

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

**Dependência da anisotropia magnética efetiva em
função da temperatura e concentração de níquel de amostras
nanoparticuladas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

Leonardo José Dalla Costa

Orientador: Alexandre José Gualdi

Co-Orientador: Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós Graduação em Física
da Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Mestre em
Física.

UFSCar – São Carlos/SP

Março/2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Leonardo José Dalla Costa, realizada em 07/03/2018:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
UFSCar

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo
USP

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
UFSCar

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao Professor Adilson Jesus Aparecido de Oliveira, por ter sempre me dados “segundas” chances e oportunidade desde a época da minha graduação, e mesmo com minhas falhas sempre escolheu confiar em mim. Agradeço pela infraestrutura que me foi fornecida e criada para que um dia eu realizasse esse trabalho. Agradeço também por sempre ser um ótimo amigo nos momentos difíceis ao longo deste e de tantos outros trabalhos já realizados.

Ao Professor Alexandre José Gualdi, por ter aceitado ser meu professor orientador, pela orientação sempre rápida e eficiente durante esses dois anos, pela disposição e pela coragem de aceitar esse desafio. Agradeço também pela amizade que já era de longa data e foi fortalecida com esse trabalho.

Ao professor Paulo Camargo por sempre nos brindar com alguma experiência passada que nos faz pensar em nossa maneira de fazer pesquisa.

À Professora Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami e ao aluno de pós-doutorado Márcio Roberto de Freitas ambos do Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, que cederam as amostras estudadas nesses trabalhos e tornaram ele possível de acontecer.

Aos professores Daniel Reinaldo Cornejo, Paulo Pizani, Pedro schio de Noronha Muniz e Marcio Daldin, por aceitarem serem membros da minha banca de defesa de mestrado.

Aos meus amigos de origem, Jayme Barreto, Jorge Eduardo, Hugo Cabral, Caio Vulpi e Wellington Fernandes, por me apoiarem desde a época em que pensávamos ser invencíveis e sabermos de tudo. Mas quando percebíamos o contrário, nos apoiávamos uns nos outros.

Aos meus amigos e orientadores de vida Tarcio Fabricio e Mariana Pezzo, pela confiança depositada em mim em diversos momentos, paciência, ensinamentos, reconhecimento e motivação desde os tempos em que os conheci.

Ao Aladir Oliveira, por sempre ser um ótimo amigo presente e disposto a me ajudar em todos os momentos, mesmo quando não precisava e por qualquer necessidade, sempre.

Aos meus grandes amigos Guilherme Tomishiyo, Tiago Lobo, Felipe Hindi e Tiago Santiago, por sempre estarem disposto a uma boa conversa ou desabafos, o que ajudou muito a esse trabalho acontecer.

Aos meus amigos de laboratório e de vida Ricardo, Helena, Raphael e Alberto, Aruã, Mariana, Bárbara, José Otávio, Lincoln, Maycon, Marlon e Danusa pelas conversas e reflexões do trabalho na hora do café, no dia-a-dia e nas horas difíceis desde que nos tornamos amigos

Ao Vinicius Pascotto Gastaldo, por ter me ajudado sempre com conversas motivadoras e gastado horas de estudo e reforço comigo, mesmo quando ele não precisava.

À minha mãe Cidália das Dores Dalla Costa e meu pai Lazaro José Dalla Costa (*in memoriam*), por sempre ter acreditado em nós e na mudança que a educação faria em nossas vidas,

Ao meu irmão Lázaro José Dalla Costa Junior, por sempre ter me acompanhado lado a lado nessa jornada *Shōnen* em que vivemos e me ajudado a vencer todas os arcos dela, desde sempre.

À minha parceira Jéssica Hilário Bonomo que torna minha vida melhor e mais feliz todos os dias. Além de sempre ter acreditado em mim até nos momentos das minhas maiores falhas e garantiu que eu chegasse aqui.

A todos que se sacrificaram um pouco e acreditaram em mim e no meu esforço, mas que sabem que não foi só isso que me trouxe aqui.

E por fim gostaria de agradecer a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior), A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo financiamento dessa pesquisa, via bolsa de estudos, equipamentos, infraestrutura e apoio a congressos.

Resumo

O estudo de nanopartículas tem gerado grande interesse nos últimos anos em diversas áreas de pesquisa. Por exemplo, os materiais multiferróicos compósitos magnetoelétricos, em que ferromagnetismo e ferroeletricidade ocorrem simultaneamente possibilita, por exemplo, o desenvolvimento de novos sensores. Desta forma, a combinação de materiais ferroelétricos com ferritas, em particular o CoFe_2O_4 e o NiFe_2O_4 , como nanopartículas magnéticas é interessante uma vez que esses materiais são óxidos isolantes, com alta temperatura transição e grande magnetização de saturação. A anisotropia magnética efetiva das ferritas CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 apresentam uma mudança significativa devido a distribuição dos íons de Ni^{2+} e Co^{2+} em sua estrutura espinelio uma vez que o íon de Ni^{2+} possui características de materiais magnéticos moles e o íon de Co^{2+} apresenta características de um material magnético duro. Além disso, a anisotropia também está associada com a magnetoestricção, entre outras propriedades magnéticas do material. Portanto, é possível estudar diversas propriedades magnéticas de um material através das análises do efeito do campo magnético e da temperatura na anisotropia efetiva.

Neste trabalho foi estudado a anisotropia magnética efetiva como uma função da temperatura para amostras de ferrita de cobalto nano cristalinas dopadas com níquel ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,0; 0,25; 0,50$ e 1), preparadas por síntese de combustão assistida por micro-ondas. Análises de TEM mostraram que as nano partículas tem forma esférica com tamanho médio de grão de 50 a $85,5$ nm. A caracterização magnética foi realizada em um sistema de Medição de Propriedades Magnéticas de Amostra Vibrante, (MPMS3-VSM SQUID) da Quantum Design, através de medidas de magnetização em função da temperatura e medidas de magnetização em função do campo magnético. A anisotropia magnética efetiva foi obtida ajustando as curvas de magnetização usando a abordagem da saturação da magnetização (LAS). Os resultados mostraram que a anisotropia magnética efetiva das amostras de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50$ e 1) estão em acordo com a literatura considerando os valores do campo magnético aplicado, da temperatura e do tamanho médio de grão. Nas amostras de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,25$ até $0,75$), os valores mudam de forma diferente da média ponderada entre concentração de níquel e cobalto, o que era esperado pois o íon de Co^{2+} é substituído pelo Ni^{2+} na subrede octaédrica do spinelio, o que resulta em uma interação Ni-Co.

Abstract

The study of nanoparticles has generated great interest in recent years in several areas of research. For example, multiferroic composite magnetoelectric materials, in which ferromagnetism and ferroelectricity occur simultaneously enables, for example, the development of new sensors. In this way, the combination of ferroelectric materials and ferrites, in particular CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 , is interesting since these materials are isolating oxides with high transition temperatures and high saturation magnetization. The effective magnetic anisotropy of the CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 ferrites show a significant change due to the Ni^{2+} and Co^{2+} ions distribution in their spinel structure. Besides that, the anisotropy is also associated with magnetostriction, amongst other magnetic properties of the material. Therefore, it is possible to study several magnetic properties of a material through analysis of the effect of the magnetic field and temperature on the effective anisotropy.

In this work, the effective magnetic anisotropy was studied as a function of the temperature for nanocrystalline nickel doped cobalt ferrite samples ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,0; 0,25; 0,50$ and 1), prepared via combustion synthesis assisted by microwaves. TEM analysis shows the nanoparticles have spherical shape with a mean grain size ranging from 50 nm to 85 nm. Magnetic characterization were performed in a Vibrating Sample Magnetic Properties Measurement system (MPMS3-VSM SQUID), by Quantum Design, with magnetization measurements in function to the temperature and the magnetic field. Effective magnetic anisotropy was obtained by adjusting the magnetization curves using the saturation of magnetization approach (LAS). The results shows the effective magnetic anisotropy of the samples $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50$ and 1) are in agreement with the literature, considering the values of the applied magnetic field, temperature and mean grain size. For the samples $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,25$ to $0,75$), the values change differently from the weighted mean between nickel and cobalt concentration, which was expected, because Co^{2+} ion is substituted by a Ni^{2+} ion in the spinel octahedral subnet, which results in a Ni-Co interaction.

ÍNDICE

<i>Motivação.</i>	1
1. <i>Introdução.</i>	6
2. <i>Revisão teórica.</i>	7
2.1 Magnetismo	7
2.1.1 Paramagnetismo	11
2.1.2 Ferromagnetismo.	14
2.1.3 Antiferromagnetismo.	18
2.1.4 Ferrimagnetismo	19
2.1.5 Superparamagnetismo.	24
2.2 Curvas de magnetização.	24
2.3 Ferritas.	27
2.4 Anisotropia magnética.	30
2.4.1 Anisotropia Magnetocristalina.	31
2.4.3 Anisotropia Efetiva.	32
2.5 Modelos para anisotropia efetiva.	33
2.5.1 Modelo de Stoner-Wolfarth	33
2.5.2 Modelo de Bean-Levingston	34
2.5.3 Aproximação da Saturação (L.A.S)	35
3. <i>Metodologia.</i>	39
3.1 Síntese das amostras.	39
3.2 Difração de raios-X.	41
3.3 Microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura.	42
3.4 Magnetometria.	44

3.5 Determinação da anisotropia.	46
4. <i>Amostras.</i>	47
5. <i>Resultados.</i>	53
6. <i>Conclusão.</i>	70
7. <i>Perspectivas futuras.</i>	71
8. <i>Bibliografia.</i>	72

Índice de figuras

Figura 2.1 Configuração de um sistema paramagnético sem um campo magnético externo aplicado e depois de um campo externo aplicado].	11
Figura 2.2 Dependência da temperatura da Suscetibilidade magnética de um sistema paramagnético [4].	12
Figura 2.3 Representação gráfica da função de Langevin	13
Figura 2.4 Curva de magnetização em função da temperatura de um ferromagneto	17
Figura 2.5 Ilustração do ordenamento antiferromagnético, com duas subredes acopladas com spins antiparalelos [12]	18
Figura 2.6 Suscetibilidade magnética paralela e perpendicular de antiferromagneto [3].	19
Figura 2.7 Ilustração de um ordenamento ferrimagnético, composto por duas subredes magnéticas antiparalelas porem com intensidades diferentes [10].	20
Figura 2.8 Inverso da suscetibilidade magnética de um ferrimagneto em função da temperatura [4].	23
Figura 2.9 Magnetização resultante da interação da subrede A (M_A) e subrede B (M_B), onde T_c é a temperatura de Néel ferrimagnética. À esquerda caso quando a interação entre as subredes é maior que a interação entre as subredes A e B com elas mesmas, à esquerda caso em que a interação entre as sub redes é menor que a interação entre a sub rede B com ela própria, caso em que se apresenta T_{comp} , quando a rede tem sua magnetização zerada antes de T_c [4].	23
Figura 2.10 Ciclos de histerese de diferentes tipos de materiais magnéticos [10].	25
Figura 2.11 Processo de magnetização de um material multidominio [10].	26
Figura 2.12 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais magnéticos moles e duros. (Soft and Hard Magnetic Materials [5].	27
Figura 2.13 Foto de ferrita de cobalto em pó e sinterizadas e moldadas para aplicação em transformadores e blindagem magnética.	28
Figura 2.14 Capa publicação Ferrites, publicada pela Philips que trazia um estudo mais aprofundado sobre ferritas[52].	28
Figura 2.15 Estrutura do tipo espinélio [5].	29
Figura 2.16 Ciclo ilustrativo de histerese de uma curva de magnetização de um material com diferentes ângulos entre o eixo fácil da amostra e o campo magnético aplicado. [15].	30
Figura 2.16 Ciclo ilustrativo de histerese de uma curva de magnetização de um material com diferentes ângulos entre o eixo fácil da amostra e o campo magnético aplicado. [15].	30
Figura 2.17 Esquema ilustrativo das direções relativas da magnetização em relação aos eixos Z e X [24].	31
Figura 2.18 Monodominio magnético sob um campo externo aplicado H fazendo um ângulo α com o eixo de fácil magnetização [9].	33
Figura 2.19 Compensação do torque da anisotropia contra o torque da magnetização [38].	35
Figura 3.1 Ilustração de uma reação de combustão [9].	40

