

Universidade Federal Fluminense
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DOUTORADO EM FÍSICA

RODRIGO DIAS DOS SANTOS

Propriedades estruturais e magnéticas de nanoestruturas de ferritas de bismuto e de cobalto produzidas por ablação por laser

Niterói - RJ
2022

RODRIGO DIAS DOS SANTOS

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOESTRUTURAS DE FERRITAS DE BISMUTO E DE
COBALTO PRODUZIDAS POR ABLAÇÃO POR LASER

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. WALLACE DE CASTRO NUNES

Niterói-RJ

2022

Santos, Rodrigo Dias dos.

Propriedades estruturais e magnéticas de nanoestruturas de ferritas de bismuto e cobalto produzidas por ablação por laser./
Rodrigo Dias dos Santos. – Niterói, 2022.

110p. il.

Orientador: Dr. Wallace de Castro Nunes.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, 2022.

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Deposição por laser pulsado. 3. Propriedades magnéticas.

RODRIGO DIAS DOS SANTOS

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOESTRUTURAS DE FERRITAS DE BISMUTO E DE COBALTO PRODUZIDAS POR ABLAÇÃO POR LASER

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. WALLACE DE CASTRO NUNES - Orientador

UFF-RJ

Documento assinado digitalmente



CRISTIANO TELES DE MENESES

Data: 23/01/2023 22:21:26-0300

Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dr. CRISTIANO TELES DE MENESES

UFS-SE



Prof. Dr. ANGELO MÁRCIO DE SOUZA GOMES

UFRJ-RJ



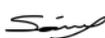
Assinado de forma digital por Yutao

Xing xy@id.uff.br:05974474708

Dados: 2023.01.24 10:16:38 -03'00'

Prof. Dr. YUTAO XING

UFF-RJ



Assinado de forma digital

por Dalber Ruben Sanchez

Candela

Dados: 2023.02.10 16:46:01

-03'00'

Prof. Dr. DALBER SANCHEZ CANDELA

UFF-RJ

Niterói-RJ

2022

Dedico aos meus avós.

Agradecimentos

Agradeço os meus companheiros e amigos de grupo Wilmar Seródio e Diana Aljure pelas discussões, conversas e ajuda ao longo desses anos.

À minha esposa, Samara, pelo apoio incondicional e por sempre acreditar em mim.

Aos meus colegas de laboratório Cauê Nogueira, Ângela Caroliny e André Drummond pela ajuda experimental.

À professora Dra. Natahsa Suguihiro pela ajuda fundamental com as medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao professor Dr. Yutao Xing por todo ensinamento e ajuda com a microscopia eletrônica de transmissão.

Ao INMETRO, pelas medidas de microscopia de transmissão e FIB.

Ao IF-UFRJ, pelas medidas magnéticas.

Ao LDRX-UFF, pelas medidas de raios X.

Ao IQ-UFF, pelas medidas de voltametria cíclica.

Ao meu orientador Wallace Nunes, pelos anos de orientação, aprendizado, conversas e incentivo.

A todos os professores do IME, CBPF e UFF que contribuíram para a minha formação.

A CAPES e ao CNPq, pelo fomento dessa pesquisa.

Resumo

Nesta tese foram estudadas as propriedades magnéticas e estruturais de nanoestruturas de ferrita de bismuto e ferrita de cobalto produzidas por deposição por laser pulsado (PLD). No caso das nanoestruturas de ferrita de bismuto foram estudadas nanopartículas depositadas com um arranjo espacial muito poroso. Já no caso das nanoestruturas formadas de ferrita de cobalto foram estudadas nanopartículas com arranjo espacial de diferentes graus de porosidade, de maneira que variamos a interação entre as nanopartículas sem a necessidade da utilização de uma matriz para variar suas concentrações.

As nanoestruturas de ferrita de bismuto com alta porosidade de nanopartículas (pressão de deposição de 2,0 Torr de Ar) foram estudadas sob diferentes tipos de preparo: sem tratamento térmico e tratadas termicamente na atmosfera ambiente nas temperaturas 300°C, 400°C e 500°C por 2 horas. Elas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, difração de elétrons de área selecionada, difração de raios X e magnetometria de amostra vibrante. As análises de difração de elétrons de área selecionada e de difração de raios X mostraram que o aumento da temperatura de tratamento influencia na cristalinidade das nanopartículas, tornando mais cristalinas com o aumento da temperatura.. Além disso, o tratamento térmico também foi responsável pela mudança da estrutura de perovskita distorcida ortorrômbica, observada para as amostras sem tratamento e tratadas até 400°C, para a estrutura romboédrica distorcida para as nanopartículas tratadas em 500°C. Em contrapartida, o campo coercivo observado em todas as amostras sofreu uma diminuição conforme a temperatura de tratamento térmico aumentava.

Já as nanoestruturas de ferrita de cobalto foram estudadas sob diferentes pressões na câmara de deposição: vácuo (10^{-6} Torr) e altas pressões (0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 Torr) de O₂. A partir das análises de microscopia eletrônica de varredura, observamos a formação de um filme fino para a amostra depositada sob vácuo e um sistema de nanopartículas para as outras pressões. Foi observado que a distância e o tamanho dos aglomerados de nanopartículas diminui com o aumento da pressão de deposição e, para a pressão de 1,0 Torr, observamos um sistema muito poroso de nanopartículas. As análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostraram que o tamanho médio das nanopartículas depositadas independe do valor da pressão de deposição. Já os resultados magnéticos mostraram que as propriedades magnéticas das nanopartículas são fortemente influenciadas pela pressão. Os efeitos de interação magnética entre nanopartículas gera, desde um comportamento do tipo vidro de spin para baixa pressão de deposição a um comportamento próximo do esperado para sistemas superparamagnéticos para nanopartículas depositadas sob alta pressão. Apesar da mudança de pressão na deposição das diferen-

tes amostras de ferrita de cobalto, os resultados de difração de elétrons de área selecionada forneceram a mesma estrutura cristalina. As caracterizações estruturais e morfológicas das nanoestruturas depositadas por PLD realizadas nesse trabalho revelam detalhes importantes e inéditos das nanoestruturas obtidas a partir da técnica PLD. Além disso, fizemos um estudo da capacitância das nanoestruturas de ferrita de cobalto produzidas visando checar o potencial dessas nanoestruturas de serem usadas em aplicação como supercapacitor. Nossos resultados sugerem que para esses tipos de nanoestruturas tanto a superfície específica das nanopartículas quanto o contato elétrico entre elas são fatores que desempenham grande influência no valor da capacitância.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, Deposição por laser pulsado, Propriedades magnéticas.

Abstract

In this thesis, we studied the magnetic and structural properties of bismuth ferrite and cobalt ferrite nanostructures produced by pulsed laser deposition. In the case of bismuth ferrite nanostructures, we investigated a very porous spatial arrangement of nanoparticles, while for cobalt ferrite nanostructure we focus our investigation on spatial arrangements of nanoparticles with different degrees of porosity.

The nanostructures of bismuth ferrite with a very porous spatial arrangement of nanoparticles (deposition pressure of 2.0 Torr of Ar) were submitted under different types of preparation: without heat treatment and with heat treatment in the air atmosphere for 2h at 300 °C, 400 °C and 500 °C. They were characterized by scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, selected area electron diffraction, X-ray diffraction and vibrating sample magnetometry. The analysis showed that the heat treatment influences the crystallinity of the nanoparticles, making them more crystalline with increasing temperature. Furthermore, the heat treatment was also responsible for the change from the orthorhombic distorted perovskite structure, observed for the as-deposited and samples heat treated up to 400 °C, to the distorted rhombohedral structure for the nanoparticles heat treated at 500 °C. On the other hand, the coercive field observed in all studied samples suffered a decrease as the heat treatment temperature increased.

The cobalt ferrite nanostructures were studied under different pressures in the deposition chamber: vacuum (10^{-6} Torr) and high pressures (0.1, 0.25, 0.5, and 1.0 Torr) of O_2 . Scanning electron microscopy showed the growth of a thin film for deposition under vacuum and an arrangement of nanoparticles for the other pressures. It was observed that the distance and size of the nanoparticle clusters decrease with increasing deposition pressure, and after applying a pressure of 1.0 Torr, we observed a very porous system of nanoparticles. The high-resolution transmission electron microscopy analysis showed that the average size of the deposited nanoparticles is independent of the value of the deposition pressure. The magnetic results showed that the magnetic properties of nanoparticles are strongly influenced by pressure. The effects of magnetic interaction between nanoparticles generate, from a spin glass-like behavior for low deposition pressure to a behavior close to the expected for superparamagnetic systems for nanoparticles deposited under high pressure. Despite the pressure change in the deposition of the different cobalt ferrite samples, the electron diffraction results from the selected area provided the same crystallographic structure. The structural and morphological characterizations of the nanostructures deposited by PLD carried out in this work reveal important and unprecedented details of the nanostructures obtained using the PLD technique. In addition, we carried out a study of the capacitance of the cobalt

ferrite nanostructures produced to check the potential of these nanostructures to be used in applications as supercapacitors. Our results suggest that for these types of nanostructures, both the specific surface of the nanoparticles and the electrical contact between them are factors that have a great influence on the capacitance value.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Pulsed laser deposition, Magnetic properties.

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática da célula unitária da perovskita BiFeO_3 . a) estrutura cúbica simples $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, b) estrutura romboédrica $\text{R}\bar{3}\text{c}$ e c) estrutura tetragonal altamente distorcida. Figura adaptada.	5
2.2	Representação da estrutura magnética do BiFeO_3 mostrando o ordenamento antiferromagnético do tipo G.	5
2.3	Dependência do ciclo de histerese a 300 K com o tamanho das partículas de BiFeO_3 . No canto superior esquerdo é mostrado a magnetização em função do diâmetro para um campo aplicado de 50 kOe.	6
2.4	Diferentes tipos de nanoestruturas de BiFeO_3 produzidas por diferentes técnicas.	7
2.5	Dependência do campo coercivo com a temperatura para as nanopartículas de BiFeO_3 sob diferentes pressões de deposição. Na parte superior é mostrada a dependência da magnetização de saturação e remanência com a temperatura para a amostra depositada sob 1 Torr.	8
2.6	Representação esquemática da célula unitária do espinélio $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$. Figura adaptada de: http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html	9
2.7	Imagens de MET de nanopartículas de ferrita de cobalto das amostras CP a), ME b) e TD c).	11
2.8	Os ciclos de histerese medidos em temperatura ambiente a) e em 10 K b) para as amostras CP, ME, TD e BS.	11
2.9	Padrões da difração de raios X das nanopartículas de CFO. O pico do substrato de Si é marcado por (*). Figura adaptada.	12
2.10	Imagens de MET, com SAED e distribuição de tamanho para as nanopartículas de CFO sem tratamento térmico a), tratada em 300 b), 450 c) e 600 °C d). Figura adaptada.	13
2.11	Magnetização normalizada em função do campo magnético para as temperaturas de 50 K a) e 300 K b) para todas as amostras. Figura adaptada.	13
2.12	Estrutura de domínios em um material ferromagnético (a - e) e estrutura de uma parede de Bloch (f).	15
2.13	Representação de um material paramagnético com os momentos magnéticos orientados aleatoriamente na ausência de campo magnético aplicado.	16
2.14	Variação da função de Langevin com o parâmetro x.	19

2.15	Curvas de magnetização para um monocristal de Fe com diferentes direções de campo magnético aplicado	21
2.16	Dependência da energia com o ângulo θ formado entre o momento magnético da partícula com o eixo fácil de magnetização.	22
2.17	Representação da nanopartícula com simetria uniaxial a) e dependência angular da barreira de energia para diferentes campos magnéticos externos b). Figura adaptada.	24
2.18	Curvas de magnetização reduzida m em função do campo reduzido h para uma nanopartícula com alguns diferentes valores de β a) e para um conjunto de partículas com eixo fácil de orientação aleatório, obtidas por Stoner e Wohlfarth.	25
2.19	Representação da interação dipolar entre dois momentos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados pela distância \vec{r}	29
2.20	Ilustrações esquemáticas dos tipos de interações de troca: troca direta a), supertroca b) e RKKY para um sistema em que a distância entre os momentos magnéticos dos íons seja favorável a um acoplamento ferromagnético c).	30
2.21	Configuração antiferromagnética a) não frustrada entre os primeiros vizinhos numa rede quadrada e b) frustrada numa rede triangular.	31
2.22	Curvas ZFC e FC do $[\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}(0,9 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3](3 \text{ nm})$ medidas com um campo de 0,4 mT. A seta na FC em baixas temperaturas indica o declive típico de sistemas SG ou SSG.	31
2.23	Ilustração de domínios SFM consistindo em nanopartículas monodomínios elipsoidais. As setas pretas representam os super-spins das nanopartículas, a linha preta espessa representa a parede de domínio fictícia e as setas grandes, a magnitude e a direção médias da magnetização de cada domínio SFM.	32
3.1	Esquema de montagem do PLD.	33
3.2	Sistema de PLD utilizado nesse trabalho.	34
3.3	<i>Laser Nd:YAG</i> com dobradores, triplicadores e quadruplicadores de frequência da empresa <i>Litron Lasers</i> . Imagem obtida do site do fabricante: https://litron.co.uk/product-range/compact-lasers/nano-t-range/	35
3.4	Alvos comerciais utilizados nesse trabalho (BFO à esquerda e CFO à direita), ambos com diâmetro de 51 mm e pureza de 99,99 %.	36
3.5	Micrografia eletrônica dos três tipos de fontes de elétrons: a) filamento de tungstênio (W), b) cristal de LaB_6 e c) ponta extremamente fina de um cristal de W para FEG.	39
3.6	Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Figura adaptada.	40
3.7	Representação do volume de interação e regiões geradoras dos sinais de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e raios X característicos.	41
3.8	Microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM 7100F utilizado nesse trabalho.	42
3.9	Microscópio eletrônico de feixe duplo FEI Helios NanoLab 650 utilizado nesse trabalho.	43
3.10	Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).	44

3.11	Representação esquemática de dois modos de operação do MET: difração a) e imagem b).	45
3.12	Microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL JEM 2100F utilizado nesse trabalho.	46
3.13	Microscópio eletrônico de transmissão (MET) FEI Titan 80-300 kV utilizado nesse trabalho.	46
3.14	Representação esquemática do fenômeno de difração de raios X	47
3.15	Difratômetro usado neste trabalho (Bruker AXS D8 Advance).	48
3.16	Voltograma cíclico da amostra CoFe_2O_4 0,1 Torr, com taxa de varredura de 10 mV/s. . .	50
3.17	Área sob a curva de carregamento a), de descarregamento b) e área do ciclo voltamétrico c).	51
3.18	Esquema da montagem experimental com três eletrodos para as medições de voltametria cíclica com o Potenciostato/Galvanostato Ivium-n-Stat multicanal utilizado neste trabalho.	52
3.19	Magnetômetros utilizados nesse trabalho: PPMS 6000 da Quantum Design a), SQUID S700X da Cryogenic b) e SQUID MPMS 3 da Quantum Design.	54
4.1	Imagens de MEV vista de cima (a) e seção transversal das nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico depositadas sobre o substrato de Si. A barra de escala é de 1 μm para (a) e (b). Imagens obtidas no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF pelo Dr. Yutao Xing.	56
4.2	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (esquerda), difração de elétrons de área selecionada (direita inferior), microscopia eletrônica de transmissão (direita superior) das nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico (a), e com os tratamentos térmicos em 300°C (b), 400°C (c) e 500°C (d). Imagens obtidas no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF pelo Dr. Yutao Xing.	58
4.3	Padrões da difração de raios X das nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico e tratadas em diferentes temperaturas (T_a). As famílias de planos indexadas em vermelho correspondem a fase BiFeO_3 e em azul, a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	59
4.4	Ciclo de histerese medido a 2 K para as amostras de ferrita de bismuto sem tratamento térmico e tratadas em 300, 400 e 500°C.	60
4.5	Ciclo de histerese FC medido a 2, 5, 10, 17 e 27 K para as nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico. No canto superior direito é mostrado o ciclo de histerese ampliado em torno da região de campo baixo e no canto inferior, $H_{c1,c2}$ e H_e em função da temperatura.	61
4.6	Ciclo de histerese FC medido a 5K para as nanopartículas de ferrita de bismuto sem e com tratamento térmico a 300 e 400°C. No canto inferior direito é mostrado o ciclo de histerese ampliado em torno da região de campo baixo.	62
4.7	Curvas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe para as nanopartículas de ferrita de bismuto sem e com tratamento térmico.	63
4.8	Dependência da temperatura das componentes em fase χ' (superior) e fora de fase χ'' da suscetibilidade AC das nanopartículas sem tratamento térmico (a) e tratadas em 300°C (b), 400°C (c) e 500°C (d).	65

5.1	Imagens de MEV vistas de cima e seções transversais (coluna da direita) das amostras de CFO depositadas sobre o substrato de Si em vácuo e outros diferentes valores de pressão de O ₂ na câmara de deposição (0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 Torr).	70
5.2	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (a), (b) e (c) e difração de elétrons de área selecionada (SAED) d) da amostra CFO depositada em vácuo sobre o substrato de Si e produzida por FIB. Imagens obtidas pelo Dr. Bráulio Soares Archanjo no Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro.	71
5.3	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (a), (b) e (c) das amostras CFO depositadas nas grades sob as pressões de a) 0,1, b) 0,25 e c) 0,5 Torr de O ₂ . Imagens obtidas pela Dra. Natasha Midori Suguihiro no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF.	72
5.4	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de baixa resolução (a) e alta resolução (b) e (c) da amostra CFO 1,0 Torr depositada na grade, e em d) é mostrada sua difração de elétrons de área selecionada (SAED). Imagens obtidas pela Dra. Natasha Midori Suguihiro no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF (b) e pelo Dr. Bráulio Soares Archanjo no Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro (a, c e d).	73
5.5	Distribuição de tamanho das amostras de CFO ajustada com uma curva log-normal. . . .	73
5.6	Voltametria cíclica das amostras de CFO com diferentes taxas de varredura de tensão. . .	75
5.7	Voltametria cíclica das amostras de CFO com diferentes taxas de varredura de tensão. . .	77
5.8	Curvas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe de todas as amostras de CFO.	78
5.9	Clusters observados na amostra de CFO depositada sob 1,0 Torr. Imagens obtidas pelo Dr. Bráulio Soares Archanjo no Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro. .	79
5.10	Ciclo de histerese medido em diversas temperaturas para a amostra CFO 1,0 Torr.	80
5.11	Campo coercivo <i>versus</i> temperatura para a amostra CFO 1,0 Torr em diferentes temperaturas.	81
5.12	Curvas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe para a amostra de 1,0 Torr, com tempo de deposição de 5 min e ajuste realizado pela Diana Milena Aljure Garcia com o modelo superparamagnético a) e com anisotropia aleatória b) fixando o diâmetro das NPs em 3 nm.	81
5.13	Curvas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe para a amostra de 1,0 Torr, com tempo de deposição de 5 min e ajuste realizado pela Diana Milena Aljure Garcia com o modelo superparamagnético a) e com anisotropia aleatória b).	82

Lista de Tabelas

2.1	Temperatura de Curie e Néel para alguns materiais.	18
5.1	Valores obtidos para as áreas dos ciclos voltamétricos para todas as amostras de CFO com todas as taxas de varredura.	76
5.2	Valores obtidos para a capacitância específica em função da área de todas as amostras de CFO com todas as taxas de varredura.	76
5.3	Valores obtidos para a capacitância específica em função da massa de todas as amostras de CFO com todas as taxas de varredura e valores para a massa das amostras obtidas através da balança de quartzo.	76

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xv
1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	4
2.1 Estado da arte: Ferrita de bismuto	4
2.1.1 Ferrita de bismuto: <i>bulk</i>	4
2.1.2 Ferrita de bismuto: nanoestruturas	6
2.1.3 Ferrita de bismuto: nanopartículas produzidas por PLD	7
2.2 Estado da arte: Ferrita de cobalto	9
2.2.1 Ferrita de cobalto: <i>bulk</i>	9
2.2.2 Ferrita de cobalto: nanopartículas	10
2.2.3 Ferrita de cobalto: nanopartículas produzidas por PLD	12
2.3 Propriedades magnéticas	14
2.3.1 Diamagnetismo	14
2.3.2 Ferromagnetismo	14
2.3.3 Domínios magnéticos	14
2.3.4 Paramagnetismo	15
2.3.5 Antiferromagnetismo	17
2.3.6 Ferrimagnetismo	17
2.4 Superparamagnetismo	18
2.4.1 Anisotropia magnética	20
2.4.2 Estado superparamagnético	21
2.5 Modelo de Stoner e Wohlfarth	23
2.6 Modelo de Bean e Livingston	25
2.7 Curvas ZFC e FC	26

2.8	Susceptibilidade AC	27
2.9	Interações magnéticas	29
2.10	Transição spin-glass	30
2.11	Superferromagnetismo	32
3	Técnicas experimentais	33
3.1	Deposição por laser pulsado	33
3.1.1	Procedimento experimental	35
3.1.1.1	Preparo do substrato	36
3.1.1.2	Preparo do alvo	36
3.1.1.3	Preparo da câmara de vácuo	37
3.2	Microscopia eletrônica	37
3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	43
3.3	Difração de raios X	47
3.4	Voltametria cíclica	48
3.5	Medidas magnéticas	53
4	Resultados e discussão: nanoestruturas de ferrita de bismuto	55
4.1	Nanopartículas de ferrita de bismuto produzidas por PLD	55
4.2	Análise morfológica e estrutural	56
4.2.1	Resultados magnéticos	60
4.3	Conclusões	66
5	Resultados e discussão: nanoestruturas de ferrita de cobalto	67
5.1	Nanopartículas de ferrita de cobalto produzidas por PLD	67
5.2	Análise morfológica e estrutural	68
5.3	Análise eletroquímica	74
5.4	Resultados magnéticos	77
5.5	Conclusões	82
	Bibliografia	82
	Artigos publicados	92

Capítulo 1

Introdução

O ramo da Ciência responsável pelo estudo das estruturas atômicas e moleculares que possuem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica é denominado nanociência, tendo o foco em estruturas com tamanhos entre 0,1 e 100 nm, chamadas nanoestruturas. As nanoestruturas apresentam propriedades singulares e diferentes das observadas em sua forma em volume (também denominada amostra massiva ou bulk, em inglês). Nesses materiais os efeitos quânticos se tornam muito mais intensos, principalmente por causa da elevada razão superfície/volume, o que leva à mudanças apreciáveis nas propriedades magnéticas [1]. A quebra da simetria local da rede na superfície dos nanomateriais resulta na flutuação do número de átomos vizinhos e na distância interatômica, conseqüentemente gerando frustração magnética e desordem de spin [2,3]. Esses efeitos de superfície desempenham um papel importante nas propriedades magnéticas dos nanomateriais.

Existem algumas categorias de nanopartículas, como as nanopartículas poliméricas, as inorgânicas, as baseadas em carbono e as magnéticas, cada uma com suas características e aplicações. As nanopartículas poliméricas possuem forte apelo biomédico e são nanopartículas feitas à base de polímeros, no interior dos quais é inserida a medicação a ser administrada ao paciente [4]. As nanopartículas inorgânicas em geral são formadas por uma parte hidrofílica e não possuem toxicidade [5]. Também possuem apelo biomédico. As nanopartículas de carbono também possuem aplicação principalmente para a entrega de medicamentos em partes do organismo [6]. Por último, as nanopartículas magnéticas possuem dimensões da ordem de nanômetros e são sensíveis à aplicação de campo magnético. Devido à grande relevância científica das nanopartículas magnéticas, estas têm sido o foco de várias pesquisas, uma vez que possuem propriedades atrativas, por exemplo, as propriedades químicas, magnéticas, ópticas e elétricas, as quais as tornam úteis, por exemplo, na área da microeletrônica (memória magnética) e da medicina (transporte magnético de complexos bioquímicos, imagem de ressonância magnética e hipertermia magnética, após funcionalização com materiais orgânicos biocompatíveis) [7–10].

Parâmetros como o tamanho, a morfologia e a estrutura cristalina das nanopartículas magnéticas também são extremamente relevantes e ajudam a definir o tipo de aplicação que cada uma terá. Podemos tomar como exemplo o estudo de nanopartículas de magnetita visando sua aplicação biomédica e como ela é afetada pelo tamanho e forma das nanopartículas [11]. Nanopartículas grandes não sofrerão rotação

coerente, ou seja, a resposta do conjunto de nanopartículas à aplicação de campo magnético deixará de ser um processo em conjunto, o que tornará nanopartículas grandes menos atraentes para fins biomédicos. Por outro lado, nanopartículas com formato diferente (devido ao método de síntese) tendem a originar agregados que introduzirão certa anisotropia no sistema, levando à dependência da direção do campo magnético aplicado. A elevada dependência do comportamento magnético das nanopartículas com os parâmetros acima mencionados tem levado a estudos com o intuito de controlar a forma e a distribuição de tamanho delas [12, 13].

No campo tecnológico, podemos citar como materiais nanoparticulados de grande destaque os multiferróicos, que apresentam tanto ordenamento ferroelétrico quanto ferromagnético dentro de uma única fase. Eles têm despertado interesse principalmente para aplicações na spintrônica [14, 15]. Entre os materiais multiferróicos de maior destaque podemos citar a ferrita de bismuto (BiFeO_3), a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e nanoestruturas formadas pela mistura de BiFeO_3 (BFO) e CoFe_2O_4 (CFO) que têm sido exploradas para formar novos sistemas magnéticos visando aplicação científica [16–18]. O apelo do BFO é devido à sua alta temperatura de Curie ferroelétrica, que é em torno de 1103 K, e de sua alta temperatura de Néel, que é por volta de 643 K [19–21], isso o torna adequado para aplicações envolvendo dispositivos de gravação magnética [22]. Já as nanopartículas de CFO apresentam grande potencial como supercapacitores [23] e dispositivos de memória ferroelétrica [24–27].

Da mesma forma que as amostras em volume demandam um processo de síntese, o mesmo ocorre com as nanopartículas. Existem diversos métodos para a produção de sistemas nanoparticulados, por exemplo, o método sol-gel e a reação de combustão, porém, esses métodos acabam sendo mais complexos, normalmente produzindo resíduos químicos e também demandando elevadas temperaturas de calcinação [28–30]. Em contrapartida, a técnica de deposição por laser pulsado (PLD) é um método mais simples e versátil de produção de nanopartículas e filmes [31]. Um diferencial dessa técnica que vale a pena destacar é que podemos controlar a distância entre as nanopartículas apenas com a pressão do gás na câmara interna do PLD, sem a necessidade do uso de surfactante para recobrimento de modo a minimizar as interações entre as partículas.

Neste trabalho produzimos novas nanoestruturas de BFO e CFO através da técnica de PLD. Na primeira estrutura investigamos como o tratamento térmico em diferentes temperaturas altera as propriedades estruturais e magnéticas. Já na segunda, como as diferentes pressões de deposição afetam suas propriedades estruturais, magnéticas e eletroquímicas.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostram que, para o sistema ferrita de bismuto, o tamanho e a cristalinidade das nanopartículas aumentam com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Além disso, o tratamento térmico também foi responsável pela mudança da estrutura cristalina para a amostra tratada em 500 °C.

Para o sistema ferrita de cobalto, fizemos um estudo da capacitância das nanoestruturas produzidas visando checar o potencial delas como supercapacitores. Esse processo foi estudado para diferentes tipos de morfologia e os resultados sugerem que para esses tipos de nanoestruturas não só a superfície específica da amostra é importante para se obter um valor elevado de capacitância como também o contato elétrico entre as nanopartículas exerce uma grande influência. Nossos resultados podem ajudar na

busca de novas nanoestruturas com propriedades supercapacitivas.

Finalmente, a caracterização magnética das nanoestruturas, tanto de ferrita de bismuto quanto de ferrita de cobalto, mostrou que elas apresentam propriedades magnéticas interessantes, exibindo comportamento que vai desde o vidro de spin até o superparamagnético.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Estado da arte: Ferrita de bismuto

2.1.1 Ferrita de bismuto: *bulk*

A ferrita de bismuto (BiFeO_3) pertence ao grupo das ferritas do tipo perovskita, que possuem fórmula geral ABX_3 , onde A e B são cátions com raios iônicos diferentes, sendo o raio de A maior que o de B, e X é um ânion, geralmente oxigênio (O_2^{2-}), são chamadas de perovskita [32]. Caso o ânion seja o O_2^{2-} , os íons A e B poderão assumir uma das combinações específicas na camada de valência: A^{1+} e B^{5+} , A^{2+} e B^{4+} e A^{3+} e B^{3+} . A forma ideal das perovskitas é o sistema cúbico simples, que possui grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Porém, alguns materiais quando submetidos a variações de pressão e temperatura, podem apresentar outras fases como a romboédrica, ortorrômbica, hexagonal e tetragonal [33]. Na Figura 2.1 [34] é mostrada a representação esquemática da perovskita com fórmula ABX_3 , ferrita de bismuto, com algumas variações. No sítio A, representado pelas esferas vermelhas, estão localizados os cátions Bi^{3+} , no sítio B, representado pela esfera verde, está localizado o cátion Fe^{3+} e os ânions O_2^{2-} estão representados pelas esferas azuis.

A fase BiFeO_3 *bulk* é difícil de ser preparada devido a perda do Bi^{3+} pelo processo de síntese. Fases secundárias como, por exemplo, a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ também são comumente encontradas na literatura [35, 36]. Nuraini e Suasmoro [35] mostraram um estudo através da síntese de estado sólido em diferentes temperaturas (800 até 880° C) e observaram que a fase BiFeO_3 diminuiu enquanto a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ aumentava, de maneira que conforme o aumento da temperatura de síntese, maior a quantidade de bismuto que evaporava. Além do método de estado sólido, o método químico molhado, sinterização, sinterização por fase líquida, sinterização por descarga de plasma e técnicas de preparo de monocristais também foram explorados para a obtenção da ferrita de bismuto [37–40].

No tocante ao magnetismo do BFO, ele apresenta-se como um antiferromagneto do tipo G. Neste tipo de ordenamento antiferromagnético os átomos de ferro contidos no plano [111] acoplam ferromagneticamente entre si e antiferromagneticamente entre si para planos vizinhos ao plano [111] [22]. A estrutura magnética do BFO é mostrada na Figura 2.2 [41]. Seus íons magnéticos que estão presentes são os cátions Fe^{3+} , porém, a interação magnética entre eles é do tipo indireta, ou seja, ela não ocorre

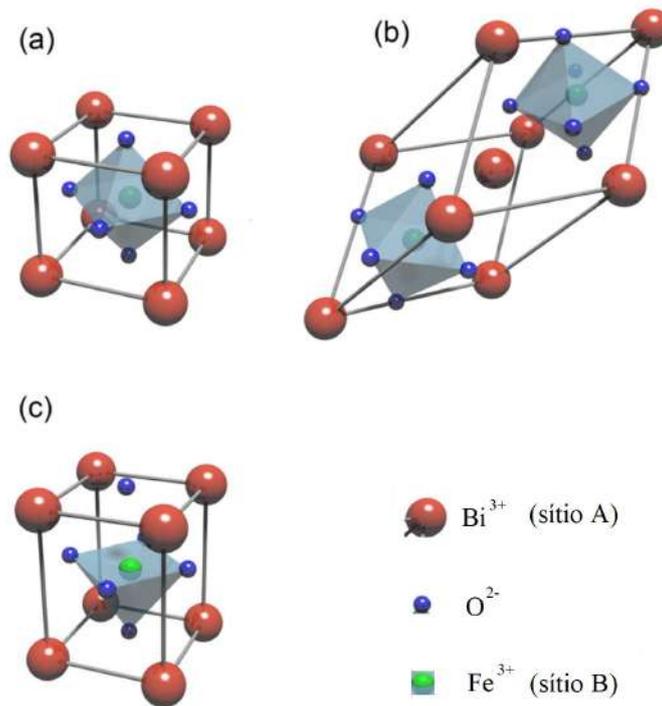


Figura 2.1: Representação esquemática da célula unitária da perovskita BiFeO₃. a) estrutura cúbica simples Pm3m, b) estrutura romboédrica R3c e c) estrutura tetragonal altamente distorcida. Figura adaptada.

diretamente entre um cátion Fe³⁺ e outro cátion Fe³⁺, ela é mediada pelo ânion O₂²⁻, originando um mecanismo denominado supertroca [42].

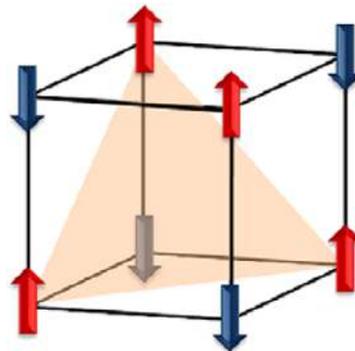


Figura 2.2: Representação da estrutura magnética do BiFeO₃ mostrando o ordenamento antiferromagnético do tipo G.

As propriedades elétricas e magnéticas da ferrita de bismuto *bulk* dependem fortemente da técnica de preparo e podem ser melhoradas com substituições nos sítios do Bi, do Fe ou em ambos [21]. Como mostrado na Tabela 1 de [21], a substituição do Bi por alguns elementos terras raras e pertencentes ao Grupo IIA da tabela periódica implica numa modificação nos valores do coeficiente piezoeétrico (d_{33}) e da remanência (M_r), por exemplo.

2.1.2 Ferrita de bismuto: nanoestruturas

As propriedades magnéticas das nanoestruturas de ferrita de bismuto diferem da sua forma *bulk*. Com a diminuição do tamanho das partículas, houve um aumento na magnetização devido aos seus *spins* descompensados nas superfícies, entretanto houveram diminuições nas temperaturas de Néel e Curie ferroelétrica [13,13,21,43]. Park e colaboradores [13] estudaram propriedades magnéticas com a dependência do tamanho de nanopartículas monocristalinas de BiFeO_3 produzidas pelo método sol-gel. As nanoestruturas foram tratadas termicamente em 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C. A Figura 2.3 [13] mostra a dependência do ciclo de histerese a 300 K com o tamanho das partículas. Como mostrado no canto superior esquerdo da Figura 2.3, a magnetização correspondente ao campo aplicado de 50 kOe possui um valor mais alto para as partículas menores e menor para as maiores. Além disso, eles observaram que o campo coercivo é menor (58 Oe) para as nanopartículas com tamanhos de 14 nm e maior para as partículas de 95 nm (1550 Oe). Em contrapartida, o campo de *exchange bias* possui um valor de 2,5 Oe para as nanopartículas de 14 nm e de 50 para as de 95 nm.

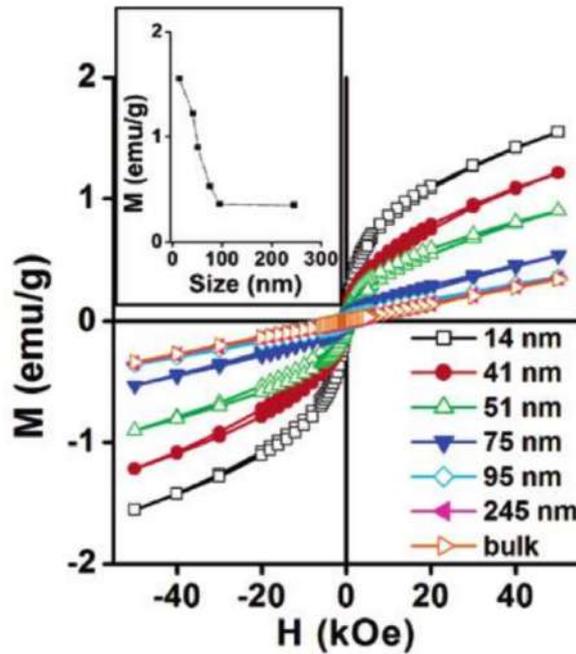


Figura 2.3: Dependência do ciclo de histerese a 300 K com o tamanho das partículas de BiFeO_3 . No canto superior esquerdo é mostrado a magnetização em função do diâmetro para um campo aplicado de 50 kOe.

Além da técnica sol-gel [44], diversas outras técnicas tem sido utilizadas para a produção de nanoestruturas de ferrita de bismuto, tais como PLD [45], deposição química de vapor (CVD) [46], síntese de reação de combustão [47], método de Pechini [48], sonoquímica [49], entre outras. Na Figura 2.4, retirada de Wang e colaboradores [21], são mostradas diversas nanoestruturas de BiFeO_3 produzidas por diferentes técnicas.

