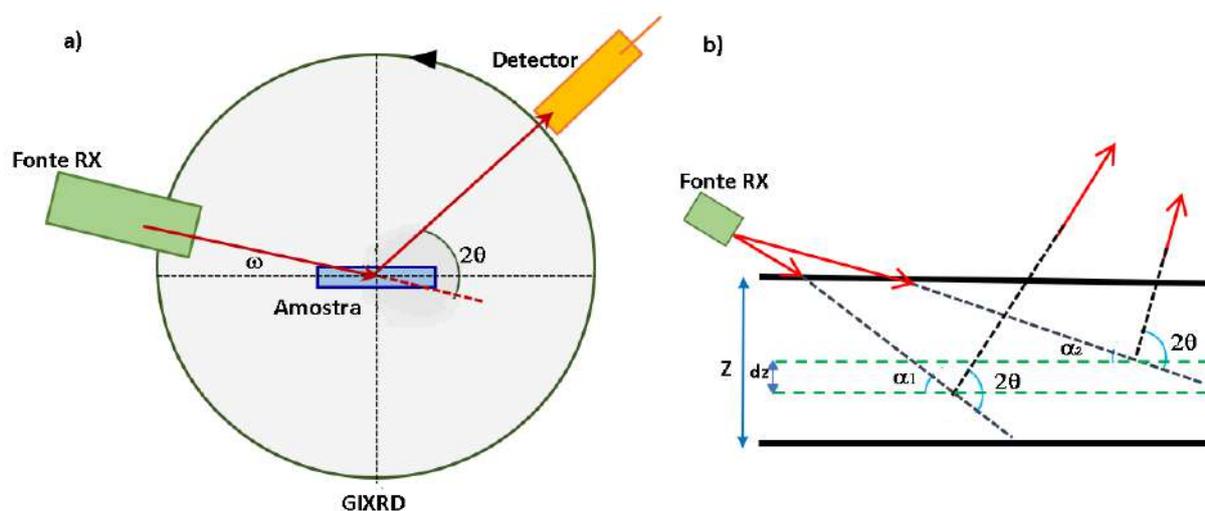


Figura 3.11: a) Montagem usado na técnica GIXRD b) Geometria do Seemann-Bohlin para análise de padrões de difração. Figura adaptada de [150] e [152].

Na técnica quanto menor o valor de ω , veja a Fig. 3.11a, mais superficial seria a penetração do feixe, portanto, para obter informações das camadas mais profundas o ângulo ω deve ser aumentado [149].

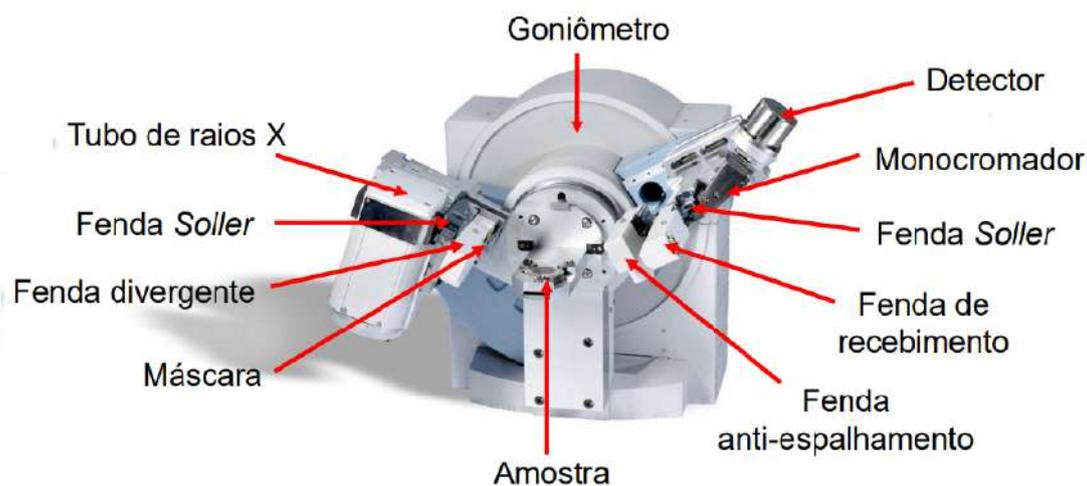


Figura 3.12: Difratômetro comercial e seus componentes. Figura adaptada de [151].

Ao contrário da técnica convencional de DRX, na técnica GIXRD a difração ocorre para aqueles ângulos em que os planos de difração não são paralelos à superfície da amostra, então a referência para o ângulo de difração não é mais a superfície da amostra, agora é o conjunto de planos que dá origem aos picos de difração [148].

Como vantagens desta técnica temos que ela não é destrutiva, suprime o efeito do substrato e assim é mais sensível a nanoestrutura depositada, além disso têm a possibilidade de utilizar um difratômetro em pó convencional, simplesmente adaptando uma fenda Soller e um monocromador plano. A Fig. 3.12 mostra uma configuração de um difratômetro comercial com este tipo de adaptação. A Fig. 3.13 mostra o equipamento usado para as medidas de RX das amostras com diferentes pressões onde foram feitas as medidas com ângulo rasante 2θ na faixa de 20° até 60° .

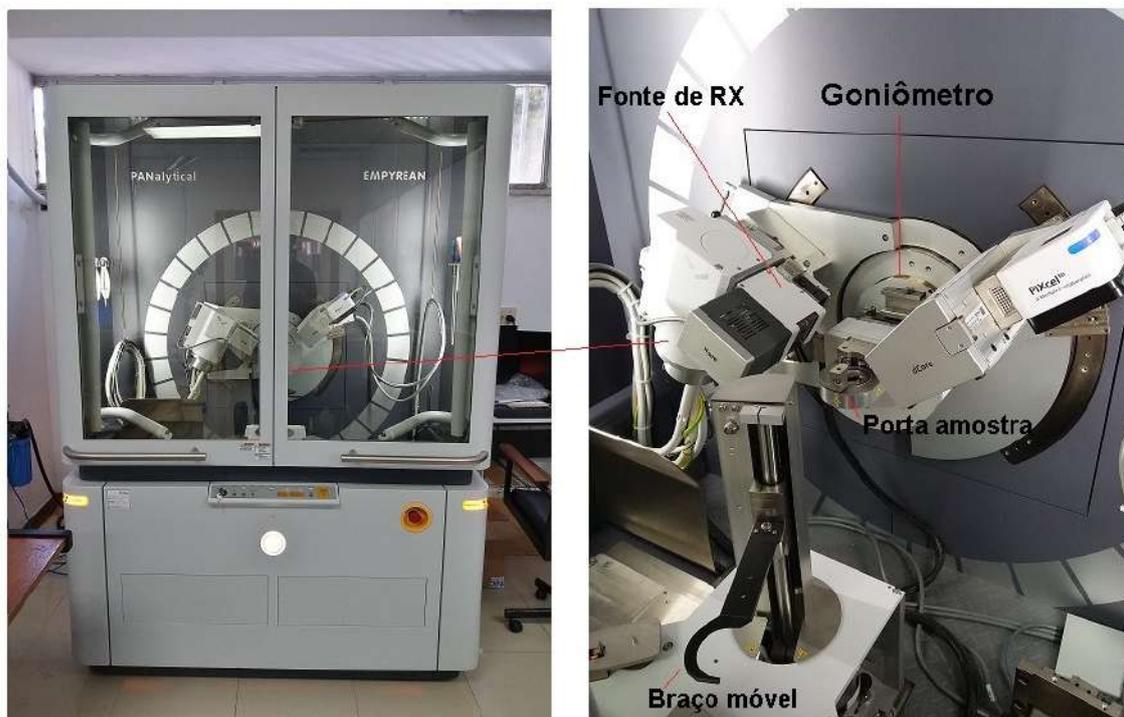


Figura 3.13: Difractômetro EMPYREAN- Terceira geração-PANalytical. Laboratório de RX CBPF.

3.4 Medidas magnéticas

Para medir a magnetização de um material geralmente é empregado equipamentos baseados na variação do fluxo magnético quem gera o fluxo é o movimento da amostra no interior das bobinas de detecção. As bobinas usadas são supercondutoras é são responsáveis pela aplicação do campo magnético à amostra. No nosso estudo precisamos de um detector muito sensível já que queremos medir a magnetização que gera as nanoestruturas de ferrita de bismuto (BiFeO_3) e de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Um dispositivo que atende a estas características é o magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) constituído por um magneto supercondutor, um gradiômetro axial de segunda chamado assim porque têm como característica serem capazes de detectar variações do campo magnético paralelo ao eixo do magneto. Consiste em duas bobinas conectadas em série e um sensor SQUID conectado às bobinas de detecção. A Fig. [3.14](#)

mostra as partes de um magnetômetro SQUID da empresa Cryogenics que foi usado neste trabalho.

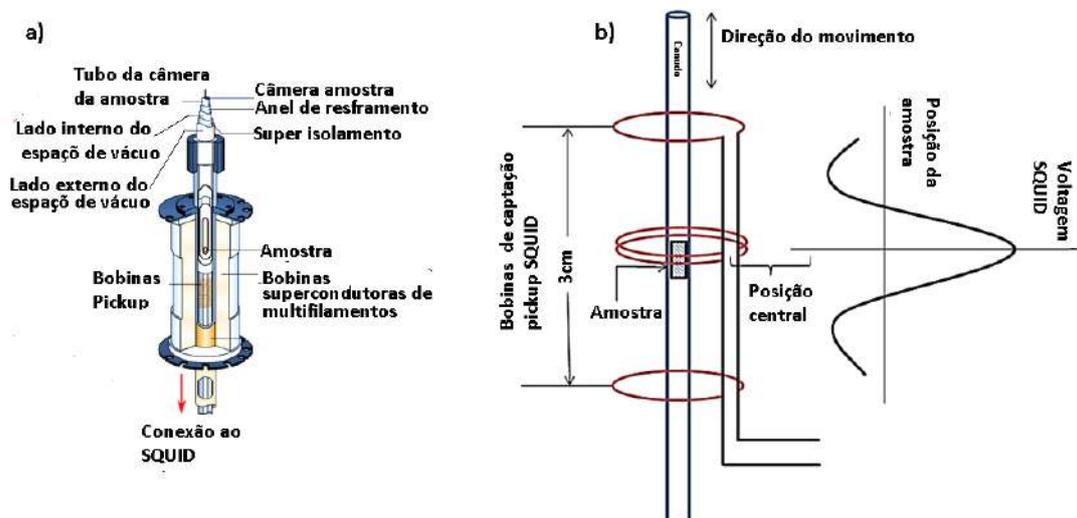


Figura 3.14: a) Esquema de um SQUID comercial e suas partes, mostrando a disposição das bobinas pick-up e a câmara na qual a amostra é movimentada. Figura adaptada de [159]. b) Esquema do gradiômetro axial no sistema magnetômetro SQUID. Figura adaptada de [158].

Para realizar a medida magnética a amostra é montada em um porta amostra, em nosso caso usamos um canudo plástico, o qual é movido ao longo do eixo de simetria através das bobinas acopladas no SQUID, onde se gera o fluxo magnético e a corrente induzida Fig.3.14b.

O campo magnético é medido pela bobina de detecção, que está ligada em série a uma bobina supercondutora, que se acopla magneticamente no SQUID. Esse conjunto de bobinas é chamado de transformador de fluxo magnético e tem como função converter o campo magnético em uma corrente e dar o valor instantâneo do mesmo. [157]

O responsável da detecção das sinais é o sensor SQUID acoplado com uma bobina supercondutora que são mantidos em 4,2 K, submersos em hélio líquido dentro de um compartimento Dewar Fig.3.15. Esse sensor detecta qualquer alteração do fluxo magnético (Φ) e o transforma em um fluxo de corrente, permitindo medir momentos magnéticos

extremadamente baixos (até 10^{-12} Am^2) [160].

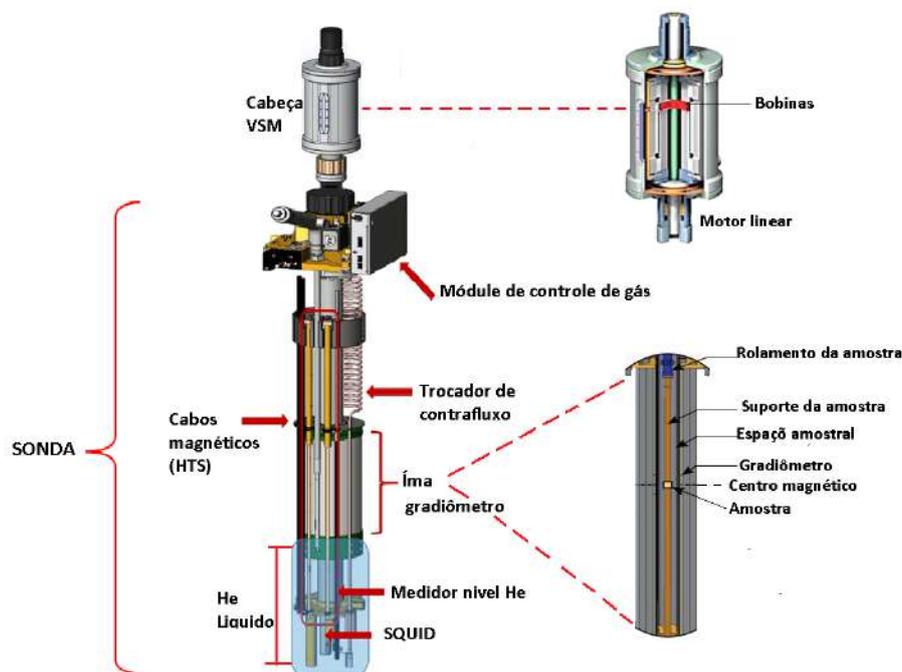


Figura 3.15: Partes que compõem a sonda do SQUID. Figura adaptada de [152] e [157]

3.4.1 Sensor SQUID

O sensor SQUID é um anel supercondutor com duas junções Josephson. Essas junções têm a função de estabelecer uma corrente crítica (I_c) acima da qual o anel deixa de ser supercondutor e se converte em um material resistivo R , com uma diferença de potencial V que pode ser detectada nos terminais do dispositivo. Fig. 3.16c.

O anel é acoplado a uma bobina supercondutora de entrada por meio de uma indutância mútua M que a sua vez está ligada nas bobinas supercondutoras pick-up, onde colocamos a amostra a ser estudada é deslocada como mostrado na Fig. 3.14. O deslocamento é geralmente oscilatório e de baixa frequência gerando uma mudança de fluxo magnético nas bobinas pick-up e, portanto, também no SQUID [161].

Esta mudança induz uma corrente magnética no SQUID, onde uma corrente protetora

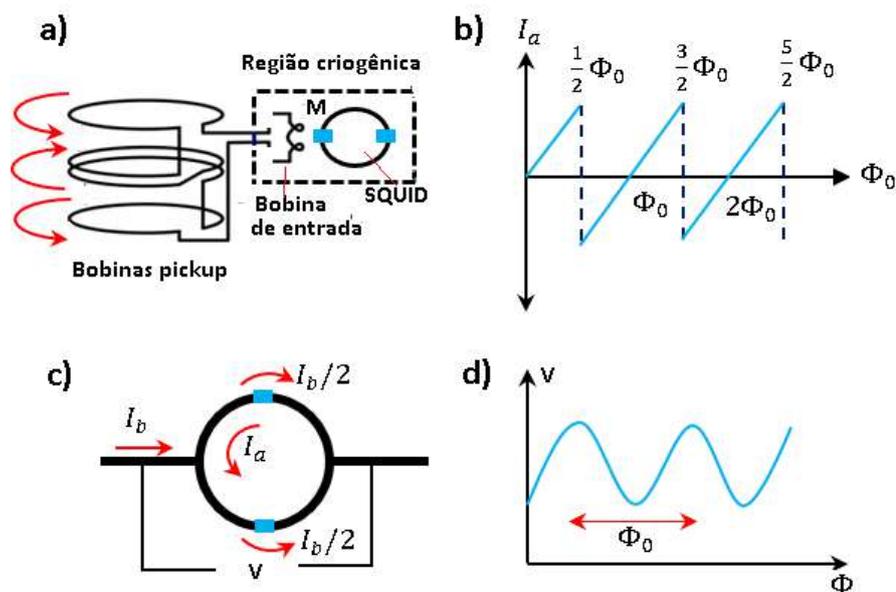


Figura 3.16: a) Diagrama de um gradiômetro usado para medir a magnetização de uma amostra ao se movimentar no interior das bobinas pickup, as bobinas de entrada em série e o SQUID. b) Perfil da corrente de rastreamento I_a no SQUID, como função do fluxo magnético Φ . c) Representação de um SQUID. O anel tem duas junções resistivas que determinam a corrente crítica I_c . d) Voltagem versus fluxo magnético para uma corrente de polarização constante. Figura adaptada de [96].

I_a se opõe à mudança de fluxo, que se sobrepõe ao atual I_b previamente estabelecido no dispositivo, como é mostrado na Fig. 3.16c.

Em correntes abaixo de uma corrente crítica, embora as junções sejam resistivas, os elétrons no anel supercondutor experimentam um efeito de túnel através das junções que faz manter a corrente elétrica.

Se a soma dessas correntes excedem a corrente crítica $I_c/2$ de um dos braços, então a respectiva junção torna-se resistiva, induzindo o fluxo de corrente através do outro braço, o que faz com que o valor da corrente crítica também seja excedido nesse caminho do SQUID, e finalmente o dispositivo inteiro deixa de ser supercondutor [162].

Por outro lado a relação da corrente de blindagem I_a com ao aumento do fluxo magnético Φ é não linear, assim quando fluxo aumenta até $\Phi/2$, a corrente de blindagem mantém sua magnitude, mas muda sua direção no anel, Figura 3.16a e b. Isto significa que o

anel permitiu o fluxo de um quantum adicional Φ_0 e agora estabelece uma corrente de blindagem I_a na direção oposta para mantê-la.

Este processo se repete periodicamente de tal forma que, I_a com respeito ao Φ , tem um perfil como ilustrado na Figura 3.16b.

Eventualmente quando I_a chega a zero ou próximo a zero, então o SQUID torna-se novamente supercondutor, o que significa que a voltagem em seus terminais também se torna supercondutora e adquire um perfil periódico, como mostrado na imagem 3.16d. A forma como este perfil de tensão muda é usado para fazer uma leitura da magnitude do fluxo magnético nas bobinas de pickup [162].

As medidas magnéticas foram realizadas em colaboração com o laboratório de nanomateriais do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), onde se usou o equipamento SQUID MPMS3 da Quantum Design como mostrado na Fig. 3.17. O equipamento utilizado tem as seguintes características: uma sensibilidade $\leq 10^{-8}$ emu, possui um sensor DC SQUID (Quantum Design) com a tecnologia de magnetometria de amostra vibrante. Opera entre as temperaturas de 1,8 K a 400 K com estabilidade de $\pm 0,5\%$. O campo magnético que pode ser aplicado varia entre -70 e 70 kOe, com uniformidade de $\pm 0,01\%$ em 4 cm. A taxa de carregamento do campo pode ser de 4 Oe/s a 700 Oe/s. O campo magnético remanente é ≈ 5 Oe e o momento magnético máximo (DC) que pode ser medido é de 10 emu.

3.4.2 Medidas ZFC e FC

A fim de estudar o comportamento magnético das nanoestruturas formadas por ferrita de bismuto, foram realizadas as medidas de magnetização em função da temperatura com os protocolos *Zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) onde para o caso (ZFC) cada nanoestrutura foi resfriada desde uma temperatura ambiente até uma temperatura de 2 K sem aplicação do campo magnético, para depois ser aplicado um campo de 100 Oe e começar a medida aquecendo amostra até uma temperatura de 350 K. Em seguida é

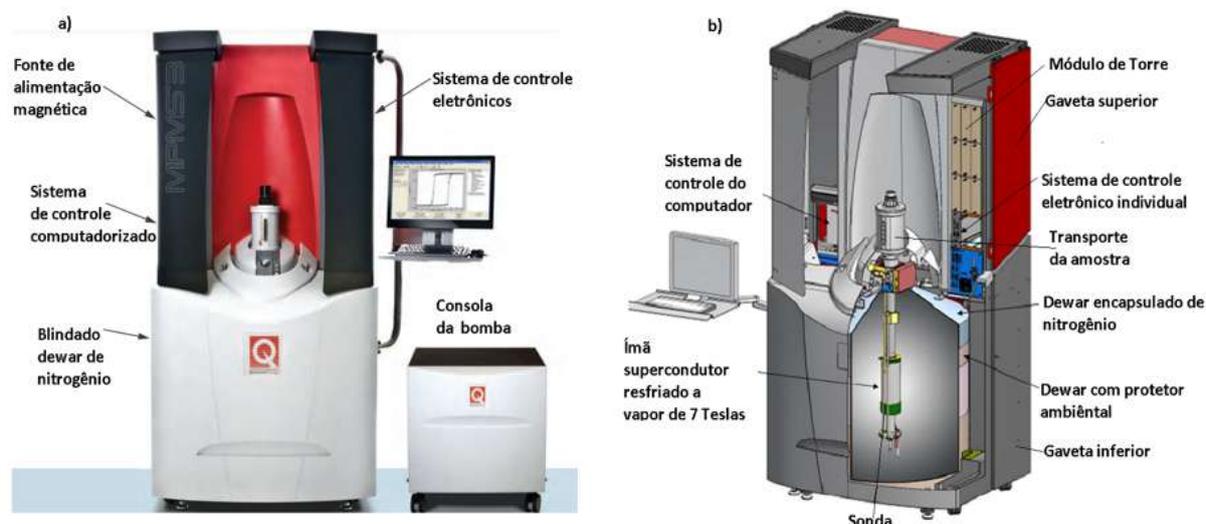


Figura 3.17: a) Equipamento SQUID do Laboratório de nanomateriais, do Instituto de Física da UFRJ b) Partes que compõem o equipamento SQUID. Figura adaptada de [156].

feita a medida (FC) onde amostra é novamente resfriada na presença do mesmo campo aplicado (100 Oe) até a temperatura de 2 K e depois é feita a medida aquecendo a amostra novamente até uma temperatura de 350 K.

3.4.3 Magnetização em função do campo aplicado $M(H)$

Outra fonte importante no estudo das propriedades magnéticas de os materiais é a relação que tem o momento magnético com o campo aplicado, onde é aplicado variando sua intensidade e deixando fixa uma temperatura. A curva que se forma desta relação é conhecida como a curva de histerese magnética e mostra o comportamento magnético próprio de cada material . Para este trabalho foram utilizadas temperaturas fixas de 2, 20, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 K e campo magnético aplicado desde -50 kOe até 50 kOe.

3.5 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica como foi explicada na seção [2.8] fornece informações dos processos eletroquímicos que acontecem na amostra.

3.5.1 Preparação da solução eletrolítica

Para acontecer a transferência de elétrons ao aplicar a corrente em função da voltagem é importante ter uma solução eletrolítica adequada a qual vai manter a carga e fechar o circuito. A solução é feita especificamente para evitar correntes de migração devido ao movimento das partículas carregadas no campo elétrico, e assegurar a condutibilidade [164]. Um sal, chamado de eletrólito de suporte, é dissolvido no solvente para ajudar a diminuir a resistência da solução. A mistura do solvente e o eletrólito de suporte são comumente denominados solução eletrolítica [109].

Neste trabalho, a solução eletrolítica usada foi feita colocando 100 ml de água destilada em um balão volumétrico e levado a um banho de ultrassom para uma descontaminação por 15 minutos. Transcorrido o tempo no banho ultrassom e feitos os cálculos estequiométricos apropriados, foi misturado 8,723 g de sulfato de potássio (0,5 M K_2SO_4) na solução e levados de volta ao banho de ultrassom até que a substância tornasse transparente.

3.5.2 Celas eletroquímicas

As células eletroquímicas utilizadas na voltametria podem ser compostas por dois, três ou quatro eletrodos. Neste trabalho usamos uma célula química de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (EW), eletrodo de referência (ER) e contra-eletrodo (CE).

No eletrodo de trabalho ocorrem as reações de interesse indicando o comportamento eletroquímico da amostra. O tipo de eletrodo de trabalho varia de acordo ao estudo realizado em cada amostra, o que faz estudar diferentes janelas de potenciais adequados para evidenciar os processos redox caso existam, ou as curvas características do comportamento de armazenamento de carga e descarga próprios do material.

O eletrodo de referência tem a característica de manter o potencial bem definido e estável, já que este varia com a mudança da resistência que existe entre o eletrodo de trabalho e contra-eletrodo [108]. Os mais usados são o eletrodo de calomelano e o eletrodo de

prata-cloreto de prata (AgCl/Ag) por ter características químicas semelhantes ao reagir com o eletrólito usado.

O propósito do contra-eletródo é completar o circuito elétrico formado por o eletródo de trabalho (EW), o eletródo de referência (ER), o potenciostato e o eletrólito e garantir que a cinética da reação que ocorre nele não iniba aquelas que ocorrem no eletródo de trabalho. Geralmente, é usado um fio ou disco de platina, embora contra-eletródos à base de carbono também sejam usados [107].

Neste trabalho, o eletródo de trabalho (EW) foi feito através da técnica PLD, usando como substrato aço, em um tempo de deposição de 40 min, para 8 diferentes valores de pressão na câmara de deposição: Vácuo, 0,01 , 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 Torr. Outros 8 eletródos foram usados com as mesmas pressões e o mesmo substrato, porém submetidos ao tratamento térmico de 500°C por 4 horas. O eletródo de referência (ER) foi de prata e cloreto de prata (Ag/AgCl) e o contra-eletródo(CE) de platina (Pt). A Fig. 3.18c mostra a cela eletroquímica usada para obtenção das curvas voltamétricas.

3.5.3 Potenciostato

O potenciostato é um instrumento que monitora o potencial do eletródo de trabalho e mede a corrente resultante. Os terminais dos três eletródos utilizados, são conectados a este equipamento, onde através do software de Metrohm Autolab Nova 2.1.4 são gerados os voltamogramas correspondentes. A Fig. 3.18 mostra o esquema do equipamento utilizado.

3.5.4 Calibração das medidas

O primeiro passo para conhecer o comportamento capacitivo ou comportamento redox do material em estudo é determinar a janela de potencial. Isto fornece a faixa de potencial no qual podemos utilizar o eletródo para detecção de outros compostos ou substâncias sem que exista oxidação ou redução da água em sua superfície. Neste trabalho, a janela de potencial adequada foi de -0,3 V até 0,7 V. Determinada a janela potencial, a velocidade

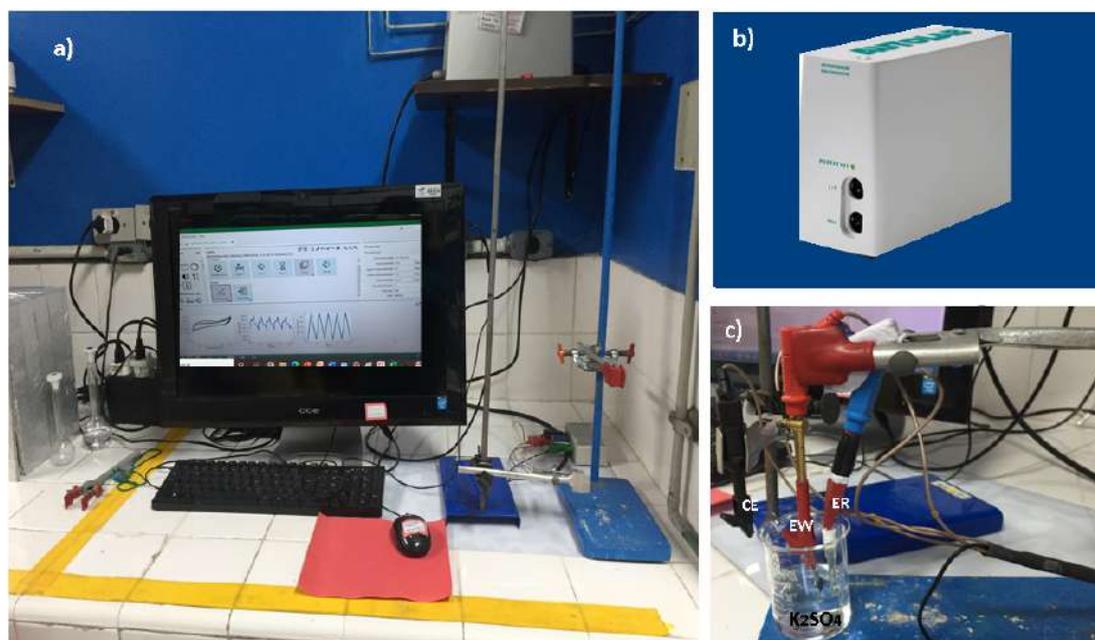


Figura 3.18: a) Montagem do equipamento de voltametria, laboratório de eletroquímica G2E, Universidade Federal Fluminense IQ-UFF. b) potenciostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Suíça) faixa de voltagem -10 a 10V , faixa de corrente de -10 mA a 10 nA. c) Cella eletroquímica com eletrólito de sulfato de potássio K_2SO_4 composta por 3 eletrodos. Eletrodo de trabalho (EW) BFO, contra-eletrodo(CE) de platina (Pt) e eletrodo de referência (ER) de prata e cloreto de prata (Ag/AgCl).

de varredura é variada a fim de estudar o comportamento capacitivo da amostra. Neste trabalho foram realizadas medições com velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, e 300 mV/s.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Método de preparação das nanoestruturas de BFO

As nanoestruturas estudadas nesse trabalho foram depositadas pela técnica de PLD em substrato de Si monocristalino plano (100). O Si foi cortado usando riscador e antes da deposição eles foram imersos em álcool isopropílico e colocados em um banho ultrassônico por 20 minutos a fim de remover as impurezas sobre eles. Em seguida, os substratos são secados com ar pressurizado para remover os excessos da água na superfície. A Fig. 4.1 nos itens a, b e c apresenta um gráfico do procedimento.

Uma vez que o substrato estiver limpo, ele é fixado no porta substrato com o uso de fita kapton, apropriada para o tipo de deposição, Fig. 4.1d. O porta substrato é colocado dentro da câmara de vácuo e mantido a 1 cm de distância do alvo que contém o material a ser depositado. O alvo usado para obter as nanoestruturas foi um alvo comercial de BiFeO_3 da empresa Zhong Nuo Advanced Material (Beijing-China), com diâmetro de 50,8 mm, espessura de 3 mm e suporte de placa de Cu de 2 mm de espessura o qual é encaixado no suporte de porta-alvo e colocado também na câmara de vácuo, veja a Fig. 4.1, itens e e f.

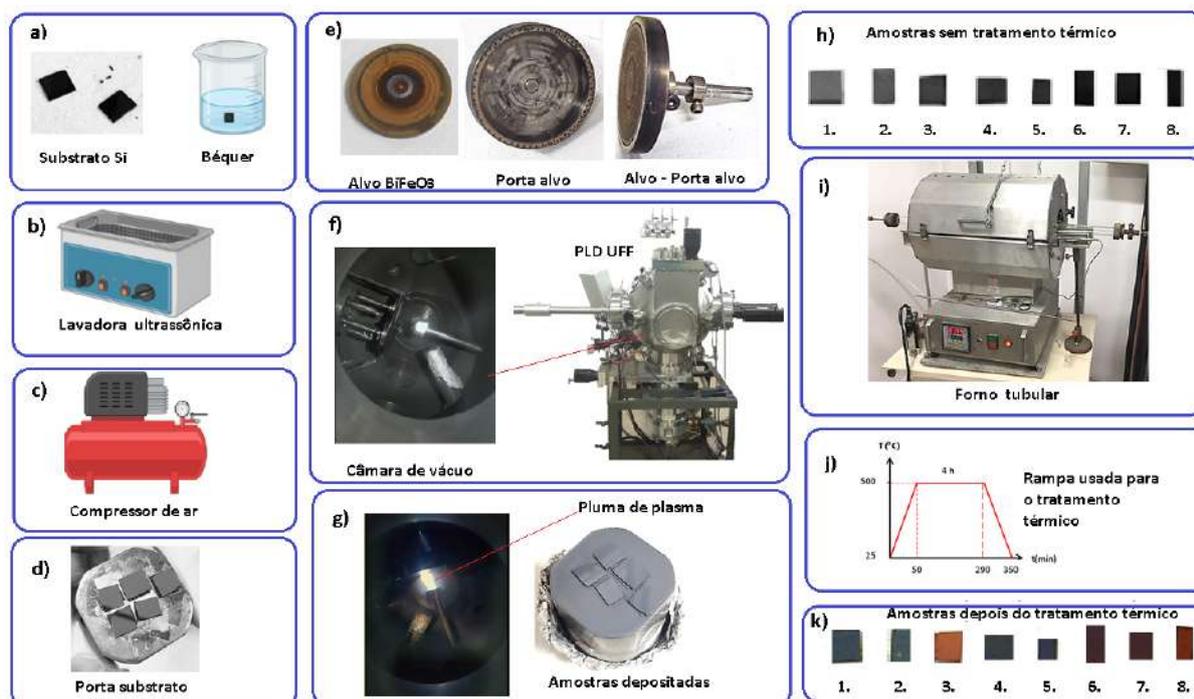


Figura 4.1: Procedimento experimental da síntese das nanoestruturas de BFO. a) Substrato de Si e limpeza do substrato com álcool isopropílico, b) Banho de ultrassom, c) Compressor do ar usado para o secado dos substratos d) Porta substrato com pedaços de substrato de Si, e) Alvo comercial BiFeO_3 com porta-alvo usada para a deposição no PLD, f) Equipamento PLD usado para a deposição (direita) e sua câmara de vácuo (esquerda), g) Produção de pluma de plasma dentro da câmara de vácuo (esquerda) e amostras obtidas depois da deposição (direita). h) Amostras obtidas com diferentes pressões de trabalho 1) Vácuo, 2) 0,01 Torr, 3) 0,1 Torr, 4) 0,25 Torr, 5) 0,5 Torr, 6) 1,0 Torr, 7) 2,0 Torr, 8) 4,0 Torr i) Forno tubular usado para o tratamento térmico. j) Rampa usada para o tratamento térmico. k) Amostras de BFO depois do tratamento térmico.

Colocados os elementos necessários dentro da câmara, cria-se um vácuo para atingir a pressão de base, onde é realizada a primeira deposição. A pressão de base obtida antes da ablação para cada amostra foi da ordem de 10^{-6} Torr.

Depois de feita a primeira deposição com tempo e deposição de 40 min, o mesmo procedimento é repetido com as outras amostras, com a diferença que desta vez a câmara é preenchida com gás oxigênio até obter a pressão de trabalho desejada. As nanoestruturas foram depositadas sob os seguintes valores de pressão de O_2 na câmara: vácuo ($1,8 \times 10^{-6}$ Torr), 0,01; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 Torr, Fig. 4.1h.