<i>Figura 3.2</i> Foto de um difratograma de raios X Siemens D5000[27].	42
<i>Figura 3.3</i> Foto microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2F20[27].	43
<i>Figura 3.4</i> Foto do microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 FEG [27].	43
<i>Figura 3.4</i> Foto do microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 FEG [27].	44
<i>Figura 3.5</i> <i>Figura 3.0.5</i> Foto do MPMS3-VSM [12].	44
<i>Figura 3.6</i> Detalhe da fixação da amostra no canudo para medidas de magnetização, a amostra é costurada com linha de algodão em um canudo plástico não magnético [17].	45
<i>Figura 3.7</i> Princípio do funcionamento do MPMS2[12].	46
<i>Figura 4.1</i> Gráfico do padrão de difração de amostras nanoparticulads de NiCoFe2O4 sintetizadas por reação de combustão assistida por micro-ondas [45].	47
<i>Figura 4.1</i> Gráfico do padrão de difração de amostras nanoparticulads de NiCoFe2O4 sintetizadas por reação de combustão assistida por micro-ondas [45].	48
<i>Figura 4.2</i> Parametro de rede e densidade em função de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ [45]	49
<i>Figura 4.3</i> Microscopia eletrônica de varredura das amostras de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ para x= 0; 0,50 e 1[45].	50
<i>Figura 4.4</i> Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ para x= 0; 0,50 e 1[45].	50
<i>Figura 4.3</i> Microscopia eletrônica de varredura das amostras de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ para x= 0; 0,50 e 1[45].	50
<i>Figura 4.4</i> Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ para x= 0; 0,50 e 1[45].	51
<i>Figura 5.1</i> Curva de magnetização em função da temperatura sob um campo magnético de 100 Oe, da amostra de ferrita de cobalto.	53
<i>Figura 5.2</i> Curva de magnetização em função da temperatura seguindo protocolo ZFC e FC para amostra Ni _{0,75} Co _{0,25} Fe ₂ O ₄ .	54
<i>Figura 5.3</i> Curva de magnetização em função da temperatura seguindo protocolo ZFC e FC para amostra Ni ₁ Co ₀ Fe ₂ O ₄ .	55
<i>Figura 5.4</i> Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostras em pó (azul) em pastilha (vermelho), a) Ni ₀ Co ₁ Fe ₂ O ₄ , b) Ni ₁ Co ₀ Fe ₂ O ₄ , c) Ni _{0,25} Co _{0,75} Fe ₂ O ₄ e d) Ni _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄ .	56
<i>Figura 5.5</i> Dependencia da anisotropia efetiva com a temperatura das amostras de ferrita de cobalto, pastilhadas (em vermelho) e em pó (azul).	58
<i>Figura 5.6</i> Variação do estresse entre grãos devido a deformação térmica do material.	59
<i>Figura 5.7</i> curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ feitas a 5 K.	60
<i>Figura 5.8</i> curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ feitas a 5 K.	61
<i>Figura 5.9</i> curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ feitas a 100 K.	62
<i>Figura 5.10</i> curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de Ni _x Co _{x-1} Fe ₂ O ₄ feitas a 300 K.	63

<i>Figura 5.11 curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de NixCox-1Fe2O4 feitas a 400 K.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 5.12 Campo coercivo das amostras de NixCox-1Fe2O4 feitas em diferentes temperaturas.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 5.12 Campo coercivo das amostras de NixCox-1Fe2O4 feitas em diferentes temperaturas.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 5.13 Magnetização remanente das amostras de NixCox-1Fe2O4 feitas em diferentes temperaturas.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.14 Ajuste do modelo de aproximação da saturação das amostras de ferrita de cobalto puro.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.15 Anisotropia efetiva das amostras de NixCox-1Fe2O4, em função da concentração de níquel, para diferentes temperaturas.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 5.16 Anisotropia efetiva das amostras de NixCox-1Fe2O4, em função da temperatura, para diferentes concentrações de níquel.....</i>	<i>69</i>

Motivação.

A sociedade contemporânea e urbana tem se tornado cada vez mais dependente da tecnologia para realizar suas tarefas com alto rendimento e assim conseguir se desenvolver mais rápido. Por exemplo, o mercado de materiais magnéticos rígidos faturou 55,2 bilhões de dólares em 2014 e as estimativas são que, entre 2015 e 2020, esses números subam para 96 bilhões de dólares[15]. Para os materiais magnéticos moles as estimativas são de 66,6 bilhões até 2019[15, 17]

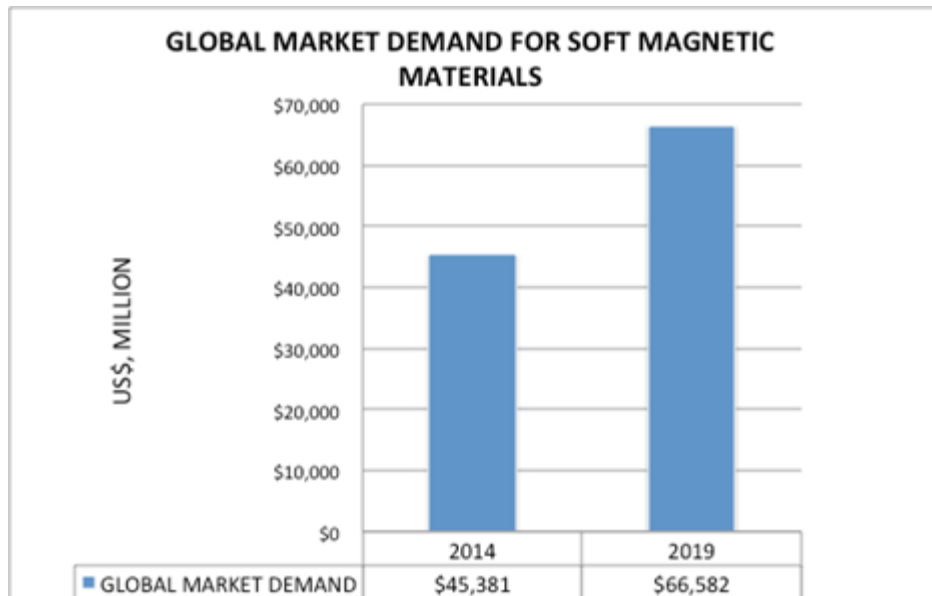


Figura M. 1 Gráfico que ilustra a estimativa para o faturamento do mercado de materiais magnéticos moles ao redor do mundo para 2019.[16]

Os materiais magnéticos semi rígidos tem papel fundamental no crescimento do mercado global, devido às suas propriedades coercivas e sua remanência, tornando-o adequado para uso na indústria automotiva, eletrônica, energética, entre outras[15].

Algumas de suas aplicações vão de gravação magnética, produção de energia e até desenvolvimento de sensores[15, 17, 52, 57], quando utilizados sozinhos em ímãs, indutores e transformadores ou combinados com materiais que possuem propriedades diferentes das magnéticas, os chamados materiais inteligentes.

Por esse motivo, o estudo de materiais que possibilite a criação de ferramentas mais precisas, velozes e econômicas, se torna uma prioridade. Nesse sentido, os materiais

multifuncionais têm sido muito estudados no mundo todo para fins tecnológicos em diversos campos pesquisa como na eletrônica, medicina, entretenimento, etc.

Uma das categorias desses materiais, são os multiferróicos magnetoelétricos (ME), materiais que com um estímulo magnético ou elétrico (aplicação de campo magnético ou campo elétrico) geram respostas elétricas ou magnéticas (polarização ou magnetização) como mostra a figura 0.2. [37]

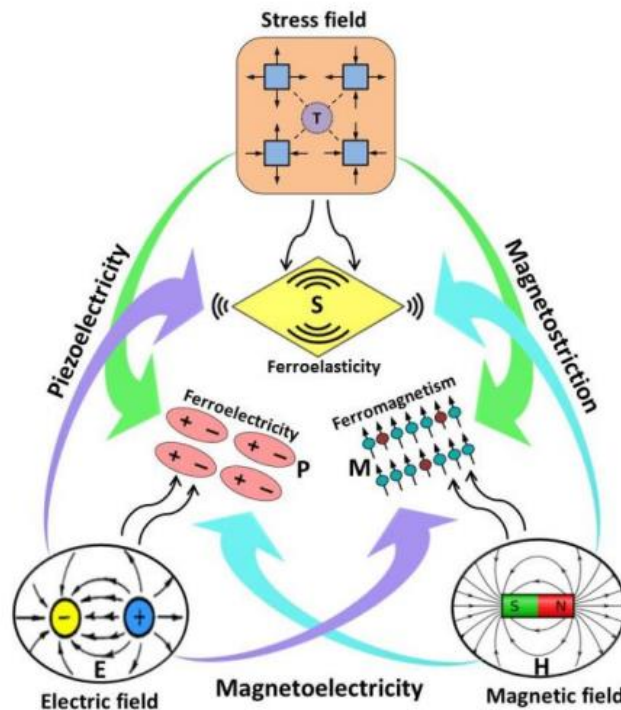


Figura M. 2 lustração esquemática dos acoplamentos magnético-elástico-elétrico [4].

Exemplos desses materiais são as perovisquitas, BiFeO_3 , YMnO_3 , BiMnO_3 [40] que apresentam naturalmente o acoplamento magnetolétrico devido as características da sua estrutura cristalina e dos elementos que as compõe. Entretanto, é muito difícil de se obter ou encontrar materiais com esse tipo de comportamento na forma monofásica.

Para contornar esse problema, os materiais multiferróicos compósitos são a combinação de dois ou mais materiais com diferentes ordenamentos ferróicos, como por exemplo a ferroeletricidade e o ferromagnetismo que sozinhos não apresentam o efeito ME. Nos compósitos, a magnetoelasticidade surge devido ao acoplamento mecânico entre um material piezoelétrico, caracterizado por produzir uma resposta elétrica através de um estímulo mecânico, como PZT e o

PMN-PT, com um material magnetostrictivo, que deformam quando são estimulados por um campo magnético, como as ferritas de Níquel e Cobalto [37].

