

2 Revisão bibliográfica

2.1. Propriedades magnéticas em materiais nanoestruturados

Vem sendo observado [35] que o tamanho da partícula influencia nas propriedades magnéticas do material. Nos materiais ferromagnéticos de grande volume, durante o processo de magnetização (figura 2.1) existem duas etapas principais: crescimento dos domínios que formam o menor ângulo com o campo aplicado e rotação dos domínios até todos estes se alinharem com o campo magnético aplicado ao atingir a saturação. Em nanopartículas magnéticas (monodomínio) o processo de magnetização ocorre somente por rotação dos domínios. Na figura abaixo é possível observar dentro dos círculos, os diferentes estágios que ocorrem durante o processo de magnetização.

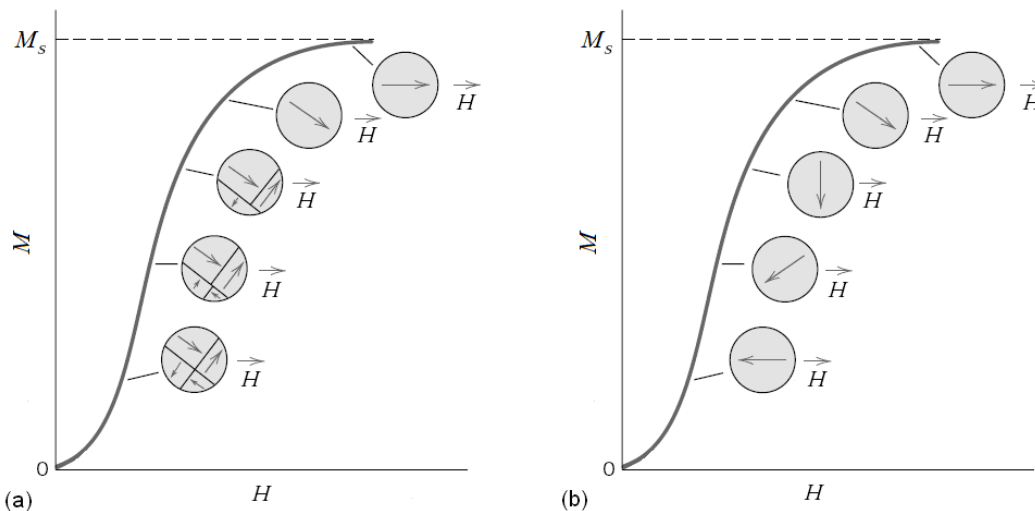


Figura 2.1 - Curva de magnetização mostrando as diferentes configurações dos domínios durante vários estágios do processo de magnetização de um material ferromagnético. (a) Para materiais ferromagnéticos convencionais, (b) para materiais de monodomínio magnético.

Em materiais policristalinos com multidomínios magnéticos era conhecido que quanto menor o tamanho de grão maior seria a coercividade do material, mas quando o tamanho é suficientemente pequeno para atingir o monodomínio, a coercividade diminui junto com a redução do tamanho. Se continuasse diminuindo o tamanho de partícula seria possível atingir o estado

superparamagnético. A figura 2.2 mostra a relação do campo coercivo e o tamanho de grão, em partículas com diâmetros muito menores que 10 nm deixa de haver comportamento ferromagnético para dar lugar ao comportamento superparamagnético, onde a energia térmica desordena os momentos magnéticos.

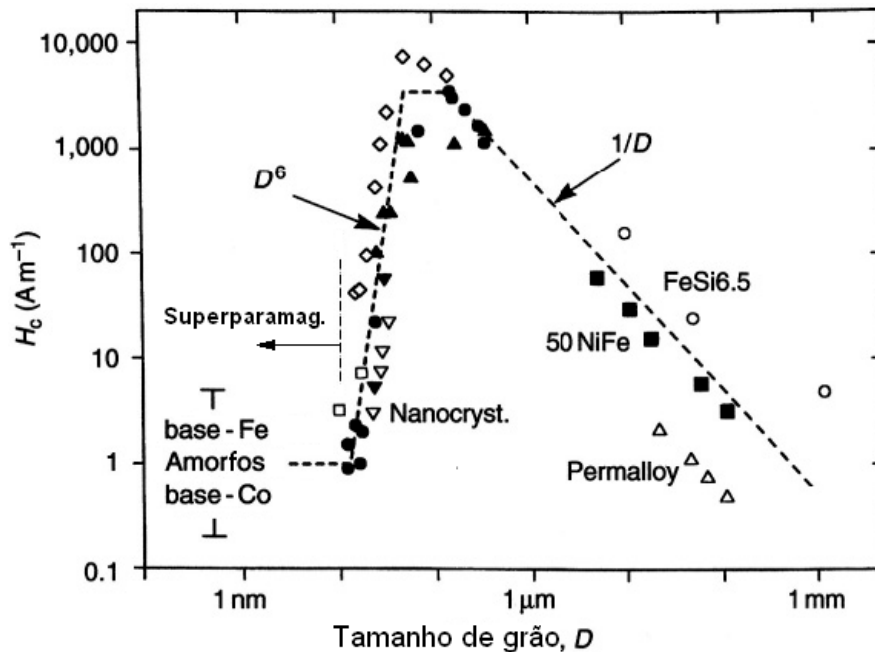


Figura 2.2 - Relação do campo coercivo, H_c , com o tamanho de grão, D , para várias ligas magnéticas metálicas [Herzer, 1990]

O superparamagnetismo é um estado magnético instável, que possui comportamento similar ao ferromagnético, com a diferença de não apresentar curva de histerese durante o ciclo de magnetização, ou seja, tanto a área de dentro do ciclo de histerese e o campo coercivo H_c são nulos. O superparamagnetismo costuma aparecer em sistemas de partículas (grãos ou cristais) de tamanho muito pequeno, da ordem de nm. Existe uma relação direta do volume da partícula com a ativação do regime superparamagnético. A energia de anisotropia é $E = K \sin^2 \Theta$, onde K é a constante de anisotropia e Θ o ângulo entre o campo aplicado e o eixo de fácil magnetização. Se o volume de cada partícula é V , então a energia de ativação ΔE para reverter a magnetização deve ser $K \cdot V$. Em materiais com pequenas partículas, ou seja, V muito pequeno, temos que a energia necessária para movimentar os momentos magnéticos é muito baixa, podendo acontecer a reversão espontaneamente sem nenhum campo aplicado. Às vezes, o processo pode ser ativado por energia térmica [35].

2.2. Óxidos de Ferro

O ferro tem boa afinidade com o oxigênio formando uma grande variedade de óxidos. Cornell e Schwertmann [36] relataram a existência de dezessete contendo entre óxidos e hidróxidos, os quais diferem entre si pela composição química, valência do ferro e, principalmente, quanto à estrutura cristalina. A tabela 2.1 mostra este grupo de compostos incluindo óxidos, propriamente ditos, os oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro [36]. Neste trabalho daremos destaque à magnetita, Fe_3O_4 . No diagrama de fases Fe-O da figura 2.3 observa-se que a magnetita contém cerca de 57% de oxigênio atômico com ponto de fusão de 1596°C .

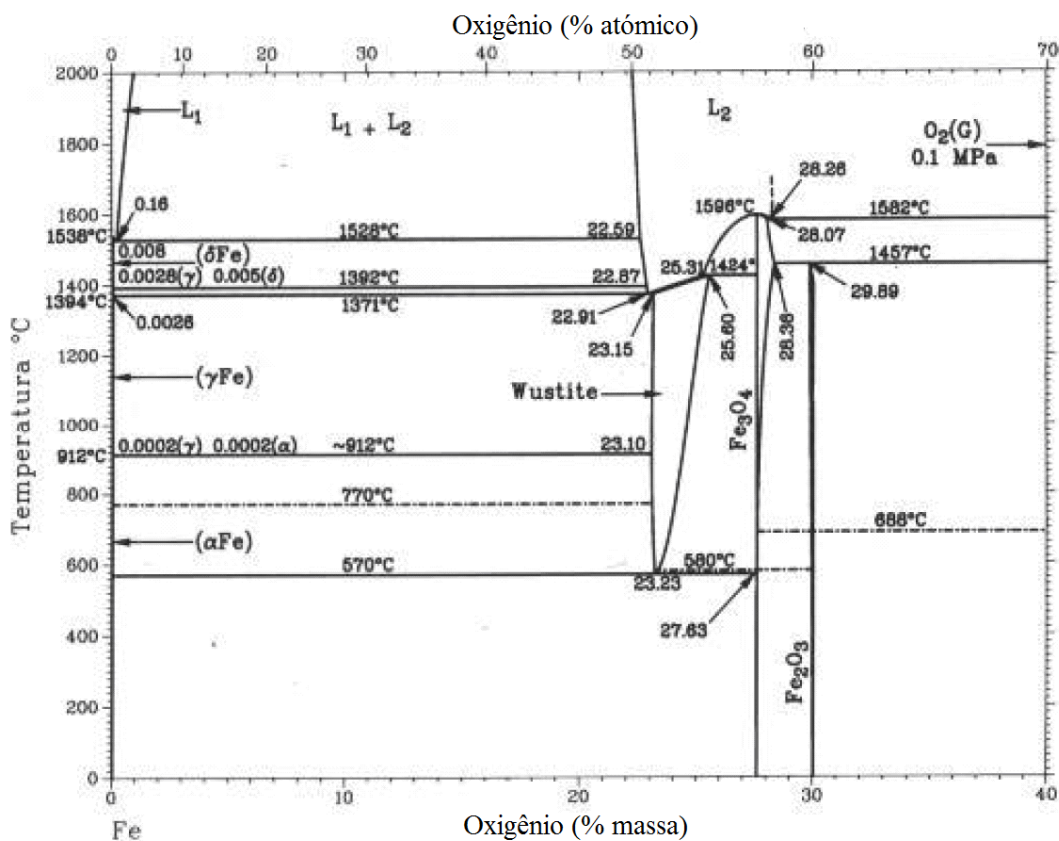


Figura 2.3 - Diagrama de fases Fe-O [Metals Handbook, 2003]

Tabela 2.1 - Óxidos e hidróxidos de ferro.

Óxidos	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetita	Fe_3O_4
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
-	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
-	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Wüstita	FeO
Óxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro	
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$
Akaganéita	$\beta\text{-FeOOH}$
Schwertmannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$
-	$\delta\text{-FeOOH}$
Feroxyhita	$\delta'\text{-FeOOH}$
Ferrihydrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
-	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
Fougerita	$\text{Fe}_x^{3+}\text{Fe}_y^{2+}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$ $\text{A}^- = \text{Cl}^-; \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$

Neste trabalho procura-se estudar as propriedades magnéticas de óxidos de ferro, especialmente da magnetita, Fe_3O_4 , que é um dos óxidos de ferro de maior estabilidade [37]. Na tabela 2.2 são mostradas algumas das propriedades magnéticas dos diferentes óxidos de ferro.

Tabela 2.2 - Propriedades magnéticas dos óxidos de ferro [36].