O laser usado para a deposição emite pulsos quadrados com energia máxima de até 2 J/pulso com duração média de 7 ns por pulso onde a energia máxima é mantida constante e um comprimento de onda de 1064 nm. Durante a deposição, os substratos foram mantidos à temperatura ambiente, e foi usada uma frequência de deposição 10 pulsos por segundo.

Obtidas as 16 amostras se formam dois grupos de 8 amostras. O primeiro grupo ficou como depositado e o segundo grupo é colocado sobre uma barquinha de aço, e levados para o forno tubular para ser submetidos ao um tratamento térmico.

O tratamento térmico é feito colocando as amostras no forno tubular no interior de um tubo de quartzo fechado com uma atmosfera de oxigênio. O forno é programado para elevar a temperatura no interior com uma rampa de temperatura adequada. Neste caso a taxa usada foi de 10°C por minuto até atingir a uma temperatura de 500°C. A temperatura é mantida por um período de 4 horas com o propósito de obter nanoestruturas mais cristalinas e melhor aderência do material ao substrato. Passado este período o forno é desligado permitindo que as amostras retornasse a temperatura ambiente. Fig. 4.1 h, i e j. A temperatura para o tratamento térmico foi escolhida com base em estudos anteriores feitos por nosso grupo de pesquisa onde mostraram que a esta temperatura a estrutura se torna mais cristalina e com maior tamanho de grão [136]. As amostras obtidas após o tratamento térmico são mostradas na Fig. 4.1k, onde é observado uma alteração na cor de algumas delas. Isso parece estar relacionado com as reações com a atmosfera de oxigênio que causam oxidação do material. Por fim, a caracterização e a evolução das nanoestruturas obtidas é feita mediante a observação de microscopia eletrônica (MEV e TEM) e análise de raios-x como é mostrado a seguir.

4.2 Análises da morfologia das nanoestruturas de BFO

Obtidas as nanoestruturas de BiFeO_3 pelo processo de PLD, realizamos as análises da morfologia usando microscopia eletrônica. Com a variação da pressão foram formadas diferentes nanoestruturas, começado desde nanoestruturas muito compactas para baixas pressões (vácuo, 0,01 e 0,1 Torr), nanopartículas aglomeradas (0,25 e 0,5 Torr) uma nanoestrutura formada de NPs muito aglomeradas que mostra a transição para nanoestruturas porosas (1,0 Torr) até nanoestruturas muito porosas (nanoesponjas) para pressões ao redor de 2,0 e 4,0 Torr. As micrografias feitas no MEV Fig. 4.2 e Fig. 4.3 mostram detalhadamente a formação das nanoestruturas.

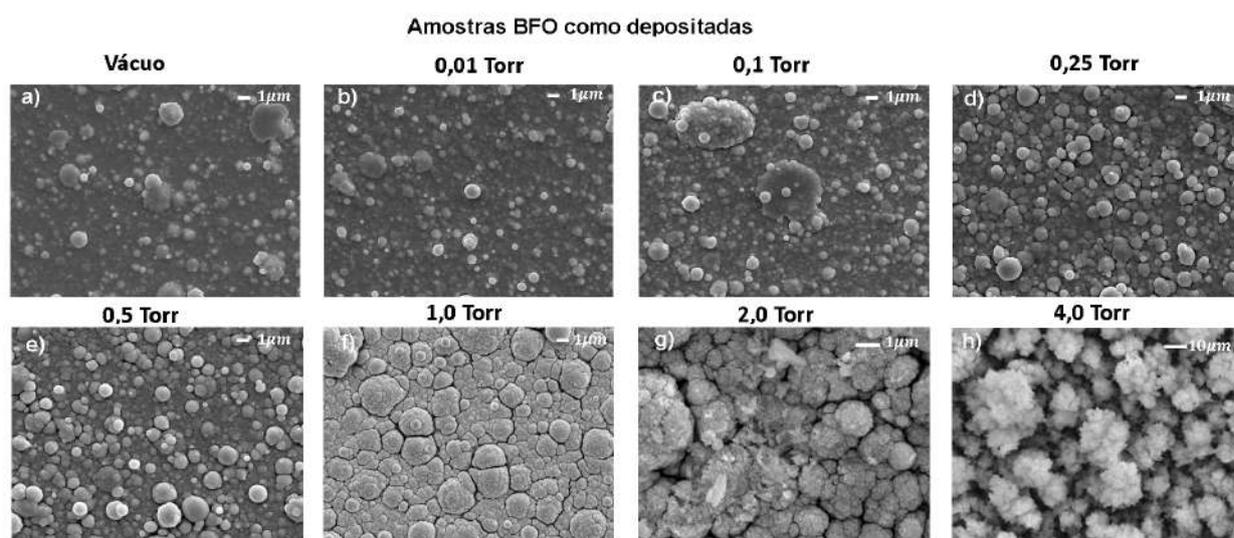


Figura 4.2: Formação de nanoestruturas de BFO com variação de pressão, sem tratamento térmico. Micrografias feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 7100F laboratório LaMAR IF-UFF.

Nas figuras 4.2a e 4.3a podemos observar a formação de uma estrutura muito compacta, (pressão de $1,8 \times 10^{-6}$ Torr) com aparência de filme fino e com deposição de gotas compostas do mesmo material, devido à técnica usada (PLD). Com o aumento de pressão de 0,01 até 0,1 Torr não foram encontrados mudanças significativas nas nanoestruturas, continuam como nanoestruturas muito compactas tanto para aquelas como depositadas

quanto para aquelas submetidas ao tratamento térmico, com a diferença que aquela tratada de 0,1 Torr possui poros e agulhas na superfície (Veja no anexo [1.1](#) a Fig. [1](#) a e b) que pode ser devido a formação de outras fases como foi reportado por Nayak [\[113\]](#).

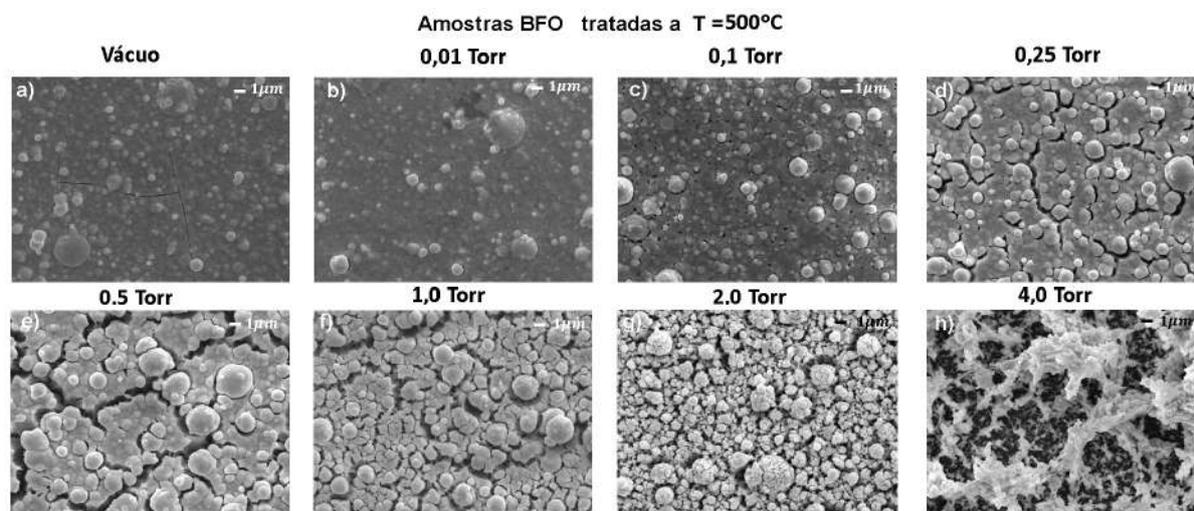


Figura 4.3: Formação de nanoestruturas de BFO com variação de pressão e tratamento térmico de 500°C. Micrografias feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 7100F laboratório LaMAR IF-UFF.

As nanoestruturas muito compactas (filme fino) foram formadas pelo fato de que dentro da câmara quando a pluma em expansão colide com as moléculas do gás a força que atua no plasma provoca uma desaceleração nos íons e elétrons permitindo que se formem aglomerados (ou NPs) que são depositados no substrato com alta energia cinética podendo difundirem formando a nanoestrutura compacta ou filme fino.

A partir das pressões de 0,25 até 0,5 Torr, Fig. [4.2](#) d-e pode se observar nanoestruturas formadas por NPs aglomeradas com tamanho maior. Isso ocorre porque, ao aumentar a pressão o número de colisões das partículas com os átomos de oxigênio causa uma redução da energia cinética do plasma o que favorece a nucleação e o crescimento das partículas antes que elas atinjam o substrato como foi explicado na seção [\(3.1.1\)](#). Quanto ao tamanho das nanopartículas individuais, não foi possível calcular devido a formação de aglomerados.

No caso das nanoestruturas com tratamento térmico, também se observa a presença de NPs aglomeradas, com a existência de fissuras na superfície do material e a presença de alguns poros. Fig. 4.3c e d.

Para as amostras como depositadas, a transição para um material poroso começa a partir da pressão de 1,0 Torr e fica bem evidente para a pressão de 4,0 Torr, onde a nanoestrutura formada é de tipo couve flor também conhecida como nanoesponja. Fig. 4.2f, g e h. Essa nanoestrutura é formada devido a perda de energia cinética da pluma ao interagir com gás da atmosfera tampão formando NPs que por sua vez também perdem energia cinética até atingir o substrato.

No caso das nanoestruturas depositadas com altas pressões e submetidas ao tratamento térmico pode se observar também esse tipo de morfologia Fig. 4.3f, porém, a depositada a 4,0 Torr com o processo de tratamento térmico diminui a espessura da nanoestrutura e aumenta a interação entre as NPs em algumas direções espaciais como pode ser observado na Fig. 4.3h.

Como não foi possível ver as nanopartículas individuais devido a formação de aglomerados, além de ser praticamente amorfo, foram obtidas micrografias da seção transversal de cada nanoestrutura Fig. 4.4 e Fig. 4.5, onde o crescimento de nanoestruturas pode ser evidenciado com maior clareza, desde um material compacto de filme fino até um material poroso, ou seja, uma nanoesponja.

Para baixas pressões a estrutura tipo filme fino é mantida, Fig. 4.4a, b e c por outro lado a partir da transição para nanoesponja a espessura das nanoestruturas começa a aumentar Fig. 4.4d, e e f, onde é observado um crescimento significativo na estrutura nanoesponja como depositada com um valor de espessura de aproximadamente de $56\mu\text{m}$.

A Fig. 4.6 mostra a relação entre a espessura das nanoestruturas com as diferentes pressões, tanto para aquelas como depositadas quanto para aquelas que foram submetidas ao tratamento térmico. Para as nanoestruturas como depositadas é observado um crescimento

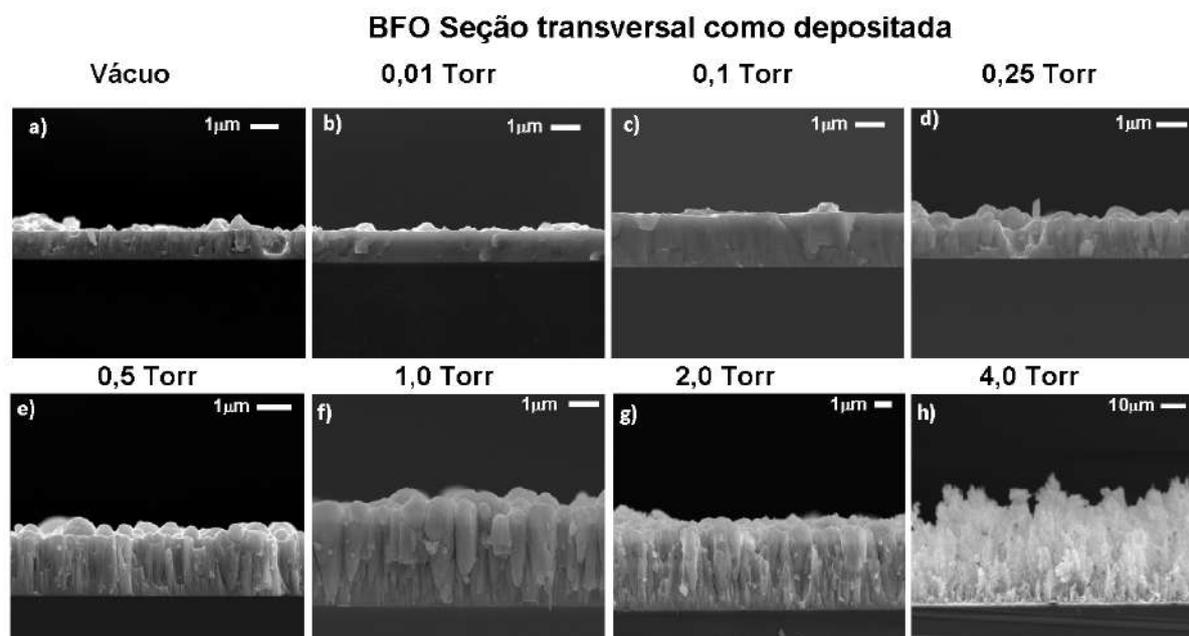


Figura 4.4: Seção transversal de nanoestruturas de BFO como depositadas com variação de pressão. As figuras a), b), e c) mostram formação de nanoestruturas muito compactas com aparência de filme fino. A partir do gráfico d) e e) começamos a notar a transição para nanoestruturas porosas e finalmente as micrografias f), g) e h), mostram a evolução da nanoestrutura muito aglomerada até a formação da nanoesponja. Micrografias feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 7100F laboratório LaMAR IF-UFF.

de sua espessura com o aumento da pressão sendo o valor médio de $1.41 \mu\text{m}$ para as amostras desde filmes finos (vácuo, 0,01 e 0,1 Torr) até as nanopartículas aglomeradas de (0,25 e 0,5 Torr). Quanto as amostras nanoesponjas (1,0, 2,0 e 4,0 Torr) o crescimento da nanoestrutura é mais perceptível com valores correspondentes a $(4,28 \pm 0,21)\mu\text{m}$, $(6,00 \pm 0,30) \mu\text{m}$ e $(56 \pm 2,80)\mu\text{m}$ respectivamente, causado pela porosidade que essas amostras apresentam.

No caso das nanoesponjas submetidas ao tratamento térmico (deposições com 2,0 e 4,0 Torr), as espessuras apresentam valores menores que os observados para as amostras como depositadas, com valores de $(2,87 \pm 0,14)\mu\text{m}$ e $(3,60 \pm 0,18)\mu\text{m}$ respectivamente, mostrando uma compactação em algumas direções na nanoestrutura produzida com pressão 4,0 Torr, o que faz que aumente contato entre as NPs, ver Fig. 4.4h. A tabela 4.1 mostra

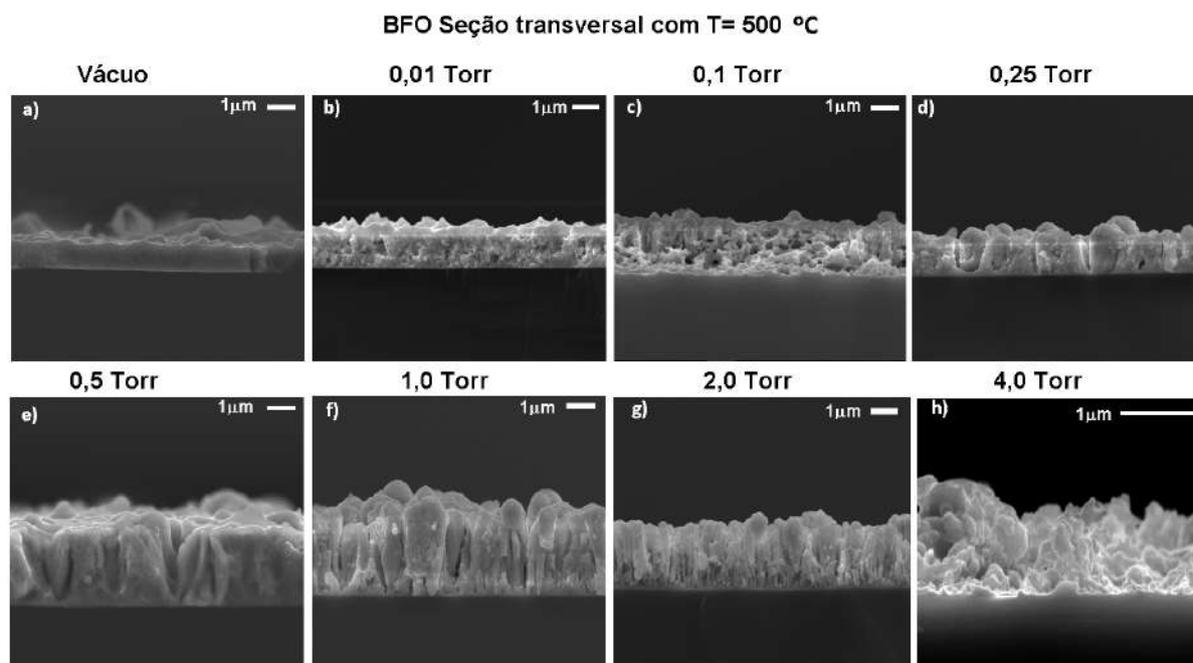


Figura 4.5: Seção transversal de nanoestruturas de BFO com variação de pressão e tratamento térmico de 500°C. As figuras a), b), e c) mostram a formação de filmes finos muito compactas, porém com menor crescimento que aqueles como depositados e com a presença de poros em baixas pressões. A partir do gráfico d) e e) se observa novamente a transição para nanoestruturas porosas com aglomerados formados por nanopartículas até obter novamente a nanoesponja, mostradas nas micrografias f), g) e h). No caso da micrografia h) mostra como a nanoesponja foi compactada em algumas direções gerando maior contato entre elas. Micrografias feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 7100F laboratório LaMAR IF-UFF.

um resumo dos valores para a espessura obtidas para cada amostra onde é observada uma tendência do aumento da espessura das nanoestruturas como depositada com a pressão de 4,0 Torr, Fig. 4.6a.

No caso das nanoestruturas submetidas ao tratamento térmico em 500°C, um aumento da espessura é observado para baixos valores de pressão, e a partir de 1,0 Torr a espessura fica praticamente constante em um valor bem menor daquele observado para as nanoesponjas como depositada.

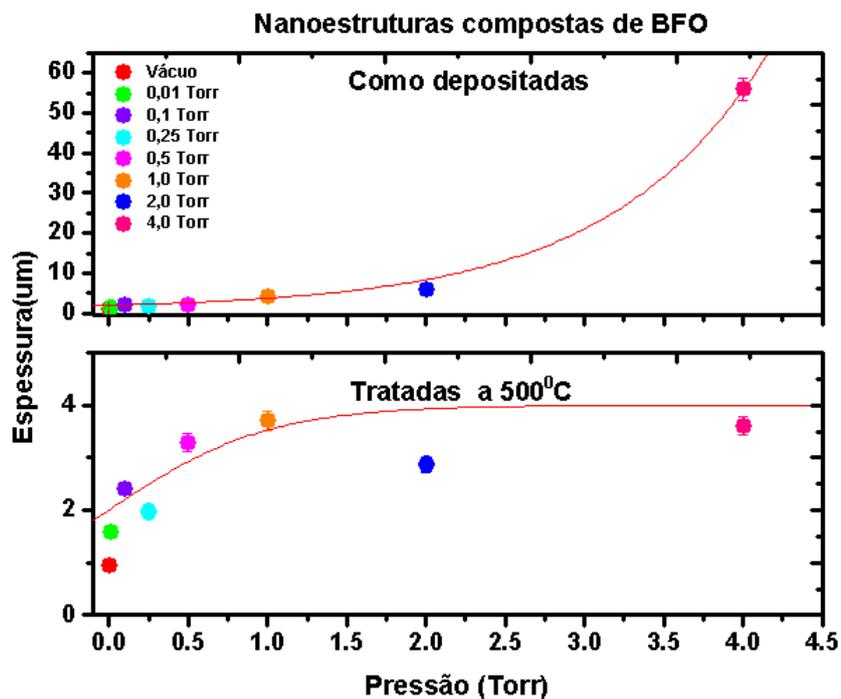


Figura 4.6: Relação do crescimento das nanoestruturas compostas por BFO com a variação de pressão a) como depositada e b) submetida ao tratamento térmico de 500°C.

ESPESSURA DAS NANOESTRUTURAS DE BFO (µm)		
Amostra	Como depositada	Tratadas a 500°C
Vácuo	1,17 ± 0,06	0,95 ± 0,05
0,01 Torr	1,30 ± 0,07	1,59 ± 0,08
0,1 Torr	2,14 ± 0,11	2,40 ± 0,12
0,25 Torr	1,68 ± 0,08	1,97 ± 0,10
0,5 Torr	2,19 ± 0,11	3,29 ± 0,16
1,0 Torr	4,28 ± 0,21	3,71 ± 0,19
2,0 Torr	6,00 ± 0,30	2,87 ± 0,14
4,0 Torr	56,0 ± 2,80	3,60 ± 0,18

Tabela 4.1: Valores da espessura das nanoestruturas de BFO depositadas sobre Si(100) por PLD com atmosfera de oxigênio (como depositada) e depois submetidas ao tratamento térmico de 500°C.

4.3 Análise DRX das nanoestruturas de BFO

Para obter informação do tipo de estrutura e fase cristalina que formaram nossas nanoestruturas como depositadas e com tratamento térmico de 500 °C feitas pela técnica PLD, para os diferentes valores de pressão na câmara de deposição, foi usada a técnica de difração de raios-X com ângulo rasante como foi explicado na seção 3.3, Fig. 3.13 onde para nosso caso o ângulo 2θ foi variado numa faixa de 20° até 60°.

De acordo com os resultados obtidos Fig. 4.7a e b, é observado perfis de difração pertencentes a materiais policristalinos onde é esperado que esses perfis correspondam aos picos de intensidade característicos do padrão de difração da fase de ferrita de bismuto, BiFeO_3 .

Uma primeira análise destes perfis mostra que nossas amostras não são muito cristalinas, o que dificulta a realização de uma análise quantitativa através do refinamento de Rietveld, que têm a capacidade de determinar com maior precisão os parâmetros estruturais da amostra com base na construção de um modelo teórico, que se ajusta ao padrão experimental de difração utilizando o método dos mínimos quadrados. Assim foi feita uma análise qualitativa dos difractogramas através da comparação dos perfis de difração com um difractograma de fase de ferrita de bismuto reportado na base de dados *Crystallography Open Database* (COD), e usando o software Panalytical Xpert-High Score.

A partir da análise qualitativa, observou-se que somente para três amostras foram identificados os picos de difração esperados para a fase pura de BiFeO_3 com intensidades relativas corretas: nanoestrutura depositada sob vácuo, 0,25, e 4,0 Torr, sendo todas essas tratadas termicamente em 500°C (veja a Fig. 4.7b). Ao indexar esses picos (veja no anexo 1.2, Fig. 2), eles correspondem à fase de BiFeO_3 com grupo espacial R-3c e estrutura romboédrica, que também foi achado por nosso grupo de pesquisa em outras nanoestruturas com este mesmo material [33].

Mesmo para essas três amostras, os picos de difração são largos, indicando que as nanoes-

truturas depositadas são policristalinas. O único pico observado para essas três amostras além da fase do BiFeO_3 é um localizado em aproximadamente 54° . Observe que esse pico aparece em todas as nanoestruturas estudadas, é devido ao substrato monocristalino de Si com orientação (100) usado em todas as deposições como já tinha sido observado em outros trabalhos feitos com Ni [74].

Para as demais nanoestruturas tratadas termicamente o único pico observado associado a fase de BiFeO_3 foi o posicionado em aproximadamente 46° . No entanto, a ausência ou quase insignificante presença dos outros picos poderia indicar uma orientação preferencial de deposição/crescimento das nanoestruturas, como no efeito de textura que ocorre em algumas deposições por PLD [150, 154]. No entanto, devido as condições de deposição de nossas nanoestruturas, esperamos que o substrato tenha pequeno efeito nas nanoestruturas depositadas, principalmente, sobre aquelas depositadas sob alta pressão. Assim, a explicação do aparecimento de somente um pico associado a fase do BiFeO_3 para a maioria de nossas nanoestruturas ainda carece de estudos mais aprofundados envolvendo outras técnicas experimentais como XPS, Raman e etc.

Por fim, para as nanoestruturas como depositadas somente o pico posicionado em $\approx 46^\circ$ foi associado a fase de BiFeO_3 , os outros picos são do substrato em 54° e nas outras posições são considerados picos de fases espúrias.

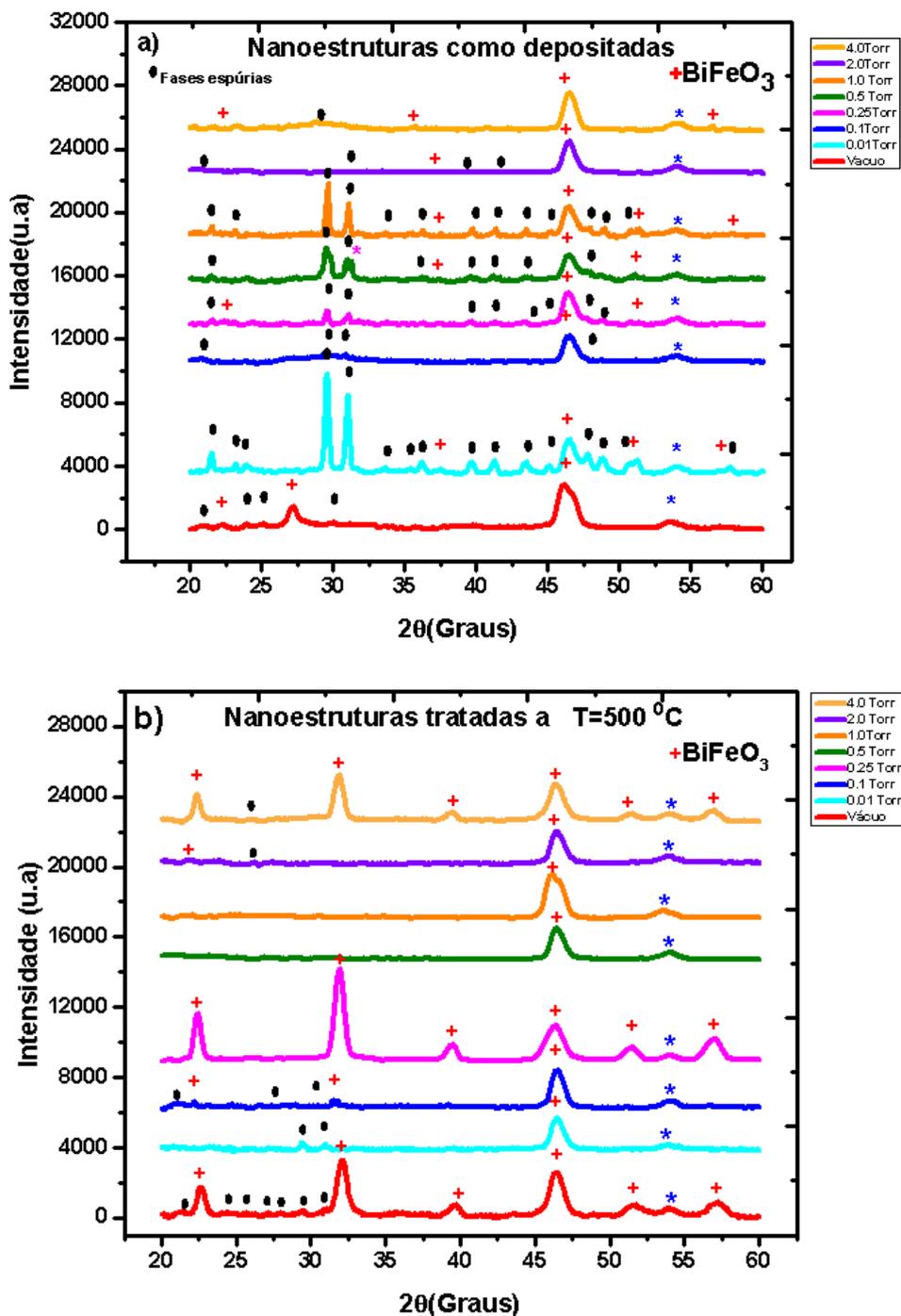


Figura 4.7: Difratoogramas das nanoestruturas obtidas pela técnica PLD para diferentes valores de pressão na câmara de deposição. a) Como depositadas (Sem tratamento térmico), b) Tratadas, com temperatura 500°C. Os picos característicos da ferrita de bismuto são representados com +, as fases espúrias são representadas por • e * corresponde ao pico do substrato de Si com plano (100).

4.4 Análise das propriedades magnéticas para as nanoestruturas de BFO

Como foi discutido na seção 2.4, as propriedades magnéticas de nanopartículas dependem principalmente da distribuição de tamanho das nanopartículas, de sua anisotropia e interação. As nanoestruturas produzidas nesse trabalho possuem variações morfológicas muito interessantes, desde estruturas muito compactas, quase formando um filme fino, até NPs com pouco contato espacial com as vizinhas (nanoesponjas) e portanto torna-se importante conhecer o comportamento magnéticas desses sistemas.

4.4.1 Magnetização dependente da temperatura: ZFC e FC

A fim de estudar o comportamento magnético das nanoestruturas de ferrita de bismuto, foram realizadas as medidas de magnetização em função da temperatura com os protocolos *Zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) explicados na seção 3.4.2. Os resultados são apresentados na Fig. 4.8.

O comportamento magnético das nanoestruturas como depositadas é praticamente independente da pressão da câmara de deposição desde vácuo até 2,0 Torr. Para essas amostras, é observado uma anomalia a uma temperatura de 120 K nas curvas ZFC, Fig. 4.8 a, c, e, g, i, k e l, que pode ser devida a uma mudança na estrutura dos domínios magnéticos como foi estudado por Vijayanad et al. [163]. Além disso, observamos que esta anomalia pode estar associado à desordem estrutural já que ela desaparece quando o tratamento térmico é aplicado nestas nanoestruturas deixando-as mais cristalinas, mais homogêneas e com domínios magnéticos mais ordenados ver Fig. 4.8b, d, f, h, j e l. A presença de picos longos nas curvas ZFC pode ser atribuída a partículas muito pequenas com tamanho menor que o tamanho da espiral (62 nm) e ao fenômeno de bloqueio dos momentos magnéticos conforme descrito na revisão da literatura (Capítulo 2.4 seção 2.4.3). Para todas as amostras o máximo amplo na curva ZFC está associado ao bloqueio

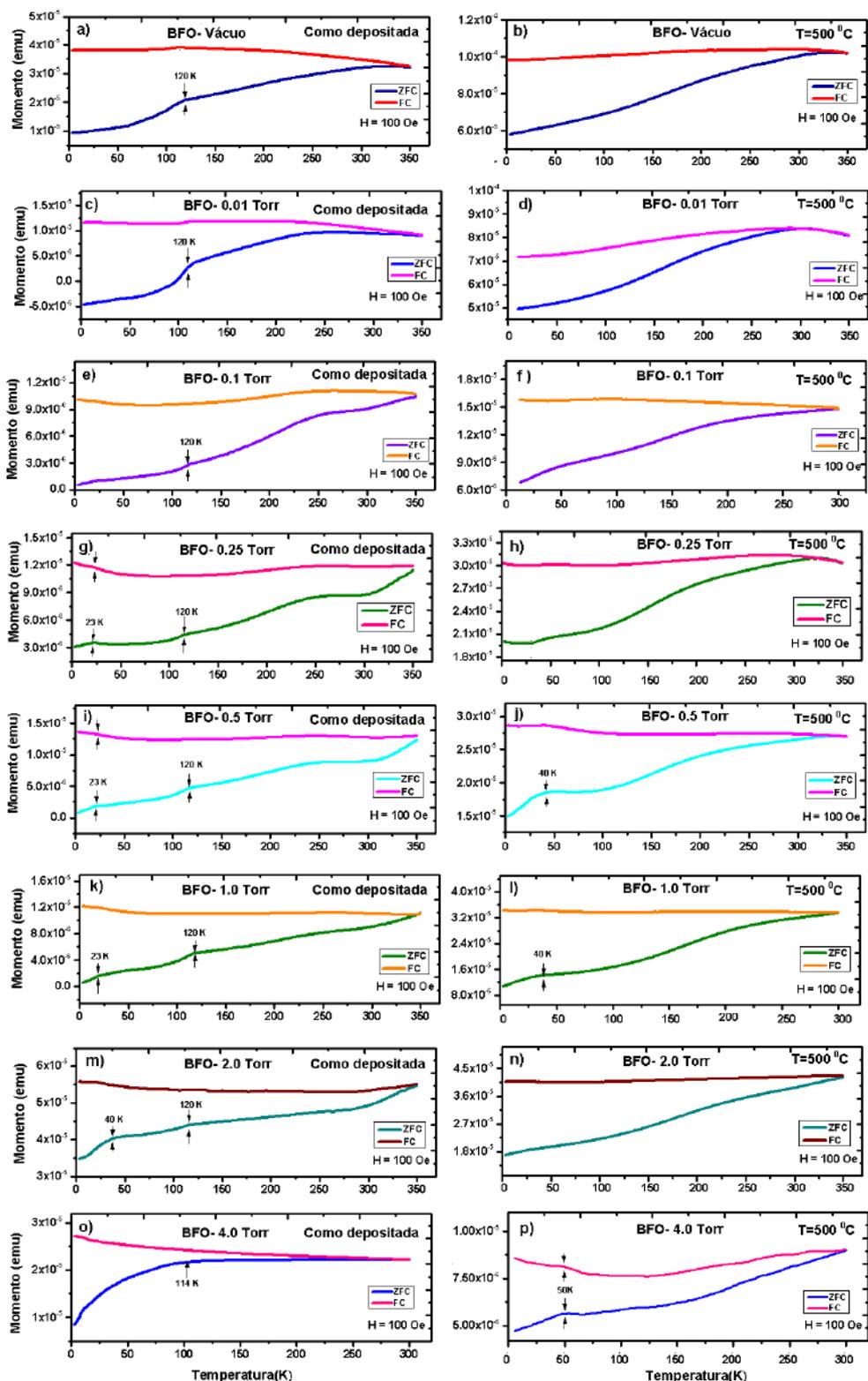


Figura 4.8: Curvas de magnetização em função da temperatura, *zero field cooling* (ZFC) e *field Cooling* (FC) para nanoestruturas compostas de BiFeO_3 como depositadas (esquerda) e com tratamento térmico em 500°C (direita).

progressivo dos momentos magnéticos descompensados do núcleo conforme a temperatura diminui. Em baixas temperaturas aparecem alguns pequenos máximos nas curvas ZFC (próximo de 23 K) nas amostras como depositadas feitas com pressões de 0,25, 0,5 e 1,0 Torr e uma em 40 K para amostra de 2,0 Torr, veja as figuras 4.8 g, i, k e m, que de acordo com estudos feitos com ferrita de bismuto em temperaturas de 50 K pode ser atribuído ao bloqueio superparamagnético dos clusters ferromagnéticos dos spins próximos da superfície das NPs. Quanto as curvas FC, com exceção da nanoesponja como depositada com 4,0 Torr, apresentam um comportamento quase independente da temperatura e em alguns casos pode-se inferir um mínimo em baixas temperaturas (principalmente para as nanoestruturas mais compactas). Esses comportamentos observados nas curvas FC sugerem interações com caráter antiferromagnético entre NPs [18].