Nesse caso, a aplicação de um campo magnético altera a magnetização da fase ferromagnética dispersa na matriz ferroelétrica, alterando as suas dimensões e, com isso, aplicando um estresse na rede piezoelétrica gerando assim um sinal elétrico. De maneira geral, podemos definir o efeito ME em materiais compósito como o produto das propriedades de piezeletricidade e de magnetoestricção:

$$\frac{dP}{dH} = k_C \varepsilon_p \varepsilon^m \quad (0.1)$$

Onde P é a polarização elétrica, H o campo aplicado, k_C é o fator de acoplamento entre as duas fases, ε_p é o coeficiente piezoelétrico e ε^m é o coeficiente magnetostrictivo [23]. Pela equação 1.1 vemos que o efeito ME é diretamente proporcional às grandezas envolvidas, o que nos leva a concluir que quanto maior for os seus valores, maior será o valor do coeficiente magnetoelétrico. Além disso, outros fatores podem alterar o acoplamento entre as duas fases como por exemplo porosidade, condutividade e geometria das fases.

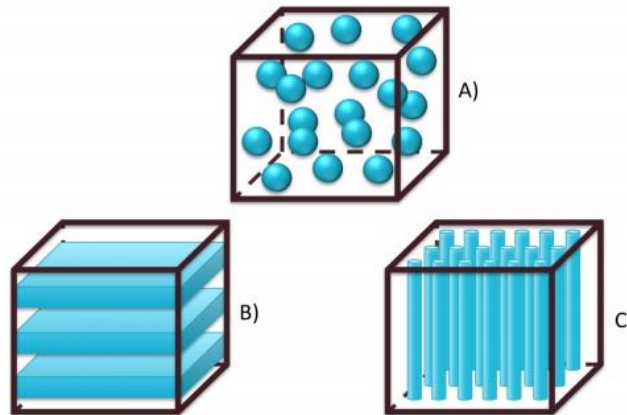


Figura M. 3 Configuração de materiais ferro elétrico (matriz) e materiais ferromagnéticos (em azul) A) compósito particulado, que são partículas ferromagnéticas dispersas na matriz ferroelétrica., B) compósitos laminados, parte ferromagnética dos sistemas é interna[3].

Nesse último caso, podemos encontrar basicamente 3 tipos de compósitos multiferróicos: 0-3 (compósito particulado), onde grãos do material magnetostrictivo estão dispersos em uma matriz piezoelétrica, 2-2 (compósito laminado), caracterizado por camadas de material piezoelétrico intercalado por camadas de material magnetostrictivo e 1-3 (compósito fibroso), onde fios de material magnetostrictivos estão distribuídos na matriz feita pelo material piezoelétrico, como ilustra a figura 1.3. Os compósitos do tipo 0-3 são os mais fáceis de sinterização enquanto os compósitos 1-3 os mais complexos.

Alguns exemplos compósitos multiferróicos são as combinações de materiais ferroelétricos como o $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3$ ou PMN-PT com ferritas de níquel ou cobalto CoFe_2O_4 (CFO) e NiFe_2O_4 (NFO), formando assim os (PMNPT/CFO) e (PMNPT/NFO) [23, 55]. Porém, em geral, materiais ferromagnéticos de fácil obtenção são condutores, que quando dispersos em uma matriz ferroelétrica, que por essência são dielétricos, acabam dificultando sua polarização, o que resulta na minimização ou aniquilação do efeito magnetoelétrico [43].

Por esse motivo, uma alternativa para minimizar os efeitos de condutividade, utilizamos os ferrimagnetos, que por ser um óxido, tem uma condutividade muito menor comparado aos metais magnetostrictivos como o cobalto, o ferro e o níquel em suas formas puras.

A classe de ferrimagnetos mais utilizada nesses estudos são as ferritas, que por se tratar de óxido de ferro, tecnicamente é o primeiro material magnético conhecido, mas teve seu estudo aprimorado e intensificado, no começo do século XX[18]. Devido a necessidade de produção de materiais magnéticos não condutores, para a produção de radares, transformadores, dispositivos de gravação, entre outros dispositivos magnéticos durante a segunda guerra mundial[14, 18].

Nessa época as principais pesquisas com ferritas eram realizadas na Holanda e no Japão[18]. E foi na década de 40 que os laboratórios de pesquisa da Philips na Holanda, desenvolveram a tecnologia necessária para síntese e utilização comercial das ferritas[52, 57]. O estudo aprofundado das ferritas durante esse período, possibilitou o desenvolvimento de ferritas compostas com outros elementos metálicos como o cobalto, manganês e níquel.

Ainda nos dias de hoje, a pesquisa e o estudo de ferritas é muito importante. Isso é feito através do aperfeiçoamento dos métodos de síntese e da melhora nas técnicas de caracterização.

Além de contribuir para o melhor entendimento de suas características magnéticas e estruturais, que mesmo sendo um material estudado a muitos anos, a pesquisa e desenvolvimento de ferritas, seja para utilização direta ou para serem usadas em materiais compostos, ainda hoje

possui muitas propriedades a serem entendidas, principalmente quando introduzimos mais de um dopante nesse material.

As ferritas de cobalto e de níquel são ferritas de fácil e confiável síntese por diferentes métodos [44], e o estudo de suas características magnéticas, entre elas a sua magneostrição já é bem conhecida e já gerou muitos trabalhos [23, 26, 47, 55], o que torna interessante aprofundarmos esse estudo a fim de complementar a investigação de outras propriedades magnéticas desses materiais quando combinados.

Nesse sentido, o estudo da anisotropia magnética de materiais com altos valores de magnetização passando de materiais magnéticos duros até os moles é importante pois, através do conhecimento de como o campo magnético magnetiza o material até sua saturação, podemos entender melhor propriedades magnéticas relacionadas aos comportamentos mecânicos e térmicos do material.

Como por exemplo a magneostrição, que influencia diretamente o acoplamento magnetoelétrico em materiais compostos multiferróicos, a coercividade, que determina a capacidade de gravação magnética e de leitura de materiais magnéticos, e a remanência que auxilia na produção e aplicação de ímãs permanentes como produção de energia.

1. Introdução.

A fim de se entender melhor o processo de magnetoestricção e aplicação em materiais magnetoelétricos se torna necessário entender a anisotropia magnética efetiva de matérias de alta resposta magnética. Com esse objetivo, este trabalho investigou as propriedades magnéticas junto as características estruturais de ferritas de cobalto nanoestruturadas substituído por diferentes concentrações de níquel ($Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$), com x sendo de 0,; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00, obtidas pelo método de combustão assistida por micro-ondas[44], a fim de determinar sua anisotropia magnética efetiva.

Para a caracterização magnética foram usadas técnicas de magnetometria em função do campo magnético em diferentes temperaturas de 5 até 400 K e medidas de magnetometria em função da temperatura com diferentes campos magnéticos aplicados, com o objetivo de medir suas propriedades magnéticas como magnetização de saturação (Ms), campo coercivo (Hc) e magnetização remanente (Mr) e então determinarmos a anisotropia magnética efetiva dessas amostras.

A dissertação de mestrado está dividida em uma revisão teórica, que apresenta os conceitos envolvidos nos fenômenos estudados, como a origem do magnetismo, ordens magnéticas, anisotropia e modelos para o estudo da anisotropia. Seguido da metodologia utilizada para síntese e caracterização estrutural e magnética das amostras.

Um capítulo dedicado unicamente para síntese das amostras e suas propriedades estruturais, realizado em parceria com o Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como parte de uma colaboração da professora Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami e do aluno de pós-doutorado Márcio Roberto de Freitas.

O capítulo seguinte mostra os resultados magnéticos das amostras e como a temperatura, o campo e o estresse entre os grãos do material influenciaram sua anisotropia. Finalizando com a conclusão do trabalho.

2. Revisão teórica.

2.1 Magnetismo

O avanço da tecnologia que a atual civilização obteve foi, em grande parte, devido aos avanços no conhecimento dos fenômenos eletromagnéticos. Por exemplo, temos a produção e distribuição de energia elétrica, que é em sua grande maioria gerada por eletroímãs, o desenvolvimento de dispositivos mais modernos tais como smartphones e tablets, além do uso de sensores magnéticos em carros, equipamentos de diagnóstico, leitores e gravadores presentes em discos rígidos para computadores.

Esses exemplos mostram que o magnetismo é uma área muito ampla do conhecimento, cuja origem data na idade antiga, quando gregos e chineses descobriram as lodestones, um mineral naturalmente magnetizado. Na ocasião eles observaram que a magnetita (Fe_3O_4), nome científico para a lodestones, era atraída por ferro e, dependendo da posição de outra lodestone, poderia ser repelido ou atraída pela mesma.

Além das propriedades de atração e repulsão, eles descobriram que a magnetita se alinhava em uma direção preferencial, se pudesse rodar livremente, o que permitiu a invenção do primeiro dispositivo magnético, a bússola, que teve grande contribuição para as navegações, há mais de dois mil anos.

A explicação e entendimento dos fenômenos magnéticos de forma sistemática teve seus primeiros registros em 1600 com William Gilbert percebendo empiricamente que as magnetitas se alinhavam com um campo magnético que ele atribuiu ser o campo do planeta Terra. Mas foi no iluminismo que surgiram tentativas de explicações para o fenômeno, com contribuições de grandes pensadores dessa época como Michael Faraday, Hans Christian Orsted e André-Marie Ampère. Em 1822, Ampère propôs um modelo que explicasse o magnetismo dos materiais análogo ao modelo que explica a polarização elétrica baseada em momentos de dipolo elétrico. Baseado nesse modelo, ele propôs que micro correntes elétricas dentro de regiões do material produziram um campo magnético em uma direção, chamados de momento de dipolo magnético. Como consequência, o material poderia ser magnetizado se fosse possível alinhar todos os momentos de dipolo magnético em uma única direção. Dessa forma, ele introduziu o conceito de ordenamento

magnético e iniciou o modelo clássico de magnetismo, que ajudou a entender fenômenos eletromagnéticos que foram unificados futuramente pelas Equações de Maxwell.

Pelo modelo clássico, o ordenamento magnético tem origem no momento de dipolo magnético que é uma interação que depende de

$$\frac{1}{r^3} \quad (2.1.1)$$

Sendo r a distância entre os momentos. A energia de interação entre os momentos compete com a energia térmica e , para que um material tenha ordenamento magnético, a energia da interação dipolar deve ser maior que a energia térmica. Quando a energia térmica é maior que a interação dos momentos magnéticos, o material perde a ordem magnética. Alguns materiais apresentam ordenamento magnético em valores de temperatura acima de 300 K, como a ferrita de cobalto que só perde esse comportamento acima de 870 K [19]. Entretanto, para que esse material apresentasse ordem magnética nessa temperatura, o campo magnético gerado pela interação dipolar atômica teria de ser na ordem de 10^7 Oe, que vai contra o valor de campo encontrado experimentalmente que é na ordem de 100 Oe. Essa comparação mostra que o modelo clássico não explica os fenômenos magnéticos dessa natureza dos materiais, mas é possível chegar em um maior entendimento partindo dele e utilizando mecânica quântica e estatística.