Óxido	Temperatura * ¹ (K)	Estrutura magnética	Magnetização de saturação a 300 K (Am ² kg ⁻¹)	Constante de anisotropia K _{eff} (Jm ⁻³)	Constante de magneto restrição λ	Campo magnético hiperfino	
						295K	4K
Goethita	400 T _N	antiferromagnética	0,01-1	10 ³	–	38,2	50,6
Lepidocrocita	77 T _N	antiferromagnética	–	–	–	–	46
Akagaenita	290 T _N	antiferromagnética	–	–	–	–	48,2
δ-FeOOH	440-460 T _N	ferrimagnética	7-20	–	–	–	–
Feroxita	455 T _C	ferrimagnética	–	–	–	–	59
Ferridrita	~350 T _N	speromagnética* ² ferromagnética	–	10 ⁵	–	–	47-50
Bernalita	~427 T _N	fraca ferromagnética	–	–	–	43,1	~56,0
Hematita	956 T _C 260 T _M	fraca antiferromagnética	0,3	1-6 · 10 ⁴	8 · 10 ⁻⁶	51,8	54,2
Magnetita	850 TC 120 Transiç. Verwey	ferrimagnética	92-100	10 ⁴ -10 ⁵	35 · 10 ⁻⁶	–	–
Maghemita	820-986 T _C	ferrimagnética	60-80	10 ⁵	35 · 10 ⁻⁶	50	52,6
ε-Fe ₂ O ₃	1026 T _N	antiferromagnética	–	–	–	–	–
Fe(OH) ₂	34 T _N	antiferromagnética	–	–	–	–	–
Rustita	203-211 T _N	antiferromagnética	–	–	–	–	–

*¹TN temperatura de Néel, TC: Temperatura de Curie TM: temperatura de transição de Morin.

*²speromagnetismo: propriedade encontrada em alguns sistemas com fase vidro de spin, que estão relacionados com o ordem-desordem dos spins eletrônicos correlacionados com seus campos elétricos em certos materiais. Similar ao sistema antiferromagnético, mas com presença de frustração das interações troca, resultante de acoplamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos simultâneos entre vizinhos [Seehra et al. 2000].

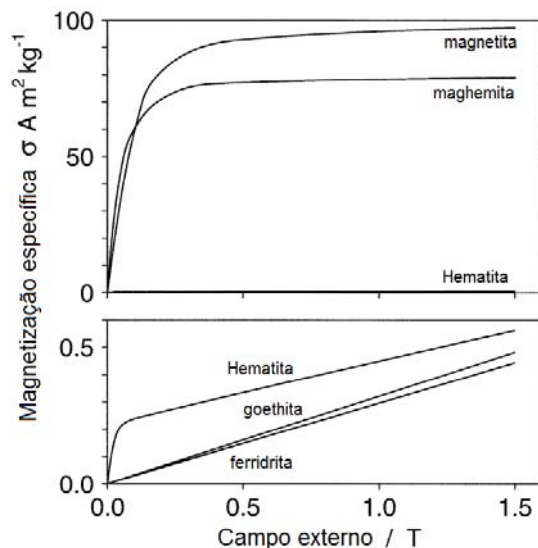


Figura 2.4 - Curvas de magnetização da magnetita, maghemita, hematita, goethita e ferridrita, a temperatura ambiente [35].

2.2.1. Magnetita

A magnetita, também conhecida como ferrita de ferro, foi o primeiro material magnético conhecido pelo homem (o primeiro ímã permanente). Há mais de 2000 anos, os gregos, observaram que certas rochas na região da Magnésia atraíam pedaços de ferro. Por esta razão foram denominadas de magnetita e, a propriedade que elas possuíam de atrair materiais ferrosos, denominou-se magnetismo. Foi este material que deu início a história do magnetismo.

A magnetita é um óxido magnético formado por íon de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Sua estrutura magnética é conhecida como do tipo Néel A-B [38]. Sua fórmula molecular é Fe_3O_4 , que também pode ser escrita $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresenta a estrutura do espinélio invertido. Esta é caracterizada pelo empacotamento de íons de oxigênio em um arranjo cúbico de face centrada (CFC) com parâmetro de rede da ordem de 0,839 nm [36, 39], com os íons metálicos ocupando os sítios entre os íons de oxigênio. Estes sítios são de dois tipos, tetraédrico (sítio A) e octaédrico (sítio B). No sítio tetraédrico o íon metálico está localizado no centro de um tetraedro cujos vértices estão ocupados por íons de oxigênio. No sítio octaédrico o íon metálico se encontra no centro de um octaedro cujos vértices estão preenchidos por átomos de oxigênio [40]. Na Figura.2.5(a) é mostrada a célula unitária da magnetita, na figura 2.5.b são mostrados os sítios tetraédricos e octaédricos. Estruturalmente, tem fórmula geral dada por $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ e sua célula unitária contém 8 unidades moleculares resultando na fórmula $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ a qual pode ser imaginada como tendo sido gerada pelo empilhamento de planos compactos de íons O^{2-} ao longo eixo [111]. Possui 64 sítios tetraédricos (A) e 32 sítios octaédricos (B) dos quais são ocupados 1/8 dos sítios A e 1/2 dos sítios B. Desta forma, a célula unitária, contém 8 íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos, 8 íons Fe^{3+} em sítios octaédricos, 8 íons Fe^{2+} em sítios octaédricos e 32 oxigênios.

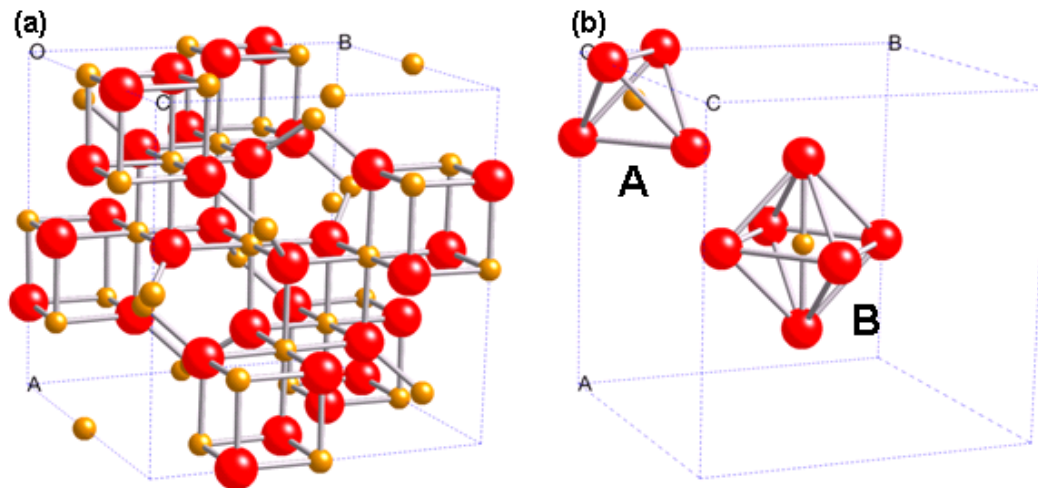


Figura 2.5 - Célula unitária de magnetita indicando ligações iônicas. Sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B), dos quais a magnetita possui 8 A e 16 B ocupados por íons metálicos na sua célula unitária

A magnetita apresenta um ordenamento de caráter ferrimagnético. Macroscopicamente o ferrimagnetismo é indistinguível de ferromagnetismo, os dois tipos de ordenamento apresentam um momento magnético espontâneo, sendo que, nos ferrimagnéticos, este momento é resultado de momentos magnéticos de direções antiparalelas de diferentes magnitudes (Figura 2.6). Este comportamento é muito comum nas ferritas cerâmicas. Pode-se citar a magnetita como exemplo, onde o momento magnético líquido dado pelos íons Fe^{2+} , já que os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} se cancelam uns aos outros.

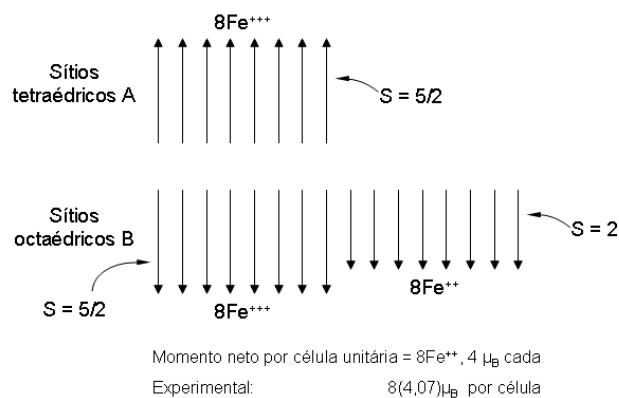


Figura 2.6 - Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na magnetita [41].

Os cátions não estão em contato direto, pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro do espinélio só são possíveis por intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-troca [36]. Esta interação pode ser do tipo A-O-B ou B-O-B. Interações do tipo A-O-B são dominantes na estrutura de espinélio. As ligações entre os íons de ferro se fazem através dos íons de oxigênio. Estas ligações ocorrem em vários ângulos, como mostra a figura 2.7. Por exemplo, a ligação B1-O2-B2 ocorre a 90° e a ligação B1-O2-A2 ocorre a $125,2^\circ$. Esta última ligação produz a interação de troca negativa mais forte e define o caráter ferrimagnético da magnetita. A interação a 90° , também negativa, é menos efetiva e em ordem decrescente de interação (bem mais fracas) estão as ligações A1-O2-A3 a $79,6^\circ$, A3-O2-B1 a $154,6^\circ$ e B1-O2-B3 a $125,0^\circ$, respectivamente.