Acerca do BFO nanoparticulado, alguns fenômenos como *exchange bias* e transição vidro de spin foram observados em nanopartículas em baixas temperaturas [50,51]. No que se refere ao fenômeno de

exchange bias, ele é um fenômeno interfacial, observado quando há uma camada antiferromagnética e outra ferromagnética [52]. Por outro lado, o fenômeno chamado de vidro de spin ocorre quando um conjunto de momentos magnéticos interagentes é randomicamente distribuído no espaço com suas interações magnéticas também sendo randômicas, ou seja, não há uma interação de longo alcance puramente ferromagnética ou puramente antiferromagnética [53, 54]. Os fenômenos acima descritos conferem ao BFO apelo tecnológico em aplicações como memória de acesso randômico magnética (MRAM) e sensores de magnetorresistência gigante [55, 56].

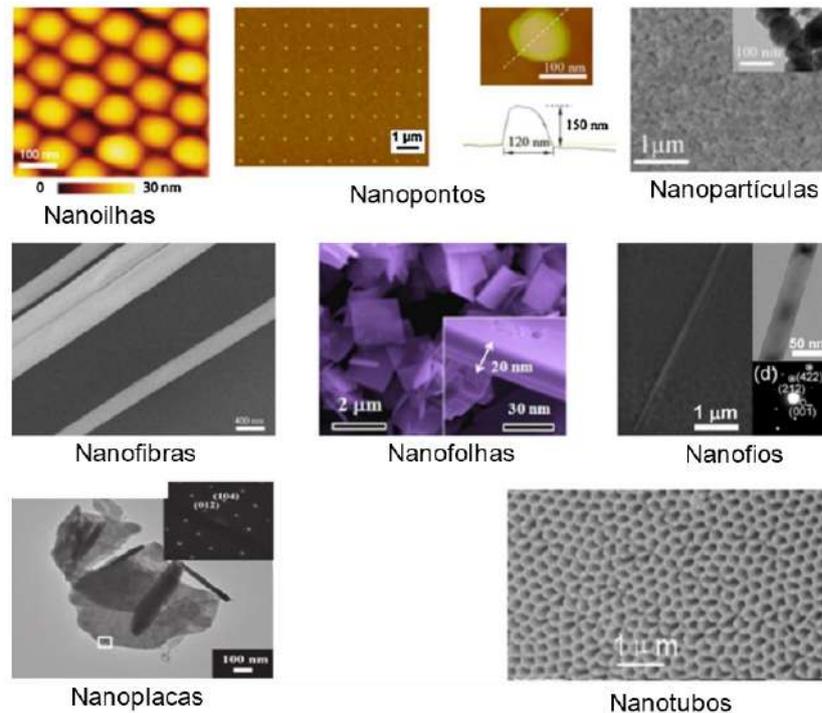


Figura 2.4: Diferentes tipos de nanoestruturas de BiFeO_3 produzidas por diferentes técnicas.

2.1.3 Ferrita de bismuto: nanopartículas produzidas por PLD

Filmes de ferrita de bismuto produzidos por PLD foram extensivamente estudados, porém pouco se pesquisou sobre sua forma nanoparticulada. Yao e colaboradores [57] produziram nanopartículas de ferrita de bismuto por PLD e estudaram suas microestruturas e suas propriedades magnéticas. Na câmara de deposição, eles utilizaram diferentes pressões de O_2 : 1, 3, 5, 8, 10 e 15 Torr. Os substratos utilizados (Si revestido com Pt) foram aquecidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante a deposição. Os autores observaram que o campo coercivo é dependente da pressão de deposição, como mostrado na Figura 2.5 [57]. Além disso, observaram também que, a partir das medidas de difração de raios X, a amostra depositada sob 1 Torr apresentou a fase BiFeO_3 cristalina e traços da fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. As amostras de 3 e 5 Torr apresentaram picos de BiFeO_3 amplos e com baixa intensidade, indicando baixa cristalinidade. Já para as amostras depositadas com pressões superiores, não foram possíveis a observação dos picos característicos das fases BiFeO_3 e nem da $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Os autores justificaram por conta da menor quantidade de material que chega ao substrato devido ao maior número de colisões das nanopartículas de ferrita de bismuto com o

gás na câmara, além da menor cristalização na superfície do substrato.

Em nosso trabalho, as nanopartículas de ferrita de bismuto foram removidas do substrato e só depois passaram por tratamento térmico em temperaturas que variam de 300 a 500 °C para uma análise estrutural (exceto para a microscopia eletrônica de varredura) e magnética aprofundada sem a influência do substrato. Isso só foi possível devido a baixa aderência com o substrato, uma vez que não o aquecemos durante a deposição e utilizamos uma alta pressão de 2,0 Torr de Ar na câmara, resultando em nanopartículas com pouco contato entre si e na formação uma estrutura porosa.

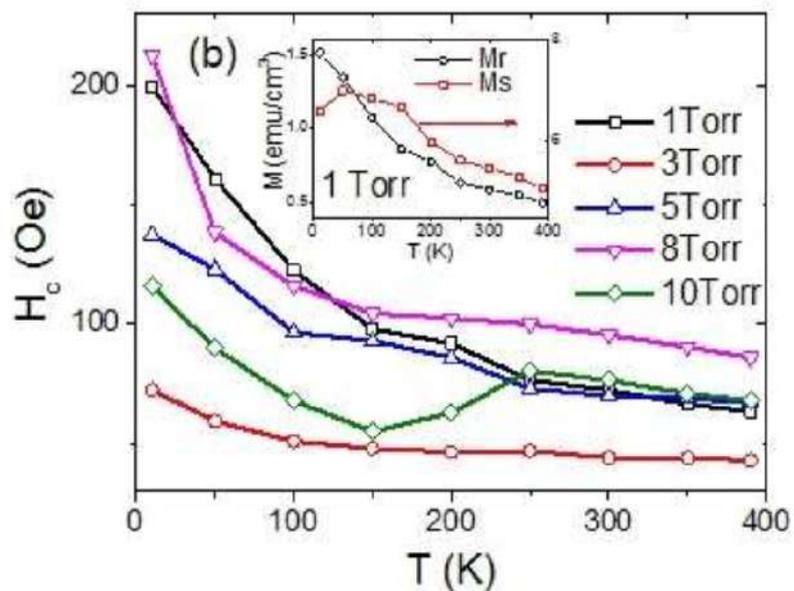


Figura 2.5: Dependência do campo coercivo com a temperatura para as nanopartículas de BiFeO_3 sob diferentes pressões de deposição. Na parte superior é mostrada a dependência da magnetização de saturação e remanência com a temperatura para a amostra depositada sob 1 Torr.

2.2 Estado da arte: Ferrita de cobalto

2.2.1 Ferrita de cobalto: *bulk*

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pertence ao grupo das ferritas do tipo espinélio, possuindo fórmula $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, onde Me é um cátion divalente que pode ser Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Cd^{2+} , tais como ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , por exemplo. As ferritas também podem possuir mais de um cátion divalente, como os compostos $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [58] e $\text{Cu}_{0,5-x}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [59], por exemplo. Os espinélios apresentam duas sub-redes magnéticas: uma tetraédrica e outra octaédrica. Existem oito sítios tetraédricos (sítios A) e 16 sítios octaédricos (sítios B) ocupados em cada célula unitária cúbica de face centrada. Para um espinélio normal (a seguir veremos os outros dois casos), no sítio A os ânions (O_2^{2-}) ficam localizados nos vértices do tetraedro e o cátion (Me^{2+}) localizado no centro deste. Já no sítio B, o centro do octaedro é ocupado pelo cátion metálico (Fe^{3+}) e os vértices pelos ânions (Figura 2.6).

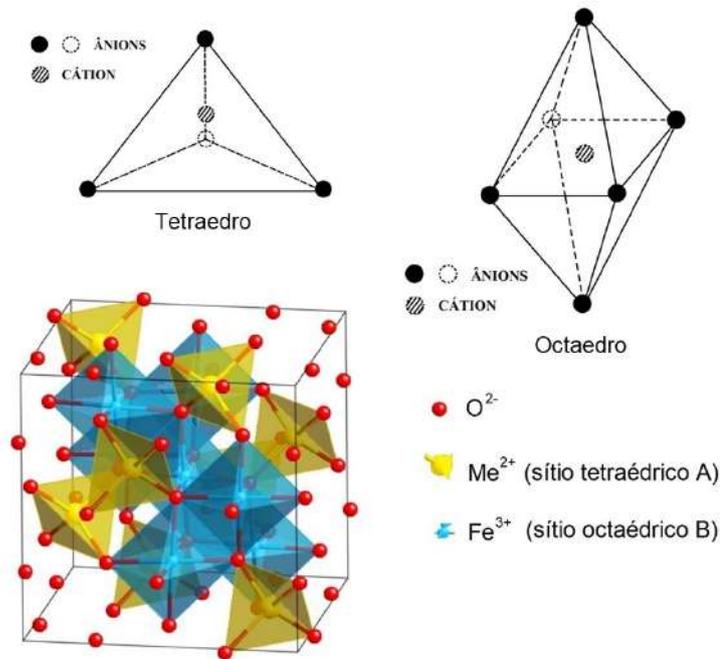


Figura 2.6: Representação esquemática da célula unitária do espinélio $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$. Figura adaptada de: <http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html>.

Existem 3 diferentes classificações para os espinélios: normais, inversos e mistos. Tal classificação é feita com base na distribuição dos cátions bivalentes e trivalentes. Os espinélios com estrutura normal apresentam exatamente a estrutura $\text{Me}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, com Me^{2+} pertencendo ao sítio tetraédrico A e Fe^{3+} pertencendo ao sítio octaédrico B, como é o caso da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) e da ferrita de cádmio (CdFe_2O_4), ambas paramagnéticas. Quando os íons Fe^{3+} estão igualmente distribuídos nos sítios A e B, trata-se de uma estrutura espinélio inversa, cuja fórmula é $\text{Fe}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, como exemplo temos a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e ferrita de níquel (NiFe_2O_4), ambas ferrimagnéticas [60]. Por último, temos a estrutura mista, quando os cátions Me^{2+} e Fe^{3+} ocupam o sítio A e B, com fórmula estrutural $\text{Me}_{1-\delta}^{2+}$

$\text{Fe}_\delta^{3+}[\text{Me}_\delta^{2+}\text{Fe}_{2-\delta}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, onde δ representa o grau de inversão, como exemplo temos a ferrita de manganês (MnFe_2O_4), também ferrimagnética [61].

Nesse trabalho focaremos nossa atenção no estudo do espinélio inverso CoFe_2O_4 . Esse material tem sido bastante estudado, pois ele apresenta grande anisotropia magnetocristalina ($K = 2,7 \cdot 10^6$ erg/cm³), altos valores de coercividade e remanência, moderada magnetização de saturação e alta estabilidade eletroquímica [9, 62–66]. No que diz respeito ao seu comportamento magnético, as sub-redes magnéticas (a tetraédrica e a octaédrica, a saber) interagem entre si por meio do mecanismo de super troca, o qual é mediado pelo ânion oxigênio (O_2^{2-}) [67].

2.2.2 Ferrita de cobalto: nanopartículas

George e colaboradores [68] estudaram as propriedades de NPs de ferrita de cobalto, com diâmetro médio de 18 nm, produzidas através do método sol-gel. Através da curva de histerese magnética, eles obtiveram a magnetização de saturação de 30 emu/g, sendo inferior ao valor de 80 emu/g do CFO *bulk*. Essa diminuição é resultado da natureza superparamagnética das nanopartículas, podendo ser atribuída a defeitos na superfície ou em sua morfologia. Os autores relataram que o comportamento superparamagnético deve ser atribuído ao tamanho muito fino do cristalito e à sua forma regular, de maneira que facilite para as nanopartículas serem ativadas termicamente para superar a anisotropia magnética.

Utilizando o método de síntese de co-precipitação química, Alberton e colaboradores [69] produziram nanopartículas de CFO. Eles produziram duas amostras com a mesma rota, exceto pela temperatura de síntese: 40 e 80 °C. Através das análises de MET, os diâmetros médios obtidos para as NPs sintetizadas em 40 e 80 °C foram, respectivamente, 5,89 e 10,37 nm. Esse aumento de diâmetro foi devido ao acréscimo da energia térmica que colabora no processo de nucleação dos caroços magnéticos.

Diversas técnicas são utilizadas para a produção de NPs de ferrita de cobalto, de maneira que estas estão relacionadas diretamente com a pureza, morfologia e estabilidade. Gyergyek e colaboradores [70] estudaram como o método de síntese influencia nas propriedades magnéticas e estruturais de NPs de ferrita de cobalto. Os autores compararam os métodos de co-precipitação de solução aquosa, co-precipitação em microemulsão reversa e decomposição térmica. Foi produzida uma amostra para cada método de síntese e uma extra através do método de co-precipitação de solução aquosa, denominadas respectivamente como CD, ME, TD e BS. Na Figura 2.7 [70] são mostradas as imagens de MET das nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas com os diferentes métodos. Já na Figura 2.8 a) são mostrados os ciclos de histerese medidos em temperatura ambiente e em 10 K, Figura 2.8 b) [70].

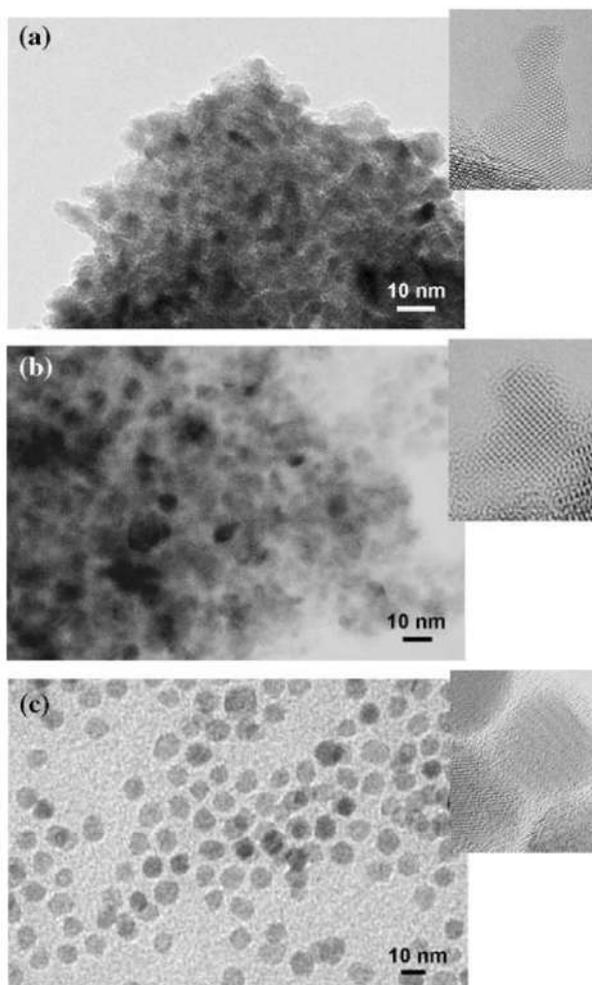


Figura 2.7: Imagens de MET de nanopartículas de ferrita de cobalto das amostras CP a), ME b) e TD c).

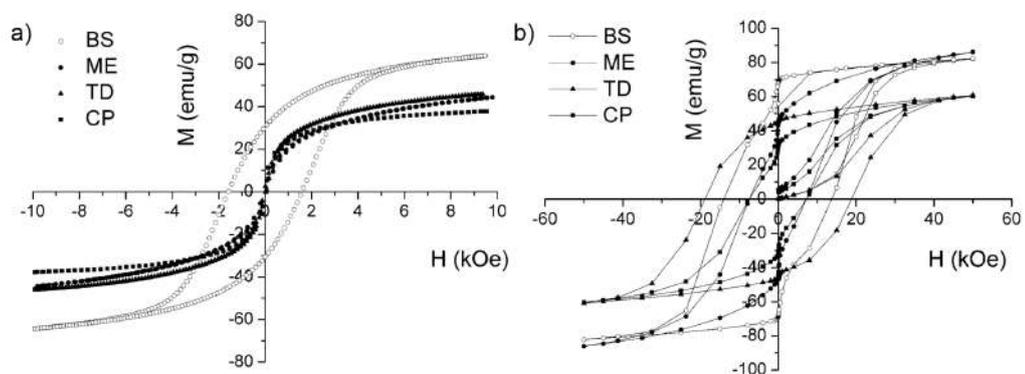


Figura 2.8: Os ciclos de histerese medidos em temperatura ambiente a) e em 10 K b) para as amostras CP, ME, TD e BS.

2.2.3 Ferrita de cobalto: nanopartículas produzidas por PLD

Assim como no caso da ferrita de bismuto, a técnica de PLD foi muito utilizada para a produção de filmes de ferrita de cobalto [71, 72], mas pouco se tem registro sobre nanopartículas produzidas por essa técnica. Fabris e colaboradores [65] produziram nanopartículas de ferrita de cobalto através da técnica de PLD e estudaram os efeitos do tratamento térmico nas propriedades estruturais e magnéticas. As NPs foram depositadas sobre um substrato de Si não aquecido e na presença de uma atmosfera de 1,0 Torr de O_2 . Eles estudaram 4 amostras, uma sem tratamento térmico e outras tratadas em 300, 450 e 600 °C. A Figura 2.9 [65] mostra o difratograma de raios X para todas as amostras, onde os picos destacados aos planos relacionados ao espinélio CFO, exceto o pico por volta dos 33 °C que corresponde ao substrato de Si. Conforme a temperatura de tratamento térmico aumenta, mais bem definidos se tornam os picos. Essa relação é devida a cristalização e ao aumento do tamanho das NPs, como podemos ver nas imagens de MET, Figura 2.10 [65]. Através dos padrões de SAED inseridos da Figura 2.10, percebemos que o tratamento térmico apenas aumenta a cristalização, mantendo a mesma fase para todas as amostras. Analisando as curvas de histerese (ver Figura 2.11 [65]) percebemos que o tratamento térmico gerou alterações, tanto nas formas das curvas quanto nos valores de campo coercivo, temperatura de bloqueio e constante de anisotropia.

Em nosso trabalho, nós exploramos diferentes morfologias de ferrita de cobalto produzidas por PLD, desde de filme fino até nanopartículas com baixa densidade de NPs sem a realização de tratamento térmico. Estamos interessados em mostrar como essas diferentes morfologias irão influenciar nas propriedades magnéticas e nas propriedades eletroquímicas.

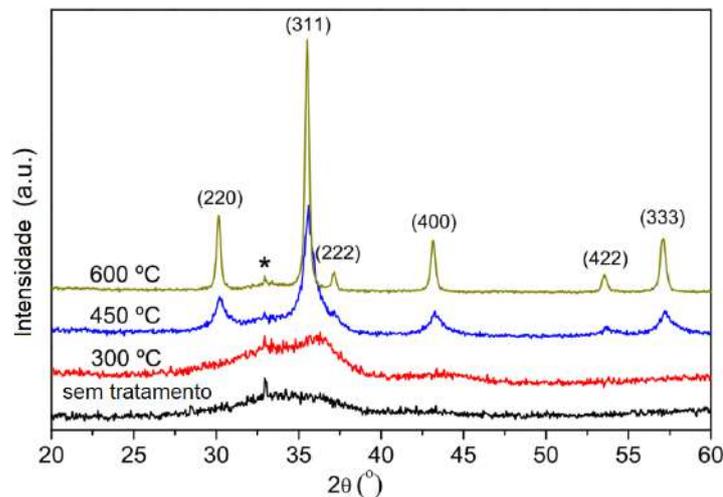


Figura 2.9: Padrões da difração de raios X das nanopartículas de CFO. O pico do substrato de Si é marcado por (*). Figura adaptada.

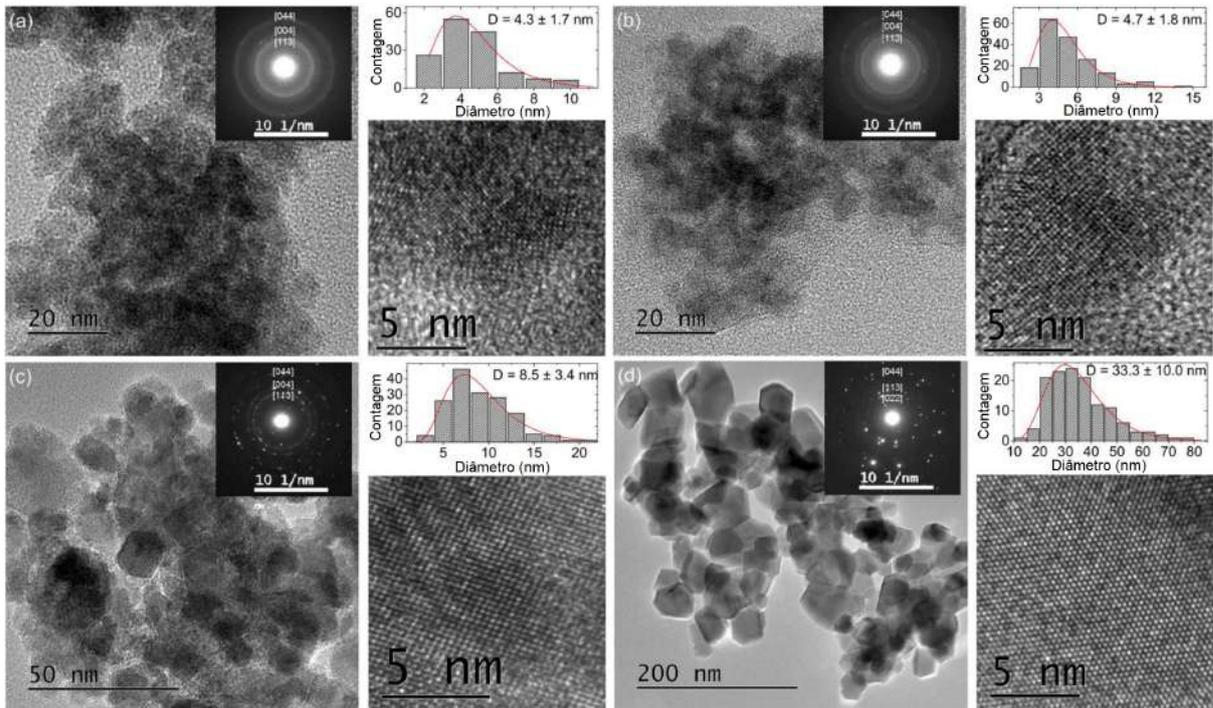
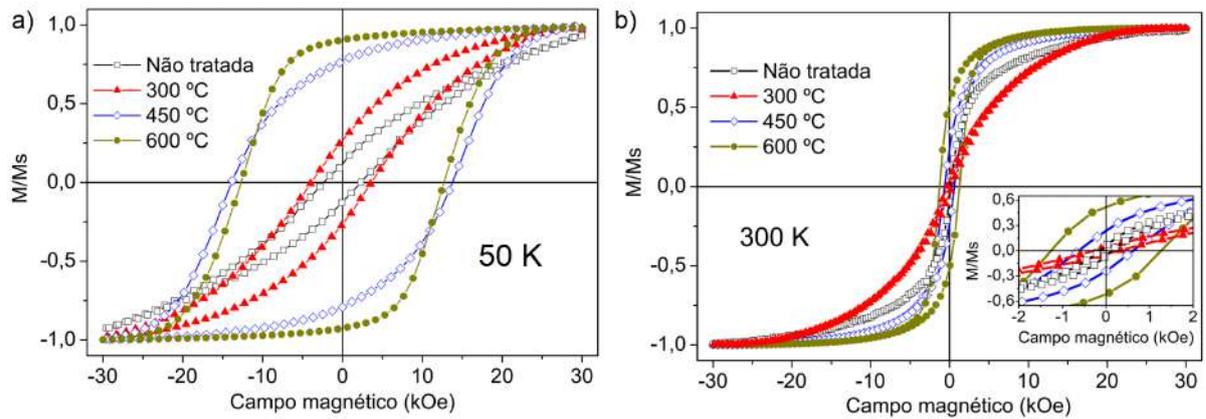


Figura 2.10: Imagens de MET, com SAED e distribuição de tamanho para as nanopartículas de CFO sem tratamento térmico a), tratada em 300 b), 450 c) e 600 °C d). Figura adaptada.



Amostras	H_C [50K] (kOe)	H_C [300K] (kOe)	T_B (K)	K (erg/cm ³)
Não tratada	2,0	0,1	69 ± 9	5,7 × 10 ⁶
300 °C	3,4	0,3	119 ± 15	7,6 × 10 ⁶
450 °C	13,8	0,6	235 ± 33	2,5 × 10 ⁶
600 °C	12,7	1,3	289 ± 41	5,1 × 10 ⁴

Figura 2.11: Magnetização normalizada em função do campo magnético para as temperaturas de 50 K a) e 300 K b) para todas as amostras. Figura adaptada.

2.3 Propriedades magnéticas

A seguir, serão apresentados brevemente alguns fenômenos magnéticos.

2.3.1 Diamagnetismo

É uma propriedade que está presente em todos os materiais, porém possui uma intensidade muito fraca em comparação com outros efeitos magnéticos, como o paramagnetismo ou ferromagnetismo e, portanto, normalmente pode ser desprezado. Esse tipo de resposta magnética não é permanente e existe apenas enquanto o material está na presença de um campo magnético externo, de maneira que os dipolos magnéticos se orientem de forma a gerar um campo magnético induzido contrário ao campo magnético aplicado [60]. O diamagnetismo é caracterizado por possuir uma susceptibilidade (χ) pequena, negativa e independente da temperatura:

$$\chi = \frac{-n\mu e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e}, \quad (2.1)$$

onde n é o número de elétrons por volume, e é a carga do elétron, m_e é a massa do elétrons e $\langle r^2 \rangle$ é o valor quadrático médio do raio da órbita do elétron [73]. Alguns exemplos de materiais diamagnéticos: Bi, Au, Cu, Si e H_2O .

2.3.2 Ferromagnetismo

Materiais que apresentam uma magnetização espontânea são denominados materiais ferromagnéticos. Seus momentos magnéticos interagem entre si, causando o alinhamento mesmo sem a presença de um campo magnético externo. Porém acima de uma dada temperatura T_c (temperatura de Curie), este ordenamento é cessado, passando a apresentar um comportamento paramagnético. Ou seja, em baixas temperaturas os momentos magnéticos tendem a se alinhar e a temperatura de Curie é o ponto em que há a transição de fase entre um ferromagneto e um paramagneto. A susceptibilidade para materiais ferromagnéticos (Fe, Ni, Co entre outras terras raras) é positiva e possui valor elevado ($\gg 1$) [74]:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_c}, \quad (2.2)$$

onde H é o campo magnético aplicado, M é a magnetização e C é a constante de Curie, que é uma característica intrínseca do material. A equação 2.2 é conhecida como lei de Curie-Weiss e descreve a susceptibilidade para temperaturas acima da temperatura de Curie.

2.3.3 Domínios magnéticos

Um material ferromagnético ou ferrimagnético pode ser subdividido em domínios magnéticos (Figura 2.12 (a-e) [75]). Cada domínio possui os spins alinhados na mesma direção, podendo ou não ser igual a dos seus vizinhos. Entre os domínios, existe uma região de transição denominada parede de

domínio ou parede de *Bloch*, como visto na Figura 2.12 f) [76] . A largura desta para o Fe, Co e Ni são, respectivamente, 15, 5 e 50 nm [77]. Essa divisão é favorável energeticamente, pois a energia de troca (curto alcance) entre dois spins é maior do que a energia dipolar (longo alcance) magnética. Sendo assim, a formação de multidomínios magnéticos serve para minimizar a energia total (magnetostática e troca) em materiais ferromagnéticos massivos (*bulk*). Contudo, abaixo de um certo valor de raio r_c , denominado raio crítico, a energia dipolar se torna tão pequena que é incapaz de fragmentar o material em domínios magnéticos. Admitindo que as partículas sejam esféricas e possuam anisotropia uniaxial [78], r_c é dado por:

$$r_c \approx \frac{9\sqrt{JK}}{\mu_0 M_S^2}, \quad (2.3)$$

onde M_S é a magnetização de saturação, K é a constante de anisotropia magnética, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e J é a integral de troca. Os valores de r_c variam de alguns nanômetros até centenas. Para o Fe, Co e Ni, os valores de r_c são, respectivamente, 7, 35 e 27,5 nm [79].

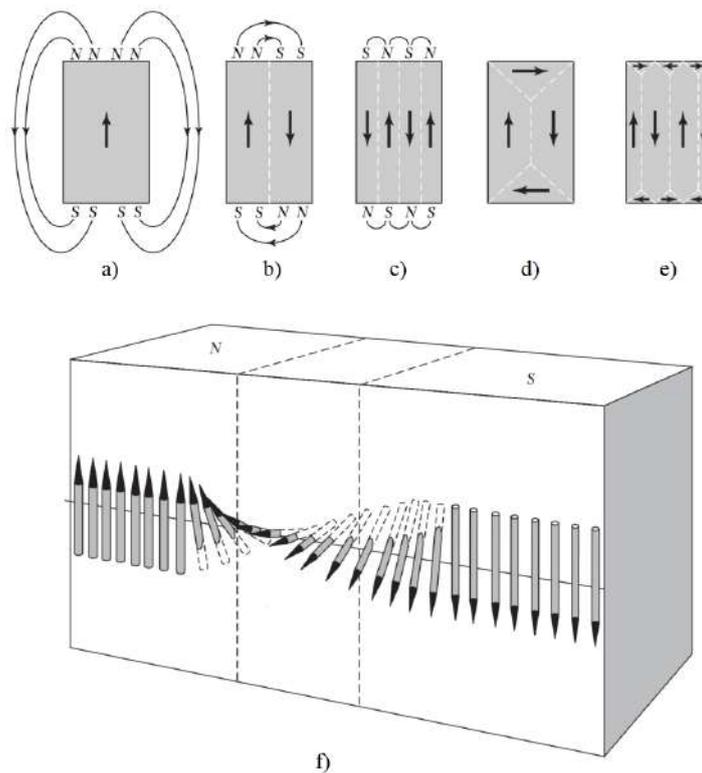


Figura 2.12: Estrutura de domínios em um material ferromagnético (a - e) e estrutura de uma parede de Bloch (f).

2.3.4 Paramagnetismo

Enquanto na descrição de um material ferromagnético somos remetidos a um material dividido em regiões (domínios magnéticos) onde dentro de cada uma delas os momentos magnéticos estão alinhados

entre si, podemos nos questionar se isso sempre será uma verdade para todo e qualquer tipo de material. Com base neste questionamento, partiremos de um material ferromagnético e construiremos um material que, por enquanto, é meramente hipotético.

Dado um material ferromagnético, podemos pensar em “desligar”, de alguma forma, a magnetização resultante da soma dos momentos magnéticos contidos em cada um. Isso nos obrigaria a admitir que ao desligarmos a magnetização resultante estamos desligando a interação entre os momentos magnéticos contidos em cada domínio magnético. Sendo assim, se cada domínio magnético é formado por certo número de momentos magnéticos sem interação entre si, também não há motivo para não admitirmos que eles podem estar orientados aleatoriamente em cada domínio magnético. Logo, somos guiados a um material formado em sua totalidade por momentos magnéticos não-interagentes e orientados aleatoriamente [80]. Tal material que concebemos conceitualmente recebe o nome de material paramagnético (Figura 2.13). Esse modelo é dependente de mais 2 considerações [80]: a aplicação (ou não) de campo

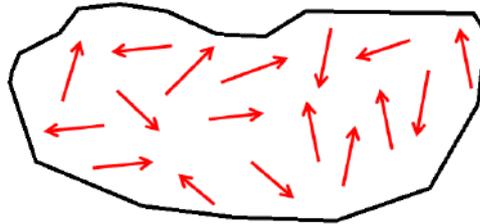


Figura 2.13: Representação de um material paramagnético com os momentos magnéticos orientados aleatoriamente na ausência de campo magnético aplicado.

magnético e o banho térmico, ou seja, a temperatura do meio. Vejamos cada caso:

- Campo magnético: como os momentos magnéticos de um material paramagnético estão alinhados aleatoriamente, parece justo nos questionarmos como a aplicação de campo magnético afetará o material como um todo. Pois bem, como não há nenhum tipo de interação entre os momentos magnéticos, a aplicação de campo magnético fará com que cada momento magnético tenda a se alinhar com o campo magnético que está sendo aplicado. Portanto, esperamos que o aumento da intensidade do campo magnético aplicado leve ao aumento do número de momentos magnéticos alinhados na direção do campo magnético aplicado.
- Banho térmico (temperatura): a concepção do modelo paramagnético é feita para um material que à temperatura ambiente possui as características descritas no texto acima. Por outro lado, podemos analisar a influência do aumento da temperatura no comportamento magnético do nosso paramagneto. Conforme definimos, a aplicação de campo magnético externo levará o material a exibir um aumento da magnetização, devido ao aumento do número de momentos magnéticos que irão se alinhar ao campo magnético externo aplicado. Por outro lado, para certo valor de campo magnético aplicado ($\vec{H} \neq \vec{0}$), o aumento da temperatura certamente dificultará o alinhamento desses momentos magnéticos devido o aumento da agitação térmica.

Diante do que foi exposto acima, podemos esperar que o módulo da magnetização aumente com o aumento do módulo do campo magnético aplicado e caia com o aumento da temperatura, ou seja,

podemos esperar que [81]:

$$M \propto \frac{H}{T} \quad (2.4)$$

A constante de proporcionalidade é chamada de constante de Curie (C). Com isso, a susceptibilidade para materiais paramagnéticos (Al, Mn, O, Pt, entre outros) é positiva, dependente da temperatura (> 1) [60]:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}, \quad (2.5)$$

A equação 2.5 é conhecida como lei de Curie e é válida no regime de baixa magnetização [75].

2.3.5 Antiferromagnetismo

Os materiais que apresentam o antiferromagnetismo possuem momentos de dipolos permanentes assim como no ferromagnetismo, porém o acoplamento entre os momentos resulta em um alinhamento antiparalelo, gerando uma magnetização resultante nula. Na presença de um campo magnético externo, apenas parte dos dipolos se alinham com o campo devido a interação antiferromagnética com seus vizinhos. Seria necessário um campo magnético muito intenso para que todos os dipolos se alinhassem com o campo. Os antiferromagnetos possuem susceptibilidade reduzida e positiva (> 1):

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_{CW}}, \quad (2.6)$$

onde θ_{CW} é a constante de Curie-Weiss, possuindo unidade de temperatura.

Analogamente ao ferromagnetismo, também existe uma temperatura na qual o ordenamento antiferromagnético deixa de existir e passa a se comportar como um paramagneto, denominada temperatura de Néel (T_N). Alguns exemplos de materiais antiferromagnéticos: Cr, NiO, FeO, CoO e $BiFeO_3$ [75, 76].

2.3.6 Ferrimagnetismo

Semelhante ao antiferromagnetismo, os materiais que apresentam o ferrimagnetismo também possuem momentos de dipolos permanentes orientados antiparalelamente, porém estes não se cancelam completamente, gerando uma magnetização residual. Alguns materiais que apresentam esse ordenamento são as ferritas cúbicas, como a $CoFe_2O_4$. Além disso, os ferrimagnetos possuem a mesma relação com a temperatura presente nos ferromagnetos e também apresentam altos valores para susceptibilidade ($\gg 1$), de maneira que abaixo da temperatura de Curie exista uma magnetização espontânea diferente de zero nos ferrimagnetos e acima dessa temperatura, a magnetização se torna nula, tornando-os paramagnetos. [75, 76].

A seguir, a Tabela 2.1 mostra a temperatura de Curie e Néel magnética para alguns materiais [75, 82, 83].

Tabela 2.1: Temperatura de Curie e Néel para alguns materiais.

Material	$T_C(K)$	$T_N(K)$
Fe	1043	
Ni	627	
Co	1388	
$CoFe_2O_4$	793	
$BiFeO_3$		643
Cr		308
NiO		525
CoO		291
FeO		198

2.4 Superparamagnetismo

Partículas monodomínio podem sofrer mudanças na orientação de seus momentos magnéticos devido à flutuações térmicas quando sua energia de anisotropia é pequena em relação à energia térmica $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann [84]. Quando um campo magnético externo é aplicado, esses sistemas se comportam como um material paramagnético normal, exceto pelo alto valor do momento magnético das partículas. Devido a isto, o comportamento magnético de sistemas compostos por essas partículas não interagentes foi chamado por Bean [85] de superparamagnetismo (SPM).