Para explicar o comportamento magnético de um material dito magnético, o conceito de ordem é necessário pois não existe magnetismo espontâneo sem ordem[21]. Sendo assim, o sistema tem que se comportar de modo que forme uma estrutura magnética, chamada de rede magnética, com seus momentos orientados para uma mesma direção, ou ainda uma rede composta por duas subredes em que cada uma tenha seus momentos orientados em uma direção, formando assim uma rede com momentos orientados antiparalelamente.

O modelo mais atual para explicar o conceito de magnetização tem origem na mecânica quântica e é devido à interação dos spins dos elétrons que ocupam as últimas camadas eletrônicas dos átomos. Essa interação é uma combinação de origem colombiana e de distribuição fermionica, conhecida como interação de troca [6, 13, 14]. A distribuição dos elétrons em um orbital tem repulsão colombiana e segue o princípio de exclusão de Pauli, onde a paridade das funções de onda dos elétrons vão definir duas possíveis configurações dos spins, singletos ou tripletos e podem minimizar a energia. Para uma hamiltoniana de dois elétrons, pode-se mostrar que a energia do

singleto é sempre mais baixa que a energia do tripleto. Porém, quando se tem mais elétrons, isso não necessariamente ocorrerá. Normalmente as diferenças entre a energia do tripleto e singleto podem ser de 0,1 a 1 eV. Essa é a chamada energia de troca [13], que é a principal energia responsável pela ordem magnética na maioria dos materiais. Ainda que a Hamiltoniana não dependa das coordenadas de spin, a discussão acima nos permite escrever uma Hamiltoniana efetiva de dois spins, que reproduz as energias dos estados singleto e tripleto. A hamiltoniana efetiva de spin se escreve:

$$\mathcal{H}_{spin} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.1.2)$$

Redefinindo nossos zero de energia para eliminar o primeiro termo da Hamiltoniana de spin[13, 14]:

$$\mathcal{H}_{spin} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (2.1.3)$$

onde $J=(E_s-E_t)$ e é a chamada constante de troca.

A hamiltoniana de dois spins pode ser imediatamente generalizada para o caso de um solido formado por N spins localizados em uma rede. Esta abordagem leva a Hamiltoniana de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.1.4)$$

com J_{ij} sendo a integral de troca entre o spin i e o spin j que pode assumir valores positivos, caso o estado de energia mais baixo seja o tripleto, ou negativos, caso o singleto seja o menor estado de energia e seu sinal, que define se os spins dos elétrons serão paralelos ou antiparalelos.

Dessa forma, a resposta magnética de um material é o vetor magnetização \vec{M} que depende dos momentos μ de todo o material [6, 13, 14, 21]:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.1.5)$$

onde V é o volume do material. Do eletromagnetismo clássico sabe-se que \vec{M} é proporcional ao campo magnético externo \vec{H} [27]:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.1.6)$$

e que a razão da intensidade dessas grandezas resulta em:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.1.7)$$

Sendo χ a suscetibilidade magnética, essa grandeza adimensional representa a resposta de um material ao campo aplicado e pode assumir valores positivos e negativos, porém a dependência linear de \vec{M} com \vec{H} , é válida apenas para alguns tipos de sistemas magnéticos, como os sistemas diamagnéticos e paramagnéticos.

A forma mais geral de se expressar a suscetibilidade é na forma[13]:

$$\chi = \frac{dM}{dH}, \quad (2.1.9)$$

Pois apenas para casos isolados ela é constante. A suscetibilidade é uma função da temperatura, do campo magnético e da magnetização.

É a partir da suscetibilidade magnética e do sinal da integral de troca, que podemos identificar se o material apresenta algum ordenamento.

2.1.1 Paramagnetismo

No paramagnetismo, quando não há campo magnético externo aplicado, os momentos magnéticos estão desordenados, gerando uma magnetização espontânea nula (Figura 2.1). Porém, quando se aplica um campo magnético, os momentos começam a se alinhar com a direção do campo magnético, alterando a magnetização de zero para uma função do campo (Figura.2.1).[10]



Figura 2.1 Configuração de um sistema paramagnético sem um campo magnético externo aplicado e depois de um campo externo aplicado].

A suscetibilidade magnética de um material paramagnético é constante e positiva, e dependente inversamente da temperatura, seguindo a lei de Curie [34]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.1.10)$$

A equação 2.1.14 mostra que a suscetibilidade magnética de um paramagneto cai a zero com o aumento da temperatura, conforme mostra a figura 2.3:

A dependência da magnetização com a temperatura, pode ser descrita de um ponto de vista clássico, pela função de Langevin. Considerando um material contendo um número de n átomos, onde cada um possui um momento magnético μ , proveniente dos momentos orbitais e de spin[13, 14, 48].

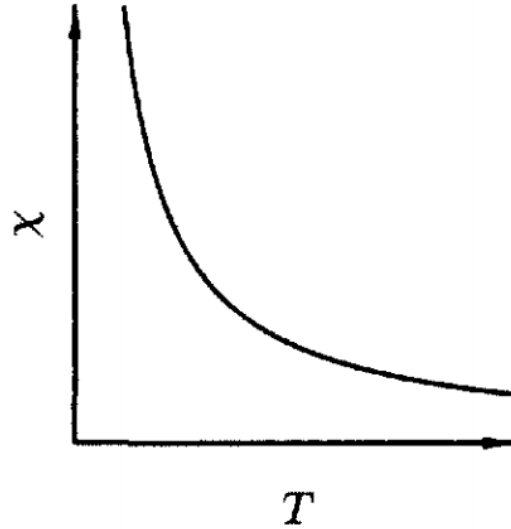


Figura 2.2 Dependência da temperatura da Suscetibilidade magnética de um sistema paramagnético [4].

$$\frac{M}{M_s} = \coth(a) - \frac{1}{a} = L(a). \quad (2.1.11)$$

A equação (2.1.11) é chamada de equação de Langevin[13, 14, 34]. Para entendermos o comportamento de $L(a)$ para altos valores de T , faremos uma expansão por série de Taylor:

$$\coth(a) = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (2.1.12)$$

Dessa forma a função de Langevin fica[21]:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (2.1.13)$$

O comportamento da função de Langevin é mostrado na figura (2.3).

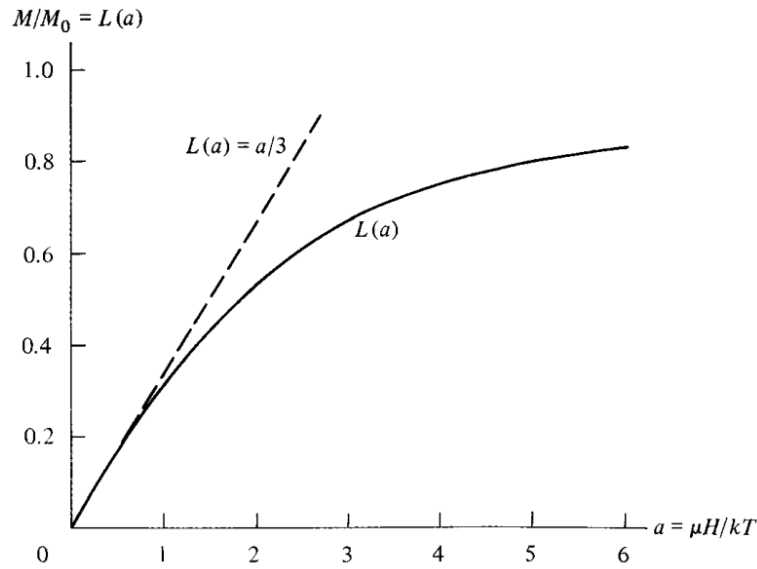


Figura 2.3 Representação gráfica da função de Langevin

De acordo com a figura 2.3, $L(a)$ tende a 1 para valores grandes de a , ou conforme H aumenta ou T diminui, o sistema tende a saturação. Já quando $L(a)$ é menor que aproximadamente 0,5, ($L(a)$ é linear com o campo, e é uma reta com coeficiente linear $1/3$. Para a muito menos que 1. $L(a)=a/3$ [14]. Assim (2.1.20) pode ser escrita como:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T}. \quad (2.1.14)$$

E a suscetibilidade se reduz a Lei de Curie:

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

$$\frac{M}{\rho(H+\gamma M)} = \frac{C}{T}. \quad (2.1.15)$$

onde, C é a constante de Curie por grama:

$$C = \frac{n\mu^2}{3k}.$$

Pela abordagem quântica podemos estudar a dependência da magnetização com a temperatura e com o campo magnético através de uma função mais, geral, conhecida como função de Brillouin[13]

$$M = ng_J\mu_B JB_J(a') = M_s B_J(a'). \quad (2.1.16)$$

Nessa abordagem os momentos magnéticos são quantizados e a magnetização em função do campo e da temperatura, onde:

$$a' = \frac{g_J\mu_B H}{K_B T} \quad (2.1.17)$$

E $B_J(a')$ é a função de Brillouin:

$$B_J(a') = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a'}{2J}\right) \quad (2.1.8)$$

Quando J tende ao infinito a magnetização descrita pela função de Brillouin tende a função de Langevin[6, 13, 14, 21].

2.1.2 Ferromagnetismo.

O ordenamento magnético mais conhecido é o ferromagnetismo, que diz respeito aos materiais que apresentam magnetização espontânea, mesmo com ausência de um campo magnético externo aplicado.

A compreensão dos fenômenos ferromagnéticos começa com o modelo teórico de Pierre-Ernest Weiss. Nesse modelo o momento magnético está sob um campo magnético chamado por Weiss de campo molecular, criado pelos momentos magnéticos vizinhos e responsável pela magnetização espontânea[13, 14].

O campo molecular era responsável por orientar os momentos magnéticos na mesma direção, e é diretamente proporcional a magnetização:

$$H_m = \gamma M \quad (2.1.19)$$

onde γ é uma constante de campo molecular. Dessa forma o campo total interagindo com o material é[14]:

$$H_t = H + H_m \quad (2.1.20)$$

Substituindo (2.1.20) na Lei de Curie temos:

$$\frac{M}{\rho(H+\gamma M)} = \frac{C}{T} \quad (2.1.21)$$

Isolando M:

$$M = \frac{C\rho H}{T - \rho C\gamma} \quad (2.1.22)$$

Logo, a suscetibilidade pode ser escrita:

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho C\gamma} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.1.23)$$

Esta expressão é conhecida como Lei de Curie-Weiss. Onde $\theta = \rho C\gamma$ é uma constante com dimensões de temperatura e tem valor igual a zero para os materiais que obedecem a lei de Curie[13]. Note que a suscetibilidade magnética é inversamente proporcional com a temperatura entre T e θ no estado paramagnético de um ferromagneto.