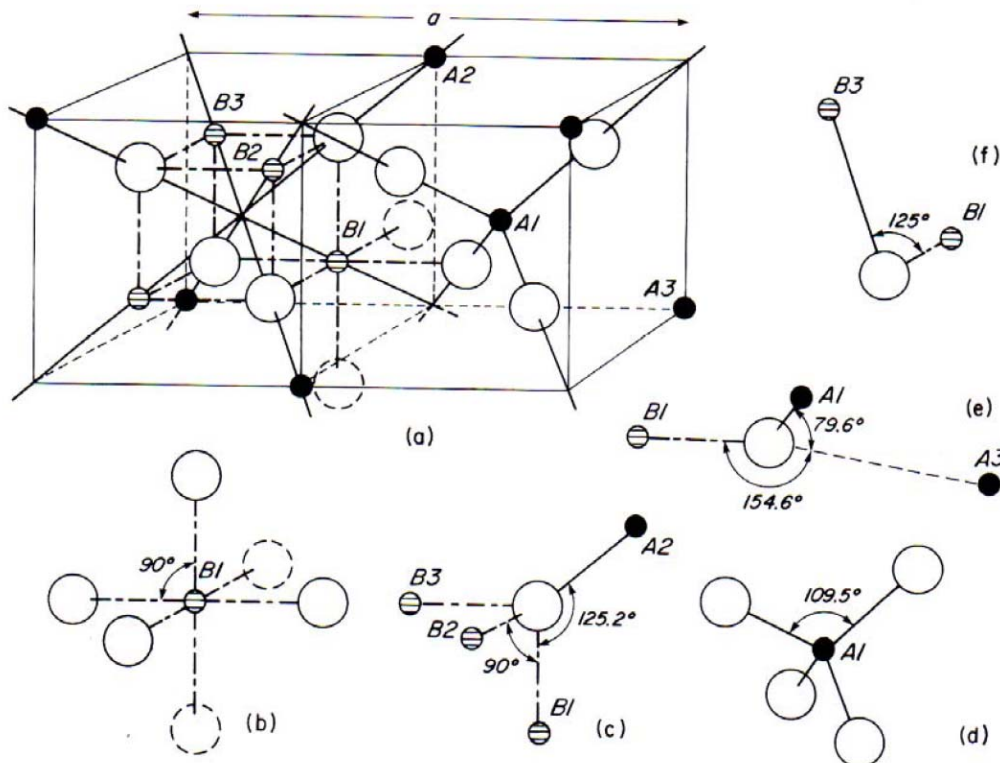
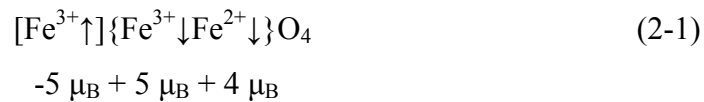


Figura 2.7 - (a) Esquema de 1/4 da célula unitária da magnetita. O parâmetro de rede é a . Círculos cheios e achurados representam cátions em coordenação tetraédrica (sítio A) e octaédrica (sítio B), respectivamente, com os íons de O^{2-} (círculos abertos maiores). (b) - (f) Ângulos de ligação para pares específicos em (a). Ângulos a 90° são desfavoráveis para um acoplamento de super-troca. (Fonte Dunlop, 1997)

Os íons Fe^{3+} dos sítios A estão acoplados de forma antiparalela com os íons Fe^{3+} dos sítios B, de modo a se cancelarem (interação antiferromagnética). Desta forma o caráter magnético depende dos íons Fe^{2+} localizados nos sítios B, com um momento magnético líquido de $4 \mu_B$ (magnéton Bohr) [41]. Este tipo de arranjo pode ser representado pela seguinte equação:



para transformar μ_B para A/m é utilizada a equação

$$M_s = 8n \mu_B/V \quad (2-2)$$

Onde n é o número de momentos magnéticos por unidade e V o volume da célula unitária.

Como consequência a magnetita apresenta caráter ferrimagnético com magnetização espontânea de 100 J/T kg à temperatura ambiente e sua T_c (temperatura de Curie) de $580 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente e uma densidade medida de 5.175 g/cm^3 . O eixo fácil de magnetização é na direção [111], [100] a difícil e [110] intermediária (Figura 2.8) [36]. A constante de anisotropia cristalina K é $1,4 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ e o tamanho crítico da partícula abaixo do qual apresenta superparamagnetismo, estimado de $KV \approx 25 \text{ kT}$, é aproximadamente 25 nm , e o diâmetro crítico para formação de monodomínio é abaixo de 128 nm [7]. Nas tabelas 2.3 e 2.4 são mostrados os valores estimados de algumas das características da magnetita comparada a outros materiais magnéticos.

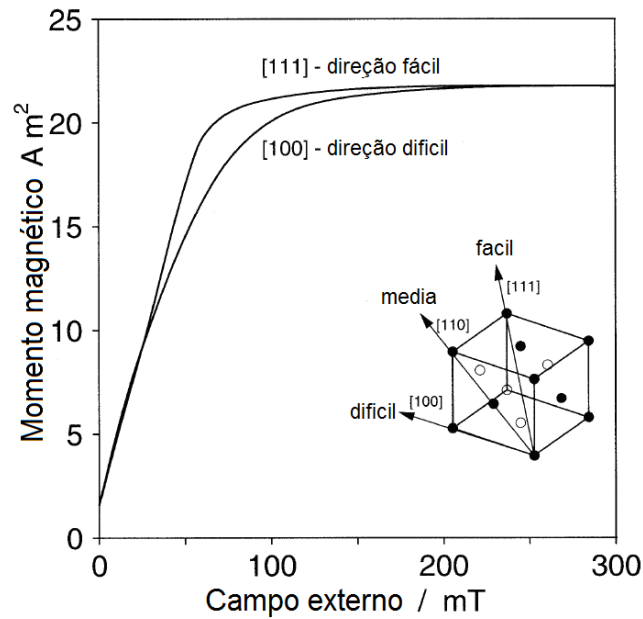


Figura 2.8 - Direções e magnetização de monocristal de magnetita [36].

Tabela 2.3 - Diâmetro crítico monodomínio, D_{cr} , para partículas esféricas, e energia de parede de domínio por unidade de área, γ , para diferentes materiais [42].

Material	$\mu_0 M_s^2$ (10^6Jm^{-3})	D_{cr} (nm)	Domain wall energy γ (10^{-3}J/m^2)
Fe ₃ O ₄	0.29	12.4	2.0
CrO ₂	0.20	180	2.0
MnBi	0.45	480	12
Nd ₂ Fe ₁₄ B	2.06	210	24
SmCo ₅	0.88	1170	57
Sm ₂ Fe ₁₇	1.33	420	31
FePt	1.44	340	32
BaFe ₁₂ O ₁₉	0.183	62	6.3

$$\text{Onde } \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m, } \mu_0 M_s^2 = 0,29 \times 10^6 \text{ J/m}^3$$

Tabela 2.4 - Diâmetro crítico de superparamagnetismo calculado para esferas de alguns materiais à temperatura ambiente [42].

Material	α -Fe	Co	Ni	Fe ₃ O ₄	SmCo ₅
D_{cr}^{spm} (nm)	16	8	35	4	2

A magnetita apresenta uma magnetização de saturação $M_s = 480 \text{ kA/m}$ na temperatura ambiente e uma temperatura de Curie próxima dos $580 \text{ }^\circ\text{C}$. Quando submetida a baixas temperaturas a magnetita apresenta uma transição, abaixo de 120 K há um ordenamento dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} na sub-rede octaédrica e a

célula unitária é ligeiramente distorcida da simetria cúbica para monoclinica. Acima de 120 K o ordenamento se quebra, havendo um pulso contínuo de um elétron de um Fe^{2+} para o seu vizinho Fe^{3+} do sítio B, convertendo o Fe^{2+} para Fe^{3+} e vice-versa. Todas as direções $\langle 1,0,0 \rangle$ serão equivalentes e a rede é perfeitamente cúbica. Esta transição é denominada de Transição de Verwey e a mobilidade do elétron converte a magnetita de um isolante elétrico a um semicondutor.

A constante de anisotropia magnetocristalina K_1 da magnetita é negativa e tem o valor de $1,35 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ à temperatura ambiente. Durante o resfriamento em baixas temperaturas, a constante anisotrópica aumenta e é zero a 135 K. A temperatura onde isto ocorre (15°C acima da temperatura de Verwey) é chamada de ponto isotrópico [36].

A seguir são apresentados alguns parâmetros magnéticos importantes da magnetita.

Tabela 2.5 - Parâmetros magnéticos da magnetita [43,43,45].

Magnetização de saturação	$M_s = 1,74 \times 10^4 \text{ A/m}$
Constante de anisotropia	$K_1 = 1,35 \times 10^4 \text{ J/m}^3$
Constante de rigidez de intercambio	$A = 7 \times 10^{-12} \text{ J/m}$
Comprimento de intercambio	$l_{\text{ex}} = \sqrt{A/K} = 27 \text{ nm}$

2.2.2. Oxi-hidróxidos de ferro

A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é o óxido de ferro hidratado mais importante. Apresenta estrutura ortorrômbica (Figura.2.9a) e ordem antiferromagnética. A goethita é o oxi-hidróxido de ferro de maior estabilidade [46], esta se apresenta em cristais em forma de agulha. Quando aquecida a temperaturas entre 250°C e 400°C , a goethita desidrata para formar hematita. A forma em agulha da goethita é conservada, mas cada cristal contém muitos cristalitos de hematita, produzindo tamanhos de grãos extremamente finos. A goethita tem uma temperatura de Néel de 400 K. Outras variedades de óxidos de ferro hidratados são comuns também: a

akagaenita (β -FeOOH) de estrutura monoclínica (Figura.2.9b) e a feroxita (δ -FeOOH) de estrutura trigonal (Figura.2.9b)

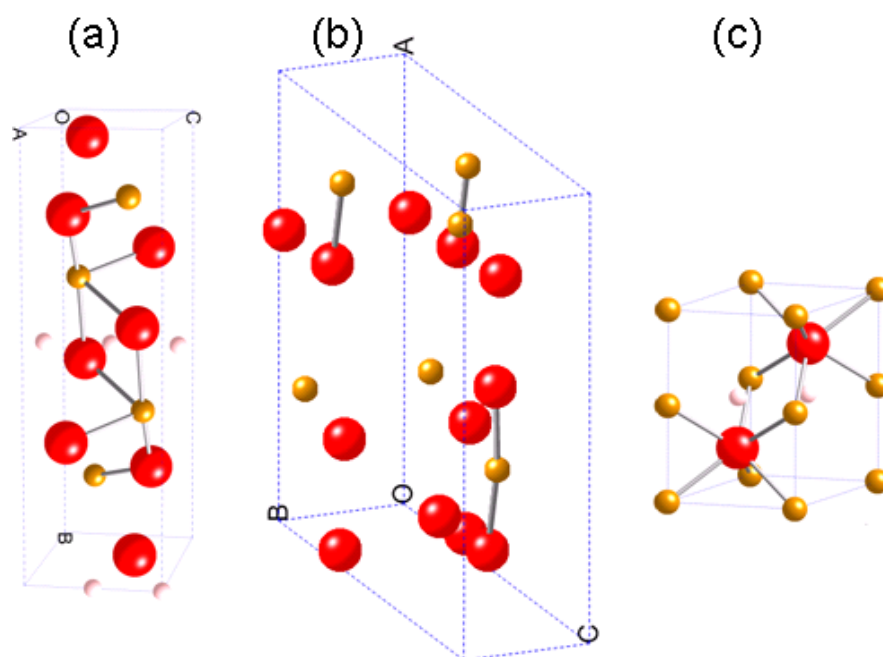


Figura 2.9 - Células unitárias da (a) goethita, (b) akaganeita e (c) feroxita .

2.2.3. Maghemita

A maghemita, γ -Fe₂O₃, apresenta uma estrutura semelhante a da magnetita [36] com a diferença de que a maghemita não possui cátions Fe²⁺, os íons Fe³⁺ ocupam os 8 sítios A e os 16 sítios B. Esta pode ser obtida por oxidação da magnetita.

A maghemita e a magnetita são similares em algumas propriedades físicas e na estrutura cristalina, esta possui um parâmetro de rede de 0,834 nm, comparado com os 0,839 nm da magnetita [36]. A magnetização de saturação da maghemita é de 380 kA/m. A temperatura de Néel (T_N) mais aceita para este mineral é de 645 °C. Ela inverte para a estrutura da hematita (α -Fe₂O₃) quando aquecido no vácuo ou no ar. Esta semelhança estrutural, às vezes, pode gerar dificuldades em se distinguir maghemita de magnetita usando a técnica de difração de raios-x. Uma técnica comumente utilizada para diferenciar estas duas fases é a espectroscopia Mössbauer, visto que os espectros obtidos destas duas fases são diferentes [47].

