



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Caracterização da Anisotropia Magnetocristalina de Sistemas de  
Nanopartículas de Magnisioferrita a partir de Espectros de Ressonância**

**Ilza Tenório Cavalcante Santos**

Orientador: Prof. Dr. Walter Sydney Dutra Folly

**São Cristóvão, 2016**

**ILZA TENÓRIO CAVALCANTE SANTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DA ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA DE SISTEMAS  
DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNESIOFERRITA A PARTIR DE ESPECTROS DE  
RESSONÂNCIA**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-  
Graduação em Física da Universidade Federal de  
Sergipe como requisito para a obtenção do título de  
Mestre em Física

Orientador: Dr. Walter Sydney Dutra Folly

**SÃO CRISTÓVÃO  
2016**

Dedico este trabalho, com muito amor e  
carinho, à minha mãe  
Quitéria Tenório Cavalcante Santos.

## AGRADECIMENTOS

À Deus;

À minha família;

Ao meu Orientador Dr. Walter Sydney Dutra Folly;

Aos membros da banca pela contribuição no trabalho;

Aos amigos conquistados na UFS: Raiane, Ronaldo, João Martins, Janaelson Juliane, Adolfo, Amarillys, Rafael, Ruty, Dilma, Osmar, Priscila, Jeferson, Francisco, Cledson, Paulo Victor, Anselmo, Adelino, Gilberto e Marluce;

Ao Professor Dr. Cicero Adriano Vieira dos Santos da Universidade Federal de Alagoas - UFAL;

Ao Professor Dr. Gustavo Camelo Neto da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE;

Aos Professores da UFS;

À Universidade Federal de Sergipe - UFS;

A TODOS que ajudaram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.

## RESUMO

O presente trabalho aborda o estudo da anisotropia magnética do sistema de nanopartículas de magnetoferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) precipitadas em solução sólida de magnetowüstita  $[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$  a partir da análise de seus espectros de ressonância magnética medidos na banda X. Tais espectros podem ser aproximadamente decompostos em duas linhas, sendo uma atribuída às partículas bloqueadas na temperatura de medição (linha larga) e a outra às partículas desbloqueadas (linha estreita). Os campos de anisotropia de quatro amostras tratadas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por diferentes tempos de tratamento foram obtidos a partir dos espectros medidos com seus eixos de magnetização fácil orientados a  $0^\circ$  e a  $45^\circ$  em relação ao campo aplicado. O emprego de um modelo teórico de anisotropia magnética para ajustar os dados obtidos possibilitou a obtenção dos valores dos parâmetros considerados no mesmo e a comparação destes valores com os que foram reportados por outros autores. Além da dependência do campo de anisotropia com a temperatura de medição e com o tempo de tratamento térmico das amostras, observou-se a presença de linhas de ressonância na região de baixos campos que podem estar relacionadas a transições normalmente consideradas como proibidas que se viabilizam com a quebra da degenerescência causada por interações magnéticas dipolares entre partículas. Tal fenômeno, que é consideravelmente raro de se observar em sistemas de nanopartículas magnéticas, foi claramente observado no sistema estudado não somente para a linha de ressonância a meio campo (2Q), mas também para as linhas a um terço (3Q) e um quarto (4Q) de campo. Isso evidencia que, ao menos no sistema experimental investigado, as possíveis interações dipolares entre partículas próximas não podem ser sempre desprezadas a priori como tem sido proposto por vários outros autores.

**Palavras-chave:** ressonância magnética, magnetização, distribuição de tamanho, superparamagnetismo, magnetoferrita, magnetowüstita, espinélio.

## ABSTRACT

In this work is described a study of the magnetic anisotropy of a magnesioferrite nanoparticle system ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) obtained by precipitation in solid solution of magnesiowüstite  $[\text{Mg}, \text{Fe}]\text{O}$ . The anisotropy field was obtained from system's resonance spectra as measured in the X band. Such spectra can be considered as composed by two spectral lines: A broad line assigned to blocked particles at the measuring temperature and a thin line, which can be attributed to unlocked (superparamagnetic) particles. The anisotropy field of four samples treated at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  during different annealing times were obtained from the spectra measured with their easy magnetization axes oriented at  $0^\circ$  and  $45^\circ$  with the applied field. The use of a theoretical model to adjust the obtained anisotropy field data enabled the obtaining of the model's parameter values and their posterior comparison with those reported by other authors. Beyond the dependence of the anisotropy field with the measurement temperature and the sample's treatment time, it was observed the presence of low field resonance lines that may be related to transitions usually considered as forbidden, which can be enabled by the degenerescence breaking caused by dipolar magnetic interactions between particles. Such phenomenon, which is considerably rare to observe in magnetic nanoparticles systems, was clearly observed in the studied system not only for the half-field resonance line (2Q), but also for lines appearing at one third of field (3Q) and at one quarter of field (4Q). This feature shows that, at least in the investigated experimental system, the dipolar interactions between nearby particles cannot always be neglected as has been proposed by several other authors.

**Keywords:** magnetic resonance, magnetization, size distribution, superparamagnetic, magnesioferrite, magnesiowüstite, spinel.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Para um material diamagnético (a) na ausência de um campo externo, nota-se a inexistência de dipolos magnéticos. No entanto, (b) na presença de um campo magnético  $H$ , os momentos de dipolos, estão alinhados em direção ao campo aplicado (CALLISTER, WILLIAM, 2007).....20
- Figura 2: Em um material diamagnético, nota-se que o inverso da susceptibilidade ( $1/\chi$ ) não depende da temperatura (extraído de GUIMARÃES, 2009). .....21
- Figura 3: (a) Na ausência de campo magnético externo ( $H=0$ ), os momentos magnéticos apresentam-se desordenados, levando a  $M=0$ . (b) Ao aplicar um campo magnético externo ( $H\neq 0$ ) os momentos magnéticos orientam-se, levando a  $M\neq 0$  (CALLISTER, WILLIAM, 2007).....22
- Figura 4: O gráfico descreve o comportamento seguindo a lei de Curie em materiais paramagnéticos e, no mesmo gráfico, nota-se a curva que descreve a lei de Curie-Weiss aplicado em materiais ferromagnéticos (extraído de GUIMARÃES, 2009). .....23
- Figura 5: A formação de domínios magnéticos minimiza a energia (extraído de EISBERG, RESSNICK, 1979). .....23
- Figura 6: Ilustração esquemática de um material ferromagnético, no qual os momentos de dipolo permanecem alinhados mesmo na ausência de um campo magnético externo. (CALLISTER, WILLIAM, 2007).....23
- Figura 7: Magnetização de um material ferromagnético medida em função do campo mostrando o ciclo de histerese magnética (caminho fechado) é representado pela linha sólida; a linha tracejada indica a curva de magnetização inicial (adaptado de GUIMARÃES, 2009).....25
- Figura 8: Momentos magnéticos diferentes alinham-se em sentidos opostos em um material ferrimagnético, resultando em magnetização diferente de zero (extraído de GUIMARÃES, 2009).....25
- Figura 9: Em (a) os spins se alinham antiparalelamente, e em (b) o inverso da susceptibilidade aumenta linearmente partindo da temperatura de Néel (extraído de GUIMARÃES 2009). .....26
- Figura 10: Energia de uma partícula magnética monodomínio com anisotropia, na ausência de um campo aplicado, em função do ângulo  $\theta$  (extraído de ZUCOLOTTO, 2012). .....27
- Figura 11: A energia de anisotropia em função do campo aplicado (extraído de GUIMARÃES, 2006).....28

Figura 12: Representação da curva de RPE a) Absorção e b) primeira derivada do espectro de absorção. (extraído de VIANA, 2010). .....	33
Figura 13: Espectrômetro de Ressonância Magnética Eletrônica-RME onde: (a) Ponte de microondas; (b) cavidade ressonante; (c) guia de onda; (d) eletroímã; (e) painel de controle; (f) registrador; (g) teclado e tela do computador de controle; (h) fonte de alimentação (extraído de GONDIM, 2004). .....	35
Figura 14: Equipamento de ressonância magnética em forma de diagrama de blocos (extraído de GONDIM, 2004). .....	36
Figura 15: Difração de raios x da lei de Bragg em uma estrutura cristalina. (extraído de ZUCOLOTO, 2012). .....	37
Figura 16: Exemplo de um papel escaneado contendo espectros medidos em diferentes temperaturas. ....	39
Figura 17: Diagrama de fase do sistema MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (extraído de FOLLY, 2002). .....	40
Figura 18: Estrutura cristalina da magnesiowüstita com defeito Fe <sup>3+</sup> – lacuna – Fe <sup>3+</sup> (extraído de FOLLY, 2002). .....	41
Figura 19: O espectro de ressonância magnética do monocristal (MgO) em temperatura de 300 K revela a presença de algumas impurezas tais como cromo, ferro e manganês (adaptado de FOLLY, 2002). .....	41
Figura 20: Em temperatura ambiente, nota-se no espectro da magnesiowüstita [Mg;Fe]O as seis linhas identificadas como sendo do manganês (Mn <sup>2+</sup> ). .....	42
Figura 21: Ilustração do espinélio direto e inverso (extraído de ZUCOLOTO, 2012). .....	43
Figura 22: Esquema resumido do procedimento de preparo das amostras (FOLLY, 2002). ....	46
Figura 23: Principais parâmetros de um espectro de ressonância magnética (adaptado de RODRIGUES, 2008). .....	50
Figura 24: DRX de amostra tratada termicamente por 700 °C, com tempo de tratamento 2 horas, 6 horas e 10 horas. De acordo com padrão MgO, PDF 00-045-0946, e de MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , PDF 00-036-0398 (extraído de ZUCOLOTO, 2012). .....	51
Figura 25: DRX de amostra tratada por 10 horas, evidenciando picos da magnesioferrita. Padrões MgO, PDF 00-045-0946, e MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , PDF 00-036-0398 (extraído de ZUCOLOTO, 2012). .....	52
Figura 26: Espectro medido de 131 K até 183 K. ....	53
Figura 27: Espectro medido de 64 K até 120,6 K. ....	53
Figura 28: Espectro medido de 42,5 K até 22,5 K. ....	53
Figura 29: Espectro medido de 131 K até 67,8 K. ....	54

Figura 30: Espectro medido de 46,6 K até 22,5 K. ....	54
Figura 31: Espectro medido em 296,3 K na orientação de 45° . ....	55
Figura 32: Espectro medido em 263,0 K na orientação de 45° . ....	55
Figura 33: Espectro medido em 233,3 K na orientação de 45° . ....	55
Figura 34: Espectro medido em 202,8 K na orientação de 45° . ....	56
Figura 35: Espectro medido em 193,2 K na orientação de 45° . ....	56
Figura 36: Espectro medido em 183,7 K na orientação de 45° . ....	56
Figura 37: Espectro medido em 162,9 K na orientação de 45° . ....	57
Figura 38: Espectro medido em 152,8 K na orientação de 45° . ....	57
Figura 39: Espectro medido em 143,3 K na orientação de 45° . ....	57
Figura 40: Espectro medido em 131 K na orientação de 45° . ....	58
Figura 41: Espectro medido em 120,6 K na orientação de 45° . ....	58
Figura 42: Espectro medido em 100,8 K na orientação de 45° . ....	58
Figura 43: Espectro medido em 89,4 K na orientação de 45° . ....	59
Figura 44: Espectro medido em 77,3 K na orientação de 45° . ....	59
Figura 45: Espectro medido em 64 K na orientação de 45° . ....	59
Figura 46: Espectro medido em 42,5 K na orientação de 45° . ....	60
Figura 47: Espectro medido em 30,3 K na orientação de 45° . ....	60
Figura 48: Espectro medido em 25,7 K na orientação de 45° . ....	60
Figura 49: Espectro medido em 22,5 K na orientação de 45° . ....	61
Figura 50: Espectro medido em 296,7 K na orientação de 0° . ....	61
Figura 51: Espectro medido em 271,0 K na orientação de 0° . ....	62
Figura 52: Espectro medido em 255,0 K na orientação de 0° . ....	62
Figura 53: Espectro medido em 241,0 K na orientação de 0° . ....	62
Figura 54: Espectro medido em 225,0 K na orientação de 0° . ....	63
Figura 55: Espectro medido em 203,8 K na orientação de 0° . ....	63
Figura 56: Espectro medido em 194,9 K na orientação de 0° . ....	63
Figura 57: Espectro medido em 184,3 K na orientação de 0° . ....	64
Figura 58: Espectro medido em 172,9 K na orientação de 0° . ....	64
Figura 59: Espectro medido em 163,6 K na orientação de 0° . ....	64
Figura 60: Espectro medido em 152,7 K na orientação de 0° . ....	65
Figura 61: Espectro medido em 142,5 K na orientação de 0° . ....	65
Figura 62: Espectro medido em 121,0 K na orientação de 0° . ....	65
Figura 63: Espectro medido em 111,6 K na orientação de 0° . ....	66

Figura 64: Espectro medido em 100,0 K na orientação de 0° .....	66
Figura 65: Espectro medido em 90,7 K na orientação de 0° .....	66
Figura 66: Espectro medido em 79,7 K na orientação de 0° .....	67
Figura 67: Espectro medido em 67,8 K na orientação de 0° .....	67
Figura 68: Espectro medido em 46,6 K na orientação de 0° .....	67
Figura 69: Espectro medido em 30,3 K na orientação de 0° .....	68
Figura 70: Espectro medido em 22,5 K na orientação de 0° .....	68
Figura 71: Campos de anisotropia (círculos azuis) e campos de ressonância da linha larga medidos a 0° (triângulos pretos) e 45° (triângulos vermelhos invertidos) em função da temperatura de medição. Amostra tratada a 700 °C por 3h. ....	68
Figura 72: Amostra com temperatura de tratamento 973 K durante 2 horas, com campo de anisotropia (mT) em função da temperatura (K).....	69
Figura 73: Amostra com temperatura de tratamento 973 K durante 3 horas, com campo de anisotropia (mT) em função da temperatura (K).....	69
Figura 74: Amostra com temperatura de tratamento 973 K durante 6 horas, com campo de anisotropia (mT) em função da temperatura (K).....	69
Figura 75: Amostra com temperatura de tratamento 973 K durante 8 horas, com campo de anisotropia (mT) em função da temperatura (K).....	70
Figura 76: Amostra tratada a 700 °C por 6 horas. Linha de ressonância principal (337 mT) e linhas a 1/2 campo (~168 mT); 1/3 de campo (~113 mT) e 1/4 de campo (~84 mT) que podem ser atribuídas a interações dipolares entre partículas próximas no interior da amostra. O espectro foi medido com a amostra orientada a 0° com a direção do campo. ....	73
Figura 77: Amostra tratada a 700 °C por 3 horas. Linhas atribuídas a transições quânticas proibidas (2Q, 3Q e 4Q) medidas em diferentes temperaturas. ....	74
Figura 78: Larguras a meia-altura das linhas atribuídas às transições quânticas 3Q e 4Q em função da temperatura de medição.....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados das amostras A e B.....	70
Tabela 2: Campos de ressonância das linhas a baixo campo em diferentes temperaturas. (Figura 77).....	74
Tabela 3: Coeficientes lineares e angulares das retas mostradas na Figura 78. ....	75
Tabela 4: Dados obtidos do espectro medido em 296,3 K da (Figura 31) na orientação 45°..	81
Tabela 5: Dados obtidos do espectro medido em 263,0 K da (Figura 32) na orientação 45°..	81
Tabela 6: Dados obtidos do espectro medido em 233,3 K da (Figura 33) na orientação 45°..	81
Tabela 7: Dados obtidos do espectro medido em 202,8 K da (Figura 34) na orientação 45°..	82
Tabela 8: Dados obtidos do espectro medido em 193,2 K da (Figura 35) na orientação 45°..	82
Tabela 9: Dados obtidos do espectro medido em 183,7 K da (Figura 36) na orientação 45°..	82
Tabela 10: Dados obtidos do espectro medido em 162,9 K da (Figura 37) na orientação 45°.	82
Tabela 11: Dados obtidos do espectro medido em 152,8 K da (Figura 38) na orientação 45°.	83
Tabela 12: Dados obtidos do espectro medido em 143,3 K da (Figura 39) na orientação 45°.	83
Tabela 13: Dados obtidos do espectro medido em 131 K da (Figura 40) na orientação 45°..	83
Tabela 14: Dados obtidos do espectro medido em 120,6 K (Figura 41) na orientação 45°.....	83
Tabela 15: Dados obtidos do espectro medido em 100,8 K da (Figura 42) na orientação 45°.	84
Tabela 16: Dados obtidos do espectro medido em 89,4 K da (Figura 43) na orientação 45°..	84
Tabela 17: Dados obtidos do espectro medido em 77,3 K (Figura 44) na orientação 45°.....	84
Tabela 18: Dados obtidos do espectro medido em 64 K (Figura 45) na orientação 45°.....	84
Tabela 19: Dados obtidos do espectro medido em 42,5 K (Figura 46) na orientação 45°.....	85
Tabela 20: Dados obtidos do espectro medido em 30,3 K da (Figura 47) na orientação 45°..	85
Tabela 21: Dados obtidos do espectro medido em 25,7 K da (Figura 48) na orientação 45°..	85
Tabela 22: Dados obtidos do espectro medido em 22,5 K da (Figura 49) na orientação 45°..	85
Tabela 23: Dados obtidos do espectro medido em 296,7 K da (Figura 50) na orientação 0°..	86
Tabela 24: Dados obtidos do espectro medido em 271,0 K da (Figura 51) na orientação 0°..	86
Tabela 25: Dados obtidos do espectro medido em 255,0 K da (Figura 52) na orientação 0°..	86
Tabela 26: Dados obtidos do espectro medido em 241,0 K da (Figura 53) na orientação 0°..	86
Tabela 27: Dados obtidos do espectro medido em 225,0 K da (Figura 54) na orientação 0°..	87
Tabela 28: Dados obtidos do espectro medido em 203,8 K da (Figura 55) na orientação 0°..	87
Tabela 29: Dados obtidos do espectro medido em 194,9 K da (Figura 56) na orientação 0°..	87
Tabela 30: Dados obtidos do espectro medido em 184,3 K da (Figura 57) na orientação 0°..	87

Tabela 31: Dados obtidos do espectro medido em 172,9 K da (Figura 58) na orientação 0° .	88
Tabela 32: Dados obtidos do espectro medido em 163,6 K da (Figura 59) na orientação 0° .	88
Tabela 33: Dados obtidos do espectro medido em 152,7 K da (Figura 60) na orientação 0° .	88
Tabela 34: Dados obtidos do espectro medido em 142,5 K da (Figura 61) na orientação 0° .	88
Tabela 35: Dados obtidos do espectro medido em 121,0 K da (Figura 62) na orientação 0° .	89
Tabela 36: Dados obtidos do espectro medido em 111,6 K da (Figura 63) na orientação 0° .	89
Tabela 37: Dados obtidos do espectro medido em 100,0 K da (Figura 64) na orientação 0° .	89
Tabela 38: Dados obtidos do espectro medido em 90,7 K da (Figura 65) na orientação 0° .	... 89
Tabela 39: Dados obtidos do espectro medido em 79,7 K da (Figura 66) na orientação 0° .	... 90
Tabela 40: Dados obtidos do espectro medido em 67,8 K da (Figura 67) na orientação 0° .	... 90
Tabela 41: Dados obtidos do espectro medido em 46,6 K da (Figura 68) na orientação 0° .	... 90
Tabela 42: Dados obtidos do espectro medido em 30,3 K da (Figura 69) na orientação 0° .	... 90
Tabela 43: Dados obtidos do espectro medido em 22,5 K da (Figura 70) na orientação 0° .	... 91

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>ix</b>
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>13</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>15</b>
<b>FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO .....</b>	<b>15</b>
2.1 MAGNETISMO .....	15
2.2 DEFINIÇÕES FUNDAMENTAIS .....	15
2.3 O ÁTOMO.....	16
2.3.1 <i>Diamagnetismo</i> .....	20
2.3.2 <i>Paramagnetismo</i> .....	21
2.3.3 <i>Ferromagnetismo</i> .....	23
2.3.4 <i>Ferrimagnetismo</i> .....	25
2.3.5 <i>Antiferromagnetismo</i> .....	26
2.3.6 <i>Superparamagnetismo</i> .....	26
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>30</b>
<b>ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>33</b>
<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS .....</b>	<b>33</b>
4.1 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS .....	33
4.1.1 <i>Ressonância Magnética</i> .....	33
4.1.2 <i>Difração de Raios X</i> .....	37
4.1.3 <i>Digitalize it 2010 e Origin versão 8.0</i> .....	38
4.2 MATERIAIS.....	39
4.2.1 <i>Magnesiowüstita (Mg,Fe)O</i> .....	39
4.2.2 <i>Magnesioferrita (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</i> .....	42
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>47</b>
<b>MODELO TEÓRICO .....</b>	<b>47</b>
5.1 SIMULAÇÃO DO CAMPO DE ANISOTROPIA DAS NANOPARTÍCULAS.....	47
5.2 DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS.....	48
5.3 MODELAGEM DAS LINHAS ESPECTRAIS .....	49
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>51</b>

<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>51</b>
6.1 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX) .....	51
6.2 RESULTADOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA.....	52
<b>CAPÍTULO 7.....</b>	<b>71</b>
<b>DISCUSSÃO .....</b>	<b>71</b>
7.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	71
7.2 RESULTADOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA.....	71
<b>CAPÍTULO 8.....</b>	<b>76</b>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
8.1 PERSPECTIVAS.....	76
<b>CAPÍTULO 9.....</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>
<b>CAPÍTULO 10.....</b>	<b>81</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>81</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A nanotecnologia consiste na área do conhecimento que estuda e propõe novas aplicações para materiais cujos constituintes apresentam tamanhos da ordem de  $10^{-9}$  do metro, ou seja, situam-se uma ordem de grandeza acima da escala atômica de tamanho. Estes materiais (denominados materiais nanoestruturados), tem atualmente ganhado grande atenção de cientistas e engenheiros em virtude de suas possíveis aplicações tais como: Tecnologia aplicada na medicina, armazenamentos de dados, tratamento de águas subterrâneas, dispositivos spin-eletrônicos, entre outros.

Dentre os materiais de interesse em nanotecnologia, as ferritas são materiais cerâmicos magnéticos que apresentam estrutura de espinélio com uma fórmula estrutural conhecida como  $AB_2O_4$ , (DEVEZAS, 1974). Tais materiais, quando tem seus tamanhos reduzidos à escala nanométrica de forma a se apresentarem na forma de sistemas de nanopartículas, apresentam alterações significativas de suas propriedades magnéticas tais como magnetização de saturação, magnetização remanente, coercividade e anisotropia em comparação à forma massiva. Devido a este fato, abre-se um amplo leque de possibilidades de aplicações práticas destes materiais (ZUCOLOTTO, 2012).

Entre os anos de 1999 e 2002, foi realizado no Instituto Militar de Engenharia um estudo a respeito da obtenção das distribuições de tamanho em amostras do sistema de nanopartículas de magnesioferrita ( $MgFe_2O_4$ ) em solução sólida de magnesiowüstita ( $[Mg; Fe]O$ , amostras A) a partir de seus espectros de ressonância magnética medidos na banda X (9,5 GHz) em diferentes temperaturas (FOLLY, 2002). A fim de verificar a reprodutibilidade da rota de preparo das partículas por precipitação em solução sólida de Fe em MgO (magnesiowüstita), preparou-se naquela época um grupo adicional de amostras (denominadas amostras B) a partir do mesmo monocristal precursor de MgO e sob condições similares de tratamento térmico ( $T_p = 700$  °C durante 2 h, 3 h, 6 h e 8 h), cuja finalidade seria de verificar se as propriedades magnéticas observadas nas amostras A seriam reproduzidas. No entanto, devido à escassez de tempo e a dificuldades experimentais, os dados de ressonância magnética obtidos para as amostras B não tinham sido até então analisados de forma a possibilitar a realização de um estudo comparativo.

Assim, na presente dissertação de mestrado, utilizou-se os espectros de ressonância magnética referentes às amostras B obtidos por FOLLY em 2002 (espectros impressos em papel analítico Bruker) para estudar a dependência do campo de anisotropia do sistema de nanopartículas anteriormente citado com o tempo de tratamento térmico e com a temperatura de medição, bem como, investigar indícios de possíveis acoplamentos dipolares entre partículas.

Esta dissertação encontra-se organizada da seguinte maneira: No primeiro capítulo é dada uma breve introdução do trabalho realizado. No segundo capítulo serão feita uma abordagem sobre fundamentos de magnetismo apresentando suas definições fundamentais, o átomo e alguns tipos conhecidos de magnetismo como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e superparamagnetismo. No terceiro capítulo é mostrado uma revisão bibliográfica entre 1958 até 2015. No quarto capítulo serão expostos métodos experimentais e material estudado neste trabalho, sendo elas a técnica experimental, ressonância magnética, difração de raios x, digitalize it 2010 e origin versão 8.9. No quinto capítulo é abordado o modelo teórico usado nos espectros além do estudo da simulação do campo de anisotropia das nanopartículas, diâmetro médio das partículas, modelagem e ajuste das linhas espectrais. No sexto capítulo serão apresentadas as discussões resultados experimentais descrevendo resultados de caracterização de difração de raios x e resultados de ressonância magnética. No sétimo capítulo serão discutidos os resultados da caracterização de difração de raios x e resultados de ressonância. No oitavo capítulo apresentamos as conclusões e trabalhos futuros. No nono capítulo consiste nas referências. O capítulo décimo consiste no apêndice contendo tabelas de parâmetros com dados adicionais.

# CAPÍTULO 2.

## FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO

### 2.1 MAGNETISMO

O magnetismo é um fenômeno associado com a resposta atrativa ou repulsiva de um material a um campo magnético aplicado sobre ele. A origem do termo magnetismo é atribuída à antiga cidade de Magnésia, que existiu onde hoje é a Turquia e que apresentava abundância de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A história conta que o magnetismo foi estudado inicialmente pelos filósofos gregos por volta do ano 800 a.c., observaram o surgimento de uma força atrativa ao aproximar um ímã natural de um pedaço de ferro, que foi então denominada como força magnética (BUSCHOW, BOER, 2003 e RESENDE, 1996).