Para o estado ordenado de um ferromagneto, a suscetibilidade pode ser determinada através da função de Brillouin, em termos da magnetização específica σ e σ_0 e da teoria de Weiss do campo molecular. A magnetização sem campo aplicado pode ser representada por:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a'}{2J}\right) \quad (2.1.24)$$

Onde $a' = \mu_H H / K_B T$. A reta que representa o campo molecular pode ser escrita como:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{k_B T}{\gamma \mu \rho \sigma_0} \right) a' \quad (2.1.25)$$

Que é uma função linear de a' . Aplicando um campo magnético externo, o campo total interagindo com o material é dado por (2.1.29) e a magnetização fica com um termo extra

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{k_B T}{\gamma \mu \rho \sigma_0} \right) a' - \frac{H}{\gamma \rho \sigma_0}. \quad (2.1.26)$$

A função de Brillouin perto da origem pode ser descrita como uma reta de coeficiente angular $(J+1)/3J$ [14]. Então igualando (2.1.34) com a função de Brillouin temos

$$\sigma = \frac{\mu H}{K_B T} \left(\frac{\sigma_0 (J+1) K_B T}{3 J K_B T - \mu \gamma \rho \sigma_0 (J+1)} \right) \quad (2.1.27)$$

Então a suscetibilidade na fase ordenada de um ferromagneto em função da magnetização específica é dada por:

$$\chi = \frac{\sigma}{H} = \frac{\mu \gamma \rho \sigma_0 (J+1) / 3 K_B T}{T - [\mu \gamma \rho \sigma_0 (J+1) / 3 K_B J]} \quad (2.1.28)$$

Chamando

$$C = \frac{\mu \sigma_0 (J+1)}{3 K_B} \quad (2.1.29)$$

Fica na forma da Lei de Curie-Weiss com

$$\theta = \frac{\mu \gamma \sigma_0 (J+1)}{3 K_B J}. \quad (2.1.30)$$

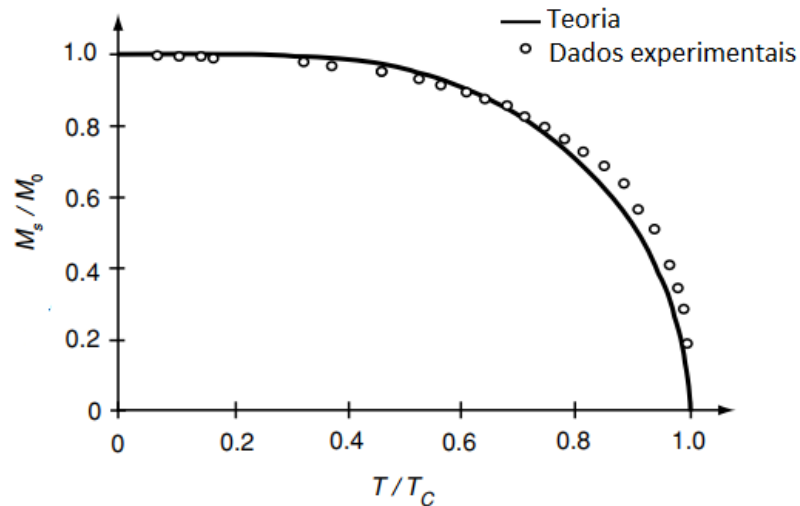


Figura 2.4 Curva de magnetização em função da temperatura de um ferromagneto

A magnetização espontânea varia em função da temperatura, a medida com que a temperatura aumenta a magnetização diminui devido a energia térmica dos momentos. A constante T_c determina a temperatura que o material sofre uma transição de fase do estado ferromagneto para o estado paramagnético, conhecida como temperatura de Curie.

O campo molecular tem origem da interação de troca (subcapítulo 2.1), onde o tripleto é o estado de energia mais baixo que resulta em um sinal positivo da integral de troca ($J > 0$), e significa que os spins estão paralelos formando uma rede de momentos magnéticos orientados na mesma direção.

Além da energia de troca, para minimizar a energia total de um sistema ferromagnético, o material se subdivide em regiões, chamadas de domínios magnéticos[13]. A medida que um domínio se forma, a energia magnética do sistema se reduz, quanto maior o número de domínios magnéticos mais a energia do sistema minimiza. A fronteira entre dois domínios possui uma região intermediária, onde os momentos magnéticos variam de forma suave conhecida como parede de domínio[6, 13, 45].

É a movimentação dos domínios magnéticos e suas paredes que determinam o formato da curva de magnetização e suas propriedades, remanência e coercividade, que serão discutidas no subcapítulo 2.2.

2.1.3 Antiferromagnetismo.

Quando o estado de menor energia da interação de troca é o singlete a integral de troca é negativa ($J < 0$), isso resulta na configuração da rede magnética em que os spins estão orientados de forma antiparalela. Esse ordenamento é chamado de antiferromagnetismo e tem como principal característica apresentar suscetibilidade magnética negativa. A rede magnética de um antiferromagneto, como mostra a figura 2.5, é constituída de duas subredes magnéticas de momentos magnéticos idênticos porem opostos, o que gera uma magnetização espontânea nula.

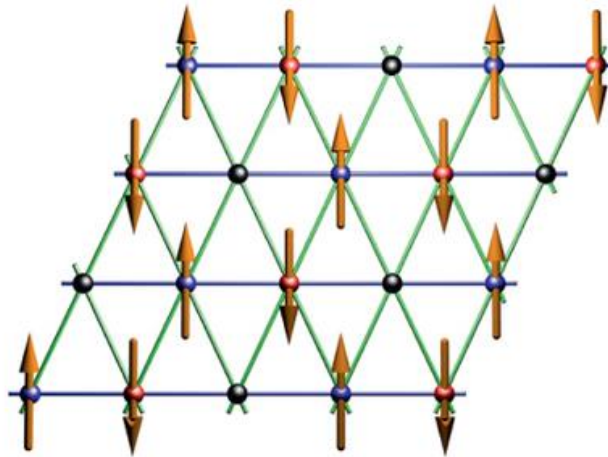


Figura 2.5 Ilustração do ordenamento antiferromagnético, com duas subredes acopladas com spins antiparalelos [12]

Em sua fase antiferromagnética a suscetibilidade perpendicular do material é constante, enquanto a suscetibilidade paralela pode ser expressa por:

$$\chi_{\parallel} = \frac{C}{T+\theta} = \frac{C}{T-(-\theta)}. \quad (2.1.31)$$

A figura 2.6 mostra o comportamento da suscetibilidade magnética de um antiferromagneto, que quando o campo é aplicado paralelamente a orientação dos spins, aumenta conforme a temperatura sobe, até atingir uma temperatura crítica chamada de temperatura de Néel. Acima dessa temperatura, o material se torna paramagnético e sua suscetibilidade diminui conforme a temperatura aumenta, e quando o campo é aplicado perpendicularmente a orientação

dos spins se mantem constante, até atingir a temperatura de Néel, em que o material se torna paramagnético.

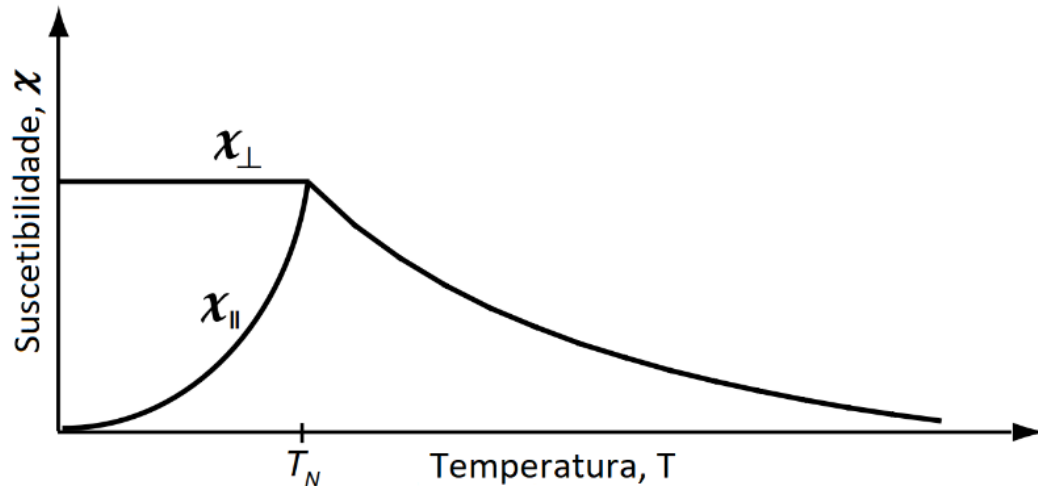


Figura 2.6 Susceptibilidade magnética paralela e perpendicular de antiferromagneto [3].

2.1.4 Ferrimagnetismo.

O ferrimagnetismo apresenta o acoplamento de duas subredes magnéticas A e B com seus momentos magnéticos orientados antiparalelamente, o que caracteriza um antiferromagneto ($J > 0$), mas com $J_{AA} \neq J_{BB}$ [9, 13, 14, 21], ou seja, as intensidades dos momentos magnéticos de cada subrede não são iguais, gerando um momento magnético resultante como mostra a figura 2.8.

Essa diferença se dá pois cada subrede magnética A e B do material apresenta diferenças cristalográficas, o que gera três possíveis interações, AA, BB e AB, diferentemente das outras ordens magnéticas cujas subredes e redes eram iguais

Para entender o comportamento da suscetibilidade magnética desse ordenamento é necessário levar essas interações e diferenças em consideração. Como o momento magnético resultante de um Ferrimagneto é não nulo, pode-se assumir que existem n íons magnéticos por unidade de volume, com uma parte localizada λ na subrede A e uma parte $\nu=1-\lambda$ na sub rede B[14].

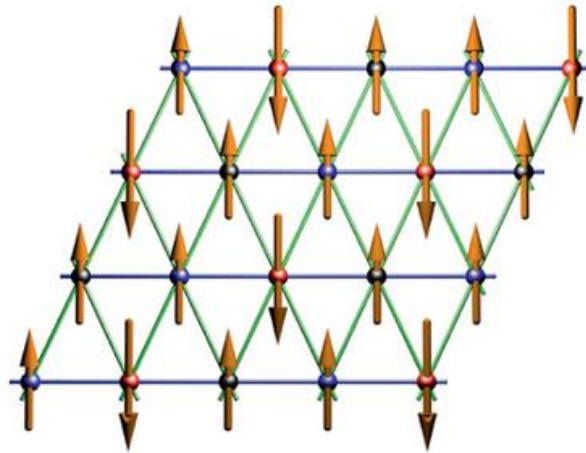


Figura 2.7 Ilustração de um ordenamento ferrimagnético, composto por duas subredes magnéticas antiparalelas porem com intensidades diferentes [10].