No caso da nanoesponja como depositada na pressão de 4,0 Torr, o comportamento magnético foi diferente, Fig. 4.8p. O máximo da curva ZFC encontra-se ao redor de 114 K e a separação entre as curvas é menor, o qual indica que as nanopartículas diminuem seu tamanho e são menos interagentes conforme mostra o aumento da magnetização FC com a diminuição da temperatura.

Outro aspecto a ser observado é a dificuldade de estimar a temperatura de bloqueio média desses sistemas já que as curvas ZFC e FC apresentam irreversibilidade desde maior temperatura de medida (350 K), sendo a única exceção as curvas da amostra nanoesponja como depositada em 4,0 Torr. Por esta razão, a temperatura de bloqueio média será estimada a partir da informação dada pelas curvas $M \times H$ que serão analisadas a seguir.

4.4.2 Análise $M(H)$ para as nanoestruturas de BFO

Como foi visto na seção anterior, as nanopartículas de ferrita de bismuto mostraram interessantes comportamentos magnéticos em baixas temperaturas, que pode ser descrito considerando o modelo de core-shell, ou seja, cluster ferromagnéticos na superfície das NPs e um comportamento superparamagnético devido a spins descompensados no

núcleo. Por esta razão, surge o interesse por estudar os comportamentos magnéticos das nanoestruturas tanto depositadas quanto as tratadas a temperatura de (500°C) aplicando um campo variável em diferentes temperaturas. Assim, foram feitas medidas $M(H)$ com campo variável de ± 70 kOe em temperaturas de 2, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 K. As curvas obtidas são mostradas nas figuras [4.9](#) a,b,c, [4.10](#) d, e, f, g, h, [4.12](#) a, b, c, d, e [4.13](#) e, f, g, h.

Em termos gerais pode se observar que na maioria das amostras feitas com variação de pressão tanto como depositadas quanto aquelas com tratamento térmico, apresentam à curva $M(H)$ com um aparente comportamento superparamagnético, onde uma tendência de não saturação mesmo em campos altos e observada e valores de campos coercivo e de remanescência praticamente nulos em altas temperaturas. Porém analisando os gráficos com detalhe, (Figuras. [4.9](#) a1,b1,c1, [4.10](#) d1, e1, f1, g1, h1, [4.12](#) a1, b1, c1, d1, e [4.13](#) e1, f1, g1, h1), pode se observar que existe um campo coercivo (H_c) e uma magnetização remanescente (M_r) diferente de zero, o que pode ser indicativo de contribuições de partículas bloqueadas.

Para a nanoestrutura como depositada em vácuo as curvas $M(H)$, como se observa na Fig. [4.9a](#) apresentam uma magnetização baixa, não aparenta contribuição paramagnética e tem uma tendência a saturar, o qual é atribuído a ferromagnetismo fraco. No caso das nanoestruturas como depositadas nas pressões 0,01, 0,1 , 0,25 , 0,5 Torr e a nanoesponja a 1,0 e 2,0 Torr, Figuras. [4.9b](#) e c, [4.10d](#), e, f e g, não apresentam saturação em baixas temperaturas, e é observada uma tendência quase linear para temperaturas semelhantes e maiores do que a temperatura ambiente, o que sugere a soma de duas contribuições magnéticas, uma com comportamento ferromagnético causado por cluster na superfície das NPs e outra contribuição paramagnética causada pelos spins descompensados no núcleo como já tem sido estudado em outras nanoestruturas do mesmo material [\[3, 136\]](#).

As duas contribuições magnéticas, a ferromagnética e a paramagnética, são claramente observadas na nanoesponja com pressão de 4,0 Torr, Fig. 4.10h na curva em baixa temperatura (2 K), onde o comportamento ferromagnético novamente é devido a clusters ferromagnéticos na superfície, e o comportamento paramagnético atribuído os momentos magnéticos dos spins descompensados no núcleo o qual é o comportamento característico descrito por o modelo de core-shell como foi explicado na subsecção 2.7.3.

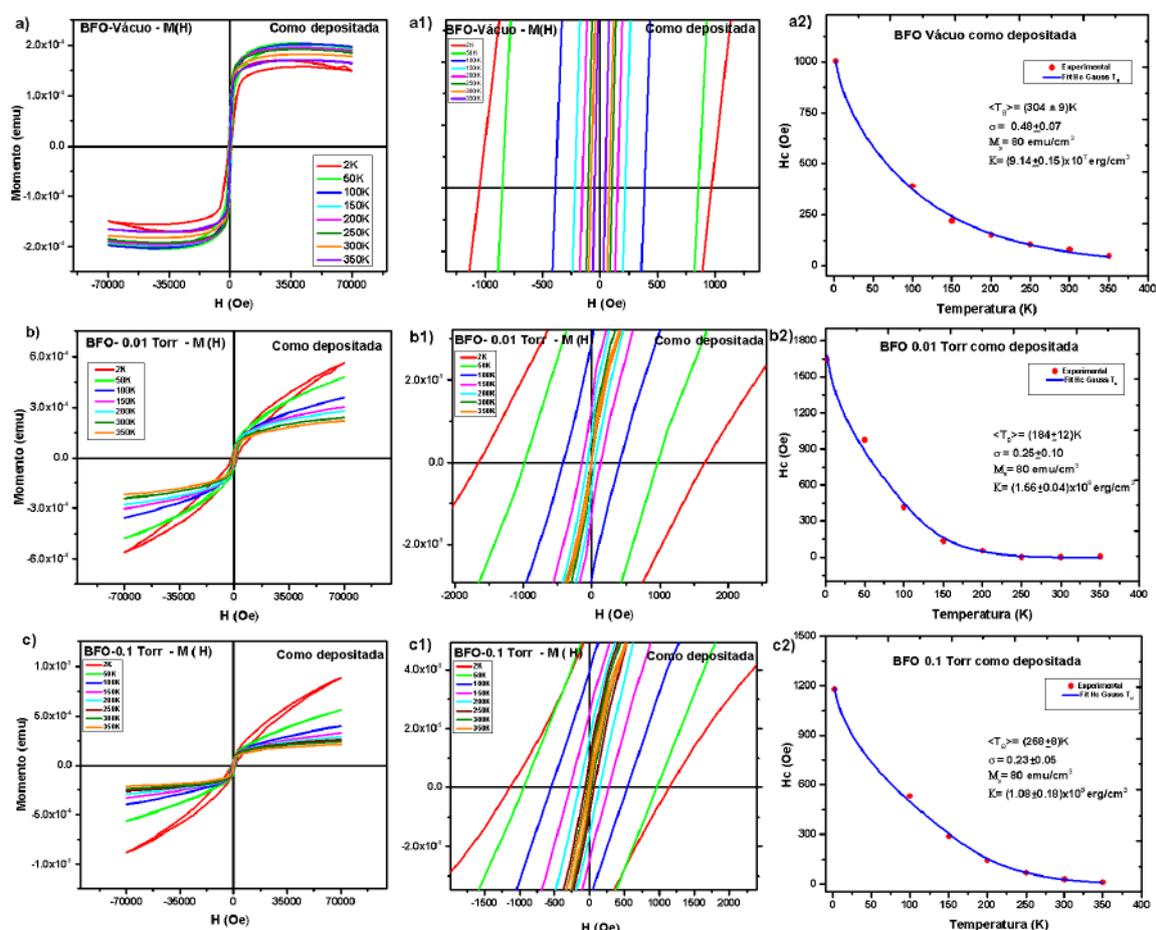


Figura 4.9: Magnetização em função do campo para nanoestruturas formadas com BiFeO_3 como depositadas (esquerda), no centro ampliação das curvas $M(H)$ onde é observado o corte com o eixo x esquerdo e direito para cada temperatura e cujos valores correspondem ao campo coercitivo. (Direita), ajuste do campo coercitivo em função da temperatura obtido pela análise do cruzamento da magnetização como o eixo x em cada temperatura da ampliação do gráfico $M(H)$, onde T_B é a temperatura de bloqueio, σ é a largura da distribuição normalizada, M_s é a magnetização de saturação do material para NPs e K é a constante de anisotropia.

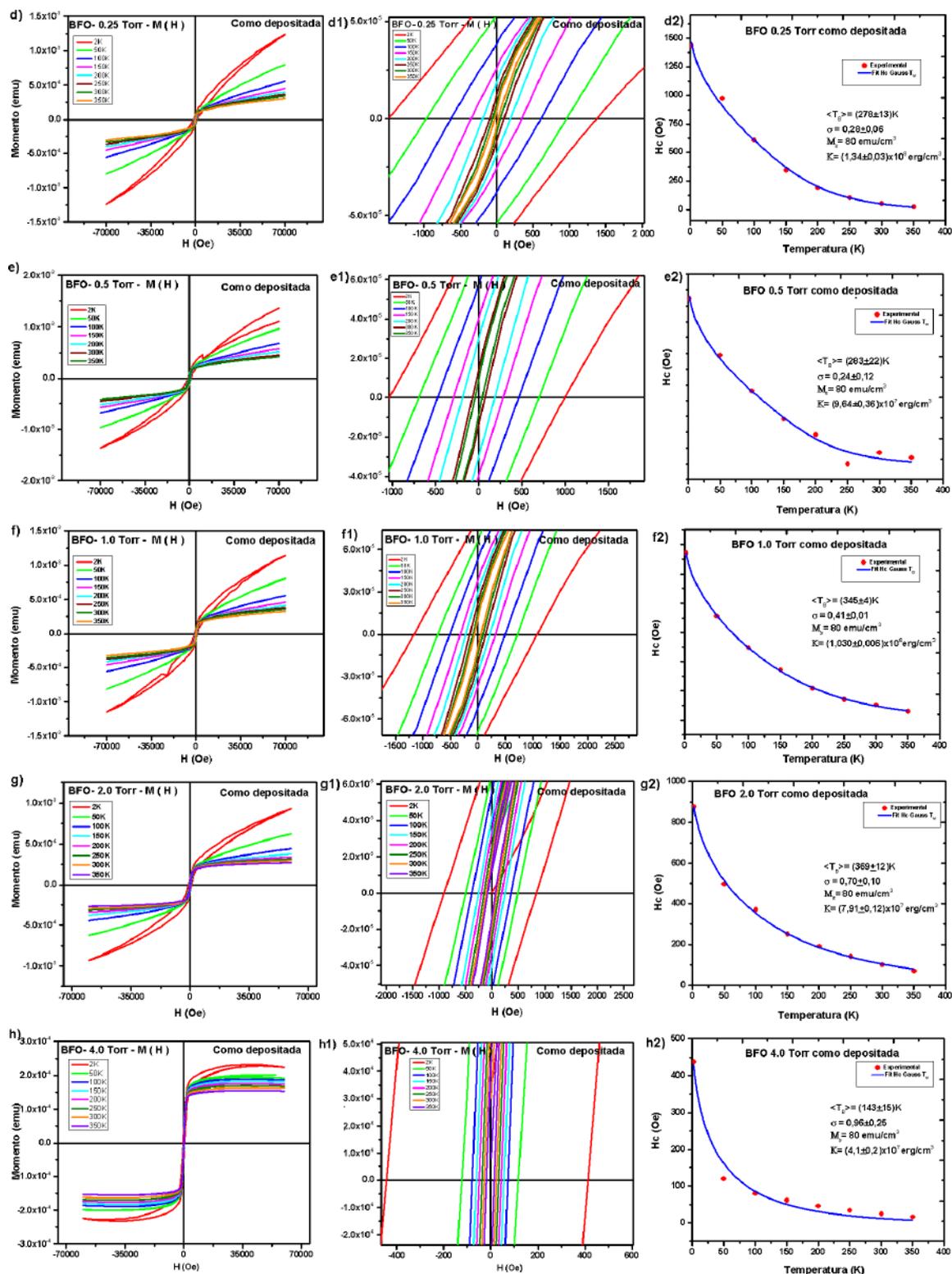


Figura 4.10: Magnetização em função do campo para nanoestruturas formadas com BiFeO₃ como depositadas (esquerda), no centro ampliação das curvas M(H) onde é observado o corte com o eixo x esquerdo e direito para cada temperatura e cujos valores correspondem ao campo coercitivo. (Direita), ajuste do campo coercitivo em função da temperatura obtido pela análise do cruzamento da magnetização como o eixo x em cada temperatura da ampliação do gráfico M(H).

Um resumo do comportamento magnético $M(H)$ com a variação de pressão das nanoestruturas como depositada e tratada (a temperaturas 2 K e 300 K) é mostrado nas figuras 4.11 e a tabela 4.2. Note-se que a nanoestrutura como depositada em vácuo e a nanoesponja em 4,0 Torr, possui uma contribuição de fase ferromagnética (devido a cluster magnéticos na superfície) maioritária em comparação com as outras que mostram a contribuição paramagnética (momentos magnéticos dos spin descompensados).

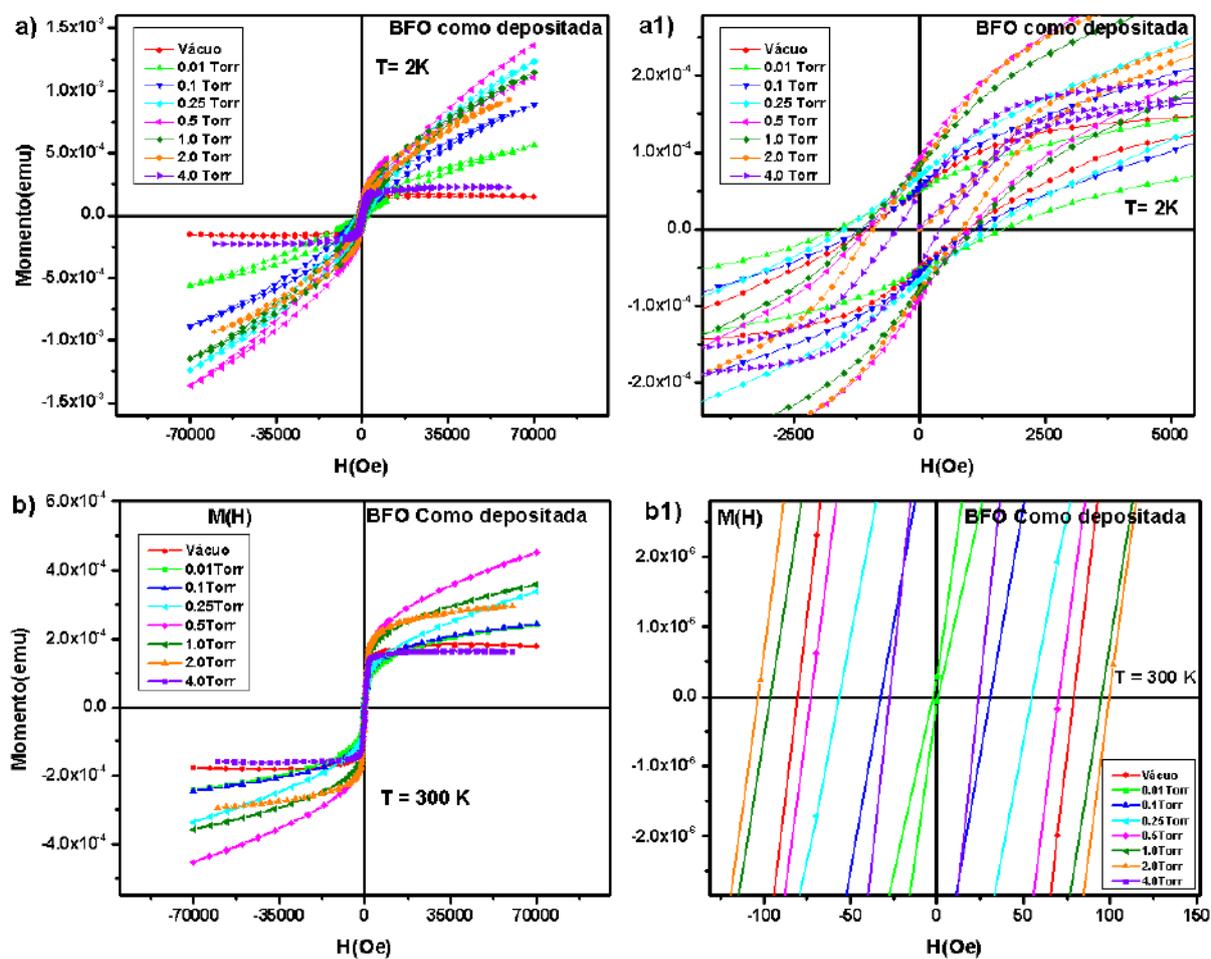


Figura 4.11: Magnetização de saturação em função do campo aplicado para diferentes pressões para as amostras como depositadas, a) A temperatura 2 K e b) A temperatura 300 K. Os gráficos a1 e b1 correspondem à ampliação do corte com o eixo x.

AMOSTRAS BFO COMO DEPOSITADAS							
Amostra	H_C (Oe)		$M_S \times 10^{-4}$ (emu)		$M_r \times 10^{-4}$ (emu)		M_r/M_S
	2 K	300 K	2 K	300 K	2 K	300 K	
Vácuo	1003	80	1,57	1,83	0,51	0,20	0,33
0,01 Torr	1641	1,4	5,59	2,42	0,52	0,03	0,10
0,1 Torr	1180	29	8,87	2,44	0,54	0,05	0,06
0,25 Torr	1435	54	12,4	3,37	0,68	0,07	0,06
0,5 Torr	1046	72	5,60	4,52	0,90	0,14	0,16
1,0 Torr	1142	103	11,4	3,57	0,82	0,14	0,07
2,0 Torr	878	101	9,30	2,94	0,81	0,20	0,09
4,0 Torr	434	25	2,32	1,64	0,47	0,06	0,20

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir das medidas magnéticas curvas $M(H)$ para as amostras como depositadas de BFO onde: H_C é o campo coercivo, M_r é a magnetização de remanescência, M_r/M_s é a razão entre magnetização de remanescência e saturação medidos em 2 K e 300 K.

Quanto às amostras tratadas a temperatura de 500°C, como elas agora são mais cristalinas em relação as não tratadas, isso causa um aumento do número de spins localizados nos núcleos magnéticos das NPs e, portanto, uma diminuição do momento associado aos spins descompensados, ou seja, a contribuição paramagnética diminui. Essa cristalinidade afeta também a contribuição ferromagnética dos cluster localizados na superfície das NPs, pois com o aumento do tamanho dos clusters aumenta a contribuição ferromagnética. As figuras 4.12 a, b, c, d, e 4.13 e, f, g, h mostram evidências do comportamento descrito. No caso da nanoestrutura da Fig. 4.12c, depositada a 0,1 Torr de pressão é observado a temperatura de 2 K um momento magnético maior, o que é indicativo de uma contribuição ferromagnética maior que nas outras temperaturas. A explicação disto é devido a que foi observado nas micrografias uma serie de nanoagulhas na superfície da amostra, (Veja no anexo 1.1 a Fig. 1 a e b) possivelmente formada pela fase espúria da ferrita BiO_2 (como foi observado por Nayak [113]), e que pode causar o aumento.

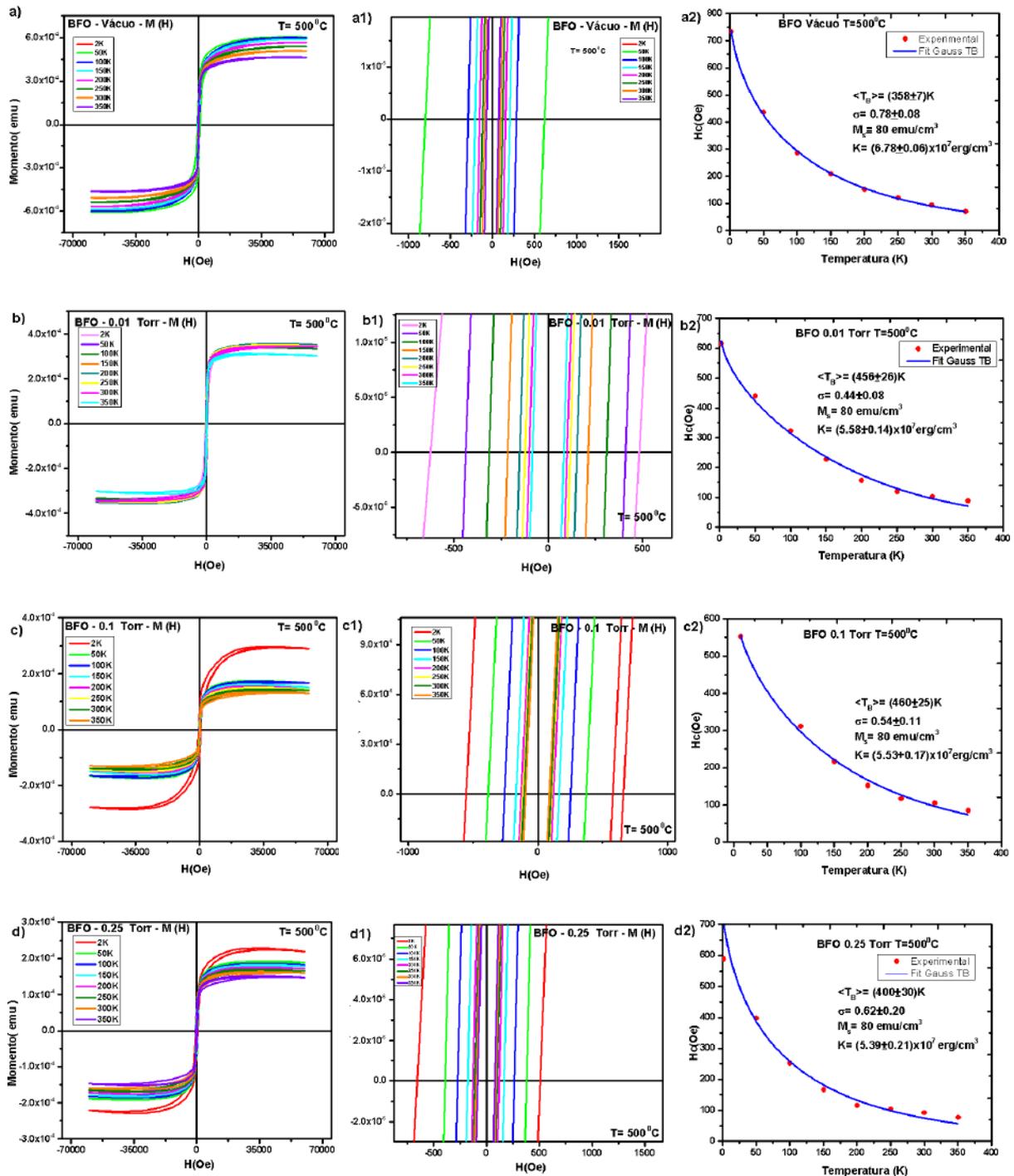


Figura 4.12: Magnetização em função do campo para nanoestruturas formadas com BiFeO_3 com tratamento de temperatura a 500°C (esquerda), no centro ampliação das curvas $M(H)$ onde é observado o corte com o eixo x esquerdo e direito para cada temperatura e cujos valores correspondem ao campo coercitivo. (Direita), ajuste do campo coercitivo em função da temperatura obtido pela análise do cruzamento da magnetização como o eixo x em cada temperatura da ampliação do gráfico $M(H)$.

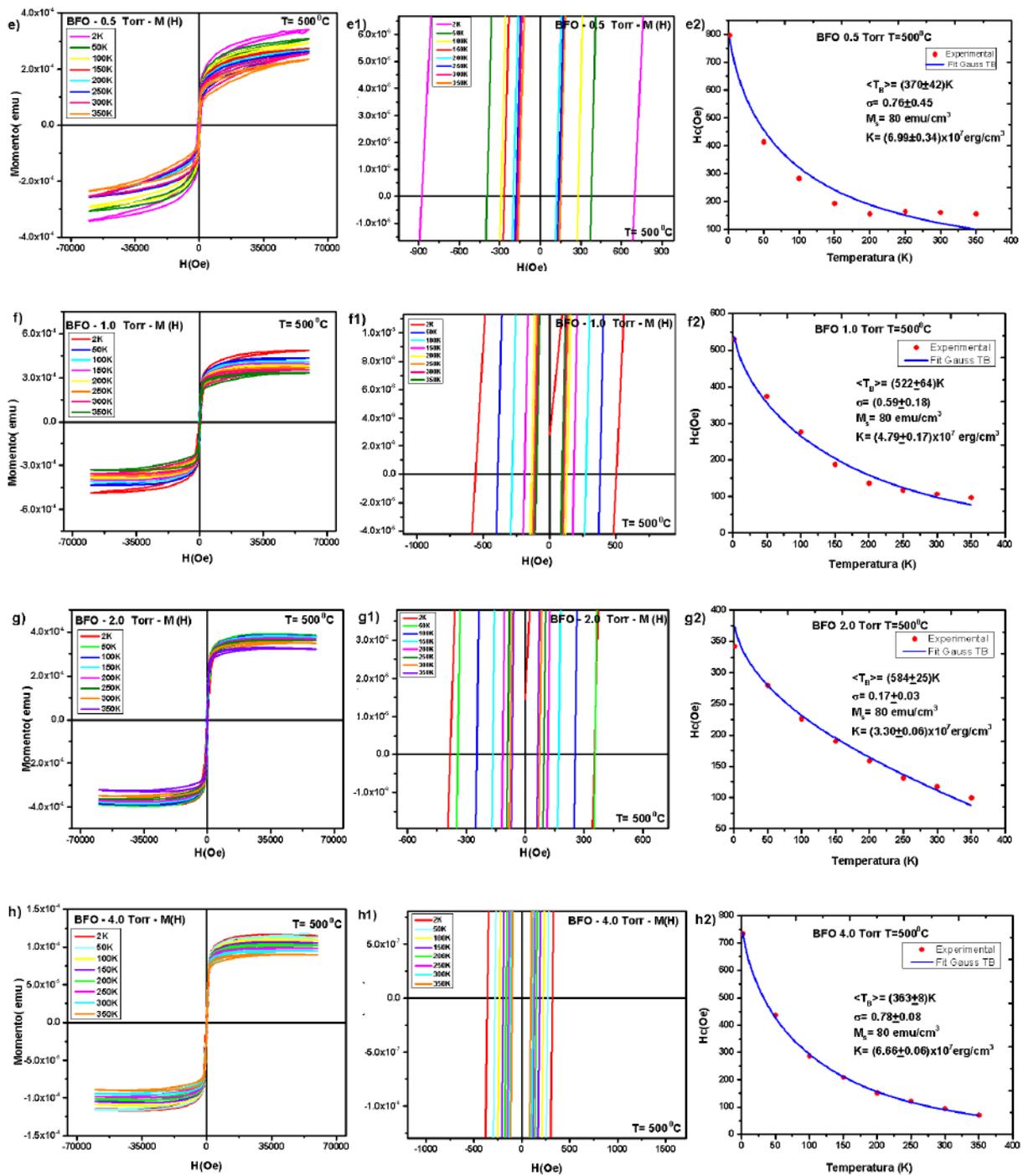


Figura 4.13: Magnetização em função do campo para nanoestruturas formadas com BiFeO₃ com tratamento de temperatura a 500°C (esquerda), no centro ampliação das curvas M(H) onde é observado o corte com o eixo x esquerdo e direito para cada temperatura e cujos valores correspondem ao campo coercitivo. (Direita), ajuste do campo coercitivo em função da temperatura obtido pela análise do cruzamento da magnetização como o eixo x em cada temperatura da ampliação do gráfico M(H).

O resumo do comportamento magnético $M(H)$ (a temperaturas 2 K e 300 K), com a variação de pressão de estas nanoestruturas e tratadas a temperatura de 500°C é mostrado nas figuras 4.14 e a tabela 4.3. Note-se que o aumento da contribuição ferromagnética (dada por aumento do tamanho dos cluster localizados na superfície das NPs é a diminuição na contribuição paramagnética associada aos momentos dos spins descompensados localizados nos núcleos) é mantido em todas as nanoestruturas tanto para baixa temperatura quanto para temperatura ambiente, com exceção da amostra com pressão de 0.5 Torr que apresenta uma maior contribuição paramagnética.

AMOSTRAS BFO COM TRATAMENTO DE 500°C							
Amostra	$H_C(\text{Oe})$		$M_S \times 10^{-4}(\text{emu})$		$M_r \times 10^{-4}(\text{emu})$		M_r/M_S
	2 K	300 K	2 K	300 K	2 K	300 K	
Vácuo	734	94	6,04	5,09	2,17	0,73	0,36
0,01 Torr	561	105	3,48	3,47	1,27	0,60	0,37
0,1 Torr	569	104	2,99	1,44	0,79	0,18	0,26
0,25 Torr	590	93	2,29	1,64	0,60	0,22	0,26
0,5 Torr	797	161	3,40	2,56	0,80	0,33	0,23
1,0 Torr	530	106	4,85	3,57	0,91	0,51	0,19
2,0 Torr	365	75	3,86	3,56	0,66	0,33	0,17
4,0 Torr	208	117	1,60	0,95	0,24	0,11	0,15

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos a partir das medidas magnéticas curvas $M(H)$ para as amostras de BFO tratadas com temperatura de 500°C onde: H_C é o campo coercivo, M_r é a magnetização de remanescência, M_r/M_S é a razão entre magnetização de remanescência e saturação medidos em 2 K e 300 K.

Outro parâmetro importante a analisar é a variação da coercividade com a temperatura. Para um sistema de nanopartículas, a coercividade pode ser descrita em termos da temperatura de bloqueio média e da largura da distribuição. Considerando assim um sistema não interagente é possível ajustar os dados obtidos do campo coercivo H_C em função da

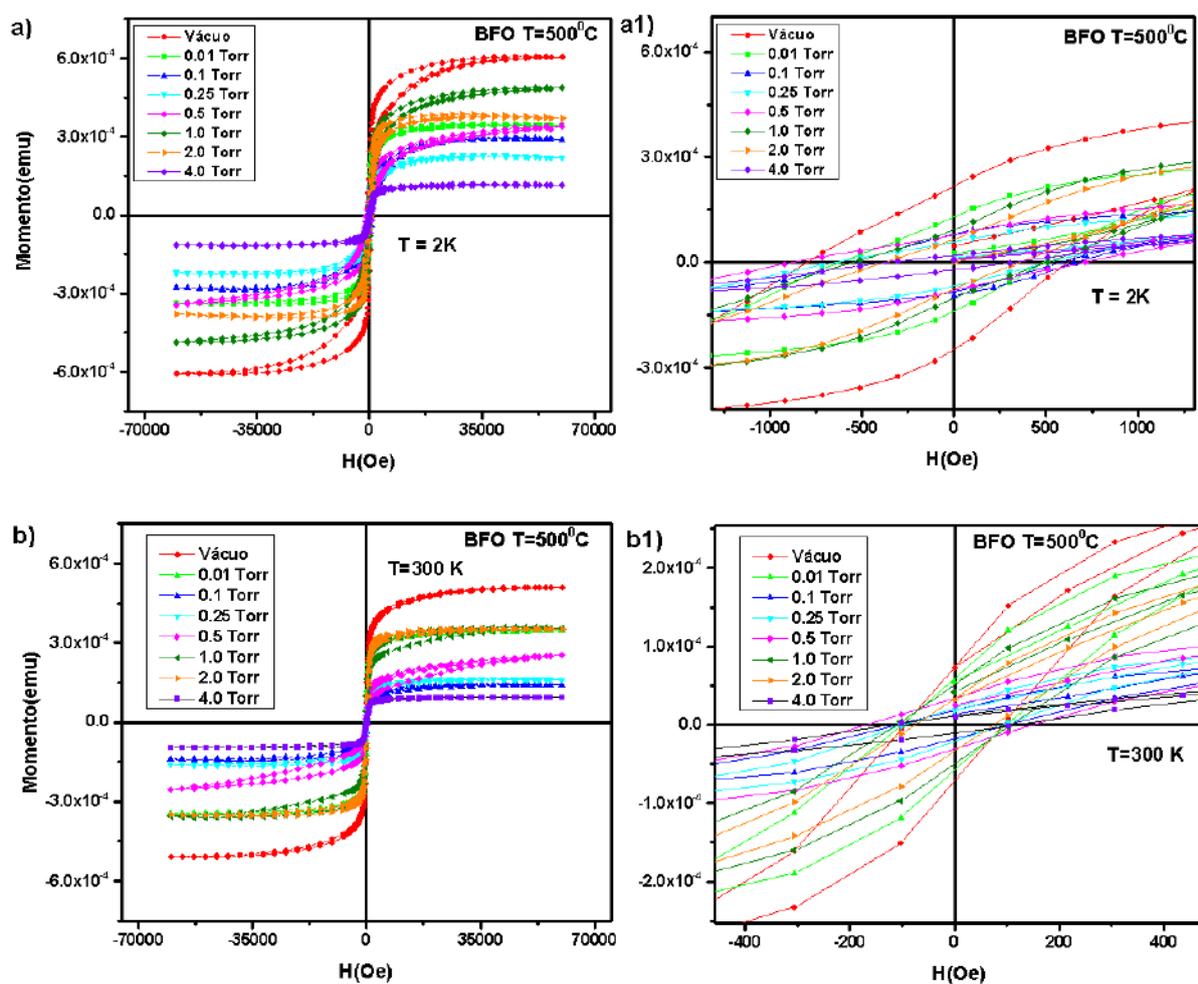


Figura 4.14: Magnetização de saturação em função do campo aplicado para diferentes pressões para as amostras tratadas com temperatura de 500°C. a) A temperatura de 2 K e b) A temperatura de 300 K. Os gráficos a1 e b1 correspondem à ampliação do corte com o eixo x.

temperatura usando o modelo descrito na seção 2.4.4 tendo como principal equação

$$H_c = \alpha H_K \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle_T} \right)^{1/2} \right] \quad (4.1)$$

onde α pode ser 0,48 para anisotropia uniaxial ou 0,32 para anisotropia cúbica [69, 166], $H_K = 2K/M_S$ é o campo de anisotropia e $\langle T_B \rangle_T$ é a temperatura de bloqueio média dada pela equação 2.14, que leva em conta apenas a fração de partículas que estão bloqueadas ($T \ll T_B$).