Uma das primeiras invenções relacionada ao magnetismo foi a bússola, descoberta pelos chineses, onde uma agulha magnetizada apresentava uma direção geográfica. Com o passar dos anos, diversos fenômenos relacionando magnetismo e eletricidade foram descobertos, produzindo avanços científicos e tornando o planeta cada vez mais tecnológico. (RESENDE, 1996).

### 2.2 DEFINIÇÕES FUNDAMENTAIS

A resposta de um material na presença de um campo magnético é definida tanto pelas interações dos seus dipolos magnéticos com este campo, quanto pelas interações magnéticas que podem existir entre os próprios dipolos magnéticos. O vetor magnetização  $\mathbf{M}$  é uma grandeza macroscópica definida pela razão entre a soma vetorial dos momentos de dipolo magnético  $\mu_i$  e o volume  $V$ , e tem como unidade de medida no SI o A/m (RESENDE, 1996). A magnetização é expressada como:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i. \quad (2.1)$$

Os vetores indução magnética  $\mathbf{B}$  e intensidade campo magnético  $\mathbf{H}$  definem o campo magnético e se relacionam com a magnetização  $\mathbf{M}$  por meio da Equação 2.2. No entanto, enquanto  $\mathbf{H}$  depende da corrente elétrica,  $\mathbf{B}$  depende tanto da corrente (via dependência com  $\mathbf{H}$ ), quanto da magnetização do meio. O vetor indução magnética  $\mathbf{B}$  tem com unidade no SI o Tesla (T) e a intensidade de campo magnético  $\mathbf{H}$  é medida no sistema internacional (SI) em Ampère por metro (A/m). Em que:  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Tm/A}$  é a permeabilidade magnética do vácuo, (RESENDE, 1996).

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) . \quad (2.2)$$

A resposta da magnetização  $\mathbf{M}$ , quando o material é submetido a um campo aplicado  $\mathbf{H}$ , denomina-se susceptibilidade magnética  $\chi$  (escalar). Em geral, a susceptibilidade é definida pressupondo uma resposta não linear da magnetização em relação ao campo é definida como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} . \quad (2.3)$$

Quando o meio é isotrópico e o campo aplicado é pequeno, pode-se considerar a aproximação linear dada por:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{M}{H} . \quad (2.4)$$

Sabendo-se que  $\mu$  é a permeabilidade magnética, dada pela razão entre  $B$  e  $H$  tem-se que:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} . \quad (2.5)$$

Combinando as Equações (2.4) e (2.5) chega-se a:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} \text{ onde } \mu = \mu_0 (1 + \chi) . \quad (2.6)$$

## 2.3 O ÁTOMO

No átomo, as funções de onda são explicitadas usando os quatro números quânticos o número quântico principal ( $n$ ), o número quântico secundário ou azimutal ( $l$ ), o terceiro número quântico magnético ( $m_l$ ) e o número quântico de spin ( $m_s$ ).

A origem dos números quânticos encontra-se na resolução da equação de Schrödinger, processo em que se obtém quatro números quânticos que correspondem aos estados quânticos e níveis de energia ocupado pelos elétrons do átomo (BUSCHOW, BOER 2003). Com isso, o primeiro é número quântico principal ( $n$ ) que caracteriza um orbital, indicando o nível de energia e representando sua distância ao núcleo. O número  $n$  pode assumir os seguintes valores inteiros 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 e os elétrons estarão dentro de cada camada é representado por K, L, M, N, O, P e Q.

O segundo número quântico é secundário ou azimutal ( $l$ ): que esclarece a forma do orbital. Os valores de número quântico secundário ( $l$ ) são: 0 ( $s$ ), 1 ( $p$ ), 2 ( $d$ ), 3 ( $f$ ), ..., ( $n-1$ ). O terceiro número quântico magnético ( $m_l$ ): descreve as direções dos orbitais no espaço, assim o número quântico magnético varia de  $-l$  a  $+l$ . E por último, o quarto número quântico de spin ( $s$  ou  $m_s$ ): Cada orbital comporta no máximo dois spins em paralelo com valores de  $+1/2$  e  $-1/2$ .

De acordo com o princípio da exclusão de Pauli, não é possível dois elétrons ocuparem um mesmo estado quântico, isto é, os elétrons estarão organizados em diferentes números quânticos principais ( $n$ ), número quântico secundário ( $l$ ), números quânticos magnéticos ( $m_l$ ) e números quânticos de spin ( $m_s$ ), dessa forma, poderemos ter apenas dois elétrons com valores diferentes do número quântico de spin  $m_s$ , sendo dado por  $s = +1/2$  ou  $s = -1/2$ . O número máximo de elétrons para um dado estado definido pelo número quântico principal  $n$  é dado pela Equação 2.7 (BUSCHOW, BOER, 2003):

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2 . \quad (2.7)$$

Os elétrons se movimentam em uma órbita em torno do núcleo do átomo, um elétron com um momento angular orbital apresentando um momento magnético associado, que pode ser expresso como:

$$\mu_l = -\frac{|e|\hbar}{2m} l = -\mu_B l , \quad (2.8)$$

onde;  $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ , (Magneton de Bohr),  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  (carga elétrica),  $m = 9,10 \times 10^{-31} \text{ Kg}$  (massa do elétron),  $\hbar = 6,62607 \times 10^{-94} \text{ Js}$  (constante de Plank) e  $\mathbf{L}$  (operador momento angular). Dessa forma, o módulo do momento magnético é dado por:

$$|\boldsymbol{\mu}_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.9)$$

Supondo o campo magnético aplicado na direção z, a projeção na direção do campo aplicado é dada por:

$$\mu_{lz} = -m_l \mu_B. \quad (2.10)$$

Similarmente, no caso do momento angular do spin o momento magnético relacionado é dado por:

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_e \frac{|e|}{2m} \hbar \mathbf{S} = -g_e \mu_B \mathbf{S}, \quad (2.11)$$

onde,  $g_e = 2,002290716$  (fator giromagnético de elétron livre), de modo, que o campo magnético efetivo em níveis de energias para dois elétrons no estado com  $m_s = \frac{1}{2}$  e  $m_s = -\frac{1}{2}$ . A componente do momento magnético na direção z é dada por (BUSCHOW, 2003):

$$\mu_{sz} = -g_e m_s \mu_B. \quad (2.12)$$

Um momento de dipolo magnético  $\boldsymbol{\mu}$  sob o campo magnético  $\mathbf{H}$  tem o seguinte hamiltoniano:

$$H = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}, \quad (2.13)$$

onde;  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$  é a permeabilidade no vácuo. A configuração de mínima energia  $E_0$  corresponde quando  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{H}$  são paralelos.

Assumindo um campo magnético na direção z, a projeção do momento de spin de um elétron nessa direção corresponde a  $m_s = +\frac{1}{2}$ , sua energia é então:

$$E_0 = -\mu_0 \mu_{sz} H = -g_e m_s \mu_0 \mu_B H = -\frac{1}{2} g_e \mu_0 \mu_B H. \quad (2.14)$$

Para número de spin  $m_s = \frac{1}{2}$  a energia  $E_0$  é igual:

$$E_0 = \frac{1}{2} g_e \mu_0 H. \quad (2.15)$$

Que relaciona ao alinhamento do momento magnético do spin sendo conferido ao campo. Dessa forma, os dois estados são considerados degenerados se apresentarem mesma energia, isto é, na ausência do campo magnético (BUSCHOW, BOER, 2003):

O fenômeno do magnetismo pode ser entendido originalmente como sendo de origem atômica, considerando o movimento orbital, de spin e a interação entre os elétrons. Assim, o momento angular atômico total é dado pela soma das contribuições de todos os elétrons do átomo, podendo ser expresso pelo seguinte somatório:

$$L = \sum_i L_i. \quad (2.16)$$

Sabendo que no caso de uma camada completa o somatório é zero, as únicas contribuições são provenientes das camadas incompletas, sendo a presente consideração também válida para o momento angular de spin total:

$$S = \sum_i S_i. \quad (2.17)$$

Podemos usar a regra de Hund para obter os valores de  $L$ ,  $S$  e  $J$ , para o átomo no seu estado fundamental. Devido à interação spin-órbita, se as camadas forem menos da metade preenchidas o momento angular total é dado por:

(2.18)

$$J = L - S,$$

e o momento angular total para camada mais da metade preenchida é dado por (BUSCHOW, BOER 2003):

$$J = L + S. \quad (2.19)$$

A resposta de um determinado material ao campo magnético externo depende de como os elétrons de seus átomos encontram-se distribuídos nas camadas, ou seja, quando as camadas eletrônicas não são totalmente completas seus momentos magnéticos não serão nulos.

Os materiais magnéticos são classificados de acordo com a magnitude de seus momentos magnéticos e a intensidade da interação entre os mesmos. Dessa forma os materiais magnéticos são caracterizados de acordo com os seguintes comportamentos magnéticos predominantes: Diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo e superparamagnetismo.

### 2.3.1 Diamagnetismo

A susceptibilidade de um material diamagnético geralmente é pequena (aproximadamente  $10^{-5}$ ) e negativa ( $\chi < 0$ ). Conseqüentemente sua direção de magnetização é contrária ao campo magnético aplicado. Exemplos de materiais diamagnéticos é cloreto de sódio, água, mercúrio, ouro, prata, o óxido de cobre, etc. (GUIMARÃES, 2009).

A Figura 1, mostra configuração para um material diamagnético na ausência e na presença de campo.

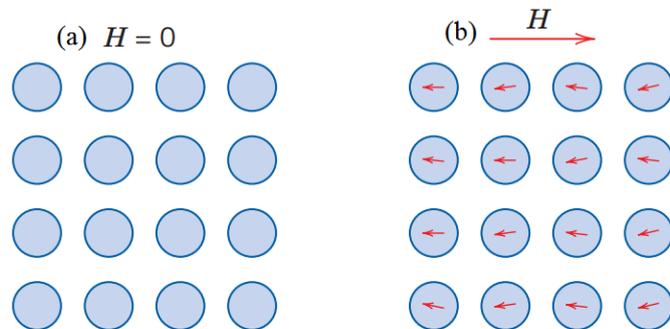


Figura 1: Para um material diamagnético (a) na ausência de um campo externo, nota-se a inexistência de dipolos magnéticos. No entanto, (b) na presença de um campo magnético H, os momentos de dipolos, estão alinhados em direção ao campo aplicado (CALLISTER, WILLIAM, 2007).

A Figura 2, mostra o gráfico que descreve  $1/\chi$  versus  $T$ , tendo característica intrínseca, a independência da susceptibilidade com a temperatura.

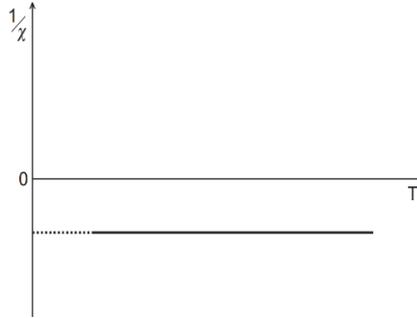


Figura 2: Em um material diamagnético, nota-se que o inverso da susceptibilidade ( $1/\chi$ ) não depende da temperatura (extraído de GUIMARÃES, 2009).

É possível considerar que a susceptibilidade de um material diamagnético seja dada pela seguinte expressão.

(2.20)

$$\chi = - \frac{N \mu_0^2 e^2 Z}{6 m} \langle a^2 \rangle,$$

Onde;  $\langle a^2 \rangle$  é a média quadrática do raio dos orbitais atômicos,  $N$  é o número de átomos,  $m$  é a massa atômica e  $Z$  é o número atômico (GUIMARÃES, 2009).

### 2.3.2 Paramagnetismo

Assim como os materiais diamagnéticos, os materiais paramagnéticos não exibem magnetização na ausência do campo magnético externo, quando os spins de seus elétrons apontam em direções aleatórias. A resposta é dada pela susceptibilidade, que apresenta valor aproximado entre  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$ , quando é aplicado um campo magnético externo sobre o material e este adquire uma magnetização na direção do campo magnético aplicado. Assim, a amostra caminha para um estado organização do ponto de vista da orientação dos momentos magnéticos (GUIMARÃES, 2009), como mostra a Figura 2.

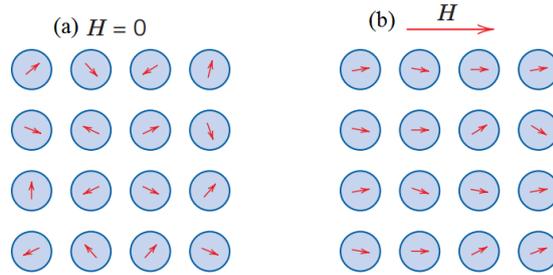


Figura 3: (a) Na ausência de campo magnético externo ( $H=0$ ), os momentos magnéticos apresentam-se desordenados, levando a  $M=0$ . (b) Ao aplicar um campo magnético externo ( $H\neq 0$ ) os momentos magnéticos orientam-se, levando a  $M\neq 0$  (CALLISTER, WILLIAM, 2007).

Ao retirar o campo magnético externo aplicado no material, os momentos de dipolo voltam ao estado de desorganização. A susceptibilidade em materiais paramagnéticos é definida como:

$$\chi = \frac{N g^2 \mu_0 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B T}, \quad (2.21)$$

Onde;  $N$  é o número de átomos ou moléculas,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr;  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Para materiais paramagnéticos a Equação 2.21 pode ser escrita na seguinte forma simplificada:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.22)$$

onde;  $T$  é a temperatura e  $C$  é conhecida como constante de Curie:

$$C = \frac{N g^2 \mu_0 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B}. \quad (2.23)$$

A Equação 2.22 é conhecida como lei de Curie por ser verificada por Curie, em 1895 pela primeira vez experimentalmente. O inverso da susceptibilidade é normalmente representado graficamente em função da temperatura, apresentando-se como uma linha reta em que passa pela origem (BUSCHOW, BOER, 2003 e GUIMARÃES, 2009). O coeficiente angular desta reta corresponde ao valor da constante de Curie, como mostrado na Figura 3.

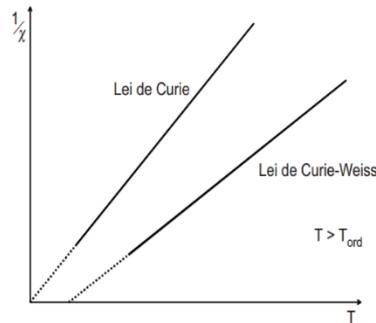


Figura 4: O gráfico descreve o comportamento seguindo a lei de Curie em materiais paramagnéticos e, no mesmo gráfico, nota-se a curva que descreve a lei de Curie-Weiss aplicado em materiais ferromagnéticos (extraído de GUIMARÃES, 2009).

### 2.3.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos apresentam momentos de dipolo magnético permanentes e acoplados entre si por fortes interações de troca que são de origem quântica. Isso produz naturalmente uma forte magnetização dentro de pequenos domínios magnéticos mesmo na ausência de um campo externo tal como mostrado na Figura 5 (EISBERG, RESSNICK, 1979). As interações de troca entre os momentos de dipolos magnéticos das partículas mais próximas mantêm a orientação, deixando os momentos de dipolos em paralelo e orientados no mesmo sentido, como mostrado na Figura 6 (GUIMARÃES, 2009).

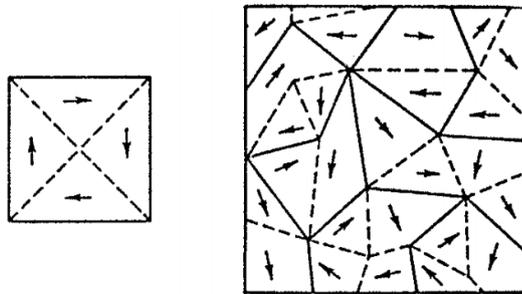


Figura 5: A formação de domínios magnéticos minimiza a energia (extraído de EISBERG, RESSNICK, 1979).

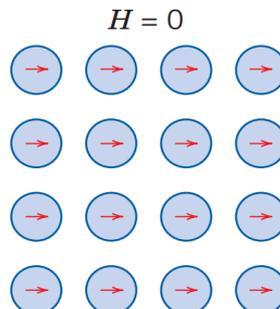


Figura 6: Ilustração esquemática de um material ferromagnético, no qual os momentos de dipolo permanecem alinhados mesmo na ausência de um campo magnético externo. (CALLISTER, WILLIAM, 2007).

A temperatura é uma entidade que influencia diretamente na magnetização, fazendo com que esta assuma seu valor máximo no limite que  $T$  tende a zero. Assim, em temperaturas inferiores a  $T_C$ , o material é considerado como estando no estado ferromagnético, com momentos magnéticos ordenados e em temperaturas superiores a  $T_C$  o material encontra-se no estado paramagnético com momentos magnéticos desordenados. Como exemplos de materiais ferromagnéticos temos o ferro (Fe), o cobalto (Co) e o níquel (Ni).

Em temperaturas superiores ao valor crítico conhecido como temperatura de Curie  $T_C$ , a susceptibilidade proposta por Weiss é dada pela Equação 2.24 (EISBERG, RESNICK, 1979), apresentado um decaimento similar ao dos materiais paramagnéticos:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)}. \quad (2.24)$$

Para Weiss, o ordenamento dos momentos magnéticos pode ocorrer mesmo na ausência de um campo externo, desde que este se encontre abaixo de  $T_C$ , com mostrado na Figura 5.

Quando a magnetização de um material ferromagnético é medida em função do campo, observa-se uma curva de histerese tal como a mostrada na Figura 7, onde  $M$  é a magnetização do material e  $H$  é o campo magnético externo: Partindo-se do estado de magnetização zero a campo zero, aumenta-se a intensidade do campo aplicado descrevendo o caminho pontilhado até atingir a magnetização de saturação ( $M_S$ ). Agora, diminuindo-se o campo a partir de ( $M_S$ ), a magnetização descreve o caminho mostrado pela seta até atingir o ponto conhecido como magnetização remanente ( $M_r$ ) quando o campo aplicado for novamente igual a zero ( $H = 0$ ). Percorrendo o caminho, agora em sentido oposto e seguindo a seta, chega ao ponto em que a magnetização se anula ao se aplicar no sentido oposto um valor de campo conhecido como campo coercivo ( $-H_C$ ). A partir deste ponto, se o campo continuar a ser aumentado neste sentido, a magnetização do material atingirá novamente a saturação, agora no sentido oposto ( $-M_S$ ). Desta forma, o ciclo de histerese descreve o quanto de campo magnético é necessário para desmagnetizar o material ( $H_C$ ) e o quanto de magnetização permanece no sistema na ausência de campo externo ( $M_r$ ) (GUIMARÃES, 2009).

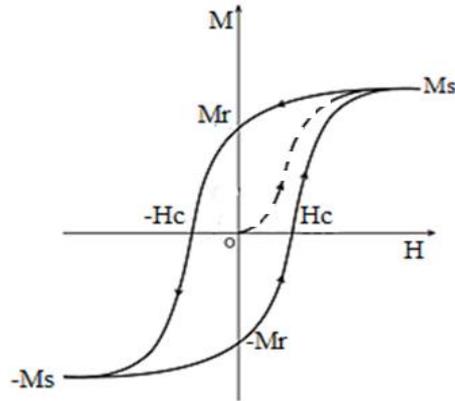


Figura 7: Magnetização de um material ferromagnético medida em função do campo mostrando o ciclo de histerese magnética (caminho fechado) é representado pela linha sólida; a linha tracejada indica a curva de magnetização inicial (adaptado de GUIMARÃES, 2009).

### 2.3.4 Ferrimagnetismo

Assim como os materiais ferromagnéticos, os materiais conhecidos como ferrimagnéticos também podem ter magnetização diferente de zero mesmo na ausência de um campo magnético externo, comportando-se de forma similar a aqueles. Assim, sua susceptibilidade magnética é normalmente grande e positiva. Estes materiais normalmente apresentam em suas composições dois tipos de íons magnéticos diferentes, cujos momentos magnéticos de diferentes magnitudes se acoplam em antiparalelo entre si por meio de interações de troca. Assim, mesmo com o acoplamento antiparalelo existem momentos magnéticos resultantes não nulos, o que leva a uma magnetização diferente de zero como mostra a Figura 8 (GUIMARÃES, 2009). Exemplos de materiais ferrimagnéticos são a ferrita de gadolínio  $\text{GdFe}_2\text{O}_4$  a ferrita de samário  $\text{SmFe}_2\text{O}_4$ , entre outros.

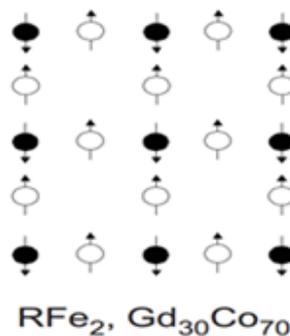


Figura 8: Momentos magnéticos diferentes alinham-se em sentidos opostos em um material ferrimagnético, resultando em magnetização diferente de zero (extraído de GUIMARÃES, 2009).

### 2.3.5 Antiferromagnetismo

Este grupo de materiais é composto por íons magnéticos iguais (mesmo momento de dipolo magnético) porém acoplados entre si de forma antiparalela, tais como no caso dos materiais ferrimagnéticos, tal como mostrado na Figura 9 (a). De forma similar aos casos descritos anteriormente, ao se elevar a temperatura acima de um valor conhecido como temperatura de Néel, a agitação térmica faz com que o material antiferromagnético passe a ser paramagnético. Acima desta temperatura o inverso da susceptibilidade aumenta linearmente com a temperatura como mostra na Figura 9 (b). Exemplos de materiais antiferromagnéticos são o Cromo (Cr) e o Manganês (Mn) (GUIMARÃES, 2009).

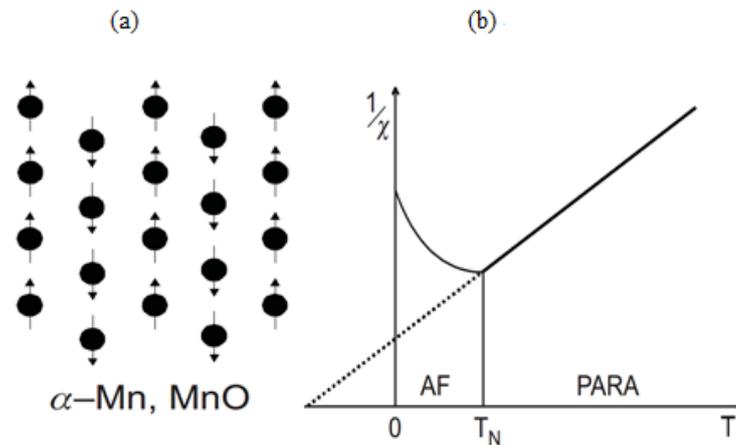


Figura 9: Em (a) os spins se alinham antiparalelamente, e em (b) o inverso da susceptibilidade aumenta linearmente partindo da temperatura de Néel (extraído de GUIMARÃES 2009).

### 2.3.6 Superparamagnetismo

Em 1959 BEAN e LIVINGSTON apresentaram um trabalho descrevendo sistemas que apresentavam um comportamento magnético que era, em diversos aspectos, similar ao paramagnetismo, porém com momentos de dipolo magnéticos várias ordens de grandeza maiores que os atômicos. Estes materiais foram então denominados como superparamagnéticos, ou seja, paramagnéticos com momentos magnéticos gigantes. A maioria dos materiais magnéticos nanoestruturados tais como os sistemas de nanopartículas magnéticas apresentam comportamento superparamagnético. Nestes sistemas, a interação magnética de troca entre os momentos de dipolo dentro de uma partícula é forte o suficiente para mantê-los acoplados de forma que seu momento magnético total pode ser representado como um único vetor movendo-se coerentemente na presença de um campo aplicado.

Além da interação entre cada momento magnético  $\mu$  e o campo aplicado  $H$ , que pode ser considerada no limite clássico, como  $E = -\mu H \cos \theta$ , existe também nestes materiais a

energia de anisotropia magnética que faz com que a magnetização em certas direções de alinhamento dos dipolos seja mais favorável energeticamente que em outras. No caso de uma anisotropia uniaxial, cada partícula composta por apenas um monodomínio encontra-se submetida a uma barreira de energia de anisotropia que é dada por:

$$E(\theta) = KV \text{sen}^2 \theta . \quad (2.25)$$

onde,  $K$  é a constante de anisotropia,  $V$  é o volume da partícula e  $\theta$  é o ângulo entre o momento de dipolo magnético e o eixo de magnetização fácil. Nesta expressão, nota-se que  $KV$  é a altura da barreira de anisotropia. Supondo que o campo magnético externo seja aplicado na direção de eixo de fácil magnetização em um sistema com anisotropia uniaxial, a energia magnética total de uma partícula é dada por:

$$E(\theta) = KV \text{sen}^2 \theta - \mu H \cos \theta , \quad (2.26)$$

onde,  $\mu$  é o momento magnético aplicado e  $H$  é o campo magnético aplicado. A Figura 10 apresenta a dependência da energia de anisotropia com o ângulo  $\theta$  e com a altura da barreira  $\Delta E = KV$  (ZUCOLOTTO, 2012).

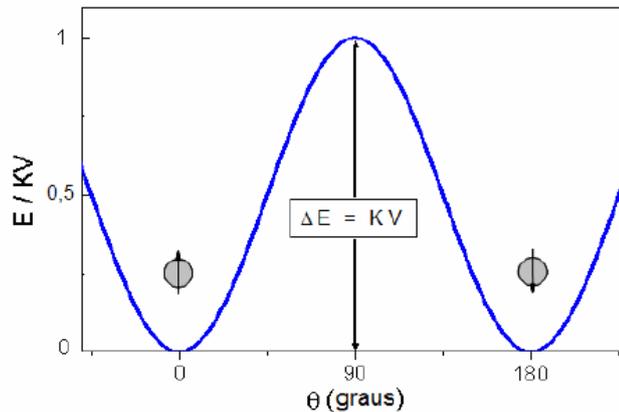


Figura 10: Energia de uma partícula magnética monodomínio com anisotropia, na ausência de um campo aplicado, em função do ângulo  $\theta$  (extraído de ZUCOLOTTO, 2012).