2.3. Ferritas

De forma geral, as ferritas são compostos magnéticos que contêm ferro, com estrutura e composições químicas variadas. Podem ser descritas como uma rede intercalada de íons metálicos positivamente carregados e íons de oxigênio negativamente carregados [42, 48]. Embora a maioria das ferritas contenha óxido de ferro, existem ferritas baseadas em Cr, Zn e em outros elementos [48]. Podem ser classificadas em 4 grupos: espinélios, hexagonais, granadas e ortoferritas ou perovskitas [49]. A seguir será abordada a ferrita do tipo espinélio, que é o grupo no qual a magnetita está incluída.

2.3.1. Espinélios

A denominação espinélio vem do mineral spinel ($MgAl_2O_4$) para óxidos cuja fórmula geral é AB_2O_4 de simetria cúbica, onde A e B são cátions metálicos, podendo ser de valências iguais ou diferentes [50]. As ferritas do tipo espinélio podem ser representadas pela fórmula química MFe_2O_4 ou $MO.Fe_2O_3$, onde M pode ser um metal de transição divalente, (Mn, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Cu, Zn). Uma célula unitária contém 8 unidades, possui 64 sítios tetraédrico (A) e 32 sítios octaédricos (B) dos quais são ocupados $1/8$ dos sítios A e $1/2$ dos sítios B. Podendo ser representada da forma $A_8B_{16}O_{32}$. Com relação à ordem de preenchimento destes sítios, podemos classificar os espinélios como normais, inversos ou mistos. Na estrutura normal, os íons metálicos divalentes M^{2+} ocupam os sítios tetraédricos, e os íons de ferro trivalentes (Fe^{3+}) ocupam os sítios octaédricos (Ver tabela 2.6). No espinélio inverso, os íons M^{2+} ocupam a metade dos sítios octaédricos, enquanto os íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos e a outra metade restante dos sítios octaédricos. No caso de espinélio misto, a ocupação de sítios se dá de uma forma intermediária entre a estrutura normal e a inversa. Muitos espinélios de ocorrência natural têm distribuição mista de cátions. A distribuição preferencial do íon M^{2+} pode definir as propriedades físicas e químicas [51].

Tabela 2.6 - Comparação entre as estruturas espinélio normal e invertido [36].

	Espinélio normal	Espinélio invertido
1. Formula/estrutura	$8(M^{2+})[Fe^{3+}_2]O_4$	$8(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$
8 íons M^{2+}	Sítios (A)	Sítios [B]
16 íons Fe^{3+}	Sítios [B]	8 em sítios (A) 8 em sítios [B]
2. Exemplos típicos	$8\{ZnFe_2O_4\}$	$8\{NiFe_2O_4\}$
Acoplamento de spin:		
Spin nos 8 sítios (A)	$Zn^{II} - 0000000$	$Fe^{III} - \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$
Spin nos 8 sítios [B]	$Fe^{III} - \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$Fe^{III} - \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$
Spin nos 8 sítios [B]	$Fe^{III} - \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$	$Ni^{II} - \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$
Momento resultante:	0	$2 \times 8 = 16 \mu_B/\text{célula}$
3. Outros exemplos	$CdFe_2O_4$	$MnFe_2, Fe_3O_4, CoFe_2O_4, CuFe_2O_4,$ $MgFe_2O_4$ e $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$

Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas estudadas aqui, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se M^{2+} tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada. Dessa forma, as ferritas de níquel (d^8) e de cobre (d^9) cristalizam numa estrutura inversa contrariamente a ferrita de zinco (d^{10}) que apresenta uma estrutura normal e uma configuração denominada antiferromagnética complexa [52].

A diferença entre momentos magnéticos associados a cada sub-rede permite escrever a magnetização de saturação em kA/m, somando as contribuições de todos os sítios A e B:

$$m_s(0) = \frac{Nd}{M_M} \left[\sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B \quad (2-3)$$

Onde $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Bohr μ_B associado ao sítio i , M_M a massa molar da ferrita, d a densidade e N o número de Avogadro. O espinélio mais conhecido é a magnetita e é o de maior interesse do grupo das ferritas em razão de suas propriedades físicas [53].

2.4. Campo desmagnetizante

No trabalho com filmes finos se deve ter em conta a anisotropia de forma provocada pela orientação dos momentos magnéticos em diferentes direções. O campo desmagnetizante pode ser visto como um campo magnético presente no interior dos corpos magnetizados que age no sentido de desordenar os domínios magnéticos, diminuindo a energia do sistema. Um fator preponderante, que determina a ação deste campo desmagnetizante é a distância entre os pólos magnéticos no corpo, ou seja, a razão entre as dimensões do corpo. Quanto mais próximos os pólos magnéticos, maior será o efeito desmagnetizante. Na figura 2.10 observa-se um campo magnético sendo aplicado sobre um corpo de geometria retangular plano, em três diferentes situações. (a) Quando o campo é aplicado na direção de maior dimensão, temos que os pólos magnéticos se encontram bem afastados tornando o campo desmagnetizante quase desprezível. (b) O campo aplicado na direção da largura do corpo produz um efeito considerável do campo desmagnetizante. (c) Quando o campo é aplicado na direção de menor dimensão, perpendicular ao plano, se tem um campo desmagnetizante alto.

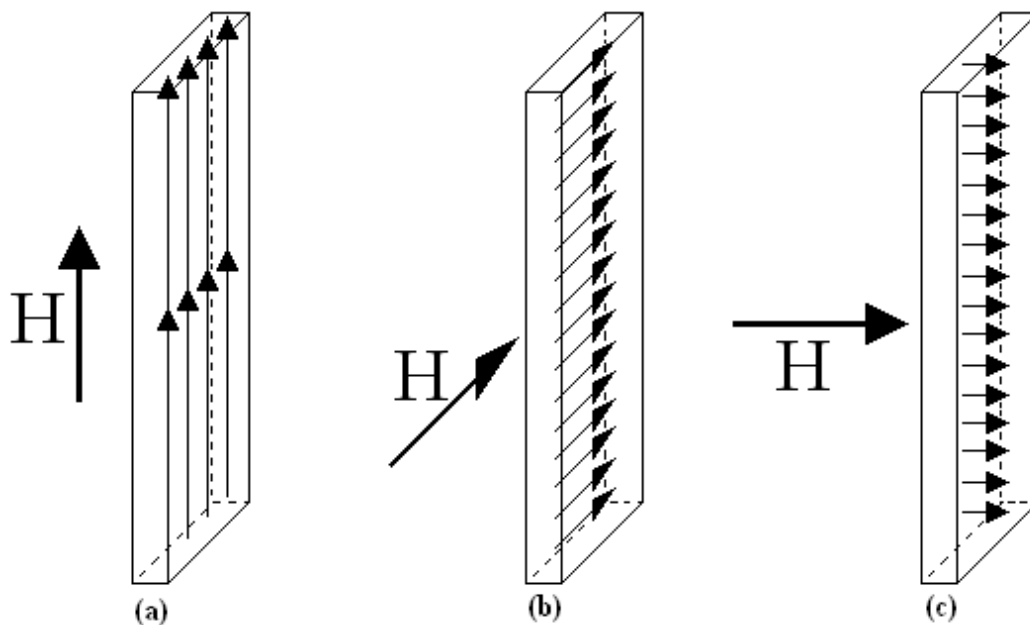


Figura 2.10 - Campo magnético sendo aplicado sobre um corpo de geometria retangular quase plano, nas direções x, y, z.

Este efeito pode ser explicado analogamente, considerando cada átomo como um pequeno ímã preso a um eixo, como em uma bússola. Se eles estiverem alinhados, ao aplicarmos um pequeno campo longitudinal eles se alinhariam com o campo, produzindo um momento magnético líquido na direção do campo aplicado, correspondente a soma dos momentos magnéticos de cada um dos ímãs. Mas ao aplicarmos o mesmo campo, na direção transversal, nestes ímãs alinhados, teremos um momento magnético líquido, na direção do campo aplicado, menor. Isto é devido à interação dipolar entre os ímãs vizinhos que fará com que nem todos os ímãs se encontrem com a mesma orientação. Na figura 2.11 os corpos magnetizados alinhados (a) Com o campo aplicado na direção longitudinal temos o alinhamento de todos os momentos na mesma orientação. (b) Quando aplicamos o campo transversal temos perda no momento magnético líquido devido à rotação provocada pela interação dipolar dos corpos vizinhos.

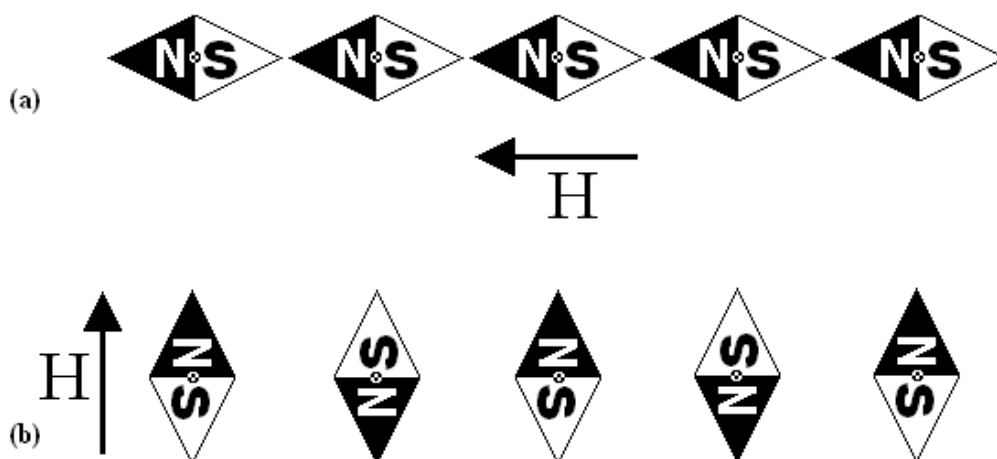


Figura 2.11 - Corpos magnetizados alinhados (a) Com o campo aplicado na direção longitudinal ao plano. (b) campo perpendicular ao plano.

Partindo da equação da indução magnética:

$$B = \mu_0(H+M), \quad (2-4)$$

$$H = H_0 + H_D \quad (2-5)$$

também considerando:

$$H_D = - N_D \cdot M \quad (2-6)$$

Temos então que:

$$B = \mu (H_0 + H_D) \quad (2-7)$$

Onde: B = Indução magnética, μ = permeabilidade magnética, H_0 = Campo aplicado

H_D = Campo desmagnetizante, N_D = fator de desmagnetização

O fator de desmagnetização depende da forma do corpo e da direção do campo aplicado. Existem valores tabelados e equações que determinam o fator de desmagnetização N_D para diferentes geometrias e razões dimensionais. Temos que a soma dos N_D nas três direções é $N_{Dx} + N_{Dy} + N_{Dz} = 1$. Por exemplo, no caso da esfera, que possui uma simetria radial, o fator de desmagnetização é $N_D = 1/3$, para qualquer uma das direções. Para um plano infinito $N_D = 1$ quando o campo externo é aplicado perpendicularmente ao plano e $N_D = 0$ quando o campo é aplicado paralelamente ao plano. O efeito do fator de desmagnetização pode ser analisado quando comparamos curvas de magnetização de núcleos de magnetômetros do mesmo material em geometrias diferentes [35].