Com isto, um estudo mais detalhado da coercividade das partículas é mostrado nas figuras 4.9 a2, b2, c2, 4.10 d2, e2, f2, g2, h2, 4.12 a2, b2, c2, d2 e 4.13 e2, f2, g2 e h2 onde a linha azul mostra o ajuste em cada nanoestrutura para o qual foi considerada uma distribuição de temperaturas de bloqueio $f(T_B)$ dada por uma função log-normal e como parâmetros de ajuste H_K , T_B e a largura de distribuição (σ).

Note-se que em todas as amostras a coercividade diminui com a temperatura, o que é causado pelo aumento da fração de nanopartículas desbloqueadas com o aumento da temperatura [55]. Além disso, observamos que o modelo ajusta razoavelmente bem em relação aos dados experimentais, mesmo desconsiderando as interações entre as partículas. De outro lado, como não foi possível determinar por microscopia eletrônica o tamanho da nanopartícula, o valor do diâmetro médio foi estimado para cada nanoestrutura usando a equação 2.21 e os valores dados no ajuste para T_B e para anisotropia efetiva, K_{eff} . Os resultados são mostrados nas tabelas 4.4 e 4.5 e a Fig. 4.15 mostra o diâmetro médio para cada nanoestrutura com a variação da pressão.

Como conhecemos, a coercividade é uma característica presente nos materiais com ordenamento ferromagnético, nas nossas nanoestruturas, existem duas contribuições, ferromagnéticas e paramagnética, (esta última presente majoritariamente nas amostras como depositadas), o que nos leva a concluir que o tamanho do diâmetro médio das NPs é equivalente a soma dos clusters ferromagnéticos na superfície.

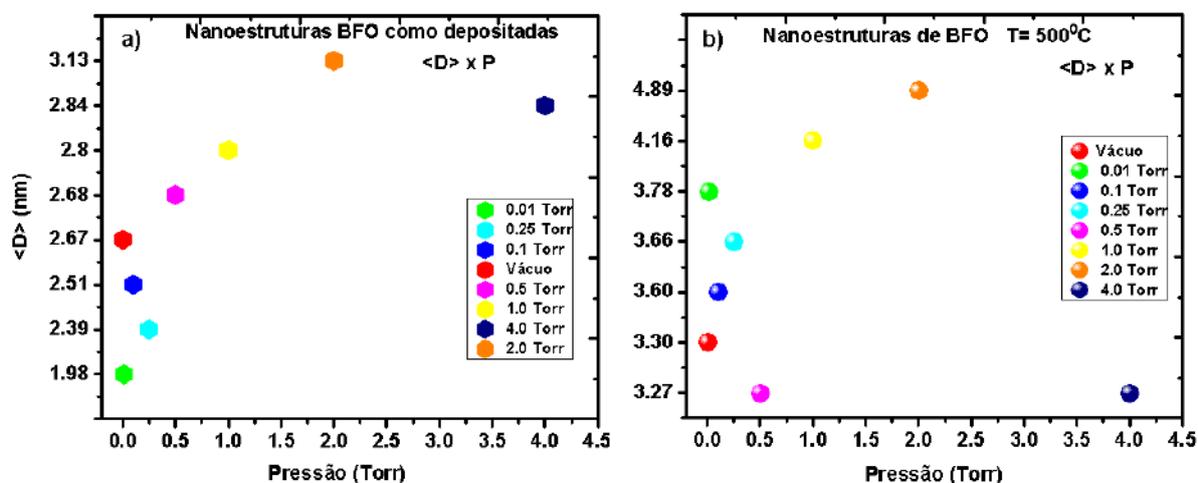


Figura 4.15: Diâmetros estimados a partir dos ajustes da curva H_c em função da temperatura como função da pressão de deposição para amostras depositadas e tratadas em $T = 500^\circ\text{C}$

Outro aspecto importante a observar são os valores de M_r/M_S , que para partículas com anisotropia uniaxial e temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio média apresenta valores próximos de 0,48 [62], (veja a tabela 4.2), e que indica que para valores menores que 0,48 as NPs encontra-se no estado superparamagnético.

Agora quando aplicamos o tratamento térmico pode se observar que as mesmas estruturas apresentam valores mais próximos ao valor de 0,48 o que indica um aumento da anisotropia magnética das NPs devido à contribuição cristalina.

No entanto, é importante lembrar que as propriedades das partículas em materiais massivos não são as mesmas que as das nanopartículas, onde podem existir sistemas que apresentam interação forte entre as nanopartículas e não de forma individual que causa a diminuição da anisotropia efetiva do sistema [68]. Assim, a redução de um K_{eff} observado nas amostras com pressões por exemplo de 2,0 Torr (como depositada) ver tabela 4.4 e as amostras a pressões de 1,0 Torr e 2,0 Torr (tratadas) ver tabela 4.5, pode ser devido à presença de partículas de tamanho maior. O valor da anisotropia efetiva achada nas nanoestruturas foi aproximadamente de $(1,1 \pm 0,33) \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ para as amostras como

depositadas e $(5,60 \pm 0,14) \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ para as amostras tratadas que concordam com o valor reportado na literatura de $3 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ para filmes finos e em bulk [167,168].

PARÂMETROS MAGNÉTICOS: AMOSTRAS BFO COMO DEPOSITADAS

Amostra	T_B (K)	$K_{eff} \times 10^8 (\text{erg/cm}^3)$	σ	$\langle D \rangle$ (nm)
Vácuo	304 ± 9	$0,91 \pm 0,15$	$0,48 \pm 0,07$	$2,80 \pm 0,03$
0,01 Torr	184 ± 12	$1,56 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,10$	$1,98 \pm 0,04$
0,1 Torr	268 ± 8	$1,15 \pm 0,18$	$0,23 \pm 0,05$	$2,49 \pm 0,02$
0,25 Torr	278 ± 13	$1,34 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,06$	$2,39 \pm 0,04$
0,5 Torr	316 ± 10	$0,96 \pm 0,36$	$0,34 \pm 0,03$	$2,79 \pm 0,07$
1,0 Torr	345 ± 4	$1,03 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$	$2,81 \pm 0,01$
2,0 Torr	369 ± 12	$0,79 \pm 0,12$	$0,70 \pm 0,10$	$3,13 \pm 0,03$
4,0 Torr	143 ± 15	$0,41 \pm 0,20$	$0,96 \pm 0,25$	$2,84 \pm 0,10$

Tabela 4.4: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas H_c em função da temperatura para as amostras de BFO como depositadas. Onde: T_B é a temperatura de bloqueio média, K_{eff} é a anisotropia magnética efetiva, σ é a largura e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio. K_{eff} e $\langle D \rangle$ foram calculados usando a equação [2.21].

Em conclusão, os valores do campo coercivo e do campo remanescente são muito pequenos (veja tabela [4.2] e [4.3]) e, portanto, este ferromagnetismo é fraco, sugerindo que as nanopartículas possuem momento magnético efetivo diferente de zero. No entanto, estes são provenientes de uma pequena porção de seu volume total (provavelmente localizado na superfície das NPs) e que, além disso, a contribuição de um componente superparamagnético (relacionado aos spins descompensados dos núcleos) não pode ser desprezado.

PARÂMETROS MAGNÉTICOS: AMOSTRAS BFO COM T=500 °C				
Amostra	T_B (K)	$K_{eff} \times 10^7$ (erg/cm ³)	σ	$\langle D \rangle$ (nm)
Vácuo	358 ± 7	$6,78 \pm 0,06$	$0,78 \pm 0,08$	$3,27 \pm 0,02$
0,01 Torr	456 ± 26	$5,58 \pm 0,14$	$0,44 \pm 0,08$	$3,78 \pm 0,08$
0,1 Torr	460 ± 25	$5,53 \pm 0,11$	$0,54 \pm 0,11$	$3,80 \pm 0,21$
0,25 Torr	400 ± 30	$5,39 \pm 0,21$	$0,62 \pm 0,20$	$3,66 \pm 0,09$
0,5 Torr	370 ± 42	$6,99 \pm 0,34$	$0,76 \pm 0,45$	$3,27 \pm 0,12$
1,0 Torr	522 ± 62	$4,79 \pm 0,17$	$0,59 \pm 0,18$	$4,16 \pm 0,17$
2,0 Torr	584 ± 25	$3,30 \pm 0,06$	$0,17 \pm 0,03$	$4,89 \pm 0,07$
4,0 Torr	380 ± 8	$6,51 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$	$3,38 \pm 0,02$

Tabela 4.5: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas H_c em função da temperatura para as amostras de BFO tratadas com temperatura de 500°C. Onde: T_B é a temperatura de bloqueio média, K_{eff} é a anisotropia magnética efetiva, σ é a largura e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio. K_{eff} e $\langle D \rangle$ foram calculados usando a equação 2.21.

4.4.3 Exchange Bias para as nanoestruturas de BFO

Na literatura é bem conhecido que a superfície desempenha um papel importante nas propriedades magnéticas das nanopartículas e sua importância aumenta a medida que o diâmetro das nanopartículas diminui. A ferrita de bismuto além de apresentar propriedades magnéticas dependentes de seu tamanho e da superfície das mesmas, com a redução do tamanho, o efeito de acoplamento na interface ferromagnética e antiferromagnética pode ser drasticamente aumentado [169]. A evidência disso tem sido estudada por vários autores [3, 18, 33, 136] que observaram que clusters na superfície dão origem a fase ferromagnética, enquanto no núcleo das NPs temos fases antiferromagnéticas. Assim um sistema acoplado antiferromagnético e ferromagnético leva à ocorrência de efeitos na interface magnética conhecido como o fenômeno de exchange bias (EB).

De acordo com as análises feitas das isotermas $M(H)$ na seção anterior, foram observadas duas contribuições: uma componente com tendência a saturar em campos baixos, assemelhando-se a uma contribuição de fase ferromagnética dada pelos clusters na superfície, e outra componente que não satura devido ao spins descompensados no núcleo, que é antiferromagnético, levando a suspeitar da ocorrência de fenômenos EB nessas amostras.

Para verificar a ocorrência do efeito de EB foram feitas medidas com aplicação de um campo FC de 7 T a baixa temperatura (2 K) seguido do procedimento experimental descrito na seção 2.7.4 em cada amostra, onde foi observado um deslocamento das curvas $M(H)$ (Fig. 4.16, 4.17, 4.18). Esse deslocamento é uma característica clara dos efeitos de EB tipicamente vistos em materiais com uma interface ferromagnética (superfície) e antiferromagnética (núcleo) [18]. A parte superior esquerda de cada figura mostra a ampliação do deslocamento das curvas $M(H)$ para as nanoestruturas sem tratamento térmico e tratadas.

O campo de exchange bias (H_{EB}) é uma medida do deslocamento da curva de histerese em relação ao eixo H . Como nossas nanoestruturas apresentaram o efeito EB, as curvas $M(H)$ são assimétricas, o que faz que os campos coercivos à direita e à esquerda sejam diferentes e, portanto, torna-se necessário definir um valor médio para o campo coercivo. Esse valor médio é calculado usando a equação $H_{EB} = (H_{C1} + H_{C2})/2$, onde H_{C1} e H_{C2} correspondem aos valores quando a curva $M(H)$ interceptam com o eixo H no lado positivo (H_{C1}) e ou lado negativo (H_{C2}). Assim é obtida uma medida da largura do ciclo de histerese nas regiões próximas a $H = 0$. A presença EB é uma indicação da existência de uma interface entre as fases ferromagnética (superfície) e antiferromagnética (núcleo) o que corrobora com nosso estudo considerando o modelo núcleo casca. Além disso, observamos que o fenômeno EB se manifesta em nossas nanoestruturas em temperaturas muito baixas.

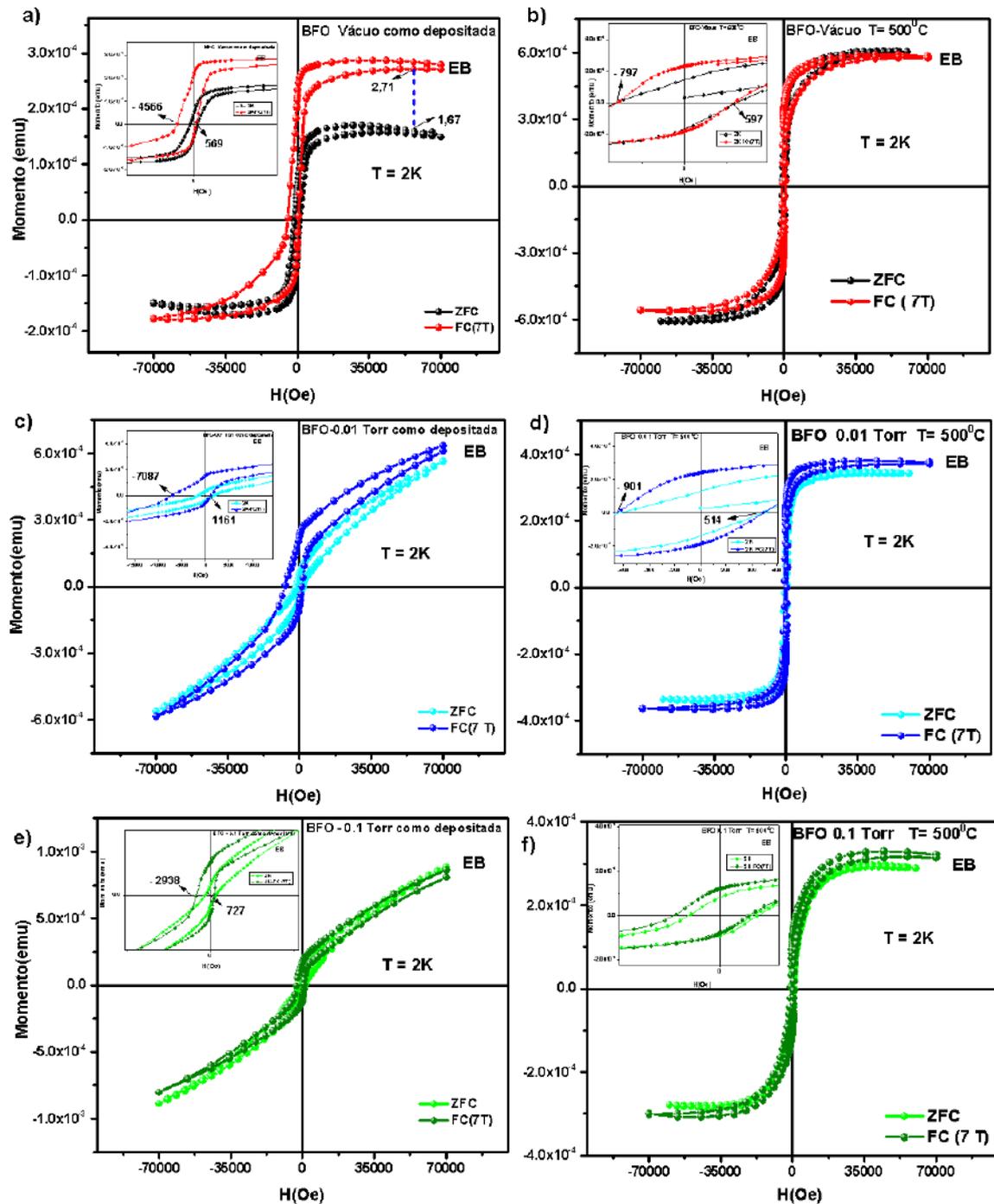


Figura 4.16: Fenômeno de Exchange Bias(EB) para filmes finos compostos por BiFeO₃ a) - c) - e) como depositados e b) - d) - f) com tratamento térmico de 500 °C.

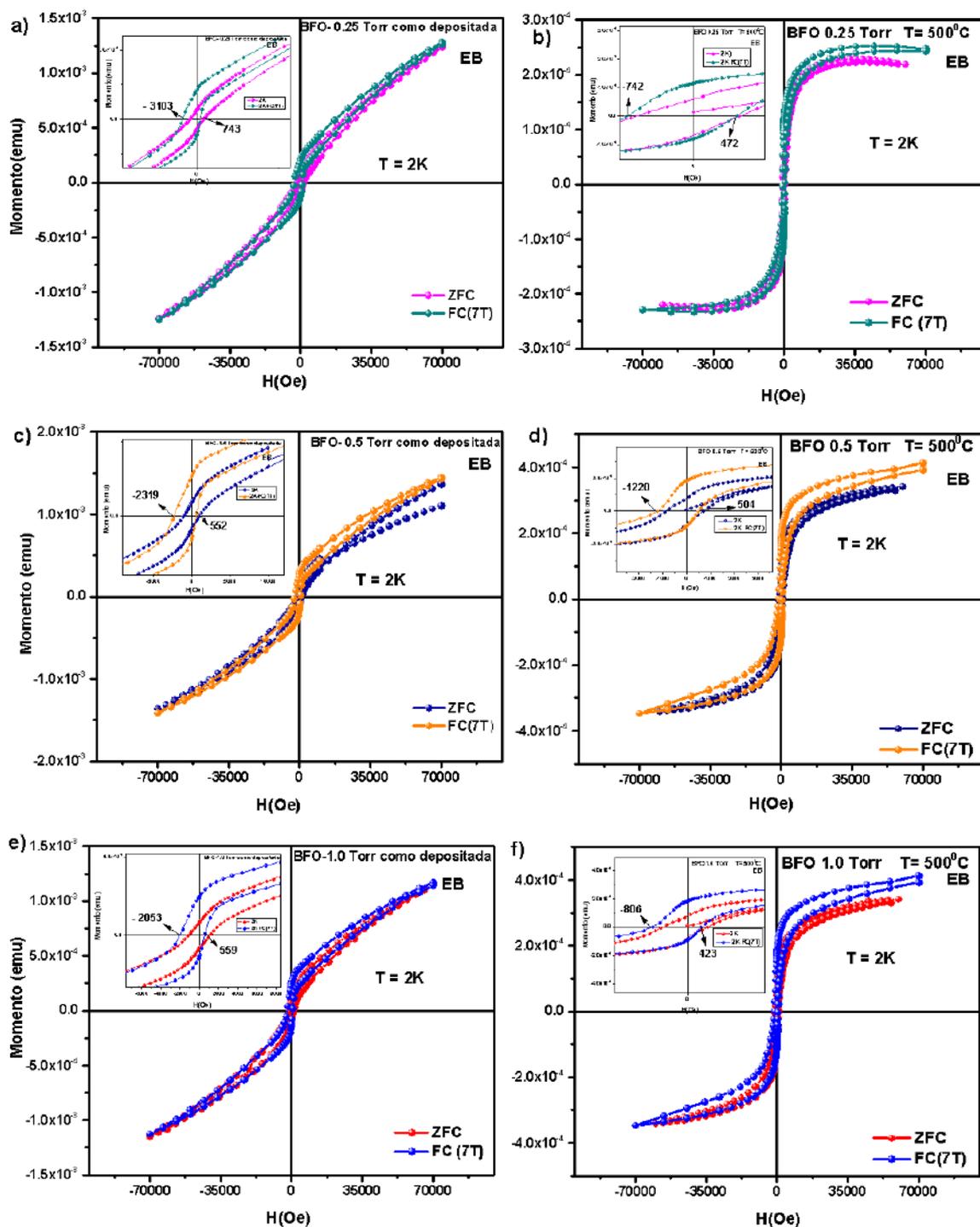


Figura 4.17: Fenômeno de Exchange Bias (EB) para nanopartículas aglomeradas compostos por BiFeO_3 a) - c) - e) como depositados e b) - d) - f) com tratamento térmico de 500°C .

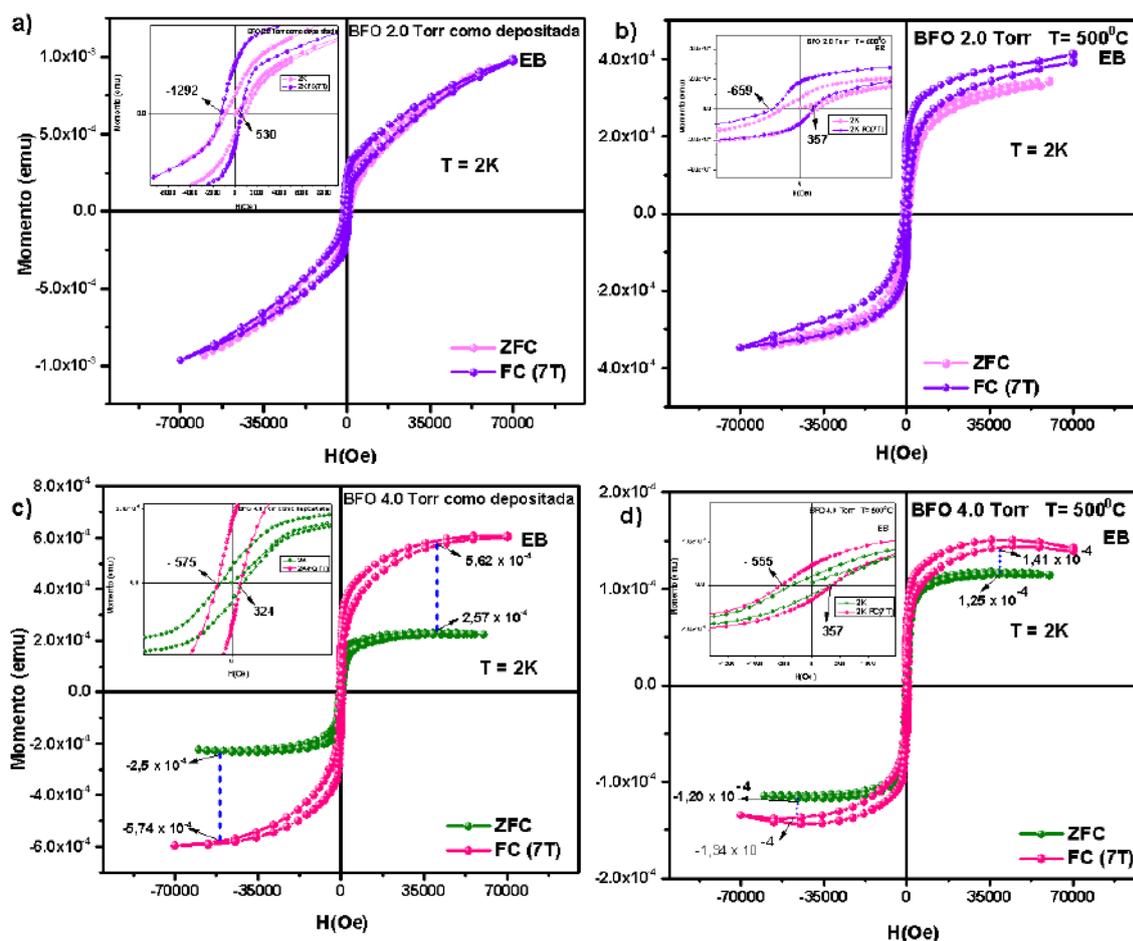


Figura 4.18: Fenômeno de Exchange Bias(EB) para nanoesponjas compostas por BiFeO_3 a) - c) como depositadas e b) - d) com tratamento térmico de 500°C .

No caso das nanoesponjas depositadas em 4,0 Torr tanto como depositados, quanto tratadas termicamente é observado, além do deslocamento horizontal da curva da histerese, um deslocamento vertical notável (ver (Fig. 4.16a e 4.18) c e d). Uma possível explicação para este comportamento é que nessas nanoestruturas o campo DC aplicado em alta temperatura ao interagir com os spins descompensados do núcleo promove uma rotação mecânica das NPs de forma a alinhar os eixos de fácil magnetização e aumentando assim o momento magnético total da partícula. Esse fenômeno ocorre com maior facilidade nas nanoesponjas por terem pouco contatos uma com as outras, que leva a que as contribuições ferromagnéticas dos spins descompensados da superfície sejam maiores, causando

assim um aumento do momento magnético efetivo [171].

Um resumo dos valores do campo de exchange bias achados para as nanoestruturas feitas com BFO como depositadas e tratadas são mostrados na tabela 4.6.

CAMPO DE EB DAS NANOESTRUTURAS DE BFO		
Amostra	Como depositada	Tratadas a 500°C
T= 2 K	$H_{EB} \times 10^{-4}(\text{Oe})$	$H_{EB} \times 10^{-4} (\text{Oe})$
Vácuo	$2558 \pm 127,9$	$687 \pm 34,4$
0,01 Torr	$4124 \pm 206,2$	$572 \pm 28,6$
0,1 Torr	$1833 \pm 91,63$	$658 \pm 32,9$
0,25 Torr	$1923 \pm 96,15$	$607 \pm 30,4$
0,5 Torr	$1436 \pm 71,78$	$862 \pm 43,1$
1,0 Torr	$1306 \pm 65,30$	$615 \pm 30,7$
2.0 Torr	$911 \pm 45,6$	$512 \pm 25,6$
4,0 Torr	$450 \pm 22,5$	$456 \pm 22,8$

Tabela 4.6: Valores do campo de *Exchange Bias* medidos para uma temperatura de 2 K com campo aplicado de 7 T para as nanoestruturas compostas por BFO.

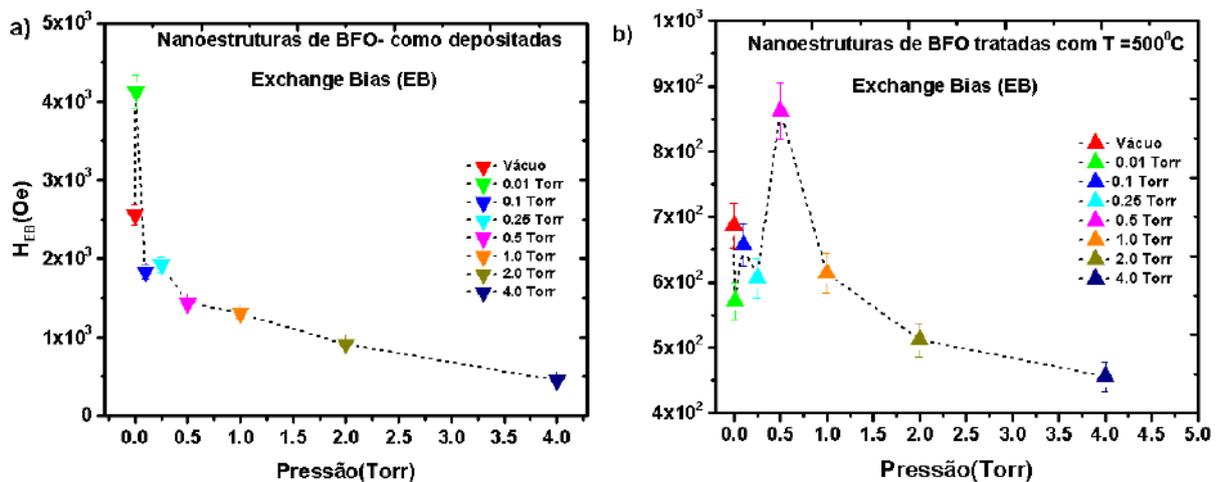


Figura 4.19: Dependência do campo de Exchange Bias com variação de pressão para diferentes nanoestruturas feitas com BiFeO₃ a) Como depositadas, b) Com tratamento térmico de 500°C.

Onde o campo H_{EB} com a variação da pressão de deposição das amostras, têm uma tendência a diminuir com o incremento da pressão tanto as amostras como depositadas quanto as amostras tratadas como é observado na Fig. 4.19 a. A nanoesponja depositada a 4,0 Torr é quem apresenta o menor valor para o campo de H_{EB} , ou seja, que a medida que a nanoestrutura fica mais porosa, o campo de H_{EB} horizontal é menor. Também é importante destacar que o campo de H_{EB} para a amostra com pressão de 4.0 (nanoesponja) como depositada e tratada não apresenta uma variação significativa com aplicação do campo, veja a tabela 4.6.

Quanto às amostras tratadas, também é observada a tendência de diminuição do campo H_{EB} para as amostras que apresentam maior porosidade, veja a Fig. 4.19b. A explicação para este fenômeno pode ser dada pela aplicação de temperatura nas NPs, porque ficam mais cristalinas e os efeitos da superfície diminuem como foi estudado por Huang et al. [18].

Por fim, como o efeito de EB é amplamente utilizado em muitas aplicações, como cabeçotes de leitura em armazenamento magnético ou válvulas spin, pois permite um controle do campo elétrico e a magnetização do material [170], os resultados podem gerar uma possível aplicação de nossas nanoestruturas neste campo.

4.4.4 Nanoestruturas formadas com pressão de 4,0 Torr

Como as nanoestruturas formadas com BFO com pressão de deposição de 4,0 Torr estudadas neste trabalho mostrou diferenças destacadas em relação às outras nanoestruturas, surgiu o interesse por estudar as propriedades magnéticas dessa nanoestrutura detalhadamente. Assim, fazendo um resumo das características e propriedades destas nanoestruturas temos: para a nanoestrutura como depositada um material muito poroso formado por aglomerados de nanopartículas amorfas com forma de "couve flor" (nanoesponja) com uma espessura de $56 \pm 2,8 \mu\text{m}$, Fig. 4.20. Além disso foi observadas NPs de tamanho aproximado de $6,2 \pm 0,1 \text{ nm}$, veja a Fig. 4.21.

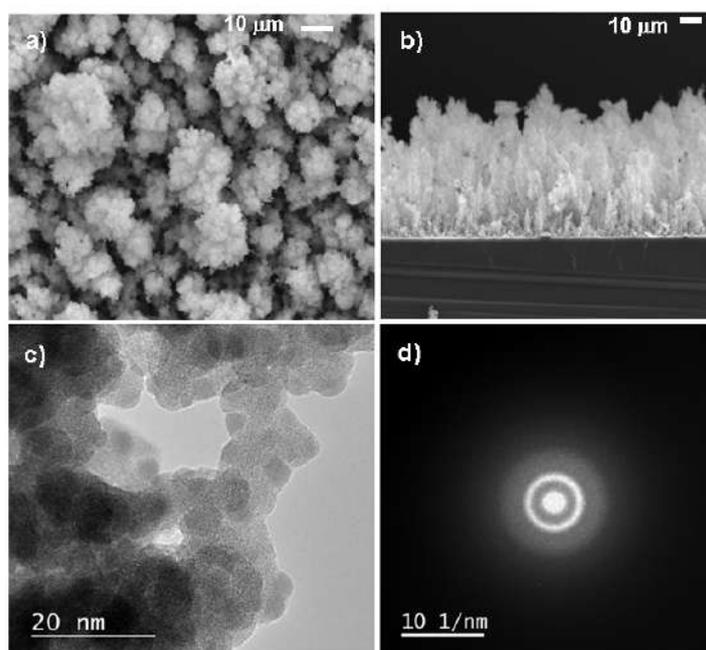


Figura 4.20: a) Micrografia MEV da nanoestrutura de BFO feita com deposição de pressão de 4,0 Torr por PLD como depositada, b) Seção transversal que mostra a espessura da nanoestrutura correspondente a $56 \pm 2,8 \mu\text{m}$, c) Micrografia MET onde mostra a aglomeração das nanopartículas, d) Difração de elétrons na área selecionada (SAED). Imagens obtidas no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) do IF-UFF.

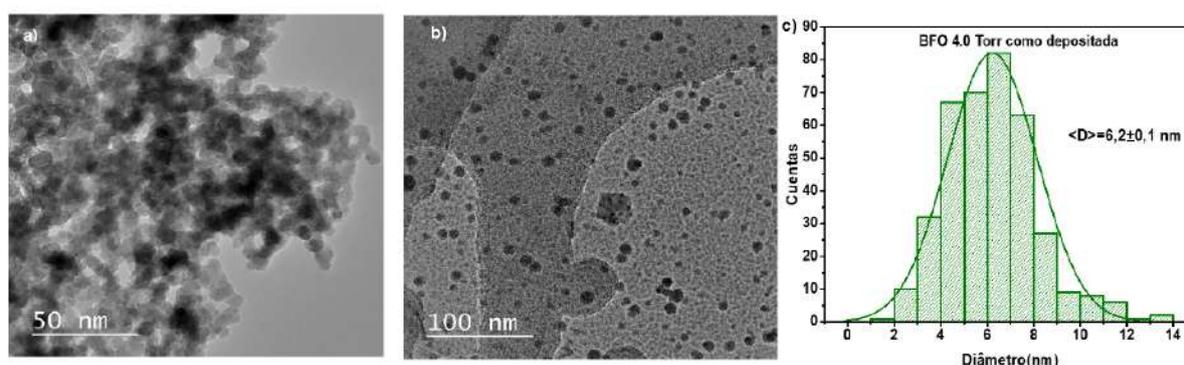


Figura 4.21: a e b Micrografias MET da nanoestrutura de BFO feita com deposição de pressão de 4,0 Torr por PLD como depositada. c) Estimação do tamanho médio das NPs usando a ferramenta ImageJ e uma distribuição gaussiana. Imagens obtidas com o microscopio de transmissão JEOL JEM 2100F do Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) do IF-UFF.

Quanto à nanoestrutura tratada com temperatura de 500°C, feita com a mesma pressão de deposição (4,0 Torr) foi observada nanopartículas com certa cristalinidade, com aglomerados em algumas direções, o que causou uma diminuição de sua porosidade, assim como sua espessura agora de $3,60 \pm 0,18 \mu\text{m}$, Fig. 4.22.

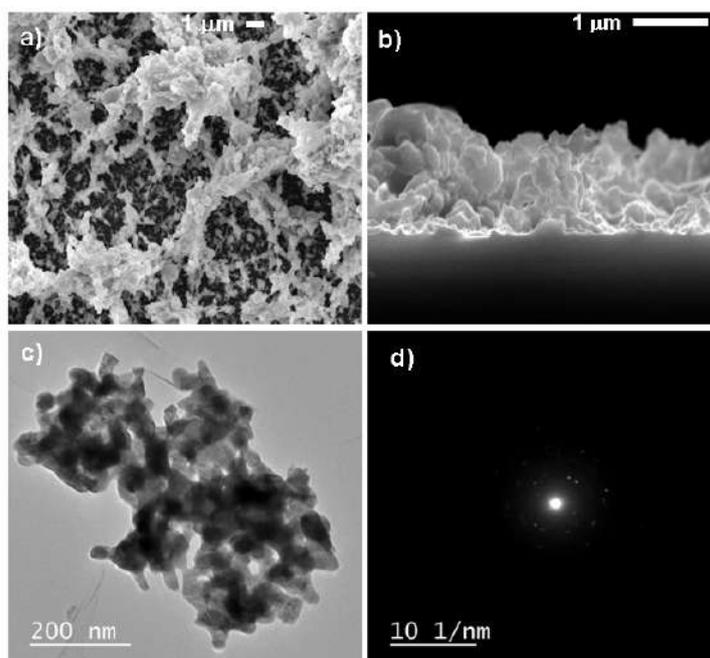


Figura 4.22: a) Micrografia MEV da nanoestrutura de BFO feita com deposição de pressão de 4,0 Torr por PLD com tratamento térmico de 500°C, b) Seção transversal que mostra a espessura da nanoestrutura correspondente a $3,60 \pm 0,18 \mu\text{m}$, c) Micrografia MET onde é observada a aglomeração das nanopartículas, d) Difração de elétrons de área selecionada. Imagens obtidas com o microscópio de transmissão JEOL JEM 2100F no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) do IF- UFF.