Um esquema da energia magnética de uma de nanopartícula monodomínio com anisotropia uniaxial submetido a diferentes valores de campo externo é mostrado na Figura 11.

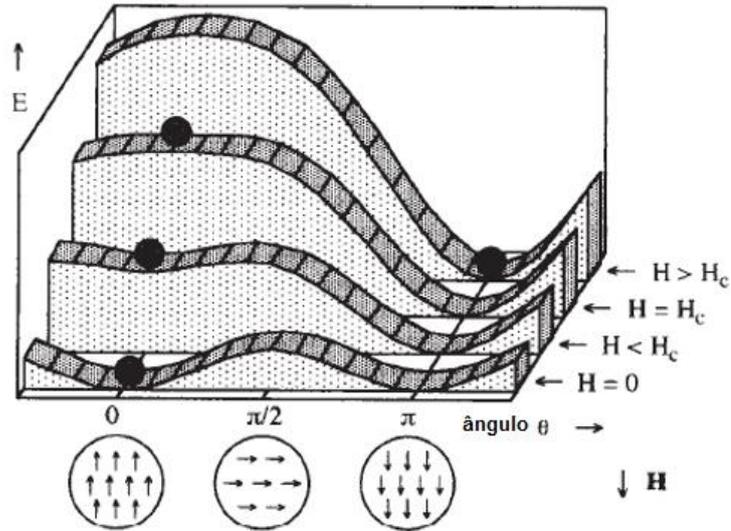


Figura 11: A energia de anisotropia em função do campo aplicado (extraído de GUIMARÃES, 2006).

Aplicando-se um campo magnético externo a um sistema de nanopartículas monodomínio com anisotropia uniaxial e, em seguida, desligando-o abruptamente, a magnetização do sistema irá decair exponencialmente de um valor  $1/e$  de seu valor inicial  $M_0$  em um determinado tempo  $\tau$  conhecido como tempo de relaxação. Este também é, necessariamente, o tempo para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio para outro. Assim, o decaimento (relaxação) da magnetização de um sistema de nanopartículas magnéticas em é dado em função do tempo pela seguinte expressão (Equação 2.27):

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2.27)$$

onde, o tempo característico de relaxação  $\tau$  segue uma lei de Arrhenius, podendo ser determinado em função da altura da barreira de energia de anisotropia  $KV$  e da temperatura na qual o sistema se encontra usando-se a Equação 2.28 abaixo:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{KV}{k_B T}}, \quad (2.28)$$

onde,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $V$  o volume da partícula e  $K$  é a constante de anisotropia.

Em sistemas superparamagnéticos quanto maior for o volume de suas partículas maior será a temperatura necessária para que seu momento magnético se desbloqueie, ou seja, vença a barreira de anisotropia magnética. Assim, se existir uma distribuição de tamanhos de partícula, quanto maior a temperatura mais elas vão se desbloqueando e se tornando superparamagnéticas.

O tempo de medida varia entre valores relativamente altos (aproximadamente 100s) até valores baixos, da ordem de  $10^{-8}$ s (espectroscopia Mössbauer).

Considerando-se o que foi anteriormente discutido, pode-se afirmar que um sistema estará no estado superparamagnético (desbloqueado) em certa temperatura se o tempo de relaxação médio de suas partículas for menor que o tempo necessário para se realizar a medição. Quando isto não ocorre, pode-se afirmar que o sistema encontra-se no estado bloqueado.

## CAPÍTULO 3

### ESTADO DA ARTE

Em 1958, CARR publicou os resultados de um estudo sobre a evolução da constante de anisotropia cristalina de alguns metais ferromagnéticos como o ferro, o cobalto e o níquel com a temperatura. Este estudo se baseou nos resultados obtidos anteriormente por ZENER (1954). Assim, aplicando o modelo proposto por ZENER (1954) aos dados de magnetização em função da temperatura, CARR conseguiu obter a constante de anisotropia de primeira ordem destes materiais. No caso do níquel, CARR introduziu um fator multiplicativo linear em  $T$  no modelo proposto por ZENER a fim de diminuir as diferenças entre as previsões teóricas e os dados experimentais.

Em 1965, DORFMAN realizou um estudo teórico sobre a influência de partículas (inclusões) ferromagnéticas sobre a forma dos espectros de EPR de um dielétrico contendo spins individuais desemparelhados. Foi verificado neste estudo que, enquanto as partículas médias e grandes dão origem a uma linha espectral larga, as partículas magnéticas pequenas dão origem a uma linha espectral estreita.

Em 1968, WIRTZ e FINE publicaram os resultados de um estudo sobre a precipitação e o crescimento de partículas de magnetoferrita ( $MgFe_2O_4$ ) em solução sólida diluída de Fe em MgO. Estes autores observaram que as distribuições de tamanhos de partícula obtidas a partir de análises micrográficas apresentam certa tendência para a forma assintótica de Lifshitz-Slyozov para os tempos de tratamento mais longos, o que indica um crescimento das partículas maiores por coalescimento. Eles também observaram, em amostras tratadas termicamente durante tempos mais longos, que as partículas de magnetoferrita ( $MgFe_2O_4$ ) exibem forma octaédrica com diagonais paralelas às direções  $\langle 100 \rangle$  da matriz.

Em 1972, KRUSE e FINE publicaram estudo sobre o endurecimento do MgO causado pela precipitação da magnetoferrita ( $MgFe_2O_4$ ). Neste estudo foram utilizados ensaios de microdureza Vickers, flexão a quatro pontos e compressão para analisar as propriedades mecânicas de amostras com razões Fe / (Fe + Mg) variando entre 0,14 e 3,65%, tendo sido observado que a máxima resistência mecânica das amostras é atingida nos primeiros 10 minutos de tratamento térmico a 800 °C. Os tamanhos médios das partículas foram obtidos de medidas

de magnetização, sendo observado que amostras tratadas a 700 °C atingem a máxima resistência mecânica quando suas partículas apresentam tamanho médio da ordem de 40Å.

Em 1977, SHARMA e WALDNER publicaram um estudo da influência do meio líquido de diluição sobre as larguras dos espectros de ressonância magnética de ferrofluidos disponíveis comercialmente. Foi observado que os espectros destes sistemas se estreitam à medida em que a concentração das partículas nas amostras diminui, o que pode ser atribuído à diminuição das interações dipolares entre as partículas. Os espectros observados puderam ser decompostos na soma de duas linhas espectrais, sendo uma larga devido a partículas de maior tamanho que se encontravam bloqueadas e a outra estreita, que supostamente foi atribuída a partículas pequenas que se encontravam no estado superparamagnético desbloqueado.

Em 1978, DE BIASI e DEVEZAS propuseram um modelo teórico para o decaimento do campo de anisotropia cristalina de um sistema de nanopartículas magnéticas causado pelas flutuações angulares das magnetizações individuais destas partículas devido a agitação térmica. Visto que este modelo será empregado nas análises dos dados da presente dissertação, ele será descrito em detalhes no capítulo 5.

Em 1999, KLIAVA e BERGER publicaram um modelo para determinar as distribuições de tamanhos de um sistema de nanopartículas magnéticas a partir do espectro de ressonância magnética. O modelo em questão consiste em simular o espectro medido experimentalmente usando um método computacional a fim de obter o melhor ajuste possível dos dados. As simulações envolvem a convolução de infinitas linhas espectrais individuais das partículas, considerando a distribuição de tamanhos como peso. Os autores testaram o modelo na simulação dos espectros de um vidro de borato com composição molar 0,63 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,37 Li<sub>2</sub>O-0,75 × 10<sup>-3</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de um vidro de sílica sol-gel dopado a 2 % com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No ano de 2001, FOLLY e DE BIASI publicaram um trabalho no qual descrevem um método semiempírico que permite obter a distribuição de tamanhos de partícula de um sistema de nanopartículas superparamagnética a partir de seus espectros de ressonância magnética medidos em diferentes temperaturas. Neste método, a distribuição de temperaturas de bloqueio do sistema é obtida a partir da primeira derivada da intensidade da linha espectral estreita (atribuída às partículas desbloqueadas) em relação à temperatura. Esta distribuição de temperatura de bloqueio é então convertida em distribuição de tamanhos usando a informação adicional proveniente da utilização do modelo de (DEVEZAS e DE BIASI 1978) no ajuste do campo de anisotropia, que é extraído experimentalmente da variação angular da linha larga atribuída às partículas bloqueadas.

Em 2002, DE BIASI e FOLLY, utilizando este método, demonstraram que as distribuições de tamanhos de partícula de amostras tratadas a 700 °C por tempos mais longos tendem para um comportamento do tipo Lifshitz-Slyozov, fato que também foi previamente observado por outros autores usando microscopia eletrônica de transmissão (WIRTZ, FINE, 1968).

MENDONÇA et al. Estudaram, em 2012, a variação do campo coercitivo de nanopartículas de  $ZnFe_2O_4$  com a temperatura a partir de dados de magnetização em função da temperatura (FC e ZFC). Os resultados mostraram o aumento da temperatura média de bloqueio do sistema com o aumento do tamanho médio das partículas. As simulações da dependência do campo coercitivo com a temperatura utilizando um modelo teórico se mostraram satisfatórias em comparação com os valores observados para as amostras tratadas termicamente em temperaturas menores ou iguais a 650 °C. No entanto, no caso das amostras tratadas nas temperaturas mais elevadas, os desvios entre as simulações e os resultados experimentais foram consideravelmente grandes.

Em 2015, ZUCOLOTTTO publicou os resultados de um estudo no qual foi proposto um método computacional de procura em rede para obter parâmetros magnéticos importantes de um sistema superparamagnético. Este método foi testado no caso de nanopartículas de magnesioferrita ( $MgFe_2O_4$ ) precipitadas em matriz de magnesiowüstita ( $Mg;Fe$ )O, tendo sido utilizado principalmente para analisar a variação com a temperatura do campo coercivo e da magnetização. Foram utilizadas amostras tratadas termicamente a 700 °C e 800 °C, sendo que o método se mostrou eficiente na simulação do campo coercivo apenas no caso da amostra tratada a 700 °C. No caso da amostra tratada a 800 °C, a simulação teórica levou a valores de  $H_C$  muito maiores que os observados experimentalmente e, visto que a modelagem matemática que embasa o método computacional não considera a possibilidade de existência de partículas multidomínios na amostra, este fato foi interpretado como indicativo da presença de grandes partículas multidomínios no caso da amostra tratada a 800 °C.

# CAPÍTULO 4

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS

### 4.1 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

#### 4.1.1 Ressonância Magnética

Ressonância Paramagnética eletrônica-EPR ou ressonância de spin eletrônico-ESR é uma técnica experimental em que é obtida uma linha representando a primeira derivada do pico de absorção ressonante da energia de ondas de eletromagnéticas pelos spins eletrônicos em relação ao campo magnético aplicado, como mostrado na Figura 12.

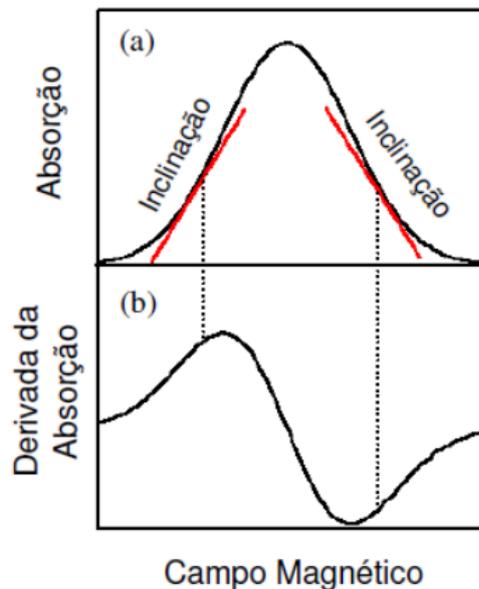


Figura 12: Representação da curva de RPE a) Absorção e b) primeira derivada do espectro de absorção. (extraído de VIANA, 2010).

A ressonância paramagnética eletrônica - EPR ocorre em sistemas compostos de átomos com spins formando dipolos. Assim, os momentos magnéticos  $\mu$  comportam-se como ímãs pelo fato de  $\mu \neq 0$  e a energia acaba sendo considerada menor que a energia térmica do ambiente. Dessa forma, os dipolos magnéticos tendem a ficar desacoplados entre si, tendendo a ficar orientados na direção do campo magnético aplicado externamente (FOLLY, 2002).

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta . \quad (4.1)$$

Aplicando-se em um material um campo magnético estático (longitudinal) simultaneamente com um campo magnético senoidal perpendicular (transversal) ao mesmo (campo de RF), poderá ocorrer um fenômeno de absorção ressonante de energia se a frequência angular de Larmor  $\omega_L$  for igual a frequência angular do campo magnético de RF aplicado. Ou seja, considerando que a frequência de Larmor assume o valor:

$$\omega_L = \frac{g\mu_B}{\hbar}H = \gamma H, \quad (4.2)$$

onde;  $g$  é o fator giromagnético,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $H$  é o campo magnético,  $\gamma$  é a constante giromagnética e  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ , ocorrerá absorção ressonante da energia caso a seguinte expressão seja válida:

$$h\nu = g \mu_B H. \quad (4.3)$$

onde:  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton do campo de RF transversal e  $g$  é o fator giromagnético (GONDIM, 2004).

Os experimentos de ressonância paramagnética eletrônica-RPE operam em uma banda estreita de frequências fixas, variando o campo magnético aplicado sobre a amostra de forma a obter a condição de ressonância, sendo os padrões mais utilizados de 1,1 GHz (banda L) 3,0 GHz (banda S), 9,4 GHz (banda X), 34,0 GHz (banda G) e 94,0 GHz (banda W) será usada nesta dissertação banda X, dessa forma a frequência de micro-ondas é fixa quando esta realizado o experimento, assim o campo magnético externo e estático varia atendendo a Equação (3.3). Nas Figuras 13 e 14 são mostrados, respectivamente, o equipamento de ressonância magnética utilizado para obtenção dos dados experimentais desta dissertação e um diagrama e simplificado do mesmo (GONDIM, 2004).



Figura 13: Espectrômetro de Ressonância Magnética Eletrônica-RME onde: (a) Ponte de microondas; (b) cavidade ressonante; (c) guia de onda; (d) eletroímã; (e) painel de controle; (f) registrador; (g) teclado e tela do computador de controle; (h) fonte de alimentação (extraído de GONDIM, 2004).

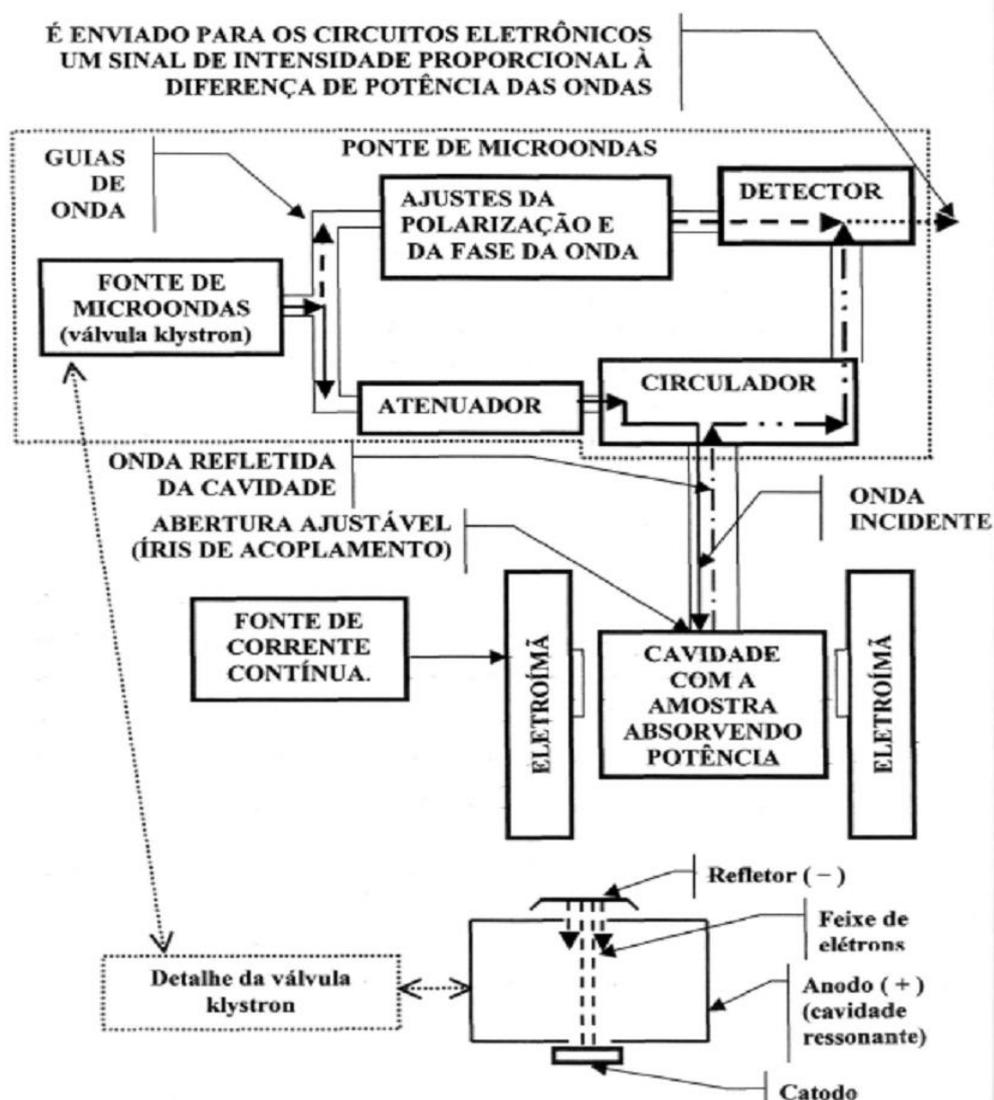


Figura 14: Equipamento de ressonância magnética em forma de diagrama de blocos (extraído de GONDIM, 2004).

No presente caso, todos os espectros de ressonância magnética analisados nesta dissertação foram medidos por FOLLY (2002) utilizando o espectrômetro Bruker modelo ESP 300 (banda X) do Instituto Militar de Engenharia, equipado com um refrigerador a hélio de circuito fechado Displex da APD Cryogenics.

O funcionamento deste espectrômetro na banda X (9,5 GHz) pode ser resumido da seguinte forma: A radiofrequência sai da fonte de micro-ondas (válvula klystron) e divide-se em dois guias de onda. Uma parte passa pelo polarizador e pelo circuito de ajuste de fase chegando ao detector e a outra segue até o circulador vai até a cavityde ressonante (Figura 13 b) onde é colocada a amostra em análise, retorna pela mesma guia de onda (Figura 13 c) chegando novamente ao circulador e, por fim, ao detector (Figura 13 a), lugar onde as duas

ondas são somadas com fase e amplitude adequada podendo cancelar-se, caso não exista amostra dentro da cavidade ressonante absorvendo parte da energia de radiofrequência, ou não.

No momento em que, amostra estiver na cavidade ressonante acontece a interação do campo magnético estático vindo do eletroímã com o campo de ressonância do sistema na amostra, uma quantidade de energia refletida é absorvida pela amostra, dessa forma sua amplitude diminui, impedindo o cancelamento no detector das ondas que chegam pelos dois ramos de guias de onda (Figura 13 c). No detector, o sistema apresenta uma tensão originária da retificação e filtragem do sinal radiofrequência oriundo da diferença entre as ondas citadas anteriormente. Assim, a tensão na saída do detector é uma medida indireta da energia absorvida pela amostra por unidade de tempo. Para aumentar eficiência da detecção, o campo estático do eletroímã (Figura 13 d) é modulado com uma pequena componente senoidal com amplitude da ordem de 0,1mT e com frequência de 100Hz. (FOLLY, 2002 e GONDIM, 2004).

#### 4.1.2 Difração de Raios X

É uma técnica usada para caracterização estrutural de materiais que revela as fases cristalinas presentes nos mesmos. Assim, como nos cristais os átomos se ordenam em planos cristalinos, ou seja, apresentam estrutura cristalina ordenada e por sua vez, a separação entre átomos apresenta uma distância de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Quando uma amostra de material contendo fases cristalinas é inserida em um feixe de raios X, este interage com os átomos presentes na amostra originando o fenômeno de difração. O feixe incidente interage com os átomos expostos ao pontos no plano O, P e R, em que os pontos O e P irradia OC, se somente se,  $\overline{PC} + \overline{AP} = n\lambda$ , onde n é um número inteiro  $n \geq 1$  e pelo que demonstra a (Figura 15) pela geometria do sistema temos  $\overline{PC} = \overline{AP} = d \sin\theta$ .

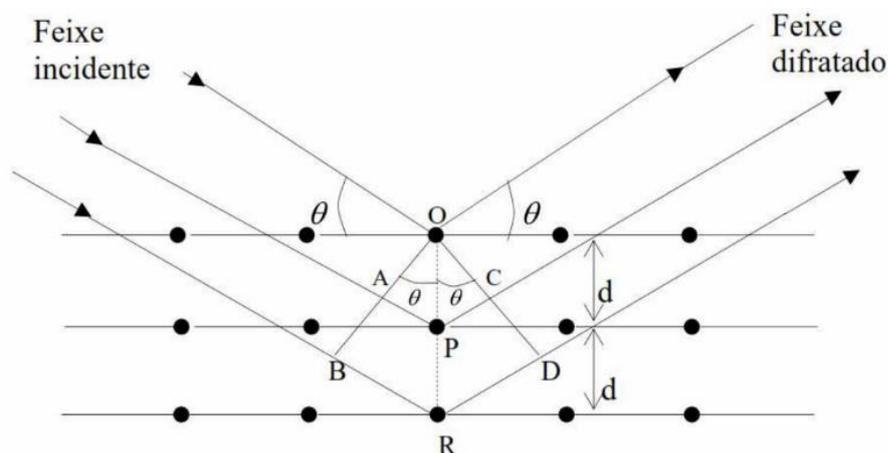


Figura 15: Difração de raios x da lei de Bragg em uma estrutura cristalina. (extraído de ZUCOLOTO, 2012).

A relação entre a distância e o ângulo de difração nos planos é uma característica intrínseca das fases cristalinas de cada material, dessa forma o fenômeno da difração de raios X acontece seguindo a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta , \quad (4.4)$$

em que:  $n$  ordem da difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $d$  é a distância interplanar e o  $\theta$  é o ângulo de difração (CULLITY, 1959).

#### 4.1.3 Digitalize it 2010 e Origin versão 8.0

Para extrair os dados de EPR dos gráficos no papel, tal como mostrado nas Figuras 15 e 16, inicialmente tornou-se necessário digitalizar os espectros em papel (escanear) e então extrair as coordenadas (x,y) dos pontos utilizando um programa disponível livremente na internet, denominado Digitalize it 2010, processo que seguiu as seguintes etapas:

- Importar ou copiar o arquivo do gráfico escaneado para a área de transferência
- Definir o sistema de eixos das coordenadas (x, y)
- Digitalizá-lo manualmente marcando os pontos, assim sendo, os valores dos pontos extraídos foram salvos no formato txt
- Copiar e colar diretamente no Origin versão 8.0

A fim de obter informações sobre o campo de anisotropia do sistema (DE BIASI e DEVEZAS, 1978), no Origin versão 8.0 foram reproduzidas as curvas obtidas dos pontos em txt e ajustadas com uma soma de curvas lorentziana + Lorentz-Gauss (DE BIASI, 1974) tal como mostrado na Figura 16.

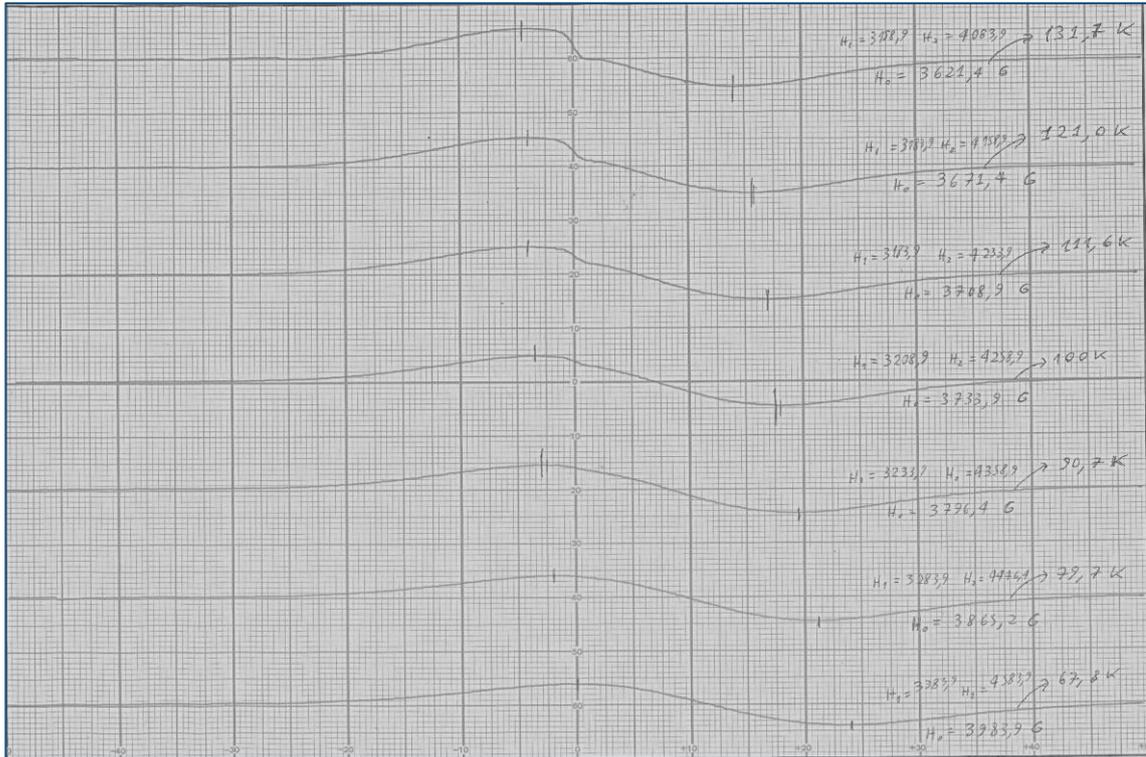


Figura 16: Exemplo de um papel escaneado contendo espectros medidos em diferentes temperaturas.