É bem conhecido que para descrever o paramagnetismo normal o formalismo de Langevin é utilizado, porém devido às semelhanças com o superparamagnetismo, este será utilizado para determinar a magnetização M de um conjunto de partículas não-interagentes, com temperatura T e na presença de um campo magnético H e desconsiderando a anisotropia. A energia potencial de uma partícula com momento magnético $\mu = \mu_{at} N$, onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N é o número de átomos contidos na partícula, é dado por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos\theta, \quad (2.7)$$

onde θ é o ângulo formado entre o momento magnético e o campo aplicado. Já para um sistema formado por N partículas, o grau de alinhamento dos momentos magnéticos com o campo magnético pode ser obtido através da média de $\cos\theta$ sobre a distribuição de Boltzmann, resultando em uma função que depende de H/T , denominada função de Langevin [60]:

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

Sendo assim, a magnetização de um sistema com N partículas por unidade de volume será dada por:

$$M(H, T) = M_S \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

onde $M_S = \mu N$ é a magnetização de saturação. O comportamento da função de Langevin ($\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$) é mostrada na Figura 2.14:

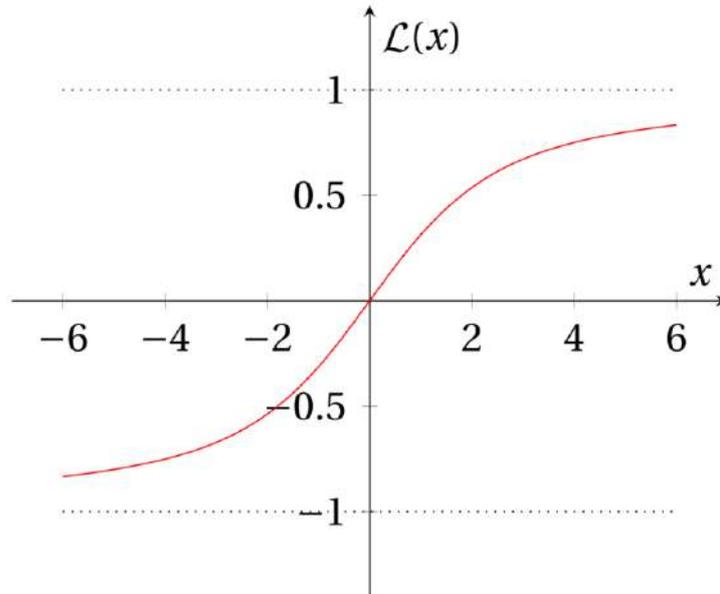


Figura 2.14: Variação da função de Langevin com o parâmetro x .

Ao tratarmos de um sistema real de nanopartículas, teremos uma distribuição de tamanhos e conseqüentemente uma distribuição de momentos magnéticos em uma amostra. Conseqüentemente, a magnetização será dada pela superposição de funções de Langevin correspondente a cada μ e seu respectivo peso segundo a distribuição $f(\mu)$. A magnetização total do sistema será dada pela contribuição de todas as nanopartículas, tal que o número total por unidade de volume, com momento magnético entre μ e $\mu + d\mu$ é $f(\mu) d\mu$. Multiplicando a equação 2.9 por $f(\mu) d\mu$ e integrando, obtemos a magnetização total desse sistema [86]:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu. \quad (2.10)$$

A máxima magnetização do sistema, que corresponde ao alinhamento de todos os momentos magnéticos com o campo aplicado, é dada pela magnetização de saturação:

$$M_S = \int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu = N \langle \mu \rangle, \quad (2.11)$$

onde $\langle \mu \rangle$ representa o valor médio de μ e N o número de nanopartículas por unidade de volume da amostra. Utilizando a relação $\mu = M_S V$, podemos reescrever a equação 2.10 em função da distribuição de volume das nanopartículas $f(V)$:

$$M(H, T) = M_S \frac{\int_0^\infty V \mathcal{L}\left(\frac{M_S V H}{k_B T}\right) f(V) dV}{\int_0^\infty V f(V) dV}. \quad (2.12)$$

A troca de μ por V é mais utilizada devido a obtenção da distribuição volume das nanopartículas através da microscopia eletrônica de varredura ou transmissão. Usualmente, esta é obtida na forma log-normal [87]:

$$f(V) = \frac{1}{\sigma_V V \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\left(\ln \frac{V}{V_m}\right)^2}{2\sigma_V^2}\right\}, \quad (2.13)$$

onde V_m é o volume médio das nanopartículas e σ_V é a largura a meia altura normalizada pelo valor médio de V_m .

2.4.1 Anisotropia magnética

É denominada anisotropia magnética a dependência das propriedades magnéticas de um material com a direção do campo magnético externo aplicado, este podendo gerar direções de fácil ou difícil magnetização. A magnetização total do sistema irá buscar o estado de menor energia e ficará alinhada ao eixo fácil de magnetização. A diferença de energia entre os eixos de fácil e difícil magnetização é proveniente de duas interações microscópicas: interação spin-órbita e o acoplamento dipolar de longo alcance dos momentos magnéticos. As curvas de magnetização podem mudar radicalmente dependendo da direção do campo magnético aplicado e o eixo fácil da amostra. A Figura 2.15 [60] mostra as curvas de magnetização para um monocristal de Fe com o campo magnético sendo aplicado nas diferentes direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$. Quando o campo é aplicado na direção de fácil magnetização $\langle 111 \rangle$, ocorre a saturação da magnetização para um baixo valor de campo magnético aplicado (≈ 50 Oe). Já quando a direção do campo aplicado é a $\langle 100 \rangle$, eixo difícil, essa saturação ocorre para um alto valor de campo magnético (≈ 250 Oe).

Existem anisotropias de diferentes naturezas, tais como a anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma (ou magnetostática) e a anisotropia de superfície [88].

A anisotropia magnetocristalina é produto do acoplamento spin-órbita, estando relacionada a simetria cristalina da amostra. A anisotropia uniaxial, no caso de um material com estrutura hexagonal, e a anisotropia cúbica, no caso de um com estrutura cúbica, são os casos mais simples de anisotropia magnetocristalina.

A anisotropia de forma resulta da forma da amostra. Considerando uma partícula esférica, monodomínio e uniformemente magnetizada, esta não apresentará anisotropia de forma, pois não apresentará direção preferencial, visto que todas as direções são isotrópicas. Já uma partícula não esférica, apresentará maior facilidade de se magnetizar ao longo do eixo maior. Esse efeito se dá devido ao surgimento de um campo de desmagnetização (ou campo dipolar) gerado pelos dipolos descompensados nas extremidades do material, sendo menor no eixo maior da amostra, e que possui direção oposta ao campo magnético externo.

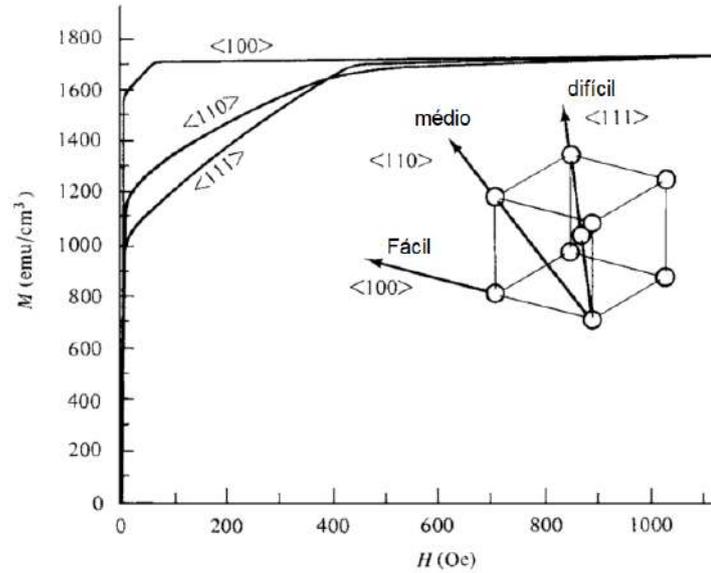


Figura 2.15: Curvas de magnetização para um monocristal de Fe com diferentes direções de campo magnético aplicado .

A Anisotropia de superfície depende do volume da amostra. Quanto menor for o volume, maior será a contribuição dos efeitos gerados pelos átomos da superfície, visto que estes não estão acoplados à partícula da mesma forma que os átomos mais internos, gerando uma quebra de simetria.

2.4.2 Estado superparamagnético

No estudo de nanoestruturas monodomínio, em muitos casos é possível considerar que as partículas possuem uma densidade de anisotropia efetiva uniaxial (ou constante de anisotropia) K , tal que os efeitos da anisotropia magnetocristalina, de forma e superfície já estão incluídas. Em primeira aproximação, podemos escrever a equação para a energia de anisotropia uniaxial efetiva:

$$E_K = KV \sin^2 \theta, \quad (2.14)$$

onde V é o volume da partícula e θ é o ângulo formado entre o momento magnético e o eixo fácil de magnetização. Analisando a equação 2.14, constatamos apenas duas posições de equilíbrio para a partícula, $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, sendo KV a barreira de energia entre essas duas posições, como mostrado na Figura 2.16. Para que a partícula passe de um estado de equilíbrio para o outro, a energia térmica deverá ser maior do que $\Delta E = KV$. Porém se $k_B T \ll KV$, a partícula irá permanecer em um dos estados de equilíbrio.

Para a situação em que $k_B T > KV$, a direção de magnetização da partícula irá flutuar entre os dois mínimos de energia com uma frequência f ou com tempo de relaxação $\tau = (2\pi f)^{-1}$. A equação para o tempo de relaxação τ foi obtida pelo modelo de Néel-Brown utilizando-a como sendo do tipo Arrhenius [88]:

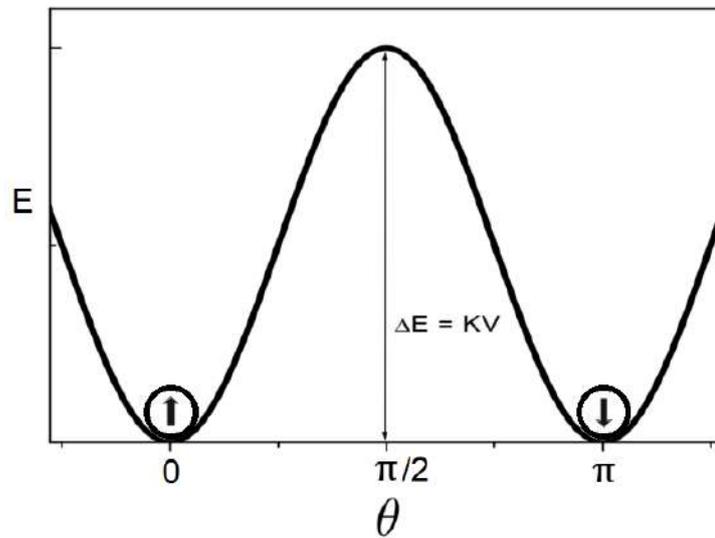


Figura 2.16: Dependência da energia com o ângulo θ formado entre o momento magnético da partícula com o eixo fácil de magnetização.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}, \quad (2.15)$$

onde τ_0 vale $10^{-9} \sim 10^{-12}$ s, que é da ordem do inverso da frequência de Larmor [89].

Para um sistema de partículas, as propriedades destas irão depender do tempo de medição (τ_{obs}) do equipamento em questão. Medidas usando o VSM ou SQUID (serão discutidos na seção 3.5) levam da ordem de 10^2 s. Se $\tau_{obs} > \tau$, isso implica que a relaxação τ é mais rápida do que a reversão dos momentos magnéticos, permitindo que o sistema atinja o equilíbrio térmico durante a medida. Essa condição é denominada de estado superparamagnético (SPM). Caso $\tau_{obs} < \tau$, a relaxação ocorrerá mais devagar, ou seja, a partícula não irá flutuar entre os mínimos de energia durante a medição. Com isso, ela será considerada estável e estará bloqueada em um mínimo de energia (estado bloqueado). Os estados SPM e bloqueado podem ser divididos por uma temperatura denominada temperatura de bloqueio (T_B), e é definida quando $\tau = \tau_{obs}$. Para determinamos T_B para uma partícula de volume V_0 , utilizaremos a equação 2.15:

$$\ln \left(\frac{\tau_{obs}}{\tau_0} \right) = \frac{KV_0}{k_B T_B}, \quad (2.16)$$

$$T_B \approx \frac{KV_0}{25k_B}. \quad (2.17)$$

Admitindo uma temperatura T_0 , podemos obter uma expressão para um volume crítico V_c , na qual partículas que possuam um volume menor que este, estarão no regime SPM e acima, bloqueadas:

$$\ln \left(\frac{\tau_{obs}}{\tau_0} \right) = \frac{KV_c}{k_B T_0}, \quad (2.18)$$

$$V_c \approx \frac{25k_B T_0}{K}. \quad (2.19)$$

Para sistemas reais onde existe uma distribuição de volume $f(V)$ entre as partículas, a mudança do estado superparamagnético para o bloqueado, e vice-versa, não acontecerá apenas em uma dada temperatura, mas sim em uma distribuição de temperaturas de bloqueio $f(T_B)$.

2.5 Modelo de Stoner e Wohlfarth

O modelo que descreve o comportamento da magnetização de um conjunto de partículas não interagentes, possuindo monodomínios magnético, com a forma de elipsóides alongados (anisotropia uniaxial) e todas sempre bloqueadas ($T = 0$), foi proposto por Stoner e Wohlfarth [90]. Essas partículas são submetidas a um campo magnético externo, fazendo um ângulo β com seu eixo de fácil magnetização e $\beta - \theta$ com seu momento μ (Figura 2.17 [91] a). A energia de cada partícula será dada por:

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\beta - \theta). \quad (2.20)$$

Desse modo, a equação 2.7 é válida somente quando a energia de anisotropia for muito menor que a energia térmica ($KV \ll k_B T$), de maneira que as flutuações térmicas possam alterar a orientação dos momentos magnéticos.

A Figura 2.17 b) mostra três configurações, sendo uma com campo magnético externo nulo e outras duas com intensidades diferentes de campo. Percebemos que a altura da barreira KV diminui para a partícula com momento contrário ao do campo aplicado conforme a intensidade do campo externo aumenta. Em ambos os casos, este está na direção do eixo de fácil magnetização da partícula, ou seja, $\beta = 0$. A energia da barreira com a aplicação do campo é dada por:

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{HM_S}{2K}\right)^2. \quad (2.21)$$

A temperatura de bloqueio para uma partícula de volume V_0 , sob um campo magnético externo H , levando em conta a equação 2.17, é dada por:

$$T_B = \frac{KV_0}{25k_B} \left(1 - \frac{HM_S}{2K}\right)^2. \quad (2.22)$$

Minimizando a energia em função de θ na equação 2.20, a magnetização espontânea M_S irá apontar na direção que minimiza a energia total:

$$\frac{dE}{d\theta} = 2KV \sin(\theta) \cos(\theta) - M_S V H \sin(\beta - \theta) = 0 \quad (2.23)$$

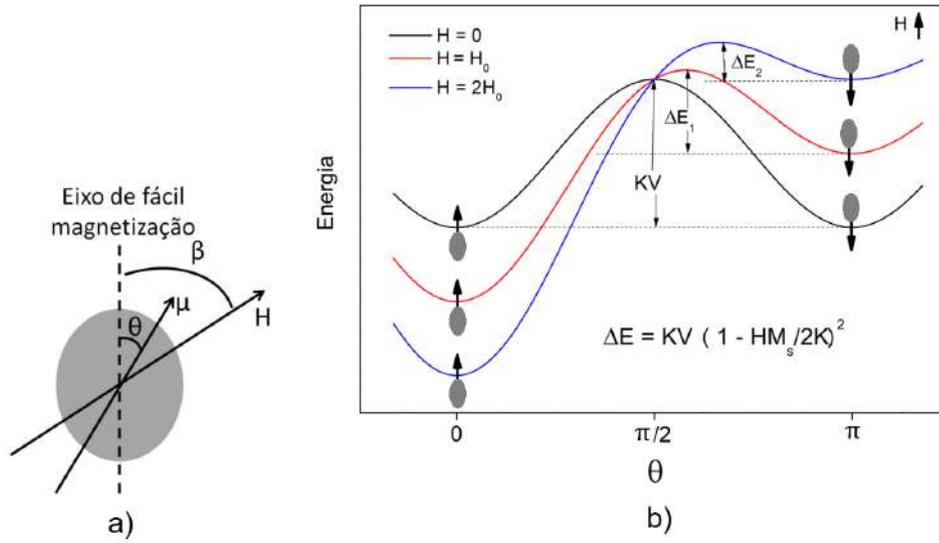


Figura 2.17: Representação da nanopartícula com simetria uniaxial a) e dependência angular da barreira de energia para diferentes campos magnéticos externos b). Figura adaptada.

$$\frac{d^2 E}{d\theta^2} = 2K \cos(\theta) + M_S H \cos(\beta - \theta) > 0, \quad (2.24)$$

onde $M_S = \frac{\mu}{V}$.

Podemos obter uma equação para a magnetização da partícula (Figura 2.17 a)) na direção do campo H :

$$M = M_S \cos(\beta - \theta). \quad (2.25)$$

Reescrevendo as equações 2.23 e 2.25 em função magnetização reduzida $m = M/M_S$ e do campo reduzido $h = (HM_S)/2K = H/H_K$, onde H_K é o campo de anisotropia, obtemos:

$$m = \cos(\beta - \theta). \quad (2.26)$$

e

$$\sin(\theta) \cos(\theta) - h \sin(\beta - \theta) = 0. \quad (2.27)$$

Finalmente, resolvendo as equações 2.26 e 2.27 pelo método da interpolação inversa [80], é possível determinar a magnetização para qualquer valor de H e β , em outras palavras, pode-se obter o ciclo de histerese para qualquer direção do campo magnético aplicado em relação ao eixo de fácil magnetização. A Figura 2.18 [60] a) mostra os ciclos de histerese para diferentes valores de β . Para $\beta = 0$, o módulo de h é 1, ou seja, o campo necessário para reverter a magnetização das partículas (campo coercivo ou coercitivo) de maneira coerente é $H_c = \frac{2K}{M_S}$. Já para $\beta = 90$, $H_c = 0$. Stoner e Wohlfarth também analisaram um conjunto formado por essas partículas, mas com seus eixos de fácil magnetização distribuídos

aleatoriamente em relação ao campo magnético aplicado, como mostrado na Figura 2.18 b). O campo coercivo obtido por Stoner e Wohlfarth para esse caso é dado por:

$$H_c = 0,48 \frac{2K}{M_S}. \quad (2.28)$$

Além disso, eles determinaram a magnetização de remanência M_r , definida pelo valor da magnetização quando o campo coercivo é nulo, é a metade da magnetização de saturação M_S .

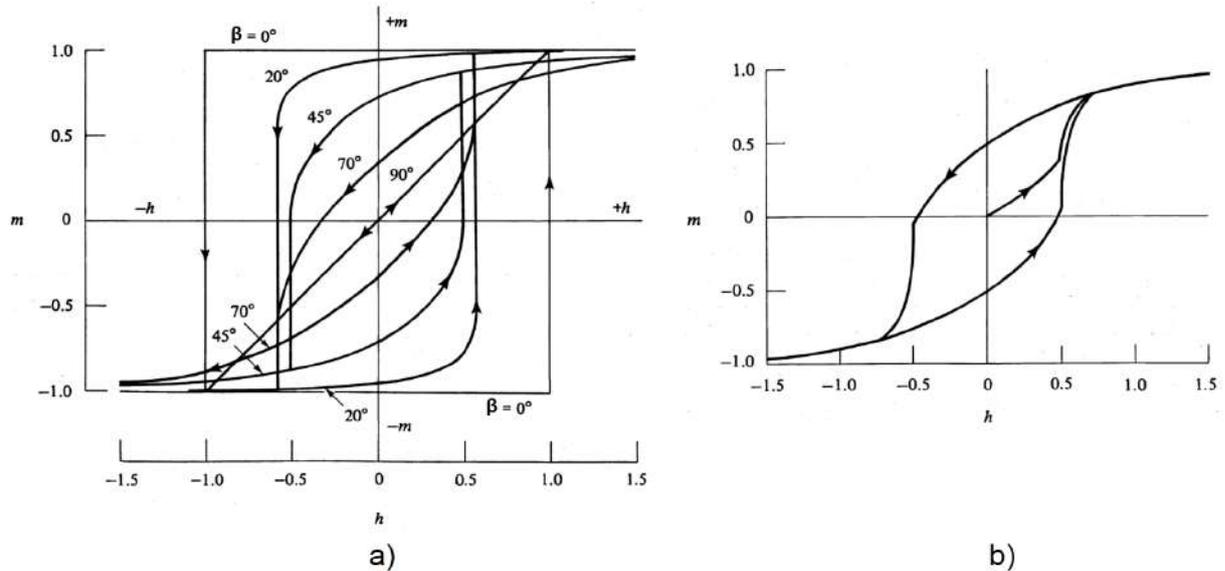


Figura 2.18: Curvas de magnetização reduzida m em função do campo reduzido h para uma nanopartícula com alguns diferentes valores de β a) e para um conjunto de partículas com eixo fácil de orientação aleatório, obtidas por Stoner e Wohlfarth.

2.6 Modelo de Bean e Livingston

Agora trabalharemos com um modelo parecido com o de Stoner e Wohlfarth, porém as partículas não permanecerão sempre no estado bloqueado, visto que agora será introduzido o fator temperatura. Esse modelo foi proposto por Bean e Livingston [92].

Consideremos uma pequena partícula com volume V e temperatura T . Segundo o modelo, para determinarmos o campo coercitivo H_{C1P} desta partícula, sua energia $25k_B T$ não poderá ser maior do que a da barreira (equação 2.21), pois esta estará no estado SPM e sua curva de magnetização em função do campo magnético será dada pela equação de Langevin (equação 2.9), implicando num campo coercitivo nulo, como na Figura 2.14. Já para o caso em que a energia da partícula sendo menor que a da barreira, a partícula estará no regime bloqueado e haverá um campo $H_{C1P} = H$ que será o campo magnético necessário para diminuir a energia da barreira até o valor de $25k_B T$, ou seja,

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{H_C M_S}{2K}\right)^2. \quad (2.29)$$

Manipulando algebricamente a equação 2.29, finalmente obtemos uma expressão para o campo coercitivo para uma partícula:

$$H_{C1P} = \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] = \frac{2K}{M_S} \left[\left(1 - \frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.30)$$

Para descrever a coercividade para um sistema formado por um conjunto dessas partículas, o modelo de Stoner-Wohlfarth pode ser considerado, onde $H_c = 0,48 \frac{2K}{M_S}$ quando $T = 0$. Dessa maneira, a coercividade desse sistema será:

$$H_C = 0,48 \frac{2K}{M_S} \left[\left(1 - \frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.31)$$

Para um sistema que possui uma distribuição de tamanhos, a coercividade é dada por uma equação semelhante a 2.31 numa abordagem fenomenológica [87, 93]. Esse modelo considera tanto as partículas bloqueadas quanto as desbloqueadas em função da temperatura de acordo com a distribuição de volumes, além disso, foi considerado o efeito da susceptibilidade das partículas desbloqueadas.

2.7 Curvas ZFC e FC

Os materiais magnéticos são normalmente caracterizados via medidas da magnetização em função da temperatura e do campo. Dentre estas, as curvas ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*) são muito utilizadas quando se trabalha com nanopartículas, pois com as análises destas, é possível obter informações sobre distribuição de tamanho, estrutura e interações. A seguir, será descrito um protocolo comum de medidas para ambas as curvas.

Para gerar a curva ZFC, a amostra é inserida em um magnetômetro (este será discutido na seção 3.5) numa alta temperatura, geralmente 300 K, para garantir que seus momentos magnéticos estejam desbloqueados. Então a amostra é resfriada até a mínima temperatura que o equipamento consegue atingir (~ 2 K para os que utilizam hélio líquido). Em seguida, um campo magnético constante (DC) é aplicado na região da amostra e sua magnetização é medida conforme sua temperatura é aumentada, até atingir os 300 K. No caso da FC, a amostra foi resfriada na presença do campo até a mais baixa temperatura e a medida é feita também enquanto a temperatura aumenta.

Para um sistema de partículas com volume V e no estado superparamagnético ($T > T_B$), sua magnetização para pequenos campos H é dada pela equação 2.9. Como o argumento da função de Langevin é muito pequeno, podemos utilizar sua expansão ($L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$) utilizando apenas o primeiro termo, tal que sua magnetização será dada por:

$$M_{SP} = \frac{M_S^2 V H}{3k_B T}. \quad (2.32)$$

Já para o caso em que esse sistema de partículas está no estado bloqueado ($T < T_B$), sua magnetização dependerá de sua história magnética, ou seja, se foram bloqueadas sem campo (ZFC) ou com campo (FC). Para as partículas resfriadas sem campo, a magnetização inicial deverá ser obtida minimizando a

energia na equação 2.20. Admitindo que os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente, obtemos:

$$M_{ZFC} = \frac{M_S^2 H}{3K}. \quad (2.33)$$

Para as partículas superparamagnéticas resfriadas com campo, magnetização inicial destas será igual a M_{SP} :

$$M_{FC} = \frac{M_S^2 V H}{3k_B T} = \frac{25M_S^2 H}{3K}. \quad (2.34)$$

Com isso, a magnetização total das curvas ZFC e FC, depende da fração de partículas bloqueadas e desbloqueadas. Então, a susceptibilidade ($\chi = \frac{M}{H}$) de um sistema formado por partículas que possuem distribuições de volume dando origem a uma distribuição de temperaturas de bloqueio $T_B(V)$ (equação 2.17) é dada por [89]:

$$\chi_{ZFC} = \frac{M_{ZFC}}{H} = \frac{M_S^2}{3k_B T} \frac{\int_0^{V_c} V^2 f(V) dV}{\int_0^\infty V f(V) dV} + \frac{M_S^2}{3K} \frac{\int_{V_c}^\infty V f(V) dV}{\int_0^\infty V f(V) dV}. \quad (2.35)$$

$$\chi_{FC} = \frac{M_{FC}}{H} = \frac{M_S^2}{3k_B T} \frac{\int_0^{V_c} V^2 f(V) dV}{\int_0^\infty V f(V) dV} + \frac{25M_S^2}{3K} \frac{\int_{V_c}^\infty V f(V) dV}{\int_0^\infty V f(V) dV}. \quad (2.36)$$

A primeira integral nas equações acima representam a contribuição das partículas superparamagnéticas, enquanto que a segunda corresponde a contribuição das partículas bloqueadas.

Existe uma relação linear entre V e T_B , tal que que as equações 2.35 e 2.36 podem ser reescritas fazendo uma mudança de variável para T_B [94]:

$$\chi_{ZFC} = \frac{M_{ZFC}}{H} = \frac{25M_S^2}{3KT} \frac{\int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B}{\int_0^\infty T_B f(T_B) dT_B} + \frac{M_S^2}{3K} \frac{\int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B}{\int_0^\infty T_B f(T_B) dT_B}. \quad (2.37)$$

$$\chi_{FC} = \frac{M_{FC}}{H} = \frac{25M_S^2}{3KT} \frac{\int_0^T T_B^2 f(T_B) dT_B}{\int_0^\infty T_B f(T_B) dT_B} + \frac{25M_S^2}{3K} \frac{\int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B}{\int_0^\infty T_B f(T_B) dT_B}. \quad (2.38)$$

2.8 Susceptibilidade AC

Uma outra importante ferramenta para a caracterização de partículas pequenas é a chamada susceptibilidade dinâmica ou susceptibilidade AC (χ_{AC}). Esta fornece informações sobre processos dinâmicos como paredes de domínio em materiais ferromagnéticos, vórtex em supercondutores e vidro de spin [95], sendo medida experimentalmente através da aplicação de um campo magnético H_{AC} oscilante, com frequência de oscilação ω , comumente utilizada entre 0,1 - 10⁴ Hz, e obtendo como resposta a força eletromotriz induzida pela amostra nas bobinas detectoras (será discutido na seção 3.5). Portanto, o campo H dentro da amostra e a susceptibilidade AC são dados por:

$$H(t) = H_{DC} + H_{AC} \cos(\omega t) \quad (2.39)$$

e

$$\chi_{AC} = \frac{dM}{dH_{AC}}, \quad (2.40)$$

onde H_{DC} é a componentes estática do campo magnético.

Para descrevermos a susceptibilidade AC, precisamos discutir sobre três regimes baseados na frequência ω e no tempo de relaxação τ [95]. O primeiro regime trata da condição em que $\tau \ll 1/\omega$. A frequência de oscilação do campo AC é tão pequena em comparação com o tempo de relaxação dos momentos que estes estarão sempre em equilíbrio (fase) com o campo ($\chi_{AC} \approx \chi_{DC}$). A susceptibilidade nesse regime é chamada de susceptibilidade isotérmica (χ_T). Já o segundo, trata de quando a frequência de oscilação do campo é muito maior do que o tempo de relaxação ($\tau \gg 1/\omega$). Devido a isso, o sistema não tem tempo para entrar em equilíbrio e trocar energia com a rede (banho térmico). A susceptibilidade nesse regime é chamada de adiabática (χ_S). Por último, temos o caso intermediário em que ($\tau \approx 1/\omega$). Neste regime, pode haver algum atraso de fase (e, portanto, dissipação) quando a perturbação é ligeiramente mais rápida ou mais lenta que a frequência natural do sistema. Assim, a resposta é relatada em duas partes: componente M'_{AC} em fase (real) e M''_{AC} fora de fase (imaginária), tal que suas respectivas susceptibilidades são χ' e χ'' . Sendo assim, a susceptibilidade AC pode ser escrita como um número complexo:

$$\chi_{AC} = \chi' - i\chi'', \quad (2.41)$$

onde χ' é a componente em fase (real) e χ'' é a componente fora de fase (imaginária). As expressões para χ' e χ'' são dadas pelas relações de Casimir e du Pré [96]:

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.42)$$

$$\chi'' = \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.43)$$

e finalmente, a susceptibilidade AC pode ser escrita como:

$$\chi_{AC} = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.44)$$

A partir da equação 2.44, pode-se perceber que ao se descobrir o ω onde χ'' apresenta um máximo, é possível determinar o tempo de relaxação da amostra, τ . A componente χ'' está associada a energia

dissipada durante o processo de excitação dos momentos. Sendo esta componente importante para o estudo de sistemas interagentes, pois o τ pode ser analisado se segue a lei de Arrhenius e, portanto, se o sistema se comporta como um sistema SPM.

2.9 Interações magnéticas

Os modelos discutidos até aqui não consideraram interações entre as nanopartículas. Um sistema real formado por essas partículas é muito complexo, sendo necessário para analisar a intensidade e o tipo de interação que se leve em consideração alguns fatores, como o tamanho das partículas, concentração, natureza e a matriz em que estão inseridas. Os principais tipos de interações que podem existir em sistemas formados por essas partículas são interação dipolar e de troca, que consiste em troca direta, supertroca e Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [73].

Independente se as nanopartículas estão muito compactas ou dispersas, a interação dipolar se faz presente, visto que esta é de longo alcance. Os efeitos desse tipo de interação podem ser vistos no estudo das curvas ZFC e FC, como deslocamento na temperatura de bloqueio e o congelamento no estado vidro de spin [88,97,98]. Nas curvas de magnetização versus campo magnético aplicado também é possível identificar esse tipo de interação analisando a coercividade [99]. A energia potencial relacionada à interação entre dois dipolos com momento magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância r (ver Figura 2.19) [100] é dada por:

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r})], \quad (2.45)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. O primeiro termo da equação 2.45 é responsável pela desmagnetização, pois ele será minimizado quando $\vec{\mu}_1$ for antiparalelo a $\vec{\mu}_2$. Já o segundo termo, tende a orientar os momentos na direção do vetor \vec{r} que os conecta. Conseqüentemente, se os momentos estiverem alinhados com o vetor \vec{r} , o acoplamento entre eles será ferromagnético. Em contrapartida, se forem perpendiculares em relação a \vec{r} , o acoplamento será antiparalelo (antiferromagnético ou ferrimagnético).

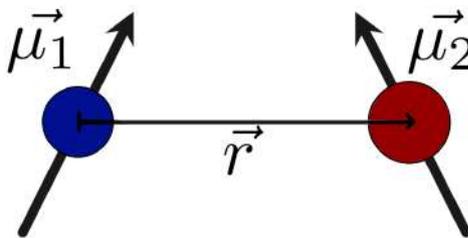


Figura 2.19: Representação da interação dipolar entre dois momentos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados pela distância \vec{r} .

A interação de troca é responsável pelo ordenamento magnético dos materiais. Ela pode ocorrer entre elétrons de um num mesmo átomo ou localizados em átomos vizinhos. Ainda podendo ocorrer diretamente entre átomos magnéticos vizinhos (troca direta) ou através de um intermediador (troca indireta).

A interação de troca direta possui curto alcance, sendo responsável pela ordem magnética intrapartícula. Ela surge da interação direta de Coulomb entre elétrons de dois íons, visto que suas distribuições de carga se superpõem (ver Figura 2.20 a)). Na supertroca também ocorre o acoplamento entre momentos magnéticos via troca direta, porém não há o contato direto entre íons magnéticos, tal que estes estão separados por íons não magnéticos (ver Figura 2.20 b)). A interação entre os íons magnéticos é mediada pelos elétrons dos seus vizinhos não magnéticos. Esta depende da ocupação dos elétrons e do ângulo de ligação, podendo ser do tipo antiferromagnética ou ferromagnética e de curto ou longo alcance. Na interação RKKY ou troca indireta, a interação magnética acontece quando a matriz é metálica através da interação intermediada pelos elétrons de condução. O momento de um átomo polariza os elétrons da banda de condução, que por sua vez polariza outro átomo e assim sucessivamente (ver Figura 2.20 c)). Esse tipo de interação é de longo alcance e podendo ser ferromagnética ou antiferromagnética, dependendo da distância entre as partículas [101–103].

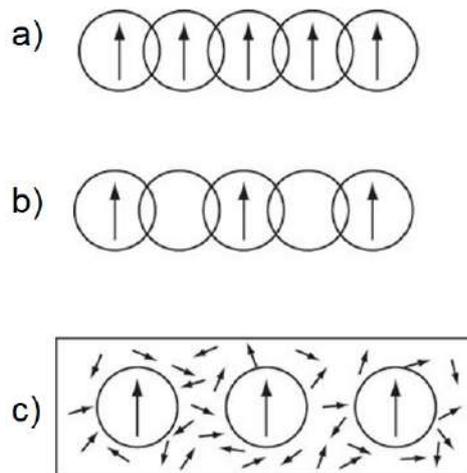


Figura 2.20: Ilustrações esquemáticas dos tipos de interações de troca: troca direta a), supertroca b) e RKKY para um sistema em que a distância entre os momentos magnéticos dos íons seja favorável a um acoplamento ferromagnético c).

2.10 Transição spin-glass

O vidro de spin (*spin-glass*) consiste num sistema magnético onde os acoplamentos entre os momentos magnéticos de diferentes átomos apresentam aleatoriedade nas interações de troca e forte grau de frustração. Para que aconteça transição vidro de spin em materiais *bulk*, tanto aleatoriedade e frustração precisam fazer parte do sistema. A aleatoriedade surge do acoplamento aleatório dos átomos distintos presentes no sistema. Por exemplo, em um sistema com íons magnéticos diluídos numa matriz metálica a interação entre eles será dada através da interação RKKY e, como vimos anteriormente, esta dependerá da distância entre os íons, podendo ser ferromagnética ou antiferromagnética. Já a frustração, é um conflito gerado nas interações entre spins, de modo que o sistema não consegue minimizar a energia entre as interações. Na Figura 2.21 [88] b) é mostrado um arranjo de um material antiferromagnético

frustrado, uma vez que o spin 2 fica numa configuração instável (frustrado), diferentemente da Figura 2.21 a), onde todos os spins estão alinhados antiparalelamente com seus primeiros vizinhos [88].