O momento magnético na direção do campo de um íon de A é dado por μ_A , então a magnetização da subrede A é:

$$M_A = \lambda n \mu_A \quad (2.1.32)$$

Tomando,

$$M_a = n \mu_A \quad (2.1.33)$$

A magnetização da subrede A pode ser escrita,

$$M_A = \lambda M_a \quad (2.1.34)$$

E analogamente a magnetização da subrede B pode ser expressa como:

$$M_B = \nu M_b \quad (2.1.35)$$

Então a magnetização total da rede fica[13]:

$$M = M_A + M_B = \nu M_b + \lambda M_a \quad (2.1.36)$$

O campo molecular de cada sub rede depende do campo molecular da própria rede e do campo molecular entre a rede A e a rede B[9]:

$$H_{MA} = -\gamma_{AB}M_b + \gamma_{AA}M_a \quad (2.1.37)$$

$$H_{MB} = -\gamma_{AB}M_a + \gamma_{BB}M_B \quad (2.1.38)$$

Os coeficientes γ_{AA} e γ_{BB} não são iguais e são uma razão de γ_{AB} , como mostra a equação 2.1.48 e 2.1.49, os sinais negativos na interação representam a configuração antiparalela de uma rede em relação a outra[13].

$$\alpha = \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} \quad (2.1.39)$$

$$\beta = \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{AB}} \quad (2.1.40)$$

Assim o campo molecular pode ser reescrito:

$$H_{MA} = -\gamma_{AB}(\alpha\lambda M_a - \nu M_b) \quad (2.1.41)$$

$$H_{MB} = \gamma_{AB}(\beta\nu M_b - \lambda M_a) \quad (2.1.42)$$

A forma como o campo molecular se comporta, vale para quando o material está na fase ferrimagnética e paramagnética, assumido que cada subrede terá um comportamento do tipo Curie-Weiss. Dessa forma, a magnetização acima da temperatura de Curie em cada subrede fica [13]:

$$M_a T = \rho C (H + H_{MA}) \quad (2.1.43)$$

$$M_b T = \rho C (H + H_{MB}) \quad (2.1.44)$$

A condição para que surja magnetização espontânea em cada subrede é que as equações (2.1.52) e (2.1.53) tenha uma solução diferente de zero quando o campo externo H é zero[13].

Substituindo na equação (2.1.45) e utilizando as equações de (2.1.50) até (2.1.20)

$$\frac{M}{\rho H} = \frac{CT - \gamma_{AB}\rho C^2 \lambda v(2 + \alpha + \beta)}{T^2 - \gamma_{AB}\rho C t(\alpha\lambda + \beta v) + \gamma_{AB}^2 \gamma^2 C^2 \lambda v(\alpha\beta - 1)} \quad (2.1.45)$$

Sendo que a suscetibilidade magnética pode ser escrita como a equação (2.1.20), a suscetibilidade magnética de um ferrimagneto fica:

$$\chi = \frac{CT - \gamma_{AB}\rho C^2 \lambda v(2 + \alpha + \beta)}{T^2 - \gamma_{AB}\rho C t(\alpha\lambda + \beta v) + \gamma_{AB}^2 \gamma^2 C^2 \lambda v(\alpha\beta - 1)} \quad (2.1.46)$$

Chamando:

$$\begin{aligned} \gamma_{AB}\rho C \lambda v(2 + \alpha + \beta) &= \theta \\ \gamma_{AB}\rho(2\lambda v + \alpha\lambda^2 + \beta v^2) &= \frac{1}{\chi_0} \\ \gamma_{AB}^2 \rho^2 C v \lambda [\lambda(\alpha + 1) - v(\beta + 1)]^2 & \end{aligned}$$

Pode-se reescrever a equação (2.1.51) da seguinte forma:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - (C/\chi_0)}{c} \frac{b}{(T - \theta)} \quad (2.1.47)$$

Essa expressão é uma hipérbole que que corta o eixo da temperatura justamente na Temperatura de Néel ferrimagnética mostrado na figura 2.8.

O último termo da equação (2.1.56) pode ser desprezado a altas temperaturas torna-se desprezível, podendo ser ignorado, e então a equação da suscetibilidade do sistema ferrimagnético torna-se a lei de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - (C/\chi_0)} \quad (2.1.48)$$

Já abaixo da temperatura de Néel ferrimagnética, cada subrede é magnetizada espontaneamente, sem um campo externo aplicado e a magnetização resultante é um valor diferente de zero da equação (2.1.46) e dependente da temperatura, resultado da interação entre as subredes assim como mostra a figura 2.9.

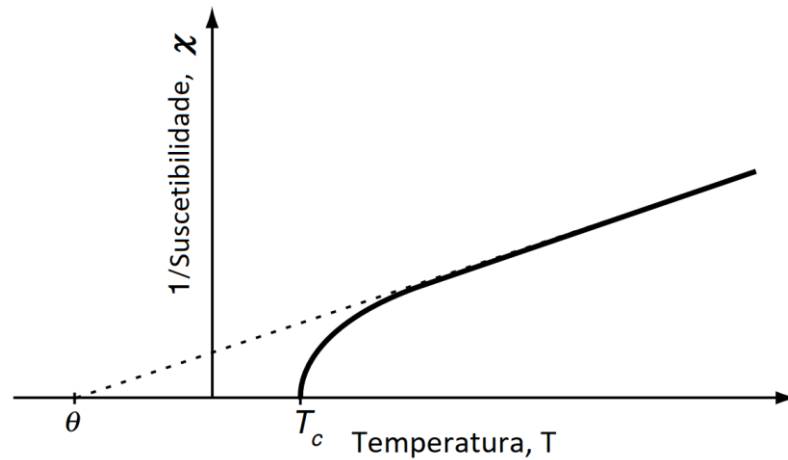


Figura 2.8 inverso da suscetibilidade magnética de um ferrímagneto em função da temperatura [4].

Em alguns casos a magnetização resultante entre A e B pode ser igual a zero em uma certa temperatura, que é conhecida como temperatura de compensação, T_{COMP} , devida a interação entre as redes A e B ser menor que a interação de uma das redes com ela própria[13] ilustrado na figura 2.9.

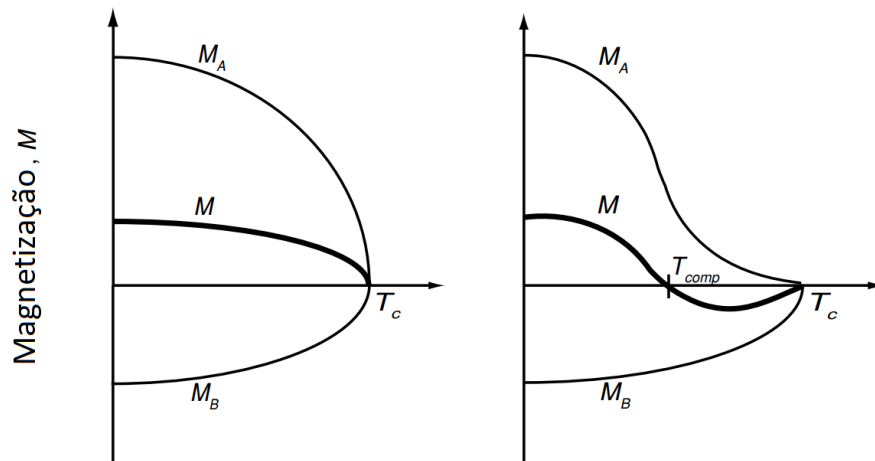


Figura 2.9 Magnetização resultante da interação da subrede A (M_A) e subrede B (M_B), onde T_c é a temperatura de Néel ferrimagnética. À esquerda caso quando a interação entre as subredes é maior que a interação entre as subredes A e B com elas mesmas, à esquerda caso em que a interação entre as sub-redes é menor que a interação entre a sub-rede B com ela própria, caso em que se apresenta T_{comp} , quando a rede tem sua magnetização zerada antes de T_c [4].

2.1.5 Superparamagnetismo.

O superparamagnetismo é um estado magnético, que depende do tamanho da partícula e da temperatura. A partir certo tamanho do grão que compõem o material, conhecido como tamanho crítico e acima de uma dada temperatura chamada de temperatura de bloqueio, os grãos se comportarão como um monodominios magnético não interagentes ou pouco interagentes com seus vizinhos[13].

Dessa forma quando aplica-se um campo magnético externo cada monodominio tende a se alinhar com o campo externo [4], análogo a um material paramagnético, porém com um momento magnético na ordem de materiais ferromagnético e ferrimagnéticos, por essa razão chama-se de superparamagnetismo a teoria para explicar o comportamento magnético de partículas que se comportam como monodominios magnéticos.

Materiais que apresentam algum ordenamento magnético, quando feitos na ordem nanométrica podem apresentar superparamagnetismo acima de uma temperatura conhecida como temperatura de bloqueio, T_B , a temperatura de bloqueio depende do tamanho das partículas do sistema. Quando o material que possui temperatura de bloqueio está sob temperaturas menores que T_B , o sistema está bloqueado e apresenta seu ordenamento usual, já quando ele se encontra acima da temperatura de bloqueio, o material está desbloqueado e apresenta comportamento superparamagnético.

Sistemas nano particulados que apresentem o estado superparamagnético devem apresentar curva de magnetização em função do campo magnético com Campo coercivo H_C e magnetização de remanência M_r nulos, quando desbloqueados.

2.2 Curvas de magnetização.

As propriedades magnéticas de um material podem ser estudadas por meio de medidas de magnetização em função de um campo magnético, $M \times H$ [13].Esse processo é caracterizado por um ciclo que mede a magnetização do material a partir de um campo $H=0$ até o valores de campos em que o material chegue a sua magnetização máxima, chamada de magnetização de saturação, M_s . Após isso, o campo magnético é reduzido até zero novamente, restando apenas o valor de

magnetização que o material possa ter sem campo aplicado, conhecida como magnetização remanente ou residual, M_r . A partir desse ponto, aplica-se o campo na direção oposta até o valor do campo em que a magnetização seja nula, esse ponto é campo coercivo, H_c . O campo continua sendo aplicado na mesma direção até que a amostra esteja saturada novamente. Desse ponto em diante, o processo se repete até o material atingir seu outro valor de magnetização, encerrando o ciclo termodinâmico conhecido como ciclo de histerese magnética [5].

Os tipos de ordenamento magnéticos podem, de uma forma geral, ser identificados através de uma curva de histerese, como apresentado na figura 2.11. em que apresenta quatro tipos de ciclos de magnetização[13].

A curva vermelha representa um ciclo comum de um material ferromagnético, com um campo coercivo e magnetização remanente de grande magnitude em relação aos outros tipos de materiais mostrados.

A curva verde apresenta um ciclo de um material superparamagnético, que possui resposta magnética elevada, porém não apresenta campo coercivo e nem magnetização de saturação. A curva preta mostra um material diamagnético, que responde de forma contrária ao campo magnético aplicado e possui baixa intensidade de sinal magnético, também não apresentando coercividade nem remanência[6].

A curva azul representa o sinal de um paramagneto perto da origem do ciclo, antes de chegar a saturação, na região em que a Função de Langevin pode ser considerada uma reta, ou seja que responde linearmente com o campo[34].