## 4.2 MATERIAIS

### 4.2.1 Magnesiowüstita (Mg,Fe)O

A magnesiowüstita é uma solução sólida de ferro em MgO representada na forma  $(Mg,Fe)O$ . Ao estudar seu tratamento térmico, PHILLIPS, SOMIYA e MUAN (1961) analisaram variações de temperatura na amostra para explorar as relações de fase em sistemas magnéticos óxido e ferro-óxido, estudando sua concentração e a natureza da difusão da estrutura  $MgO-Fe_2O_3$  em que a solução sólida de magnesiowüstita  $(Mg,Fe)O$  é precipitada, reunindo dados de equilíbrio de fase, envolvendo a mistura dos elementos em variadas temperaturas.



Observando o diagrama de fases mostrado na Figura 17, é possível notar que, submetendo-se a amostra inicialmente a uma temperatura de 1400 °C e realizando-se um resfriamento rápido da mesma até a temperatura ambiente (*quenching*), somente a fase magnesiowüstita estará presente. Assim, se a amostra for novamente submetida a uma

temperatura de 700 °C em diferentes tempos de tratamento ocorrerá a formação (precipitação) da nova fase magnesioferrita na matriz na forma de nanopartículas.

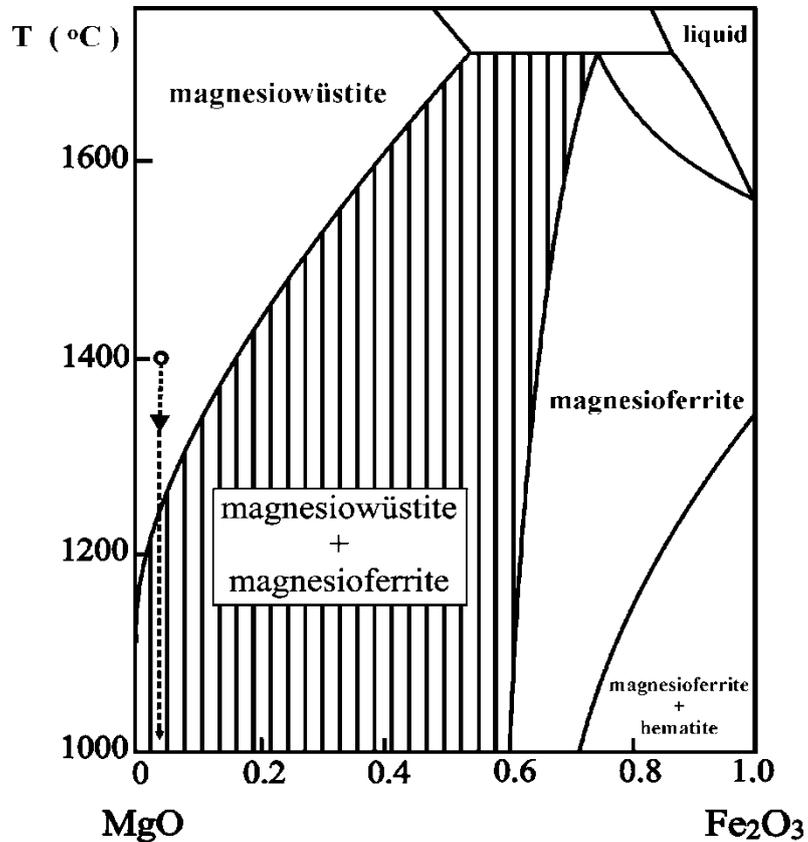


Figura 17: Diagrama de fase do sistema MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (extraído de FOLLY, 2002).

Ao se introduzir ferro na amostra de MgO por difusão, os cátions de Mg<sup>2+</sup> presentes são substituídos por cátions de Fe<sup>3+</sup>. Assim, para que seja mantida a neutralidade elétrica no cristal, surge uma lacuna para cada par de cátions de ferro na amostra (DEVEZAS, 1974). Este processo se repete em toda a estrutura cristalina formando defeitos em V do tipo Fe<sup>3+</sup> - lacuna - Fe<sup>3+</sup> (FOLLY, 2002) tal como mostrado na Figura 18.

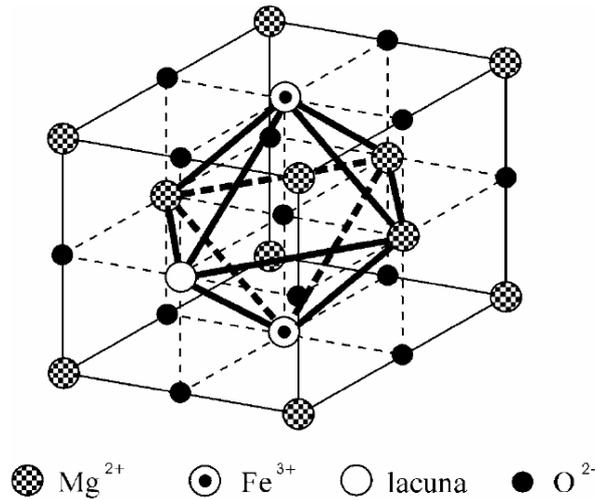


Figura 18: Estrutura cristalina da magnesiowüstita com defeito Fe<sup>3+</sup> – lacuna – Fe<sup>3+</sup> (extraído de FOLLY, 2002).

A partir do monocristal precursor de MgO é mostrado na figura 19 o espectro de ressonância magnética (banda X) calculado em temperatura ambiente. Notou-se a presença de linhas no espectro devido as transições associadas aos estados de spins, com traços de impurezas de ferro, cromo e manganês.

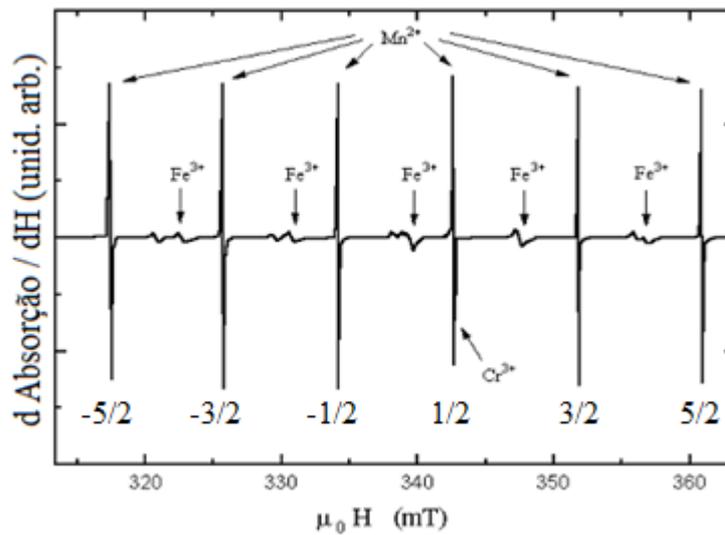


Figura 19: O espectro de ressonância magnética do monocristal (MgO) em temperatura de 300 K revela a presença de algumas impurezas tais como cromo, ferro e manganês (adaptado de FOLLY, 2002).

Em seguida, na Figura 20 o espectro de magnesiowüstita contendo traços da impureza Mn<sup>2+</sup>, medido na temperatura de 27 °C.

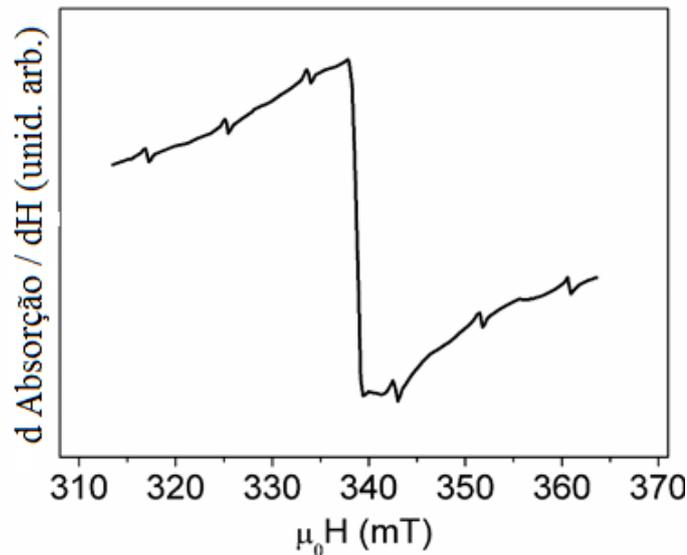


Figura 20: Em temperatura ambiente, nota-se no espectro da magnesiowüstita  $[Mg;Fe]O$  as seis linhas identificadas como sendo do manganês ( $Mn^{2+}$ ).

#### 4.2.2 Magnisioferrita ( $MgFe_2O_4$ )

A partir da década de 30 do século passado, com o desenvolvimento e popularização do rádio, as ferritas foram amplamente pesquisadas devido suas aplicações no mundo tecnológico, sendo algumas das características: Alta resistividade elétrica, alta magnetização de saturação, baixo campo coercitivo e alta permissividade elétrica.

Como outras ferritas, a magnisioferrita tem formula geral  $AB_2X_4$ , onde  $A = Mg^{2+}$ ,  $B = Fe^{3+}$  e  $X = O^{2-}$ , estando os cátions organizados entre sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina (tipo espinélio).

No presente trabalho, as amostras foram obtidas por precipitação em solução sólida monocristalina de magnesiowüstita ( $Mg;Fe$ )O, uma rota de preparo em que a fase magnisioferrita é obtida na forma de pequenas partículas octaédricas que crescem de forma coerente com a matriz.

A estrutura espinélio da magnisioferrita pode assumir as formas direta quando os cátions de ferro encontram-se nos sítios octaédricos (sítios B) com momentos magnéticos acoplados em paralelo e inversa, quando os cátions de ferro são repartidos entre os sítios tetraédricos (sítios A) e octaédricos (sítios B), com momentos magnéticos acoplados em antiparalelo como mostrado na Figura 21 (a). Assim, a estrutura de espinélio inverso tem nos sítios octaédricos (sítios B) dois cátions diferentes: o  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no presente caso, enquanto que no espinélio direto os sítios octaédricos são ocupados somente por  $Fe^{3+}$  (Figura 21 (b)) (FOLLY, 2008). Já o espinélio parcialmente inverso (ou misto) apresenta em sua estrutura

crystalina as duas formas (inverso e direto) em proporção que é definida pelo chamado “parâmetro de inversão”  $1-\gamma$ , que será discutido a seguir.

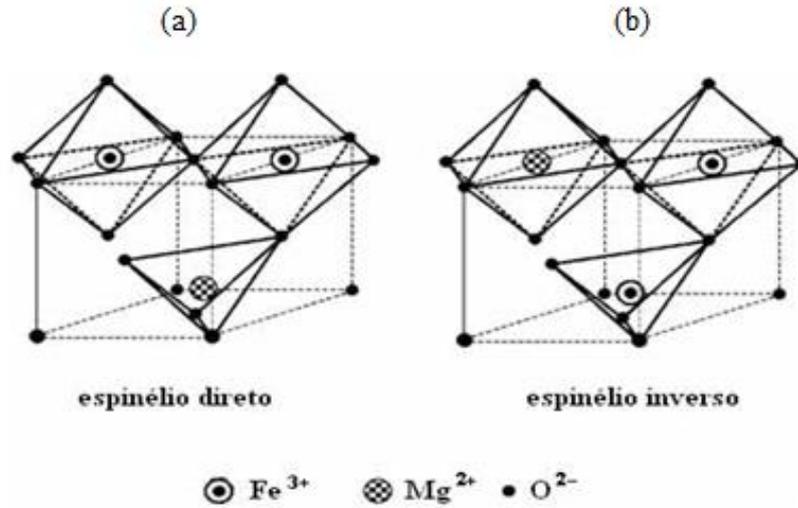
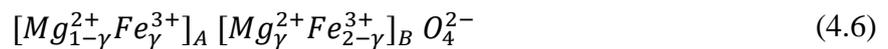


Figura 21: Ilustração do espinélio direto e inverso (extraído de ZOCULOTO, 2012).

A magnesioferrita  $MgFe_2O_4$  apresenta estrutura de espinélio parcialmente inversa (ou mista), ou seja, parte de seus cátions de ferro ocupam sítios octaédricos e parte ocupa sítios tetraédricos, apresentando um acoplamento antiferromagnético (ICHIYANAGI et al, 2007) entre seus momentos magnéticos. Segundo WIRTZ e FINE, 1967 a magnesioferrita apresenta momento magnético não nulo.

A estrutura cristalina parcialmente inversa descreve a seguinte fórmula química (FOLLY, 2002):



Assim, A corresponde aos sítios tetraédricos e B aos sítios octaédricos. Quando  $\gamma = 0$  o espinélio é do tipo inverso e quando  $\gamma = 1$  o espinélio é do tipo direto (FOLLY, 2002 e CARDOSO, 2008). Nota-se então que, se  $0 < \gamma < 1$ , então o espinélio será parcialmente inverso, com parte dos cátions de  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos A e parte nos sítios octaédricos B.

Do ponto de vista magnético, a magnesioferrita é considerada ferrimagnética na temperatura ambiente devido a sua estrutura parcialmente inversa. Assim, o momento magnético dos íons de ferro nos sítios octaédricos e tetraédricos não se cancelam totalmente. A magnetização de saturação da magnesioferrita tende para seu valor máximo no limite em que  $T \rightarrow 0$ , diminuindo com o aumento da temperatura até atingir  $T_c = 440 \text{ }^\circ\text{C}$  (CARDOSO, 2008).

Em 1983, ao realizar uma investigação da influência da temperatura sobre a distribuição de cátions na estrutura da magnesioferrita, DE BIASI (1983) observou uma tendência de

diminuição do parâmetro de inversão à medida em que a temperatura de tratamento térmico é aumentada. E, segundo PAUTHENET e BOCHIROL (1951) e DEVEZAS (1974), foi verificado que o parâmetro de inversão, segue a seguinte equação:

$$\frac{\gamma(1+\gamma)}{(1-\gamma)^2} = e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (4.7)$$

onde,  $1 - \gamma$  é o parâmetro de inversão e  $E$  varia com a temperatura de tratamento em que é submetida a amostra,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura de tratamento e  $E$  é a energia necessária para o deslocamento do íon de  $Mg^{2+}$  do sítio A para o sítio B. A energia é dada por:

$$E = k_B (\theta_0 - \theta_1 \gamma), \quad (4.8)$$

onde:  $\theta_0 = 2293 \text{ K}$  e  $\theta_1 = 4623 \text{ K}$ . Fazendo  $T \rightarrow \infty$  a magnesioferrita apresenta um menor parâmetro de inversão possível quando  $(1 - \gamma) = 2/3$ .

Estudando este sistema de nanopartículas, KRIESSAMN e HARRISON (1956) e DEVEZAS (1974) observaram que, como a magnesioferrita apresenta estrutura de espinélio parcialmente inverso e o cátion  $Mg^{2+}$  não contribui magneticamente neste sistema, é possível estimar o momento magnético molecular a  $T = 0 \text{ K}$  empregando a Equação 4.9, onde o fator  $\gamma$  é obtido do parâmetro de inversão:

$$M_M(\mu_B) = 10 \gamma. \quad (4.9)$$

No Instituto Militar de Engenharia foram produzidas três grupos de amostras e estes foram denominadas como (A, B e C) sendo que o grupo de amostras A foi utilizada na pesquisa de doutorado do Prof. Walter Folly, restando as amostras B e C, sendo que neste trabalho foram analisados os dados referentes ao grupo de amostras B e o grupo de amostras C foi enviado a um grupo de colaboradores na França.

Segundo FOLLY (2002), utilizou-se nos tratamentos térmicos de todas as amostras um forno tubular Lindberg de altas temperaturas, um milivoltímetro ECB modelo MD 045 e dois termopares de chromel-alumel.

O preparo das amostras utilizadas nesta dissertação (amostras B), bem como a medição de seus espectros de ressonância magnética foram realizadas no Instituto Militar de Engenharia-IME (FOLLY, 2002), sendo objeto do presente trabalho de pesquisa a digitalização dos espectros disponíveis na forma impressa e a interpretação qualitativa e quantitativa dos espectros digitalizados incluído a aplicação de modelos teóricos.

O método de preparo das amostras é conhecido como reação de estado sólido ou precipitação em fase sólida (coerente com a matriz), ou seja, as partículas nascem dentro do cristal (matriz) e seus planos ou orientações são coerentes com os planos da matriz, como mostra a Figura 11. Como todas as nanopartículas foram crescidas de forma coerente na matriz, ao ser girada a amostra de um certo ângulo em relação ao campo magnético aplicado, as partículas acompanham a orientação da matriz, assim, por exemplo, os ângulos estão na mesma direção dos planos [100], [010] e [001] conhecidos como eixos fácil magnetização, tem mesmo ângulo da matriz, o mesmo fato não ocorre no caso incoerente. O preparo das amostras foi realizado da seguinte forma:

- Um monocristal de  $MgO$  puro é prensado na forma de uma pastilha envolto em uma mistura em pó de  $MgO + Fe_2O_3$ , contendo 2,2 % moles de Fe na amostra (FOLLY, 2002). A pastilha obtida é submetida a uma temperatura de 1400 °C durante 14 dias, sendo então retirada do forno, lavada e polida para a retirar o excesso de  $Fe_2O_3$  na solução.
- Após de retirar o excesso de pó, a amostra é inserida novamente ao forno por um dia de tratamento sob a temperatura 1400 °C, para que os compostos fiquem homogeneizados na solução.
- Em seguida, foi realizada a próxima etapa, conhecida por *quenching* ou resfriamento rápido na mostra, para que possa ter apenas a magnesiowüstita, ou seja, em um estado metaestável este terá dimensões de (10mmx 10mmx0,7mm).
- Logo após, a amostra ser resfriada ela é dividida em pedaços pequenos (clivagem para obtenção dos monocristais), que possuem aproximadamente a forma de um paralelepípedo com dimensões 3 mm×2 mm×0,3mm (DEVEZAS, 1974).
- O monocristal passa pelo tratamento térmico de precipitação e crescimento das nanopartículas de magnesioferrita em temperatura de 700 °C em tempos diferentes de

tratamento (por 2 h, 3 h, 6 h e 8 h). O fluxograma mostrado na Figura 22 resume o procedimento de preparo das amostras.

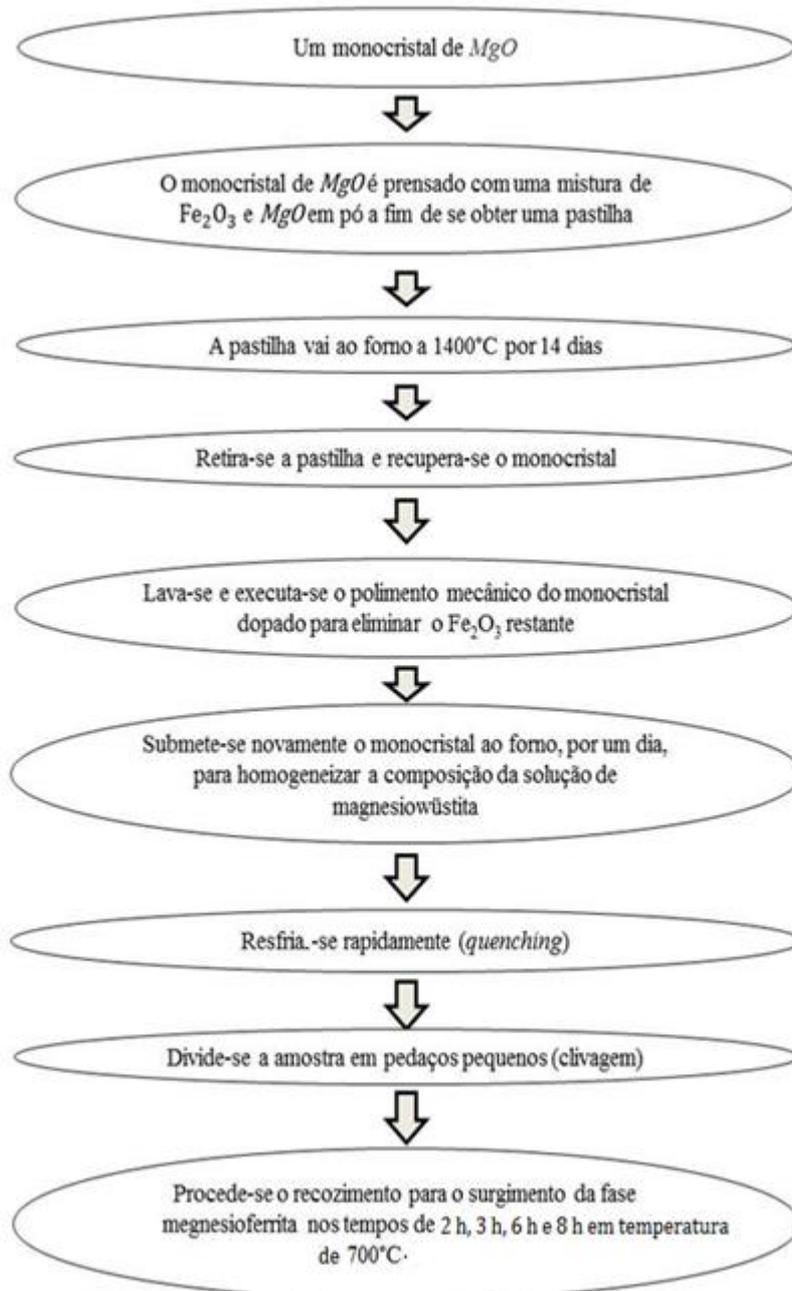


Figura 22: Esquema resumido do procedimento de preparo das amostras (FOLLY, 2002).

# CAPÍTULO 5

## MODELO TEÓRICO

### 5.1 SIMULAÇÃO DO CAMPO DE ANISOTROPIA DAS NANOPARTÍCULAS

De acordo com o modelo proposto por DE BIASI e DEVEZAS (1978), o campo de anisotropia pode ser escrito na forma:

$$H_A^{SP}(T) = \frac{\langle K \rangle}{\langle M \rangle} \quad (5.1)$$

Onde, a média da constante de anisotropia é dada por  $\langle K \rangle = K_0 \langle P_l(\cos\theta) \rangle$ , sendo  $K_0$  uma constante e  $\langle P_l(\cos\theta) \rangle$  é o valor médio do polinômio de Legendre de ordem  $l$  (Equação 5.2) calculado sobre a variação angular de  $\theta$  ( $0 < \theta < \pi$ ), que é o ângulo entre o campo aplicado e a magnetização intrínseca de uma partícula. Similarmente, a média da magnetização é dada por  $\langle M \rangle = m_s \langle \cos\theta \rangle$  onde  $m_s$  é a magnetização intrínseca da partícula.

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} (\cos^2\theta - 1)^l \quad (5.2)$$

A energia de interação do dipolo magnético e o campo aplicado pode ser escrita na forma:

$$E = \mu_0 m_s V H \cos\theta \quad (5.3)$$

Considerando que, no caso da simetria cúbica da magnetoferrita,  $l = 4$  e que a energia de interação entre um momento de dipolo e o campo aplicado é dada pela Equação 5.3, o campo de anisotropia do sistema de partículas é dado pela Equação 5.4:

$$H_A^{sp}(T) = H_A f_c(x) \quad (5.4)$$

Onde  $H_A$  é constante e,

$$f_c(x) = H_A \frac{1 - 10x^{-1} \coth(x) + 45x^{-2} - 105x^{-3} \coth(x) + 105x^{-4}}{\coth(x) - x^{-1}} \quad (5.5)$$

E o argumento da função  $x$  é dado pela seguinte expressão:

$$x = \frac{\mu_0 m_s V H}{k_B T} \quad (5.6)$$

Na qual,  $m_s$  é a magnetização média e  $V$  é o volume médio das partículas.

Em um sistema de partículas precipitadas de forma coerente com a matriz monocristalina, o campo de anisotropia em função da temperatura pode ser obtido experimentalmente a partir dos espectros de ressonância magnética variando-se a orientação da amostra entre  $0^\circ$  e  $45^\circ$  em relação à direção do campo magnético aplicado. Assim, é subtraído o campo máximo de ressonância da linha larga do campo mínimo (ver Figura 71), sendo o resultado desta diferença ajustado com o modelo da Equação 5.4.

Estas operações foram realizadas para as quatro amostras estudadas, que foram tratadas a  $700^\circ\text{C}$  por 2 h, 3 h, 6 h e 8 h. Os resultados destes ajustes na forma gráfica são mostrados nas Figuras 72 a 75 e os correspondentes valores dos parâmetros são mostrados na Tabela 1, na qual é possível fazer uma comparação preliminar entre os resultados encontrados no presente trabalho e os obtidos por FOLLY em 2002.

## 5.2 DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS

A partir da aplicação do modelo descrito anteriormente, ou seja, ajustando-se a função definida pela Equação 5.4 aos dados experimentais de campo de anisotropia, é possível obter os parâmetros de ajuste  $H_A$  e  $A$ . Então, considerando que as partículas do sistema sejam

esféricas, pode-se obter uma estimativa do diâmetro médio das mesmas usando a seguinte equação (FOLLY, 2002):

$$\langle D \rangle = \left( \frac{6 k_B A}{\pi \mu_0 \langle m_s \rangle \langle H_0^{block} \rangle} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.7)$$

onde  $\langle H_0^{block} \rangle$  é o valor médio do campo de ressonância da linha larga, que é obtido a partir do resultado da variação angular da posição da amostra (entre  $0^\circ$  e  $45^\circ$ ) em relação ao campo aplicado,  $\langle m_s \rangle$  é o valor médio de  $m_s$  calculado no intervalo de temperaturas analisado,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo.