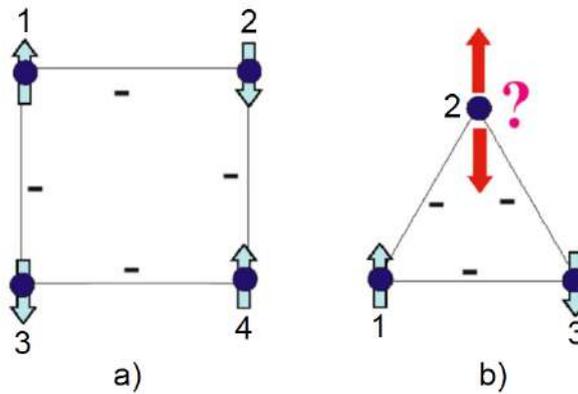


Figura 2.21: Configuração antiferromagnética a) não frustrada entre os primeiros vizinhos numa rede quadrada e b) frustrada numa rede triangular.

Analogamente ao estado spin-glass (SG) em materiais clássicos, em sistemas em que a concentração de nanopartículas magnéticas monodomínio é alta, pode ocorrer uma ordem magnética de longo alcance, em razão das interações dos vizinhos mais próximos. Abaixo da temperatura de bloqueio, as propriedades magnéticas desse sistema podem apresentar comportamentos parecidos aos da transição spin-glass, sendo denominada superspin-glass (SSG) ou spin-glass like (SGL). Uma maneira usual de se observar o SSG, é através e medidas das curvas ZFC e FC. Assim como observado no spin-glass, a curva ZFC apresenta um pico típico de sistemas com SSG e a FC um mínimo em baixas temperaturas, como mostrado na Figura 2.22 [104].

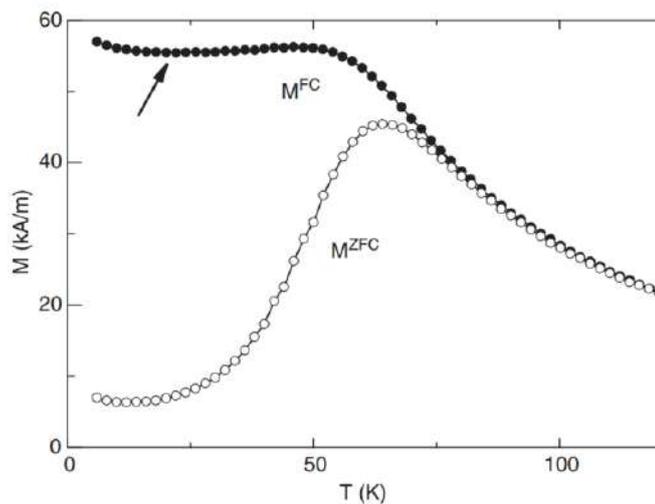


Figura 2.22: Curvas ZFC e FC do $[\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}(0,9 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3](3 \text{ nm})$ medidas com um campo de 0,4 mT. A seta na FC em baixas temperaturas indica o declive típico de sistemas SG ou SSG.

2.11 Superferromagnetismo

Como discutimos anteriormente, no estado superparamagnético não são levadas em consideração as interações, pois são desprezíveis ou inexistentes, de maneira que não exista nenhuma ordem coletiva. Porém em um sistema de partículas mais compactas, ou seja, com maior concentração, as interações entre elas passam a ser relevantes. Para concentrações com valores próximos ao da percolação, as interações magnéticas são mais intensas, podendo levar ao um estado superferromagnético (SFM) ou tipo-ferromagnético (tipo-FM). O estado SPM pode ser definido como sendo um domínio ferromagnético, mas com os momentos atômicos sendo trocados por super-momentos das nanopartículas, tal que estas permaneçam monodomínios enquanto que o sistema em conjunto apresenta um comportamento coletivo tipo-FM, como mostrado na Figura 2.23 [88]. O estado SFM é de longo alcance, visto que o campo dipolar alinhado das NPs leva a magnetização na direção polar ao longo da direção de fácil magnetização. O tratamento desse comportamento em nanopartículas é bem descrito por [94,105].

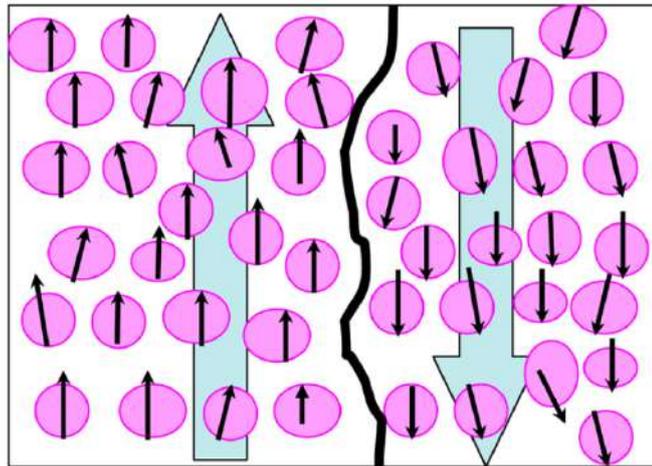


Figura 2.23: Ilustração de domínios SFM consistindo em nanopartículas monodomínios elipsoidais. As setas pretas representam os super-spins das nanopartículas, a linha preta espessa representa a parede de domínio fictícia e as setas grandes, a magnitude e a direção médias da magnetização de cada domínio SFM.

Capítulo 3

Técnicas experimentais

3.1 Deposição por laser pulsado

A técnica de PLD (*Pulsed Laser Deposition*) utilizada para o preparo de todas as amostras desta tese, tem sido muito utilizada para o preparo de nanoestruturas. Ela consiste de quatro elementos fundamentais: *laser*, câmara de vácuo, alvo e substrato. O *laser* utilizado é o pulsado de alta potência e curta duração, que é focado no alvo por uma lente posicionada fora da câmara. O pulso atravessa uma janela óptica da câmara de vácuo e atinge uma região pontual do alvo sólido localizado dentro da câmara de vácuo, já evacuada, do PLD. Ao absorver a radiação ocorrem vários processos no alvo culminando com a formação de uma nuvem em expansão de plasma (pluma) se movimentando perpendicularmente em relação ao alvo e indo na direção do substrato e sendo depositado (Figura 3.1) [106].

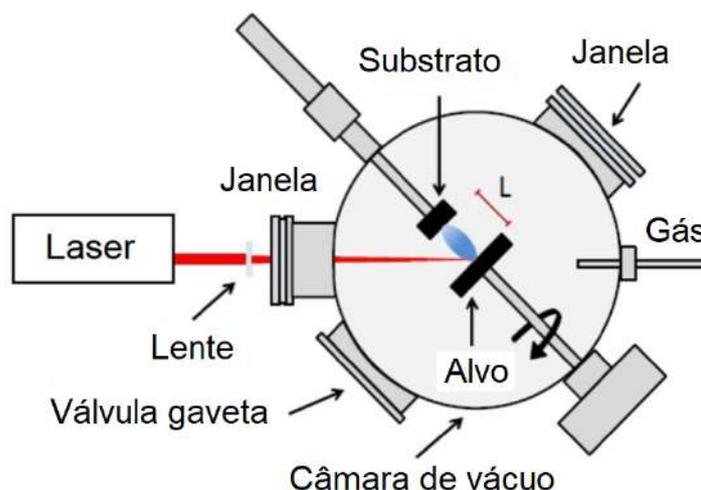


Figura 3.1: Esquema de montagem do PLD.

Além da energia por área da radiação, para a formação da pluma também são importantes o comprimento de onda, a duração do pulso e a taxa de repetição do *laser*, além do tipo de material (alvo). As características físicas e químicas do material depositado dependerão de alguns parâmetros: o comprimento de onda do *laser*, que influencia na absorção da radiação pelo material; profundidade de

penetração; tempo de exposição do pulso, os quais podem formar estruturas indesejáveis como *splashing* (gotas) nos filmes caso sejam de longa duração; a taxa de repetição que está associada ao tempo entre uma evaporação e outra; a densidade de energia (energia por unidade de área) que influencia na formação de *splashing* (gotas); a temperatura do substrato que está associada à aderência do filme e ao tamanho dos grãos; a pressão dentro da câmara que diminui a energia cinética das partículas em sua trajetória para o substrato, alterando a morfologia da amostra e podendo alterar a estequiometria dependendo do gás; a distância alvo-substrato que influencia na taxa de deposição e pode alterar a estequiometria, e por último, a composição e estrutura cristalina do substrato influencia na pureza, cristalinidade e crescimento do filme.



Figura 3.2: Sistema de PLD utilizado nesse trabalho.

Os pioneiros dessa técnica foram Smith e Turner [107], que usaram um *laser* de Rubí ($\lambda = 694$ nm) para a deposição de filmes finos de materiais semicondutores e dielétricos. Porém este *laser* possuía algumas limitações que impediam a produção de filmes finos de boa qualidade, devido à baixa potência de pico de 10^6 W/cm² e pulsos longos de 1 ms, que não preservavam a estequiometria do alvo. Além disso, sua taxa de repetição era muito baixa, 1 pulso/min, o que gerava uma taxa de deposição muito pequena.

Para conseguir a produção de uma maior variedade de nanoestruturas e maior qualidade, *lasers* como o de Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) e os de excímeros passaram a ser os mais utilizados hoje em dia. Um *laser* de Nd:YAG com energia de 100 mJ/pulso, com pulsos curtos de 10 ns e focalizados numa área de $5 \cdot 10^{-2}$ cm², é o suficiente para produzir a vaporização de uma grande quantidade de materiais, preservando a estequiometria do alvo para o filme [108]. Apesar desse *laser* possuir um alto comprimento de onda (não ser tão energético), ele também pode ser utilizado com cristais dobradores, triplicadores e quadruplicadores de frequência, resultando no segundo harmônico ($\lambda = 532$ nm), terceiro ($\lambda = 355$ nm) e quarto ($\lambda = 266$ nm) (ver Figura 3.3), a fim de se obter uma melhor morfologia para a superfície dos

filmes. Já os *lasers* gasosos de excímeros mais comuns possuem altas energias de 1 J/pulso. Comparando-os com o de Nd:YAG, uma vantagem é a opção de poder operá-los com taxas de repetição de até centenas de Hz com energias na faixa de 500 mJ/pulso, contrastando o pequeno intervalo de poucos Hz (~ 10 Hz) para o *laser* Nd:YAG. Porém os *lasers* excímeros são mais caros, muito maiores e necessitam de muito mais manutenção que os de Nd:YAG. Os tipos mais comuns são F₂ ($\lambda = 157$ nm), ArF ($\lambda = 193$ nm), KrCl ($\lambda = 222$ nm), KrF ($\lambda = 248$ nm), XeCl ($\lambda = 308$ nm) e o XeF ($\lambda = 351$ nm).



Figura 3.3: *Laser* Nd:YAG com dobradores, triplicadores e quadruplicadores de frequência da empresa *Litron Lasers*. Imagem obtida do site do fabricante: <https://litron.co.uk/product-range/compact-lasers/nano-t-range/>.

O custo para montar um sistema de PLD também é outro fator favorável, visto que é muito menor do que para outros sistemas parecidos, como o MBE ou Sputtering. Como a fonte de energia de evaporação (*laser*) é localizada fora da câmara de vácuo, isso possibilita uma maior versatilidade, diferentemente de outros métodos que também utilizam evaporação de materiais, visto que nem todos os materiais de desejo podem ser evaporados com o *laser* disponível, uma vez que esse processo está diretamente ligado ao comprimento de onda do *laser*.

3.1.1 Procedimento experimental

Nessa seção apresentaremos o procedimento padrão para a deposição de nanopartículas ou filmes finos utilizando a configuração do PLD do Laboratório de Produção de Nanomateriais (LPN) da UFF. O *laser* utilizado foi o de Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) da *Litron Lasers* modelo NANO T250-10 com duração do pulso de 7 ns, taxa de repetição de 10 Hz e energia por pulso de 250 mJ. Todas as deposições foram realizadas a temperatura ambiente.

3.1.1.1 Preparo do substrato

Nessa tese, utilizamos quatro tipos de substratos: Si [100], aço inox, vidro e grades para a microscopia eletrônica de transmissão. Antes de levarmos um deles à câmara de vácuo, exceto as grades, é necessário que este passe por uma limpeza mecânica com álcool isopropílico e depois por um banho ultrassônico de 30 min também em álcool. Depois o substrato é secado com ar comprimido e preso no centro do porta-substrato com fita *Kapton*. Em seguida o conjunto é preso na parte interna do braço mecânico dentro da câmara de PLD.

3.1.1.2 Preparo do alvo

Os alvos de BiFeO_3 e CoFe_2O_4 utilizados nessa tese são comerciais, produzidos pela *ZhongNuo Advanced Material Technology*, ambos com diâmetro de 51 mm e pureza de 99,99 % (Figura 3.4). O alvo é preso no porta-alvo e o conjunto colocado no braço do motor responsável por girar e transladar os alvos dentro da câmara de PLD. Na câmara utilizada é possível o uso de até três alvos de 2 polegadas. Uma vez que o *laser* esteja focalizado na região de interesse do alvo, a limpeza deste será realizada com o próprio *laser*. Antes de realizarmos esse passo, o ideal é que a pressão na câmara de vácuo esteja muito baixa ($\sim 10^{-6}$ Torr), para garantir que não haverá contaminação superficial do alvo, como por exemplo, um gás reativo utilizado na câmara anteriormente. Para efetuar a limpeza, colocamos o alvo para girar, através do *software* que controla os motores, numa taxa de $10^\circ/\text{s}$ e disparamos o *laser* com energia máxima por 72 s, a fim de completar duas voltas.



Figura 3.4: Alvos comerciais utilizados nesse trabalho (BFO à esquerda e CFO à direita), ambos com diâmetro de 51 mm e pureza de 99,99 %.

3.1.1.3 Preparo da câmara de vácuo

Com o substrato e o alvo dentro da câmara de vácuo, é iniciada a evacuação da câmara com uma bomba mecânica até que a pressão atinja o valor de $\sim 10^{-2}$ Torr. Depois disso, a bomba turbomolecular é ligada em série e o conjunto permite atingir um alto vácuo de $\sim 10^{-7}$ Torr, necessário para a obtenção de filmes finos de boa qualidade. Caso o objetivo seja a deposição de um filme fino, o procedimento se encerra aqui. Porém caso seja necessária a deposição de nanopartículas, seguiremos mais alguns passos. Fecharemos quase totalmente a válvula gaveta que separa a câmara de vácuo e a bomba turbomolecular, e com o auxílio de um controlador de fluxo mássico da *MKS*, introduziremos o gás desejado na câmara. A pressão dentro da câmara é obtida pelos medidores de pressão (um para baixas e outro para altas pressões) localizados na parte superior da câmara e mostrada no leitor localizado fora da câmara. As bombas e os medidores de pressão utilizados são da *Edwards*. A vazão da mecânica é de 108 l/s e a da turbomolecular é de 1000 l/s.

Feitos os passos anteriores, uma rotina é criada no computador pelo *software* que controla o *laser* e os motores dos alvos contendo o tempo de deposição e a velocidade de rotação do alvo. A energia e a taxa de repetição são definidas no controlador do *laser*. Para ambos os parâmetros, utilizamos sempre o valor máximo: 250 mJ/pulso e 10 pulsos/s.

Quando a deposição termina, fechamos a válvula gaveta entre a bomba turbomolecular e a câmara, encerramos o fluxo de gás e no controlador da bomba turbomolecular, apertamos o botão “*stop*”, daí ela irá desacelerar até parar. Para que não haja uma quebra brusca de vácuo na câmara, abrimos a válvula agulha instalada é aberta lentamente. Depois disso, abrimos a válvula gaveta que dá acesso ao interior da câmara e retiramos a amostra depositada.

3.2 Microscopia eletrônica

A diferença mais básica entre um microscópio eletrônico (ME) e um microscópio óptico (MO) é a fonte de excitação. O microscópio eletrônico utiliza como fonte um feixe de elétrons, ao invés da comumente utilizada luz visível pelo óptico. A principal função de qualquer microscópio é tornar visível o que não se pode ver a olho nu. Em microscopia, a palavra “enxergar” pode ser substituída por “resolver”. Uma boa resolução (menor distância entre dois pontos que podem ser distinguidos) é fundamental para analisar detalhes em uma imagem, e por esse e outros motivos que serão citados que utilizamos os microscópios eletrônicos para analisar as nossas nanoestruturas. O poder de resolução do microscópio óptico é de cerca de 200 nm, enquanto que o do microscópio eletrônico de varredura (MEV) varia de 1 a 4 nm e o do microscópio eletrônico de transmissão (MET) de 0,8 a 1,4 Å. A resolução de uma imagem de um MO, em termos do critério clássico de Rayleigh, é diretamente proporcional ao seu comprimento de onda, como mostrado pela equação:

$$R = \frac{0,61\lambda}{\mu \text{sen}\beta}, \quad (3.1)$$

onde R é a resolução, λ é o comprimento de onda da fonte, μ é o índice de refração do meio e β é o

semi-ângulo formado entre o vértice do feixe e a lente objetiva. Para simplificar, faremos $\mu \text{sen} \beta \approx 1$, assim, a resolução R será cerca de 60 % do comprimento de onda da fonte. Logo, o poder de resolução máximo de um MO é obtido utilizando como fonte uma luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Utilizando a equação 3.1 com $\mu \text{sen} \beta = 1$, obtemos $R = 222,65 \text{ nm}$. Porém para estudar nanoestruturas, precisamos de uma fonte com resolução melhor (menor), por isso utilizamos microscópios eletrônicos que possuem elétrons como fonte de excitação. O comprimento de onda de uma partícula é dado pelo princípio da dualidade onda-partícula de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (3.2)$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) e p seu momento. Através da energia cinética do elétron de massa m_0 e carga e e a partir do seu potencial de aceleração V , podemos escrever seu comprimento de onda:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}}, \quad (3.3)$$

Para os MEs, a resolução será dada usando uma expressão semelhante à equação 3.1, com a aproximação $\text{sen} \beta = \beta$:

$$R \propto \frac{\lambda}{\beta}, \quad (3.4)$$

Os comprimentos de onda dos elétrons em um MEV e num MET são muito menores do que os da luz utilizados nos MOs. Utilizando a equação 3.3, para um potencial de aceleração de 30 kV (comumente utilizada como máxima no MEV), obtemos um $\lambda = 0,0071 \text{ nm}$ e para um potencial de aceleração de 200 kV (comumente utilizada como máxima no MET), $\lambda = 0,0027 \text{ nm}$. Porém, para potenciais de aceleração acima de 100 kV, não podemos deixar de considerar a correção relativística. Então a equação 3.3, modificada, para elétrons de massa m , se torna [109,110]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV(1 + \frac{eV}{2mc^2})}}, \quad (3.5)$$

sendo assim, o comprimento de onda para $V = 200\text{kV}$, corrigido, é $\lambda = 0,0025 \text{ nm}$.

Além da ótima resolução alcançada com os MEs, existem outras vantagens em se utilizar elétrons. A seguir, apresentaremos com mais detalhes cada um desses microscópios eletrônicos e discutiremos os principais sinais que são gerados devido à interação elétron-amostra.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura possui uma estrutura semelhante a do microscópio óptico de luz refletida. Porém ao invés do feixe de luz, um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra,

gerando diferentes tipos sinais detectados por diferentes tipos de detectores. Para gerar um feixe de elétrons, comumente são utilizadas as fontes de emissão termiônicas ou as de emissão por campo (FEG). Toda a coluna do MEV está em vácuo, devido a utilização de um conjunto de bombas, desde o canhão até a a região em que a amostra está localizada.

As fontes termiônicas mais utilizadas são as de filamento de tungstênio (W) ou cristais de LaB_6 , ver Figura 3.5 [109,110] (a) e (b). Ambas consistem na geração de elétrons por termoemissão, na qual o ânodo (W ou LaB_6) é aquecido por uma corrente elétrica, emite elétrons e estes são acelerados devido a aplicação de uma diferença de potencial entre o filamento e o anodo, com potenciais de aceleração (V) variando normalmente de algumas centenas de volts até 30 kV. Já as fontes de emissão por campo, ver Figura 3.5 (c), definidas por terem uma ponta de um monocristal extremamente fina (raio < 100 nm), cujo diâmetro é inversamente proporcional ao campo elétrico gerado, são responsáveis pela emissão de elétrons quando esta é submetida a uma diferença de potencial. Os tipos de fontes FEGs mais comuns são denominadas fria e *schottky*, que também operam normalmente com V similares aos MEVs convencionais. Algumas características desejáveis em um canhão de elétrons são alto brilho, estabilidade, energia controlável e coerência. As fontes termiônicas possuem cerca de 100 a 100000 vezes menos brilho do que as FEGs, além de serem inferiores com relação a estabilidade e tempo de vida, porém seu preço é muito inferior as fontes FEG.

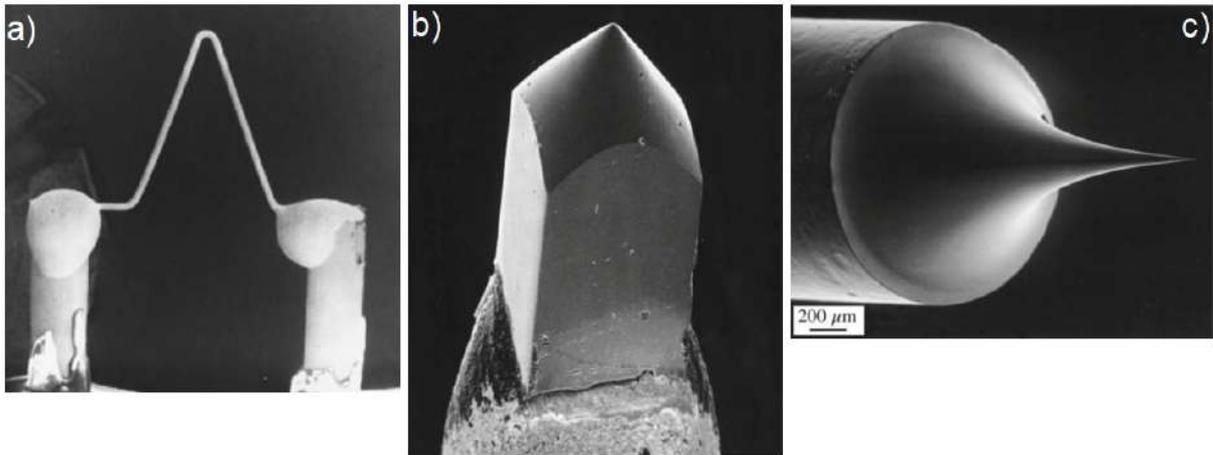


Figura 3.5: Micrografia eletrônica dos três tipos de fontes de elétrons: a) filamento de tungstênio (W), b) cristal de LaB_6 e c) ponta extremamente fina de um cristal de W para FEG.

Uma vez que o feixe de elétrons é gerado, este fluirá pela coluna do MEV (ver Figura 3.6 [110]). Porém, assim como no microscópio óptico, será necessário a utilização de lentes para controlar e convergir o feixe, denominadas lentes eletromagnéticas (bobinas). O sistema de lentes eletromagnéticas é composto por lentes condensadoras, bobinas de varredura e lente objetiva. As lentes condensadoras tem como função principal controlar a intensidade e o diâmetro do feixe. Já as bobinas de varredura deslocam o feixe horizontalmente, tanto discretamente quanto continuamente, sobre a superfície da amostra. Já a última lente da coluna, a objetiva, controla o ponto no qual os elétrons são focalizados na amostra. A distância desse ponto até a peça polar da lente objetiva é denominada distância de trabalho, grandeza

que está diretamente relacionada a profundidade de campo.

Além das lentes, também são utilizadas aberturas que diminuem a quantidade de elétrons que chegam na amostras, gerando um feixe com menor diâmetro e conseqüentemente menor área de incidência sob a amostra (*spot size*), porém melhorando a resolução da imagem. Como para fontes FEG a emissão de elétrons é dada pela ponta extremamente fina do monocristal, isso resulta num feixe mais estreito, implicando em uma melhor resolução em relação aos feixes gerados por fontes termiônicas.

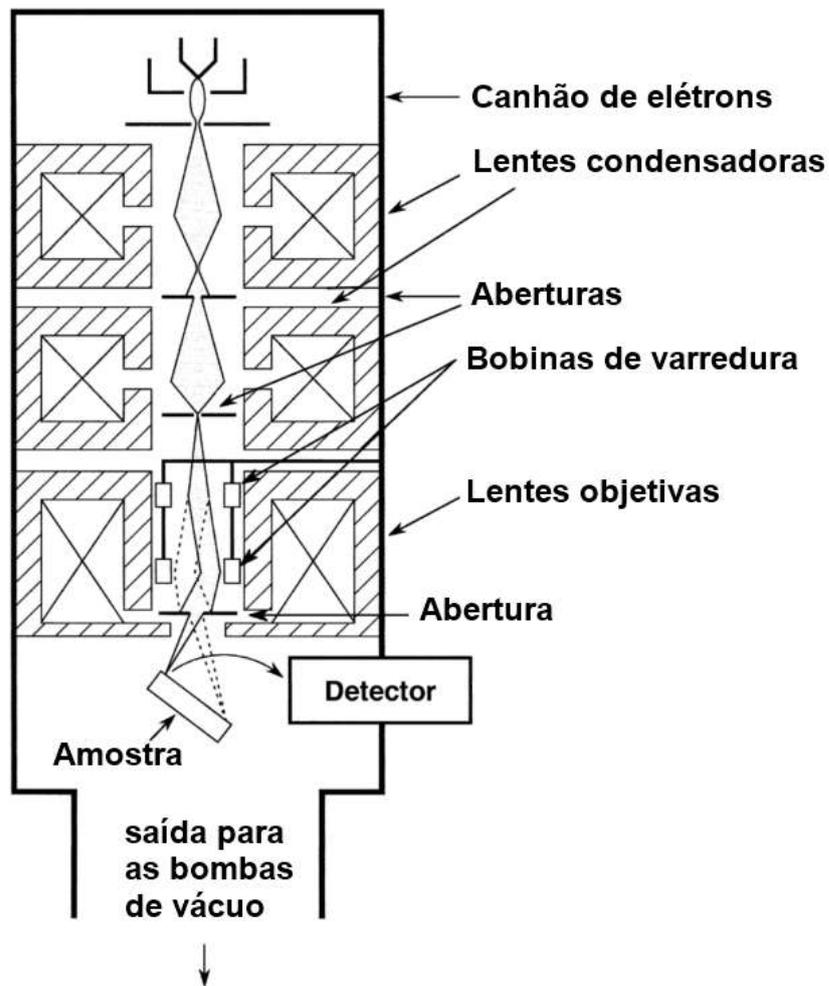


Figura 3.6: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).
Figura adaptada.

A relação entre o feixe de elétrons e a amostra se inicia quando o mesmo penetra em uma determinada profundidade que depende da energia de aceleração dos elétrons, da quantidade de elétrons, da composição química do material e do foco. Tal volume de interação varia desde alguns nanômetros até poucos micrômetros. Diversos tipos de sinais são emitidos dessa região, tais como elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e raios X característicos. Cada tipo de sinal contém informações diferentes referentes à amostra e é necessária a utilização de um detector diferente para cada sinal. Uma representação do volume de interação é mostrada na Figura 3.7.

Os elétrons secundários são gerados através da interação do feixe de elétrons com a superfície

da amostra ($1 \sim 5 \text{ nm}$), sendo estes de baixa energia ($\leq 50 \text{ eV}$). Consequentemente, as informações que eles carregam são provenientes das camadas mais próximas da superfície, ideal para se obter informações topográficas (contraste em função do relevo), quanto maior a altura, maior a quantidade de elétrons que chegará ao detector. Já os elétrons retroespalhados resultam de dois tipos de interações: ocorridas nas camadas mais superficiais da amostra e mais para o interior da amostra. O primeiro caso ocorre devido ao espalhamento elástico, possuindo alta energia (próxima a do feixe incidente) e sendo este a maior parte do sinal de BSE. O segundo, proveniente da região de interações que ocorrem no volume de interação que possui um diâmetro maior do que do feixe incidente. Consequentemente, as imagens obtidas através dos BSE possuem informações da parte topográfica e da composição da amostra (contraste em função do número atômico), sendo as amostras com número atômico maior espalhando mais elétrons do que as de menor.

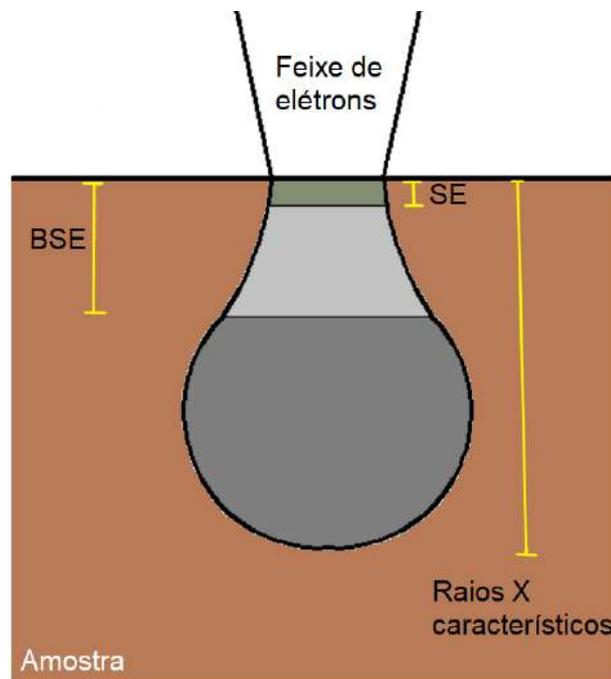


Figura 3.7: Representação do volume de interação e regiões geradoras dos sinais de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e raios X característicos.

Por último, também é possível fazer uma microanálise analisando raios X emitidos pela amostra. Diferentemente dos SE (superfície) e BSE ($\sim 1/3$ do volume de interação), estes são gerados nas regiões mais profundas do volume de interação ($\sim 2/3$ do volume de interação) da amostra. Quando suas camadas de átomos mais internas absorvem os elétrons incidentes, seus elétrons saltam para níveis mais energéticos e, ao retornarem, emitem fótons de raios X com comprimento de onda característicos da transição. Ao chegarem no detector de EDS (*energy dispersive spectroscopy*), é possível que se faça a distinção de qual elemento emitiu tal radiação e também a construção de um mapa da composição química da amostra. Porém elementos com número atômico baixo (< 11) consistem em emissões de baixa energia, tal que as perdas por absorção na amostra são grandes, e por isso, são dificilmente ou impossíveis de serem detectados. Além disso, a resolução do EDS é inferior ($150 \text{ eV} \quad 50\text{nm}$) a dos SE e BSE, pois a largura

do volume de interação é muito maior do que o raio do feixe de elétrons incidente [110].

Além de caracterizações morfológicas e estruturais, alguns MEVs além de possuírem um canhão de elétrons, também possuem um canhão de íons, geralmente gálio ou argônio. Estes são conhecidos como MEV-FIB (*focused ion beam*). Além de possuírem as mesmas características do MEV convencional, com a utilização de seu feixe de íons é possível preparar amostras finas o suficiente para serem analisadas no MET. Com o controle de corrente nesse canhão, é possível uma maior remoção de material para altas correntes e menor remoção para baixas, ambas com precisão nanométrica.

As análises de MEV feitas nesse trabalho foram obtidas com o equipamento JEOL JSM 7100F, pertencente ao Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF, Figura 3.8 e o FEI Nova Helios NanoLab 650 DualBeam, pertencente ao Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro, Figura 3.9. O Jeol possui uma fonte FEG fria, com resolução que chega até $\approx 1,2nm$ utilizando o modo com SE. O potencial de aceleração varia entre 0,01 kV e 30 kV, e a distância de trabalho de 2 mm até 40 mm. Ele é equipado com os detectores de elétrons secundários, retroespalhados e raios X. Já o FEI, também possui uma fonte FEG fria, realizando imagens com 0,05 a 30 kV e equipado com os detectores de SE, BSE, elétrons transmitidos (STEM) e EDS.

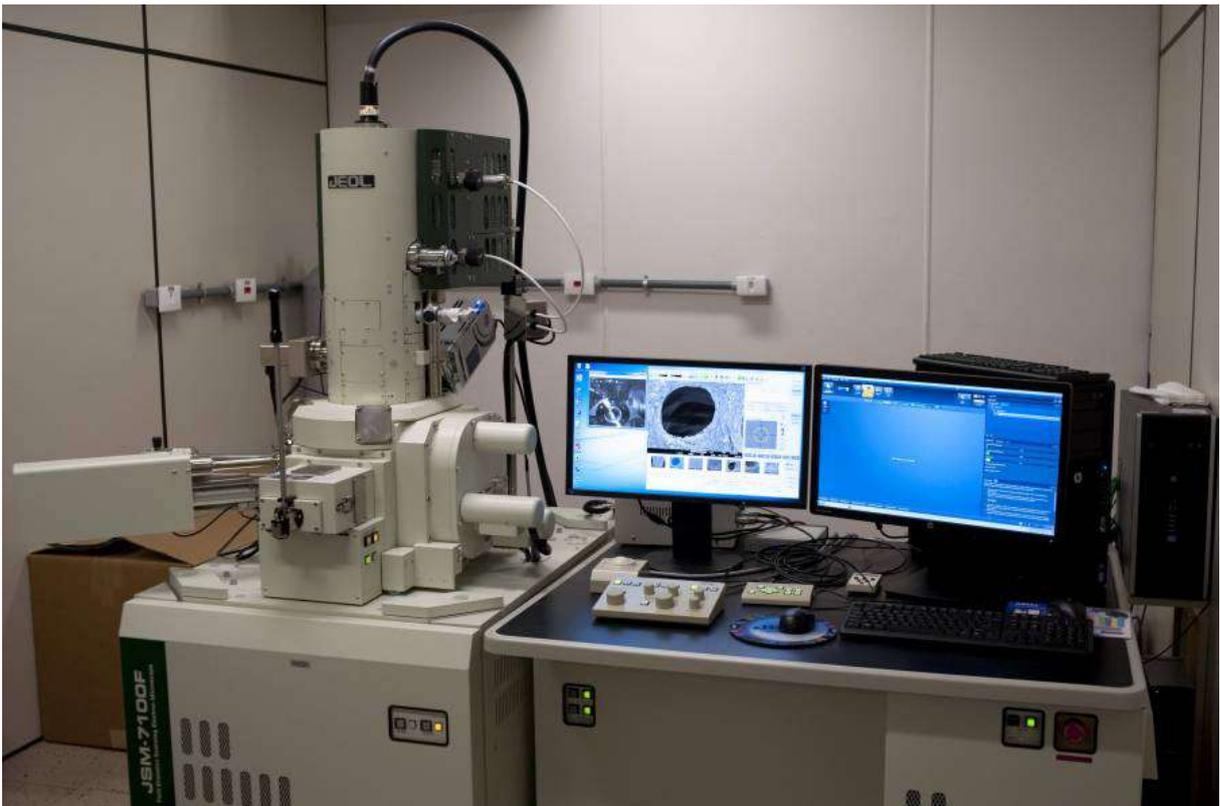


Figura 3.8: Microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM 7100F utilizado nesse trabalho.



Figura 3.9: Microscópio eletrônico de feixe duplo FEI Helios NanoLab 650 utilizado nesse trabalho.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A estrutura do MET se assemelha à do microscópio óptico de luz transmitida. Porém como vimos anteriormente, a fonte de excitação são os elétrons. A parte do canhão é semelhante à do MEV, porém o potencial de aceleração é maior. Normalmente um MET opera com voltagem de 80 e 200 kV. O poder de resolução do MET é superior ao MEV, podendo chegar a 0,1 nm. Enquanto que no MEV o feixe de elétrons varre a superfície da amostra, não importando sua espessura, no MET o feixe precisa atravessá-la, justificando o maior valor de potencial e a necessidade das amostras serem finas (< 100 nm). As imagens geradas no MET são provenientes das colisões elásticas e inelásticas do feixe original com os átomos da amostra, sendo geradas em uma tela fluorescente ou captadas por uma câmera.

O MET possui uma estrutura mais complexa do que a do MEV. Iremos dividi-la em duas partes: sistema de iluminação e sistema de imagem Figura 3.10 [109]. O Sistema de iluminação possui um canhão de elétrons semelhante ao do MEV e suas lentes condensadoras podem gerar feixes paralelos ou convergentes, dependendo do tipo de análise desejada. A configuração mais usual utiliza o feixe de elétrons paralelo a fim de iluminar uma área da amostra que se deseja analisar. Já na configuração de feixe convergente, o mesmo é focalizado sobre a amostra varrendo-a, o que é conhecido como *scanning transmission electron microscope* (STEM), necessária para *energy dispersive spectroscopy* (EDS) ou *electron energy loss spectroscopy* (EELS). Após a região onde se encontra a amostra, ficam localizadas as lentes objetivas, lentes intermediárias e as lentes projetoras.