Além disso, os estudos estruturais feitos por difração de RX com ângulo rasante, mostraram que essas nanoestruturas são em sua maioria constituídas pela fase de ferrita de bismuto, com algumas fases espúrias não identificáveis como foi explicado na seção 4.3, onde amostra tratada a temperatura de 500 °C mostra maior cristalinidade (ver o anexo Fig. 2c e Fig. 4.22d.)

As curvas de magnetização dependentes da temperatura com campo aplicado de 100 Oe evidência existência de NPs pouco interagentes como sugerido pelo aumento da curva

FC com a diminuição da temperatura observado para essa nanoestrutura. Quanto à nanoestrutura tratada a 500 °C, esta apresenta um mínimo na curva FC ao diminuir a temperatura que é uma característica apresentada por NPs muito interagentes. Além disso, duas contribuições magnéticas foram observadas nas duas nanoestruturas: uma contribuição ferromagnética maioritária, devido a clusters ferromagnéticos na superfície e outra contribuição paramagnética (minoritária) devido aos spin descompensados provenientes do núcleo. O valor do diâmetro médio achado para a nanoesponja como depositada foi de $(6,2 \pm 0,10)$ nm (veja a Fig. 4.21c). No caso do diâmetro para a nanoestrutura tratada, como não foi possível calcular o valor por meio das micrografias MET, então foi estimado o diâmetro magnético $(3,38 \pm 0,02)$ nm, (veja a tabela 4.5), usando a equação 2.21.

A assimetria observada nas medidas $M(H)$ para os campos coercivos H_{C1} (esquerdo) e H_{C2} (direita) nestas nanoestruturas levou a estudar o fenômeno de exchange bias (EB), onde foi observado um deslocamento nas curvas $M(H)$ tanto na vertical como na horizontal, com maior evidência na amostra como depositada. O deslocamento na horizontal, é devido à contribuição ferromagnética e paramagnética na interface que faz as mudanças das rotações dos spins da superfície e dos spins descompensados do núcleo como foi explicado na subseção 2.7.4. O valor do campo de H_{EB} foi calculado sendo de 450×10^{-4} Oe para a nanoesponja como depositada e de 456×10^{-4} Oe para amostra tratada onde é observada uma diferença pequena nos valores de cada. Isto leva à conclusão que para este tipo de nanoestrutura o tratamento térmico não causa uma variação significativa no campo de H_{EB} . Quanto ao deslocamento que é observado na vertical, estudos feitos por Rana et al. [171], em outro tipo de material mostram que este deslocamento está relacionado com os momentos dos spin na interface que permanecem fixos ao aplicar o campo na direção oposta, gerando um aumento no momento magnético efetivo .

Com tudo isso, agora é feito um estudo do comportamento magnético destas como função da temperatura com a variação do campo, onde foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura com os protocolos ZFC e FC (explicado na seção 4.4.1) para campos de 100, 250, 500, 1000, 2000 e 10.000 Oe para a nanoesponja como depositada, quanto para a nanoestrutura tratada. Os resultados são mostrados na Fig. 4.23.

Em geral, a nanoesponja como depositada mostra em todas suas curvas NPs com pouca interação (observado pelo aumento da curva FC na medida que a temperatura diminui). Em adição, à alta porosidade que apresenta esta nanoestrutura, faz que as NPs que a compõem fiquem mais espalhadas. Quanto à curva ZFC, com a variação do campo, a curva mostra um comportamento monotônico independente da temperatura. Além disso, pode ser observado um máximo em baixa temperatura, que vai deslocando-se com a variação do campo aplicado, o que indica que este máximo corresponde a uma temperatura de bloqueio (veja às figuras 4.23 a, b, c, d, e, f), e que é devido a contribuições ferromagnéticas. Quanto o máximo observado perto da temperatura ambiente, Fig. 4.23 b, c, d, b1 e c1 podemos concluir que é gerado devido ao bloqueio dos spins descompensados do núcleo.

Quanto a curva FC apresenta uma subida em baixas temperaturas, indicativo de NPs muito pequenas com contribuições ferromagnéticas ou efeitos de bloqueios de clusters ferromagnéticos na superfície das NPs (veja as figuras 4.23 a, b, c, d, e, f). Para o campo aplicado de 1000 Oe (ver Fig. 4.23 d) uma anomalia é apresentada na temperatura de 143 K que pode corresponder a algumas mudanças associadas à estrutura de domínios magnéticos do BFO [163]. Por outro lado, é importante esclarecer que aquelas pequenas subidas apresentadas ao redor da temperatura de 47 K (círculo azul) não são correspondentes à anomalias magnéticas, mas são indicativos de transição magnética do oxigênio que entram na amostra, como já foi observado por outros autores em trabalhos feitos com óxido de Níquel [165]. Quanto ao comportamento das NPs com o campo aplicado de 2000 Oe a curva FC sofre um declínio para temperaturas maiores de 50 K até temperatura

ambiente (veja Fig. 4.23 e) indicativo das contribuições ferromagnética devido a clusters na superfície e paramagnética devido aos spins descompensados no núcleo. A anomalia apresentada ao redor de 115 K pode estar associado a uma mudança na estrutura dos domínios magnéticos [163].

Quando o campo aplicado muda para 1.0 T, as curvas ZFC-FC na nanoesponja apresenta o mesmo comportamento magnético e mostram uma independência total em função da temperatura, além de não ser observada uma temperatura de irreversibilidade, Fig. 4.23 f. Em baixas temperaturas, o aumento da curvas ZFC-FC deve-se ao fato de que em campo alto as curvas superam a anisotropia magnética e como consequência é observado uma saturação das mesmas. Quanto à anomalia apresentada na temperatura de 50 K é dada pela transição magnética do oxigênio presente na amostra e que já foi observado por outros autores em nanoestruturas com sinal magnético fraco [3, 18, 96, 136].

Agora na nanoestrutura tratada a 500°C, as NPs em geral apresentam maior interação que aquelas como depositadas. Além disso, devido a que as NPs agora ficam mais cristalinas apresentam uma largura maior e uma temperatura de bloqueio em alta temperatura. Os efeitos de superfície também são reduzidos e anomalia observada em baixa temperatura ao redor de 50 K permanece. Quando é aumentado o campo para 2000 Oe o máximo muda para uma temperatura de 168 K observando-se uma temperatura de irreversibilidade e uma temperatura de bloqueio.

De outro lado, com a variação do campo permanece uma subida em baixas temperaturas na curva FC. Esta subida é indicativo de partículas mais aglomeradas com contribuições ferromagnéticas devida ao efeitos de clusters ferromagnéticos na superfície [136] que causam um aumento do momento magnético efetivo que é maior comparado com o momento magnético efetivo na nanoesponja. Quanto à subida abrupta em baixas temperaturas dada quando o campo de 1,0 T é aplicado (veja as figuras 4.23 f e f1) é atribuída a contribuição paramagnética dada pelos spins não compensados do núcleo.

De forma geral, ambas estruturas apresentam as duas contribuições magnéticas ferromagnética e paramagnética. As NPs na estrutura como depositada são menos interagentes que aquelas tratadas. Além disso, é observado que para campos muito grandes (1,0 T) o comportamento magnético para nanoesponja depositada quanto para a tratada é semelhante, apresentando um comportamento igual tanto na curva ZFC quanto na curva FC.

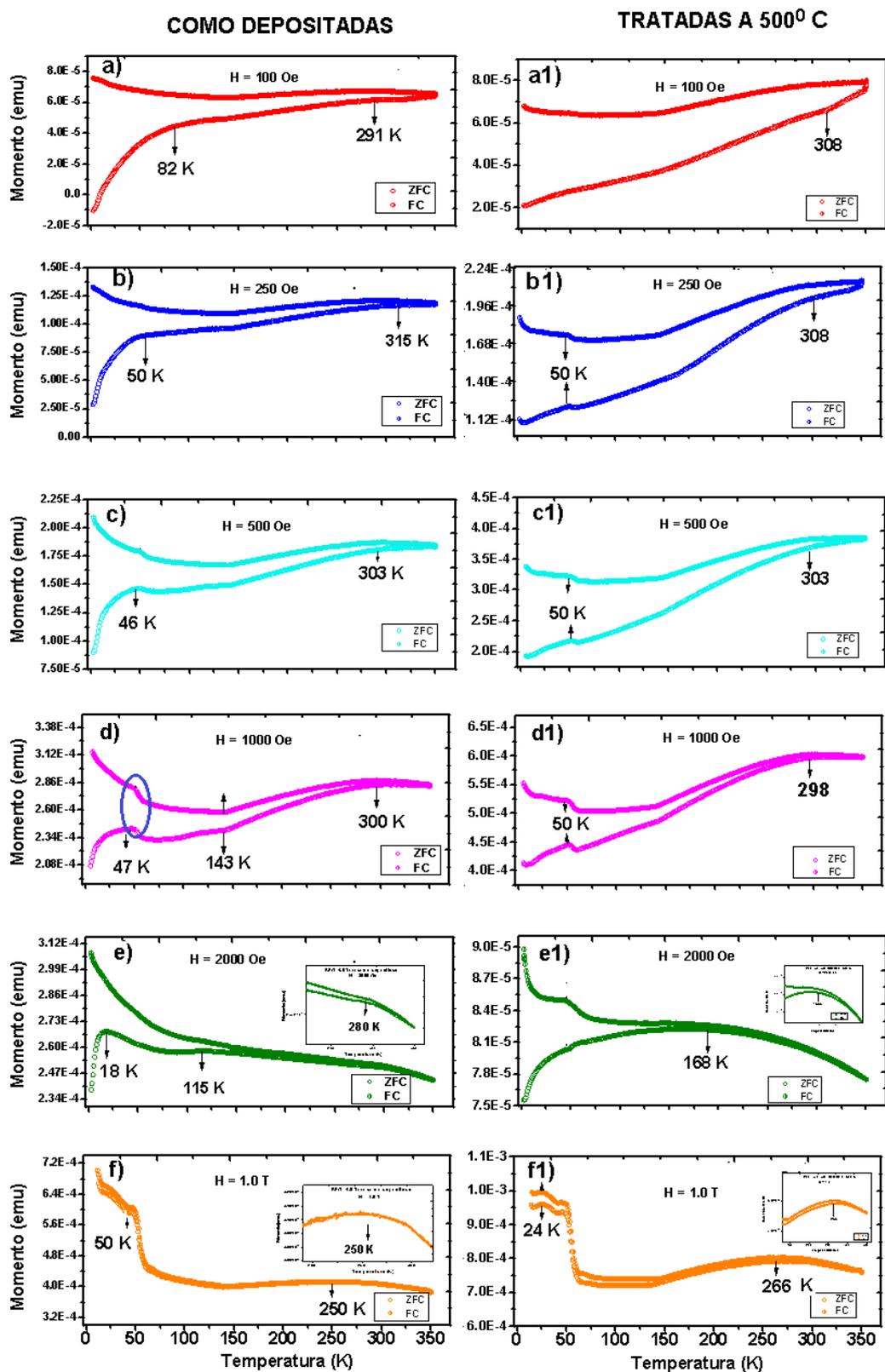


Figura 4.23: Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FC para diferentes campos para a nanoestrutura BFO depositada a 4,0 Torr. Esquerda (Como depositada). Direita (Tratada a 500°C).

4.5 Análise eletroquímico das nanoestruturas de BFO

A fim de estudar o comportamento eletroquímico das nanoestruturas feitas a partir da ferrita de bismuto (BFO) obtidas pela técnica PLD, foram usados como eletrodos de trabalho 16 amostras de BFO depositadas em aço, uma cela eletroquímica com três elétrodos e como eletrólito sulfato de potássio K_2SO_4 (veja a seção [3.5](#)). As curvas voltamétricas foram obtidas aplicando uma corrente em função do potencial. Além disso, o comportamento de cada material foi analisado para diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 e 300 mV/s para visualizar se existe uma mudança no comportamento eletroquímico com a velocidade de varredura variável. A janela de trabalho usada para a calibração das medidas para todas as amostras foi de -0,3 a 0,7 V (veja a subseção [3.5.4](#)).

Como foi estudado na seção [4.2](#), temos três tipos de nanoestruturas diferentes, muito compactas (Vácuo, 0,01 Torr, e 0,1 Torr), nanopartículas aglomeradas (0,25 Torr, e 0,5 Torr), e nanoesponjas (1,0 Torr, 2,0 Torr, e 4,0 Torr). No caso para a amostra de 1,0 Torr, se observa a transição de nanopartículas a nanoesponjas. De acordo com essa classificação estudaremos os comportamentos capacitivos desses sistemas como segue.

Os ciclos de voltametria obtidos para as nanoestruturas como depositadas são mostrados na Fig. [4.24](#). Em geral, apresentam nos extremos um pico muito acentuado, o qual pode ser devido a conversão de Fe^{+3} para Fe^{+2} como foi mostrado em estudos da voltametria cíclica para ferrita de bismuto em *bulk* [\[113\]](#). Além disso, podemos observar um aumento da resposta de corrente de pico junto com o aumento da velocidade de varredura, indicando uma boa capacidade de armazenamento de carga, causado pelo efeito que tem a taxa de varredura na migração de íons do eletrólito e sua difusão no eletrodo. Esse processo faz com que os íons eletrolíticos se tornem mais acessíveis ao eletrodo de trabalho, causando um aumento na quantidade de armazenamento da carga, além do aumento na área das curvas voltamétricas e, portanto, uma capacitância específica maior [\[125\]](#).

As curvas voltamétricas em todas as velocidades de varredura para as nanoestruturas como depositadas, Fig. 4.24 apresentam uma forma quase retangular, o que está associado ao comportamento capacitivo ideal ou pseudocapacitivo com reações redox rápidas. [121]. Como os voltamogramas dão informações do mecanismo de armazenamento da carga podemos observar que nas nanoestruturas como depositadas (Vácuo e 0,01 Torr) Fig. 4.24a e b) apresentam um potencial quase constante entre -0,2 V até 0,5 V característica de um comportamento pseudocapacitivo [125].

No caso da nanoestrutura como depositada, (0,1 Torr) cujo ciclo da voltametria é mostrado na Fig. 4.24c, ela apresenta uma inclinação nas curvas voltamétricas, o que indica um aumento em sua resistividade, porém tem sua área eletroativa diminuída e, portanto, perde boa parte da capacidade de armazenamento de energia. Isto pode ser devido ao fato de que em taxas de potencial mais altas os íons não têm o tempo suficiente para difundir-se no volume do filme, portanto as reações redox ficam mais limitadas [108].

Para as nanoestruturas como depositadas com pressões de 0,25 Torr e 0,5 Torr Fig. 4.24c e d podemos observar um notável aumento em relação a sua área eletroativa, especialmente para aquela de 0,5 Torr, o que se esperava porque com o aumento da pressão as nanoestruturas ficam menos compactas e assim aumenta a sua capacidade de realizar reações redox [108]. Assim, as nanopartículas de 1,0 Torr e nanoesponja a 2,0 Torr apresentam um aumento da área superficial capacitiva. Porém, aquela nanoesponja de 4,0 Torr (como depositada) evidencia uma diminuição de sua área capacitiva o que contradiz o resultado esperado. A explicação é devido a que nesta pressão, a amostra é muito mais porosa, o que ocasiona que as nanopartículas apresentem pouco contato elétrico entre si afetando a sua condutividade e assim reduzindo a área capacitiva. Além de obter um pico muito estreito na parte da redução, que pode ser causado pela redução do oxigênio. A Fig. 4.25a mostra o comportamento da área capacitiva em função da velocidade de varredura das nanoestruturas com a mudança da pressão.

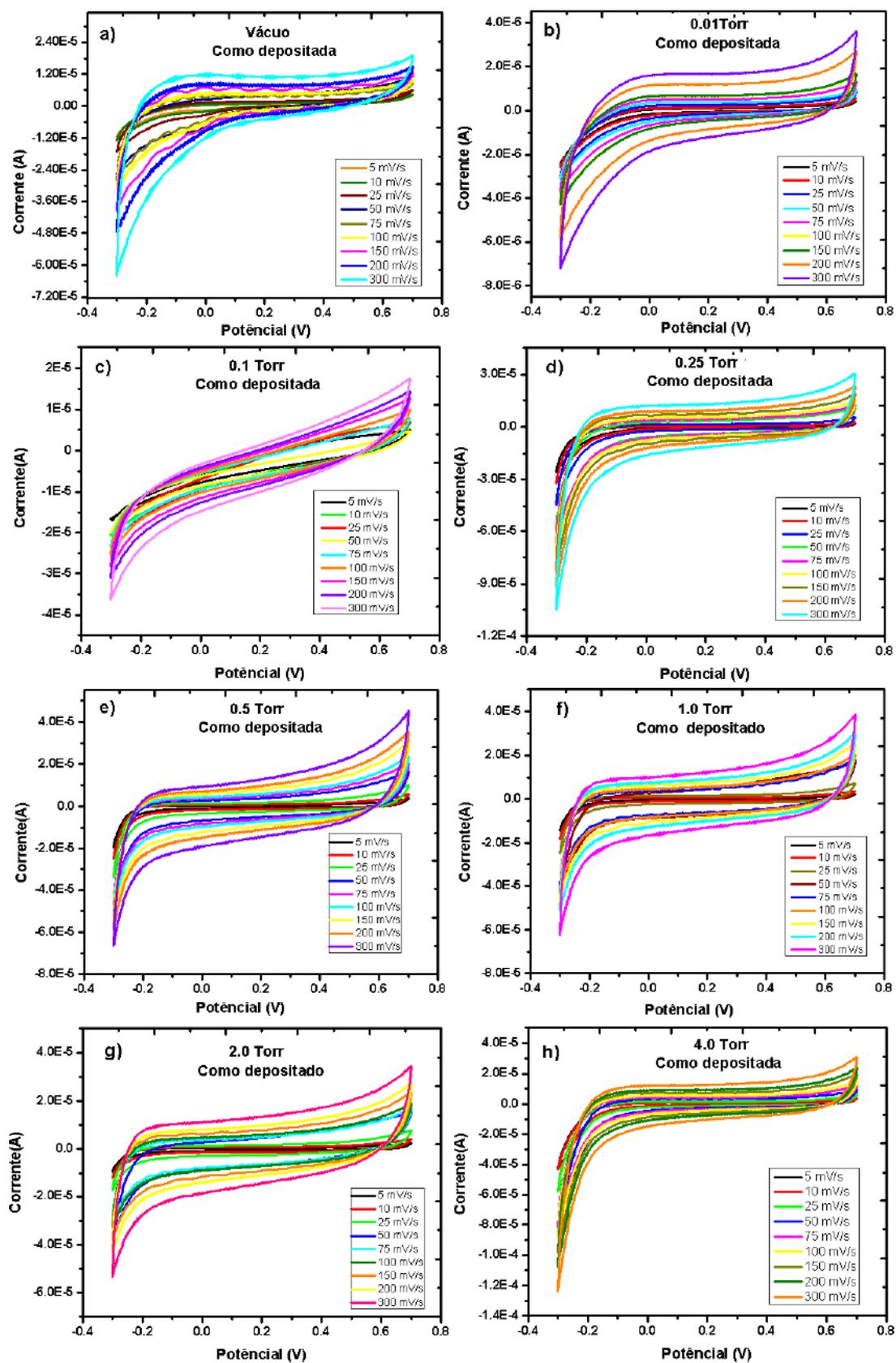


Figura 4.24: Curvas da voltametria cíclica para nanoestruturas BFO como depositadas a), b) e c) correspondem a filmes finos d), e) e f) nanopartículas e g) e h) nanoesponjas.

A nanoestruturas como depositadas em vácuo, 0,01 Torr e 0,1 Torr apresentam menores valores da área capacitiva. No caso das nanoestruturas como depositadas com valores maiores de pressão, ocorre um aumento da área capacitiva, sendo a depositada em 0,5 Torr, a que apresenta o maior valor de área capacitiva .

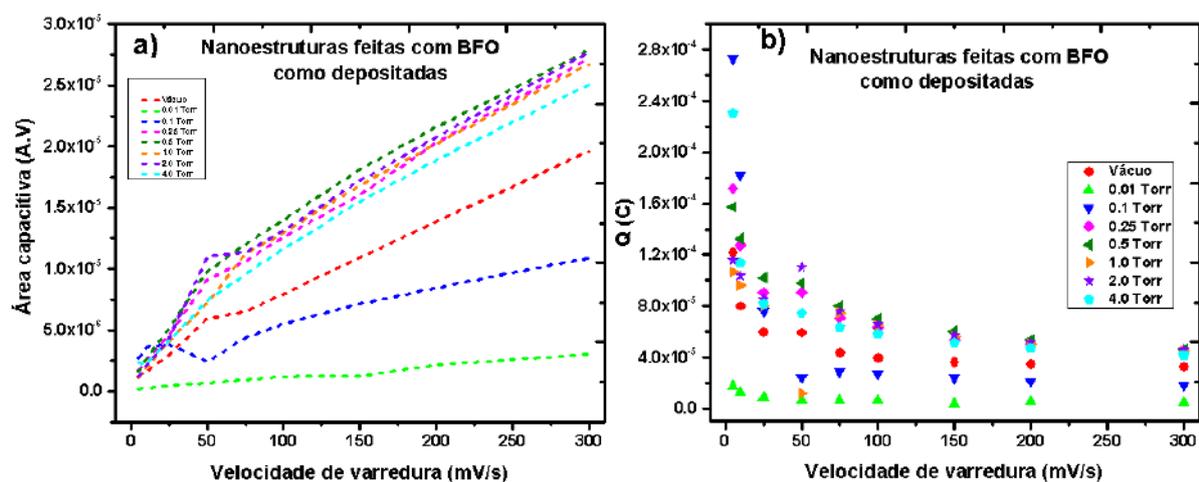


Figura 4.25: a) Dependência da área capacitiva em função da velocidade de varredura. b) Carga armazenada com variação da velocidade de varredura a diferentes pressões. Nanoestruturas feitas com BiFeO₃ como depositadas.

Como a área capacitiva está diretamente relacionada com a carga armazenada, nos podemos fazer um estudo desta última em relação a velocidade de varredura para as nanoestruturas como depositadas sob diferentes valores de pressão, ver Fig. 4.25 b. De fato, observamos que novamente as nanoestruturas mais compactas (vácuo, 0,01 Torr, 0,1 Torr) são os que apresentam os valores mais baixos no armazenamento de carga e correspondem ao comportamento mostrado no gráfico da área específica, além que em velocidades de varredura maiores de 50 mV/s a carga permanece constante, porém as nanoestruturas mais compactas mostram uma alta capacidade de armazenamento de carga em baixas velocidades de varredura (5 mV/s). Por outro lado, para as amostras formadas por nanopartículas aglomeradas (0,25 Torr, 0,5 Torr, 1,0 Torr) e nanoesponjas (2,0 Torr e 4,0 Torr) observamos um aumento significativo no armazenamento da carga para velocidades maiores a 50 mV/s.

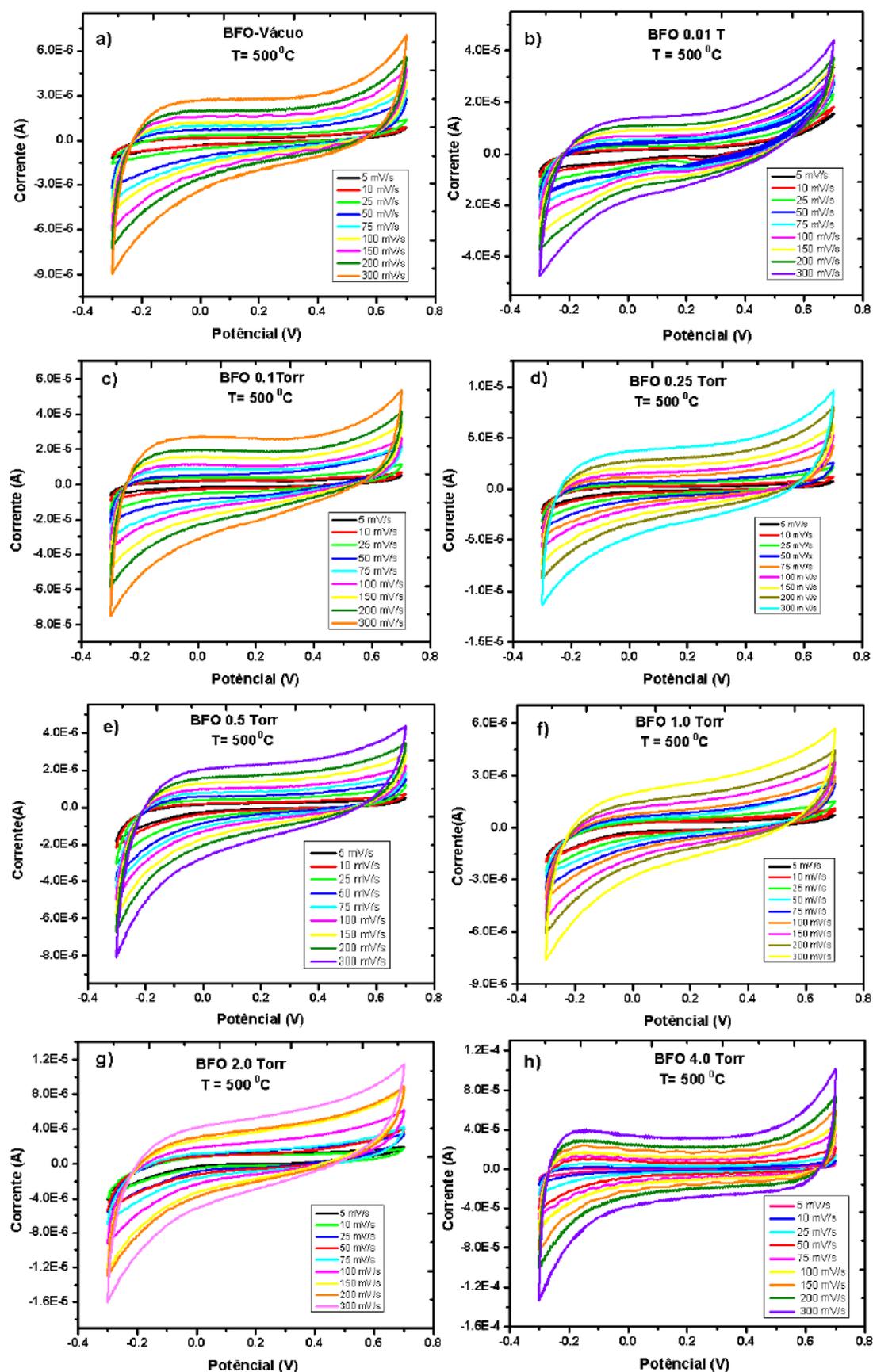


Figura 4.26: Curvas da voltametria cíclica amostras de BFO com tratamento térmico de 500°C a), b) e c) correspondem a filmes finos d), e) e f) nanopartículas e g) e h) nanoesponjas.

Os ciclos voltamétricos para as nanoestruturas submetidas a tratamento térmico em 500°C estão representados na Fig. 4.26. As nanoestruturas apresentam voltamogramas com forma quase retangular, com potenciais constantes entre -0,2 V até 0,5 V, e com uma área capacitiva maior comparada com aquelas amostras como depositadas. O resultado sugere que tem uma melhora no armazenamento da carga devido ao fato de possuir uma estrutura mais cristalina e como consequência uma capacitância específica melhor.

A Fig. 4.27a) mostra uma relação entre a área capacitiva e a velocidade de varredura para cada uma das amostras tratadas, onde pode ser visto um incremento na área capacitiva das nanoestruturas à medida que a pressão aumenta, sendo aquela depositada em vácuo a que têm menor área capacitiva. Porém, existem duas amostras que também apresentam baixa área capacitiva correspondentes ao grupo das nanoesponjas, aquelas a 1,0 Torr e 2,0 Torr, que contradiz as previsões do comportamento capacitivo com o aumento de pressão nas nanoestruturas. A possível explicação a este comportamento nestas nanoestruturas se deve ao fato de que a armazenagem da carga depende das contribuições feitas tanto pela superfície da amostra (contato direto entre o eletrodo e o eletrólito) quanto pela difusão controlada nela, que pode mudar devido ao menor aceso por causa de aglomerações causadas pelo tratamento térmico como foi observado no estudo por outros grupos de pesquisa [108]. Em relação às nanoestruturas com maior área capacitiva 0,01, 0,1 e 4,0 Torr quando são submetidas ao tratamento térmico, sua relação superfície volume é afetada fazendo um aumento no armazenagem de carga.

A Fig. 4.27b) mostra uma relação entre a carga e a velocidade de varredura, onde é observado que para a nanoestrutura depositada a 4,0 Torr tratada com temperatura de 500°C é quem mostra a maior armazenagem de carga como ou esperado com o aumento da pressão. Assim, é de esperar que sua capacitância específica seja maior.

Em geral as nanoestruturas mostram grande capacidade de armazenamento de carga em baixas velocidades de varredura sendo a nanoesponja a 4,0 Torr e os filmes finos feitos a

0,01 Torr e 0,1 Torr os que têm maior armazenagem como pode ser observado na Fig. 4.27

b. Para velocidades de varredura maiores de 50 mV/s o filme fino (vácuo), a nanoestrutura a (0,5 Torr) e as nanoesponjas a (1,0 Torr e 2,0 Torr) são as que mostram um armazenagem de carga praticamente nu, o que leva a descartar-los como bons materiais para aplicações tecnológicas.

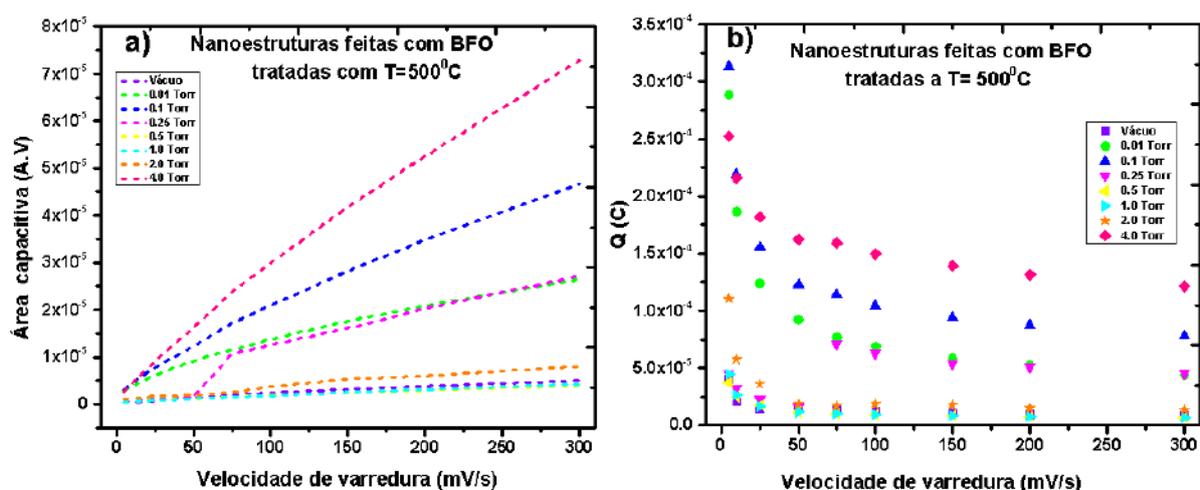


Figura 4.27: a) Dependência da área capacitiva em função da velocidade de varredura, b) Carga armazenada dependente da velocidade de varredura. Nanoestruturas feitas com BiFeO₃ tratadas a T= 500°C.

4.5.1 Análises da capacitância específica (CE)

A capacitância específica depende entre vários fatores da área superficial, sendo esperado um aumento do valor de capacitância específica quanto maior for a área específica do material.

De acordo a esta relação direta entre a área da superfície e a capacitância específica é esperado que a medida que a pressão aumente nas nanoestruturas, aumente também o valor da capacitância. De fato, com o aumento da pressão as nanoestruturas ficam mais porosas como foi confirmado pela microscopia MEV, Figs. 4.2 e 4.3 então podemos suspeitar que para aquelas nanoestruturas muito porosas chamadas de nanoesponjas formadas

por nanopartículas, exista um incremento na resposta capacitiva. Além disso, como foi explicado na seção 2.12 a capacitância específica pode ser calculada em função da massa e da área de cada amostra. No trabalho foi usada a área da amostra correspondente a 1 cm^2 e a capacitância específica foi calculada fazendo uso da equação (2.56). Os valores obtidos se encontram resumidos nas tabelas 4.28.

Capacitância específica (F/cm^2)									
Nanoestruturas como depositadas									
v (mV/s)	5	10	25	50	75	100	150	200	300
Amostra	$C_E \times 10^{-4}$								
Vácuo	1,22	0,80	0,60	0,59	0,44	0,40	0,37	0,35	0,33
0.01 Torr	0,18	0,13	0,09	0,07	0,63	0,06	0,41	0,05	0,05
0.1 Torr	2,73	1,82	0,76	0,24	0,29	0,27	0,24	0,21	0,18
0.25 Torr	1,72	1,27	0,90	0,91	0,71	0,63	0,54	0,51	0,45
0.5 Torr	1,57	1,33	1,02	0,98	0,80	0,70	0,61	0,54	0,46
1.0 Torr	1,06	0,96	0,81	0,12	0,75	0,65	0,56	0,51	0,45
2.0 Torr	1,16	1,04	0,85	1,10	0,76	0,66	0,57	0,52	0,46
4.0 Torr	2,31	1,14	0,82	0,74	0,64	0,58	0,52	0,47	0,42

Capacitância específica (F/cm^2)									
BFO T=500 °C									
v (mV/s)	5	10	25	50	75	100	150	200	300
Amostra	$C_E \times 10^{-4}$								
Vácuo	0,40	0,21	0,15	0,15	0,13	0,12	0,10	0,09	0,08
0.01 Torr	2,88	1,87	1,24	0,92	0,77	0,69	0,59	0,52	0,44
0.1 Torr	3,13	2,19	1,56	1,23	1,14	1,05	0,94	0,87	0,79
0.25 Torr	0,45	0,32	0,23	0,16	0,71	0,63	0,54	0,51	0,45
0.5 Torr	0,37	0,25	0,17	0,12	0,10	0,01	0,08	0,07	0,06
1.0 Torr	0,49	0,27	0,16	0,17	0,09	0,09	0,08	0,07	0,07
2.0 Torr	1,11	0,58	0,36	0,19	0,17	0,19	0,18	0,15	0,13
4.0 Torr	2,52	2,16	1,82	1,62	1,59	1,50	1,39	1,31	1,21

Figura 4.28: Valores da capacitância específica calculada em (F/cm^2) para nanoestruturas como depositadas e tratadas a 500°C feitas com BFO.