### 5.3 MODELAGEM DAS LINHAS ESPECTRAIS

Geralmente a curva descrita pelo espectro de um sistema de nanopartículas superparamagnéticas apresenta-se como a convolução de um número muito grande de linhas espectrais individuais tendo como peso a distribuição de tamanhos das partículas (KLIAVA e BERGER, 1999). No entanto, na maioria dos casos, o espectro pode ser consideravelmente bem ajustado pela soma de apenas duas linhas, sendo uma delas atribuída às partículas desbloqueadas na temperatura de medição (linha estreita) e a outra, atribuída às partículas que se encontram bloqueadas (linha larga). A forma típica da primeira derivada de uma curva de absorção superparamagnética (linha espectral) é mostrada na Figura 23 abaixo:

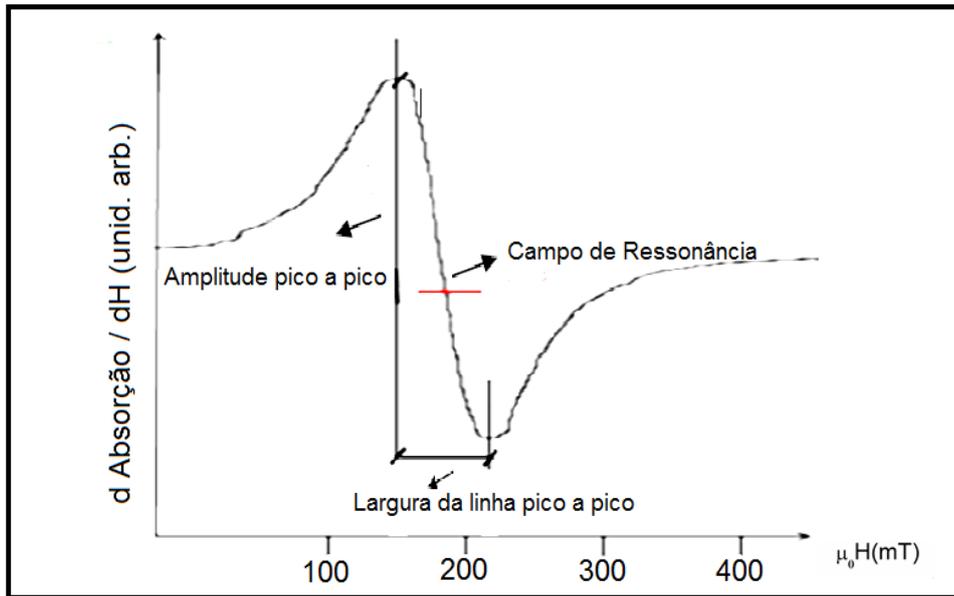


Figura 23: Principais parâmetros de um espectro de ressonância magnética (adaptado de RODRIGUES, 2008).

De acordo com DEVEZAS (1974), é possível utilizar a primeira derivada da soma de uma curva lorentziana com uma curva Lorentz-Gauss tal como descrita pela Equação 5.8 abaixo para ajustar, respectivamente, as linhas estreita e larga do espectro obtido experimentalmente:

$$A(H) = K_1 \left[ \frac{2(h - h_{01})}{\left(1 + \left(\frac{h - h_{01}}{dh_1}\right)^2\right)^2 (dh_1)^2} \right] + K_2 \left[ \frac{2(h - h_{02})(1 - n^2) \exp\left(-n^2 \left(\frac{h - h_{02}}{dh_2}\right)^2\right)}{\left(1 + \left(\frac{h - h_{02}}{dh_2}\right)^2\right)^2 (dh_2)^2} \right] \quad (5.8)$$

Onde:

$K_1$  e  $K_2$ : Constantes multiplicativas da lorentziana e da Lorentz-Gauss respectivamente.

$h_{01}$  e  $h_{02}$ : Campos de ressonância da lorentziana e da Lorentz-Gauss respectivamente.

$dh_1$  e  $dh_2$ : Largura da linha.

$n$ : Parâmetro de estreitamento de câmbio.

No presente trabalho, todas as aplicações de modelo e análises gráficas de espectros e demais dados experimentais foram realizados utilizando o programa Origin versão 8.0 e os dados a serem analisados foram extraídos dos espectros disponíveis em papel analítico com auxílio do programa Digitalize it 2010.

# CAPÍTULO 6

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 6.1 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX)

O grupo de amostras utilizadas nesta dissertação (grupo B) foi produzido no Instituto Militar de Engenharia-IME a partir um único monocristal precursor de MgO (Research Corporation, Orangeburg, N.Y, apresentando 99,95% de pureza) que foi dopado com ferro a 2,2% a fim de obter a matriz monocristalina de magnesiowüstita. Como o grupo de amostras analisadas na dissertação de ZUCOLOTTO (2012) também foi obtido a partir desta mesma matriz monocristalina, pode-se assumir que os resultados da caracterização por DRX publicados por este autor é válido como evidência de que apenas as fases magnesiowüstita (padrão do MgO) e magnesioferrita (na forma manométrica) encontram-se presentes nas amostras do grupo B, visto que estas passaram por tratamentos térmicos similares (ver Figuras 24 e 25 extraídas de ZUCOLOTTO 2012).

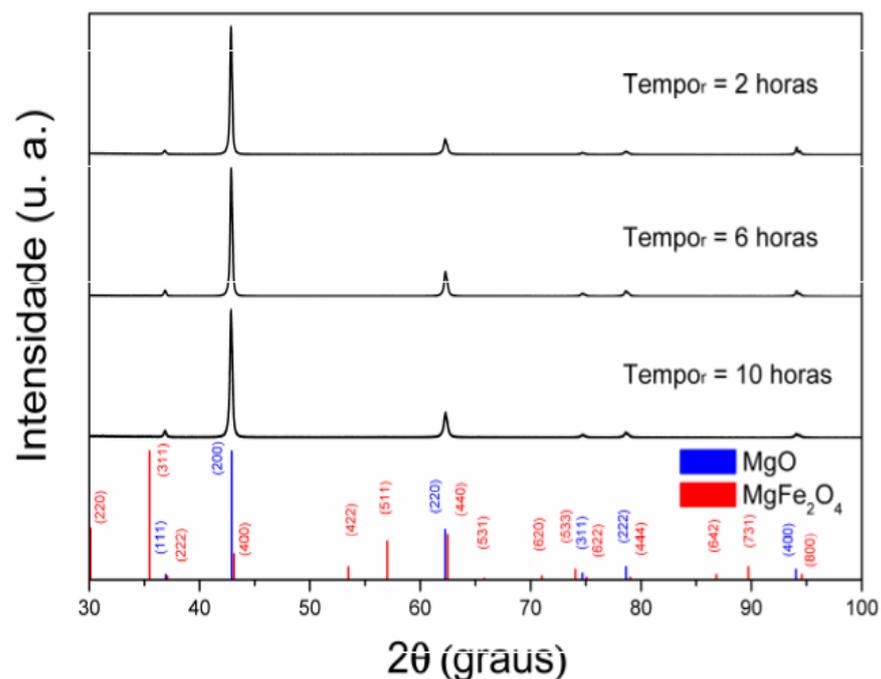


Figura 24: DRX de amostra tratada termicamente por 700 °C, com tempo de tratamento 2 horas, 6 horas e 10 horas. De acordo com padrão MgO, PDF 00-045-0946, e de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PDF 00-036-0398 (extraído de ZUCOLOTTO, 2012).

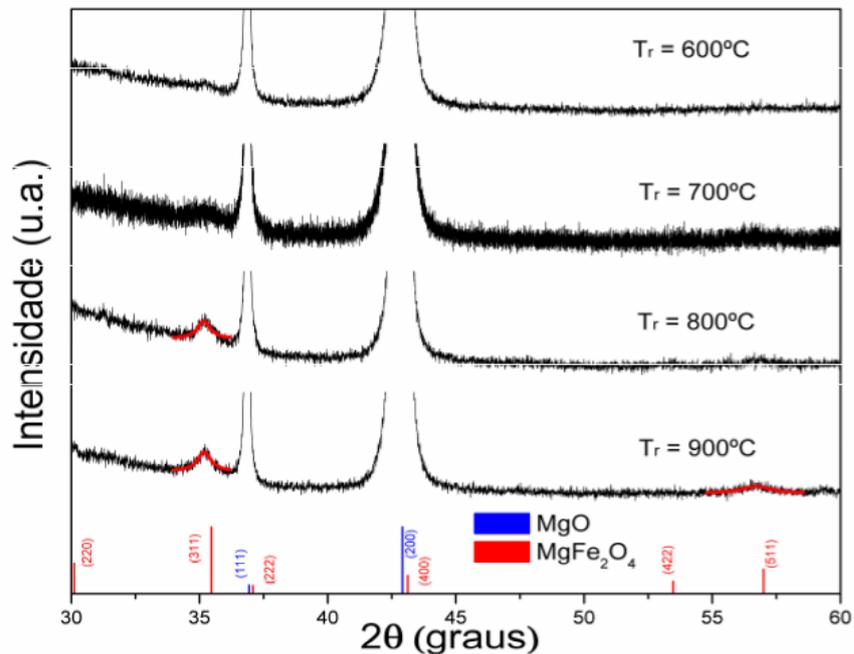


Figura 25: DRX de amostra tratada por 10 horas, evidenciando picos da magnesioferrita. Padrões MgO, PDF 00-045-0946, e  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , PDF 00-036-0398 (extraído de ZUCOLOTTO, 2012).

## 6.2 RESULTADOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

Os espectros estavam disponíveis apenas na forma impressa em papel analítico da Bruker. Assim, procedeu-se inicialmente a recuperação digital dos dados utilizando o programa Digitalize-it como mencionado anteriormente. Alguns dos espectros obtidos na forma digital são mostrados nas Figuras (26 a 30), antes da realização dos ajustes usando a Equação 5.8. Como os espectros das quatro amostras estudadas são muito semelhantes entre si, somente os referentes à amostra tratada a 700 °C por 3h serão mostrados.

Nas Figuras 31 a 70 são mostrados os ajustes dos espectros mostrados nas Figuras 26 a 30 usando a Equação 5.8, sendo os valores dos parâmetros desses ajustes, bem como os de  $R^2$ , serão apresentados nas tabelas mostradas no Apêndice desta dissertação.

Os valores experimentais dos campos de anisotropia foram obtidos das variações dos campos de ressonância da linha larga com o ângulo de orientação das amostras para os Estas operações foram realizadas para as quatro amostras estudadas, que foram tratadas a 700 °C por 2 h, 3 h, 6 h e 8 h. Os resultados destes ajustes na forma gráfica são mostrados nas Figuras 72 a 75 e os correspondentes valores dos parâmetros são mostrados na Tabela 1, na qual é possível fazer uma comparação dos resultados encontrados no presente trabalho e os obtidos por FOLLY em 2002.

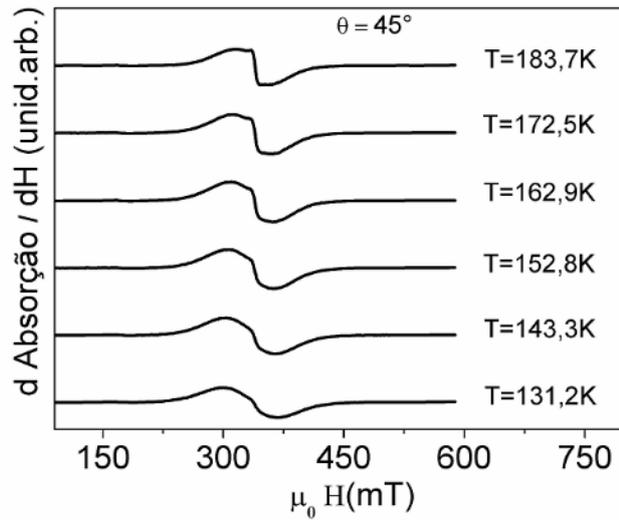


Figura 26: Espectro medido de 131 K até 183 K.

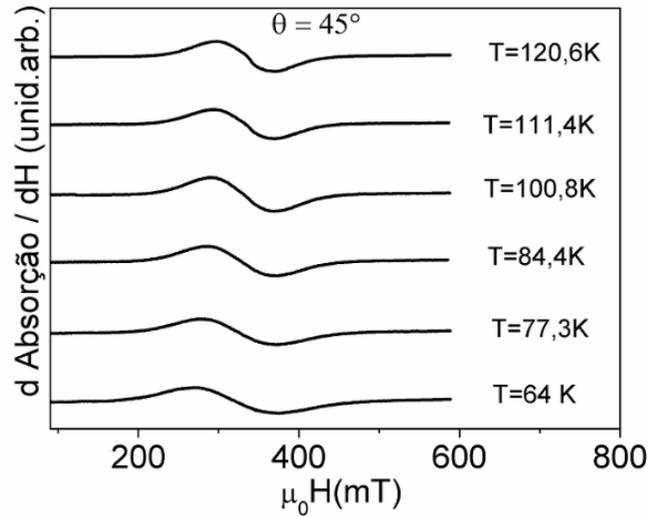


Figura 27: Espectro medido de 64 K até 120,6 K.

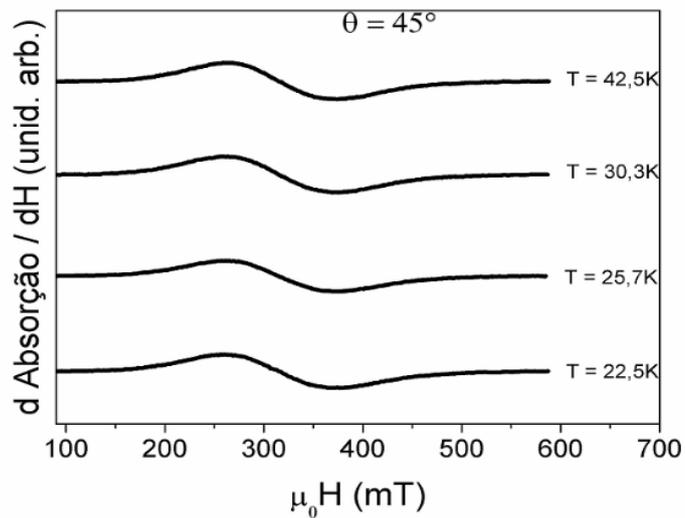


Figura 28: Espectro medido de 42,5 K até 22,5 K.

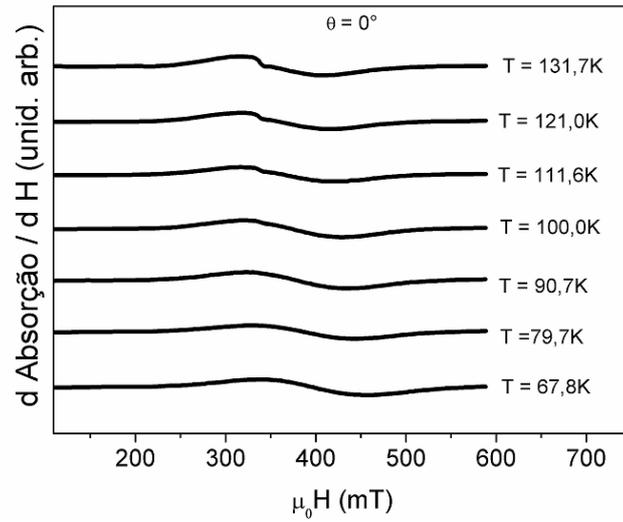


Figura 29: Espectro medido de 131 K até 67,8 K.

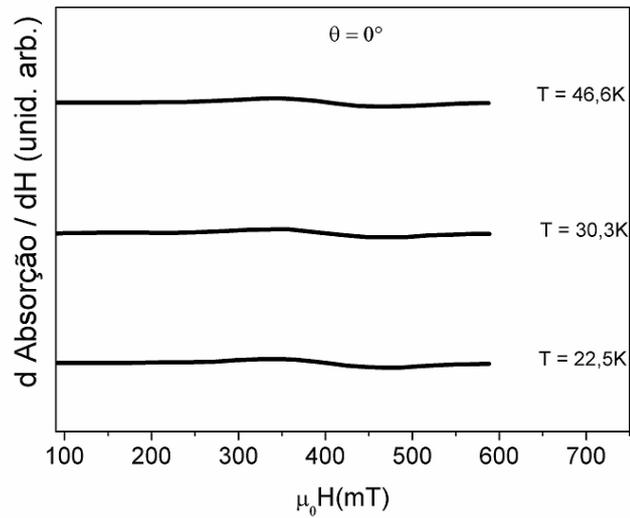


Figura 30: Espectro medido de 46,6 K até 22,5 K.

Nas próximas figuras são mostrados os espectros medidos com as amostras orientadas a  $45^\circ$  e  $0^\circ$  em relação à direção de aplicação do campo magnético.

Para gráficos sob a orientação de  $45^\circ$ :

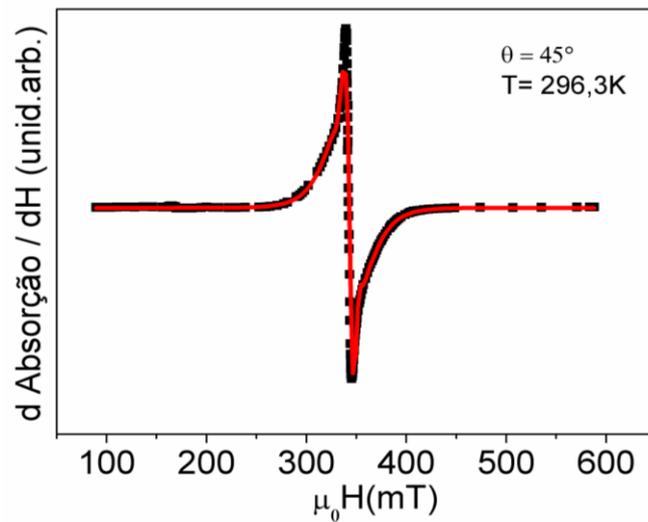


Figura 31: Espectro medido em 296,3 K na orientação de 45°.

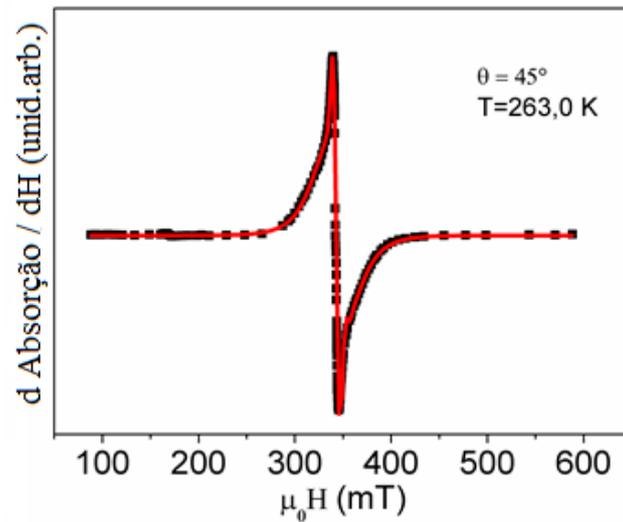


Figura 32: Espectro medido em 263,0 K na orientação de 45°.

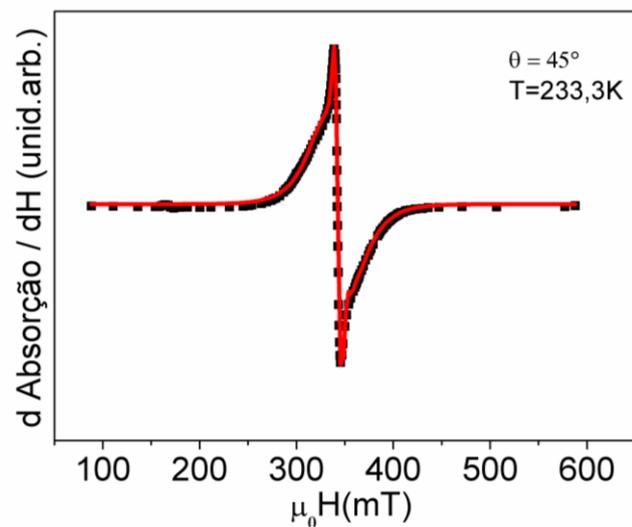


Figura 33: Espectro medido em 233,3 K na orientação de 45°.

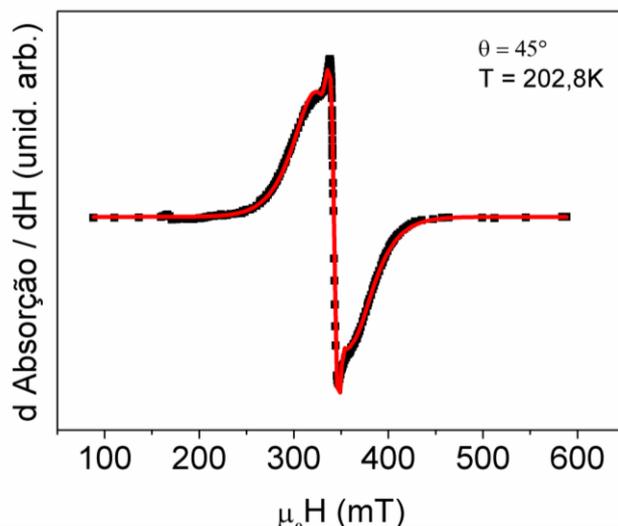


Figura 34: Espectro medido em 202,8 K na orientação de 45°.

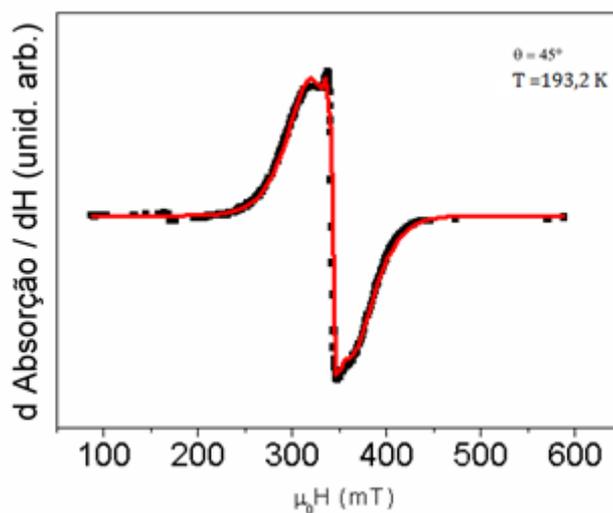


Figura 35: Espectro medido em 193,2 K na orientação de 45°.

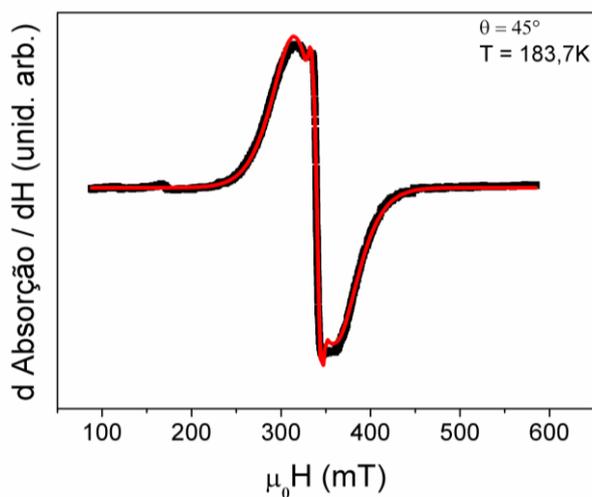
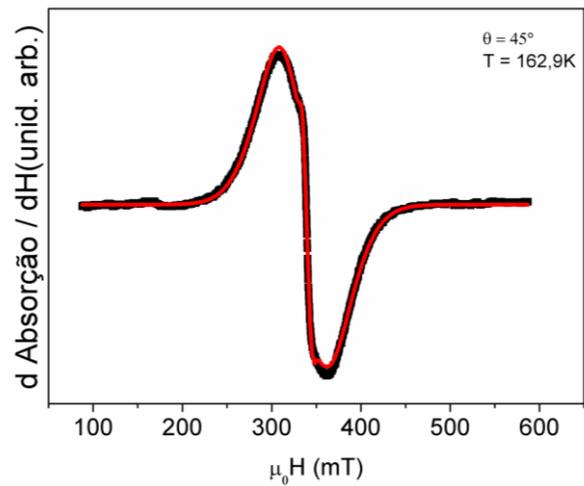
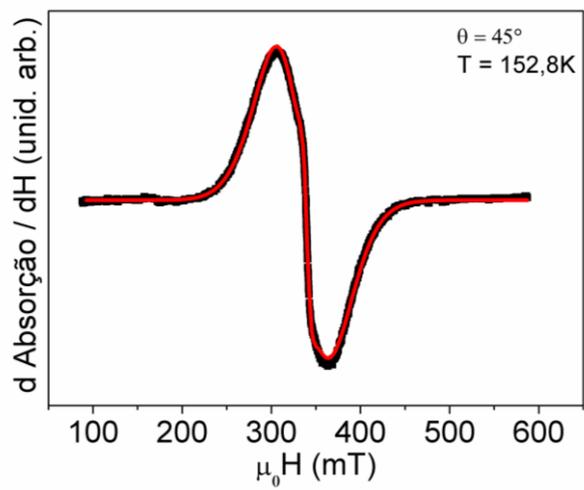
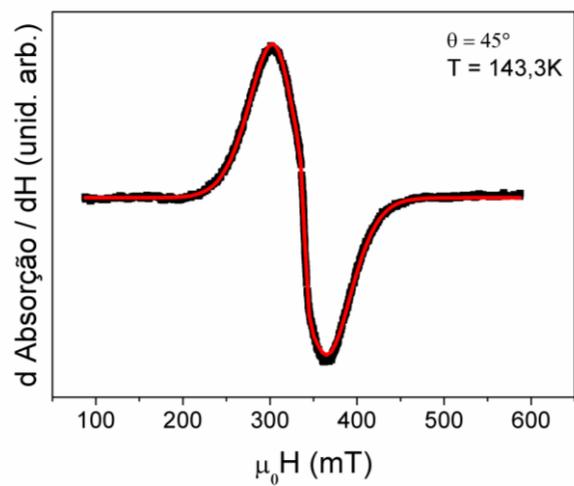


Figura 36: Espectro medido em 183,7 K na orientação de 45°.