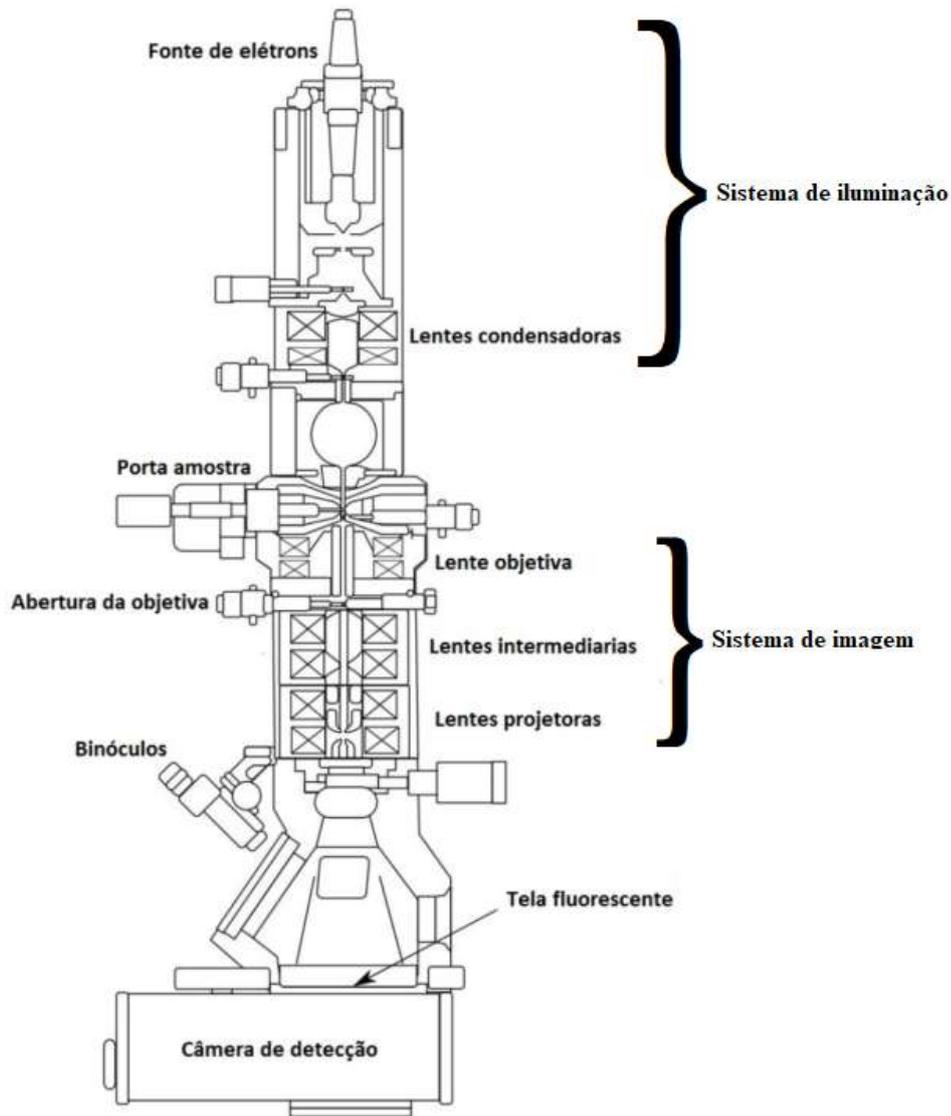


Figura 3.10: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

As lentes objetivas são responsáveis pela formação da primeira imagem da amostra, sendo utilizadas, por exemplo, para a geração da difração de elétrons de área selecionada (SAED) e *Scanning transmission electron microscopy* (STEM). Nesta configuração, ocorre a manipulação do feixe responsável pela varredura da amostra, formando imagens por varredura e difração de feixe convergente. Após passar pela lente objetiva, o feixe de elétrons transmitido pela amostra é dispersado, criando um padrão de difração no plano focal da lente e em seguida o feixe se redefine formando a imagem no plano imagem. Com isso, torna-se possível a combinação de determinados parâmetros de operação para se obter padrões de difração (configuração da Figura 3.11 [109] a)) ou imagens da amostra (configuração da Figura 3.11 b)).

No modo difração, os pontos em posições específicas são dados através do padrão de difração de uma região monocristalina. Já em uma região policristalina, onde cada nanocristal será responsável por gerar um ponto e que ao ser somado com os outros cristais direcionados de maneira aleatória, resultarão

num padrão de anéis. Conhecendo as distâncias entre o ponto mais brilhante e os outros pontos (ou anéis) é possível determinar a distância entre os planos difratados e indexá-los [109].

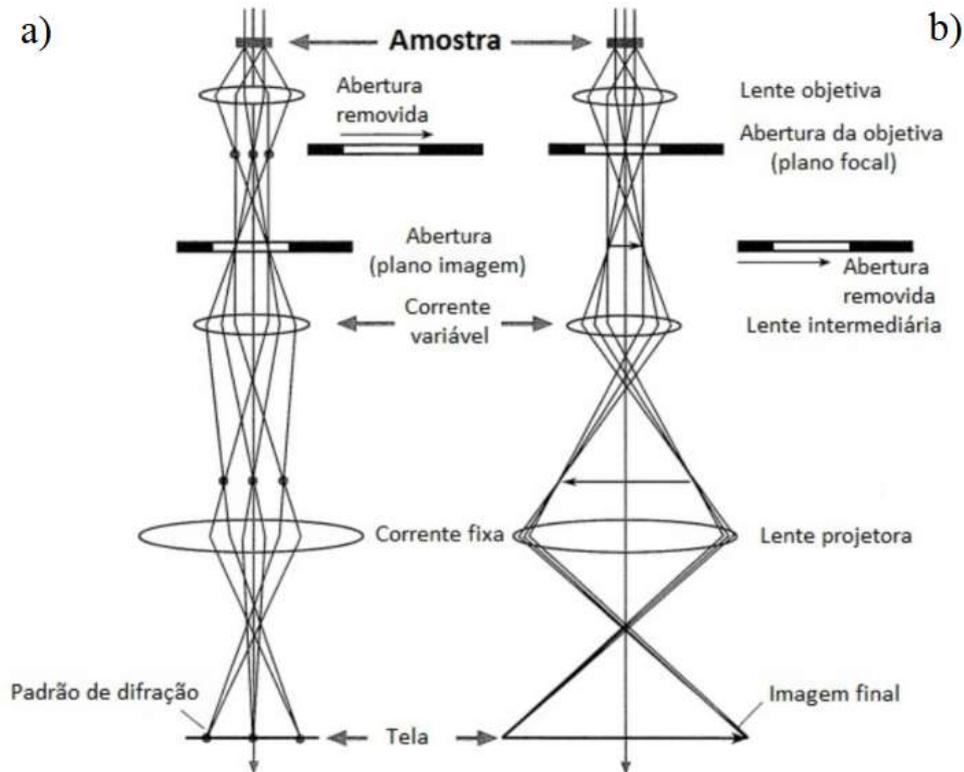


Figura 3.11: Representação esquemática de dois modos de operação do MET: difração a) e imagem b).

As análises de MET feitas nesse trabalho foram obtidas com o equipamento JEOL JEM 2100F, pertencente ao Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF, Figura 3.12 e o FEI Titan 80-300 kV, pertencente ao Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro, Figura 3.13, ambos com fonte FEG, sistema STEM, EDS e câmeras CCD. O JEOL possui resolução energética entre 0,7 e 0,8 eV, voltagem de aceleração operacional de 80 e 200 kV e sua resolução chega até $\approx 0,14\text{nm}$. Ele é equipado com um espectrômetro por perda de elétrons (EELS). Já o FEI, possui potencial de aceleração de 80 e 300 kV e possui um corretor de aberração esférica.



Figura 3.12: Microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL JEM 2100F utilizado nesse trabalho.

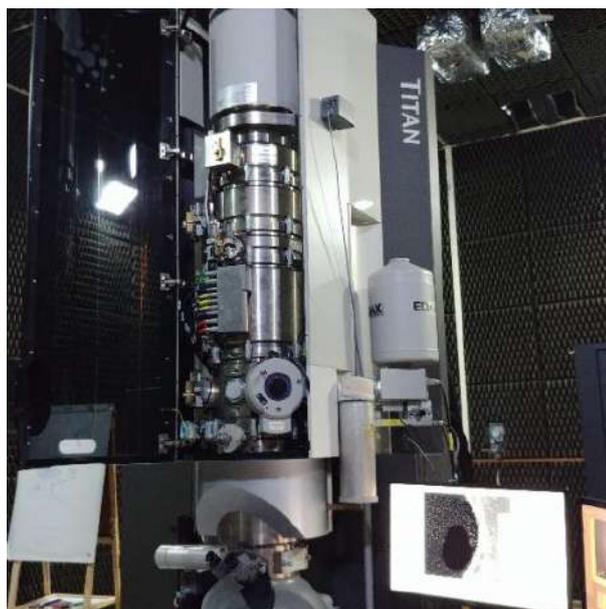


Figura 3.13: Microscópio eletrônico de transmissão (MET) FEI Titan 80-300 kV utilizado nesse trabalho.

3.3 Difração de raios X

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, formando um ângulo θ entre o feixe e a superfície do cristal, uma parte do feixe será refletida pelos átomos contidos na superfície e a parte restante será refratada para a segunda camada de átomos. O feixe refratado, ao incidir na segunda camada de átomos, terá uma parte refletida pelos átomos da segunda camada e uma parte refratada para a terceira camada de átomos. Esse processo se estenderá até a última camada de átomos do cristal (Figura 3.14).

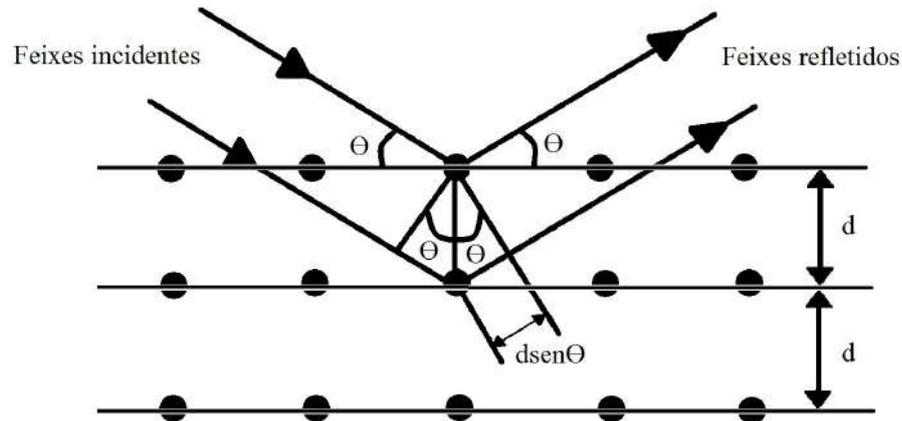


Figura 3.14: Representação esquemática do fenômeno de difração de raios X

Conforme mostra a Figura 3.14, a diferença de caminho óptico para raios refletidos por planos adjacentes é $2d\text{sen}(\theta)$, onde d é a distância entre dois planos hkl (índices de Miller) paralelos e adjacentes da estrutura cristalina e θ é o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano atômico. Para que ocorra interferência construtiva dos fótons refletidos por planos consecutivos, é necessário que a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente [75].

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (3.6)$$

A equação (3.6) é conhecida como Lei de Bragg. Em que λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e seu valor é em torno de 1 \AA , que é a ordem de grandeza das distâncias interplanares.

Para que seja formado um padrão de difração, o comprimento de onda incidente, λ , tem de ser menor ou igual a $2d$. Por esse motivo é que luz visível não pode ser utilizada para produzir esse efeito, visto que o comprimento de onda da luz visível vai de 4000 \AA até 7000 \AA [75]. Cada composto tem seu próprio padrão de difração de raios X. O padrão de difração mencionado aqui é o difratograma. Este é um gráfico de intensidade da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento (2θ) ou da distância interplanar (d), que permite identificar os picos de intensidade, comparando os dados obtidos com aqueles da literatura. A técnica de difração de raios X fornece informações sobre a composição da amostra em proporções de menos de 5% da massa total [111]. O método de Rietveld pode ser descrito como sendo análogo a um método de mínimos quadrados, ou seja, é um método que permite o ajuste

da melhor curva, neste caso, permite o ajuste do melhor difratograma. Cada parâmetro habilitado para ajustar o melhor difratograma tem relação com a amostra analisada (parâmetro de rede, posição dos átomos, entre outros) [112–114]. As medidas de raios X foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da UFF, usando o *Bruker AXS D8 Advance* com radiação $\text{CuK}\alpha$ (Figura 3.15).

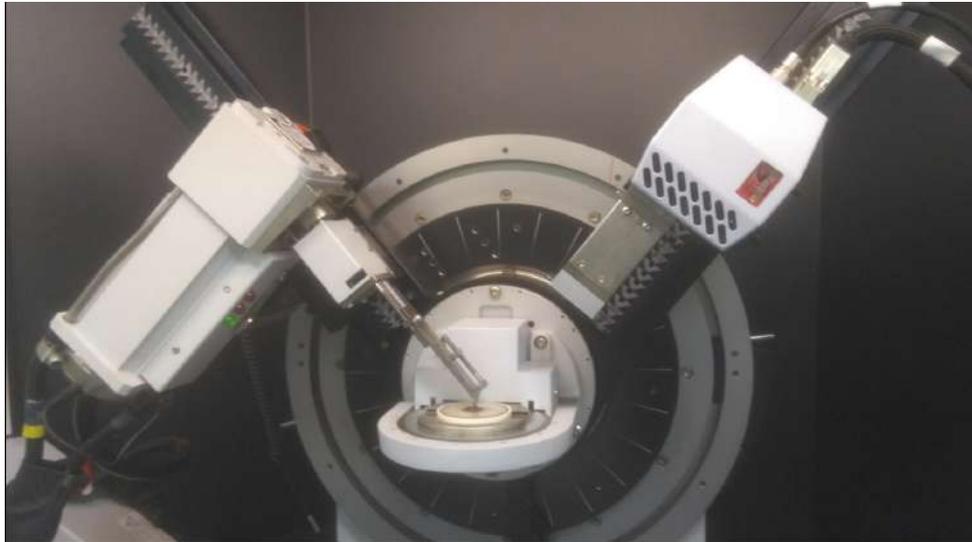


Figura 3.15: Difratorômetro usado neste trabalho (Bruker AXS D8 Advance).

3.4 Voltametria cíclica

Corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo de cargas interfaciais, entre outros, são exemplos de propriedades elétricas mensuráveis utilizadas pelos métodos eletroanalíticos, através da interação de uma substância redox que interage química e/ou fisicamente com outros componentes do meio, assim como com as interfaces. Uma diferença de potencial entre eletrodos em uma célula eletroquímica é um exemplo de perturbação que pode ser analisada por meio de interações no sistema.

Um exemplo de técnica eletroanalítica baseada em fenômenos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho (amostra) e a camada fina de solução circunvizinha a essa superfície é a voltametria. Tal técnica é apontada como dinâmica, já que a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação de um potencial [115]. Dessa forma, é possível obter informações sobre a amostra a partir da obtenção dos valores medidos de corrente elétrica, que aparece entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, em função do potencial aplicado.

As células eletroquímicas mais utilizadas em voltametria são formadas por três eletrodos. Esse sistema é composto por um eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e um auxiliar (contra-eletrodo). A utilização deste terceiro eletrodo serve para garantir uma situação potencioestática, na qual os eletrodos são interligados a um amplificador operacional, que irá agir de acordo com a aplicação de uma diferença de potencial entre a amostra e o eletrodo de referência, possibilitando o aumento da resistência do eletrodo de referência, assim como a diminuição da do eletrodo auxiliar. Dessa maneira, será possível dificultar que

ocorram distúrbios no eletrodo de referência por meio da corrente elétrica que passará entre a amostra e o eletrodo auxiliar.

O sistema experimental descrito anteriormente pode ser utilizado para diferentes caracterizações, sendo que para obter informações qualitativas sobre processos eletroquímicos de uma amostra, a técnica de voltametria cíclica é a mais utilizada. Devido sua característica de fornecer informações imediatas sobre a resposta eletrolítica, como suas propriedades redox e reversibilidade, tal técnica é considerada eficiente. Ela consiste na aplicação de um potencial inicial até um potencial final no eletrodo de trabalho e depois do potencial final até o potencial inicial. Esse processo pode ser feito com diferentes taxas de varredura de potencial e com diferentes janelas de potencial (variação do potencial). Analisando a corrente elétrica como resposta desse processo, pode-se obter informações sobre a cinética de transferência de elétrons e as reações que ocorrem na interface eletrodo de trabalho/eletrólito (meio condutor ionizado) podem ser analisadas [116].

A partir da área do ciclo voltamétrico, podemos obter a capacitância específica de uma amostra. A equação para a capacitância específica é dada por:

$$C = \frac{Q}{mV}, \quad (3.7)$$

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

Podemos escrever a equação 3.7 como:

$$C = \frac{i}{mV/t}, \quad (3.8)$$

visto que a corrente elétrica i é dada por

$$i = \frac{Q}{t}. \quad (3.9)$$

A taxa de varredura citada anteriormente é representada por V/t , que a partir de agora chamaremos de v . Manipulando a equação 3.9, podemos reescrevê-la como

$$i = Cmv. \quad (3.10)$$

Na curva de voltametria cíclica (VC), a corrente é medida no circuito enquanto a voltagem varia entre os valores V_1 e V_2 . Com isso, podemos usar a equação 3.10 e assim obter:

$$\int_{V_1}^{V_2} i(V)dV = \int_{V_1}^{V_2} Cmv dV. \quad (3.11)$$

A parte da esquerda da equação 3.11 representa uma área da curva da VC (Figura 3.16). Como C , m e v são constantes, a equação 3.11 será dada por:

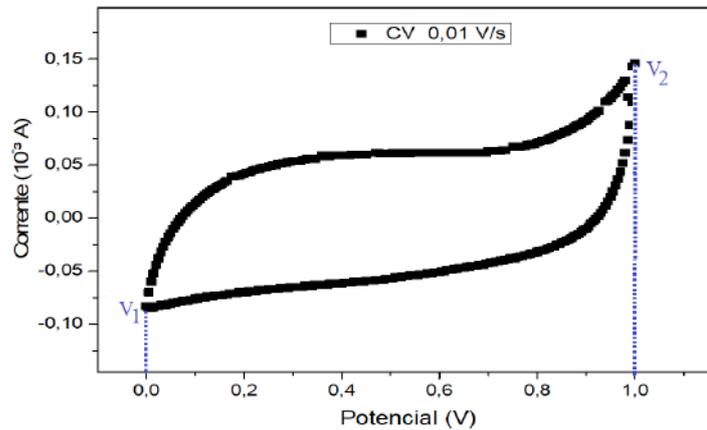


Figura 3.16: Voltograma cíclico da amostra CoFe_2O_4 0,1 Torr, com taxa de varredura de 10 mV/s.

$$Area = (V_2 - V_1)Cm. \quad (3.12)$$

Porém, na curva VC da Figura 3.16 temos 3 possíveis áreas, como mostrado na Figura 3.17:

Quando o capacitor está carregando, então a área corresponde a A_1 (Figura 3.17 (a)) e a equação pode ser escrita como

$$A_1 = (V_2 - V_1)Cm. \quad (3.13)$$

Analogamente, quando o capacitor está descarregando, a área correspondente é A_2 (Figura 3.17 (b)) e a pode ser escrita como

$$A_2 = (V_1 - V_2)Cm. \quad (3.14)$$

Para o cálculo da área A (Figura 3.17 (c)), precisamos subtrair a equação 3.13 da equação 3.14:

$$A = A_1 - A_2 = [(V_2 - V_1)Cm] - [(V_1 - V_2)Cm] \quad (3.15)$$

Manipulando algebricamente a equação 3.15, finalmente chegamos a equação para a capacitância específica em função da área do ciclo voltamétrico:

$$C = \frac{A}{2mv(V_2 - V_1)} \quad (3.16)$$

As medidas eletroquímicas foram realizadas através da análise de VC utilizando um Potenciostato/Galvanostato *Ivium-n-Stat* multicanal do Laboratório de Química Analítica da UFF. Para essas medidas foi utilizada uma solução eletrolítica de Na_2SO_4 com concentração de 0,5 mol/L, uma tela de aço

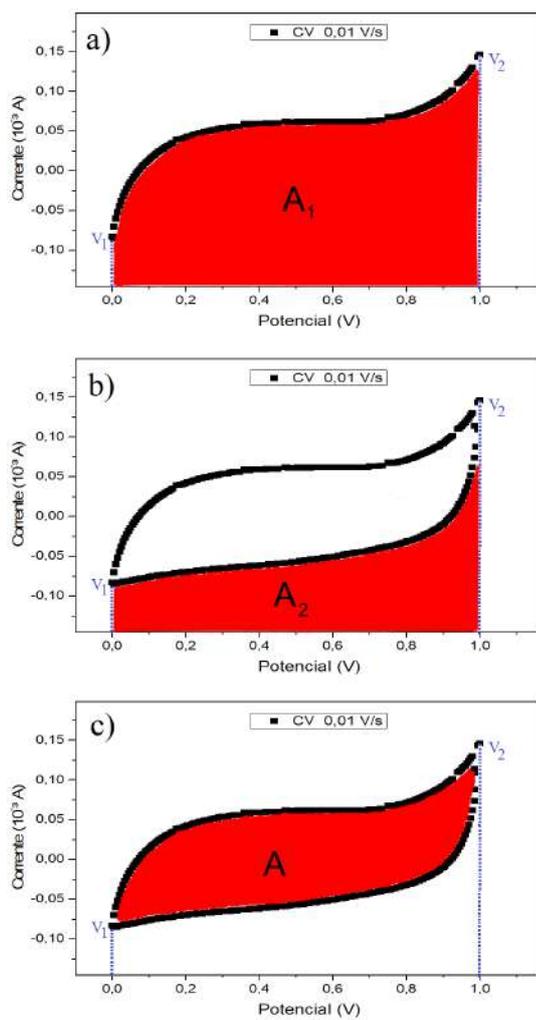


Figura 3.17: Área sob a curva de carregamento a), de descarregamento b) e área do ciclo voltamétrico c).

inox como contra-eletrodo, um eletrdo saturado de calomelano (SCE) como o de referênci e diferentes nanoestruturas de CFO depositadas sobre o substrato de aço inox como eletrdo de trabalho. A janela de potencial utilizada nas medidas foi de 0 até 1 V. O esquema experimental pode ser visto nas Figura 3.18.

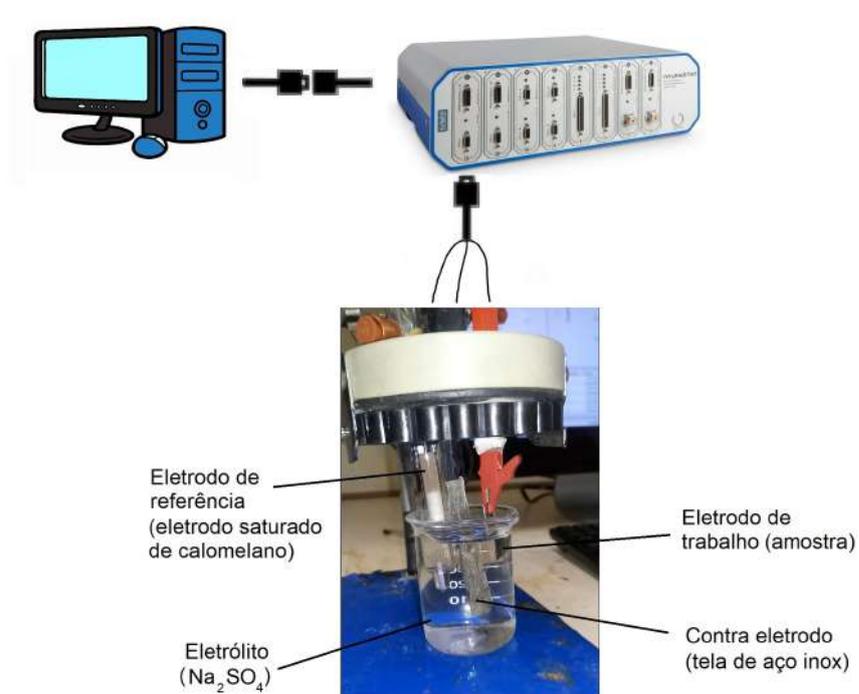


Figura 3.18: Esquema da montagem experimental com três eletrodos para as medições de voltametria cíclica com o Potenciostato/Galvanostato Ivium-n-Stat multicanal utilizado neste trabalho.

3.5 Medidas magnéticas

A medida da variação do fluxo magnético em uma bobina quando um material magnético move-se em seu interior é a base do método empregado para a medição da magnetização de qualquer material. Para cada tipo de medida, uma diferente configuração de bobinas de detecção é empregada. Para o modo de operação *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM), são utilizadas quatro bobinas de detecção, de maneira que a amostra fique centrada entre estas e vibre em torno dessa posição com uma determinada frequência, produzindo um campo magnético que induz uma tensão nas bobinas proporcional ao momento magnético da amostra.

Já para o modo *AC Measurement System* (ACMS), um motor de passos é utilizado para movimentar a amostra entre os centros de duas bobinas em contraposição, gerando uma variação de fluxo magnético. Um voltímetro através da ligação com as bobinas consegue detectar a variação de tensão quando a amostra é levada da parte central de uma bobina para a da outra. A magnetização da amostra em questão é obtida por meio da integração da tensão em relação ao tempo de seu deslocamento [60]. Um computador com um software apropriado é ligado ao equipamento de medida, realizando a integração numérica através da utilização das informações referentes a amostra, gravando sua magnetização em conjunto com o campo magnético aplicado e a temperatura na região na qual a amostra é encontrada.

Os sistemas são compostos também por bobinas supercondutoras responsáveis pela geração de campo magnético que estão banhadas em He líquido. Numa região isolada, o controle da temperatura do sistema é realizado através de um fluxo de He através de um capilar. Para se obter temperaturas inferiores a 4,2 K (hélio líquido), é necessário o bombeamento do banho de hélio, de maneira que essas dependerão das técnicas utilizadas e do equipamento.

Neste trabalho foram utilizados três magnetômetros diferentes (ver Figura 3.19) para as medidas magnéticas. Utilizamos o *Physics Properties Measurement System* (PPMS) 6000 da *Quantum Design* e o *SQUID* modelo *S700X* da *Cryogenic*, ambos localizados no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFF e o *SQUID* modelo *MPMS 3* da *Quantum Design* do Laboratório de Nanomateriais Magnéticos do Instituto de Física da UFRJ.

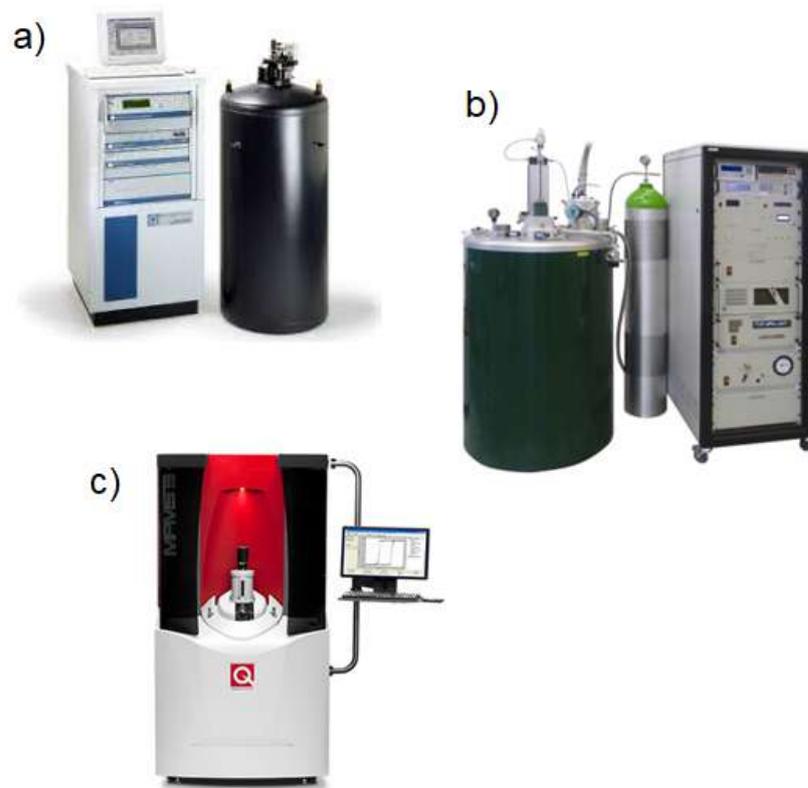


Figura 3.19: Magnetômetros utilizados nesse trabalho: PPMS 6000 da Quantum Design a), SQUID S700X da Cryogenic b) e SQUID MPMS 3 da Quantum Design.

Capítulo 4

Resultados e discussão: nanoestruturas de ferrita de bismuto

4.1 Nanopartículas de ferrita de bismuto produzidas por PLD

As nanopartículas de ferrita de bismuto¹ foram depositadas sobre o substrato de Si (100) ou vidro, com uma distância de 3,3 cm do alvo, por PLD, usando um *laser* de Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) com duração do pulso de 7 ns, taxa de repetição de 10 Hz e energia por pulso de 250 mJ. As deposições foram realizadas a temperatura ambiente utilizando um alvo comercial de BFO. Antes da deposição, a câmara de vácuo do PLD foi evacuada até a pressão de 10^{-6} Torr, então foi injetado gás Ar dentro da câmara através do fluxímetro de massa até atingir a pressão (P) de 2,0 Torr. As nanopartículas de ferrita de bismuto são formadas durante a expansão da pluma de ablação com o gás de fundo. Uma vez formadas no voo, as nanopartículas continuam a interagir com o gás de fundo e atingem o substrato com maior energia cinética quando a pressão na câmara é baixa e menor, quando a pressão é alta. Esta última leva a uma estrutura porosa de nanopartículas para alta pressão de gás de fundo ($P > 1$ Torr) [118]. As nanopartículas foram coletadas depois de 2h de deposição sobre o substrato Si (100) ou vidro. Depois disso, para as nanopartículas depositadas sobre vidro, estas foram raspadas do substrato formando um pó, que foi dividido em 4 partes. Dessas, apenas 3 passaram por um tratamento térmico em atmosfera aberta, com as temperaturas de 300, 400 e 500 °C por 2h. Devido a baixa densidade das nanopartículas, elas foram removidas do substrato a fim de se obter um melhor sinal magnético e também para as medidas de DRX. Isso foi feito raspando a superfície da amostra com outro substrato de vidro utilizando-o como espátula.

utilizando o substrato de vidro, então as nanopartículas foram raspadas utilizando um pedaço de outro substrato de vidro como espátula.

A fim de se entender os efeitos do tratamento térmico das nanopartículas de ferrita de bismuto sobre a morfologia, estrutura e as propriedades magnéticas, as amostras foram analisadas utilizando: o microscópio eletrônico de varredura (MEV) *JEOL JSM 7100 F FEG SEM*; microscopia eletrônica

¹As amostras desse capítulo foram produzidas pelo Dácio Moreira de Souza [117].

de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED), ambos utilizando o *JEOL JEM 2100 F TEM*; difração de raios X (DRX) usando o *Bruker AXS D8 Advance* e linha $\text{CuK}\alpha$; magnetização em função da temperatura (MxT), magnetização em função do campo magnético aplicado (MxH), magnetização em função da temperatura no regime *zero-field-cooling* (ZFC) e *field-cooling* (FC) (utilizando um magnetômetro SQUID da *Cryogenic*). A curva ZFC foi obtida após o resfriamento da amostra sem a aplicação de campo magnético e a FC depois do resfriamento da amostra sob aplicação de campo, assim como as medidas de susceptibilidade *alternating current* (AC) (utilizando um PPMS da *Quantum Design PPMS*).

4.2 Análise morfológica e estrutural

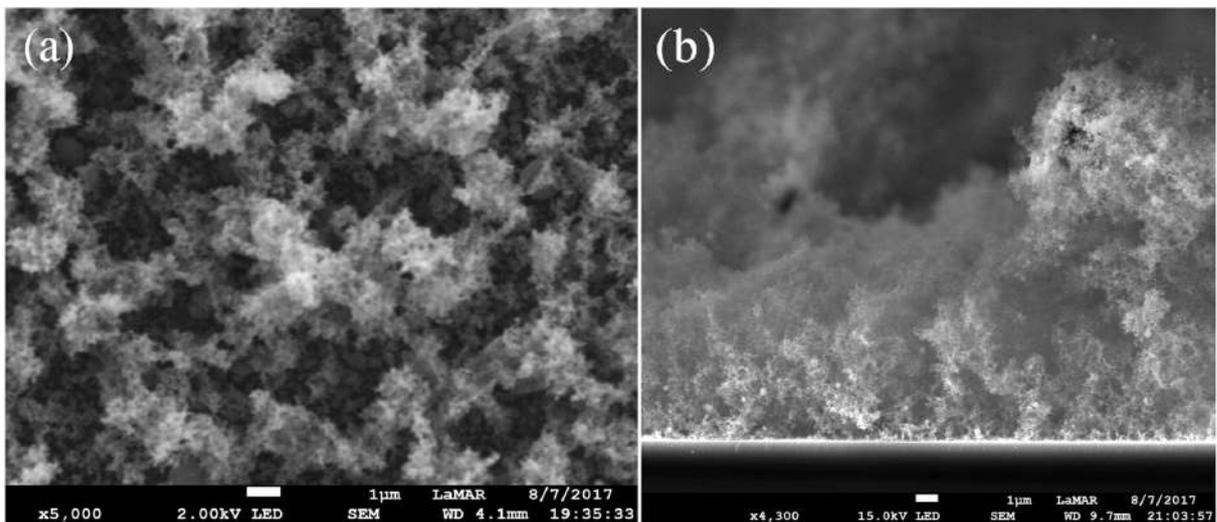


Figura 4.1: Imagens de MEV vista de cima (a) e seção transversal das nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico depositadas sobre o substrato de Si. A barra de escala é de $1 \mu\text{m}$ para (a) e (b). Imagens obtidas no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF pelo Dr. Yutao Xing.

A Figura 4.1 mostra as imagens de MEV da nanoestrutura produzida pela deposição de nanopartículas de ferrita de bismuto no substrato de Si. As imagens mostradas nas Figuras 4.1 a) e b) foram obtidas para a amostra que não foi submetida ao tratamento térmico, no entanto, a estrutura 3D com alta porosidade formada por nanopartículas de ferrita de bismuto também é observada para todas as amostras desse nosso estudo. Observamos que a espessura de deposição é totalmente aleatória devido a baixa energia cinética com que as nanopartículas chegam ao substrato e assim, formam estruturas muito porosas.

Uma melhor caracterização das nanopartículas depositadas foi obtida por MET. Uma característica interessante, é que mesmo na ausência de tratamento térmico, essa amostra apresenta cristalinidade em algumas regiões indicadas por pontos e anel, como pode ser visto no detalhe da Figura 4.2 (a), onde é mostrada a análise da difração de elétrons de área selecionada (SAED) de uma região da amostra com nanopartículas sem tratamento térmico. Olhando para a SAED da Figura 4.2 (a), notamos um anel e alguns pontos espalhados ao redor dele, que é uma característica típica de amostras nanocristalinas com orientação aleatória de grãos [119, 120]. Uma comparação das SAEDs e das partículas mostradas na Figura 4.2 (a) – (d), indica que não apenas a morfologia, mas também a cristalinidade e o tamanho das partículas muda com o processo de tratamento térmico. Isso fica mais evidente quando observamos a análise de SAED das nanopartículas tratadas a 500°C, que mostra um desaparecimento quase total do anel seguido do surgimento de pontos de difração, além da formação de uma nova fase que será discutida adiante, como é mostrado na Figura 4.2 (d).

Como não conseguimos determinar com clareza as fronteiras das nanopartículas de todas as amostras, realizamos uma análise de tamanho qualitativa. Observamos que as partículas das amostras sem tratamento térmico e tratadas em 300 ° C possuem diâmetros próximos. Já a amostra tratada em 400 ° C teve um aumento de suas partículas e por último, as nanopartículas da amostra tratada em 500 ° C possui um diâmetro superior ao de todas as outras amostras.