2.5. Técnicas experimentais

2.5.1. Técnicas de fabricação

2.5.1.1. Método de co-precipitação

O método de co-precipitação química consiste numa rota de condensação dos íons Fe^{3+} e M^{2+} (onde M^{2+} corresponde a um íon metálico divalente podendo ser inclusive Fe^{2+}) em meio alcalino [9, 54, 55, 56] onde formam as partícula de ferrita por precipitação homogênea. Este método é econômico, limpo, rápido e versátil [57] permitindo a obtenção de grande variedade de nanopartículas magnéticas, tais como as ferritas [58]. Apresenta um grande número de vantagens, tais como baixas temperaturas de reação, tempo pequeno de reação, obtenção de partículas finas com pouca aglomeração, baixo custo, grande quantidade de produto [55, 56, 59, 60] e permite controlar forma, tamanho e distribuição das nanopartículas obtidas, por meio da variação de parâmetros como pH (Figura 2.12) [61]. Vários outros parâmetros como temperatura, concentração, ordem de adição dos reagentes, taxa de adição dos reagentes e tipos de reagentes,

concentração e razão molar dos íons, força iônica do meio e velocidade de agitação, podem também ser variados durante a síntese a fim de controlar as propriedades físico-químicas das partículas obtidas.

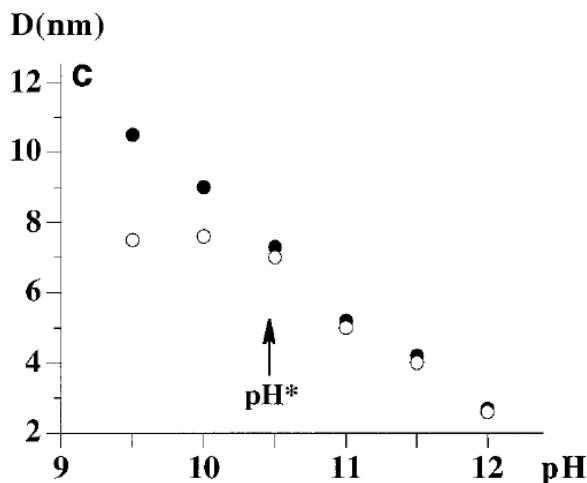
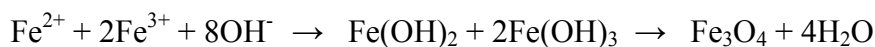
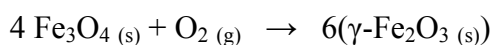


Figura 2.12 - Tamanho médio das partículas recém precipitadas (○) e depois de 8 dias (●) em função do pH da solução [61].

A superfície das partículas obtidas por esse método é rica em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com o meio da dispersão e de conferir uma densidade de carga negativa, positiva ou nula às partículas, segundo o pH do meio [62]. No método de co-precipitação convencional para obtenção da magnetita, os íons ferrosos e férricos são misturados entre si numa relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$ e introduzidos em meio alcalino onde ocorre a reação indicada abaixo [63] com NH_4OH , NaOH ou KOH :



Em alguns trabalhos foi obtida magnetita a partir da mistura de NH_4OH com uma solução de íons Fe^{3+} unicamente [64]. Em presença de oxigênio a magnetita pode sofrer oxidação, sendo transformada em maghemita segundo a reação abaixo. Em alguns casos a maghemita exibe maior estabilidade química que a magnetita



A nucleação é rápida quando a concentração dos íons alcança uma supersaturação crítica e o crescimento dos núcleos ocorre de forma lenta por difusão na superfície dos cristais. As taxas relativas de nucleação e crescimento controlam o tamanho e polidispersão das partículas. Quando o processo de nucleação predomina são obtidas partículas pequenas em grande quantidade, porém, se o processo de crescimento for predominante serão obtidas poucas partículas de grande tamanho [55].

Através da difração de raios-x foi observado o aparecimento de fases diferentes de função do pH [65]. Assim como também a magnetização de saturação das amostras produzidas varia em função do pH inicial. No difratograma da figura 2.13 começam a aparecer claramente os picos correspondentes aos planos (121) e (140) da gohetita à medida que diminui o pH [66]. Trabalhos anteriores [66] indicam que em baixo pH, durante a reação, ocorre formação de gohetita:

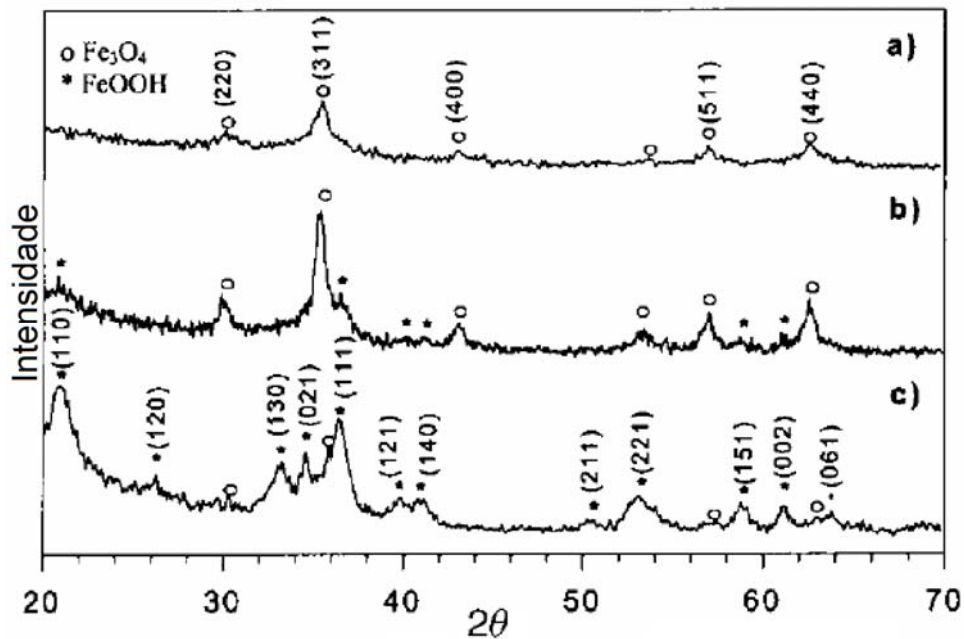
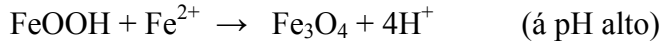
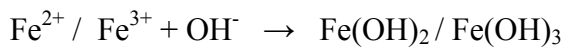


Figura 2.13 - Difratograma das amostras produzidas a diferentes pH: a) pH=13,5, b) pH = 10,5, c) pH = 8,5 [66].

O tipo de hidróxido (NaOH ou NH_4OH) utilizado também pode alterar os resultados finais [65]. Estudos realizados sugerem que o aumento da força iônica do meio diminui o tamanho da partícula [67] (Figura 2.14). Foi observado que a adição de NaNO_3 na solução de cátions previne a aglomeração durante a síntese.

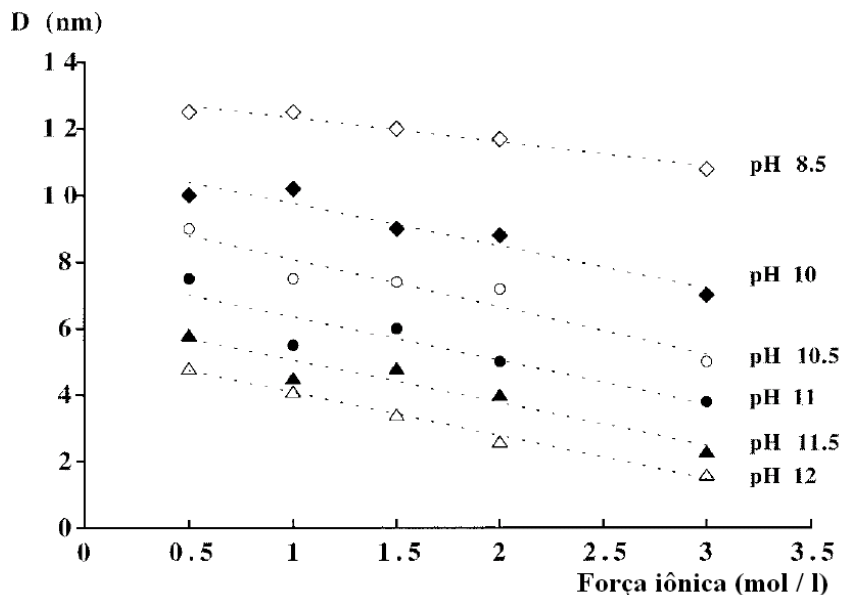


Figura 2.14 - Variação do tamanho médio das partículas em função da força iônica dada pela variação na concentração de NaNO_3 [61].

Neste trabalho foi utilizado nitrato de sódio (NaNO_3) como agente catiônico, num dos experimentos realizados, onde se observou uma melhor distribuição de tamanho das nanopartículas e menor quantidade de aglomerados.

Estudos indicaram que a agitação deve ser rápida para que partículas com menores diâmetros sejam obtidas e que a taxa de adição da solução de hidróxido deve ser rápida para impedir que sejam criadas regiões não homogêneas e de espécies de óxido de ferro hidratadas, levando a obtenção de óxidos de ferro não magnéticos.

Foi observado que concentrações muito altas dos reagentes impedem que a água participe da hidrólise, limitando a mobilidade dos íons de ferro e, como consequência, limitando também a policondensação das partículas [68, 69].

Em relação ao tipo de hidróxido, foi observado que bases muito fortes, como NaOH e KOH, podem levar à formação de óxidos não magnéticos, e que os melhores resultados foram obtidos utilizando NH_4OH .

De acordo com a termodinâmica desta reação espera-se que a precipitação completa da magnetita ocorra entre pH 9 e 14. Porém, no trabalho de Grivanov

[70] é sugerida a faixa de pH entre 8,5 e 10, como ideal para produzir óxido magnético. O efeito da temperatura está fundamentado na teoria de nucleação e crescimento das partículas. A temperatura não deve ir acima dos 80 °C, pois prejudica a formação da magnetita [71].

Devido à instabilidade do íon Fe^{2+} , alguns autores sugerem o uso de maiores quantidades deste íon para manter a estequiometria final. Mas quando a reação é realizada em atmosfera livre de oxigênio foi observado que a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$ obteve melhores resultados [72].

Existem variações deste método onde pode ser utilizado unicamente o íon Fe^{2+} em agente oxidante [73], ou somente íons Fe^{3+} e agentes redutores, onde foram obtidas partículas de tamanho médio de 10 nm a partir de cloreto férrico e sulfito de sódio em meio básico [67].