Figura 37: Espectro medido em 162,9 K na orientação de  $45^\circ$ .Figura 38: Espectro medido em 152,8 K na orientação de  $45^\circ$ .Figura 39: Espectro medido em 143,3 K na orientação de  $45^\circ$ .

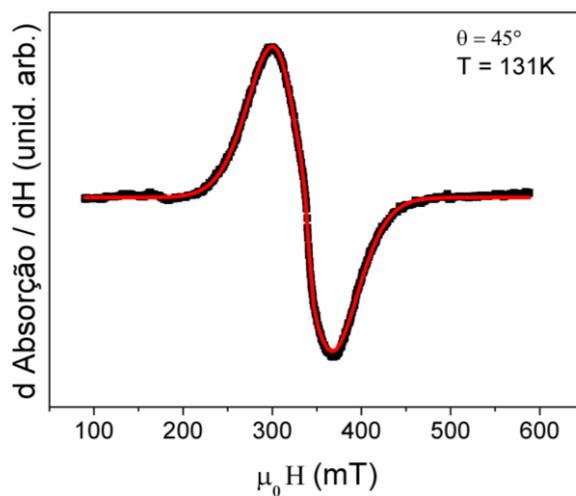


Figura 40: Espectro medido em 131 K na orientação de 45°.

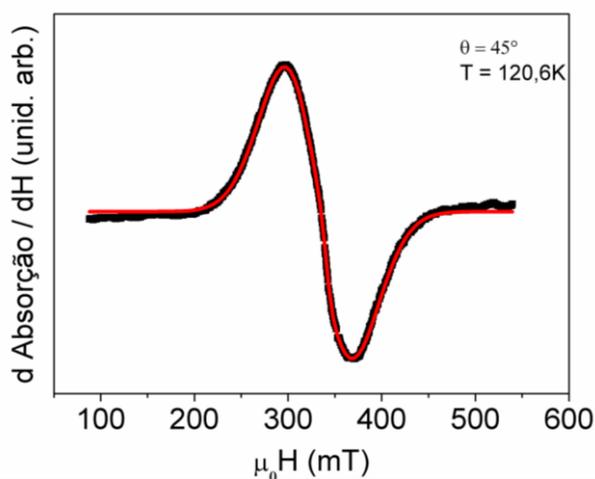


Figura 41: Espectro medido em 120,6 K na orientação de 45°.

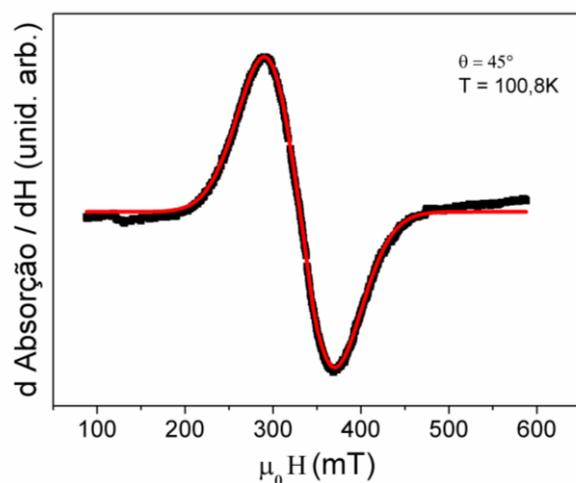


Figura 42: Espectro medido em 100,8 K na orientação de 45°.

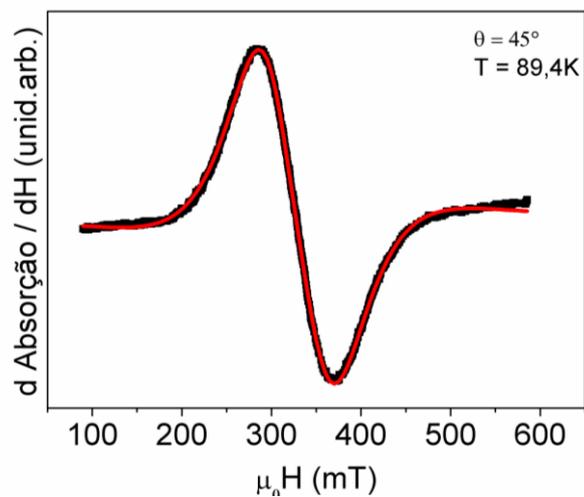


Figura 43: Espectro medido em 89,4 K na orientação de  $45^\circ$ .

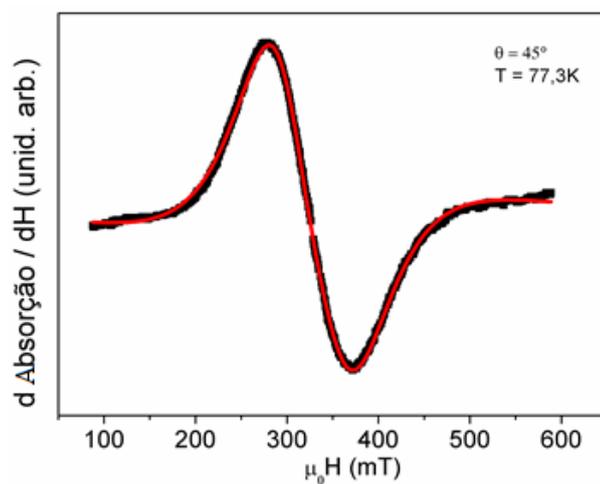


Figura 44: Espectro medido em 77,3 K na orientação de  $45^\circ$ .

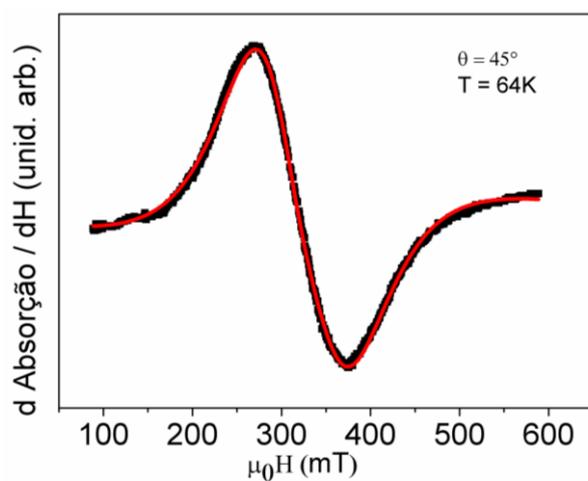


Figura 45: Espectro medido em 64 K na orientação de  $45^\circ$ .

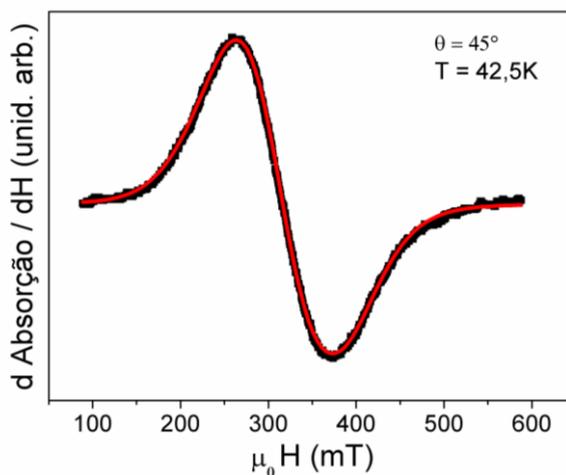


Figura 46: Espectro medido em 42,5 K na orientação de 45°.

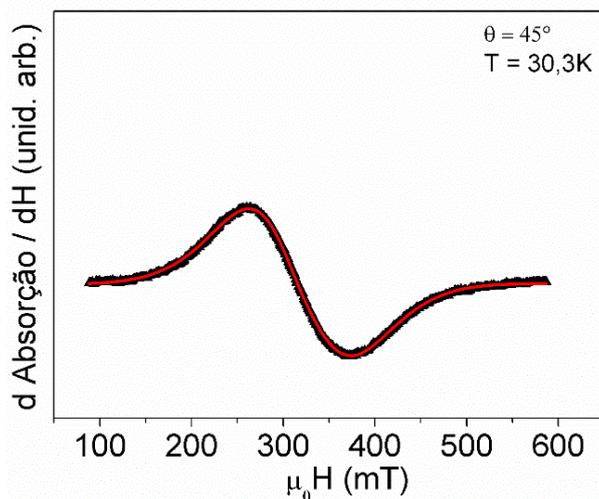


Figura 47: Espectro medido em 30,3 K na orientação de 45°.

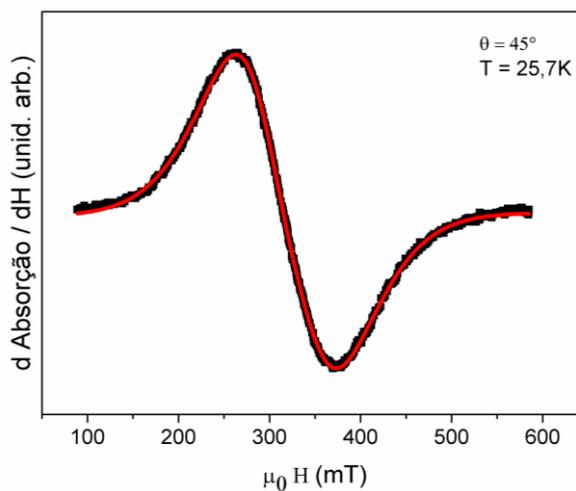


Figura 48: Espectro medido em 25,7 K na orientação de 45°.

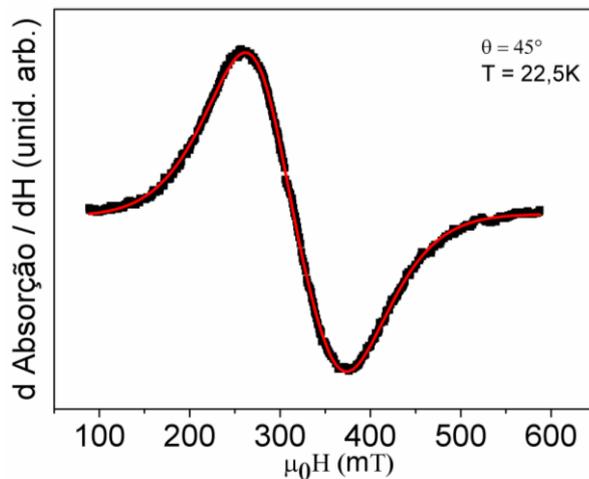


Figura 49: Espectro medido em 22,5 K na orientação de 45°.

Nas próximas Figuras são mostrados os espectros medidos com as amostras orientadas a 0° em relação à direção de aplicação do campo magnético.

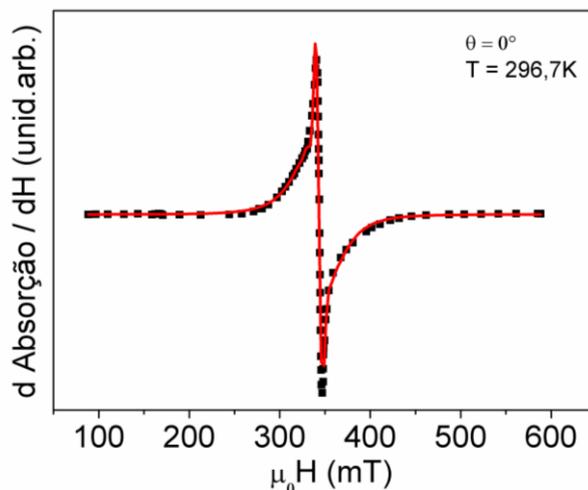


Figura 50: Espectro medido em 296,7 K na orientação de 0°.

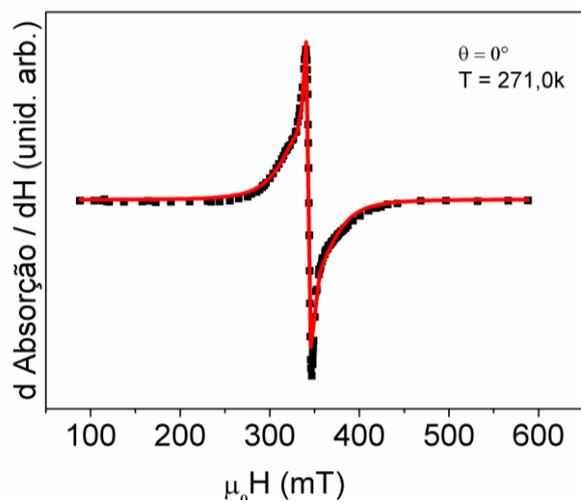


Figura 51: Espectro medido em 271,0 K na orientação de  $0^\circ$ .

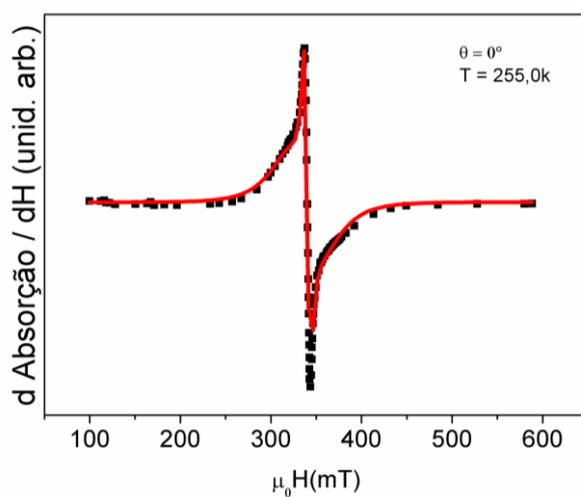


Figura 52: Espectro medido em 255,0 K na orientação de  $0^\circ$ .

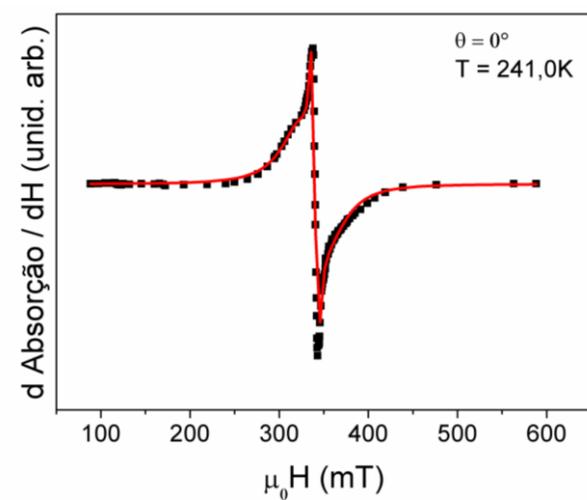


Figura 53: Espectro medido em 241,0 K na orientação de  $0^\circ$ .

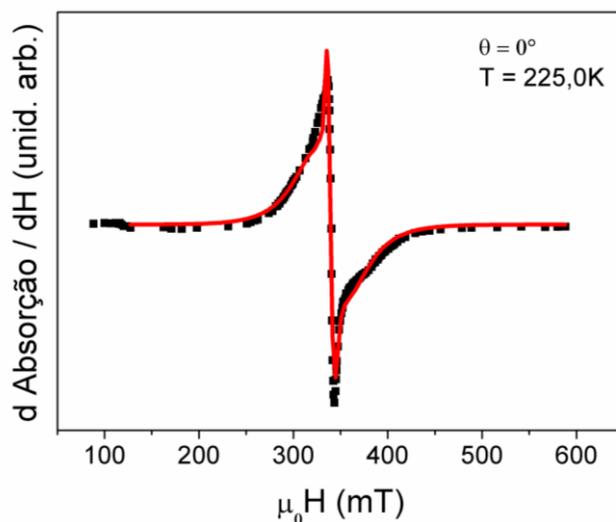


Figura 54: Espectro medido em 225,0 K na orientação de  $0^\circ$ .

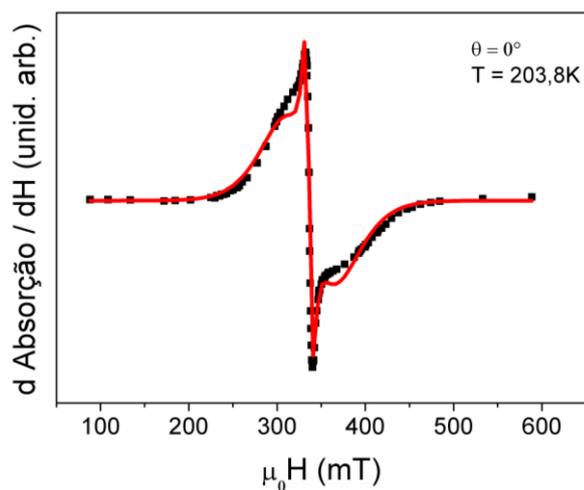


Figura 55: Espectro medido em 203,8 K na orientação de  $0^\circ$ .

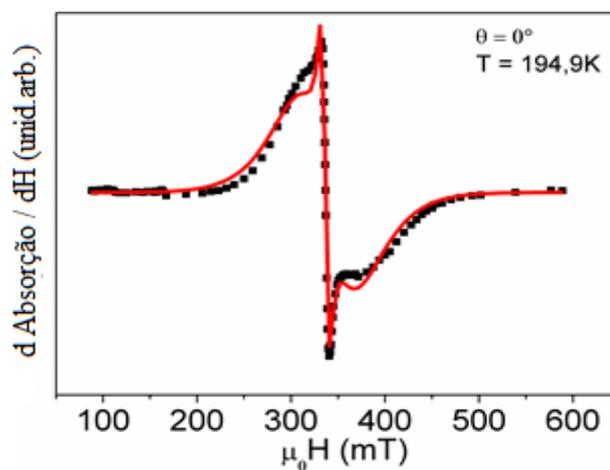


Figura 56: Espectro medido em 194,9 K na orientação de  $0^\circ$ .

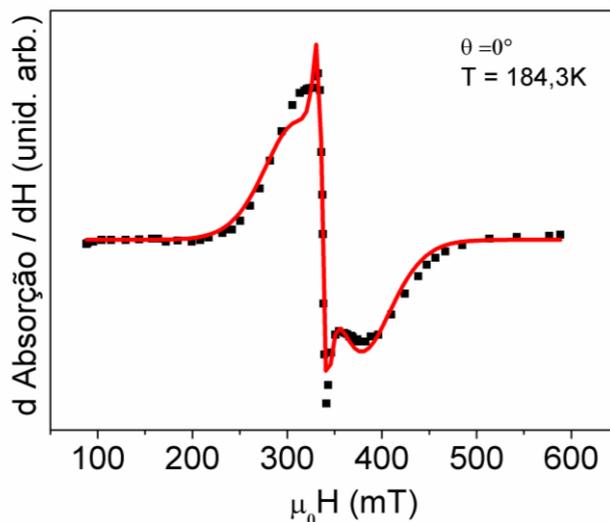


Figura 57: Espectro medido em 184,3 K na orientação de 0°.

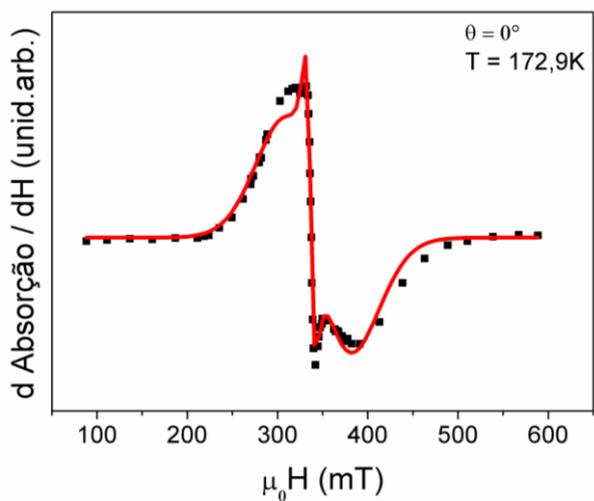


Figura 58: Espectro medido em 172,9 K na orientação de 0°.

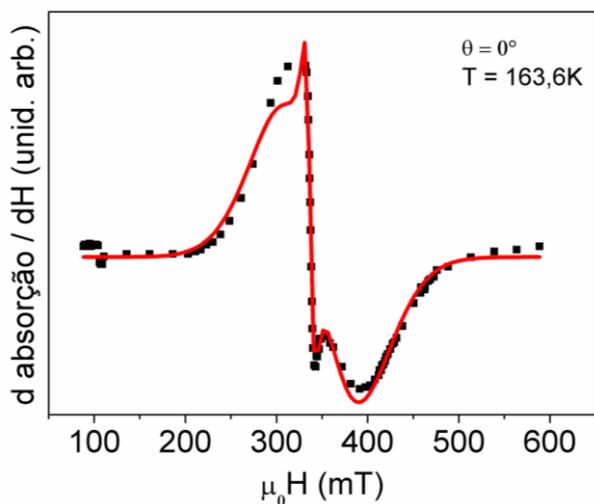


Figura 59: Espectro medido em 163,6 K na orientação de 0°.

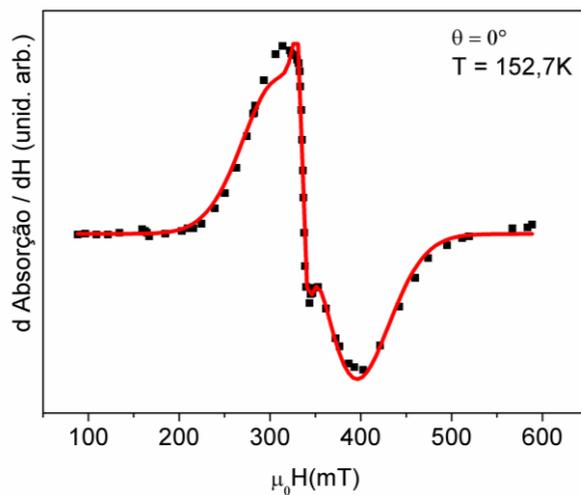


Figura 60: Espectro medido em 152,7 K na orientação de  $0^\circ$ .

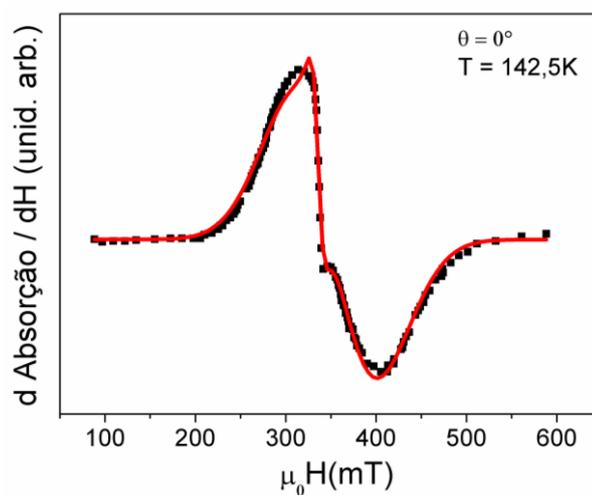


Figura 61: Espectro medido em 142,5 K na orientação de  $0^\circ$ .

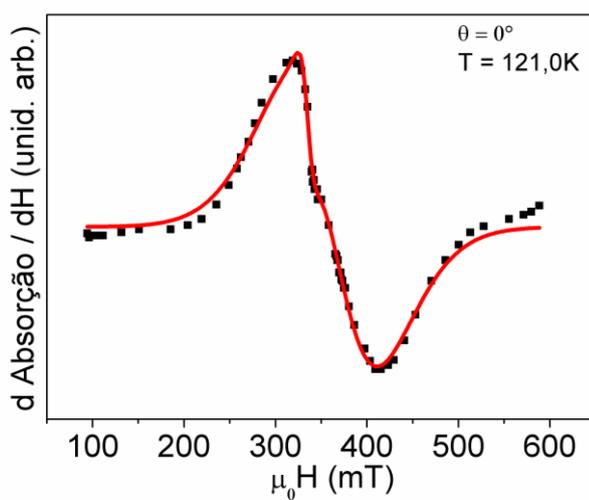


Figura 62: Espectro medido em 121,0 K na orientação de  $0^\circ$ .

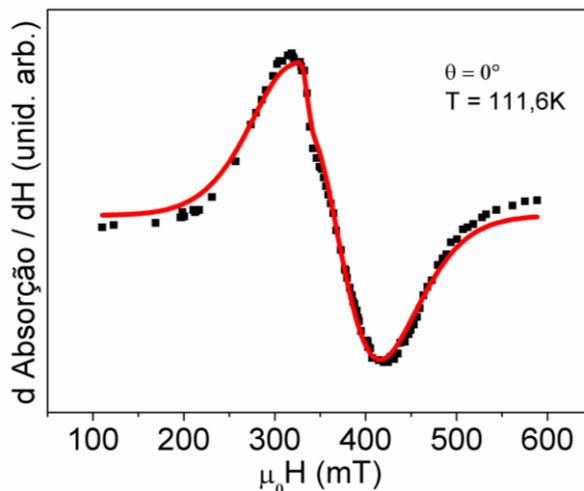


Figura 63: Espectro medido em 111,6 K na orientação de 0°.

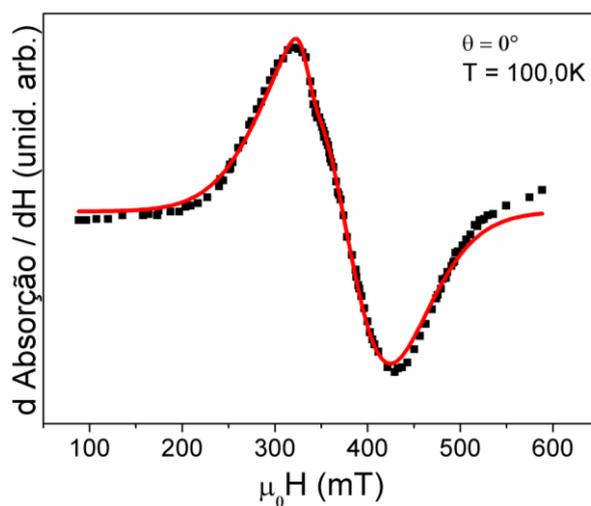


Figura 64: Espectro medido em 100,0 K na orientação de 0°.