Para ter um melhor visualização, a Fig. 4.29 mostra como muda a capacitância específica em relação com a pressão para cada nanoestrutura como depositada quanto as nanoestruturas submetidas ao tratamento térmico de 500°C .

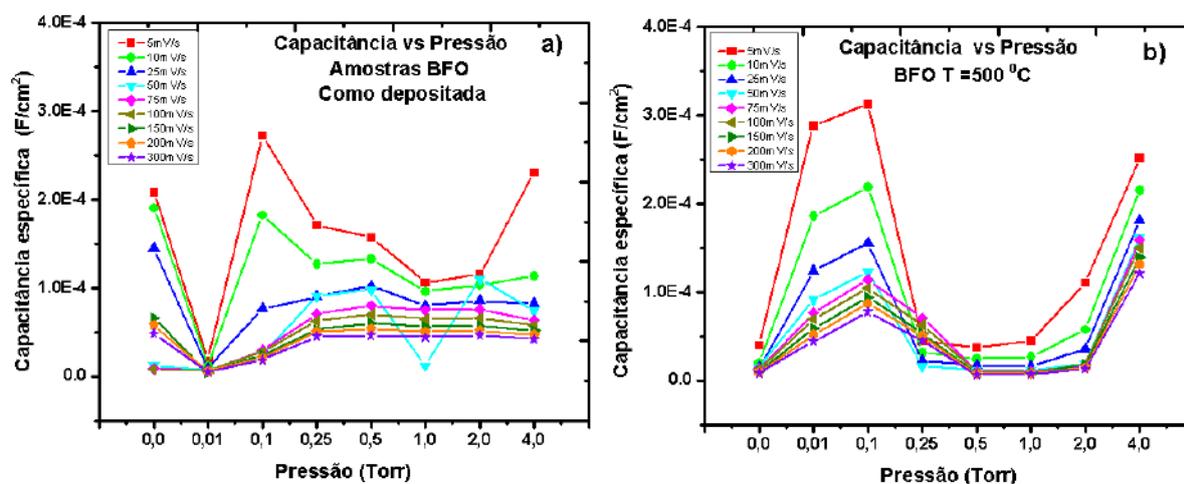


Figura 4.29: Gráfico da capacitância em função da pressão para nanoestruturas de BFO a) como depositada e b) com tratamento térmico de 500°C.

No caso das amostras como depositadas [4.29](#) a, pode se observar que as nanoestruturas feitas com pressões baixas (vácuo e 0,1 Torr) têm uma capacitância maior em velocidades menores de 50 mV/s com exceção do filme fino a 0,01 Torr que mostra capacitância específica muito pequena em todas as velocidades de varredura. Isto pode ser causado pela aglomeração das nanopartículas que faz o material muito compacto e não permite realizar as reações redox no interior do material, afetando assim o armazenamento da carga que estão diretamente relacionado com a área específica e sua capacitância como foi descrito em parágrafos acima. Em geral, em este grupo de filmes finos quem apresentou o valor mais alto de capacitância específica foi o filme fino a 0,1 Torr com um valor de capacitância específica $2,73 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ (Veja a tabela [4.28](#) a).

No caso das nanoestruturas tratadas, as amostras feitas em baixas pressões (vácuo, 0,01 Torr e 0,1 Torr) também mostram maiores valores de capacitância específica em velocidades de varredura menores de 50 mV/s, comparadas com aquelas como depositadas, com a diferença de que agora, quem apresentou a maior capacitância ($3,13 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$), foi o filme fino a (0,1 Torr), veja a tabela [4.28](#) b. Este resultado pode ser explicado, devido ao fato dessa nanoestrutura ficar com regiões muito porosas após o tratamento térmico.

Um outro fator que pode estar influenciando no caso dessa nanoestrutura específica é a presença de outra fase formada por pequenas agulhas na superfície (Veja no anexo [1.1](#) a Fig. [1](#) a e b) que possivelmente pode ser de (Bi_2O_3), como foi estudado por Nayak [\[113\]](#), e que gera uma maior resposta capacitiva.

Quanto as amostras nanoesponjas com as maiores pressões (2,0 e 4,0 Torr) para aquelas como depositadas, só aquela de 4,0 Torr é quem mostra um aumento na capacidades específica com velocidade de varredura de (5 mV/s), nas outras velocidades seu capacitância é baixa e permanece constante. No caso das amostras tratadas com estas mesmas pressões, o aumento dos valores da capacitância especifica são observáveis em todas as velocidades, sendo a nanoesponja de 4.0 Torr quem apresenta este aumento de forma mas significativo. A Fig. [4.30](#)a) e b) mostram o comportamento em detalhe.

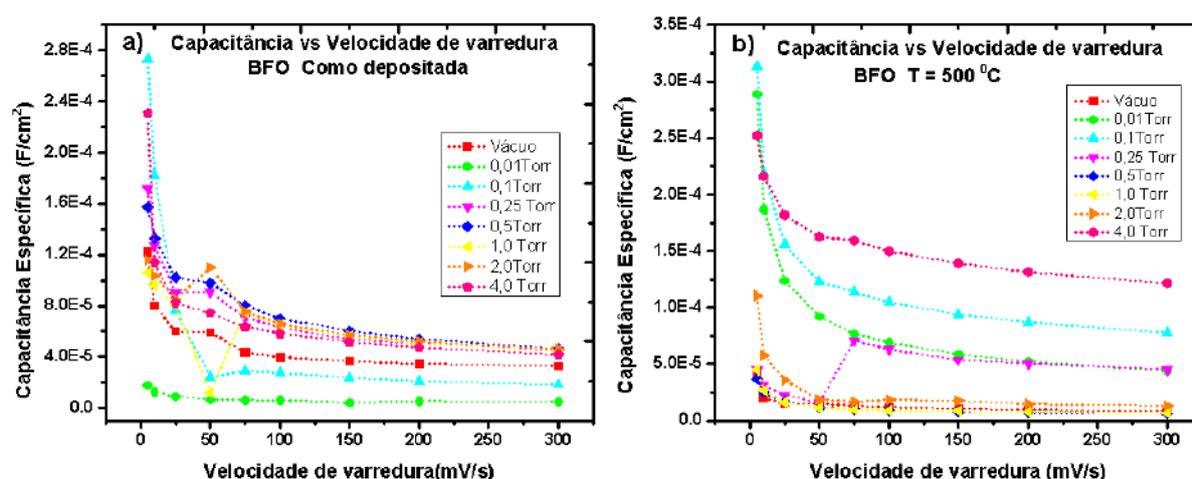


Figura 4.30: Gráfico da capacitância em função da velocidade de varredura para nanoestruturas feitas de BFO. a) Como depositada e b) Com tratamento térmico de $T = 500^{\circ}\text{C}$.

Pode-se observar que as amostras com pressões mais altas (4,0 Torr) tanto como depositadas quanto tratadas têm maior capacitância específica com valores de $2,31 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ e $2,52 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ para velocidade de varredura de 5 mV/s respectivamente. Novamente isto é atribuído ao fato de que em velocidades de varredura altas os íons têm muito menos tempo para se difundirem, de modo que a fração de área de superfície acessível é redu-

zida, causando uma diminuição dos valores de capacitância. No entanto, para velocidades baixas, os íons do electrólito têm tempo para se difundir na superfície, resultando em um aumento significativo dos valores de capacitância específica. Além disso, as nanopartículas que encontram-se na nanoesponja tratada a pressão de 4,0 Torr têm maior contato entre elas como foi observado nas micrografias da Fig. 4.3h), que faz que aumente o valor de sua capacitância específica, gerando voltamogramas de forma mais retangular em comparação com as outras o que evidência um comportamento capacitivo superior.

A partir destes resultados, podemos concluir que as nanoestruturas de BFO podem ser usadas como eletrodo de trabalho com resposta pseudocapacitiva. Possivelmente com a mistura de outros materiais como foi escrito na seção 2.13, pode se melhorar a resposta capacitiva para supercapacitor ficando como proposta para um trabalho futuro.

Capítulo 5

Estudo das interações para a nanoestrutura de CoFe_2O_4

5.1 Interação em sistemas superparamagnéticos

A forma mais comum de descrever o comportamento superparamagnético em função de um campo aplicado para um sistema de nanopartículas é usando a função de Langevin, descrita na seção [2.4.1](#), onde são desconsideradas as interações magnéticas (seção [2.6](#)) que faz que os resultados experimentais não sejam bem descritos pelo modelo.

De forma mais geral, o comportamento magnético de sistemas reais compostos por nanopartículas, dependem de fatores tais como distribuição de tamanhos que é influenciada pelo processo de preparação do sistema, pelas interações (troca, RKKY e dipolares) e pela anisotropia das mesmas [\[60\]](#). Por exemplo, estudos de diferentes autores mostraram que as interações entre as NPs podem acarretar em comportamentos magnéticos interessantes tais como de vidro spin [\[67,172\]](#) e core-shell [\[75,136,172\]](#) .

Nesse sentido, alguns modelos foram propostos para compreender o comportamento magnético dos sistemas de nanopartículas, por exemplo, o modelo de Stoner e Wohlfarth é usado para descrever sistemas em termos da distribuição do tamanho, da anisotropia magnética uniaxial e das partículas bloqueadas, porém não considera os efeitos com a temperatura.

Temos também o modelo de Bean e Livingston que descreve o comportamento dos sistemas superparamagnéticos considerando a energia de barreira e o estudo do campo coercivo em função da temperatura mas para temperaturas menores que a temperatura de bloqueio, ($T < T_B$) (veja a equação 2.25) sem levar em conta a distribuição do tamanho das NPs.

Para ter informações sobre a distribuição dos tamanhos nos sistemas formados por NPs, usualmente são utilizadas imagens de MET. Entretanto, as análises de comportamentos magnéticos dependentes do tamanho deve se referir ao tamanho magnético da partícula. Portanto, mesmo de posse das distribuições obtidas pelas micrografias de MET e dos métodos magnéticos de análise e modelos, alguns desvios ainda podem ser observados que podem resultar em análises imprecisas.

O primeiro modelo considera a inclusão da distribuição do tamanho das NPs no campo coercivo. Esta inclusão não é tarefa fácil, porque o sistema deixa de ser analisado como uma superposição de partículas individuais, mas passa a ser visto como um sistema de distribuições dependente do tamanho e da anisotropias aleatórias. Nunes et al. [69] propuseram um modelo que descreve o campo coercivo em função da temperatura para toda faixa da temperatura, onde existe partículas bloqueadas. Neste modelo, a temperatura de bloqueio média deixa de ser fixa e passa a ser representada por uma função da temperatura de medição, dependente da distribuição de temperaturas de bloqueio do sistema estudado, (veja a seção 2.4.4). Assim, agora é considerada uma temperatura de bloqueio média representada pela equação,

$$\langle T_B \rangle_T = \frac{\int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B}{\int_T^\infty f(T_B) dT_B} \quad (5.1)$$

onde agora o campo coercivo é dado pela equação

$$H_C = 0,48 \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle_T} \right)^{1/2} \right]. \quad (5.2)$$

Contudo, como as propriedades magnéticas em diferentes materiais são observadas ao aplicar um campo externo em faixas de temperatura determinados pelos protocolos ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*) (veja a seção 3.4.2) a contribuição magnética total para partículas não interagentes é gerada por dois etapas na faixa de temperaturas [72], para $T > T_B$ onde as nanopartículas encontra-se em equilíbrio termodinâmico estado superparamagnético e para $T < T_B$ onde nanopartículas tem o momento magnético bloqueado em direções aleatórias é dependem da historia magnética. Assim, ao integrar sobre uma distribuição com volumes $f(V) dV$ entre V e $V + dV$ a uma temperatura T se obtém a magnetização do sistema (vejas as equações 2.34 e 2.35), porém nos sistemas reais a magnetização total é em função da distribuição de temperatura, portanto fazendo uso das relações 2.36 e 2.37 obtém-se a magnetização total em função da distribuição da temperatura [69], [67],

$$M_{ZFC}(H_{DC}, T) = \frac{25M_S^2 H_{DC}}{3KT} \frac{1}{\Omega} \int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B + \frac{M_S^2 H_{DC}}{3K} \frac{1}{\Omega} \int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B, \quad (5.3)$$

$$M_{FC}(H_{DC}, T) = \frac{25M_S^2 H_{DC}}{3KT} \frac{1}{\Omega} \int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B + \frac{25M_S^2 H_{DC}}{3K} \frac{1}{\Omega} \int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B \quad (5.4)$$

Onde, H_{DC} é o campo aplicado e $\Omega = \int_0^\infty T_B f(T_B) dT_B$ é um fator de normalização.

Agora, como este tipo de equações não é suficiente para explicar o que acontece com as interações (dipolares) entre as nanopartículas, autores como [67] e [174] propõem uma adaptação do modelo superparamagnético, considerando uma aproximação do campo médio de interação atuando em cada partícula devido às interações com as partículas vizinhas e outra aproximação baseada no modelo de anisotropia aleatória onde é considerada a interação que gera um sistema de NPs correlacionadas devido a interação [174], que respondem juntas ao campo aplicado e que causa o aumento da temperatura de bloqueio média.

5.1.1 Aproximação do campo médio

Como mencionado nos parágrafos anteriores, nos sistemas reais as interações dipolares influenciam no comportamento magnético de um sistema de NPs. Assim, além do campo magnético aplicado, neste modelo é considerado um campo médio de interação que age em cada partícula devido as interações com as partículas vizinhas. Este tipo de aproximação é conhecido como aproximação do campo médio, com o campo de interação H_{int} dado pela expressão,

$$H_{int} = H_{int}^0 \frac{M(H_{DC}, T)}{M_{Max}} \quad (5.5)$$

onde H_{int}^0 é o campo médio de interação máximo e $M_{max} = 25M_s^2 H_{DC}/3K$ é um fator de normalização cujo valor é igual ao valor máximo da curva de magnetização FC para um sistema superparamagnético [67]. Agora com estas considerações as nanopartículas estarão sujeitas a um campo efetivo H_{eff} que consistirá na soma de um campo externo aplicado H_{DC} e um campo de interação médio H_{int} dado na equação [5.5], ou seja,

$$H_{eff} = H_{DC} + H_{int} \quad (5.6)$$

Deste jeito, o modelo superparamagnético é modificado inserindo este campo efetivo H_{eff} nas equações que descrevem a curva ZFC e FC, (equações [5.3] e [5.4]) assim a magnetização ZFC e FC é descrita como,

$$M_{iZFC}(H_{eff}, T) = \frac{25M_s^2 H_{eff}}{3KT} \frac{1}{\Omega} \int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B + \frac{M_s^2 H_{eff}}{3K} \frac{1}{\Omega} \int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B, \quad (5.7)$$

$$M_{iFC}(H_{eff}, T) = \frac{25M_s^2 H_{eff}}{3KT} \frac{1}{\Omega} \int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B + \frac{25M_s^2 H_{eff}}{3K} \frac{1}{\Omega} \int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B \quad (5.8)$$

5.1.2 Modelo de anisotropia aleatoria (RAM)

O comportamento de sistemas interagentes correlacionados pode ser explicado usando o modelo de anisotropia aleatória ou (RAM do acrônimo em inglês Random Anisotropy Model), que foi desenvolvido para descrever o comportamento magnético de ligas nanocristalinas com anisotropia uniaxial aleatória em ferromagnetos amorfos [175].

Neste modelo é considerado um comprimento de correlação (L) que é uma medida para a distância média sobre a qual as flutuações da magnetização são correlacionadas [176].

Enquanto nas proximidades da temperatura crítica (T_C), as interações de curto alcance que tendem a ordenar o sistema e os choques térmicos têm um efeito com relação à agitação térmica, que age igualmente sobre todo o sistema. Assim, as interações de curto alcance e os choques térmicos estão em igualdade de condições e ambos efeitos se somam, o que resulta em grupos de diferentes tamanhos de partículas correlacionadas, como se houvesse uma ordem no sistema. Estes aglomerados de partículas se comportam com flutuações magnéticas devidas todas as partículas correlacionadas [177]. A expressão para a correlação é dada na equação [5.9]

$$L = D + \sqrt{\frac{2A_{eff}}{M_S H}}. \quad (5.9)$$

onde H é o campo magnético aplicado e A_{eff} representa a intensidade de interação.

A escala de comprimento da correlação está relacionada com o tamanho das partículas D , assim quando A_{eff} é muito menor que L a correlação pode ser aproximadamente igual ao diâmetro da nanopartícula ($L = D$), enquanto para A_{eff} com valores maiores que D , a correlação fica com valores muito grandes ($L \gg D$). Quanto a relação com o campo H , fazendo um análise para quando o campo é $H=0$, o comprimento de correlação diverge. Assim, para resolver essa divergência foi somada uma constante C no denominador. Alguns autores consideram esta constante C responsável pela variação da intensidade da interação magnética [75]. Assim, a equação [5.9] agora fica,

$$L = D + \sqrt{\frac{2A_{eff}}{M_S(H + C)}}. \quad (5.10)$$

O modelo também considera um volume (V) onde um número de partículas N estão correlacionadas dentro do volume

$$V = \frac{\pi D^3 N}{6}. \quad (5.11)$$

e uma anisotropia efetiva K_{eff}

$$K_{eff} = \frac{K}{\sqrt{N}}. \quad (5.12)$$

A anisotropia efetiva sempre tem um valor inferior a anisotropia K devido a relação inversa com o número de partículas (N) e o comprimento de correlação. Assim, quando temos um sistema com um número de partículas muito grande e uma correlação maior a anisotropia efetiva é menor.

De acordo com o modelo proposto por Nunes e colaboradores [174], as partículas correlacionadas podem ser escritas em termos do comprimento de correlação e o diâmetro médio das partículas assim,

$$N = 1 + x \frac{(L^3 - \langle D \rangle^3)}{\langle D \rangle^3} \quad (5.13)$$

onde x é a concentração de partículas que varia entre 0 e 1 [75].

Além disso, a correlação agora fica dependente do diâmetro médio e do campo efetivo dado na equação 5.5. A expressão que mostra estas mudanças é ,

$$L = \langle D \rangle + \sqrt{\frac{2A_{eff}}{M_S(H_{eff} + C)}}. \quad (5.14)$$

O volume também é modificado e agora passa a ser um volume efetivo V_{eff} dependente de N e de o diâmetro médio.

$$V_{eff} = \frac{\pi \langle D \rangle^3 N}{6}. \quad (5.15)$$

De acordo com essas modificações e lembrando que o modelo superparamagnético de Bean e Livingston é descrito a partir da temperatura de bloqueio media, que por sua vez depende da barreira de energia dada por o produto entre K e V , então a barreira de energia agora é modificada em termos do K_{eff} e V_{eff} e como consequência a temperatura de bloqueio será uma temperatura de bloqueio efetiva ($T_{B_{eff}}$) de partículas correlacionadas descrita pela equação 5.16 assim,

$$T_{B_{eff}} = \frac{K_{eff} V_{eff}}{25k_B} \left[1 - \frac{H_{eff} M_S}{2K_{eff}} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (5.16)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann.

A equação acima pode ser escrita mais explicitamente, substituindo as equações 5.12 e 5.15 na equação 5.16 assim,

$$T_{B_{eff}} = \frac{\pi K \langle D \rangle^3 \sqrt{N}}{150k_B} \left[1 - \frac{H_{eff} M_S \sqrt{N}}{2K} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (5.17)$$

De acordo com todas estas considerações, as equações para a magnetização do sistema dada pelas medidas das curvas ZFC e FC é agora descrita em termos de anisotropia efetiva, volume efetivo, e temperatura de bloqueio efetiva, portanto substituindo as equações 5.12, 5.15 e 5.17 nas equações para a magnetização 5.3 e 5.4 temos

$$M_{eZFC}(H_{eff}, T) = \frac{25M_S^2 H_{eff} N}{3KT} \left[1 - \frac{H_{eff} M_S \sqrt{N}}{2K} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\Omega} \int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B + \frac{M_S^2 H_{eff} \sqrt{N}}{3K} \frac{1}{\Omega} \int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B \quad (5.18)$$

$$M_{eFC}(H_{eff}, T) = \frac{25M_S^2 H_{eff} N}{3KT} \left[1 - \frac{H_{eff} M_S \sqrt{N}}{2K} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\Omega} \int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B + \frac{25M_S^2 H_{eff} \sqrt{N}}{3K} \frac{1}{\Omega} \int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B \quad (5.19)$$

As equações considerando um campo de interação (Teoria do campo médio) [5.7] e [5.8], e as equações considerando anisotropia aleatória (ou anisotropia RAM) [5.18] e [5.19], são equações transcendentais, onde não é possível obter a solução exata para magnetização. Assim, diferentes autores usam métodos iterativos interagindo varias vezes até que a solução converge [75] [55]. Com esta motivação, neste trabalho foi desenvolvido um programa no linguagem de programação Python para obter a solução destas equações e fazer o analise das propriedades magnéticas da ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) com interações.

5.2 Análise das propriedades magnéticas para a nanoestrutura de CoFe_2O_4

Um estudo recente feito por nosso grupo de pesquisa sobre nanoestruturas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) produzidas por PLD [172], observou importantes propriedades magnéticas dependente da pressão da câmara de deposição. Foram observados comportamento do tipo vidro de spin devido a interações entre clusters para nanoestruturas a baixas pressões (veja às figuras no anexo 3). Já para uma nanoestrutura depositada sob pressão de 1,0 Torr na câmara de deposição (nanoestrutura muito porosa) apresentou um comportamento magnético bem próximo ao esperado para comportamento com partículas com pouca interação.

De acordo com esses resultados surgiu a motivação por estudar as propriedades magnéticas e as interações da nanoesponja depositada a 1,0 Torr para depois através de um programa feito na linguagem Python realizar os correspondentes ajustes onde parâmetros como

interações efetivas e anisotropia efetiva dada pelo modelo de anisotropia aleatória poderão ser aplicados.

5.2.1 Análise das curvas ZFC-FC para a nanoesponja CFO

Os estudos morfológicos feitos pelo grupo de pesquisa mostraram uma nanoestrutura muito porosa (nanoesponja) formada por ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) com estrutura romboédrica de fase R-3m com nanopartículas de tamanho médio de 3 nm feita com a técnica PLD com pressão de 1.0 Torr [172].

Para o análise do comportamento magnético de esta nanoestrutura foram feitas medidas de magnetização com variação da temperatura nos protocolos *Zero field cooled* (ZFC) e *Field cooled* (FC) aplicando um campo de 100 Oe e variando a temperatura desde 2 K até 300 K. As curvas obtidas são mostradas na Fig. 5.1.

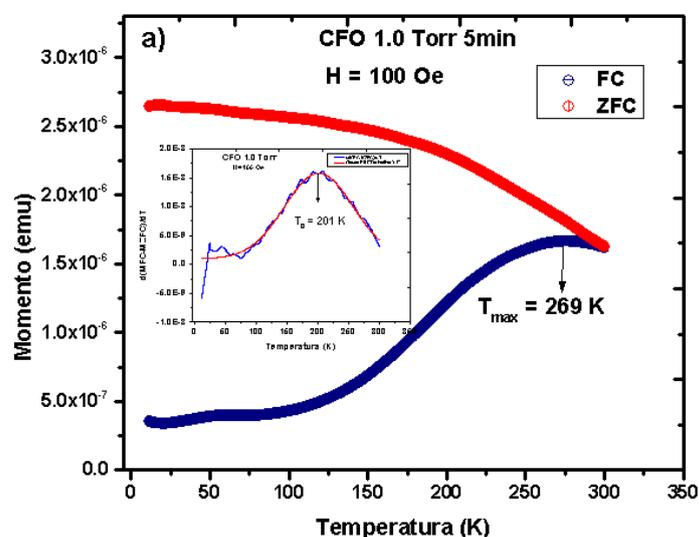


Figura 5.1: Curvas ZFC e FC obtida para a nanoestrutura produzida pela técnica PLD a uma pressão de 1,0 Torr e com tempo de deposição de 5 min.

Nestas curvas foi observada uma maior separação entre as curvas ZFC e FC comparado com as outras amostras de ferrita de cobalto feitas em vácuo, 0,1 Torr, 0,25 Torr e 0,5 Torr (veja às figuras no anexo 3), o que é indicativo da presença de NPs com uma forte

anisotropia magnética. Note-se uma subida da curva FC com a diminuição da temperatura o que sugere um comportamento de partículas pouco interagentes comparadas com as outras curvas ZFC-FC do mesmo material (veja às figuras no anexo 3). Além disso, a curva ZFC mostra um máximo perto da temperatura ambiente (≈ 269 K), o qual é indicativo de uma anisotropia magnética muito alta ou a presença de NPs com diâmetro grande. Porém, os estudos feitos da morfologia da nanoestrutura mostraram NPs com tamanho médio de 3 nm [172]. Outra possível razão do valor da temperatura máxima alta é devido ao sistema que pode estar composto de aglomerados de pequenas partículas que estão correlacionadas como descrito na seção 5.1.2. Alguns autores relacionam este máximo com a temperatura de bloqueio através da relação $T_{max} = \beta T_B$ onde β é uma constante de proporcionalidade que varia entre valores de 1-2 [178]. Para nossa amostra o valor de β foi de 1.3, onde o valor de T_B foi obtido a partir da função de distribuição de temperatura de bloqueio ($f(T_B) = d(MFC - MZFC)/dT$) com valor correspondente a 201 K (figura inserida Fig. 5.1). O valor de β obtido está de acordo com os valores relatados na literatura [179] para a CFO.

5.2.2 Análise das curvas M x H

Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético na faixa de ± 7 kOe para diferentes temperaturas (2, 20, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 K). Os valores de campo coercivo H_C , magnetização de saturação M_s , a magnetização de remanescência M_r e a razão de M_r/M_s , são apresentados na tabela 5.1.

As curvas de histerese observadas entre temperaturas 2 e 250 K apresenta um comportamento típico de partículas monodomínios (veja a Fig. 5.2 a). O valor de M_r/M_s é de 0.42 em 2K menor do valor esperado para um sistema com anisotropia uniaxial (0,5) e cúbica (0,8) no estado totalmente bloqueado. Por ter quadratura muito menor que de 0,8, esperada para anisotropia cúbica, sugere que esse tipo de anisotropia não é dominante nesse sistema de NPs.

Em temperatura ambiente, ainda são observados valores do campo coercivo e da re-

manescência maiores que zero (veja tabela 5.1), o que sugere que nesta temperatura temos uma fração de NPs no estado bloqueado e outra fração não estado desbloqueado (SPM). A fração de NPs no estado SPM (f_{spm}) foi estimada a partir da relação ($f_{spm} = (M_r(2K) - M_r(300))/M_r(2K)$) [180] onde resulta em um 99% de NPs no estado SPM.

Na figura 5.2b, mostramos o campo coercivo em função da temperatura. Foi feito um ajuste usando a equação 5.2 e uma magnetização de saturação de 490 emu/cm^3 correspondente ao material em bulk de CFO. Neste ajuste foi obtida a temperatura de bloqueio média com valor de $(177 \pm 9) \text{ K}$, uma largura de $(0,46 \pm 0,04)$ e uma anisotropia magnética efetiva de $(9,6 \pm 0,1) \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, onde é observado que este valor de anisotropia efetiva é maior do que o valor reportado em *bulk* do mesmo material (valores entre $1,8\text{-}3,0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) isto pode ser relacionado a efeitos de superfície ou interação entre nanopartículas como observado por outros autores [179].

AMOSTRA DE FERRITA DE COBALTO (CFO)				
Temperatura (K)	H_C (Oe)	$M_s \times 10^{-5}$ (emu)	$M_r \times 10^{-5}$ (emu)	M_r/M_s
2	6434	2,48	1,03	0,42
50	7055	1,81	1,04	0,57
100	3916	1,91	0,78	0,41
150	1493	1,65	0,46	0,28
200	390	1,50	0,30	0,20
250	111	1,42	0,28	0,20
300	43	1,31	0,01	0,06

Tabela 5.1: Valores do campo coercivo H_C , magnetização de saturação M_s , magnetização de remanência M_r e razão entre a magnetização de remanência e a magnetização de saturação M_r/M_s dado pela curvas da histeres M(H) para amostra de ferrita de cobalto (CFO) depositada a 1,0 Torr de pressão com 5 min de deposição.

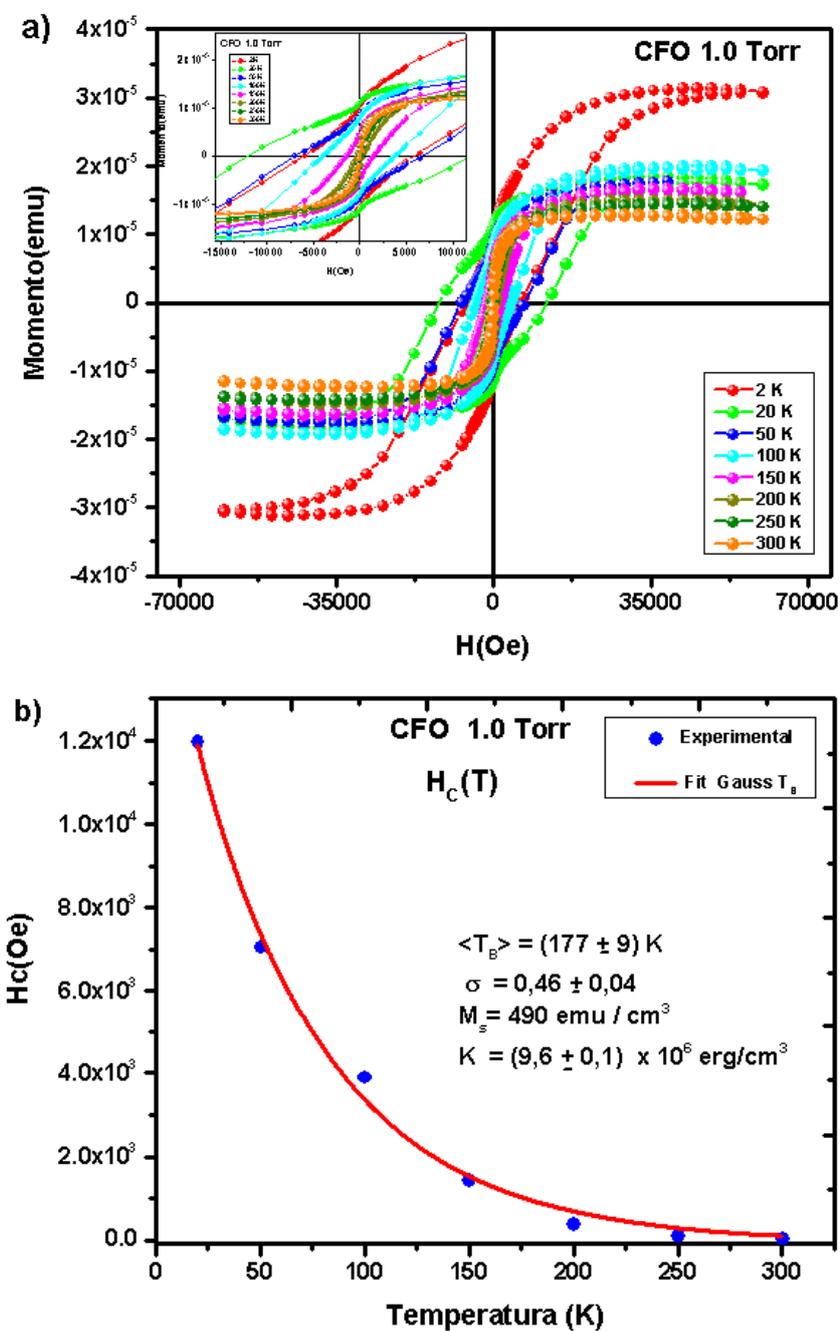


Figura 5.2: Medidas $M(H)$ e comportamento do campo coercivo em função da temperatura para amostra de CoFe_2O_4 depositada a pressão de 1,0 Torr por 5 min pela técnica PLD. a) Curvas de histereses para diferentes temperaturas, com comportamento típico partículas nanodomínio. b) Relação do campo coercivo em função da temperatura. A linha vermelha corresponde ao ajuste usando a equação 5.2

5.3 Programa Python para o análise das interações na nanoestrutura CoFe_2O_4

Python é uma linguagem de programação amplamente utilizada em diferentes aplicações como por exemplo inteligência artificial, big data, machine learning e data science, entre muitos outros campos em desenvolvimento. Entre os principais benefícios do uso do Python estão: interpretação fácil dos programas devido a sua sintaxe básica em inglês, programas com tempo de compilação mais rápidos e produtivos, pois Python usa menos linhas de código em comparação com muitas outras linguagens, uma grande biblioteca padrão que contém código reutilizável para quase todas as tarefas o que ajuda na elaboração do código porque não precisam de ser escrito a partir do zero, pode facilmente ser usado junto com outras linguagens de programação tais como Java, C e C++ , o que facilita sua execução em muitas plataformas diferentes e por fim o software Python é livre para download.

Neste trabalho foi desenvolvido um código neste linguagem de programação usando o modelo superparamagnético, de campo médio efetivo e anisotropia aleatória efetiva (RAM), onde são consideradas todas as variáveis magnéticas achadas em sistemas reais correlacionados como o campo de interação e modelo RAM dadas pelas equações transcendentais (5.7, 5.8, 5.18 e 5.19) onde obter uma solução exata não é possível, mas sim através de métodos iterativos, interagindo várias vezes até que a solução convergir. Assim usando os resultados da solução destas equações é possível obter informações do comportamento magnético dos sistemas de NPs que podem ajudar a otimizar seu potencial para o uso de determinadas aplicações.