O método de co-precipitação também permite obter uma variedade de ferritas do tipo espinélio utilizando outros íons divalentes no lugar do Fe^{2+} (Co, Mg, Zn, Ni, entre outros) [66].

Nanopartículas de diferentes morfologias, tal como esferas, nanofios, bolachas e quase cubos foram produzidos mediante método hidrotérmico onde o controle de forma foi dado pela adição de diferentes solventes durante síntese [74]. No trabalho de Song Li, entre outros, a forma das partículas foi controlada por adição de substâncias orgânicas combinadas com grupos funcionais [74, 75, 76].

2.5.1.2. Técnicas de deposição de filmes finos

Recentemente, numerosas técnicas de deposição foram empregadas para produzir filmes de magnetita de alta qualidade, entre estas: sputtering RF (técnica utilizada neste trabalho) [25, 77, 78, 79, 80], sputtering reativo [26, 28, 30, 33, 34, 81, 82, 83], deposição por laser pulsado [30, 84, 85], feixe molecular epitaxial [86], evaporação reativa [87] e feixe de íons [34].

Foi observado que durante a deposição sobre substrato monocristalino de MgO ou Al_2O_3 , são obtidos filmes com alta orientação ou epitaxial enquanto que para substrato de Si são obtidos filmes policristalinos [25, 84, 88].

Para produzir filmes de magnetita pode-se partir de vários tipos de alvos diferentes e a diferentes temperaturas do substrato. Em alguns trabalhos foram

utilizados alvos de Fe_3O_4 à temperatura ambiente, utilizando fonte de radiofrequência (RF) à temperatura ambiente [25, 80], também foram produzidos com substrato a $300\text{ }^\circ\text{C}$ [79], enquanto que em outros trabalhos [77, 89] foram utilizados alvos de Fe_2O_3 (hematita) ou FeO (rustita) [90].

Também é bastante comum o uso de sputtering reativo DC para produzir filmes de magnetita, com um alvo de ferro e injeção de O_2 . Neste último caso, geralmente, o filme é depositado em substrato no intervalo de temperatura entre $300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ [28, 34, 82] ou, também, com substrato à temperatura ambiente e, posteriormente, realizado um tratamento térmico na mesma faixa de temperatura ($300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) [26, 30, 33, 83].

Em muitos trabalhos foram obtidos bons resultados utilizando substrato de silício [26, 30, 33, 34, 91]. Em outros trabalhos [25, 84, 88], foi observado, que durante a deposição em substrato de Si são obtidos filmes policristalinos e usando substrato monocristal de MgO ou Al_2O_3 , são obtidos filmes com alta orientação ou epitaxiais.

2.5.1.2.1. Sistema de pulverização catódica

O sistema de pulverização catódica, mais conhecido como sputtering, consiste em bombardear o material alvo com um feixe de íons de um gás inerte (geralmente argônio) ou uma mistura de gases. Dois eletrodos são instalados na câmara; um deles é o alvo e tem potencial negativo. Um suporte com um substrato é colocado oposto ao alvo. Os íons positivos produzidos pelo campo elétrico no gás rarefeito são acelerados em direção ao alvo negativo, arrancando átomos, aglomerados de átomos ou moléculas pela transferência de energia. As partículas ejetadas do alvo se deslocam através do gás e se depositam sobre o substrato. Existem vários tipos de fontes para este sistema, as mais conhecidas são as de corrente contínua (DC) e as de radiofrequência (RF). A fonte DC é utilizada para alvos de material condutor e a fonte RF é geralmente utilizada para alvos de material isolante. Em alguns casos pode-se utilizar a injeção de gases, tais como O_2 ou N_2 , para a produção de filmes de óxidos ou nitretos respectivamente [92, 93].

Antes de produzir o filme com a espessura desejada é necessário determinar a taxa de deposição do material. Para isto é realizada uma série de deposições com

parâmetros controlados (pressão de base, pressão de trabalho, temperatura do substrato, potencia e distancia alvo - substrato) até encontrar as condições desejadas. Para isso podem se utilizar diferentes técnicas de medir espessura de filmes finos, neste trabalho foi utilizada a técnica de refletividade de raios-x para controlar a espessura durante as deposições.

2.5.1.3. Litografia por feixe de elétrons

Neste trabalho foi utilizada a técnica de litografia por feixe de elétrons, que vem mostrando alto desempenho por ter boa resolução em tempos relativamente curtos. Foi utilizado o nanolitografo modelo e-line da Raith do LabNano/CBPF que consiste em um microscópio eletrônico de varredura de fonte de emissão de campo com uma mesa com controle de movimento de altíssima precisão (mesa interferométrica, figura 2.15.b). É possível atingir uma resolução de aproximadamente 20 nm.

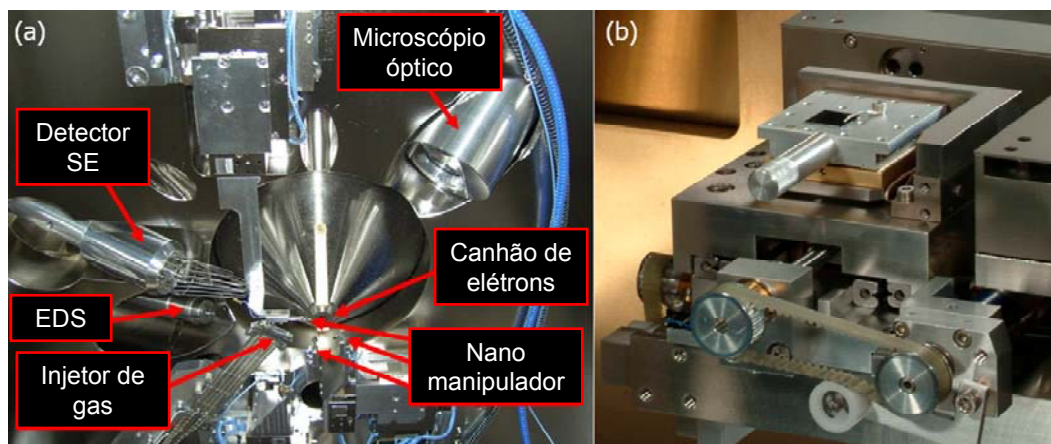


Figura 2.15 - Partes do nanolitografo (a) canhão de elétrons, detectores e sistema de injeção de gás. (b) Mesa interferométrica.

O processo de nanolitografia consiste em expor o substrato com a máscara (*resist*) sensível ao feixe de elétrons, para sensibilizar esta última. No caso de *resist* positivo, o feixe de elétrons faz com que as ligações da máscara sejam quebradas facilitando a remoção da região afetada durante a revelação. Em caso de *resist* negativo, a região afetada pelo feixe polimeriza, reforçando as ligações, e durante a revelação será removida a região não exposta ao feixe. Uma vez realizada a primeira revelação, é depositado o filme desejado, e por último se

realiza revelação final (Figura 2.16). É recomendável que o filme depositado não supere 1/3 da espessura de máscara, portanto para um *resist* positivo de 250 nm foi depositado um filme de 70 nm.

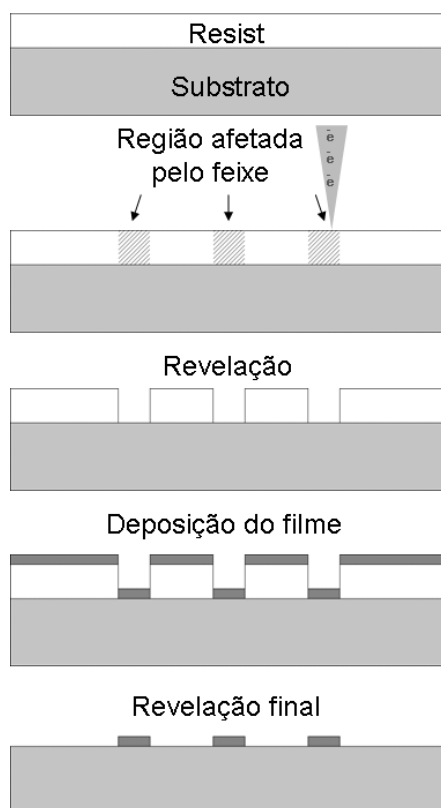


Figura 2.16 - Representação esquemática do método de litografia por feixe de elétrons utilizando *resist* positivo

A máscara polimérica, chamada de *resist*, utilizada foi de polimetilmetacrilato (PMMA) e foi depositada no substrato de silício pela técnica de spin-coat com espessura de 250 nm. Nesta técnica é pingada uma gota de PMMA sobre o substrato girando a uma determinada velocidade angular numa mesa giratória. A espessura da máscara é controlando pela velocidade angular e a viscosidade do PMMA (Figura 2.17).

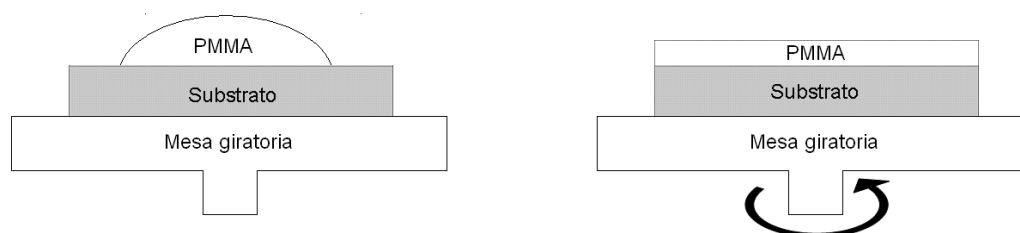


Figura 2.17 - Esquema do método spin-coat para preparação da máscara de PMMA

2.5.2. Métodos de caracterização

2.5.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) é uma das ferramentas mais versáteis para a caracterização de materiais, alguns METs são capazes de atingir uma resolução de 0,5 Å. Desta forma permite observar detalhes como planos atômicos, discordâncias e defeitos cristalinos que não seriam possíveis observar com outro equipamento. As imagens no MET são resultado da interação direta entre os elétrons do feixe com os átomos da amostra. O poder de resolução é obtido pelo pequeno comprimento de onda dos elétrons, 2,5 pm (10^{-12} m) a 200 kV, da ordem de 100.000 vezes menor que o comprimento de onda da luz visível (400-700 nm). A relação entre o comprimento de onda (λ) e a tensão de aceleração pode ser escrita como:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \quad (2-8)$$

Onde λ é o comprimento de onda do elétron, h é a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ N m s), m_0 a massa de repouso do elétron ($m_0 = 9,109 \times 10^{-31}$ C), e é a carga do elétron ($e = -1,602 \times 10^{-19}$ C) e V a tensão de aceleração.