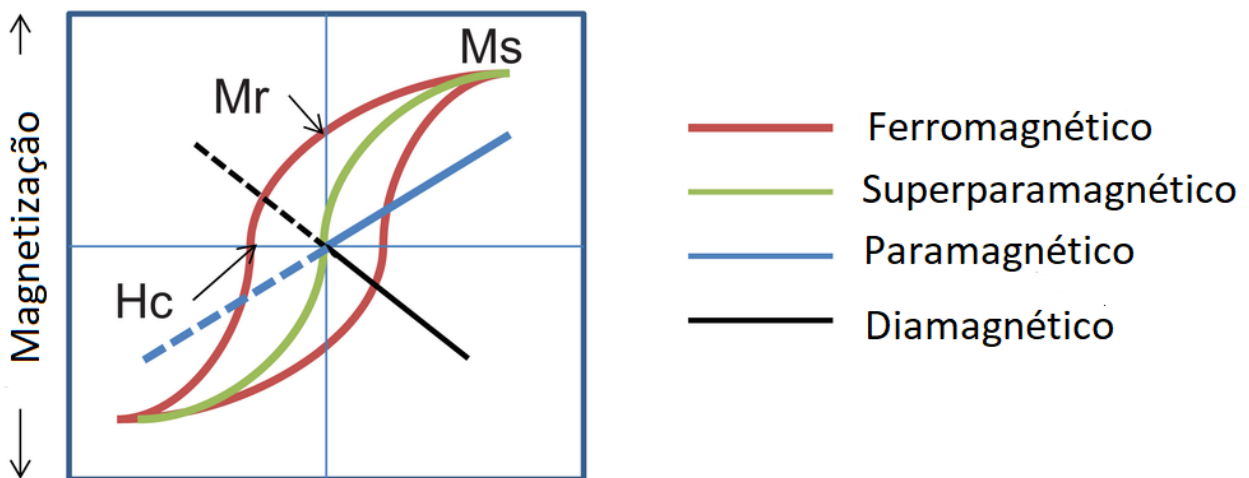


Figura 2.10 Ciclos de histerese de diferentes tipos de materiais magnéticos [10].

A magnetização em função de um campo magnético externo envolve o processo de movimentação ou rotação dos domínios magnéticos, cuja a interação com seus vizinhos vão determinar a forma da curva de magnetização e conseqüentemente as propriedades magnéticas do material [5].

A figura 2.12 mostra partículas com multidomínios magnéticos que inicialmente tem seus domínios orientados aleatoriamente (item 1 da figura 2.12). conforme o campo aumenta, os domínios e suas paredes se movimentam até que todos estejam orientados com o campo, chegando na magnetização de saturação, ilustrado no item 2 e 5 da figura 2.12 [13].

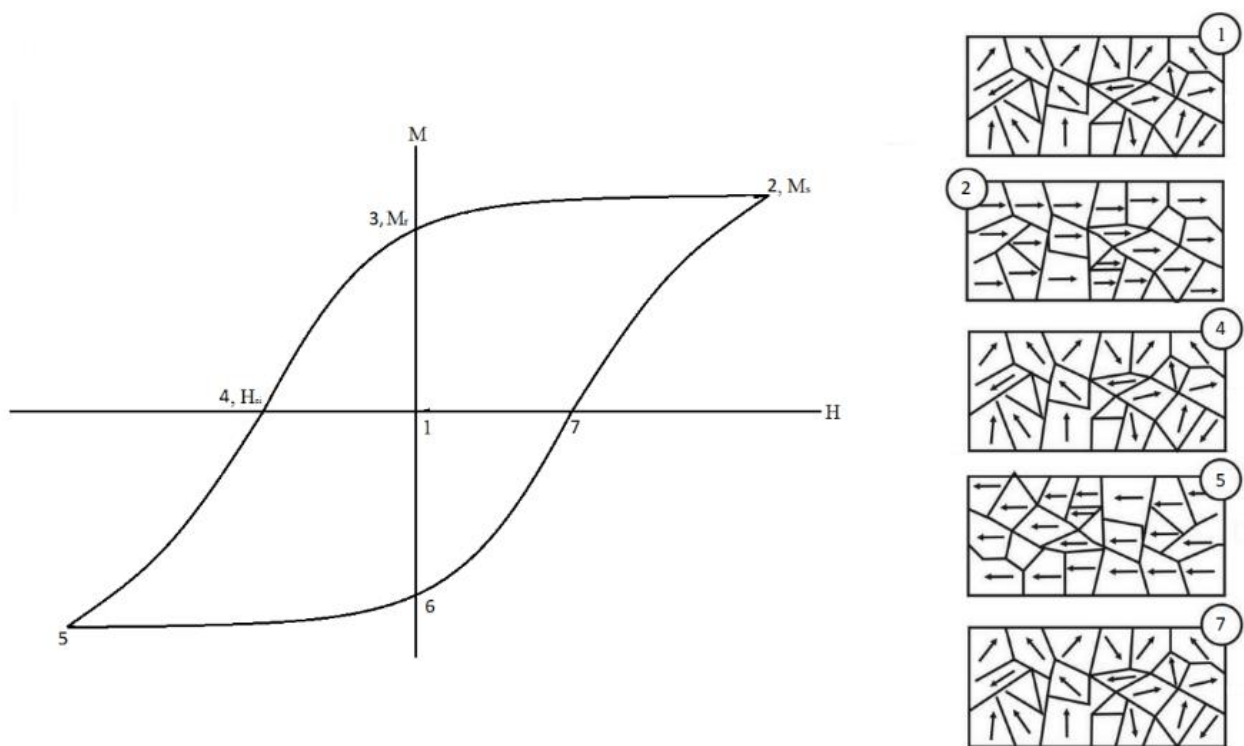


Figura 2.11 Processo de magnetização de um material multidomínio [10].

Quando o material fica apenas com sua magnetização remanente, os domínios não estão mais todos orientados pois não existe campo aplicado, porém a configuração dos domínios permanece de tal forma que produz uma magnetização resultante (item 3 e 6 da figura 2.12). O item 4 e 7 mostram o instante em que a amostra está sob o campo coercivo, os domínios novamente ficam distribuídos de forma aleatória. No caso em que as partículas são consideradas como um

monodomínio, o processo de magnetização se dá unicamente pela rotação dos momentos magnéticos[14].

Para atingir a saturação, materiais com alta coercividade, conhecidos como materiais magnéticos duros (Hard materials) [6], precisam primeiramente movimentar essas paredes de domínios e então rodar os momentos magnéticos vencendo a reversão da magnetização da anisotropia magnética, o que necessita uma energia maior que apenas orientar os momentos magnéticos. Essa energia necessária para saturação do material é chamada de energia magnetostática do sistema e esta relacionada com a área dentro do ciclo de histerese [42].

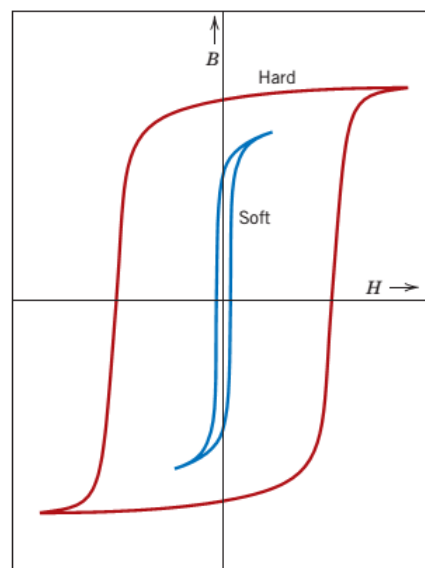


Figura 2.12 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais magnéticos moles e duros. (Soft and Hard Magnetic Materials [5]).

Por outro lado, materiais com baixa coercividade, conhecidos como materiais moles ou soft materials, precisam de muito menos ou nenhuma energia para girar as paredes de domínios, possuindo um baixo campo coercivo, como mostra a figura 2.12.

2.3 Ferritas.

Ferrita é um composto cerâmico de óxido de ferro dopado quimicamente com um ou mais elementos metálicos $M_xFe_2O_4$ [6, 10, 52]. Por ser um óxido, suas propriedades condutivas são muito inferiores aos metais puros, chegando quase a ser considerado um isolante quando

comparados[52]. Porém apresentam uma resposta magnética da mesma magnitude que os ferromagnetos. As ferritas tiveram seu desenvolvimento no começo do século XX[18]. Devido a necessidade de produção de materiais magnéticos não condutores, para a produção de radares, transformadores, dispositivos de gravação, entre outros dispositivos magnéticos durante a segunda guerra mundial[14, 18] e até os dias de hoje.



Figura 2.13 Foto de ferrita de cobalto em pó e sinterizadas e moldadas para aplicação em transformadores e blindagem magnética..

Nessa época, as principais pesquisas com ferritas foram realizadas na Holanda e no Japão[18]. Foi na década de 40 que os laboratórios de pesquisa da Philips na Holanda, desenvolveram e publicaram a tecnologia necessária para síntese e utilização comercial das ferritas [52, 57], ilustrado na figura 2.14.

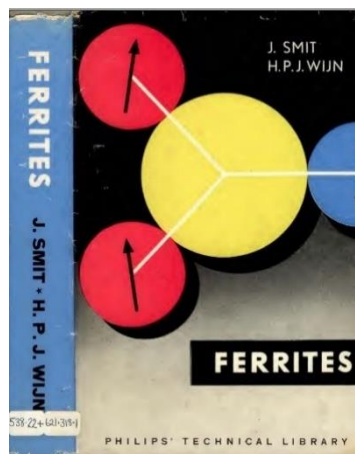


Figura 2.14 Capa publicação Ferrites, publicada pela Philips que trazia um estudo mais aprofundado sobre ferritas[52].

O estudo aprofundado das ferritas durante esse período, possibilitou o desenvolvimento de ferritas compostas com outros elementos metálicos como o cobalto, manganês e níquel.

Em geral, sua estrutura é do tipo espinel, podendo ser a convencional ou a espinel invertida, como mostra a figura 2.15. Essa estrutura é composta por duas sub-redes, uma rede tetragonal, com quatro oxigênios vizinhos, que chamamos de sub-rede A, e uma sub-rede octaédrica, com seis oxigênios vizinhos, que chamamos de rede B[6]. Existem o dobro de sub-redes B em relação as sub-redes A e as duas sub-redes não são equivalentes por conta de terem sítios cristalográficos diferentes e terem íons de diferentes tipos.

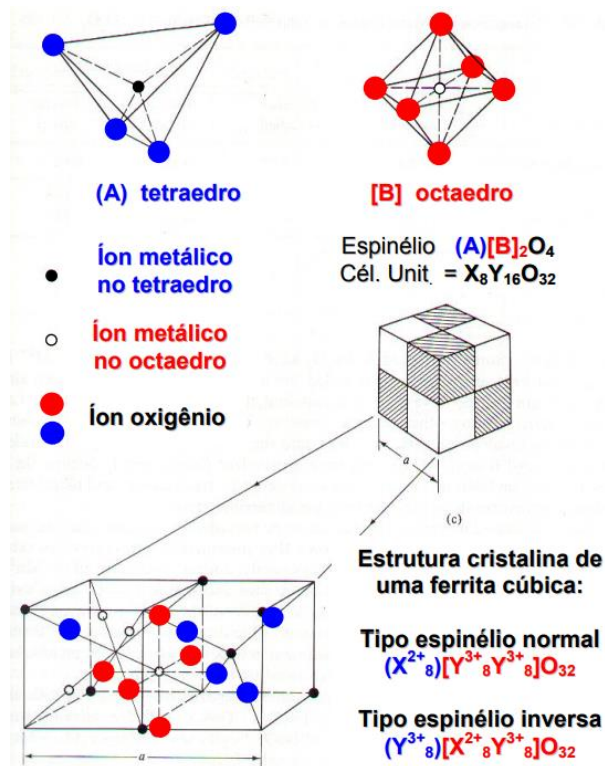


Figura 2.15 Estrutura do tipo espinélio [5].