A estrutura do programa é mostrado no fluxograma da Fig.5.3 onde a partir do modelo superparamagnético são achados os parâmetros de temperatura de bloqueio (T_B), largura (σ) e constante de anisotropia (K) que serviram como parâmetros iniciais para achar o valor de campo de interação (H_{int}) no modelo de campo médio. Este valor depois é usado como

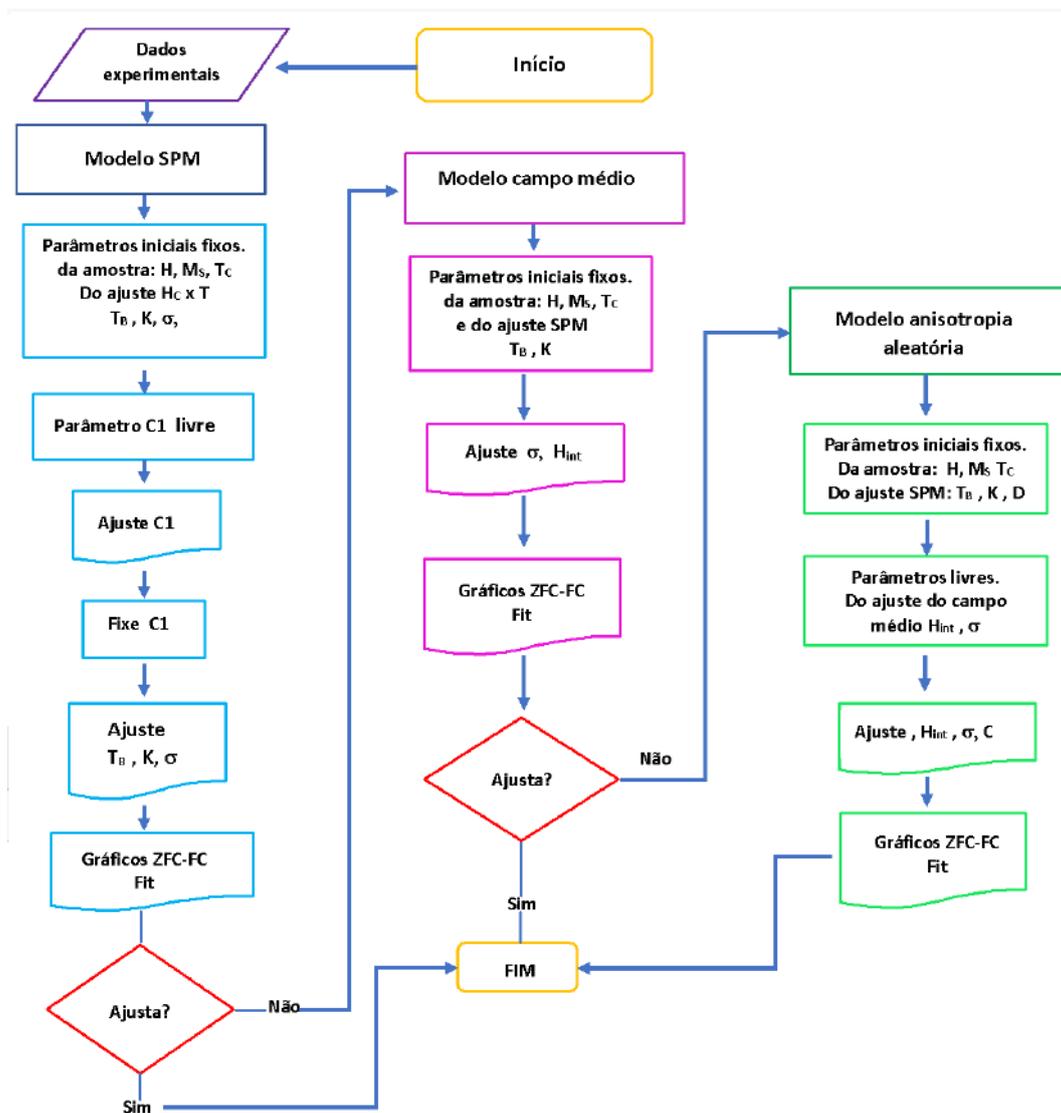


Figura 5.3: Fluxograma do processo do ajuste com o programa Python para a nanoestrutura CoFe_2O_4

parâmetro inicial junto com outros parâmetros no modelo de anisotropia aleatória onde a solução das equações transcendentais geram os valores ajustados do campo de interação, anisotropia efetiva, largura e temperatura de bloqueio. Assim as curvas ajustadas são geradas e mostram o comportamento magnético real da amostra estudada o que ajuda a melhorar a interpretação do comportamento magnético da amostra.

5.4 Resultados do ajuste para a nanoestrutura de ferrita de cobalto (CFO)

Para realizar o ajuste da amostra é necessário conhecer alguns de seus parâmetros característicos tais como a magnetização de saturação em *bulk* chamada no programa ($M_0 = 490 \text{ emu/cm}^3$), a temperatura de curie ($T_C = 789 \text{ K}$), e o valor do campo aplicado ($H = 100 \text{ Oe}$) usado para realizar as medidas das curvas ZFC e FC e os parâmetros como o tempo de observação ($\tau_m = 100 \text{ s}$) e o tempo característico ($\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$). Os valores dos parâmetros da anisotropia (K), a largura (w) e a temperatura media de bloqueio, chamada no programa (T_{mean}) foram obtidos do ajuste da curva H_C em função da temperatura (veja a Fig. 5.2b) onde são fixados para obter o valor de uma constante C_1 que ajuda a melhorar o ajuste.

Uma vez definidos os parâmetros iniciais, são usadas as equações dadas no modelo SPM 5.3 e 5.4 com a diferença que no programa essas equações possuem a constante C_1 , inserida para melhorar o ajuste fazendo o papel de uma constante de normalização. De acordo com isso foram realizados os ajustes das curvas ZFC e FC, deixando agora como parâmetros livres C_1 , w , e T_{mean} , onde foi obtida a curva tracejada mostrada na Fig. 5.4.

O resultado obtido mostra que o modelo SPM não é adequado para descrever o comportamento magnético desse sistema. A partir de este ajuste obtivemos os valores de $w = 0,22 \pm 0,01$ e $(T_{\text{mean}} = 188 \pm 2) \text{ K}$ e $C_1 = (1,45 \pm 0,1) \times 10^{-7}$ cujos valores serão utilizados como parâmetros iniciais no ajuste com o modelo considerando interações (o modelo de

campo médio).

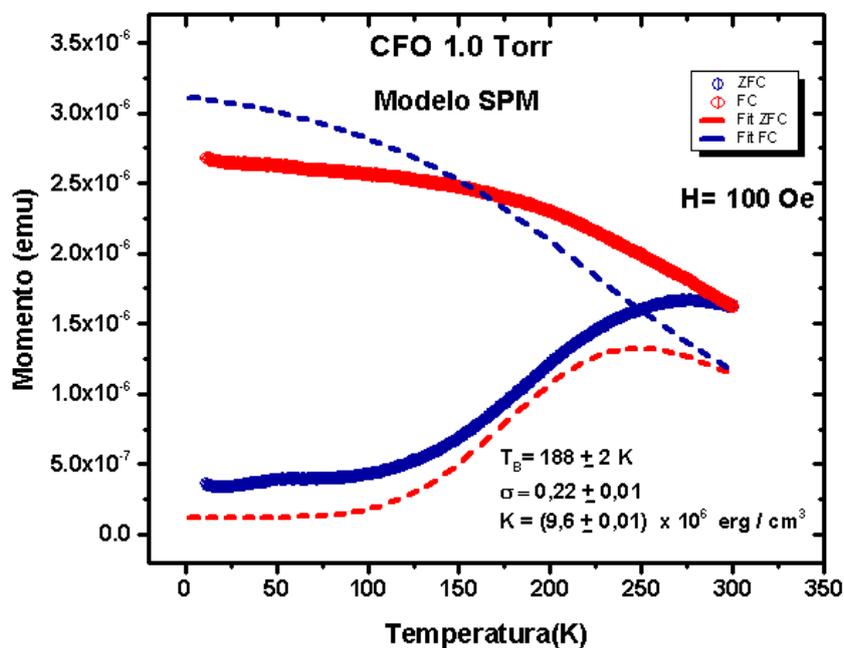


Figura 5.4: Ajuste usando o modelo SPM para a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) feita pela técnica PLD a uma pressão de 1.0 Torr e com tempo de deposição de 5 min.

Agora usaremos o modelo de campo médio onde foi feita uma adaptação do modelo SPM nas equações que descrevem o comportamento das curvas ZFC e FC ao inserir um campo efetivo (veja as equações 5.7 e 5.8). Assim definimos como parâmetros fixos novamente a magnetização de saturação ($M_0 = 490 \text{ emu/cm}^3$), a anisotropia magnética ($K = 9,6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) e a temperatura média ($T_{\text{mean}} = 188 \text{ K}$) que foi dado no ajuste com o modelo SPM e deixamos como parâmetros livres a largura (w), o campo de interação H_{int} e a constante $C1$, os resultados são mostrados na Fig 5.5 onde as linhas tracejadas são correspondentes ao ajuste.

Note-se que agora considerando interações o ajuste melhora. O valor do campo interagente é de ($H_{\text{int}} = -0,26 \pm 0,002 \text{ Oe}$) cujo valor negativo é indicativo de interações antiferromagnéticas entre as NPs. O valor de $C1$ foi de ($C1 = 1,29 \pm 0,01$) $\times 10^9$.

Com o objetivo de melhorar o ajuste é usada a outra modificação ao modelo SPM baseada

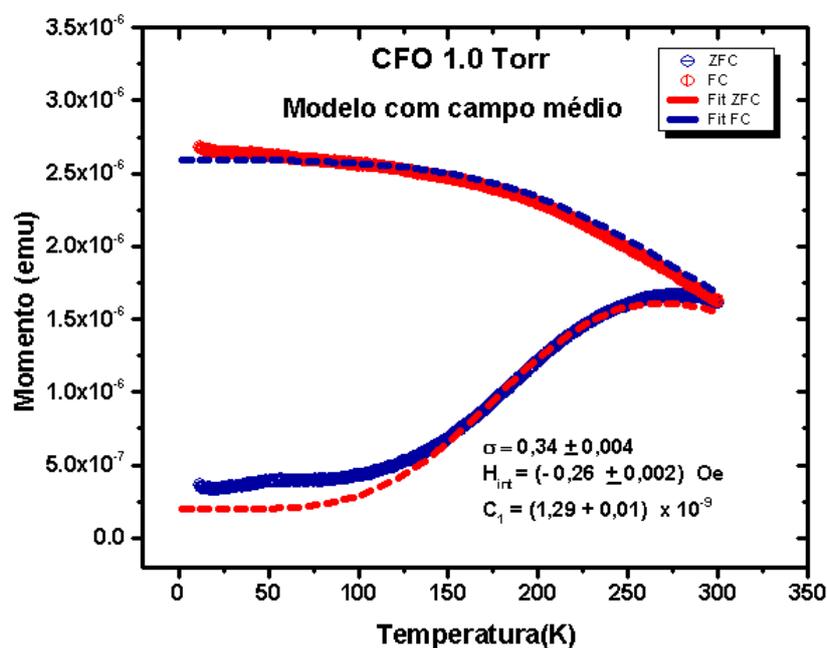


Figura 5.5: Ajuste usando o modelo do campo médio para a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) feita pela técnica PLD a uma pressão de 1,0 Torr e com tempo de deposição de 5 min.

no modelo de anisotropia aleatória (RAM), onde é considerado que a interação gera grupos de partículas correlacionadas que respondem juntas ao campo aplicado. Essa última modificação descreve o aumento da temperatura de bloqueio média com a interação e permite obter parâmetros que descrevem a intensidade da interação média entre as partículas. As equações que descrevem o modelo são explicadas na seção 5.1.2, equações 5.18 e 5.19.

Para o ajuste usando este modelo foi considerado como parâmetros fixos o valor de C_1 achado no ajuste do modelo de campo médio, a anisotropia ($K=9,6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), a magnetização de saturação ($M_0=490 \text{ emu/cm}^3$), a temperatura média de bloqueio ($T_{\text{mean}} = 188 \text{ K}$) e o valor do diâmetro médio experimental $\langle D \rangle$, cujo valor foi obtido através da microscopia ($3 \pm 0,2 \text{ nm}$) [172]. Os resultados do ajuste são mostrados na Fig. 5.6 onde as linhas tracejadas indicam o ajuste.

De acordo com o resultado do ajuste podemos observar que para esta nanoestrutura, o modelo usando anisotropia aleatória, não mostra uma melhora no ajuste das curvas.

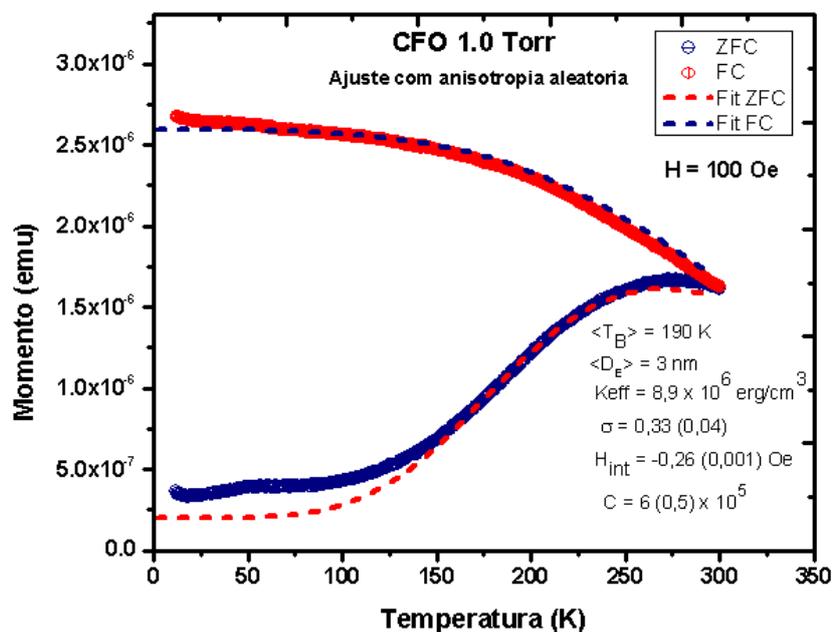


Figura 5.6: Ajuste usando o modelo da anisotropia aleatória para a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) feita pela técnica PLD a uma pressão de 1.0 Torr e com tempo de deposição de 5 min.

Assim, o valor do campo de interação H_{int} não é alterado e continua com um valor de ($H_{int} = -0,26 \pm 0,001$ Oe), a largura apresenta o valor de ($0,33 \pm 0,04$) e o valor de C ($6 \pm 0,5$) $\times 10^5$ é usado para evitar divergências na equação de correlação (seção 5.1.2). Um resumo dos dados obtidos do ajustem são mostrados na tabela 5.2. A razão pela qual o ajuste usando o modelo de anisotropia aleatória não melhora é devido ao fato de que neste sistema as NPs mostram pouca correlação, portanto, para este caso, o modelo de campo médio é suficiente para um bom ajuste.

PARÂMETROS DO AJUSTE PARA CFO				
$\langle T_{Beff} \rangle$ (K)	K_{eff} (erg/cm ³)	σ	H_{int} (Oe)	$\langle D \rangle$ (nm)
190 ± 2	$(8,9 \pm 0,1) \times 10^6$	$0,33 \pm 0,04$	$-0,26 \pm 0,001$	$3 \pm 0,2$

Tabela 5.2: Valores obtidos do ajuste, usando o modelo de anisotropia aleatória para a ferrita de cobalto (CFO) depositada a 1.0 Torr de pressão e com tempo de deposição de 5min.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

- Foram produzidas diversas nanoestruturas de BFO usando o PLD com morfologias variadas e com propriedades estruturais, magnéticas e eletroquímicas muito interessantes. Filmes finos para baixas pressões (Vácuo, 0,01 e 0,1 Torr) nanopartículas aglomeradas para pressões de (0,25 e 0,5 Torr) nanoestruturas porosas (1,0, 2,0 e 4,0 Torr)
- No caso das amostras tratadas se evidência a formação das mesmas nanoestruturas para baixas pressões com a diferença que na pressão de 4,0 Torr a nanoestrutura deixa de ser porosa e torna-se mais compacta.
- O crescimento das nanoestruturas foi observado com o aumento da pressão sendo o valor da espessura média igual a 1,41 μm para aquelas como depositadas em baixas pressões desde vácuo até 0,5 Torr e aumentando significativamente para pressões mais altas com valores de 4,28 μm , 6,0 μm e 56 μm para pressões de 1,0 Torr, 2,0 Torr e 4,0 Torr respectivamente.
- Quanto as tratadas o crescimento das nanoestruturas com o aumento de pressão é também dado de forma uniforme para aquelas amostras em baixa pressão. No caso da amostra a pressão de 4,0 Torr apresenta uma diminuição de sua espessura com

valor de $3,6 \mu\text{m}$ comparada com aquela como depositada onde ocorre aglomeração em algumas direções, mas continua um sistema poroso.

- As propriedades magnéticas com o aumento de pressão nas amostras revelam comportamentos semelhantes com dois contribuições magnéticas: ferromagnética gerada por clusters na superfície e um paramagnético gerado por spins descompensados do núcleo antiferromagnético, onde o filme fino a vácuo e a nanoesponja depositada a 4,0 Torr de pressão sem tratamento térmico, mostram uma maior contribuição ferromagnética (observada pela tendência das curvas $M(H)$ ao saturar) do mesmo jeito que a maioria das nanoestruturas feitas com tratamento térmico. Quanto as outras nanoestruturas com pressões (0,01, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 e 2,0 Torr) a contribuição paramagnética é maior ao igual que na nanoestrutura tratada depositada com pressão de 0,25 Torr.
- Uma anomalia magnética é observada nas curvas ZFC a 120 K associada ao desordem estrutural das amostras como depositadas, e que desaparece com aplicação do tratamento térmico nas mesmas nanoestruturas devido a que agora estas apresentam maior cristalinidade.
- Quanto as interações entre as NPs a maioria das nanoestruturas apresenta interações fortes com exceção da nanoesponja que apresenta NPs com interação menor, devido a porosidade do material que fazem com que as nanopartículas fiquem mais dispersas.
- As medidas $M(H)$ apresentaram efeito de exchange bias em todas as nanoestruturas. Para nanoestruturas mais compactas sem tratamento térmico (vácuo, 0,01 e 0,1 Torr) o campo de exchange bias foi significativamente maior em comparação com as nanoestruturas com pressões menores. No caso das nanoestruturas tratadas, para aquelas compactas (vácuo, 0,01, e 0,1 Torr) o campo de exchange bias apresentou

um valor baixo menor que as nanoestruturas com NPs aglomeradas, porém também é observada uma tendência a diminuir com a porosidade do material.

- Os estudos eletroquímicos da voltametria cíclica para as nanoestruturas tanto depositadas quanto tratadas apresentaram um comportamento pseudocapacitivo.
- Para baixas pressões desde vácuo até 0,1 Torr os filmes finos nas amostras como depositadas quanto as tratadas não apresentaram uma boa resposta capacitiva para velocidades de varredura maiores a 50 mV/s. No entanto a velocidades de 5 mV/s tem um aumento significativo no valor da capacitância específica.
- Com o aumento da pressão as nanoestruturas como depositadas não mostram uma tendência ao aumentar nos valores da capacitância específica. Quanto as tratadas a tendencia e observada sendo o maior aumento em aquelas nanoestruturas feitas com pressões de 4,0 Torr com valor de $2,52 \times 10^4 \text{F/cm}^2$.
- Foi realizado um programa no linguagem Python o qual foi usado para fazer o análise de uma amostra de CFO com interações onde consideramos que este funciona corretamente na realização dos ajustes se tornando numa ferramenta muito útil e fácil de usar para a interpretação de resultados magnéticos de sistemas reais.
- Os resultados dos ajuste para a nanoestrutura de CFO mostraram um campo de interação pequeno ($H_{int} = - 0,26 \pm 0,002$) Oe cujo valor negativo indica interações antiferromagnéticas, uma anisotropia efetiva de $9,6 \times 10^6 \text{ erg /cm}^3$, temperatura de bloqueio média de 188 K e diâmetro médio de $\approx 5 \text{ nm}$.

Anexos

.1 Gráficos

.1.1 Nanoestrutura BFO 0.1 Torr tratada a 500°C

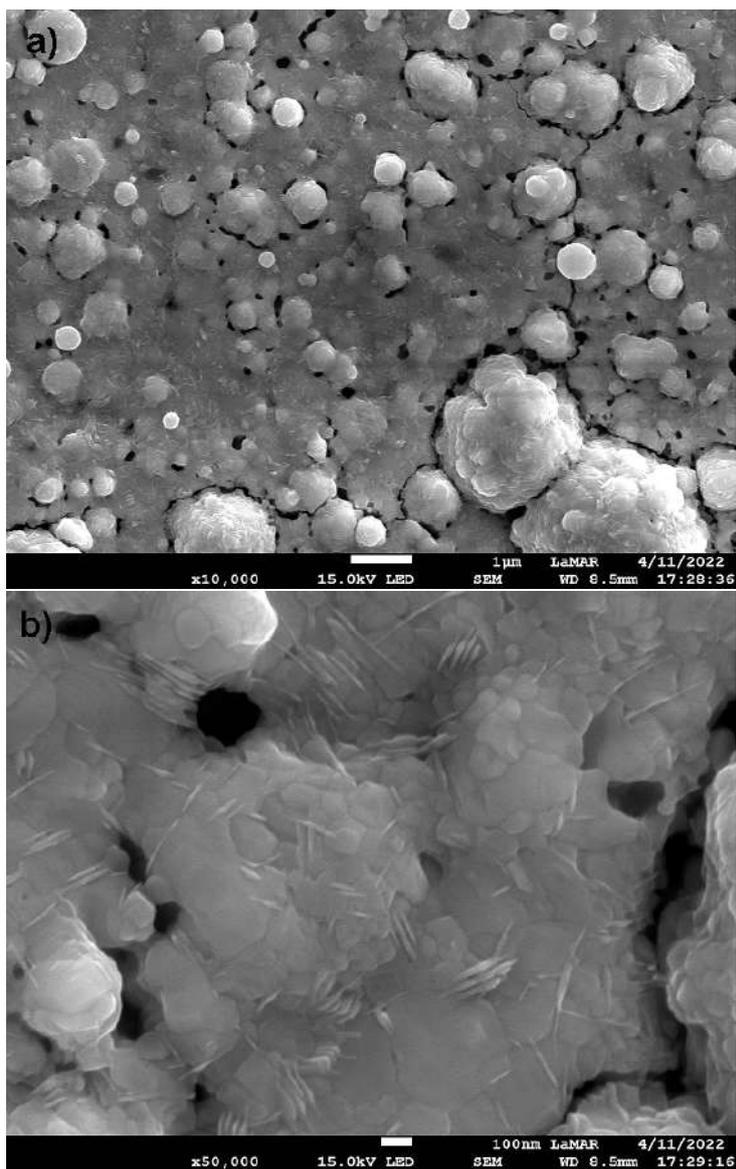


Figura 1: Nanoestrutura de BFO depositada com pressão de 0.1 Torr, tratada a 500°C composta por nanoagulhas na superfície. Micrografias feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 7100F laboratório LaMAR IF-UFF.

.1.2 Difratogramas indexados para amostras com fase de BFO

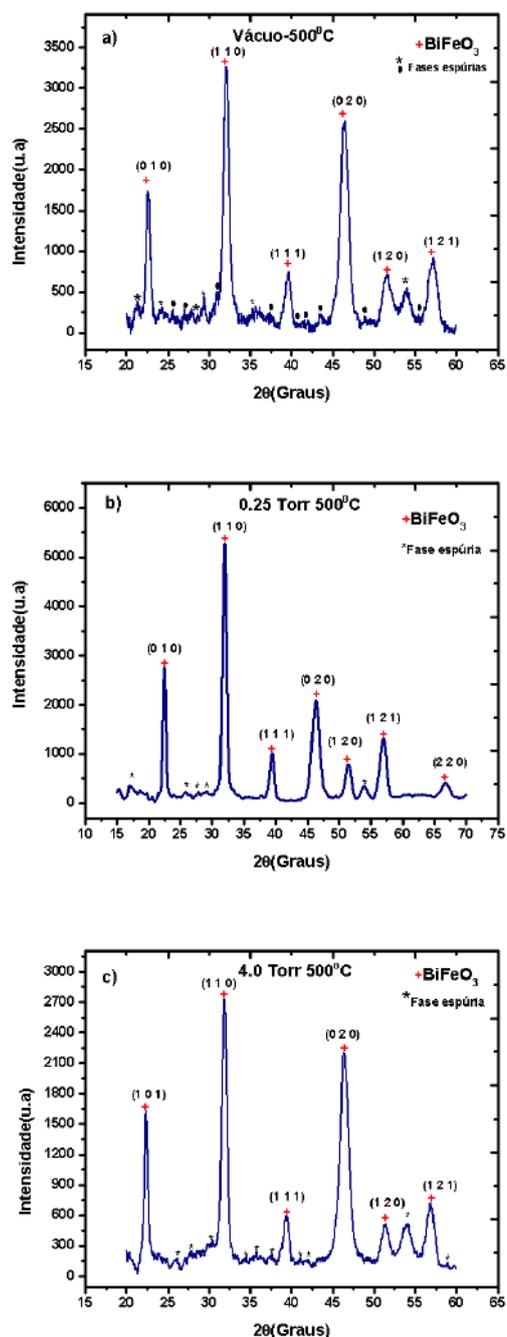


Figura 2: Difratogramas das nanoestruturas obtidas pela técnica PLD, tratadas com temperatura 500°C e com variação da pressão. Os picos característicos da ferrita de bismuto BiFeO_3 são representados com +, as fases espúrias são representadas por * e ●.

.1.3 Amostras CoFe_2O_4 (CFO). Curvas ZFC-FC

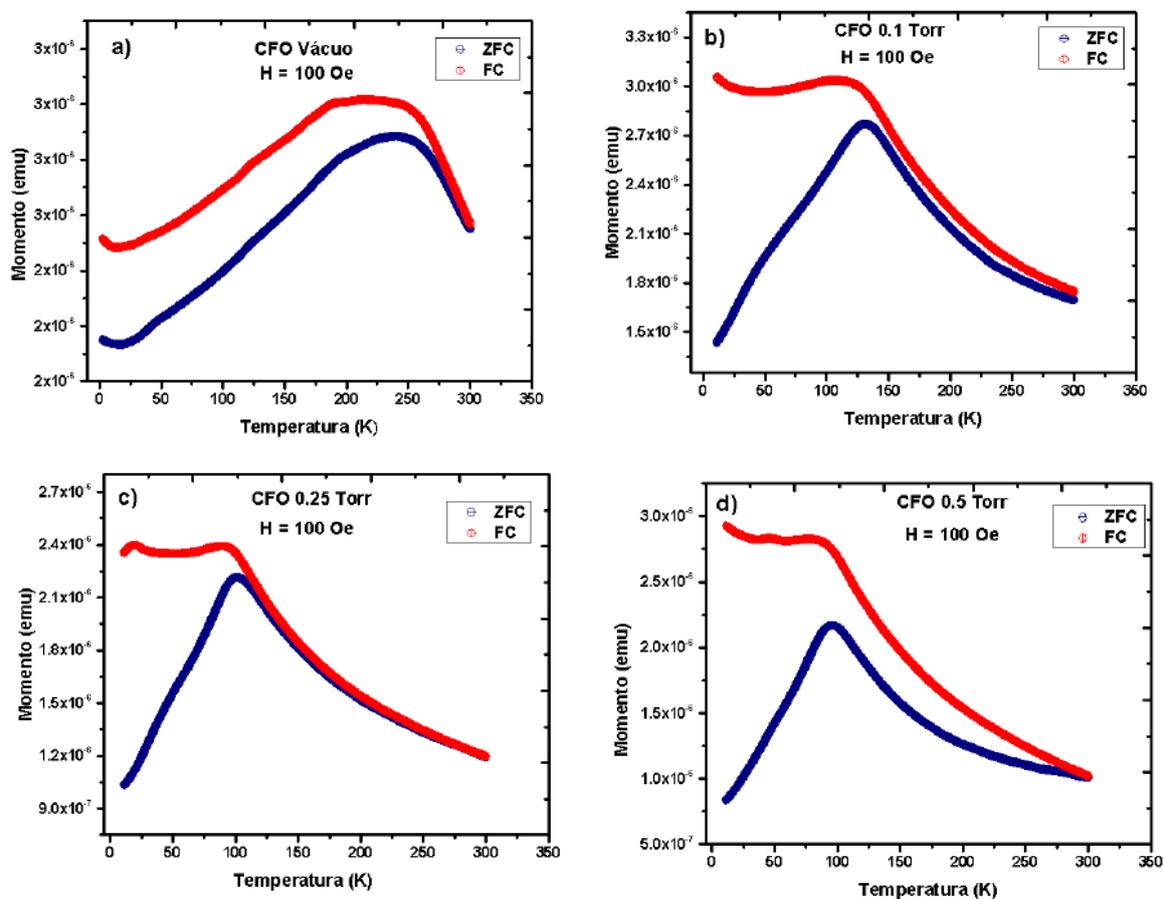


Figura 3: Gráficos de magnetização em função da temperatura ZFC-FC para nanoestruturas compostas de CoFe_2O_4 com variação de pressão feitas com a técnica PLD com tempo de deposição de 40 min e campo aplicado de 100 Oe. a) Filme fino b), c) d) nanopartículas.

.2 Tabelas

.2.1 Comportamento eletroquímico para BFO

Material	Tipo de capacitor	(C_E)	Eletrolito
Nanopratos de BFO. Ref [123]	Supercapacitor	81 F/g	1M NaOH.
Filmes finos BFO. Ref [123]	Supercapacitor	11 mF/cm ²	1M NaOH.
Nanoflocos de BFO. Ref [114]	Supercapacitor	72.2 F/g	2M NaOH.
Nanofios de BFO reduzidos com óxido de grafeno (BFO-RGO). Ref [125]	Supercapacitor	928.43 F/g	3M KOH.
Peroviskita de BFO com extração eletroquímica de íons do sitio A. Ref [124]	Supercapacitor-Bateria	162.6 F/g	6M KOH.
Dispositivo de armazenamento de energia híbrido (HEESD) com dois eletrodo de BFO. Ref [124]	Supercapacitor híbrido	83.6 F/g	6M KOH.
Nano-flocos de BFO deficiente em oxigênio, dopado com carbono. Ref [112]	Supercapacitor	456 F/g	1M LiCl.
Nanofolhas compostas de BFO e grafeno. Ref [122]	Supercapacitor	9 mF/cm ²	1M Mn_2SO_4 .
Micro-retângulos de BFO dopados com manganês Ref [115]	Supercapacitor	81.57 F/g	3M NaOH.
BFO em bulk. Ref [113]	Supercapacitor	253 F/g	3M NaOH.
Nanopartículas de BFO. Ref [113]	Supercapacitor	398.4 F/g	3M NaOH.
Nanopartículas de BFO por sol gel com grafeno Ref [113]	Supercapacitor	17.7 mF/cm ²	1M Na_2SO_4 .

Tabela 1: Valores da capacitância específica (C_E) para diferentes estruturas da ferrita de bismuto (BFO).

.3 Código Python para o ajuste do CFO

```

#-----
#           EQUAÇÕES DA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ZFC-FC NÃO INTERAGENTES
#           k, w, Tmean
#-----
#           MZFC
#-----
#Parte superparamagnética (mz1) e parte bloqueada (mz2)
21. def mzfc(T,w,Tmean,C1):           #Equações normalizadas
22. mz1=((h*C1*(Ms(T)**2))/(3*k*T))*np.log(taum/tau0)*(1/intpdfg(Tmean,w))*quad(lambdaTb:(Tb*
    *2)*pdfg(Tb,Tmean,w),0,T)[0]
23. mz2=((h*C1*(Ms(T)**2))/(3*k))*np.log(taum/tau0)*(1/intpdfg(Tmean,w))*quad(lambdaTb:Tb*pdfg(Tb,Tmean,w),T,n
    p.inf)[0]
24. return mz1+mz2
25. mzfc_ve=np.vectorize(mzfc)

#-----
#           MFC
#-----
#Parte superparamagnética (mz1) e parte bloqueada (mz2)
26. def mfc(T,w,Tmean,C1):           #Equações normalizadas
27. mf1=((h*C1*(Ms(T)**2))/(3*k*T))*np.log(taum/tau0)*(1/intpdfg(Tmean,w))*quad(lambdaTb:(Tb*
    *2)*pdfg(Tb,Tmean,w),0,T)[0]
28. mf2=((h*C1*(Ms(T)**2))/(3*k))*np.log(taum/tau0)*(1/intpdfg(Tmean,w))*quad(lambdaTb:Tb*pdf
    g(Tb,Tmean,w),T,np.inf)[0]
29. return mf1+mf2
30. mfc_ve=np.vectorize(mfc)
#-----

```

Figura 4: Código no linguagem de programação Python para as equações de magnetização em função da temperatura MZFC e MFC para o modelo SPM.

```

#=====
#
#                      EQUAÇÕES COM CAMPO MÉDIO
#=====
# Cálculo da magnetização máxima
30. def Max(C1):
31.     return (C1*25*Mo**2*hdc)/(3*k)
#-----
#
#                      MIZFC
#-----
# Cálculo do campo de interação Hint
32. def Hintzfc1(T,w,Hinti,C1):
33.     return Hinti*(mzfc(T,w,C1)/Mmax(C1))
#-----
#Cálculo da magnetização com campo interagente mizfc
#parte superparamagnética (mz1), parte bloqueada (mz2)

34. def mizfc1(T,w,Hinti,C1):
35.     miz11=(C1*((hdc+Hintzfc1(T,w,Hinti,C1))*Ms(T)**2/(3*k*T)*np.log(taum/tau0)))*(1/intpdfg(Tmean,w))*quad(lambda Tb:(Tb**2)*pdfg(Tb,Tmean,w),0,T)[0]
36.     miz21=(C1*((hdc+Hintzfc1(T,w,Hinti,C1))*Ms(T)**2/(3*k)*(1/intpdfg(Tmean,w))))*quad(lambda Tb:Tb*pdfg(Tb,Tmean,w),T,np.inf)[0]
37.     return (miz11+miz21)

38. mizfc1_ve=np.vectorize(mizfc1) #np.vectorize, define função vetor ou arreglo ZFC
39. mizfc1_guess=0.1

#-----
#
#                      MIFC
#-----
# Cálculo do campo de interação Hint

40. def Hintfc1(T,w,Hinti,C1):
41.     return Hinti*(mfc(T,w,C1)/Mmax(C1))
#-----
# Cálculo da magnetização com campo interagente FC
#parte superparamagnética (mz1), parte bloqueada (mz2)

42. def mifc1(T,w,Hinti,C1):
43.     mif11=(C1*((hdc+Hintfc1(T,w,Hinti,C1))*Ms(T)**2/(3*k*T)*np.log(taum/tau0)))*(1/intpdfg(Tmean,w))*quad(lambda Tb:(Tb**2)*pdfg(Tb,Tmean,w),0,T)[0]
44.     mif21=(C1*((hdc+Hintfc1(T,w,Hinti,C1))*Ms(T)**2/(3*k)*np.log(taum/tau0)))*(1/intpdfg(Tmean,w))*quad(lambda Tb:Tb*pdfg(Tb,Tmean,w),T,np.inf)[0]
45.     return (mif11+mif21)

46. mifc1_ve=np.vectorize(mifc1) #np.vectorize, define função vetor ou arreglo FC
47. mifc1_guess=0.1
#=====

```

Figura 5: Código no linguagem de programação Python para as equações com campo médio para a ferrita de cobalto (CFO) a 1.0 Torr de pressão.