As imagens de TEM indicaram que o tratamento térmico a 300°C não alterou significativamente o tamanho e a cristalinidade das nanopartículas quando comparadas com as sem tratamento, sugerindo que esta temperatura não é suficiente para induzir o crescimento das partículas. Indexamos os padrões de SAED obtidos para as nossas nanopartículas (Figura 4.2). Para as amostras sem e com tratamento térmico até 400 °C, nós obtivemos uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbam$. Já para as nanopartículas submetidas ao tratamento térmico de 500°C, obtivemos uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial $R-3m$. Os planos indexados a partir do SAED das nanopartículas da amostra sem tratamento térmico são: [121], [221] e [422]; para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 300 °C e 400°C: [121], [201], [002] e [233]; e para a amostra tratada em 500 °C: [101], [0,12], [021], [202] e [122]. Os planos observados para as amostras sem e com tratamento térmico até 400 °C, são compatíveis com a ferrita de bismuto que possui estequiometria $Bi_2Fe_4O_9$ (referência JCPDS 01-074-1098), enquanto que a amostra submetida ao tratamento térmico de 500 °C possui estequiometria $BiFeO_3$ (referência JCPDS 00-014-0181).

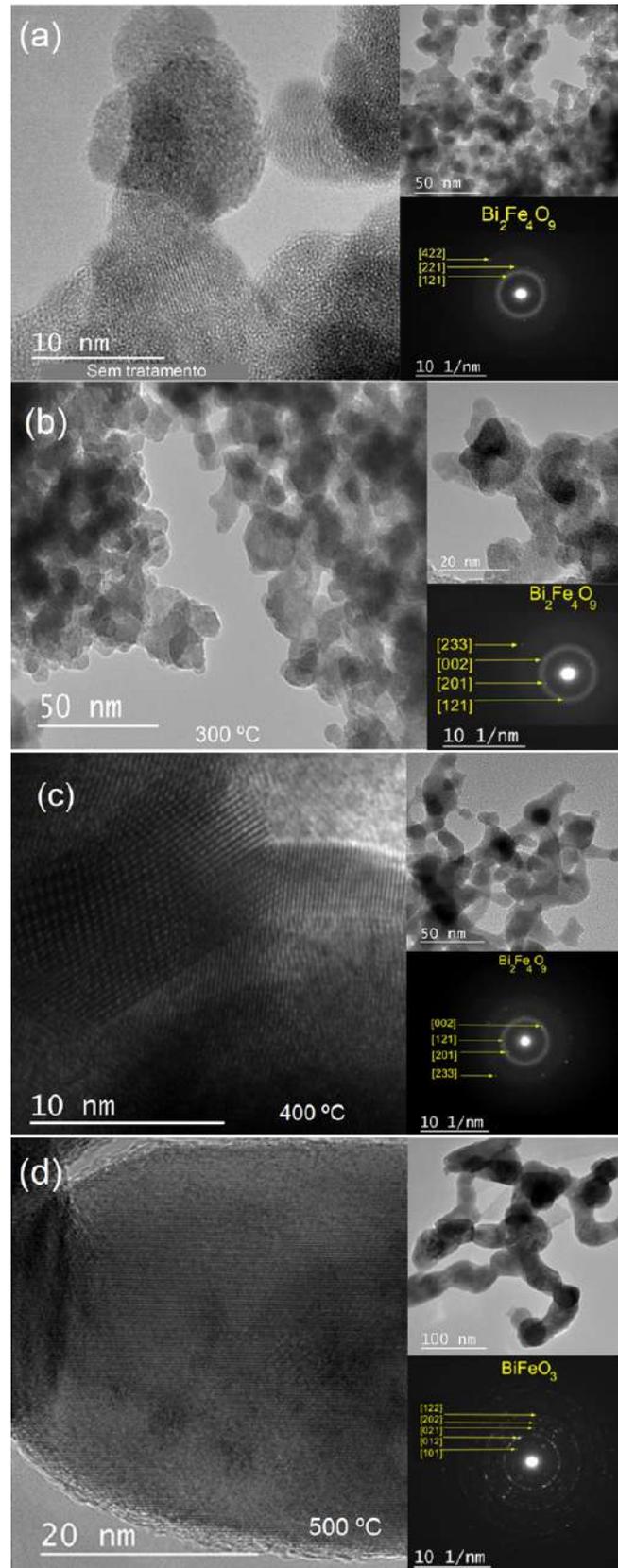


Figura 4.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (esquerda), difração de elétrons de área selecionada (direita inferior), microscopia eletrônica de transmissão (direita superior) das nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico (a), e com os tratamentos térmicos em 300°C (b), 400°C (c) e 500°C (d). Imagens obtidas no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF pelo Dr. Yutao Xing.

Os difratogramas de raios X das nanopartículas removidas (pó) dos substratos de vidro são mostrados na Figura 4.3. Podemos observar que a amostra não tratada termicamente e a tratada em 300 °C apresentam um padrão de DRX característico de uma material amorfo com alguns picos de baixa intensidade sobrepondo o padrão amorfo, indicando uma orientação de grão aleatória dentro das nanopartículas, o que corrobora com a análise de SAED. Entretanto, à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, isso resulta em picos mais bem definidos, sugerindo o crescimento e a cristalização das nanopartículas, assim como, a transição de fase. Esses resultados também estão de acordo com a análise de SAED. Os picos mais intensos observados para a amostra tratada termicamente em 500 °C estão relacionados à estrutura da perovskita BiFeO_3 (indexados em vermelho com referência JCPDS 00-014-0181), enquanto alguns com menores intensidades são provenientes à fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (indexados em azul com referência JCPDS 01-074-1098).

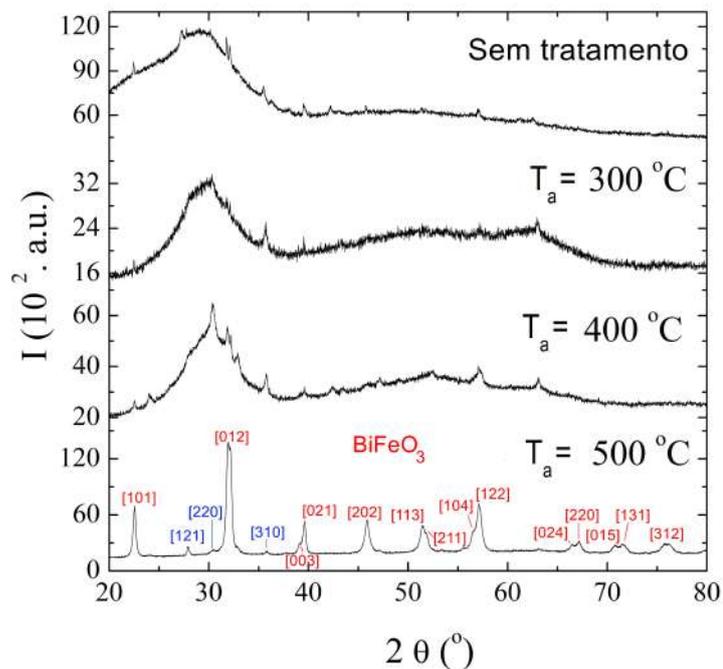


Figura 4.3: Padrões da difração de raios X das nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico e tratadas em diferentes temperaturas (T_a). As famílias de planos indexadas em vermelho correspondem a fase BiFeO_3 e em azul, a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

4.2.1 Resultados magnéticos

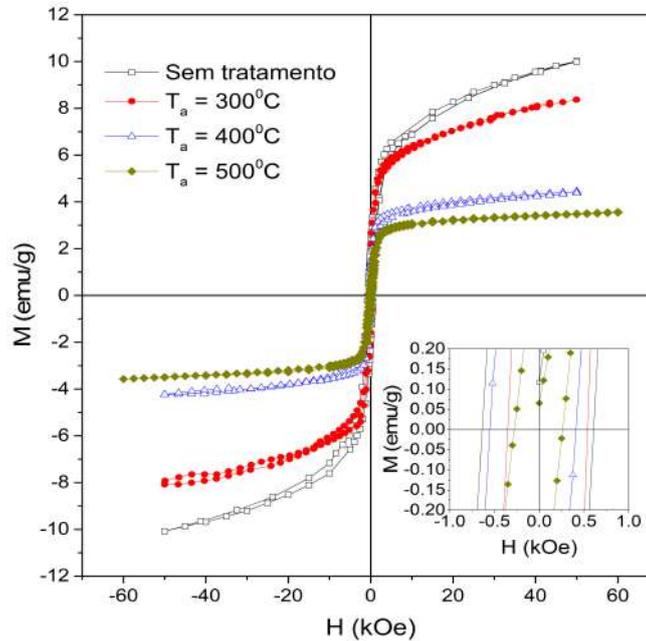


Figura 4.4: Ciclo de histerese medido a 2 K para as amostras de ferrita de bismuto sem tratamento térmico e tratadas em 300, 400 e 500°C.

Assim como para as análises de DRX, as medidas magnéticas também foram realizadas medindo o pó removido do substrato de vidro. A Figura 4.4 mostra a magnetização isotérmica, $M(H)$, curvas obtidas para as amostras sem e com tratamento térmico, medidas sob um campo magnético aplicado de até 90 kOe e temperatura de 2 K. A partir da curva $M(H)$ para as nanopartículas sem tratamento térmico, duas contribuições são observadas: primeiro, uma componente tendendo a saturar em campos baixos, assemelhando-se a uma contribuição de fase ferromagnética, e segundo, uma componente que não satura, responsável pela variação quase linear em campos altos, sugerindo uma contribuição de fase paramagnética. Uma estrutura magnética núcleo-casca (*core-shell*) tem sido considerada por alguns autores para descrever as propriedades magnéticas de nanopartículas de materiais antiferromagnéticos [50, 121, 122], por exemplo, Huang *et al.* consideraram aglomerados ferromagnéticos na superfície e um núcleo antiferromagnético com um momento magnético descompensado para descrever o comportamento magnético de nanopartículas de ferrita de bismuto [50]. De acordo com esse modelo, os aglomerados da superfície dão origem à contribuição ferromagnética, enquanto que o momento magnético descompensado do núcleo faz com que este se comporte como um material paramagnético. Portanto, o modelo núcleo-casca está de acordo com a curva $M(H)$ para nanopartículas sem tratamento térmico mostradas na Figura 4.4, uma vez que a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ também é antiferromagnética.

É bem conhecido que a superfície desempenha um papel importante nas propriedades magnéticas das nanopartículas e sua importância aumenta à medida que o diâmetro das nanopartículas diminui. Uma vez que o tamanho das nanopartículas aumenta com a temperatura do tratamento térmico (como mostrado na Figura 4.2), espera-se que ocorra uma diminuição nos efeitos de superfície à medida que a

temperatura do tratamento térmico das partículas aumenta. De fato, a Figura 4.4 mostra que quanto maior o tamanho das nanopartículas (temperatura do tratamento térmico) menor a contribuição ferromagnética, que está de acordo com o modelo núcleo-casca (uma estrutura magnética do tipo núcleo-casca).

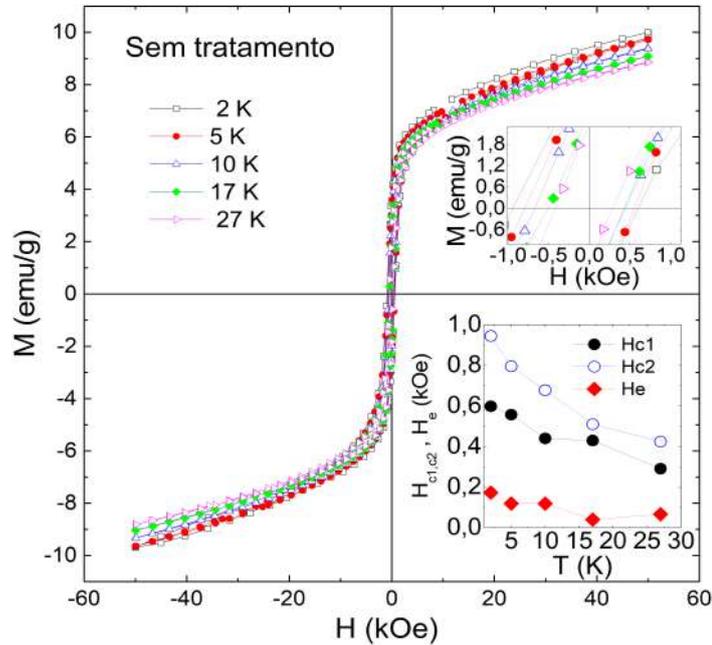


Figura 4.5: Ciclo de histerese FC medido a 2, 5, 10, 17 e 27 K para as nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico. No canto superior direito é mostrado o ciclo de histerese ampliado em torno da região de campo baixo e no canto inferior, $H_{c1,c2}$ e H_e em função da temperatura.

A Figura 4.5 mostra o ciclo de histerese para as curvas FC (*Field Cooled*) das nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento térmico medidas em diferentes temperaturas após o resfriamento sob um campo magnético aplicado de 50 KOe à temperatura ambiente. Nós podemos ver o ciclo de histerese deslocado, com um campo coercitivo, H_c , de 600 Oe e um deslocamento de ciclo, H_e , de 170 Oe, que é da mesma ordem de grandeza que os observados em outras nanopartículas de ferrita de bismuto [123], veja a inserção superior da Figura 4.5. Esse deslocamento é uma característica clara dos efeitos da polarização de troca (*exchange bias*), tipicamente vistos em bicamadas de um material ferromagnético e antiferromagnético [124], bem como em ligas magnéticas diluídas [125,126]. A presença do *exchange bias* é uma indicação da existência de uma interface entre as fases ferromagnética (superfície) e antiferromagnética (núcleo) em nossas nanopartículas. A parte inferior direita da Figura 4.5 mostra o campo de *exchange bias*, H_e , como uma função da temperatura para as nanopartículas sem tratamento térmico, calculado usando $H_e = (H_{c1} + H_{c2})/2$, quando $H_{c1,c2}$ interceptam $M(H)$ com o eixo H .

A Figura 4.6 mostra o ciclo de histerese para as curvas FC nas nanopartículas de ferrita de bismuto sem tratamento e com tratamento em 300 e 400°C medidas após o resfriamento das amostras sob um campo magnético de 50 KOe a partir da temperatura ambiente até 5 K. Apesar das nanopartículas sem e com tratamento térmico parecerem ter o mesmo tamanho, o campo coercivo diminui após o tratamento

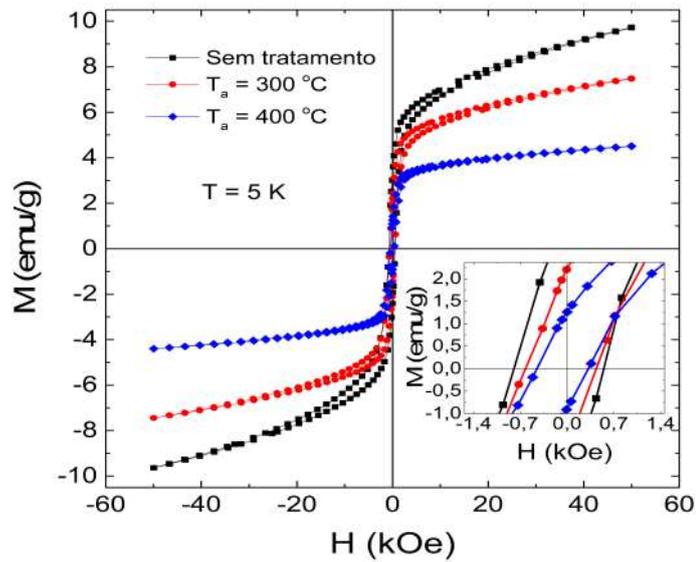


Figura 4.6: Ciclo de histerese FC medido a 5K para as nanopartículas de ferrita de bismuto sem e com tratamento térmico a 300 e 400°C. No canto inferior direito é mostrado o ciclo de histerese ampliado em torno da região de campo baixo.

a 300°C, o que é mostrado na parte inferior direita da Figura 4.6. O tratamento térmico a 300°C diminui a orientação cristalográfica aleatória de grão dentro das nanopartículas, aumentando a anisotropia e a quantidade de momento magnéticos dentro das nanopartículas na fase antiferromagnética. Isso também se manifesta na diminuição da contribuição da fase ferromagnética nas curvas $M(H)$ (ver Figura 4.4). Com a realização do tratamento térmico em temperaturas mais altas, o campo coercivo diminui ainda mais. Isso pode estar associado à diminuição da anisotropia de superfície com o aumento do diâmetro das nanopartículas. Além do que quanto maior a cristalinidade das NPs menor é o efeito de clusters ferromagnéticos na superfície.

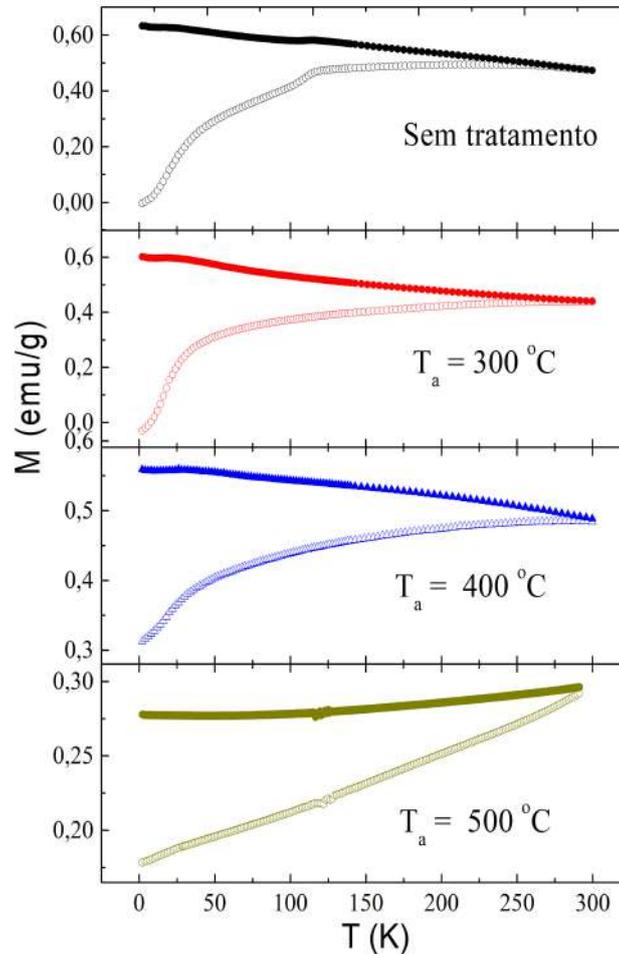


Figura 4.7: Curvas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe para as nanopartículas de ferrita de bismuto sem e com tratamento térmico.

A Figura 4.7 mostra as curvas de magnetização ZFC e FC das nanopartículas de ferrita de bismuto em função da temperatura medidas sob um campo magnético aplicado de 100 Oe. A curva ZFC para as nanopartículas sem tratamento e as tratadas em 300 e 400° C mostram um amplo máximo em torno da temperatura ambiente e uma alta diminuição perto dos 35 K, enquanto a curva FC aumenta monotonicamente à medida que a temperatura diminui. O máximo amplo está associado ao bloqueio progressivo dos momentos magnéticos descompensados do núcleo conforme a temperatura diminui. Um máximo na curva de magnetização ZFC das nanopartículas de ferrita de bismuto em baixas temperaturas (35 K) foi observado por alguns autores [50, 123] e está associado a uma transição do tipo vidro de spin. A interação entre nanopartículas antiferromagnéticas desempenha um papel importante na manifestação de uma transição do tipo vidro de spin [127]. Como nossas nanopartículas não estão compactas (pouco contato), diferentemente dos autores [50, 123], na qual observaram a transição do tipo vidro de spin para NPs muito interagentes (compactas), a interação magnética entre nanopartículas tem efeito menor, sugerindo que o ressalto observado em 35 K pode estar relacionado a um processo de bloqueio ferromagnético dos aglomerados na casca. Para as nanopartículas tratadas em 500° C, a curva FC é quase independente da temperatura e a curva ZFC diminui monotonicamente à medida que a temperatura diminui. Esse

comportamento é típico de nanopartículas antiferromagnéticas de maior diâmetro [50]. No entanto, a mudança significativa observada nas curvas ZFC das amostras sem tratamento térmico até a tratada em 400° C em comparação com a amostra tratada em 500° C pode estar relacionada à estrutura cristalina dessas nanopartículas. As nanopartículas sem tratamento térmico mostram uma anomalia magnética nas curvas ZFC e FC por volta de 120 K, que pode corresponder a algumas mudanças associadas à estrutura de domínios magnéticos da ferrita de bismuto [51].

Para entender a origem do ressalto observado em torno de 35 K nos dados de magnetização DC, estudamos a suscetibilidade AC de todas as amostras. A Figura 4.8 mostra a suscetibilidade em fase χ' e fora de fase χ'' em função da temperatura medida em uma faixa de frequência de 10 Hz a 10 kHz para as nanopartículas sem e com tratamento térmico. A suscetibilidade AC exibe uma dependência com a frequência em baixas temperaturas para todas as amostras estudadas. A partir da componente χ' é notável que existe a presença de dois processos localizados em torno de 35 K e 110 K para as nanopartículas sem tratamento térmico, e um processo em torno de 50 K tanto para as nanopartículas tratadas em 300°C e 400°C. Para as nanopartículas tratadas em 500°C, o χ' não apresenta qualquer anomalia ou dependência com a frequência (f). A partir da componente χ'' , todas as amostras estudadas mostraram um processo em torno dos 35 K que é dependente da frequência. Para a amostra sem tratamento térmico, o pico desloca-se para uma temperatura mais baixa conforme a frequência aumenta. A partir desses dados obtemos o tempo de relaxação em diferentes temperaturas, pois $\chi''(T, f)$ tem um máximo quando a condição $\omega\tau(T) = 1$ é satisfeita ($\omega = 2\pi f$). Uma análise mais aprofundada desses dados pode ser feita analisando o gráfico do tempo de relaxação, τ , em função da temperatura, τ versus $1/T$, possui um comportamento linear, conforme mostrado na figura 4.8 (a). Ajustando uma lei de Arrhenius, $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{eff}/T)$, aos dados experimentais, fornece como valor para a barreira de energia $U_{eff} = 703(56)K$ e $\tau_0 = 1,1(2) \times 10^{-12}s$. O valor obtido para τ_0 indica que o processo a 35 K observado para a amostra sem tratamento térmico está associado ao efeito de bloqueio de nanopartículas monodomínios [8]. Este resultado sugere que a transição *spin-glass* observada por alguns autores para nanopartículas de BiFeO₃ pode estar relacionada à interação interpartículas ao invés de um efeito intrapartículas [123]. As nanopartículas produzidas por PLD sob maior pressão na câmara têm pouco contato com seus vizinhos, o que fornece um sistema muito interessante para o estudo de interação magnética, já que evita o uso de surfactante que afeta a anisotropia da superfície [128].

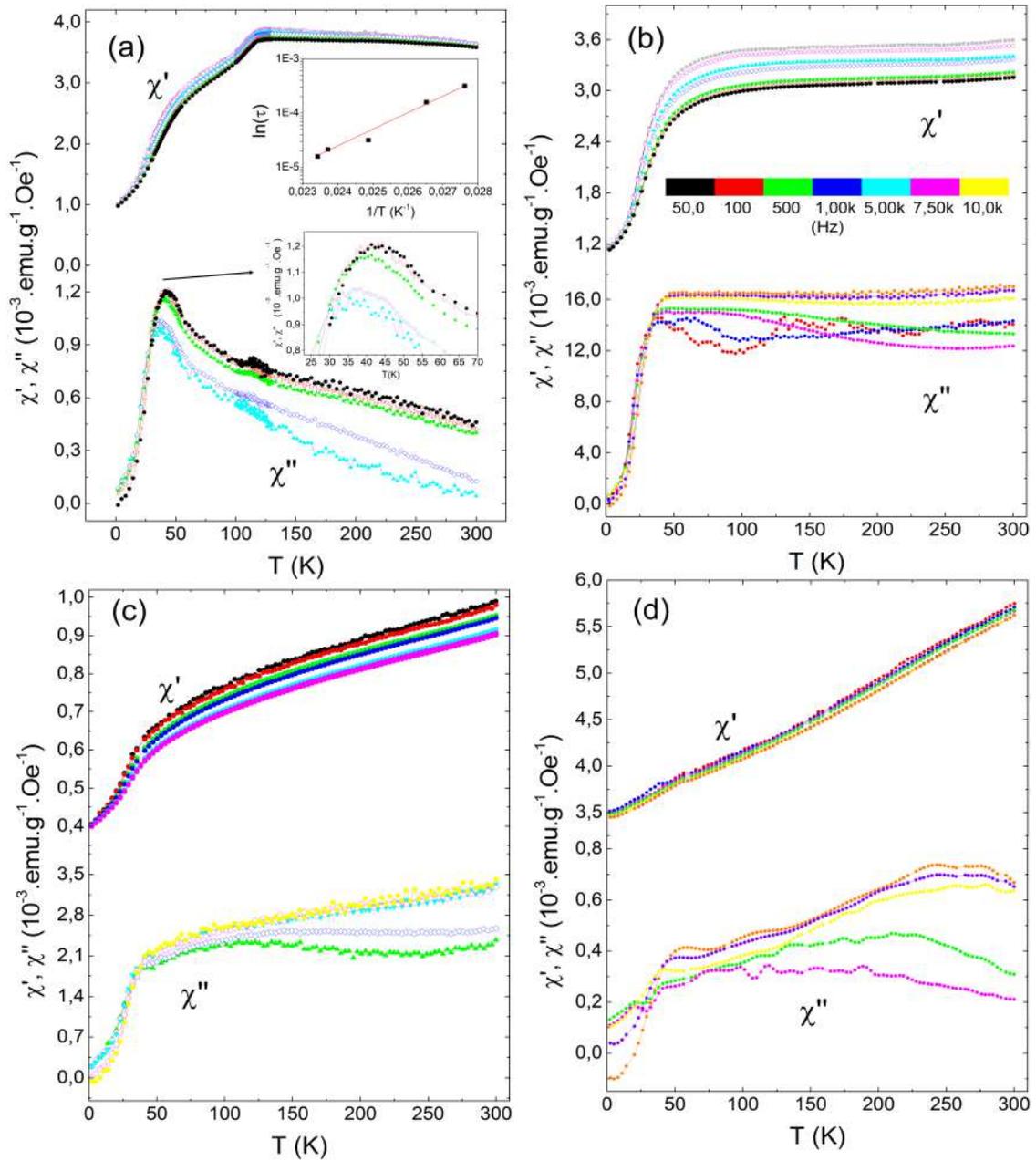


Figura 4.8: Dependência da temperatura das componentes em fase χ' (superior) e fora de fase χ'' da suscetibilidade AC das nanopartículas sem tratamento térmico (a) e tratadas em 300°C (b), 400°C (c) e 500°C (d).

4.3 Conclusões

Foram produzidas e caracterizadas nanopartículas de ferrita de bismuto com alta porosidade por deposição por *laser* pulsado. As nanopartículas sem e com tratamento térmico até 400° C exibem uma estrutura ortorrômbica com estequiometria $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ apresentando um aumento de volume conforme a temperatura de tratamento térmico aumenta, enquanto as nanopartículas tratadas em 500° C exibem uma estrutura romboédrica distorcida com estequiometria BiFeO_3 e têm os maiores diâmetros dentre todas as amostras. As propriedades magnéticas das nanopartículas são descritas considerando um núcleo ordenado antiferromagneticamente descompensado e aglomerados ferromagnéticos na superfície da casca. As medidas de magnetização DC mostram que o campo de *exchange bias* das nanopartículas de ferrita de bismuto depende do tamanho e do grau de cristalização das nanopartículas. As medidas magnéticas AC da amostra sem tratamento térmico mostram um processo dependente da frequência em baixa temperatura, de maneira que o valor de τ_0 obtido ($1,1(2) \times 10^{-12}\text{s}$) indica que o processo que ocorre em 35 K está associado ao efeito de bloqueio de NPs monodomínios, e não a uma transição do tipo vidro de spin, uma vez que nossas NPs são muito porosas e pouco interagentes. As nanoestruturas produzidas possuem pouca interação magnética entre partículas e, portanto, fornece uma boa plataforma para o estudo de propriedades magnéticas de nanopartículas.

Capítulo 5

Resultados e discussão: nanoestruturas de ferrita de cobalto

5.1 Nanopartículas de ferrita de cobalto produzidas por PLD

Filmes finos e nanopartículas de CFO foram depositadas sobre os substratos Si (100), aço inox e grades de cobre por deposição por *laser* pulsado usando um *laser* Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) com duração do pulso de 7 ns, taxa de repetição de 10 Hz e energia por área de 37 J/cm^2 . As deposições foram realizadas à temperatura ambiente a partir de um alvo comercial de CoFe_2O_4 usando diferentes condições de deposição: vácuo (10^{-6} Torr) e de altas pressões de O_2 (0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 Torr). Em todas as deposições a distância entre o alvo e o substrato foi mantida fixa no valor de 4,3 cm. As amostras preparadas utilizando o substrato de Si (100) para todas as pressões tiveram dois diferentes tempos de deposição: 5 e 40 min. Utilizamos as amostras depositadas sob menor tempo para as análises morfológicas e as de maior tempo para as magnéticas. Já o tempo de deposição para as amostras sobre o aço inox foi escolhido de acordo com a taxa de deposição de CFO em cada pressão, a fim de mantermos a mesma espessura para essas amostras. Para as análises no MET, utilizamos grades do tipo *Lacey carbon 200 mesh* da empresa *Ted Pella*, entretanto para analisar o filme, utilizamos a amostra depositada no substrato de Si, que passou pelo processo de FIB antes de ser levada ao MET. As massas de CFO depositadas foram obtidas através de uma balança de quartzo que foi colocada dentro da câmara do PLD, fazendo o papel dos substratos e seguindo as mesmas condições de deposições, ou seja, 4,3 cm do alvo e sob as mesmas pressões utilizadas. As nanopartículas de CFO depositadas no substrato de aço foram tratadas termicamente em 200°C por 1 hora em atmosfera de O_2 para que possuíssem maior adesão ao substrato durante as medidas de voltametria cíclica (VC). Verificamos que esse procedimento não afeta a morfologia e cristalinidade das amostras de nanopartículas depositadas.

Para entendermos o efeito da estrutura e da morfologia nas propriedades magnéticas das nanopartículas de CFO depositadas, as amostras foram analisadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (*JEOL JSM 7100F FEG*), microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED), ambas através do microscópio eletrônico de transmissão (*JEOL*

JEM 2100F), difração de raios X (*Bruker AXS D8 Advance* com linha $\text{Cu K}\alpha$), magnetização versus temperatura ($M \times T$) e magnetização versus campo magnético aplicado ($M \times H$) utilizando os magnetômetros citados na seção 3.5. As propriedades eletroquímicas foram analisadas por estudos de voltametria cíclica (VC), utilizando um potenciostato/galvanostato *Ivium-n-Star*. Usamos uma solução de 0,5 M de Na_2SO_4 como eletrólito, uma tela de aço inoxidável como contra-eletródo e um *Saturated Calomel Electrode* (SCE) como eletródo de referência.

5.2 Análise morfológica e estrutural

A Figura 5.1 mostra as imagens de elétrons secundários obtidas por MEV de cada amostra depositada sobre Si[100] nas diferentes pressões. As colunas da esquerda possuem menor aumento e a do meio, maior. Ao lado da morfologia é possível ver suas respectivas seções transversais (coluna da direita). Para a amostra depositada sob vácuo (10^{-6} Torr), podemos notar a formação de um filme fino rugoso, com espessura de aproximadamente 92 nm. Para as amostras depositadas sob 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 Torr de O_2 , suas espessuras são respectivamente por volta de 95, 250, 280 e 328 nm. Como o tempo de deposição foi o mesmo para todas as amostras (5 min), isso implica numa diminuição da densidade e maior área superficial, resultando em nanopartículas cada vez mais dispersas, como também podemos ver com clareza analisando a coluna do meio da Figura 5.1. Essa mudança de morfologia está associada ao aumento da pressão dentro da câmara do PLD no momento da deposição.

A Figura 5.2 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra depositada em vácuo e produzida por FIB. Em a), observamos o filme de CFO com aproximadamente 92 nm de espessura. Esse filme é composto por cristalitos com diâmetro médio de 3 nm ($\sigma = 0,22$), como podemos observar em b) e c). Indexamos o padrão de SAED (referência JCPDS 01-079-1744) do filme na Figura 5.2 d) e obtivemos a estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3m, com os anéis de difração já conhecidos da rede CFO, de maneira que os mais intensos correspondem aos planos [311], [400] e [440]. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras depositadas sob as pressões de 0,1 Torr, 0,25 Torr e 0,5 Torr são mostradas na Figura 5.3. Por último, a Figura 5.4 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de baixa resolução (a) e alta resolução (b) e (c), e em d) é mostrada a difração de elétrons de área selecionada (SAED) da amostra depositada sob pressão de 1.0 Torr apresentando a mesma fase e os mesmos planos que o filme. A Figura 5.5 foi obtida através da distribuição de tamanhos¹ das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e ajustada com uma curva log-normal (linha vermelha). Esses resultados de TEM mostram que tanto o filme quanto as nanoestruturas mais porosas (depositadas em altos valores de pressão) são formados de nanopartículas com o mesmo diâmetro médio (dentro do erro experimental)² e mesma fase estrutural, sugerindo que a pressão somente afeta a distribuição espacial das nanopartículas depositadas conforme mostram as imagens de MEV (Figura 5.1). As caracterizações estruturais e morfológicas das nanoestruturas depositadas por PLD realizadas nesse trabalho revelam detalhes importantes e inéditos das

¹ σ é a largura da distribuição.

²Os valores de σ para as amostras de CFO depositadas sob 0,1, 0,25, 0,5 e 1 Torr são, respectivamente: 0,31, 0,26, 0,30 e 0,35.

nanoestruturas obtidas a partir da técnica PLD e podem contribuir para a produção de nanoestruturas apropriadas para diferentes aplicações. Nas próximas seções são apresentados os estudos de capacitância e magnéticos obtidos para essas nanoestruturas.

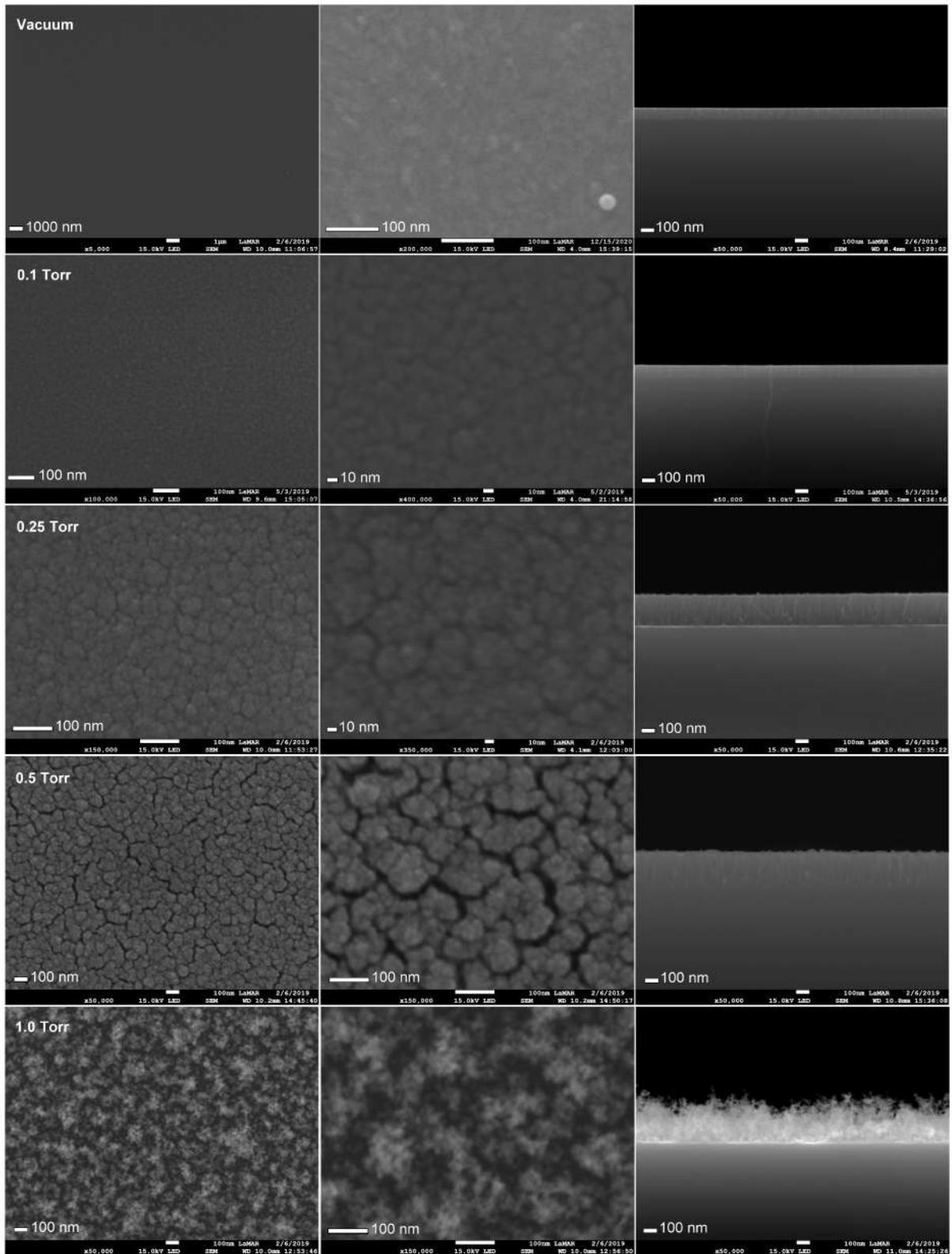


Figura 5.1: Imagens de MEV vistas de cima e seções transversais (coluna da direita) das amostras de CFO depositadas sobre o substrato de Si em vácuo e outros diferentes valores de pressão de O₂ na câmara de deposição (0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 Torr).