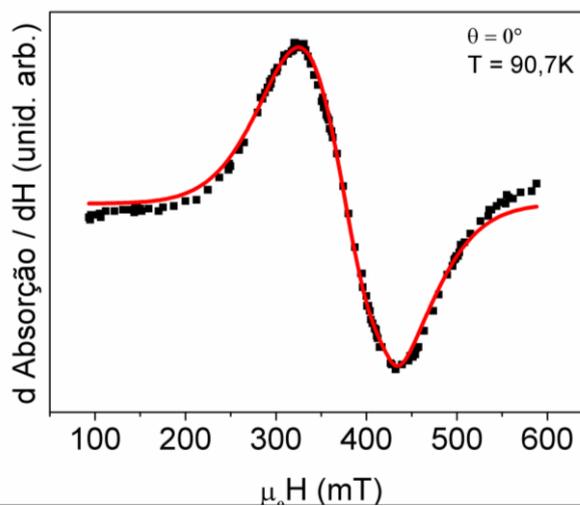


Figura 65: Espectro medido em 90,7 K na orientação de 0°.

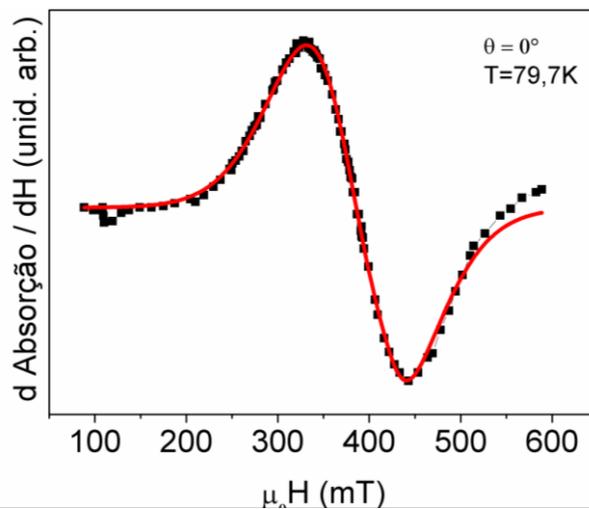


Figura 66: Espectro medido em 79,7 K na orientação de  $0^\circ$ .

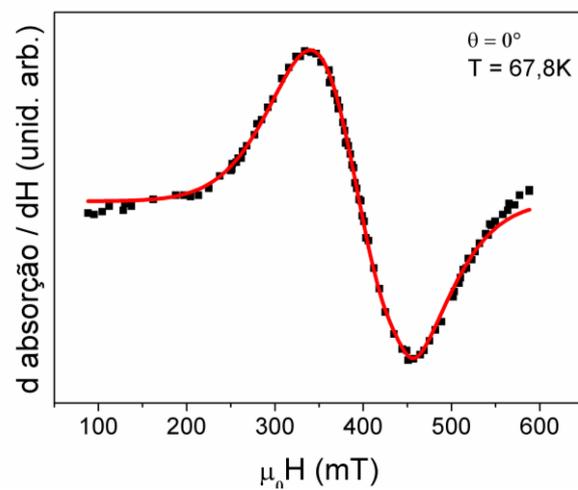


Figura 67: Espectro medido em 67,8 K na orientação de  $0^\circ$ .

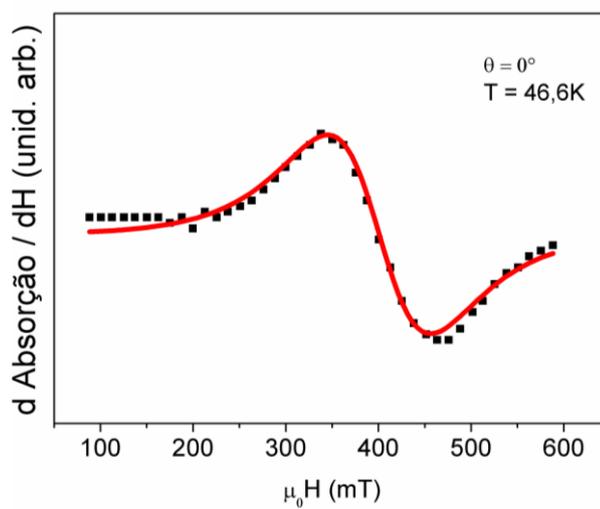


Figura 68: Espectro medido em 46,6 K na orientação de  $0^\circ$ .

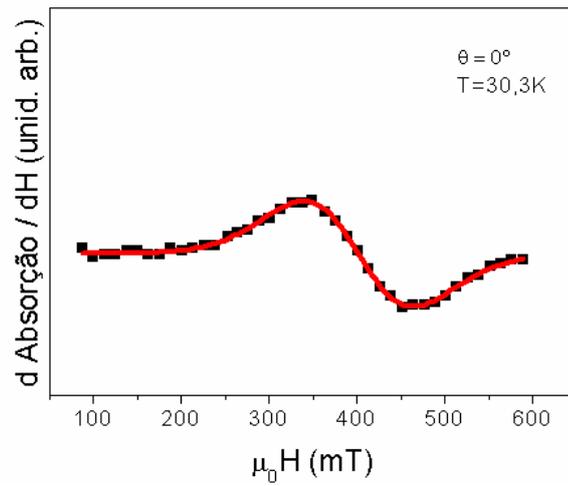


Figura 69: Espectro medido em 30,3 K na orientação de 0°.

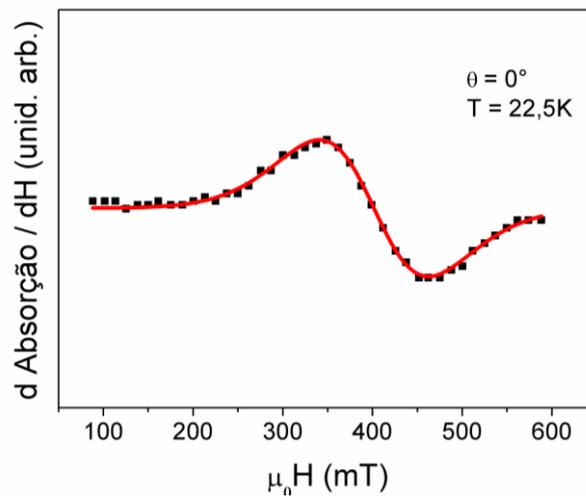


Figura 70: Espectro medido em 22,5 K na orientação de 0°.

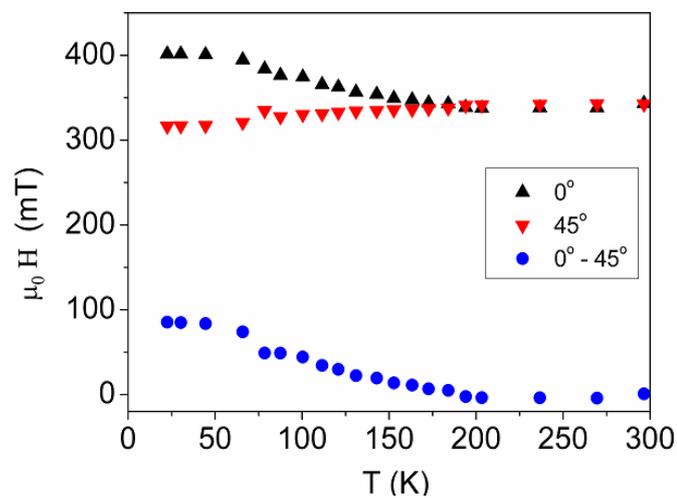


Figura 71: Campos de anisotropia (círculos azuis) e campos de ressonância da linha larga medidos a 0° (triângulos pretos) e 45° (triângulos vermelhos invertidos) em função da temperatura de medição. Amostra tratada a 700 °C por 3h.

## Capítulo 6 - Resultados Experimentais

Nas próximas figuras são mostrados os gráficos dos campos de anisotropia medidos em função da temperatura a partir da variação angular do campo de ressonância da linha larga, bem como, os ajustes realizados utilizando o modelo proposto por DEVEZAS e DE BIASI (Equação 5.4).

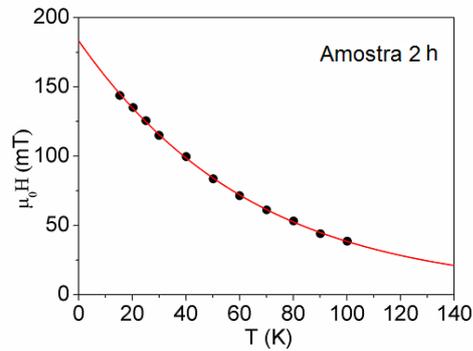


Figura 72: Amostra com temperatura de tratamento 973 K durante 2 horas, com campo de anisotropia (mT) em função da temperatura (K).

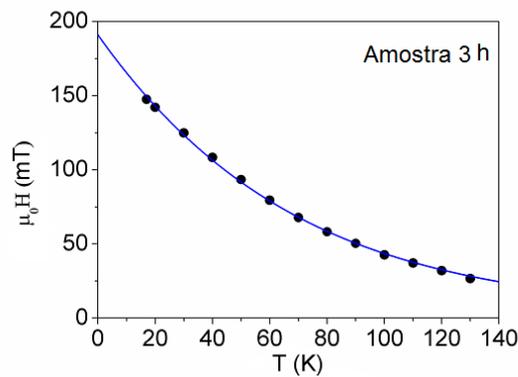


Figura 73: Amostra com temperatura de tratamento 973 K durante 3 horas, com campo de anisotropia (mT) em função da temperatura (K).

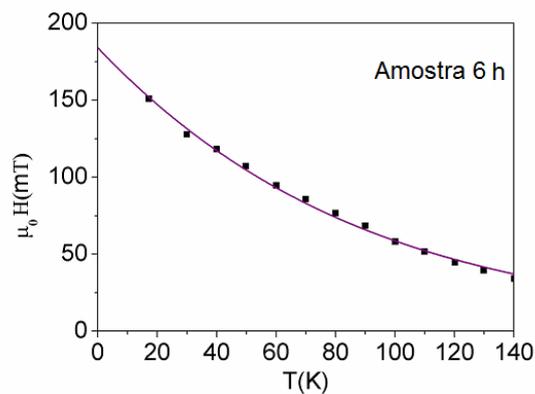


Figura 74: Amostra com temperatura de tratamento 973 K durante 6 horas, com campo de anisotropia (mT) em função da temperatura (K).

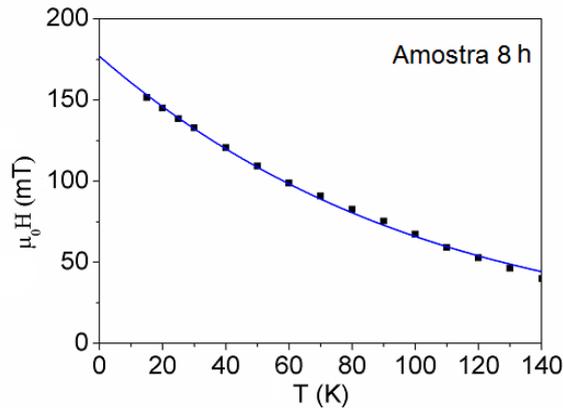


Figura 75: Amostra com temperatura de tratamento 973 K durante 8 horas, com campo de anisotropia (mT) em função da temperatura (K).

Os campos de anisotropia foram obtidos experimentalmente como ilustrado na Figura 71, ou seja, calculando-se a diferença entre os campos de ressonância da linha larga (valores de  $h_{02}$  nas tabelas mostradas no Apêndice) medidos a  $0^\circ$  e a  $45^\circ$  e apresentados nas Figuras. 72 a 75. A Tabela 1 mostra os parâmetros obtidos dos ajustes da Equação 5.4. Sobre os dados mostrados nestas figuras, bem como os resultados obtidos por FOLLY (2002) em análises de amostras tratadas em condições semelhantes.

Tabela 1: Resultados das amostras A e B.

<i>Tempos de tratamento</i>	<i>Este trabalho</i> (amostras B)		<i>Folly (2002)</i> (amostras A)	
	<i>A (K)</i>	$\mu_0 H_A$ (mT)	<i>A (K)</i>	$\mu_0 H_A$ (mT)
2 h	$662,8 \pm 5$	$183,3 \pm 0,9$	593,72	184
3 h	$700,7 \pm 7$	$191,0 \pm 1,4$	626,15	184
6 h	$904,6 \pm 18$	$184,1 \pm 2,5$	791,08	184
8 h	$1045,9 \pm 16$	$177,1 \pm 1,5$	939,47	177

# CAPÍTULO 7

## DISCUSSÃO

### 7.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 24 mostra os resultados de DRX das amostras analisadas por ZUCOLOTTO (2012) que foram tratadas a 700 °C durante os tempos de 2 h, 6 h e 10 h. A fase monocristalina de magnesiowüstita (estrutura cristalina do MgO), por ser majoritária, apresenta picos extremamente intensos e nitidamente identificados com o respectivo padrão, que é mostrado em azul: (111), (200), (220), (311), (222) e (400). Já os picos correspondentes à fase nanométrica de magnesioferrita, por ser várias ordens de grandeza mais fracos, não puderam ser individualmente identificados na escala utilizada na figura. Neste caso, o padrão é mostrado em vermelho: (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (531), (620), (533) (622), (444), (642), (731) e (800). Notamos ainda que os picos (440) e (444) aumentam com o tempo de tratamento além disso, observa-se que não existe aparecimento de fases espúrias, além das fases desejadas magnesiowüstita e magnesioferrita (ZUCOLOTTO, 2012).

Na Figura 25 são mostrados os dados de DRX das amostras em que o tempo de tratamento foi mantido constante por 10 h, sendo utilizadas as temperaturas de tratamento térmico de 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C. A fim de poder evidenciar os picos da fase nanocristalina, foi escolhida uma escala ampliada, na qual os picos da matriz de magnesiowüstita aparecem parcialmente cortados. Assim, foi possível identificar nitidamente os picos principais da fase nanométrica de magnesioferrita (padrão em vermelho) (311), (220) e (511). Como os picos (311) e (511) foram os mais intensos observados na varredura realizada, estes foram ajustados com uma função de Lorentz (curvas mostradas em vermelho; amostras tratadas a 800 °C e 900 °C). A partir destes ajustes, ZUCOLOTTO (2012) utilizou a equação de Scherrer para estimar o tamanho aproximado das nanopartículas como sendo de 13nm, o que está de acordo com os resultados de FOLLY (2001) e DEVEZAS (1974).

### 7.2 RESULTADOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

Como pode ser observado nas Figuras 31 a 70, dependendo da temperatura de medição, observa-se nitidamente a existência de duas linhas espectrais distintas. Em temperaturas mais baixas, temos apenas a linha larga, visto que os momentos magnéticos da maioria das partículas encontram-se bloqueados. Com o progressivo aumento da temperatura de medição, as partículas vão se desbloqueando, o que causa a diminuição da largura e da amplitude da linha espectral larga e o surgimento da linha estreita, cuja amplitude torna-se cada vez maior. Se o ângulo de orientação da amostra em relação ao campo aplicado for variado, verifica-se também uma grande variação do campo de ressonância da linha larga, que é fortemente anisotrópica. O mesmo não se verifica para a linha estreita, que apresenta sempre o mesmo campo de ressonância independentemente da orientação da amostra. Verifica-se isso analisando as Figuras (26 a 30).

A linha larga pode desaparecer completamente com o aumento da temperatura em aproximadamente 350 K visto que, por volta desta temperatura, praticamente todas as partículas estariam desbloqueadas (evidenciado nas Figuras 31 e 50). Por outro lado, em temperaturas baixas o suficiente, praticamente todas as partículas da amostra encontram-se bloqueadas e a linha estreita desaparece (evidenciado nas Figuras 49 e 70). Nota-se que os resultados obtidos experimentalmente apresentam um comportamento superparamagnético dessa forma, para menor tamanho de partícula, à mudança da direção de magnetização ocorre em função da temperatura (CHEN, RONDINONE, CHAKOUMAKOS, ZANG, 1999).

Os campos de anisotropia em função da temperatura (Figuras 72 a 75) apresentaram decaimento com a temperatura compatível com o que foi observado por FOLLY (2002).

Usando a Equação. 5.7, na qual  $\langle H_0^{block} \rangle$  foi considerado a média do campo de ressonância da linha larga em cada temperatura de medição (somadas de seus valores medidos a  $0^\circ$  e  $45^\circ$  divididas por 2) e considerando  $\langle m_s \rangle = (3 \pm 1) \times 10^5$  A/m (FOLLY, 2002), foi possível estimar para amostra tratada por 3 h o diâmetro médio de  $5,55 \times 10^{-9}$  m = 5,55 nm. Este valor é compatível com o obtido por FOLLY (2002) que encontrou, para uma amostra tratada em condições similares, o valor 5,4 nm.

Além dos resultados obtidos para a variação do campo de anisotropia com a temperatura, observou-se, na região de baixos campos dos espectros estudados, algumas linhas de ressonância muito tênues em comparação com a linha de ressonância principal. Ao medir os campos de ressonância destas linhas, foi possível notar que se tratavam de linhas cujos campos de ressonância são frações inteiras do campo de ressonância principal, ou seja, apresentam campos de ressonância de  $\frac{B_0}{2}$ ,  $\frac{B_0}{3}$  e  $\frac{B_0}{4}$ . Aumentando-se o ganho do espectrômetro e focando a

varredura de campo nessas linhas, obteve-se os resultados mostrados nas Figuras 76 e 77, nas quais pode-se perceber o rápido decaimento da intensidade destas linhas à medida em que o denominador da fração do campo de ressonância aumenta e os valores aproximados dos campos de ressonância observados.

Segundo alguns autores, estas linhas se originam em transições quânticas proibidas entre estados de energia magnética internos das partículas, ou seja, transições correspondentes a  $\Delta m = \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots$  etc. No entanto, estas transições podem se tornar permitidas devido a perturbação introduzida pela interação dipolar entre partículas próximas (NOGINOVA et al., 2011 e NOGINOV et al., 2008). Trata-se de um fenômeno interessante e relativamente raro de ser observado em sistemas de nanopartículas superparamagnéticas, visto que na maioria das vezes, os materiais são preparados com a intenção de produzir sistemas de nanopartículas o menos interagentes quanto for possível. No caso do sistema experimental estudado nesta dissertação ( nanopartículas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  em  $[\text{Mg}; \text{Fe}]\text{O}$  ), se desconhece a existência de outras publicações que tenham abordado este fenômeno.

A fim de verificar a influência da temperatura sobre a largura dessas linhas a baixo campo, foram realizadas algumas medições em temperaturas diferentes. Os resultados são mostrados na Figura 77.

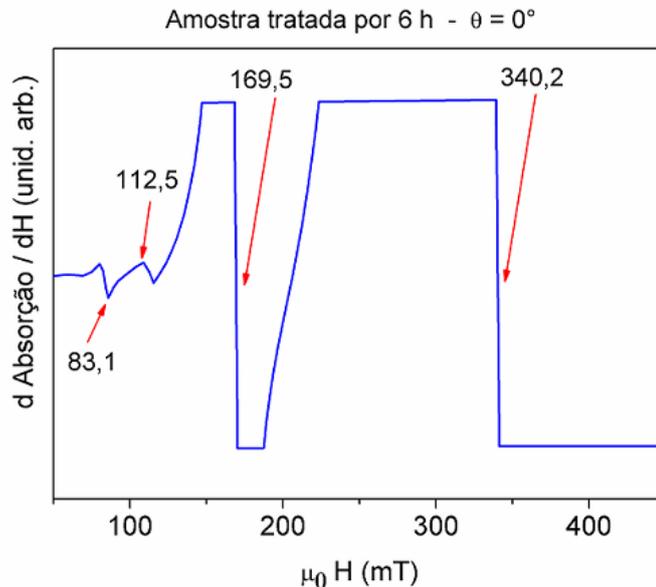


Figura 76: Amostra tratada a  $700^\circ\text{C}$  por 6 horas. Linha de ressonância principal (337 mT) e linhas a 1/2 campo ( $\sim 168$  mT); 1/3 de campo ( $\sim 113$  mT) e 1/4 de campo ( $\sim 84$  mT) que podem ser atribuídas a interações dipolares entre partículas próximas no interior da amostra. O espectro foi medido com a amostra orientada a  $0^\circ$  com a direção do campo.

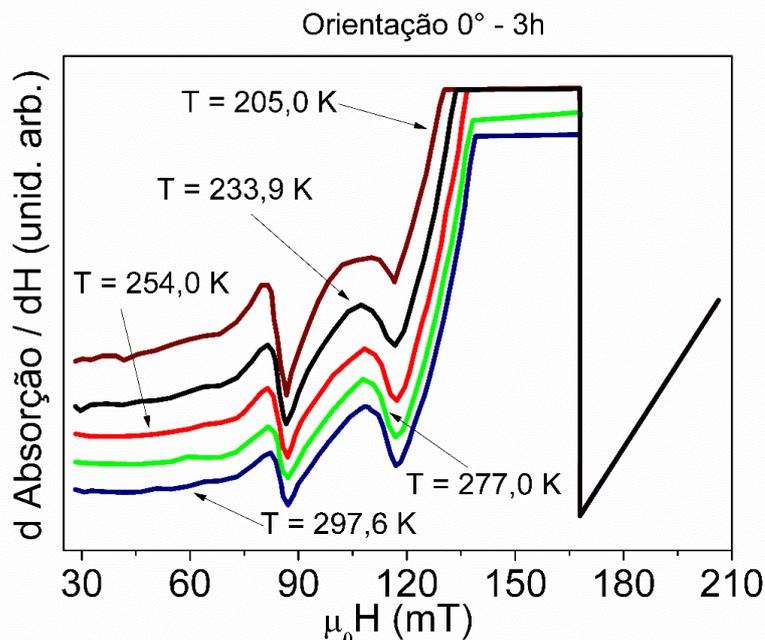


Figura 77: Amostra tratada a 700 °C por 3 horas. Linhas atribuídas a transições quânticas proibidas (2Q, 3Q e 4Q) medidas em diferentes temperaturas.

De um modo geral, observou-se que as linhas a baixo campo, assim como a linha de ressonância principal se estreitam a medida em que a temperatura de medição é aumentada. No entanto, como mostrado na Tabela 2, os campos de ressonância observados não apresentaram dependências com a temperatura de medição.

Tabela 2: Campos de ressonância das linhas a baixo campo em diferentes temperaturas. (Figura 77).

T (K)	$\mu H_0/2$	$\mu H_0/3$	$\mu H_0/4$
205,0	167,96	114,24	83,98
233,9	167,93	112,75	84,19
254,0	167,97	113,02	83,91
277,0	167,96	112,66	84,49
297,6	167,93	113,47	84,85

Também foi realizada uma breve análise das variações das larguras das linhas espectrais referentes às transições 3Q e 4Q com a temperatura, sendo os resultados mostrados na Figura 78. Como se pode observar, as larguras destas linhas diminuem com o aumento da temperatura de forma aproximadamente linear. Realizando-se ajustes de duas retas por regressão linear (Figura 78), foi observado que estas retas tendem, dentro da faixa de incerteza, para um mesmo valor de largura de linha quando  $T$  tende a zero. A largura da linha referente a transição 3Q decai com a temperatura com um coeficiente angular cujo módulo é aproximadamente a metade do verificado para a largura da linha da transição 4Q (ver Tabela 3). Isso pode ser considerado

uma forte evidência de que realmente estas linhas se referem a transições quânticas entre níveis de energia de uma mesma entidade física.

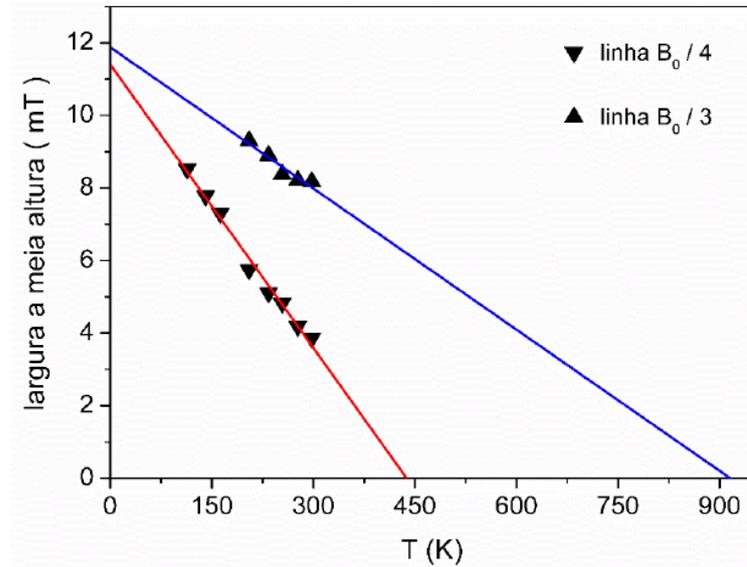


Figura 78: Larguras a meia-altura das linhas atribuídas às transições quânticas 3Q e 4Q em função da temperatura de medição.

Tabela 3: Coeficientes lineares e angulares das retas mostradas na Figura 78.

Equação	$Y = a + b \cdot x$	$H_0 / 3$	
Valor de $R^2$	0,88515		
		valor	Erro padrão
a	Coefficiente linear	11,87568	0,58747
b	Coefficiente angular	-0,01297	0,0023
Equação	$Y = a + b \cdot x$	$H_0 / 4$	
Valor de $R^2$	0,9884		
		Valor	Erro padrão
a	Coefficiente linear	11,40132	0,2339
b	Coefficiente angular	-0,02604	0,00107

# CAPÍTULO 8

## CONCLUSÕES

Nesta dissertação, analisamos os espectros de ressonância magnética do material magnesioferrita precipitada da matriz magnesiowüstita, sendo assim, os principais resultados obtidos foram:

O Campo de anisotropia das amostras aumenta proporcionalmente com o tempo o tratamento, sendo eles 3 horas, 4 horas, 6 horas e 8 horas. Os valores encontrados são compatíveis com os propostos por FOLLY (2002), mostrando que a rota de preparo das amostras por precipitação em solução sólida é reproduzível, ao menos quando as amostras se originam de um mesmo monocristal precursor de magnesiowüstita.

No caso da amostra tratada a 700 °C por 3h, obteve-se, a partir da aplicação do modelo proposto por DEVEZAS (1974), o valor de 5,55 *nm* para o tamanho médio das nanopartículas, o que é muito próximo ao valor 5,4 *nm* obtido por FOLLY em 2002 para uma amostra tratada em condições similares.