Para tensões acima de 100 kV de aceleração devem ser considerados os efeitos relativísticos já que, a esta aceleração, o elétron atinge velocidades acima da metade da velocidade da luz, ver tabela 2.7. Neste caso deve se introduzir o termo $(eV/C)^2$ na equação anterior:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV + \left(\frac{eV}{C}\right)^2}} \quad (2-9)$$

Onde C é a velocidade da luz ($C = 2,998 \times 10^8$ m/s)

Tabela 2.7 - Propriedades do elétron em função da tensão de aceleração

Tensão de aceleração (kV)	λ não relativístico (nm)	λ relativístico (nm)	Massa ($\times m_0$)	Velocidade ($\times 10^8$ m/s)
100	0,00386	0,00370	1,196	1,644
120	0,00352	0,00335	1,235	1,759
200	0,00273	0,00251	1,391	2,086
300	0,00223	0,00197	1,587	2,330
400	0,00193	0,00164	1,783	2,484
1000	0,00122	0,00087	2,957	2,823

Na figura 2.18 observa-se o esquema básico de interação do feixe de elétrons com a amostra onde o feixe de elétrons atravessa a amostra produzindo um feixe difratado, além do feixe transmitido.

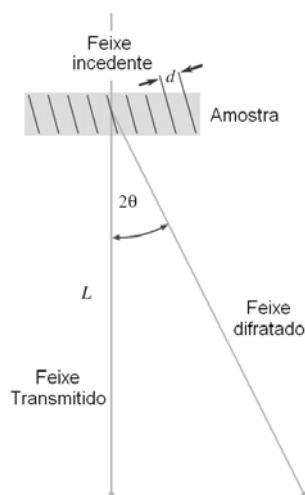


Figura 2.18 - Esquema básico da interação do feixe de elétrons com a amostra, onde um feixe incidente atinge a amostra e ocorre uma interação que gera um feixe transmitido e um, ou vários, feixes espalhados [94].

Os elétrons, por possuírem um comportamento ondulatório, produzem o fenômeno de difração ao passar pela amostra. No caso de amostras monocristal será observado um padrão de difração de pontos organizados num arranjo periódico, no caso de uma amostra policristalina se observara um padrão de difração com pontos sucessivos formando anéis, que correspondem ao somatório dos padrões de difração dos cristalitos da amostra em diferentes orientações, no caso de amostras com estrutura amorfa o padrão de difração possuirá forma de anéis difusos.

A técnica basicamente consiste em gerar um feixe de elétrons e transmiti-lo através de uma amostra, previamente preparada, o suficientemente fina para se tornar transparente à iluminação dos elétrons. Os elétrons atravessam a amostra e passam por uma serie de lentes magnéticas e aberturas (diafragmas) e formam imagem é na tela fosforescente, esta imagem pode ser capturada por uma câmara digital (CCD) ou por um filme fotográfico. A figura 2.19 apresenta-se um esquema dos componentes básicos de um microscópio eletrônico de transmissão:

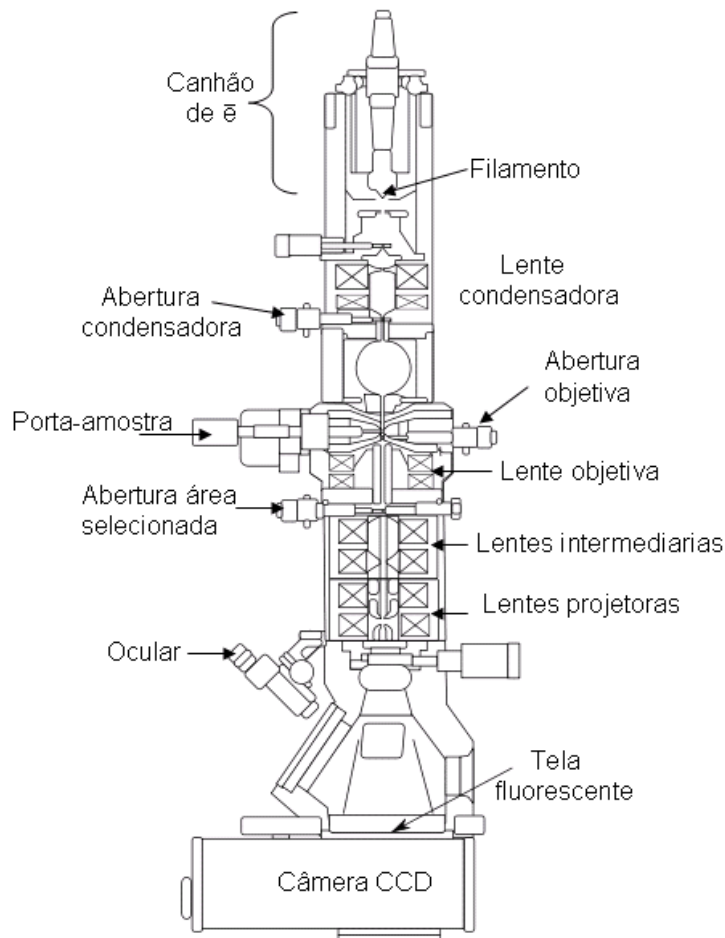


Figura 2.19 - Seção transversal de um microscópio eletrônico de transmissão moderno.

Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, ocorrem mudanças na amplitude e na sua fase das ondas de elétrons. Essas mudanças permitem a formação de contrastes de diferentes tipos. A formação de imagem do MET pode ter contraste de diferentes origens: massa-espessura, contraste por difração e contraste de fase. O contraste massa espessura depende da espessura e/ou da massa atômica do material da amostra, é aplicado para todos os materiais e em

geral é de grande importância em amostras biológicas. O contraste por difração só se apresenta em materiais cristalinos e acontece quando os elétrons que passam pela amostra são difratados. Utilizando as aberturas da lente objetiva pode se coletar o feixe transmitido ou o feixe difratado a imagem formada pelo feixe transmitido recebe o nome de imagem em campo claro e a formada pelo feixe difratado recebe o nome de imagem em campo escuro.

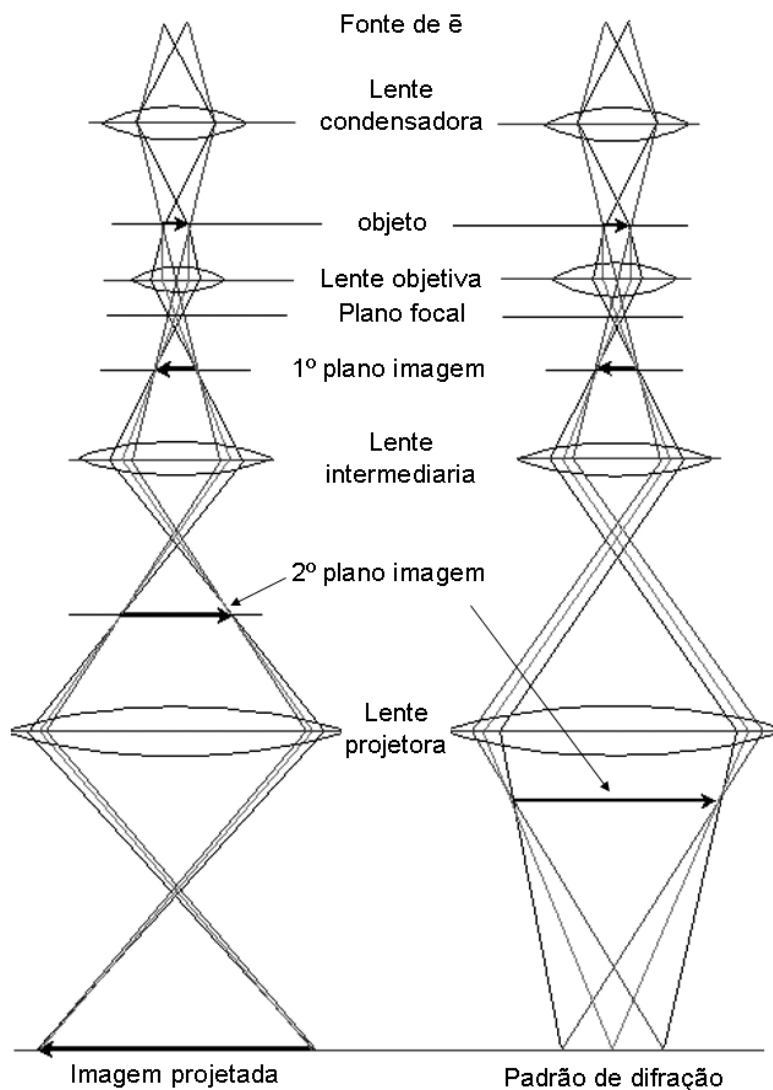


Figura 2.20 - Esquema simplificado do MET. (a) Modo imagem. (b) Modo difração.

A figura 3.10 apresenta um esquema simplificado de funcionamento do MET, figura 2.20 (a) modo de difração e figura 2.20 (b) modo de imagem. O controle de escolha entre os dois modos é feito de forma automatizada através das lentes intermediárias.

2.5.2.2. Difração de raios-x

O método de difração de raios-x é o mais indicado para determinar a estrutura cristalina destes materiais policristalinos. As medidas de difração de raios-x são utilizadas para identificar as fases cristalográficas presentes nas amostras. Este funciona pelo princípio de difração de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$, que relaciona a diferença de caminho óptico dos feixes com as distâncias interplanares da rede. Onde n = número inteiro de comprimento de onda, d = distância interplanar, θ ângulo de incidência, como mostrado na figura 2.21.

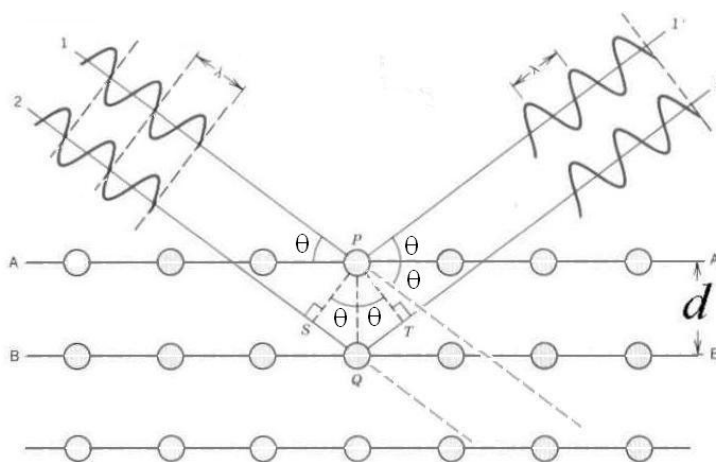


Figura 2.21 - Esquema da difração de Bragg.

2.5.2.3. Refletividade de raios-x

Os difratogramas de raios-x obtidos pela configuração Bragg-Brentano podem ser classificados em dois tipos gerais de baixo (abaixo de 10°) e de alto ângulo (de 10° em diante). Enquanto os de alto ângulo dependem fortemente da estrutura cristalina da amostra, os de baixo ângulo dependem das características morfológicas, espessura rugosidade e do índice de refração do material.

Quando se tem uma camada fina de material, abaixo de algumas centenas de nanômetros, ao se realizar uma varredura de baixo ângulo os feixes refletidos nas interfaces ar/filme e filme/substrato podem se combinar e formar um padrão de interferência e este padrão fornece informações sobre a espessura, rugosidade e o grau de interdifusão atômica nas interfaces [95, 96].