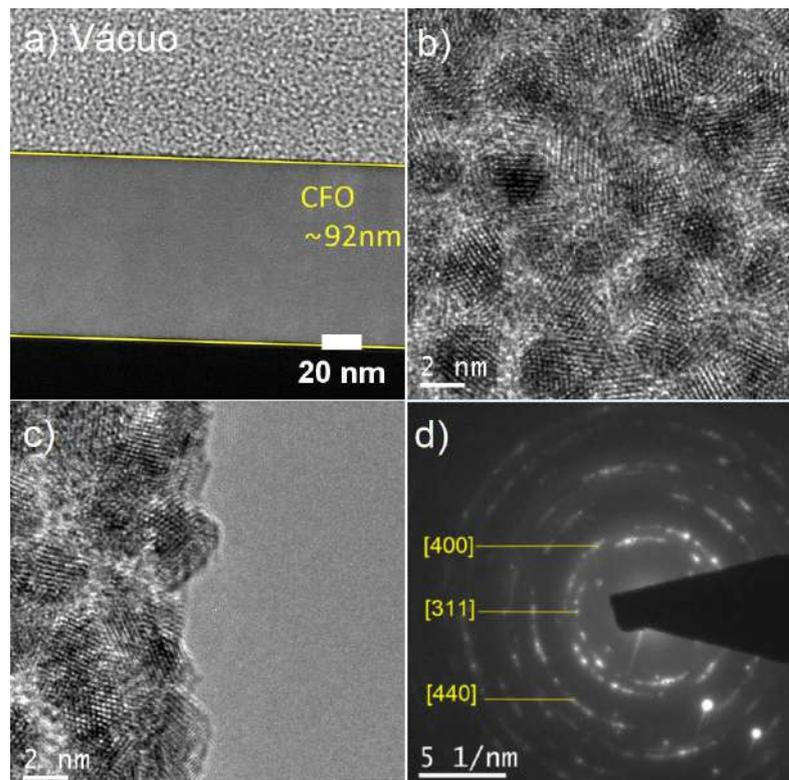


Figura 5.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (a), (b) e (c) e difração de elétrons de área selecionada (SAED) d) da amostra CFO depositada em vácuo sobre o substrato de Si e produzida por FIB. Imagens obtidas pelo Dr. Braulio Soares Archanjo no Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro.

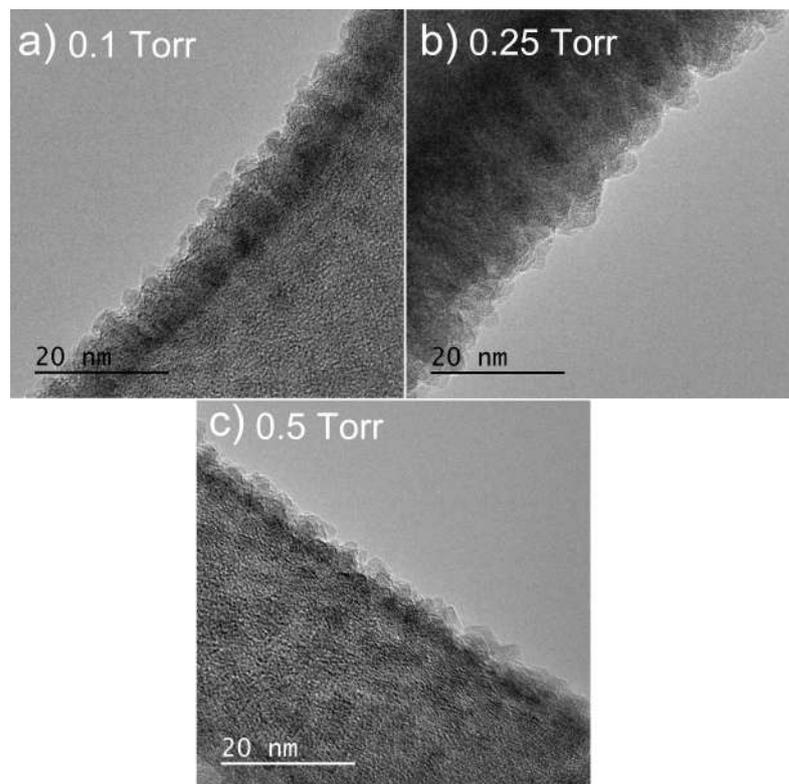


Figura 5.3: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (a), (b) e (c) das amostras CFO depositadas nas grades sob as pressões de a) 0,1, b) 0,25 e c) 0,5 Torr de O_2 . Imagens obtidas pela Dra. Natasha Midori Sugihiro no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF.

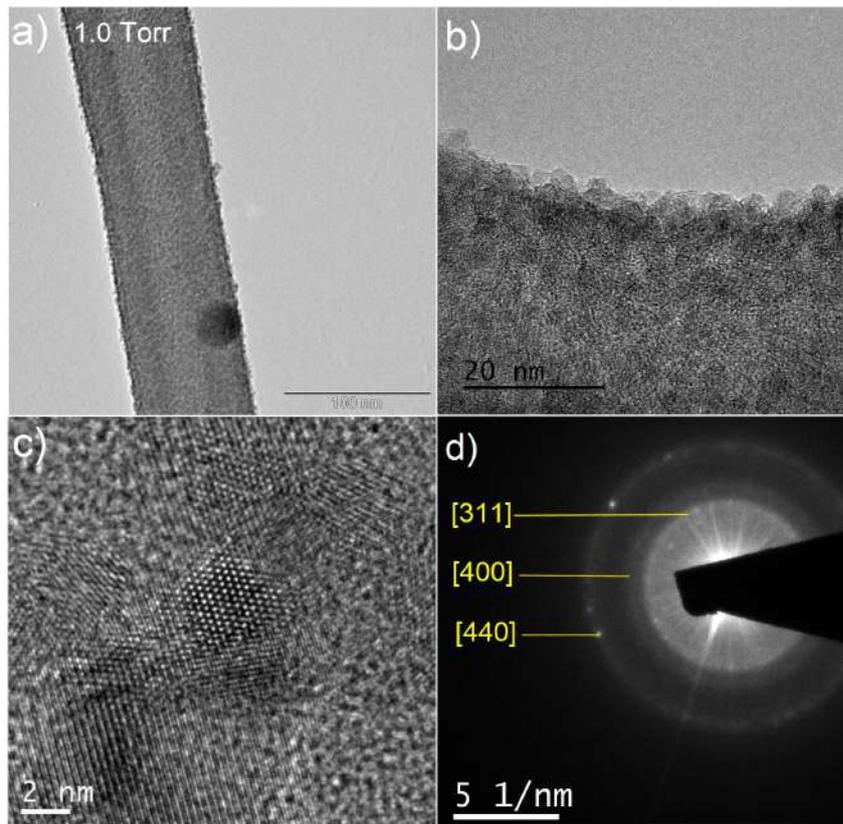


Figura 5.4: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de baixa resolução (a) e alta resolução (b) e (c) da amostra CFO 1,0 Torr depositada na grade, e em d) é mostrada sua difração de elétrons de área selecionada (SAED). Imagens obtidas pela Dra. Natasha Midori Sugihiro no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF (b) e pelo Dr. Braulio Soares Archanjo no Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro (a, c e d).

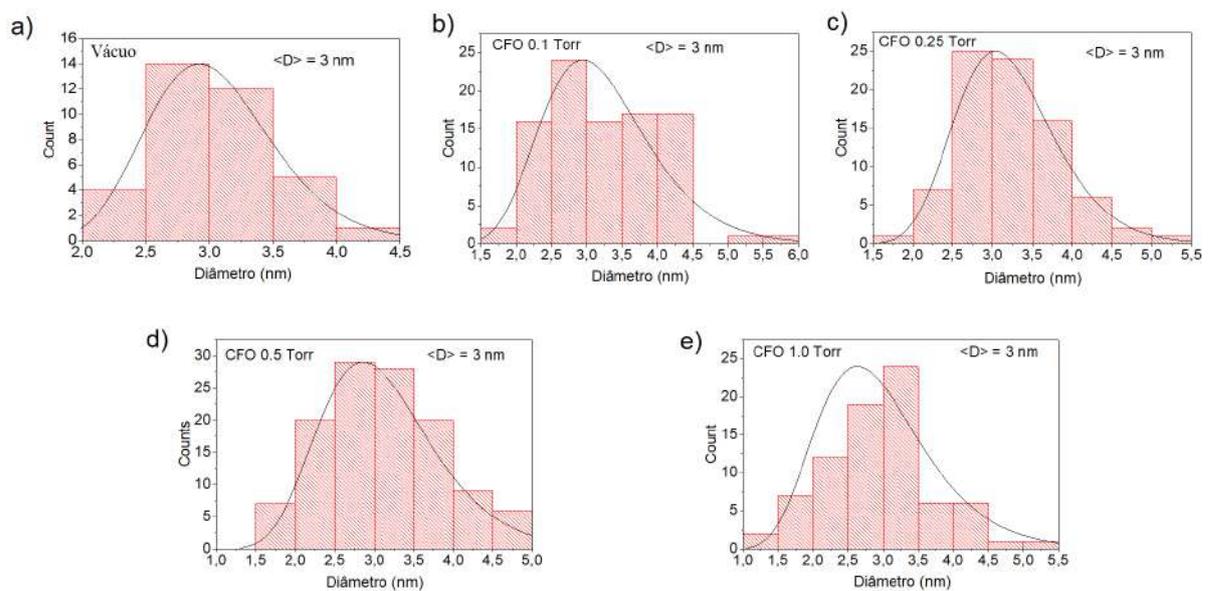


Figura 5.5: Distribuição de tamanho das amostras de CFO ajustada com uma curva log-normal.

5.3 Análise eletroquímica

Realizamos medidas de voltametria cíclica a fim de verificarmos qual o efeito das diferentes morfologias na capacitância específica. Utilizamos uma janela de potencial de 1 V e taxas de varreduras de: 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mV/s para cada amostra. A Figura 5.6 mostra os voltamogramas obtidos para as amostras depositadas em vácuo e com as pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 Torr de O₂ sobre substratos de aço inox. Utilizamos o *software Origin* versão 9.1 para calcular as áreas de todos os ciclos voltamétricos da Figura 5.6. Os resultados são mostrados na Tabela 5.1. Para calcularmos a capacitância específica em função da área da amostra (1 cm² para todas as amostras), utilizamos a equação 3.16, trocando a massa m pela área da amostra. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 5.2. Já para os cálculos da capacitância específica em função das massas das amostras, que foram obtidas através da balança de *quartzo*, utilizamos a equação 3.16. Os valores das capacitâncias específicas em função da massa e suas respectivas massas são mostradas na Tabela 5.3. A fim de uma melhor visualização para facilitar na análise da capacitância em função das diferentes taxas de varredura e das pressões de deposição, os resultados obtidos de capacitância foram resumidos nos gráficos mostrados na Figura 5.7.

A capacitância depende de fatores geométricos, sendo esperado maior valor de capacitância específica quanto maior for a área da superfície do material. De acordo com esse princípio seria esperado que quanto maior a pressão de deposição das nanoestruturas desse trabalho maior seria o valor da capacitância devido ao aumento da superfície específica encontradas nessas amostras. Analisando a Tabela 5.3 e a Figura 5.7, percebemos que, de fato, os menores valores de capacitância específica correspondem a amostra depositada em vácuo (filme), devido a sua menor área superficial. Porém, percebemos que os valores obtidos para a nanoestrutura com maior superfície específica (amostra CFO 1,0 Torr) possui valores menores em comparação com as nanoestruturas mais compactas como as amostras CFO 0,1 e 0,5 Torr.

Observamos o mesmo efeito de que para velocidades baixas de varredura o valor de capacitância é maior nas nanoestruturas mais compactas, assim como observado na referência [129], na qual os autores caracterizaram nanoestruturas porosas semelhantes as da CFO depositadas com 1,0 Torr. Eles argumentaram que devido a grande distância entre as NPs e o substrato de aço inox, para altas taxas de varredura, não dava tempo para que muitas partículas participassem do processo de carga e descarga. Nós estudamos esse processo para diferentes tipos de morfologia e nossos resultados sugerem que para esses tipos de nanoestruturas não só a superfície específica da amostra é importante para se obter um valor alto de capacitância, mais o contato elétrico entre as nanopartículas também é um fator importante. Com efeito, os resultados mostrados na Figura 5.7 mostram que a amostra com maior valor de capacitância específica é a depositada com 0,1 Torr, que corresponde a uma morfologia contendo nanopartículas com muito contato entre si. O filme fino é a amostra com menor capacitância por possuir menor superfície específica. Já as amostras contendo nanopartículas depositadas em altos valores de pressão possuem maior valor de capacitância de que o do filme por possuírem maior superfície específica, no entanto, dentre estas a com maior contato entre nanopartículas (a mais compacta) é a que apresenta o maior valor de capacitância específica. Esses resultados sugerem que um supercapacitor pode ser obtido a partir dessa

técnica caso seja possível aumentar contato elétrico entre as nanopartículas das estruturas muito porosas.

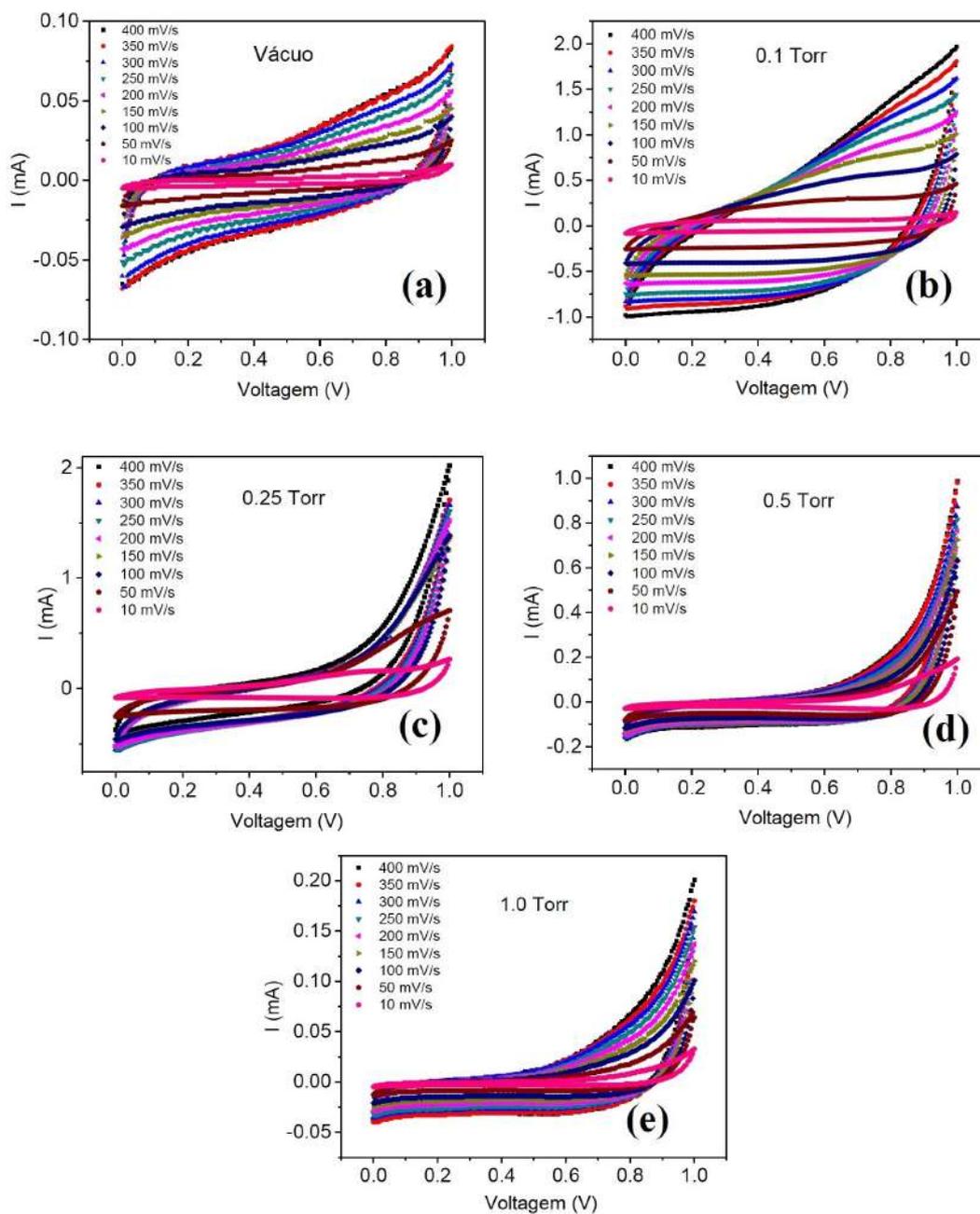


Figura 5.6: Voltametria cíclica das amostras de CFO com diferentes taxas de varredura de tensão.

Área (A.V.)									
Taxa (mV/s)	10	50	100	150	200	250	300	350	400
Vácuo ($\cdot 10^{-5}$)	0,38	1,24	2,31	2,65	3,35	4,00	4,72	5,23	5,22
0,1 Torr ($\cdot 10^{-4}$)	1,03	3,94	6,58	8,08	9,09	10,0	10,7	10,9	11,5
0,25 Torr ($\cdot 10^{-4}$)	1,36	2,64	3,35	3,29	3,31	3,23	3,17	3,12	3,04
0,5 Torr ($\cdot 10^{-4}$)	0,44	0,78	0,98	1,03	1,14	1,24	1,34	1,43	1,51
1,0 Torr ($\cdot 10^{-5}$)	0,53	1,42	2,35	2,74	3,33	3,88	4,38	4,83	5,00

Tabela 5.1: Valores obtidos para as áreas dos ciclos voltamétricos para todas as amostras de CFO com todas as taxas de varredura.

Capacitância (F/cm ²)									
Taxa (mV/s)	10	50	100	150	200	250	300	350	400
Vácuo ($\cdot 10^{-5}$)	18,8	12,4	11,6	8,84	8,37	8,00	7,87	7,47	6,53
0,1 Torr ($\cdot 10^{-3}$)	5,16	3,94	3,29	2,69	2,27	2,01	1,78	1,56	1,43
0,25 Torr ($\cdot 10^{-4}$)	68,1	26,4	16,7	11,0	8,26	6,46	5,28	4,45	3,80
0,5 Torr ($\cdot 10^{-4}$)	22,1	7,83	4,91	3,45	2,85	2,48	2,23	2,04	1,88
1,0 Torr ($\cdot 10^{-5}$)	26,4	14,2	11,8	9,14	8,32	7,75	7,30	6,91	6,25

Tabela 5.2: Valores obtidos para a capacitância específica em função da área de todas as amostras de CFO com todas as taxas de varredura.

Capacitância (F/g)										
Taxa (mV/s)	10	50	100	150	200	250	300	350	400	Massa (g)
Vácuo ($\cdot 10^{-1}$)	11,7	7,71	7,22	5,52	5,22	4,99	4,91	4,66	4,07	$1,64 \cdot 10^{-4}$
0,1 Torr ($\cdot 10^1$)	5,89	4,49	3,75	3,07	2,59	2,28	2,03	1,77	1,63	$8,78 \cdot 10^{-5}$
0,25 Torr	77,8	30,1	19,1	12,5	9,44	7,38	6,03	5,08	4,34	$8,76 \cdot 10^{-5}$
0,5 Torr	36,4	12,9	8,09	5,68	4,69	4,09	3,68	3,36	3,10	$6,07 \cdot 10^{-5}$
1,0 Torr	16,5	8,88	7,35	5,71	5,20	4,84	4,56	4,31	3,90	$1,60 \cdot 10^{-5}$

Tabela 5.3: Valores obtidos para a capacitância específica em função da massa de todas as amostras de CFO com todas as taxas de varredura e valores para a massa das amostras obtidas através da balança de quartzo.

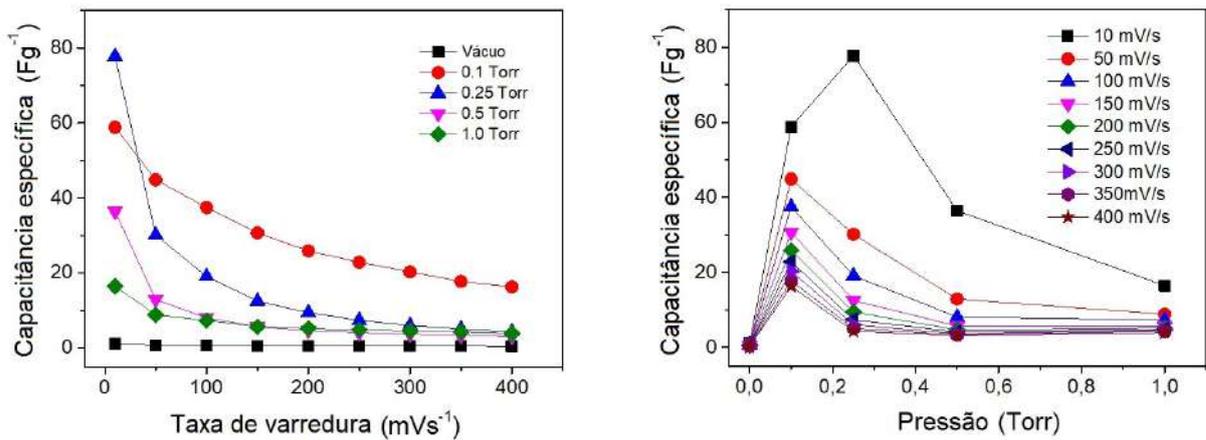


Figura 5.7: Voltametria cíclica das amostras de CFO com diferentes taxas de varredura de tensão.

5.4 Resultados magnéticos

A Figura 5.8 mostra as curvas de magnetização ZFC e FC do filme e das nanopartículas de CFO em função da temperatura medidas sob um campo magnético aplicado de 100 Oe. As curvas ZFC e FC para a amostra depositada em vácuo apresentam um comportamento esperado para um filme fino, tal que ambas as curvas possuem o mesmo comportamento e estão muito próximas, ou seja, a amostra apresenta um comportamento típico de material multidomínios. Nas curvas ZFC e FC para as amostras 0,1 , 0,25 e 0,5 Torr, podemos perceber que elas apresentam um perfil comum em sistemas do tipo vidro de spin, tendo a ZFC a forma de um V invertido e a FC apresentando um mínimo em baixas temperaturas. [104,130,131]. O máximo das curvas ZFC se desloca para a esquerda, conforme as amostras são mais porosas (ver Figura 5.1), ou seja, menos interagentes, indicando uma diminuição da temperatura onde a curva ZFC apresenta um máximo. A origem desse comportamento pode estar associado à interação magnética entre *clusters* de nanopartículas que são depositados no substrato. A Figura 5.9 mostra *clusters* que são formados das pequenas nanopartículas que são depositadas no substrato. Esses *clusters* são observados para todas as amostras depositadas sob pressão na câmara, sendo que a distância entre *clusters* diminuiu com o aumento da pressão da câmara de deposição. As propriedades magnéticas das nossas amostras podem ser afetadas tanto pelas interações intraclusters quanto as entre clusters. Na amostra 0.5 Torr, onde existe menos interação entre clusters devido ao maior espaçamento entre eles, a distância entre as curvas ZFC e FC para temperaturas maiores que T_B aumenta, indicando uma menor contribuição do comportamento de vidro de spin e uma maior superparamagnética. Já para a amostra 1,0 Torr, as curvas ZFC e FC não apresentam mais a transição vidro de spin, onde os aglomerados estão mais distantes e com pouca interação, na qual as curvas ZFC e FC são bastante espaçadas, com perfil superparamagnético.

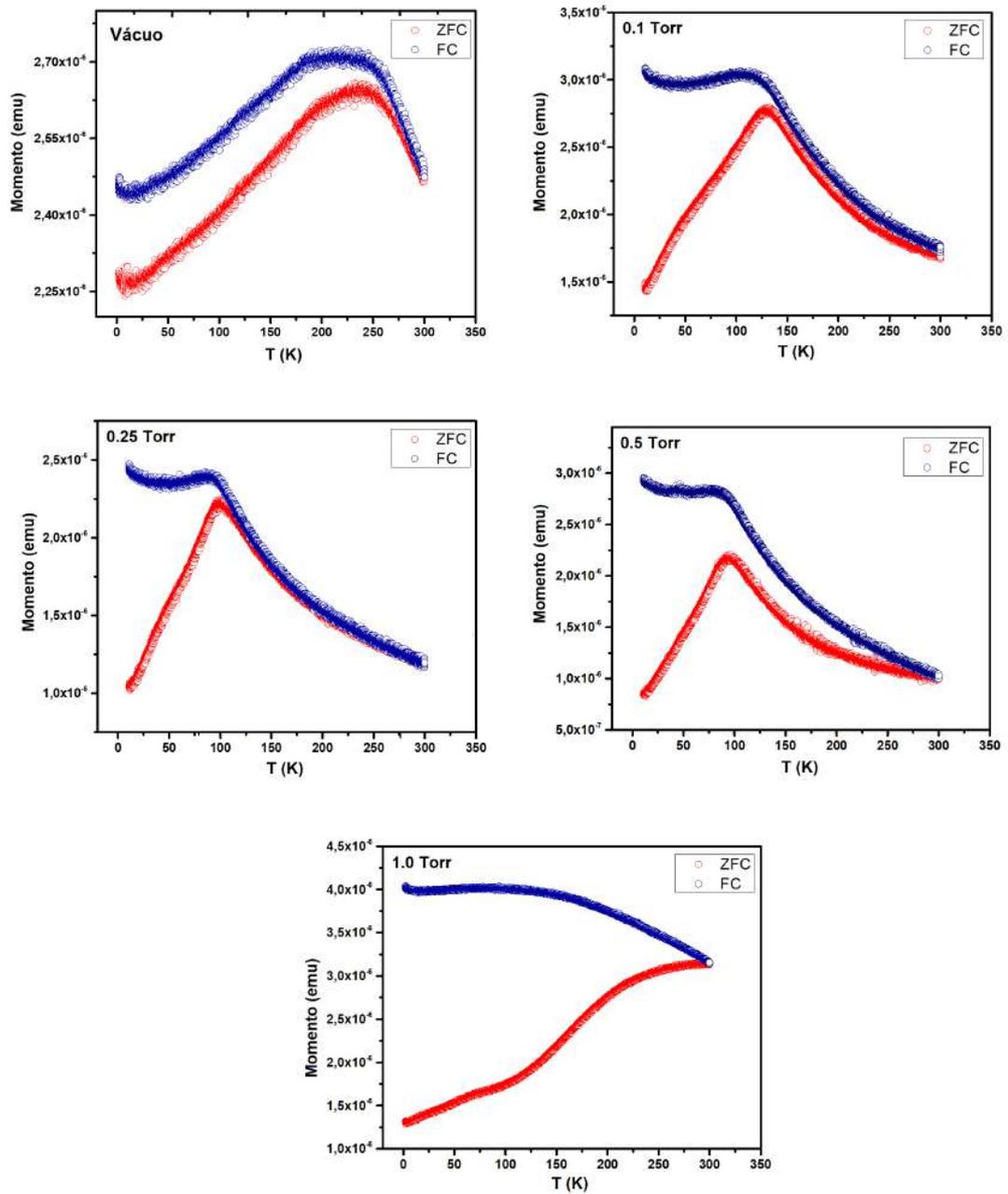


Figura 5.8: Curvas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe de todas as amostras de CFO.

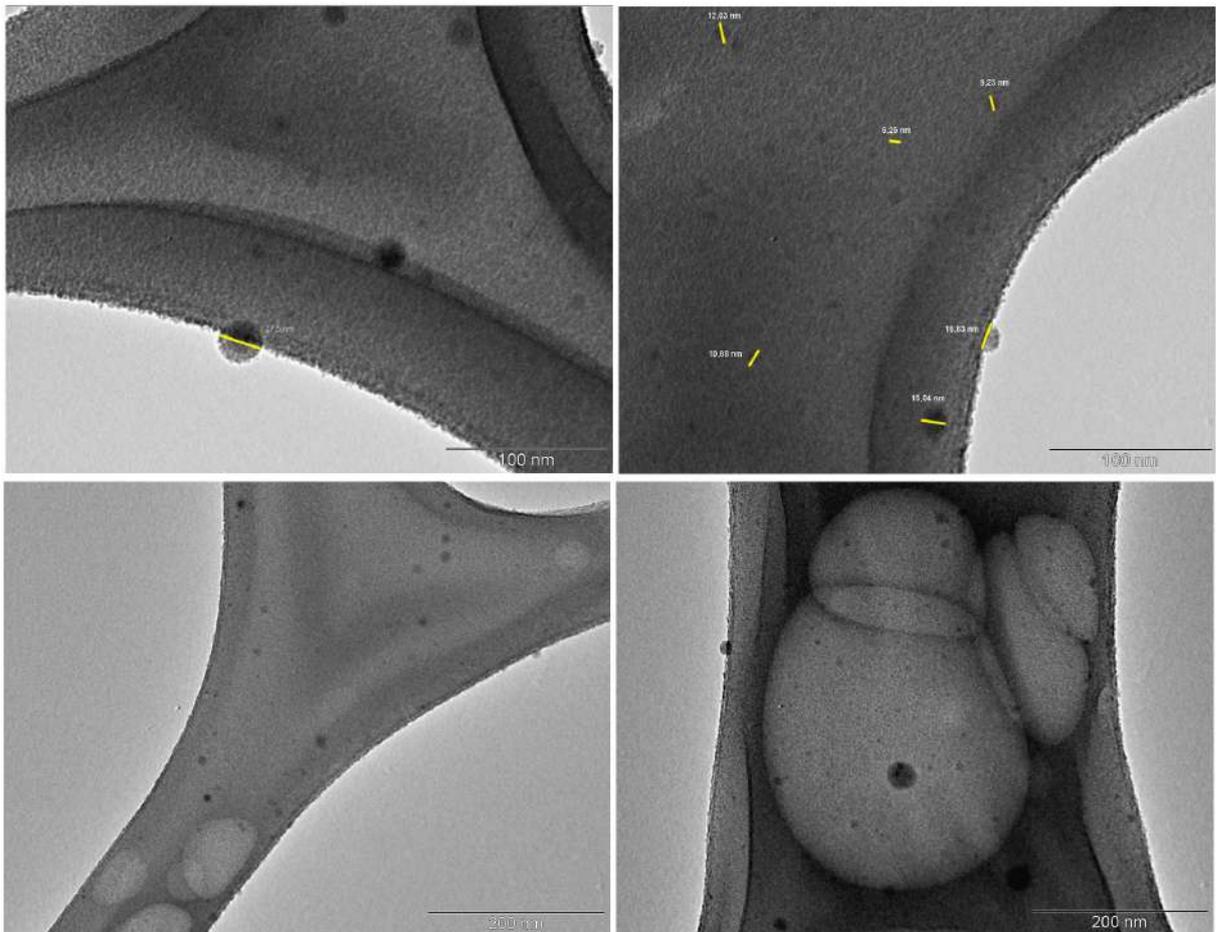


Figura 5.9: Clusters observados na amostra de CFO depositada sob 1,0 Torr. Imagens obtidas pelo Dr. Braulio Soares Archanjo no Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro.

Analisando os pontos de H_c versus T para a amostra depositada com 1,0 Torr (Figura 5.11) e utilizando um ajuste com o modelo [99] que descreve o H_c médio considerando uma distribuição de tamanhos, obtivemos um valor para a anisotropia de $K = 9,6 \times 10^6$ erg/cm⁶. Esses pontos foram obtidos a partir das medidas de M versus H isotérmicas medidas em diferentes temperaturas, como mostra a Figura 5.10.

Através do ajuste desenvolvido pela Diana Milena Aljure Garcia³ (ver Figura 5.12 a)) a partir do modelo superparamagnético (equações 2.37 e 2.38), para a amostra de 1.0 Torr, e utilizando a constante de anisotropia K obtida do ajuste de H_c versus T e o valor do diâmetro médio das NPs obtidas do MET, obtivemos a temperatura de bloqueio média (T_{Bm}) igual a 39,33 K (ver Figura 5.12 a)). Agora considerando o modelo de anisotropia aleatória [91,99], realizamos o ajuste utilizando a T_{Bm} obtida (ver Figura 5.12 b)). Como podemos ver, nenhum dos dois ajustes da Figura 5.12 condizem com os dados experimentais. Agora realizando novamente o ajuste do modelo superparamagnético, porém sem fixar o diâmetro das nanopartículas, obtivemos um melhor ajuste e uma $T_{Bm} = 188$ K, como podemos ver na Figura 5.13 a). Utilizando esse novo valor de T_{Bm} no modelo de anisotropia aleatória, conseguimos um melhor ajuste que condiz com os dados experimentais (Figura 5.13 b)). Com esses dois valores, T_{Bm} e K , conseguimos calcular o volume médio através da equação 2.19 e, conseqüentemente, o diâmetro médio, que vale 5 nm.

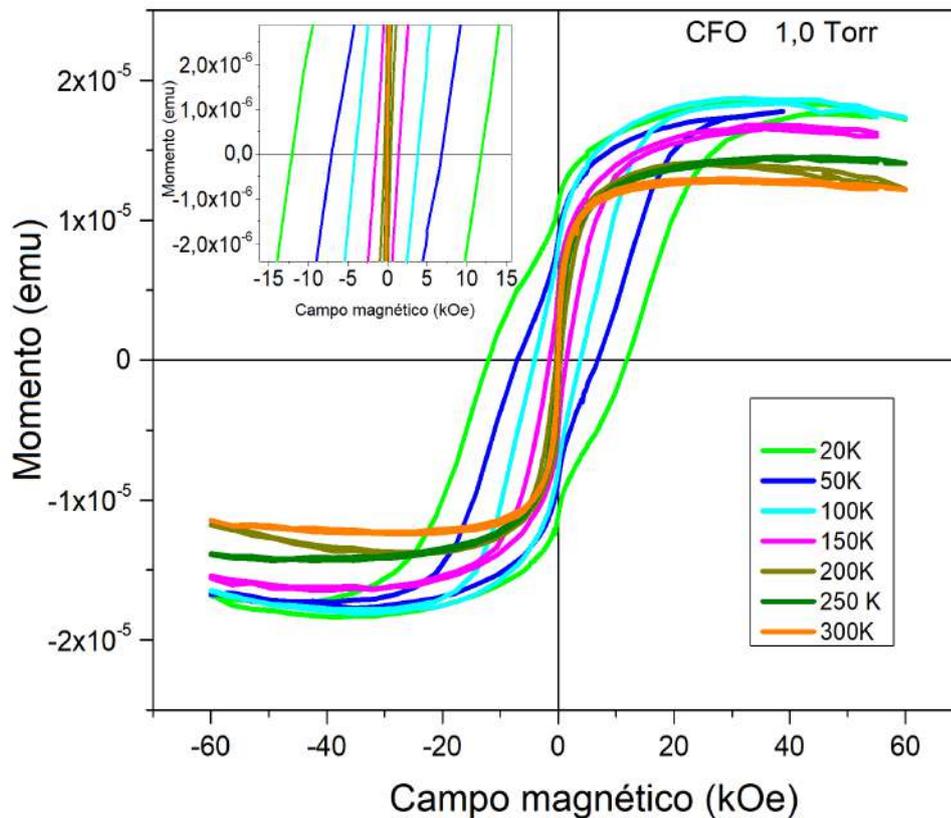


Figura 5.10: Ciclo de histerese medido em diversas temperaturas para a amostra CFO 1,0 Torr.