Referências Bibliográficas

- [1] Fiebig, Manfred. *The evolution of multiferroics*. Nature Reviews Materials 1.8 (2016): 1-14. [1](#), [9](#)
- [2] Amrillah, Tahta. *Crafting the multiferroic BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposite for next-generation devices: A review*. Materials and Manufacturing Processes 36.14 (2021): 1579-1596. [1](#), [10](#)
- [3] Gomes I. Grecia A. *Filmes finos multiferroicos de BiFeO₃ Produção, estrutura e magnetismo*. Tese de Doutorado . Centro Brasileiro de Pesquisa Física (CBPF). 2018 [1](#), [3](#), [10](#), [38](#), [95](#), [107](#), [118](#)
- [4] Tokunaga M. *Magnetic control of transverse electric polarization in BiFeO₃*. Nature communications 6.1 (2015): 1-5. [1](#), [10](#)
- [5] Nima Ramirez, Fabian Enrique. *Estudo de Sistemas com Propriedades Físicas Fortemente Correlacionadas*. Tese de Doutorado Universidade Federal do ABC.2015 [1](#), [36](#), [38](#)
- [6] Yu, Xue-Lian, et al. *Gas-Sensing Properties of Perovskite BiFeO₃ Nanoparticles*. Journal of the American ceramic society 92.12 (2009): 3105-3107. [1](#)
- [7] Chu, Ying-Hao, et al. *Electric-field control of local ferromagnetism using a magneto-electric multiferroic*. Nature materials 7.6 (2008): 478-482. [1](#)

-
- [8] Yang, S. Y., et al. *Photovoltaic effects in BiFeO₃*. Applied Physics Letters 95.6 (2009): 062909. [1](#)
- [9] Zhu, Xinhua, et al. *Microwave hydrothermal synthesis, structural characterization, and visible-light photocatalytic activities of single-crystalline bismuth ferric nanocrystals*. Journal of the American Ceramic Society 94.8 (2011): 2688-2693. [1](#)
- [10] Jaime, M., et al. *Hall-effect sign anomaly and small-polaron conduction in (La_{1-x}Gd_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃*. Physical review letters 78.5 (1997): 951. [2](#), [36](#)
- [11] Ramirez, Fabian EN, Gabriel AC Pasca, and Jose A. Souza. *Possible misleading interpretations on magnetic and transport properties in BiFeO₃ nanoparticles caused by impurity phase*. Physics Letters A 379.24-25 (2015): 1549-1553. [2](#), [37](#)
- [12] Valant, Matjaz, Anna-Karin Axelsson, and Neil Alford. *Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃*. Chemistry of Materials 19.22 (2007): 5431-5436. [2](#), [37](#)
- [13] Bernardo, Mara S., et al. *Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃*. Journal of the European Ceramic Society 31.16 (2011): 3047-3053. [2](#), [37](#)
- [14] Sharif, Muhammad Kashif, et al. *Structural and ferroelectric properties of hafnium substituted BiFeO₃ multiferroics synthesized via auto combustion technique*. Ceramics International 44.17 (2018): 20648-20655. [2](#), [37](#)
- [15] Cai, Dengrong, et al. *Phase evolution of bismuth ferrites in the process of hydrothermal reaction*. Materials Chemistry and Physics 134.1 (2012): 139-144. [2](#), [37](#)
- [16] Nieto, Adriana, et al. *Efecto de la sustitución catiónica en las propiedades estructurales, microestructurales y magnéticas del sistema BiFeO₃*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 36.2 (2016): 144-154 [2](#), [35](#), [37](#), [38](#)

-
- [17] Zhao Lijun. *Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method*. Journal of Solid State Chemistry 181.2 (2008): 245-252. [2](#)
- [18] Huang, Fengzhen, et al. *Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure*. Scientific reports 3.1 (2013): 1-7. [2](#), [36](#), [37](#), [39](#), [94](#), [107](#), [108](#), [113](#), [118](#)
- [19] Wang, Nan, et al. *Structure, performance, and application of BiFeO₃ nanomaterials*. Nano-Micro Letters 12.1 (2020): 1-23. [2](#), [38](#)
- [20] Wu, Heng, et al. *Fabrication, characterization, properties, and applications of low-dimensional BiFeO₃ nanostructures*. Journal of Nanomaterials 2014 (2014). [3](#), [38](#)
- [21] A. Morelli, F. Johann, N. Schammelt, D. McGrouther, and I. Vrejoiu. *Mask assisted fabrication of nanoislands of BiFeO₃ by ion beam milling*. Journal of Applied Physics, vol. 113, no. 15, Article ID 154101, 4 pages, 2013 [3](#), [38](#)
- [22] Park, Tae-Jin, et al. *Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multi-ferroic BiFeO₃ nanoparticles*. Nano letters 7.3 (2007): 766-772. [3](#), [38](#), [39](#)
- [23] Gao, Feng, et al. *Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO₃ nanowires*. Applied Physics Letters 89.10 (2006): 102506. [3](#), [38](#)
- [24] Zhang, Lei, et al. *Polymer-directed synthesis and magnetic property of nanoparticles-assembled BiFeO₃ microrods*. Journal of Solid State Chemistry 183.8 (2010): 1761-1766. [3](#), [38](#)
- [25] Wang, D. H., et al. *Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO₃ at room temperature*. Applied physics letters 88.21 (2006): 212907. [38](#)
- [26] Catalan, Gustau, and James F. Scott. *Physics and applications of bismuth ferrite*. Advanced materials 21.24 (2009): 2463-2485. [37](#)

-
- [27] Zhang, Xinyi Y., Ji Yan Dai, and C. W. Lai. *Synthesis and characterization of highly ordered BiFeO₃ multiferroic nanowire arrays*. Progress in solid state chemistry 33.2-4 (2005): 147-151. [3](#), [38](#)
- [28] Khikhlovskiy, Seva Vsevolod V., and Graeme Blake. *The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO₃)-a candidate multiferroic material in nanoscience*. University of Groningen (2010): 1. [3](#)
- [29] Liu, Bing, Binbin Hu, and Zuliang Du. *Hydrothermal synthesis and magnetic properties of single-crystalline BiFeO₃ nanowires*. Chemical Communications 47.28 (2011): 8166-8168. [3](#), [38](#)
- [30] Zhang, Xinyi Y., et al. *Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃ nanotube arrays*. Applied Physics Letters 87.14 (2005): 143102. [3](#), [38](#)
- [31] Yao Ying Bang, Zhang Bei, Chen Long, Yang Yang. *Effects of ambient pressure on the structural and magnetic properties of bismuth ferrite nanoparticles prepared by pulsed laser deposition (PLD)*. Materials Science Forum Vol. 722 (2012) pp 53-60 [3](#), [38](#), [58](#)
- [32] Selbach, Sverre M. *Size-dependent properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles*. Chemistry of materials 19.26 (2007): 6478-6484. [37](#)
- [33] Souza, D. M. *Structural and magnetic properties of ultra-low density ₃ nanoparticles produced by pulsed laser deposition*. Nanotechnology 31.48 (2020): 485711. [3](#), [38](#), [89](#), [107](#)
- [34] Cullity, Bernard Dennis, and Chad D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley Sons, 2011. [6](#), [9](#), [13](#), [14](#), [15](#), [17](#), [22](#), [31](#), [33](#), [42](#)
- [35] Callister, William D. and David G. Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*. Vol. 9. New York: wiley, 2018. [6](#), [7](#), [8](#), [23](#)

-
- [36] Morrish, Allan H. *The physical principles of magnetism*. 2001. [7](#), [8](#), [9](#)
- [37] Caballero Miranda e Cecilia I. *La fábrica magnética a partir de la anisotropía de susceptibilidad magnética (AMS): sus bases generales y ejemplos como auxiliar para determinar direcciones, fuentes y dinámicas de flujo*. Monografías del Instituto de Geofísica N°16 (2011). [7](#)
- [38] José J. Xavier de Sousa. *Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de Nanopartículas $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ e $BiFeO_3@CoFe_2O_4$* . Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). 2018. [9](#)
- [39] Ferreira, Luciana S. *Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe_2O_4 , $M= Cu, Co, Ni$)*. *Advanced Powder Technology* 31.2 (2020): 604-613. [9](#)
- [40] Cho, Jae Hyeon, and Wook Jo. *A brief review on magnetoelectric multiferroic oxides*. *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers* 34.3 (2021): 149-166. [10](#)
- [41] Hill, Nicola A. *Why are there so few magnetic ferroelectrics?*. *The journal of physical chemistry B* 104.29 (2000): 6694-6709. [10](#)
- [42] Kittel, Charles, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. Vol. 8. New York: Wiley, 1996. [16](#), [32](#), [33](#)
- [43] Rtin, L., Chu, Y., Ramesh, R. *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films*. *Materials Science and Engineering R*, v. 68, n. 4-6, p. 89–133, 2010. [32](#), [42](#)
- [44] Bedoya H. Claudia, Restrepo P. Elisabeth, and López C. Demetrio *Applications of magnetic and multiferroic core/shell nanostructures and their physical properties*. *Dyna* 85.207 (2018): 29-35. [11](#)

-
- [45] Binns, Chris. *Nanomagnetism: fundamentals and applications*. Newnes, 2014. [11](#)
- [46] Blanco, V. *Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas MFe_2O_4 (M : elemento de transición)*. Diss. Universidad Complutense de Madrid, 2011. [11](#)
- [47] Mathew, Daliya S. and Ruey-Shin Juang. *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions*. Chemical engineering journal 129 .1-3 (2007): 51-65. [11](#)
- [48] Fachine, Pierre Basílio Almeida. *Avanços no desenvolvimento de nanomateriais*. (2020). [11](#)
- [49] García, María Rivero. *Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas de ferrita de zinc para tratamientos combinados en biomedicina*. Diss. Universidad Autónoma de Madrid, 2018. [12](#)
- [50] O'handley, Robert C. *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley, 2000. [12](#)
- [51] Fischer, P. *Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of $BiFeO_3$* . Journal of Physics C: Solid State Physics 13.10 (1980): 1931. [10](#)
- [52] Rigue, Josué Neroti. *Anisotropias magnéticas em filmes finos de Co: Uma análise por magnetometria de torque*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria (2010). [13](#), [14](#), [16](#)
- [53] Kodama, R. H. *Magnetic nanoparticles*. Journal of magnetism and magnetic materials 200.1-3 (1999): 359-372. [13](#)
- [54] Bedanta, Subhankar, and Wolfgang Kleemann. *Supermagnetism*. Journal of Physics D: Applied Physics 42.1 (2008): 013001. [13](#), [14](#)

-
- [55] Fabris, F. *Caracterização de nanoestruturas de CoFe_2O_4 produzidas por ablação por laser e estudo de propriedades magnéticas de nanopartículas interagentes*. Universidade Federal Fluminense. Teses de doutorado em Física. (2017). [13](#), [14](#), [17](#), [18](#), [42](#), [43](#), [55](#), [56](#), [59](#), [60](#), [65](#), [104](#), [139](#)
- [56] Guerrero Suárez, Sara. *Anisotropía de la susceptibilidad magnética en cristales naturales de hematites*. Tese de Doutorado. Universidad Complutense de Madrid .(2015). [15](#)
- [57] Medeiros A. Cecília Dantas. *Anisotropia magnética (110) em Nanofilmes de Permalloy sobre MgO (100)*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, (2014). [15](#)
- [58] Krishnan, Kannan M. *Fundamentals and applications of magnetic materials*. Oxford University Press, 2016. [15](#), [18](#)
- [59] Bean, C. P. and J D. Livingston. *Superparamagnetism*. Journal of Applied Physics 30.4 (1959): S120-S129. [16](#), [20](#)
- [60] Knobel M., Nunes W. C., Socolovsky L. M., De Biasi E., Vargas, J. M., Denardin, J. C. *Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 8(6), 2836-2857.(2008) [16](#), [17](#), [20](#), [23](#), [30](#), [31](#), [132](#)
- [61] Denardin, J. C. *Structural, magnetic and transport properties of discontinuous granular multi-layers*. Journal of magnetism and magnetic materials 294.2 (2005): 206-212. [18](#)
- [62] Stoner, Edmund Clifton, and E. P. Wohlfarth. *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 240.826 (1948): 599-642. [19](#), [21](#), [105](#)

-
- [63] Nunes, W. C. *Efeitos de interação e distribuição de tamanhos em sistemas magnéticos nanoestruturados*. Diss. Tese de doutorado, IF-UFRJ, 2003. [29](#)
- [64] Barbosa, Mateus Bruno. *Superparamagnetismo em Jacobsitas sintéticas*. MS thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012. [22](#)
- [65] Sampaio, Guilherme Moises, Ana Lucia Brandl, and João Paulo B. Falleiros *Nanopartículas Magnéticas: Simulações de Curvas de Magnetização em Função do Campo para o Regime Superparamagnético*. *Physicae Organum-Revista dos Estudantes de Física da UnB* 4.1 (2018). [22](#)
- [66] Néel, Louis. *Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites*. *Ann. géophys.* 5 (1949): 99-136. [22](#)
- [67] Fabris, F. *Influence of dipolar interactions on the magnetic properties of superparamagnetic particle systems*. *Journal of Applied Physics* 126.17 (2019): 173905. [30](#), [132](#), [134](#), [135](#)
- [68] Vargas, J. M., Nunes, W. C., Socolovsky, L. M., Knobel, M., Zanchet, D. *Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles*. *Physical Review B*, 72(18), 184428. (2005) [24](#), [105](#)
- [69] Nunes, W. C. *Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems*. *Physical Review B* 70.1 (2004): 014419. [25](#), [26](#), [27](#), [29](#), [30](#), [104](#), [133](#), [134](#)
- [70] Garcia-Otero, J., A. J. Garcia-Bastida, and J. Rivas. *Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles*. *Journal of magnetism and magnetic materials* 189.3 (1998): 377-383. [25](#), [31](#)
- [71] Kneller, E. F., and F. E. Luborsky. *Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles*. *Journal of Applied Physics* 34.3 (1963): 656-658. [25](#), [27](#)

-
- [72] Gittleman, J. I., B. Abeles, and S. Bozowski. *Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni – SiO₂ and Ni – Al₂O₃ films*. Physical review B 9.9 (1974): 3891. [28](#), [134](#)
- [73] Léon Félix, Lizbet. *Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita com e sem recobrimento de ouro para aplicações em hipertermia magnética*. Tese de Doutorado. Universidade de Brasilia (2017). [30](#), [31](#)
- [74] Fonseca, Raphael Garcia Moraes da. *Efeitos da nanoestrutura nas propriedades magnéticas em sistemas de nanopartículas de Ni produzidos por ablação por laser*. Dissertação do mestrado. Universidade Federal Fluminense (2016). [31](#), [90](#)
- [75] Peña Jilder D. *Estudo de nanopartículas magnéticas e da influência de diferentes coberturas nas suas propriedades magnéticas*. Teses de doutorado IF. UFRJ 2018. [132](#), [136](#), [137](#), [139](#)
- [76] Wang, Jiakuan, Hui Dong, and Sheng-Wen Li. *Magnetic dipole-dipole interaction induced by the electromagnetic field*. Physical Review A 97.1 (2018): 013819. [32](#), [34](#), [35](#), [36](#), [37](#)
- [77] Masip, Eva Mazario. *Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas*. Diss. Universidad Autónoma de Madrid, 2015. [32](#)
- [78] Tejuca, Luis G., José Luis G. Fierro, and Juan MD Tascón. *Structure and reactivity of perovskite-type oxides*. Advances in catalysis. Vol. 36. Academic Press, 1989. 237-328. [33](#)
- [79] Lufaso, Michael Wayne. *Perovskite synthesis and analysis using structure prediction diagnostic software*. Diss. The Ohio State University, 2002. [34](#)

-
- [80] Rojas, Segundo, et al. *Influencia de la temperatura en la estructura y propiedades magnéticas de las películas delgadas de ferrita de cobalto*. Tecnología y Desarrollo (Trujillo) 16.1 (2018): 14-19. [43](#)
- [81] Briceño, Sarah, et al. *Síntesis, caracterización y propiedades magnéticas de las nanopartículas de $CoFe_2O_4$ usando PEG como surfact*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 33.1 (2013): 156-162. [43](#)
- [82] Sharifi, Ibrahim, Hooman Shokrollahi, and S. Amiri. *Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications*. Journal of magnetism and magnetic materials 324.6 (2012): 903-915. [43](#)
- [83] Samanta, Aniruddha, et al. *Nano-and micro-tribological behaviours of plasma nitrated $Ti6Al4V$ alloys*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 77 (2018): 267-294. [42](#)
- [84] Ferraz, Ítalo Sanglard Borel. *Estudo das propriedades estruturais e magnéticas da ferrita de cobalto-alumínio*. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasilia DF. (2016) [42](#)
- [85] López-Ortega, Alberto, et al. *Exploring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles for the development of a rare-earth-free permanent magnet*. Chemistry of materials 27.11 (2015): 4048-4056. [43](#)
- [86] Lavorato, Gabriel C., et al. *Size effects in bimagnetic $CoO/CoFe_2O_4$ core/shell nanoparticles*. Nanotechnology 25.35 (2014): 355704. [43](#)
- [87] Guimaraes, A. P. *Nano-science and technology: principles of nanomagnetism*. (2009). [23](#), [43](#)
- [88] Kumbhar, V. S. *Jagadale AD Shinde NM Lokhande CD Appl. Surf. Sci* 259 (2012): 39-43. [43](#)

-
- [89] Shankar, S., et al. *Energy storage and magnetoelectric coupling in ferroelectric–ferrite composites*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29.21 (2018): 18352-18357. [43](#)
- [90] Sagu, Jagdeep S., K. G. U. Wijayantha, and Asif A. Tahir. *The pseudocapacitive nature of CoFe_2O_4 thin films*. Electrochimica Acta 246 (2017): 870-878. [43](#)
- [91] Dorsey, P. C., et al. *CoFe_2O_4 thin films grown on (100) MgO substrates using pulsed laser deposition*. Journal of applied physics 79.8 (1996): 6338-6340. [43](#)
- [92] Liu, Heng-Jui, et al. *Tuning the functionalities of a mesocrystal via structural coupling*. Scientific reports 5.1 (2015): 1-10. [43](#)
- [93] Ansari, Sumayya M., et al. *Particle size, morphology, and chemical composition controlled CoFe_2O_4 nanoparticles with tunable magnetic properties via oleic acid based solvothermal synthesis for application in electronic devices*. ACS Applied Nano Materials 2.4 (2019): 1828-1843. [43](#)
- [94] Masteghin, João Francisco Vieira. *Síntese e propriedades de filmes finos multiferrícos de BiFeO_3* . Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia-UNESP-Física da Matéria Condensada (2018). [36](#)
- [95] Ravindran, P., et al. *Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO_3* . Physical Review B 74.22 (2006): 224412. [34](#)
- [96] Carranza C. Diego A. *Control de propiedades multiferroicas en nanopartículas de BiFeO_3* . Teses de maestria. Universidad de Los Andes. Bogotá-Colombia. (2018) [35](#), [36](#), [41](#), [74](#), [118](#)
- [97] Béa, Hélène, et al. *Investigation on the origin of the magnetic moment of BiFeO_3 thin films by advanced x-ray characterizations*. Physical Review B 74.2 (2006): 020101. [38](#)

-
- [98] Kharel, P., et al. *Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped BiFeO_3 thin films*. Journal of Physics: Condensed Matter 21.3 (2008): 036001. [37](#)
- [99] Remya, K. P., et al. *Tailoring the morphology and size of perovskite BiFeO_3 nanostructures for enhanced magnetic and electrical properties*. Materials Design 192 (2020): 108694. [37](#)
- [100] Wu, Jiagang, and John Wang. *Multiferroic behavior and impedance spectroscopy of bilayered $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ thin films*. Journal of Applied Physics 105.12 (2009): 124107. [38](#)
- [101] Chen, Ling, et al. *Improved dielectric and ferroelectric properties in Ti-doped $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films 518.6 (2010): 1637-1640. [38](#)
- [102] Kuila, S., et al. *Study of magnetization and magnetoelectricity in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BiFeO}_3$ core-shell composites*. Journal of Applied Physics 123.6 (2018): 064101. [39](#)
- [103] Ahmmad, Bashir, et al. *Anomalous coercivity enhancement with temperature and tunable exchange bias in Gd and Ti co-doped BiFeO_3 multiferroics*. Journal of Physics D: Applied Physics 49.9 (2016): 095001. [39](#)
- [104] Meiklejohn, W. H. *Exchange anisotropy—A review*. Journal of Applied Physics 33.3 (1962): 1328-1335. [39](#), [40](#)
- [105] Nicolodi, Sabrina. *Estudo do Exchange Bias em filmes de $\text{IrMn}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ e $\text{IrMn}/\text{Cr}/\text{Co}$* . Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2011). [40](#), [41](#)

-
- [106] Sousa, Marcos Antonio de. *Estudo do fenômeno de exchange bias em bicamadas NiFe/IrMn e tricamadas NiFe/IrMn/Co*. Tese de Doutorado. Universidade federal de Goiás (2013). [41](#)
- [107] Pacheco, Wagner Felipe . *Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos*. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. [43](#), [78](#)
- [108] Nunes L. Janiny. *Síntese e caracterização de nanoespumas de óxido de manganés para aplicação de supercapacitores*. Escola de Engenharia Química Universidade Federal Fluminense. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro 2017. [77](#), [122](#), [126](#)
- [109] Elgrishi, Noémie, et al. *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry*. Journal of chemical education 95.2 (2018): 197-206. [44](#), [77](#)
- [110] Fahmy Taha, Mohamed Husien, Hager Ashraf, and Wahyu Caesarendra. *A brief description of cyclic voltammetry transducer-based non-enzymatic glucose biosensor using synthesized graphene electrodes*. Applied System Innovation 3.3 (2020): 32. [44](#), [46](#)
- [111] Jiang, Yuqi, and Jinping Liu. *Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review*. Energy Environmental Materials 2.1 (2019): 30-37. [45](#), [48](#)
- [112] Pan, Qianqian. *Oxygen-deficient BiFeO₃-NC nanoflake anodes for flexible battery-supercapacitor hybrid devices with high voltage and long-term stability*. Chemical Engineering Journal 397 (2020): 125524. [52](#), [157](#)
- [113] Nayak, Arpan Kumar, and Thamizharasan Gopalakrishnan. *Phase-and Crystal Structure-Controlled Synthesis of Bi₂O₃, Fe₂O₃, and BiFeO₃ Nanomaterials for Energy Storage Devices*. ACS Applied Nano Materials 5.10 (2022): 14663-14676. [52](#), [84](#), [99](#), [121](#), [130](#), [157](#)

-
- [114] Jadhav, Vijaykumar V. *Mixed-phase bismuth ferrite nanoflake electrodes for supercapacitor application*. Applied Nanoscience 6.4 (2016): 511-519. [52](#), [157](#)
- [115] Kuzhandaivel, Hemalatha. *Low-temperature-synthesized Mn-doped Bi₂Fe₄O₉ as an efficient electrode material for supercapacitor applications*. New Journal of Chemistry 45.34 (2021): 15223-15233. [52](#), [157](#)
- [116] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Boston, MA: Springer US, (1999). [46](#), [47](#), [48](#)
- [117] Werneck, S. R. Izabella. *Supercapacitors: Review Research, Society and Development*, v. 11, n. 15, e226111537069, 2022. [46](#), [47](#)
- [118] Xu, Ben. *Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials*. Coordination Chemistry Reviews 420 (2020): 213438. [47](#)
- [119] Morata, Susana Vaquero. *Diseño y caracterización de supercondensadores de alta energía basados en materiales carbonosos*. Diss. Universidad Autónoma de Madrid, 2015. [47](#)
- [120] Santos, Mayara C. G. *Preparação e caracterização de supercapacitores utilizando carbonos nanoestruturados, eletrólitos aquosos, orgânico e líquidos iônicos*. Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Teses de Doutorado. (2020). [47](#)
- [121] Zang, Xining. *High-voltage supercapacitors based on aqueous electrolytes*. ChemElectroChem 6.4 (2019): 976-988. [48](#), [122](#)
- [122] Soam, Ankur. *Development of paper-based flexible supercapacitor: bismuth ferrite/graphene nanocomposite as an active electrode material*. Journal of Alloys and Compounds 813 (2020): 152145. [52](#), [157](#)

-
- [123] Lokhande, C. D. *Electrochemical supercapacitor application of perovskite thin films*. *Electrochemistry communications* 9.7 (2007): 1805-1809. [157](#)
- [124] Ma, Chao-Jie. *Bismuth ferrite: an abnormal perovskite with electrochemical extraction of ions from A site*. *Journal of Materials Chemistry A* 7.19 (2019): 12176-12190. [157](#)
- [125] Moitra, Debabrata. *One-dimensional BiFeO₃ nanowire-reduced graphene oxide nanocomposite as excellent supercapacitor electrode material*. *ACS Applied Energy Materials* 1.2 (2018): 464-474. [121](#), [122](#), [157](#)
- [126] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann. *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. *Applied Physics A Materials Science Processing*, Volume 63, Issue 2, pp. 109-115 (1996). [55](#), [58](#)
- [127] André R. D. *Síntese de nanofolhas de óxidos de Manganês por ablação láser em água visando aplicação em eletrodos para supercapacitores*. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Química. Dissertação de mestrado. (2017) [51](#)
- [128] S. Amoruso; A. Sambri; X. Wang. *Propagation dynamics of a LaMnO₃ laser ablation plume in an oxygen atmosphere*. *Journal of Applied Physics* 100, 013302 (2006) [55](#)
- [129] Monteiro, L.S. *Optimização do processo de deposição por laser pulsado de nanopartículas de Si/Ge: estudo da pluma de plasma por espectroscopia óptica de emissão*. Universidade do Minho. Teses de mestrado em Física. (2009). [56](#), [58](#)
- [130] Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H., Seto, T. *Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review*. *Kona, Powder and Particle Journal*, (2017) [57](#)
- [131] Hameed Naser, M. A. Alghoul, Mohammad Kamal Hossain, Nilofar Asim, M. F. Abdullah, Mohammed Sabah Ali, Feras G. Alzubi, N. Amin. *The role of laser ablation*

-
- technique parameters in synthesis of nanoparticles from different target types.* J. Nanopart Res (2019). [56](#)
- [132] Schaaf, Peter. *Laser Ablation and Thin Film Deposition*. Springer Series in Materials Science. Volume 139 (Chapter 5), pag. 89–112. (2010).
- [133] González A. *Caracterização de filmes de cds preparados pela técnica de Deposição por Laser Pulsado(PLD)*. Departamento de Física. Universidade Federal de Pernambuco: Recife. (2002). [59](#)
- [134] Scharf, T., Krebs, H. *Influence of inert gas pressure on deposition rate during pulsed laser deposition* . Appl Phys A 75, 551–554 (2002) [59](#)
- [135] Chrisey, D.B. and G.K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Nova Yorkue (1994). [59](#)
- [136] D. M. Souza, R. D. Santos, W. S. Torres, and W. C. Nunes *Structural and magnetic properties of ultra-low density BiFeO₃ nanoparticles produced by pulsed laser deposition* Nanotechnology 31 485711 (7pp). (2020) [82](#), [95](#), [107](#), [118](#), [132](#)
- [137] Mannheimer, Walter A. *Microscopia dos materiais: uma introdução*. Editora E-papers, (2002). [61](#), [68](#)
- [138] Dedavid, Berenice Anina, Carmem Isse Gomes e Giovanna Machado. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdiPUCRS, (2007). [62](#), [64](#)
- [139] Goldstein, Joseph, David C. Joy, and Alton D. Romig Jr, eds. *Principles of analytical electron microscopy*. Springer Science Business Media, (2013). [64](#), [67](#)
- [140] Stolf, Denise Ortigosa. *Imagem Elementar no Microscópio Eletrônico de Varredura*. Revista Tecnológica 3.2 (2015): 129-142. [62](#)

-
- [141] D. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure: Environmental Scanning Electron Microscopy*. (VP-ESEM), Wiley, Hoboken, 2008. [63](#)
- [142] Cribb, Bronwen, et al. *MyScope: a national approach to education in advanced microscopic characterization through integrated learning tools*. Office for Learning and Teaching, Australian Government Department of Education (2013). [62](#), [66](#)
- [143] Laboratorio de Filmes finos (LFF). *Instituto de Física, Universidade de São Paulo (Brasil)*. <http://fap.if.usp.br/nandast/mev.html> [62](#)
- [144] Watt, Ian M. *The principles and practice of electron microscopy*. Cambridge University Press, (1997). [64](#)
- [145] Morais, Willy Vasques, Matheus Nobre, Rafael Gomes, Fernando. *Proposal of a Procedure to Estimate the Stiffness in Textured Metals through EBSD*. Data Analysis (In Portuguese). 9. 38-49. (2020) [63](#)
- [146] Inkson, Beverley J. *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization.* "Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. Woodhead Publishing 17-43. (2016) [67](#)
- [147] Cappuccio G. and Terranova M. *Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD)*. Techniques - Laboratori Nazionali de Frascati - Italy (1996) [69](#)
- [148] Hinrichs, Ruth. *Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD)*. Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: IGeo/UFRGS, 2014. p. 159-172 (2014). [70](#)
- [149] Cullity, B. D., Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction, 3. ed., New Jersey*, Prentice Hall, (2001) [70](#)

-
- [150] PANDEY, Akhilesh. 1341-1368. *Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 32, no 2, p.1341-1368 (2021) [69](#), [90](#)
- [151] William D. Callister, Jr. *Materials Science and Engineering An Introduction* Vol. 7. New York: Wiley, (2007). [70](#)
- [152] Milathianaki, Despina. *A Seeman–Bohlin geometry for high-resolution nanosecond x-ray diffraction measurements from shocked polycrystalline and amorphous materials*. Review of Scientific Instruments 80.9 (2009): 093904. [69](#), [73](#)
- [153] Boldo, Emerson *Estudo de Filmes Finos e Multicamadas Metálicas por Difractometria de Raios-X*. Universidades Federal de Santa Catarina. Dissertação de mestrado. (2000) [45](#), [69](#)
- [154] Valvoda, Vaclav. *About some practical aspects of x-ray diffraction: From powder to thin film*. (1996). [90](#)
- [155] Cappuccio Giorgio and Maria Letizia Terranova. *Thin film characterisation by advanced X-ray diffraction techniques*. (1996).
- [156] *Quantum Design. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual* 2008. [76](#)
- [157] Hurt, Daniel, Shi Li, and Andreas Amann. *Versatile SQUID susceptometer with multiple measurement modes*. IEEE transactions on magnetics 49.7 (2013): 3541-3544. [72](#), [73](#)
- [158] Yildirim, Oguz. *Effect of microstructure on the magnetic properties of transition metal implanted TiO₂ films*. (2016). [72](#)
- [159] Horst Czichos, Tetsuya Saito, and Leslie E Smith. *Springer handbook of metrology and testing*. Springer Science Business Media, (2011). [72](#)

-
- [160] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press,(2010). [73](#)
- [161] Fagaly R.L. *Superconducting quantum interference device instruments and applications*. Rev. Sci. Instrum. 77, 101101 (2006) [73](#)
- [162] RW Simon, MJ Burns, MS Colclough, G Zaharchuk, and R Cantor. *Mr. squid user's guide*. Star Cryoelectronics, Tech. Rep, (2010). [74](#), [75](#)
- [163] Vijayanand, S., et al. *Magnetic characteristics of nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ at low temperatures*. Physical Review B 80.6 (2009): 064423. [92](#), [117](#), [118](#)
- [164] Flores, Elena. *Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. Parte I*. Revista de Química, 1995, vol. 9, no 2, p. 165-172. [77](#)
- [165] Nunes, W. C., et al. *Magnetic behavior of Ni nanoparticles with high disordered atomic structure*. Applied physics letters 92.18 (2008): 183113. [117](#)
- [166] Walker, M., P. I., O'Grady, K., Charles, S. W., Chantrell, R. W. *The magnetic properties of single-domain particles with cubic anisotropy. I. Hysteresis loops*. Journal of Physics: Condensed Matter 5.17 (1993): 2779. [104](#)
- [167] Lebeugle, Delphine, et al. *Electric-field-induced spin flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature*. Physical review letters 100.22 (2008): 227602. [106](#)
- [168] Zhang, Wenrui, et al. *Strain relaxation and enhanced perpendicular magnetic anisotropy in BiFeO₃: CoFe₂O₄ vertically aligned nanocomposite thin films*. Applied Physics Letters 104.6 (2014): 062402. [106](#)
- [169] Javed, K., et al. *Enhanced exchange bias and improved ferromagnetic properties in Permalloy–BiFeO₃. 95Co0. 05O3 core–shell nanostructures*. Scientific Reports 5.1 (2015): 18203. [107](#)

-
- [170] Wu, S. M., et al. *Full electric control of exchange bias*. Physical review letters 110.6 (2013): 067202. [113](#)
- [171] Rana, Rakesh, Parul Pandey, and Dhanvir Singh Rana. *Controlling the coexisting vertical magnetization shift and exchange bias in $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_3/SrRuO_3$ bilayers*. Applied Physics Letters 104.9 (2014): 092413. [112](#), [116](#)
- [172] Dias de Santos Rodrigo *Propriedades estruturais e magnéticas de nanoestruturas de $BiFeO_3$ e $CoFe_2O_4$* Tese de doutorado. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física. 2022 [132](#), [139](#), [140](#), [141](#), [148](#)
- [173] Zucolotto, Benjamim. *Avaliação de propriedades magnéticas em sistemas de nanopartículas superparamagnéticas: aplicado na $MgFe_2O_4$ crescida em matriz monocristalina de $[Mg;Fe]$ O*. Tese de doutorado. Universidade federal de Sergipe. Instituto de física (2015).
- [174] Nunes, W. C., Socolovsky, L. M., Denardin, J. C., Cebollada, F., Brandl, A. L., Knobel, M. *Role of magnetic interparticle coupling on the field dependence of the superparamagnetic relaxation time* Physical Review B 72.21 (2005): 212413. [134](#), [137](#)
- [175] Alben, R., J. J. Becker, and M. C. Chi. *Random anisotropy in amorphous ferromagnets*. Journal of applied physics 49.3 (1978): 1653-1658. [136](#)
- [176] Michels, Andreas, et al. *Range of magnetic correlations in nanocrystalline soft magnets*. Physical review letters 91.26 (2003): 267204. [136](#)
- [177] Lopes, Josué Lima. *Simulações de teorias de campo para sistemas magnéticos*. Universidade Federal de Santa Catarina (2017). [136](#)
- [178] Cannas, C. A. R. L. A., Musinu, A. N. N. A., Piccaluga, G., Fiorani, D., Peddis, D., Rasmussen, H. K., Mørup, S *Magnetic properties of cobalt ferrite–silica nano-*

- composites prepared by a sol-gel autocombustion technique.* The Journal of chemical physics 125.16 (2006): 164714. [141](#)
- [179] López, J. L., Pfannes, H. D., Paniago, R., Sinnecker, J. P., Novak, M. A. . *Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles.* Journal of magnetism and magnetic materials, 320(14), e327-e330. (2008) [141](#), [142](#)
- [180] Dunlop, D. J. *Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite.* Journal of geophysical research, 78(11), 1780-1793. (1973) [142](#)