2.5.2.4. Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

No trabalho de depositar filmes de magnetita, uma das formas mais rápidas de verificar se ocorreu a formação de Fe_3O_4 , é observando o caráter magnético do filme através do VSM. O magnetômetro de amostra vibrante [53] foi desenvolvido por Simon Foner em 1959, sendo o tipo de magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisas físicas. O princípio de funcionamento consiste em colocar uma amostra na extremidade de uma haste rígida, cuja extremidade oposta está conectada a um sistema de vibração mecânica com frequência da ordem de dezenas de Hz e amplitude de décimos de mm. Um campo magnético uniforme é aplicado na amostra e induz um momento de dipolo magnético. Com a vibração da amostra, um campo dependente do tempo, gerado pelo momento de dipolo, com base na lei de indução de Faraday, induz uma força eletromotriz alternada nas bobinas detectoras cuja amplitude é proporcional ao momento de dipolo, à amplitude e à frequência de vibração da amostra. O arranjo de bobinas deve ser tal que maximize o sinal induzido e que este seja pouco sensível à posição da amostra, vemos que com vários pares de bobinas a precisão é maior. Além disso, trabalhando com bobinas de detecção supercondutoras, resfriadas a He líquido, se pode melhorar a precisão da medida. Essa técnica permite realizar medidas em função do campo magnético, da temperatura e da orientação cristalográfica, sendo assim aplicada em diferentes tipos de materiais magnéticos.

2.5.2.5. Espectroscopia Mössbauer

Um dos melhores métodos para distinguir diferentes espécies de óxidos hidróxidos de ferro é a espectroscopia Mössbauer que fornece informação na escala atômica. O princípio de físico da espectroscopia Mössbauer se baseia na absorção ou emissão de radiação gama sem recuo, portanto um método de análise nuclear que revela n° de sítios de Fe na amostra e para cada sítio proporciona informações sobre estado de oxidação, simetria local e presença de magnetismo. A fonte radiativa de emissão gama de ^{57}Co é movimentada longitudinalmente com frequência controlada. Este movimento produz variação na energia do raio gama gerado, por efeito Doppler, ao longo de um espectro que é proporcional às

velocidades percorridas. Em geometria de transmissão a radiação passa pela amostra sendo recebida em um detector e registrada em um multicanal. Existe uma sincronia entre o canal que registra contagem e a velocidade da fonte.

Assim, na região do espectro onde há absorção ressonante dos núcleos de ^{57}Fe presentes na amostra, a contagem será menor no histograma, gerando picos descendentes (linhas de absorção). As medidas podem ser feitas a diferentes temperaturas, geralmente se utilizam as temperaturas: ambiente (300 K), nitrogênio líquido (78 K) e hélio líquido (4,2 K). Também podem ser feitas com campo aplicado .

Este método, basicamente, fornece informações de três tipos:

-Corrimento isomérico: é em função da densidade de elétrons no núcleo, informação a respeito de mudanças relativas às órbitas eletrônicas (numero de coordenação, valência e estado de spin). Este é mostrado como um deslocamento do espectro em função da velocidade da fonte.

-Momento quadrupolar: É gerado quando um gradiente de campo elétrico age sobre o núcleo, este fornece informações da distorção da simetria da distribuição de cargas de um certo sitio.

-campo hiperfino: relacionado com o momento magnético atômico, fornece informações de valência e propriedades magnéticas do composto e pode variar com a temperatura. É uma ótima ferramenta para complementar resultados de amostras de óxidos de ferro com baixa concentração ou baixa cristalinidade, onde a difração de raios-x não consegue detectar [36].

No espectro da magnetita, por exemplo, se encontram dois sextetos sobrepostos (Figura 2.22), um correspondente ao Fe^{+3} nos sítios tetraédricos ($B_{\text{hf}} = 49,2 \text{ T}$), e outro correspondente ao $\text{Fe}^{2,5}$ nos sítios octaédricos ($B_{\text{hf}} = 46,1 \text{ T}$).

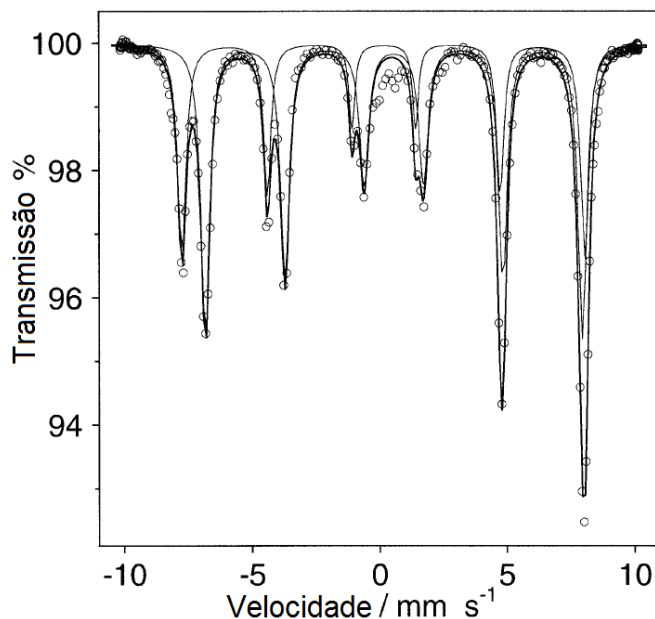


Figura 2.22 - Espectro Mössbauer da magnetita, com dois sextetos [36].

Embora o Fe^{+3} da magnetita ocupe dois tipos de sítios diferentes, somente um sexteto aparece no seu espectro, indicando que os parâmetros hiperfinos dos sítios A e B são muito similares, aparecendo um único sexteto.

O espectro Mössbauer da goethita a temperatura ambiente é geralmente um dublete. Tomando medida a temperatura ambiente e a baixa temperatura é fácil distinguir a o espectro da goethita [97]. Porém em muitos casos é necessário realizar medida a 4,2K com campo aplicado para identificar o tipo de oxido em questão.

Em alguns trabalhos [98, 99, 100] foram realizadas análises de nanopartículas usando esta técnica. A figura mostra que a temperatura ambiente as partículas se encontram em estado superparamagnético, a 78 K a amostra se encontra com partículas parcialmente bloqueadas, a 4 K as partículas se encontram totalmente bloqueadas (Figura 2.23).

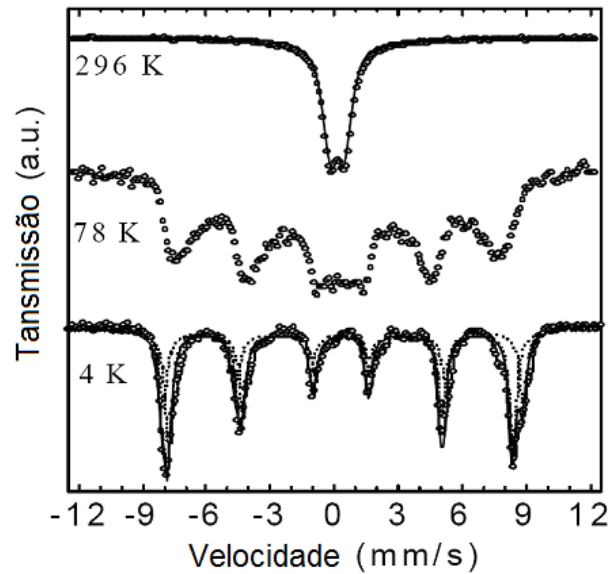


Figura 2.23 - Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas [99].

2.5.2.6. Microscópio de força atômica (AFM)

O funcionamento do microscópio de força atômica é baseado na medida da força de interação entre ponta e a superfície da amostra, esta força é da ordem de 10^{-9} N. A intensidade das forças é medida pela deflexão da haste da ponta, que é detectada por um sistema óptico laser-haste-detector (Figura 2.25) onde o sinal é convertido em voltagem proporcional ao movimento real da ponta do AFM. O movimento de varredura da amostra é controlado, com altíssima precisão, por uma cerâmica piezelétrica que pode ser intercambiada conforme o tamanho desejado da varredura onde o deslocamento é proporcional ao impulso elétrico aplicado [101].

Existem três modos básicos de operação: contato (interação repulsiva), não contato, onde a ponta fica vibrando (interação atrativa), e contato intermitente. Conforme a distancia entre a ponta e a amostra varia o tipo de interação (Figura 2.24).

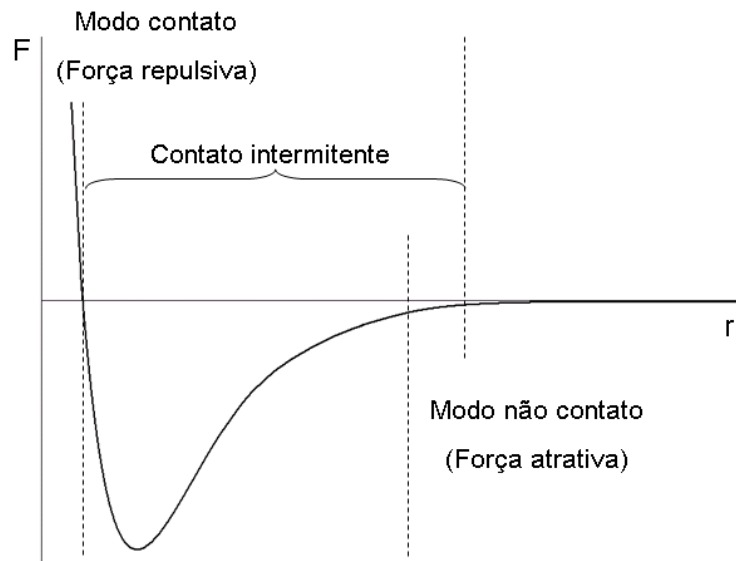


Figura 2.24 - Curva das forças atrativas versus forças repulsivas em função da distância.

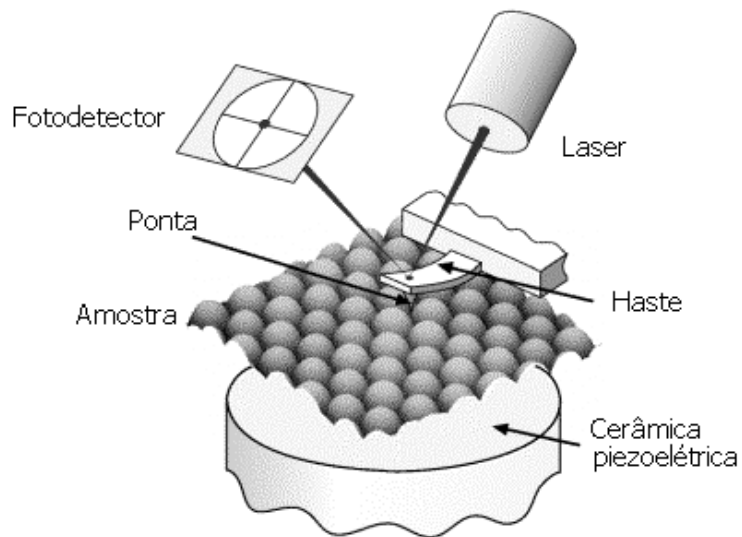


Figura 2.25 - Esquema do funcionamento do AFM. Procedimento experimental