³Os detalhes do ajuste serão discutidos no artigo dos autores: Rodrigo Dias dos Santos, Diana Milena Aljure Garcia, Natasha Midori Sugihiro e Wallace de Castro Nunes a ser submetido.

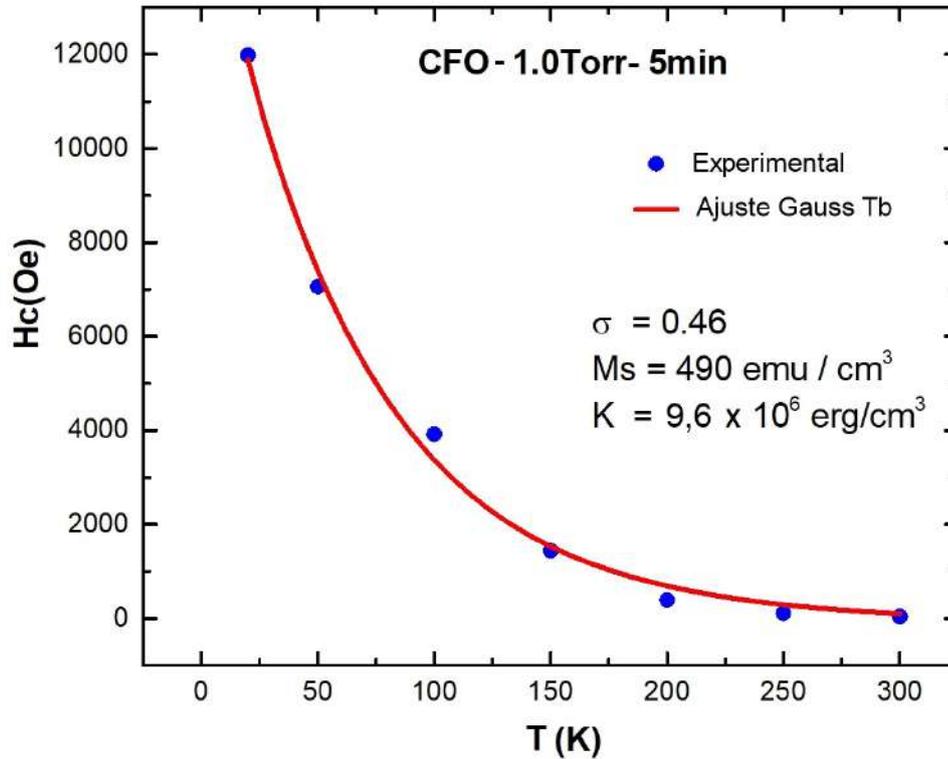


Figura 5.11: Campo coercivo *versus* temperatura para a amostra CFO 1,0 Torr em diferentes temperaturas.

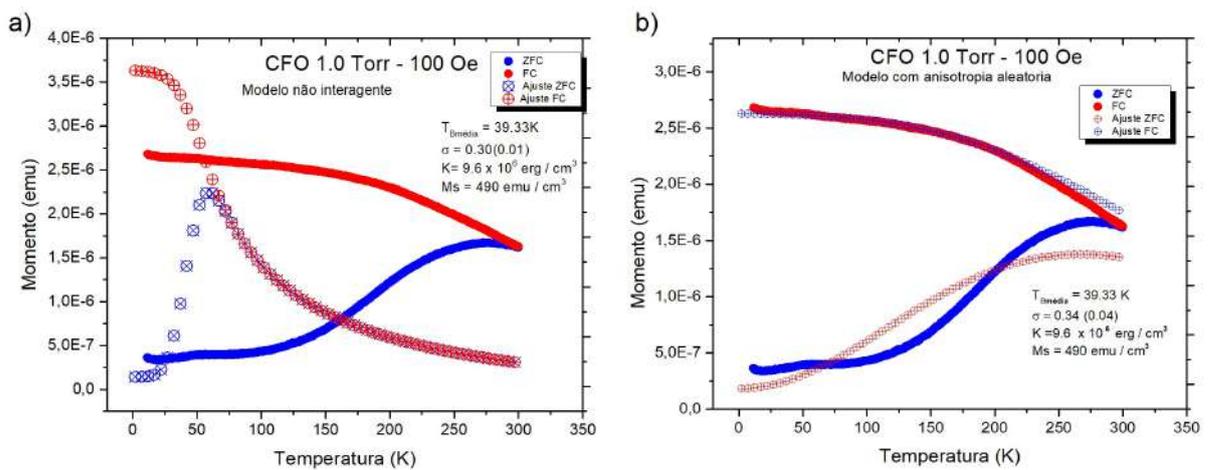


Figura 5.12: Curvas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe para a amostra de 1,0 Torr, com tempo de deposição de 5 min e ajuste realizado pela Diana Milena Aljure Garcia com o modelo superparamagnético a) e com anisotropia aleatória b) fixando o diâmetro das NPs em 3 nm.

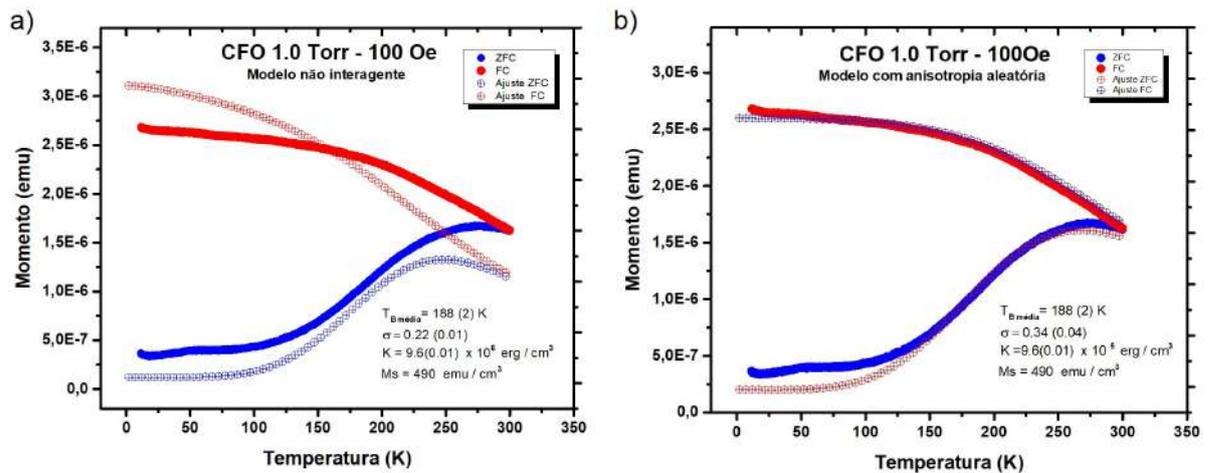


Figura 5.13: Curvas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe para a amostra de 1,0 Torr, com tempo de deposição de 5 min e ajuste realizado pela Diana Milena Aljure Garcia com o modelo superparamagnético a) e com anisotropia aleatória b).

5.5 Conclusões

Foram produzidas e caracterizadas nanoestruturas de CFO sob diferentes pressões na câmara de deposição do PLD. As análises de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as diferentes amostras apresentaram a mesma fase cristalográfica CoFe_2O_4 e mesmo diâmetro médio (3 nm), mostrando que ambos são independentes da pressão de deposição. Já as medidas magnéticas são fortemente influenciadas pela pressão. Os efeitos de interação magnética entre nanopartículas gera, desde um comportamento do tipo vidro de spin, para baixa pressão de deposição, a um comportamento próximo do esperado para sistemas superparamagnéticos para nanopartículas depositadas sob alta pressão. Como as NPs da amostra 1,0 Torr são pouco interagentes, o diâmetro médio obtido através dos resultados magnéticos é ligeiramente maior (5 nm) que o obtido das análises de MET (3 nm). As medidas de VC mostraram que a amostra com maior valor de capacitância específica, ao longo das diferentes taxas de varredura, é a depositada com 0,1 Torr, que corresponde a uma morfologia contendo nanopartículas com muito contato elétrico entre si.

Referências Bibliográficas

- [1] Elton Francisquini, Jeroen Schoenmaker, and José Antonio Souza. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. *Química Supramolecular e Nanotecnologia*, page 269, 2014.
- [2] Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J. M. Greneche, and J. M. D. Coey. Surface anisotropy in ferromagnetic nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 91(10):8715–8717, 2002.
- [3] Salah A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, and A. E. Berkowitz. Magnetic anomalies in nio nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 81(8):5561–5563, 1997.
- [4] Leena Peltonen, Mayank Singhal, and Jouni Hirvonen. Principles of nanosized drug delivery systems. In *Nanoengineered Biomaterials for Advanced Drug Delivery*, pages 3–25. Elsevier, 2020.
- [5] Willi Paul and Chandra P. Sharma. Inorganic nanoparticles for targeted drug delivery. *Biointegration of medical implant materials*, pages 333–373, 2020.
- [6] Kapil D. Patel, Rajendra K. Singh, and Hae-Won Kim. Carbon-based nanomaterials as an emerging platform for theranostics. *Materials Horizons*, 6(3):434–469, 2019.
- [7] Guadalupe Gabriel Flores-Rojas, Felipe López-Saucedo, Ricardo Vera-Graziano, Eduardo Mendizabal, and Emilio Bucio. Magnetic Nanoparticles for Medical Applications: Updated Review. *Macromol*, 2(3):374–390, 2022.
- [8] Sergey P. Gubin. *Magnetic nanoparticles*. John Wiley & Sons, 2009.
- [9] B. Shahbahrani, S.M. Rabiee, and R. Shidpoor. An overview of cobalt ferrite core-shell nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *Advanced Ceramics Progress*, 6(1):1–15, 2020.
- [10] Olga Kelebogile Mmelesi, Ngonidzashe Masunga, Alex Kuvarega, Thabo TI Nkambule, Bhekie B Mamba, and Kebede K Kefeni. Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 123:105523, 2021.
- [11] Helena Gavilán, Konstantinos Simeonidis, Eirini Myrovali, Eva Mazarío, Oksana Chubykalo-Fesenko, R. Chantrell, Ll. Balcells, Mavroidis Angelakeris, M.P. Morales, and David Serantes. How size, shape and assembly of magnetic nanoparticles give rise to different hyperthermia scenarios. *Nanoscale*, 13(37):15631–15646, 2021.

- [12] Victor F Puentes, Kannan M Krishnan, and Paul Alivisatos. Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal ε -co nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 78(15):2187–2189, 2001.
- [13] Tae-Jin Park, Georgia C Papaefthymiou, Arthur J Viescas, Arnold R Moodenbaugh, and Stanislaus S Wong. Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic bifeo3 nanoparticles. *Nano letters*, 7(3):766–772, 2007.
- [14] Yoshinori Tokura, Shinichiro Seki, and Naoto Nagaosa. Multiferroics of spin origin. *Reports on Progress in Physics*, 77(7):076501, jul 2014.
- [15] Nicola A. Spaldin and Rammamoorthy Ramesh. Advances in magnetoelectric multiferroics. *Nature materials*, 18(3):203–212, 2019.
- [16] Zhuhua Mo, Guo Tian, Wenda Yang, Shuai Ning, Caroline A Ross, Xingsen Gao, and Junming Liu. Magnetoelectric coupling in self-assembled bifeo3-cofe2o4 nanocomposites on (110)-laalo3 substrates. *APL Materials*, 9(4):041109, 2021.
- [17] Hong Kyoong Choi, Nicolas M Aimon, Dong Hun Kim, Xue Yin Sun, Jessica Gwyther, Ian Manners, and Caroline A Ross. Hierarchical templating of a bifeo3-cofe2o4 multiferroic nanocomposite by a triblock terpolymer film. *ACS nano*, 8(9):9248–9254, 2014.
- [18] Guo Tian, Shuchi Ojha, Shuai Ning, Xingsen Gao, and Caroline A Ross. Structure, ferroelectricity, and magnetism in self-assembled bifeo3-cofe2o4 nanocomposites on (110)-laalo3 substrates. *Advanced Electronic Materials*, 5(7):1900012, 2019.
- [19] Teresa Carvalho and P. Tavares. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic bifeo3. *Materials Letters - MATER LETT*, 62:3984–3986, 09 2008.
- [20] H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, and M. Miyayama. Raman scattering study of multiferroic bifeo3 single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 2):e367–e369, 2007. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism.
- [21] Jiagang Wu, Zhen Fan, Dingquan Xiao, Jianguo Zhu, and John Wang. Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures. *Progress in Materials Science*, 84:335–402, 2016.
- [22] Jan-Chi Yang, Qing He, Pu Yu, and Ying-Hao Chu. BiFeO₃ thin films: a playground for exploring electric-field control of multifunctionalities. *Annual Review of Materials Research*, 45:249–275, 2015.
- [23] Muhammad Bilal Tahir, Muhammad Abrar, Aqsa Tehseen, Tahir Iqbal Awan, Almas Bashir, and Ghulam Nabi. Chapter 11 - Nanotechnology: the road ahead. In Tahir Iqbal Awan, Almas Bashir, and Aqsa Tehseen, editors, *Chemistry of Nanomaterials*, pages 289–308. Elsevier, 2020.

- [24] Dhanvir Singh Rana, Iwao Kawayama, Krushna Mavani, Kouhei Takahashi, Hironaru Murakami, and Masayoshi Tonouchi. Understanding the nature of ultrafast polarization dynamics of ferroelectric memory in the multiferroic bifeo₃. *Advanced Materials*, 21(28):2881–2885, 2009.
- [25] A. Perumal P. K. Giri, D. K. Goswami. *Advanced Nanomaterials and Nanotechnology-Proceedings of the 2nd International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology, Dec 8-10, 2011, Gwahati, India*. Springer Berlin, Heidelberg, 2011.
- [26] Christian Schubert. *Magnetic order and coupling phenomena: A study of magnetic structure and magnetization reversal processes in rare-earth-transition-metal based alloys and heterostructures*. Springer, 2014.
- [27] Andrea Ehrmann. *Examination and simulation of new magnetic materials for the possible application in memory cells*. Logos Verlag Berlin GmbH, 2014.
- [28] IH Gul and A Maqsood. Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2):227–231, 2008.
- [29] Ashish Agarwal, Praveen Aghamkar, Bhajan Lal, et al. Structural and multiferroic properties of barium substituted bismuth ferrite nanocrystallites prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426:800–805, 2017.
- [30] Mahboubeh Houshiar, Fatemeh Zebhi, Zahra Jafari Razi, Ali Alidoust, and Zohreh Askari. Synthesis of cobalt ferrite (cofe₂o₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371:43–48, 2014.
- [31] Hans M Christen and Gyula Eres. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(26):264005, 2008.
- [32] Hongbo Liu and Xue Yang. A brief review on perovskite multiferroics. *Ferroelectrics*, 507(1):69–85, 2017.
- [33] Richard JD Tilley. *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons, 2016.
- [34] D Sando, A Barthélémy, and M Bibes. BiFeO₃/subepitaxial thin films and devices: past, present and future. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(47):473201, oct 2014.
- [35] U Nuraini and S Suasmoro. Crystal structure and phase transformation of bifeo₃ multiferroics on the temperature variation. 817(1):012059, mar 2017.
- [36] Xin Xin Shi, Xiao Qiang Liu, and Xiang Ming Chen. Structure evolution and piezoelectric properties across the morphotropic phase boundary of sm-substituted bifeo₃ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 119(6):064104, 2016.

- [37] Chunlin Fu, Xianliang Long, Wei Cai, Gang Chen, and Xiaoling Deng. Effect of sintering temperature on the microstructures and ferroelectric properties of bismuth ferrite ceramics. *Ferroelectrics*, 445(1):114–120, 2013.
- [38] YP Wang, L Zhou, MF Zhang, XY Chen, J-M Liu, and ZG Liu. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in bifeo 3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 84(10):1731–1733, 2004.
- [39] Zhonghua Dai and Yukikuni Akishige. Electrical properties of multiferroic bifeo3 ceramics synthesized by spark plasma sintering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(44):445403, 2010.
- [40] Delphine Lebeugle, Dorothée Colson, A Forget, and Michel Viret. Very large spontaneous electric polarization in bi fe o 3 single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields. *Applied Physics Letters*, 91(2):022907, 2007.
- [41] L.W. Martin, S.P. Crane, Y.H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, Mark Huijben, Chan-Ho Yang, N. Balke, and R. Ramesh. Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43):434220, 2008.
- [42] K.H. Buschow. *Handbook of magnetic materials, Vol. 19*. Elsevier, 2011.
- [43] Peng Chen, Xiaoshan Xu, Christopher Koenigsmann, Alexander C Santulli, Stanislaus S Wong, and Janice L Musfeldt. Size-dependent infrared phonon modes and ferroelectric phase transition in bifeo3 nanoparticles. *Nano letters*, 10(11):4526–4532, 2010.
- [44] Xinyi Y Zhang, CW Lai, X Zhao, DY Wang, and Ji Yan Dai. Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic bi fe o 3 nanotube arrays. *Applied Physics Letters*, 87(14):143102, 2005.
- [45] R Rivera, M Hejazi, and A Safari. Ferroelectric and dielectric properties of bismuth ferrite based thin films by pulsed laser deposition. In *Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM 2012*, pages 1–4. IEEE, 2012.
- [46] MS Kartavtseva, O Yu Gorbenko, AR Kaul, AR Akbashev, TV Murzina, S Fusil, A Barthélémy, and F Pailloux. Bifeo3 thin films prepared by mocvd. *Surface and Coatings Technology*, 201(22-23):9149–9153, 2007.
- [47] J Peñalva and A Lazo. Synthesis of bismuth ferrite bifeo3 by solution combustion method. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1143, page 012025. IOP Publishing, 2018.
- [48] Mehedi Hasan, Md Fakhrul Islam, Rubayyat Mahbub, Md Sarowar Hossain, and MA Hakim. A soft chemical route to the synthesis of bifeo3 nanoparticles with enhanced magnetization. *Materials Research Bulletin*, 73:179–186, 2016.
- [49] Liang Fang, Jian Liu, Sheng Ju, Fengang Zheng, Wen Dong, and Mingrong Shen. Experimental and theoretical evidence of enhanced ferromagnetism in sonochemical synthesized bifeo 3 nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 97(24):242501, 2010.

- [50] Fengzhen Huang, Zhijun Wang, Xiaomei Lu, Junting Zhang, Kangli Min, Weiwei Lin, Ruixia Ti, TingTing Xu, Ju He, Chen Yue, and Jinsong Zhu. Peculiar magnetism of bifeo₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure. *Scientific Reports*, 3:2907, 2013.
- [51] S. Vijayanand, M. B. Mahajan, H. S. Potdar, and P. A. Joy. Magnetic characteristics of nanocrystalline multiferroic bifeo₃ at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 80:064423, Aug 2009.
- [52] Sima Saeidi Varnoosfaderani, Emadelden Fouad, Antonio Ruotolo, and Ko-Wei Lin. Chapter Five - Ion-beam modification of magnetism in thin films and multilayers. volume 72 of *Solid State Physics*, pages 159–188. Academic Press, 2021.
- [53] Eric Vincent and Vincent Dupuis. *Spin Glasses: Experimental Signatures and Salient Outcomes*, pages 31–56. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [54] K. Binder and A. P. Young. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev. Mod. Phys.*, 58:801–976, Oct 1986.
- [55] Wei Yuan, Tang Su, Qi Song, Wenyu Xing, Yangyang Chen, Tianyu Wang, Zhangyuan Zhang, Xiumei Ma, Peng Gao, Jing Shi, et al. Crystal structure manipulation of the exchange bias in an antiferromagnetic film. *Scientific reports*, 6(1):1–8, 2016.
- [56] J. K. KIM, S. S. KIM, and W. J. KIM. Phase developments, microstructures, and ferroelectric properties of bifeo₃ thin films prepared by a solution. *Integrated Ferroelectrics*, 76(1):103–109, 2005.
- [57] Ying Bang Yao, Bei Zhang, Long Chen, and Yang Yang. Effects of ambient pressure on the structural and magnetic properties of bismuth ferrite nanoparticles prepared by pulsed laser deposition (pld). In *Materials Science Forum*, volume 722, pages 53–60. Trans Tech Publ, 2012.
- [58] Adriana S. Albuquerque, Marcus V.C. Tolentino, José D. Ardisson, Flávia C.C. Moura, Renato de Mendonça, and Waldemar A.A. Macedo. Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity. *Ceramics International*, 38(3):2225–2231, 2012.
- [59] Q.J. Han, D.H. Ji, G.D. Tang, Z.Z. Li, X. Hou, W.H. Qi, S.R. Liu, and R.R. Bian. Estimating the cation distributions in the spinel ferrites cu_{0.5}xni_{0.5}znxf₂o₄ (0.0x0.5). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(12):1975–1981, 2012.
- [60] B.D.Cullity and C.D.Graham. *Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition*. Wiley-IEEE Press, 2008.
- [61] Vladimir Šepelák and KD Becker. Mechanically induced disorder in magnesium ferrite. In *Materials Science Forum*, volume 343, pages 332–337. Trans Tech Publ, 2000.
- [62] Jagdeep S Sagu, KGU Wijayantha, and Asif A Tahir. The pseudocapacitive nature of cofe₂o₄ thin films. *Electrochimica Acta*, 246:870–878, 2017.

- [63] Yeong Il Kim, Don Kim, and Choong Sub Lee. Synthesis and characterization of cofe_2o_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, 337(1-4):42–51, 2003.
- [64] A Franco, FLA Machado, and VS Zapf. Magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite at high magnetic field. *Journal of Applied Physics*, 110(5):053913, 2011.
- [65] Fernando Fabris, YT Xing, DF Franceschini, DR Sanchez, M Alzamora, and WC Nunes. Effects of postdeposition heat treatment on the structural and magnetic properties of cofe_2o_4 nanoparticles produced by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 122(6):063901, 2017.
- [66] P Annie Vinosha, A Manikandan, A Christy Preetha, A Dinesh, Y Slimani, MA Almessiere, A Baykal, Belina Xavier, and G Nirmala. Review on recent advances of synthesis, magnetic properties, and water treatment applications of cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34(4):995–1018, 2021.
- [67] Zhenfa Zi, Yuping Sun, Xuebin Zhu, Zhaorong Yang, Jianming Dai, and Wenhai Song. Synthesis and magnetic properties of cofe_2o_4 ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(9):1251–1255, 2009.
- [68] T George, AT Sunny, and T Varghese. Magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel method. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volume 73, page 012050. IOP Publishing, 2015.
- [69] Kétlin Santos Alberton, Anne Beatriz Ramos Moraes, Paulo Renda Anderson, Zillanda Teixeira R Stein, Moacy José Stoffes Junior, and Clever Reis Stein. Síntese e caracterização morfológica e estrutural de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto. *Brazilian Journal of Development*, 6(6):39371–39378, 2020.
- [70] Sašo Gyergyek, Darko Makovec, Alojz Kodre, Iztok Arčon, Marko Jagodič, and Miha Drogenik. Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(4):1263–1273, 2010.
- [71] M Oujja, L Martín-García, Esther Rebollar, Adrián Quesada, MA García, JF Fernández, JF Marco, Juan de la Figuera, and Marta Castillejo. Effect of wavelength, deposition temperature and substrate type on cobalt ferrite thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 452:19–31, 2018.
- [72] Min Gao, Ravindranath Viswan, Xiao Tang, Chung Ming Leung, Jiefang Li, and D Viehland. Magnetoelectricity of cofe_2o_4 and tetragonal phase bifeo_3 nanocomposites prepared by pulsed laser deposition. *Scientific reports*, 8(1):1–7, 2018.
- [73] J.M.D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [74] Pierre Weiss. L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 6(1):661–690, 1907.

- [75] C. Kittel. *Introdução À Física Do Estado Sólido (8a. Ed.)*. Grupo Gen - LTC, 2000.
- [76] WD RETHWISCH CALLISTER. Dg; ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 9. Ed. *Rio de Janeiro: LTC*, 2016.
- [77] Edgar Bonet. *Retournement de l'aimantation des nanoaimants*. PhD thesis, Grenoble 1, 1999.
- [78] Charles Kittel. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, 70:965–971, Dec 1946.
- [79] Gary J Long and Fernande Grandjean. *Supermagnets, hard magnetic materials*, volume 331. Springer Science & Business Media, 2012.
- [80] Kannan M Krishnan. *Fundamentals and applications of magnetic materials*. Oxford University Press, 2016.
- [81] Mathias Getzloff. *Fundamentals of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [82] Nan Wang, Xudong Luo, Lu Han, Zhiqiang Zhang, Renyun Zhang, Håkan Olin, and Ya Yang. Structure, performance, and application of bifeo3 nanomaterials. *Nano-Micro Letters*, 12(1):1–23, 2020.
- [83] A Franco Jr and FC e Silva. High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 96(17):172505, 2010.
- [84] Louis Néel. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. *Annales de géophysique*, 5:99–136, 1949.
- [85] C. P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30(4):S120–S129, 1959.
- [86] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. *Phys. Rev. B*, 56:6086–6093, Sep 1997.
- [87] Marcelo Knobel, Wallace Nunes, Leandro Socolovsky, Emilio De Biasi, J Vargas, and Juliano Denardin. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8:2836–57, 07 2008.
- [88] Subhankar Bedanta and Wolfgang Kleemann. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1):013001, dec 2008.
- [89] M Respaud, JM Broto, H Rakoto, AR Fert, L Thomas, B Barbara, M Verelst, E Snoeck, P Lecante, A Mosset, et al. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Physical Review B*, 57(5):2925, 1998.
- [90] E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Transactions on Magnetism*, 27(4):3475–3518, 1991.

- [91] F Fabris. *Cacterização de nanoestruturas de CoFe_2O_4 produzidas por ablação por laser e estudo de propriedades magnéticas de nanopartículas interagentes*. PhD thesis, Tese de doutorado, IF-UFF, 2017.
- [92] CP Bean and undJ D Livingston. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30(4):S120–S129, 1959.
- [93] WC Nunes. *Efeitos de interação e distribuição de tamanhos em sistemas magnéticos nanoestruturados*. PhD thesis, Tese de doutorado, IF-UFRJ, 2003.
- [94] F Fabris, Kun-Hua Tu, CA Ross, and WC Nunes. Influence of dipolar interactions on the magnetic properties of superparamagnetic particle systems. *Journal of Applied Physics*, 126(17):173905, 2019.
- [95] CV Topping and SJ Blundell. Ac susceptibility as a probe of low-frequency magnetic dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(1):013001, 2018.
- [96] HBG Casimir and FK Du Pré. Note on the thermodynamic interpretation of paramagnetic relaxation phenomena. *Physica*, 5(6):507–511, 1938.
- [97] E Bonetti, L Del Bianco, D Fiorani, D Rinaldi, R Caciuffo, and A Hernando. Disordered magnetism at the grain boundary of pure nanocrystalline iron. *Physical review letters*, 83(14):2829, 1999.
- [98] Surender Kumar Sharma. *Complex magnetic nanostructures: Synthesis, assembly and applications*. Springer, 2017.
- [99] WC Nunes, WSD Folly, JP Sinnecker, and MA Novak. Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Physical Review B*, 70(1):014419, 2004.
- [100] Jiaxuan Wang, Hui Dong, and Sheng-Wen Li. Magnetic dipole-dipole interaction induced by the electromagnetic field. *Physical Review A*, 97(1):013819, 2018.
- [101] W Neil, MERMIN ASHCROFT, and N David. *SOLID STATE PHYSICS*. CENGAGE LEARNING CUSTOM P, 2011.
- [102] Melvin A Ruderman and Charles Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, 96(1):99, 1954.
- [103] Blundell Stephen et al. Magnetism in condensed matter. In *Oxford master series in physics*. Oxford University Press New York, 2001.
- [104] O Petravic, X Chen, S Bedanta, W Kleemann, S Sahoo, S Cardoso, and PP Freitas. Collective states of interacting ferromagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(1):192–197, 2006.
- [105] WC Nunes, LM Socolovsky, JC Denardin, F Cebollada, Ana Lucia Brandl, and M Knobel. Role of magnetic interparticle coupling on the field dependence of the superparamagnetic relaxation time. *Physical Review B*, 72(21):212413, 2005.

- [106] Robert Eason. *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [107] Howard M Smith and AF Turner. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Applied Optics*, 4(1):147–148, 1965.
- [108] Peter Schaaf. *Laser processing of materials: fundamentals, applications and developments*, volume 139. Springer Science & Business Media, 2010.
- [109] David Williams and C. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, volume III. 06 2009.
- [110] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [111] M. V. Nikolić, N. Obradović, K. M. Paraskevopoulos, T. T. Zorba, S. M. Savić, and M. M. Ristić. Far infrared reflectance of sintered Zn_2TiO_4 . *J. Mater. Sci.*, 43(16):5564–5568, Aug 2008.
- [112] VK Pecharsky and PY Zavalij. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (2nd version). 2009.
- [113] Igor Djerdj. *Rietveld Refinement in the Characterization of Crystalline Materials*. MDPI, 2019.
- [114] RE Dinnebier, A Leineweber, and JSO Evans. Rietveld refinement: Practical powder diffraction pattern analysis using topas [internet]. vol. 52. *Journal of Applied Crystallography. De Gruyter*, pages 1238–1239, 2019.
- [115] Douglas A Skoog, F James Holler, Timothy A Nieman, and Iñez Caracelli. *Princípios de análise instrumental*. 2002.
- [116] Wagner Felipe Pacheco, Felipe S Semaan, Vanessa GK de Almeida, Almir Guilherme SL Ritta, and Ricardo Q Aucélio. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, 5(4):516–537, 2013.
- [117] Dacio Moreira de Souza. Propriedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de bismuto produzidas por ablação laser. Master’s thesis, Universidade Federal Fluminense, 2019.
- [118] S. Amoruso, A. Sambri, M. Vitiello, and X. Wang. Propagation of lamno3 laser ablation plume in oxygen gas. *Applied Surface Science*, 252(13):4712–4716, 2006. Proceedings of the European Materials Research society 2005 - Symposium-J: Advances in Laser and Lamp Processing of Functional Materials.
- [119] Anwar Ul-Hamid. *Sample preparation*. Springer, 2018.
- [120] C Barry Carter and David B Williams. *Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry*. Springer, 2016.

- [121] WC Nunes, E De Biasi, CT Meneses, M Knobel, H Winnischofer, TCR Rocha, and D Zanchet. Magnetic behavior of ni nanoparticles with high disordered atomic structure. *Applied physics letters*, 92(18):183113, 2008.
- [122] CT Meneses, JGS Duque, E De Biasi, WC Nunes, SK Sharma, and M Knobel. Competing interparticle interactions and surface anisotropy in nio nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 108(1):013909, 2010.
- [123] F. Huang, X. Xu, X. Lu, M. Zhou, H. Sang, and J. Zhu. The exchange bias behavior of bifeo₃ nanoparticles with natural core-shell structure. *Scientific Reports*, 8:2311, 2018.
- [124] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Surinach, J.S. Munoz, and M.D. Baró. Exchange bias in nanostructures. *Physics Reports*, 422(3):65 – 117, 2005.
- [125] J. Kouvel. Exchange anisotropy in cu-mn and ag-mn alloys. *Journal of Applied Physics*, 31:S142 – S147, 06 1960.
- [126] L C Barnsley, E MacA Gray, and C J Webb. Asymmetric reversal in aged high concentration CuMn alloy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(8):086003, jan 2013.
- [127] Elin Winkler, Roberto Zysler, M. Mansilla, D Fiorani, Daniele Rinaldi, Marianna Vasilakaki, and Kalliopi Trohidou. Surface spin-glass freezing in interacting core-shell nio nanoparticles. *Nanotechnology*, 19:185702, 05 2008.
- [128] P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A.G. Roca, O. Iglesias, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Labarta, and X. Batlle. Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316(2):e756 – e759, 2007.
- [129] Janiny N Lacerda, DF Franceschini, EA Ponzio, Laura M Esteves, Renato Bastos Guimarães, and YT Xing. Manganese oxide nanofoam prepared by pulsed laser deposition for high performance supercapacitor electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 242:122459, 2020.
- [130] J Alonso, ML Fdez-Gubieda, JM Barandiarán, A Svalov, L Fernández Barquín, D Alba Venero, and I Orue. Crossover from superspin glass to superferromagnet in fe x ag 100- x nanostructured thin films (20 x 50). *Physical Review B*, 82(5):054406, 2010.
- [131] JA De Toro, SS Lee, D Salazar, JL Cheong, PS Normile, P Muniz, JM Riveiro, Matthias Hillenkamp, F Tournus, A Tamion, et al. A nanoparticle replica of the spin-glass state. *Applied Physics Letters*, 102(18):183104, 2013.

Artigos publicados

Nanotechnology

PAPER

Structural and magnetic properties of ultra-low density BiFeO₃ nanoparticles produced by pulsed laser deposition

D M Souza¹, R D Santos¹, W S Torres¹ and W C Nunes¹ 

Published 18 September 2020 • © 2020 IOP Publishing Ltd

[Nanotechnology](#), Volume 31, Number 48

[Focus on Physics of Advanced Nanomaterials](#)

Citation D M Souza et al 2020 *Nanotechnology* 31 485711



Materials Chemistry and Physics

Volume 273, 15 November 2021, 125067



Room temperature magnetic transition in nanoparticles films of Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ produced by pulsed laser deposition

Wilmar S. Torres^a, Noemi R. Checca^b, Flávio Garcia^b, Alexandre Mello^b, Andre L. Rossi^b, Ana Caroline B. Nascimento^c, Rodrigo D. Santos^a, Daniel L. Rocco^{a, d, e, f, g}

Selective Synthesis of Levulinic Ester from Furfural Catalyzed by Hierarchical Zeolites

by  Sancler C. Vasconcelos¹  Luiz F. C. Pinhel¹  Vinicius G. C. Madriaga¹  Vinicius Rossa¹  Leyliane G. S. Batinga¹  Domingos S. A. Silva²  Rodrigo D. dos Santos³  André V. H. Soares⁴  Ernesto A. Urquieta-González⁵  Fabio Barboza Passos⁴  Rajender S. Varma^{5*}  and  Thiago M. Lima^{1*} 

¹ Instituto de Química, Campus do Valonguinho, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista, s/n, Centro, Niterói 24020-141, Rio de Janeiro, Brazil

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis, km 235, São Carlos 13565-905, São Paulo, Brazil

³ Instituto de Física, Campus da Praia Vermelha, Universidade Federal Fluminense, Av. Gal. Milton Tavares de Souza, s/n, Niterói 24210-346, Rio de Janeiro, Brazil

⁴ Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói 24210-240, Rio de Janeiro, Brazil

⁵ Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Czech Advanced Technology and Research Institute, Palacký University, Šlechtelův 27, 783 71 Olomouc, Czech Republic.

* Authors to whom correspondence should be addressed.

Academic Editor: Salvatore Baldino

Catalysts **2022**, *12*(7), 783. <https://doi.org/10.3390/catal12070783>

Received: 9 June 2022 / Revised: 12 July 2022 / Accepted: 13 July 2022 / Published: 15 July 2022



Molecular Catalysis

Volume 531, October 2022, 112692



Metal-contaminated biochars as cheap and more sustainable catalysts for furfural conversion to value-added compounds

Vinicius G.C. Madriaga^a, João Pedro R. Mattos^a, Vinicius Rossa^a, Luanne E.M. Ferreira^a, Sancler C. Vasconcelos^a, Domingos S.A. Silva^b, Pamela S.M. Rocha^a, Rodrigo D. dos Santos^c, Ludmila P.C. Silva^d, Joyce R. Araujo^a, Ernesto A. Urquieta-González^e, Gilberto A. Romeiro^a, Ricardo J. Cassella^a, Thiago M. Lima^{a, f, g}, Fabio B. Passos^{d, h, i}