O sistema de nanopartículas estudado apresenta linhas espectrais na região de baixos campos que podem ser atribuídas a transições quânticas associadas a possíveis acoplamentos dipolares entre partículas.

### 8.1 PERSPECTIVAS

Dentre as várias possibilidades de estudos futuros, em aspectos que foram pouco explorados no presente trabalho, destaca-se a necessidade de se realizar uma investigação detalhada da origem e da dependência das linhas de ressonância de baixo campo com a concentração de partículas na amostra, bem como, da possível influência da distribuição de tamanhos de partícula sobre a variação das larguras e das amplitudes destas linhas com a temperatura de medição. Também seria interessante fazer um estudo da evolução destas linhas no caso de amostras tratadas termicamente em tempos iguais, porém em temperaturas de tratamento diferentes, visto que, nestes casos, existe mudança do parâmetro de inversão da magnesioferrita. A realização de um estudo mais detalhado da evolução do campo de anisotropia de amostras tratadas no mesmo tempo de tratamento e temperaturas diferentes

poderia revelar possíveis influências do parâmetro de inversão e, por conseguinte, do momento magnético molecular da magnesioferrita sobre o mesmo.

Uma outra possibilidade de continuidade da presente pesquisa seria realizar uma investigação mais detalhada das linhas espectrais referentes a transições quânticas proibidas (2Q, 3Q e 4Q) em amostras tratadas por diferentes tempos e temperaturas.

## CAPÍTULO 9

### REFERÊNCIAS

- BEAN, C.; LIVINGSTON, J. D., **Superparamagnetism**, *J. Appl. Phys.* v.30, p.120S, 1959.
- BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. de, **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**, *Kluwer academic/Plenum Publishers*, New York, 2003.
- CALLISTER, WILLIAM D., **Materials science and engineering: an introduction**, *The University of Iowa*, 7th ed, 1940.
- CARR Jr., W. J., **Temperature dependence of Ferromagnetic Anisotropy**, *J. Appl. Phys.* v.29, p.436, 1958.
- CARDOSO, L. H. G., **Nanopartículas de magnesioferrita produzidas pelo método sol-gel/combustão**, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., **Introduction to Magnetic Materials**, 2° Ed, *Addison-Wesley*, Reading, 2009.
- CHEN, Q., RONDINONE, A.J., CHAKOUMAKOS, B.C., ZANG, Z.J. **Synthesis of superparamagnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by coprecipitation**, *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 194, p. 1-7, 1999.
- DE BIASI, R. S., **Cation distribution and Crystal anisotropy in MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, *J. Mater. Sci. Lett.*, v.2, p.363, 1983.
- DE BIASI E FOLLY **Use of ferromagnetic resonance to determine the size distribution of magnetic particles**, *Physica B*, 321 (2002) 117–119
- DE BIASI, R. S.; DEVEZAS, T. C., **Anisotropy Field of Small Magnetic Particles as Measured by Resonance**, *J. Appl. Phys.*, v.49, p.2466, 1978.
- DEVEZAS, T. C., **Estudo por ressonância magnética da precipitação da magnesioferrita em magnesiowüstita**. Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 1974.
- DORFMAN, Ya. G. **On the Theory of the Influence of Ferromagnetic Particles on EPR Spectra of Dielectrics**, *Soviet Physics JETP*, v.21, p.472, 1965.
- EISBERG, R e RESNICK, R. **Física Quântica: átomos moléculas sólidos núcleos e partículas**, *Rio de janeiro*, 1979.

- FOLLY, W. S. D., **Determinação da Distribuição de Tamanho de Partículas a Partir de Espectros de Ressonância Magnética**, Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, 2002. 86.
- FOLLY, W. S. D.; DE BIASI, R.S., **Determination of Particle Size Distribution by FMR Measurements**, *Brazilian Journal of Physics*, v.31, n.3, 2001.
- GONDIM E. C., **Medida de Distribuição de Tamanhos de Nanopartículas Magnéticas Orientadas Aleatoriamente**, Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, 2004.
- GUIMARÃES, A. P., **Introdução ao Nanomagnetismo**, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006  
([http://cbpfindex.cbpf.br/publication\\_pdfs/mo00206.2006\\_12\\_26\\_12\\_13\\_46.pdf](http://cbpfindex.cbpf.br/publication_pdfs/mo00206.2006_12_26_12_13_46.pdf)) 23 de Novembro de 2016.
- GUIMARÃES, A.P., **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**, São Paulo: *Universidade de São Paulo*, 2009.
- ICHIYANAGI, I. et al, **Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles**, *J. Magn. Magn. Mater.*, v.310, p.2378, 2007.
- KLIAVA, J.; BERGER, R., **Size and Shape Distribution of Magnetic Nanoparticles in Disordered Systems: Computer Simulations of Superparamagnetic Resonance Spectra**, *J. Magn. Magn. Mater.*, v.205, p.328, 1999.
- KRIESSMAN, C. J.; HARRISON, S. E., **Cation Distributions in Ferrosinels: Magnesium-Manganese Ferrites**, *Phys. Rev.*, v.103, p.857, 1956.
- KRUSE, E. W.; FINE, M. E., **Precipitation Strengthening of MgO by MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, *J. Am. Ceram. Soc.*, v 55, p. 32, 1972.
- MENDONÇA, E. C. et al., **Temperature dependence of coercive field of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles**, *J. Appl. Phys.*, v.111, n.5, p.053917, 2012. 87.
- NOGINOV, M. M.; NOGINOVA, N.; AMPONSAH, O.; BAH, R.; RAKHIMOV, R.; ATSARKIN, V. A., **Magnetic resonance in iron oxide nanoparticles: Quantum features and effect of size**, *J. Magn. Magn. Mater.*, v.320, n.18, p. 2228, 2008.
- NOGINOVA, N.; BARNAKOV, Yu.; RADOCEA, A.; ATSARKIN, V. A., **Role of dipole-dipole interactions in half-field quantum transitions in magnetic nanoparticles**, *J. Magn. Magn. Mater.*, v.323, p.2264, 2011.
- PAUTHENET, R. E.; BOCHIROL, L., **Aimantation Spontanée des Ferrites**, *J. Phys. Radium*, v. 12, p. 249 (1951).
- PHILIPS, B.; SOMIYA, S.; MUAN, A., **Melting Relations of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air**, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.44, p.167, 1961.
- RESENDE, S. M., **A Física de Materiais e Dispositivos Moveis**, Ed. *Universitária da UFPE*, 1996.

RESENDE, S. M.; **A Física de Materiais e Dispositivos Moveis** Recife, PE Ed. Universitária da UFPE, (1996).

RODRIGUES, D. C. S., **Síntese de Nanopartículas de Magnesioferrita por Coprecipitação de Íons Metálicos**, Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

SHARMA, V. K.; WALDNER, F., **Superparamagnetic and Ferrimagnetic Resonance of Ultrafine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Particles in Ferrofluids**, *J. Appl. Phys.*, v.48, p.4298, 1977.

VIANA, J. R. M. V., **Investigação do Estado de Oxidação dos Íons Európio e Titânio Incorporados na Matriz Vítreo Aluminosilicato de Cálcio**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.

WIRTZ, G.P.; FINE, M. E., **Precipitation and coarsening of magnesioferrite in dilute solution of iron in MgO**, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.51, p.402, 1968.

WIRTZ, G. P.; FINE, M. E., **Superparamagnetic Magnesioferrite Precipitates from Dilute Solutions of Iron in MgO**, *J. Appl. Phys.*, v.389, p.3729, 1967.

ZENER, C., **Classical Theory of the Temperature Dependence of Magnetic Anisotropy Energy**, *Phys. Rev.*, v99, p.1335, 1954.

ZUCOLOTTO, B., **Efeito de tratamento térmico sobre as propriedades magnéticas de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em Matriz de [Mg;Fe]O**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2012. 88

ZUCOLOTTO, B. et al., **Reliable evaluation of magnetic properties of nanoparticle systems**. *J. Appl. Phys.*, v.118, n.11, p.113903, 2015.

# CAPÍTULO 10

## APÊNDICES

Valores dos parâmetros obtidos dos ajustes da Equação 5.8 aos espectros de ressonância magnética mostrados na sessão 6.2 do capítulo 6 com as amostras orientadas nas direções 45° e 0° em relação à direção de aplicação do campo.

Espectros medidos com a amostra orientada a 45°:

Tabela 4: Dados obtidos do espectro medido em 296,3 K da (Figura 31) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 296,3 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99418
Cte	(3,3 ± 0)
k1	(221,5 ± 6,9)
ho1	(3424,0 ± 0,3)
dh1	(51,0 ± 0,9)
k2	(15,9 ± 2,0)
ho2	(3423,8 ± 1,7)
n	(0,4 ± 0,1)
dh2	(-265,1 ± 20,8)

Tabela 5: Dados obtidos do espectro medido em 263,0 K da (Figura 32) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 263,0 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99338
Cte	(3,3 ± 0)
k1	(192,9 ± 6,9)
ho1	(3425,4 ± 0,3)
dh1	(49,4 ± 1,0)
k2	(15,1 ± 2,4)
ho2	(3425,4 ± 1,8)
n	(0,3 ± 0,2)
dh2	(-260,6 ± 25,6)

Tabela 6: Dados obtidos do espectro medido em 233,3 K da (Figura 33) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 233,3 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99684
Cte	(3,3 ± 0)
k1	(150,3 ± 3,3)
ho1	(3424,2 ± 0,2)
dh1	(52,2 ± 0,7)
k2	(13,4 ± 0,7)
ho2	(3421,3 ± 1,2)
n	(0,3 ± 0,05)
dh2	(-294,5 ± 10,6)

Tabela 7: Dados obtidos do espectro medido em 202,8 K da (Figura 34) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 202,8 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99766
Cte	(3,3 ± 0)
k1	(150,3 ± 3,3)
ho1	(3422,9 ± 0,3)
dh1	(64,5 ± 0,8)
k2	(10,6 ± 0,5)
ho2	(3412,6 ± 0,8)
N	(0,5 ± 0,04)
dh2	(-418,4 ± 11,1)

Tabela 8: Dados obtidos do espectro medido em 193,2 K da (Figura 35) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 193,2 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99791
Cte	(3,3 ± 0)
k1	(72,7 ± 1,5)
ho1	(3424,6 ± 0,4)
dh1	(67,4 ± 1,0)
k2	(9,5 ± 0,4)
ho2	(3409,0 ± 0,8)
n	(0,6 ± 0,04)
dh2	(-467,2 ± 11,2)

Tabela 9: Dados obtidos do espectro medido em 183,7 K da (Figura 36) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 183,7 K - 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99787
Cte	(63,6 ± 0)
k1	(198,4 ± 2,7)
ho1	(3398,4 ± 0,2)
dh1	(70,9 ± 0,6)
k2	(25,0 ± 0,7)
ho2	(3378,5 ± 0,5)
n	(0,8 ± 0,02)
dh2	(-536,0 ± 7,9)

Tabela 10: Dados obtidos do espectro medido em 162,9 K da (Figura 37) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 162,9 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99834
Cte	(43,5 ± 0)
k1	(171,3 ± 2,9)
ho1	(3398,3 ± 0,3)
dh1	(86,7 ± 1,1)
k2	(27,4 ± 0,9)
ho2	(3362,4 ± 0,5)
n	(1,1 ± 0,03)
dh2	(-694,1 ± 12,0)

Tabela 11: Dados obtidos do espectro medido em 152,8 K da (Figura 38) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 152,8 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99874
Cte	(33,6 ± 0)
k1	(139,5 ± 2,4)
ho1	(3400,4 ± 0,3)
dh1	(93,2 ± 1,2)
k2	(25,7 ± 0,8)
ho2	(3356,2 ± 0,4)
n	(1,2 ± 0,03)
dh2	(-778,5 ± 12,8)

Tabela 12: Dados obtidos do espectro medido em 143,3 K da (Figura 39) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 143,3 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99899
Cte	(23,9 ± 0)
k1	(107,8 ± 2,0)
ho1	(3398,7 ± 0,4)
dh1	(102,3 ± 1,4)
k2	(22,7 ± 0,8)
ho2	(3347,2 ± 0,3)
n	(1,4 ± 0,04)
dh2	(-895,5 ± 15,3)

Tabela 13: Dados obtidos do espectro medido em 131 K da (Figura 40) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 131 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,9991
Cte	(13,9 ± 0)
k1	(60,0 ± 2,1)
ho1	(3408,8 ± 1,0)
dh1	(112,7 ± 3,0)
k2	(19,6 ± 1,0)
ho2	(3342,0 ± 0,4)
n	(1,5 ± 0,05)
dh2	(-986,2 ± 20,2)

Tabela 14: Dados obtidos do espectro medido em 120,6 K (Figura 41) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 120,6 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99756
Cte	(63,1 ± 0)
k1	(45,9 ± 3,6)
ho1	(3406,2 ± 2,8)
dh1	(128,5 ± 7,9)
k2	(7,9 ± 2,2)
ho2	(3328,8 ± 0,7)
N	(2,9 ± 0,5)
dh2	(-1692,7 ± 239,9)

Tabela 15: Dados obtidos do espectro medido em 100,8 K da (Figura 42) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 100,8 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99646
Cte	(43,5 ± 0)
k1	(12,0 ± 3,3)
ho1	(3407,1 ± 10,8)
dh1	(107,8 ± 27,6)
k2	(3,5 ± 2,6)
ho2	(3301,9 ± 0,8)
n	(3,9 ± 1,5)
dh2	(-2360,7 ± 806,1)

Tabela 16: Dados obtidos do espectro medido em 89,4 K da (Figura 43) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 89,4 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99868
Cte	(33,9 ± 0)
k1	(-2769,1 ± 139,6)
ho1	(3292,1 ± 2,2)
dh1	(566,0 ± 4,8)
k2	(3145,7 ± 142,2)
ho2	(3286,5 ± 1,4)
n	(0,5 ± 0,01)
dh2	(-700,7 ± 9,5)

Tabela 17: Dados obtidos do espectro medido em 77,3 K (Figura 44) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 77,3 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,9984
Cte	(23,8 ± 0)
k1	(-3531,9 ± 224,7)
ho1	(3293,2 ± 3,1)
dh1	(623,3 ± 5,4)
k2	(3894,5 ± 230,4)
ho2	(3278,7 ± 1,9)
n	(0,4 ± 0,02)
dh2	(-739,6 ± 10,9)

Tabela 18: Dados obtidos do espectro medido em 64 K (Figura 45) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 64 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99772
Cte	(13,8 ± 0)
k1	(-5551,7 ± 545,4)
ho1	(3265,9 ± 3,8)
dh1	(703,4 ± 6,4)
k2	(5907,9 ± 556,4)
ho2	(3250,8 ± 2,3)
n	(0,4 ± 0,02)
dh2	(-806,1 ± 14,3)

Tabela 19: Dados obtidos do espectro medido em 42,5 K (Figura 46) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 42,5 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99867
Cte	(42,8 ± 0)
k1	(212,3 ± 13,7)
ho1	(3780,8 ± 13,8)
dh1	(654,3 ± 14,5)
k2	(522,5 ± 23,7)
ho2	(3135,9 ± 2,6)
n	(1,2 ± 0,03)
dh2	(-1293,3 ± 22,8)

Tabela 20: Dados obtidos do espectro medido em 30,3 K da (Figura 47) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 30,3 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,9992
Cte	(33,3 ± 0)
k1	(-348,5 ± 70,7)
ho1	(3284,1 ± 10,5)
dh1	(626,0 ± 23,7)
k2	(724,9 ± 106,8)
ho2	(3187,8 ± 1,8)
n	(-0,9 ± 0,04)
dh2	(-1184,2 ± 28,5)

Tabela 21: Dados obtidos do espectro medido em 25,7 K da (Figura 48) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 25,7K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99919
Cte	(23,0 ± 0)
k1	(-552,7 ± 94,7)
ho1	(3229,5 ± 4,7)
dh1	(614,3 ± 15,3)
k2	(919,9 ± 117,7)
ho2	(3184,8 ± 1,3)
n	(0,7 ± 0,03)
dh2	(-1016,6 ± 22,4)

Tabela 22: Dados obtidos do espectro medido em 22,5 K da (Figura 49) na orientação 45°.

Parâmetros: T = 22,5 K / 45°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99896
Cte	(13,3 ± 0)
k1	(-457,1 ± 107,0)
ho1	(3738,8 ± 8,2)
dh1	(616,4 ± 23,5)
k2	(836,1 ± 144,3)
ho2	(3180,4 ± 1,8)
n	(0,8 ± 0,05)
dh2	(-1088,1 ± 32,0)

Espectros medidos com a amostra orientada a  $0^\circ$ :

Tabela 23: Dados obtidos do espectro medido em 296,7 K da (Figura 50) na orientação  $0^\circ$ .

Parâmetros: T = 296,7 K / $0^\circ$	
Valor de R <sup>2</sup>	0,9948
Cte	(3,9 ± 0)
k1	(225,8 ± 7,3)
ho1	(3438,9 ± 0,3)
dh1	(50,8 ± 1,0)
k2	(13,9 ± 1,8)
ho2	(3432,5 ± 2,6)
n	(0,2 ± 0,2)
dh2	(-278,2 ± 24,0)

Tabela 24: Dados obtidos do espectro medido em 271,0 K da (Figura 51) na orientação  $0^\circ$ .

Parâmetros: T = 271,0 K / $0^\circ$	
Valor de R <sup>2</sup>	0,9948
Cte	(3,9 ± 0)
k1	(225,8 ± 7,3)
ho1	(3438,9 ± 0,3)
dh1	(50,8 ± 1,0)
k2	(13,9 ± 1,8)
ho2	(3432,4 ± 2,6)
n	(0,2 ± 0,2)
dh2	(-278,3 ± 24,0)

Tabela 25: Dados obtidos do espectro medido em 255,0 K da (Figura 52) na orientação  $0^\circ$ .

Parâmetros: T = 255,0 K / $0^\circ$	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99422
Cte	(3,9 ± 0)
k1	(198,4 ± 5,0)
ho1	(3403,3 ± 0,3)
dh1	(54,7 ± 1,0)
k2	(9,7 ± 1,6)
ho2	(3386,3 ± 3,0)
n	(0,3 ± 0,2)
dh2	(-348,9 ± 34,5)

Tabela 26: Dados obtidos do espectro medido em 241,0 K da (Figura 53) na orientação  $0^\circ$ .

Parâmetros: T = 241,0 K / $0^\circ$	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99651
Cte	(3,9 ± 0)
k1	(166,9 ± 3,14)
ho1	(3403,9 ± 0,2)
dh1	(51,4 ± 0,7)
k2	(11,2 ± 0,3)
ho2	(3382,9 ± 1,9)
n	(0,06 ± 0)
dh2	(-304,8 ± 7,6)

Tabela 27: Dados obtidos do espectro medido em 225,0 K da (Figura 54) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 225,0 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98671
Cte	(4,0 ± 0)
k1	(153,5 ± 4,7)
ho1	(3400,2 ± 0,5)
dh1	(58,7 ± 1,5)
k2	(10,3 ± 0,5)
ho2	(3396,5 ± 3,3)
n	(0,3 ± 0)
dh2	(-366,3 ± 10,5)

Tabela 28: Dados obtidos do espectro medido em 203,8 K da (Figura 55) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 203,8 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98964
Cte	(43,6 ± 0)
k1	(305,0 ± 10,3)
ho1	(3363,6 ± 0,6)
dh1	(67,9 ± 1,7)
k2	(13,7 ± 3,1)
ho2	(3375,7 ± 3,6)
n	(0,7 ± 0,2)
dh2	(-626,8 ± 74,4)

Tabela 29: Dados obtidos do espectro medido em 194,9 K da (Figura 56) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 194,9 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98828
Cte	(33,7 ± 0)
k1	(323,8 ± 10,8)
ho1	(3366,3 ± 0,6)
dh1	(70,7 ± 1,8)
k2	(19,9 ± 3,1)
ho2	(3386,1 ± 3,6)
n	(0,6 ± 0,1)
dh2	(-616,8 ± 52,9)

Tabela 30: Dados obtidos do espectro medido em 184,3 K da (Figura 57) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 184,3 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98003
Cte	(23,6 ± 0,0)
k1	(369,9 ± 20,9)
ho1	(3370,7 ± 1,3)
dh1	(85,4 ± 4,0)
k2	(11,4 ± 0,9)
ho2	(3428,2 ± 7,9)
n	(1,4 ± 0)
dh2	(-1022,8 ± 30,9)

Tabela 31: Dados obtidos do espectro medido em 172,9 K da (Figura 58) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 172,9 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98494
Cte	(13,4 ± 0)
k1	(327,1 ± 15,5)
ho1	(3366,6 ± 1,2)
dh1	(86,0 ± 3,3)
k2	(18,5 ± 1,3)
ho2	(3439,2 ± 7,1)
n	(1 ± 0)
dh2	(-874,6 ± 25,0)

Tabela 32: Dados obtidos do espectro medido em 163,6 K da (Figura 59) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 163,6 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98665
Cte	(52,5 ± 0)
k1	(230,9 ± 14,2)
ho1	(3368,4 ± 1,4)
dh1	(90,7 ± 4,4)
k2	(7,1 ± 3,9)
ho2	(3474,1 ± 7,1)
n	(1,7 ± 0,6)
dh2	(-1345,9 ± 320,0)

Tabela 33: Dados obtidos do espectro medido em 152,7 K da (Figura 60) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 152,7K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98681
Cte	(63 ± 0)
k1	(176,6 ± 11,0)
ho1	(3358,5 ± 1,7)
dh1	(102,6 ± 5,1)
k2	(16,2 ± 1,5)
ho2	(3493,5 ± 7,1)
n	(1 ± 0)
dh2	(-1010,2 ± 21,8)

Tabela 34: Dados obtidos do espectro medido em 142,5 K da (Figura 61) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 142,5 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99012
Cte	(74,1 ± 0)
k1	(205,9 ± 14,5)
ho1	(3356,5 ± 2,3)
dh1	(121,2 ± 6,8)
k2	(28,1 ± 3,0)
ho2	(3540,9 ± 4,2)
n	(1 ± 0)
dh2	(-1048,4 ± 10,3)

Tabela 35: Dados obtidos do espectro medido em 121,0 K da (Figura 62) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 121,0 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98928
Cte	(63,4 ± 0)
k1	(98,2 ± 12,9)
ho1	(3349,8 ± 6,1)
dh1	(146,7 ± 15,8)
k2	(25,6 ± 5,3)
ho2	(3625,7 ± 6,2)
n	(1 ± 0)
dh2	(-1130,7 ± 16,2)

Tabela 36: Dados obtidos do espectro medido em 111,6 K da (Figura 63) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 111,6 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99019
Cte	(53,5 ± 0)
k1	(26,7 ± 0)
ho1	(3358,1 ± 13,4)
dh1	(111,2 ± 21,6)
k2	(13,0 ± 5,0)
ho2	(3655,0 ± 4,8)
n	(1 ± 0)
dh2	(-1168,1 ± 13,7)

Tabela 37: Dados obtidos do espectro medido em 100,0 K da (Figura 64) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 100,0 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99243
Cte	(43,3 ± 0)
k1	(70 ± 0)
ho1	(3341,2 ± 12,5)
dh1	(213,6 ± 19,1)
k2	(56,7 ± 10,1)
ho2	(3744,2 ± 3,1)
n	(1 ± 0)
dh2	(-1166,9 ± 8,5)

Tabela 38: Dados obtidos do espectro medido em 90,7 K da (Figura 65) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 90,7 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99308
Cte	(33,7 ± 0)
k1	(40 ± 0)
ho1	(4255,1 ± 38,0)
dh1	(272,7 ± 62,5)
k2	(89,0 ± 40,1)
ho2	(3765,0 ± 3,7)
n	(1 ± 0)
dh2	(-1197,8 ± 9,5)

Tabela 39: Dados obtidos do espectro medido em 79,7 K da (Figura 66) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 79,7 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99498
Cte	(24,0 ± 0)
k1	(60,8 ± 0)
ho1	(4256,9 ± 31)
dh1	(371,7 ± 55,8)
k2	(131,8 ± 38,6)
ho2	(3838,6 ± 2,8)
n	(1 ± 0)
dh2	(-1226,4 ± 8,8)

Tabela 40: Dados obtidos do espectro medido em 67,8 K da (Figura 67) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 67,8 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99419
Cte	(13,7 ± 0)
k1	(52,5 ± 0)
ho1	(4467,6 ± 33,2)
dh1	(320,3 ± 64,2)
k2	(114,4 ± 45,4)
ho2	(3946,6 ± 3,2)
n	(1 ± 0)
dh2	(-1270,6 ± 8,9)

Tabela 41: Dados obtidos do espectro medido em 46,6 K da (Figura 68) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 46,6 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,98037
Cte	(15,6 ± 0)
k1	(0 ± 0)
ho1	(4467 ± 0)
dh1	(206,8 ± 8,8)
k2	(331,1 ± 2,8)
ho2	(4008,3 ± 11,8)
n	(0,4 ± 0,1)
dh2	(-1017,3 ± 69,3)

Tabela 42: Dados obtidos do espectro medido em 30,3 K da (Figura 69) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 30,3 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,9943
Cte	(9,1 ± 0)
k1	(0 ± 0)
ho1	(119753,9 ± --)
dh1	(292,8 ± --)
k2	(138,3 ± --)
ho2	(4016,3 ± 6,3)
n	(1,3 ± 0,3)
dh2	(-1668,3 ± 215,6)

Tabela 43: Dados obtidos do espectro medido em 22,5 K da (Figura 70) na orientação 0°.

Parâmetros: T = 22,5 K / 0°	
Valor de R <sup>2</sup>	0,99069
Cte	(5 ± 0)
k1	(0 ± --)
ho1	(119753 ± 4,3E9)
dh1	(292 ± 1,3E7)
k2	(102,7 ± 8,7E6)
ho2	(4016,9 ± 8,14)
n	(0,9 ± 0,2)
dh2	(-1403,1 ± 147,3)