Em um espinel convencional, os cátions M^{+2} ficam no sítio A e os cátions Fe^{+2} ficam no sítio B. Por outro lado, em um spinel invertido, os cátions M^{+2} ocupam metade dos sítios B enquanto os cátions Fe^{+2} ocupam a outra metade do sítio B e todo o sítio A. Em ambos os casos, por causa da distribuição dos cátions nas sub-redes, os momentos magnéticos dos íons M^{+2} e Fe^{+2} ficam antiparalelos, dando origem à uma estrutura característica do antiferromagnetismo. O cátion M^{+2} pode pertencer a uma vasta lista de elementos como Mn, Co, Zn, Ba, Sr, etc. Dependendo do

elemento que servir como dopante M^{+2} , a ferrita mostrará dois tipos de comportamento magnético, visíveis em suas curvas de magnetização[6, 10]. Caso ela tenha um baixo valor de campo coercivo, elas serão ferritas do tipo leve ou soft ferrites, como por exemplo as ferritas de Ni; caso elas apresentarem um campo coercivo alto, elas serão ferritas pesadas, também conhecidas como hard ferrites, que é o caso da ferrita de cobalto.

2.4 Anisotropia magnética.

A anisotropia magnética é a dependência que a magnetização de um material possui com a direção do campo magnético aplicado, ou seja, dependendo da direção em que o campo magnético penetra a amostra, a magnetização de saturação ocorrerá com magnitudes diferentes de campo magnético, como mostra a figura 2.14 [14]. A direção em que a amostra se magnetiza facilmente é chamada de eixo de fácil magnetização, ou eixo fácil, e a direção em que a magnetização se dá de forma mais demorada é a direção do eixo difícil[14, 21].

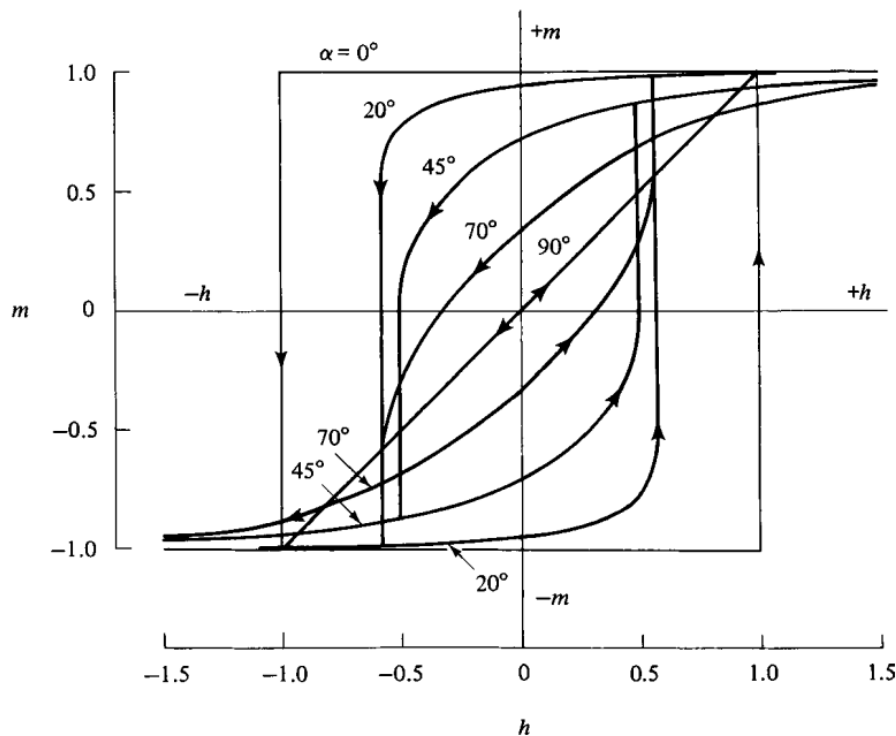


Figura 2.16 Ciclo ilustrativo de histerese de uma curva de magnetização de um material com diferentes ângulos entre o eixo fácil da amostra e o campo magnético aplicado. [15]

A anisotropia magnética de um material tem origem de diferentes contribuições: a anisotropia de forma, anisotropia magnetocristalina, anisotropia devido ao stress, anisotropia induzida, entre outras; mas a relevância de cada contribuição depende de fatores como dimensões (se a amostra é filme ou bulk), formato e se a amostra é um monocristal ou um policristal [14, 48].

Em policristais, os grãos, que são os constituintes do cristal, estão orientados aleatoriamente no espaço, então a anisotropia de um grão em particular será a média de todas as orientações possíveis e, caso os cristais não tenham uma orientação preferencial, não haverá contribuição magnetocristalina, caso contrário teremos uma anisotropia ditada por uma média ponderada de cada cristal que compõe a amostra [14].

2.4.1 Anisotropia Magnetocristalina.

A anisotropia magnetocristalina é a componente da anisotropia mais importante pois sua contribuição sempre está presente. Caso o material apresente anisotropia magnética, ela tem sua origem dada pela interação spin-orbita dos elétrons da rede, ou seja, se um material é ferromagnético ou ferrimagnético, sempre haverá um termo ligado à ela.

A energia magnetocristalina é pequena quando comparada com a energia de troca, também responsável pelo ferromagnetismo e ferrimagnetismo. Porém, a direção da magnetização só pode ser determinada pela anisotropia, já que a interação de troca tenta se alinhar apenas com os momentos magnéticos paralelos, não importando em qual direção eles estejam [21].

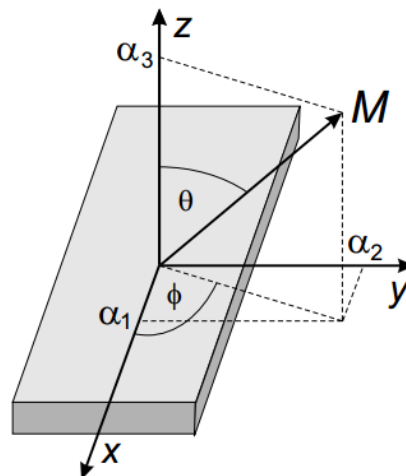


Figura 2.18 esquema ilustrativo das direções relativas da magnetização em relação aos eixos Z e X [24].

A estrutura do sistema é essencial para determinarmos a anisotropia magnetocristalina de um material, mas o exemplo mais simples de anisotropia magnetocristalina é a uniaxial que é dada pela equação (2.1.58) [14]:

$$E^{uni} = K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) + K_3 \text{sen}^4(\theta) \cos^4(\phi) \quad (2.4.1)$$

onde K_1 , K_2 e K_3 são as constantes de anisotropia, θ e ϕ são as direções relativas da magnetização em relação aos eixos Z e X como mostra a figura 2.15. Usualmente leva-se em conta os termos K_1 e K_2 para materiais com estrutura tetragonal e hexagonal, e em materiais de estrutura cúbica $K_1 = K_{eff}$ [33], onde K_{eff} é a constante de anisotropia efetiva de um material. A anisotropia pode ser determinada através das medidas de magnetização de um material, quando realizamos essa medida mudando a direção relativa da magnetização em relação ao eixo de fácil magnetização.

Porém, esse caso se aplica aos materiais monocristalinos. Caso tenhamos um pó policristalino, assumimos que a magnetização uniaxial de cada grão está orientada aleatoriamente.

2.4.3 Anisotropia Efetiva.

Stoner e Wolfarth fazem parte do grupo dos primeiros cientistas a contribuírem com o estudo das propriedades de magnetização em função de um campo externo [50]. Eles desenvolveram um modelo para estudar a coercividade e magnetização de saturação de um sistema nanoparticulado, considerando cada partícula como um monodomínio elíptico uniaxial alongado em que a magnetização ocorre uniformemente. Nesse modelo, as partículas permanecem bloqueadas de forma que sua magnetização não dependesse da temperatura e, na presença de um campo H formando um ângulo α com a direção fácil de magnetização da partícula, a qual forma um ângulo θ com o momento magnético como mostra a figura 2.17

Com as medidas de magnetização eles concluíram que o campo necessário para que um monodomínio inverta sua magnetização é proporcional a anisotropia efetiva, ou seja, a anisotropia efetiva é densidade de energia para que um sistema policristalino com eixos fáceis aleatoriamente distribuídos inverta sua magnetização até a saturação de forma homogênea [42].

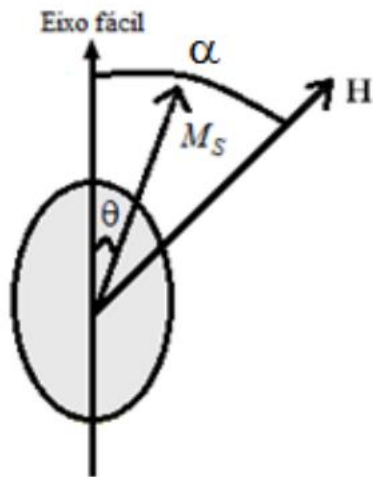


Figura 2.19 monodomínio magnético sob um campo externo aplicado H fazendo um ângulo α com o eixo de fácil magnetização [9].

2.5 Modelos para anisotropia efetiva.

Quando se trata de um sistema policristalino em pó, os eixos fáceis de cada grão estão orientados aleatoriamente. Dessa forma, não é possível realizar medidas magnéticas em função da direção [13]. Por isso, ao longo dos anos de estudos sobre as propriedades magnéticas desses materiais, foram desenvolvidos diversos modelos e abordagens em que a anisotropia efetiva possa ser extraída das curvas de magnetização, dependendo do tipo de material estudado.

2.5.1 Modelo de Stoner-Wolfarth

O modelo de Stoner-Wolfarth [50] é um modelo utilizado para calcular o campo coercivo de um material. Nesse modelo, o campo coercivo para um sistema de partículas não interagentes pode ser determinado a partir da sua anisotropia e da sua magnetização de saturação.

Stoner e Wolfarth calcularam a magnetização resultante de um sistema de partículas não interagentes, com eixos fáceis aleatoriamente distribuídos, como em um monocristal. A magnetização de saturação da curva histerese magnética era o dobro da remanência, e o campo coercivo dependia da anisotropia efetiva e da saturação, como mostra a equação (2.5.1).

$$H_c = \frac{0,48K}{M_s} \quad (2.5.1)$$

Porém, esse modelo, além de muito simples por não levar em consideração as interações entre as partículas, ainda desconsidera a dependência da anisotropia com a temperatura, ou seja, é exclusivo para materiais superparamagnéticos e pouco interagente com seus vizinhos.

2.5.2 Modelo de Bean-Levingston

Existem modelos de Stoner e Wolfarth modificados que levam à temperatura em consideração para o cálculo da anisotropia, como por exemplo o modelo de Bean e Livngsnton[4]. Esse modelo assume que, em um sistema superparamagnético, cada partícula de volume V à uma temperatura T , tem energia de anisotropia da forma:

$$E_K = KV = 25K_B T \quad (2.5.2)$$

onde K é a anisotropia efetiva e K_B é a constante de Boltzman.

Quando o sistema esta no estado bloqueado ($T < T_B$), o campo coercivo da partícula será o campo externo necessário para vencer a barreira de energia térmica $25K_B T$:

$$\Delta E = K_{Eff} V \left(1 - \frac{H_c M_s}{2K_{Eff}} \right)^2 = 25K_B T \quad (2.5.3)$$

Dado que a temperatura de bloqueio pode ser calculada por (2.5.2). Substituindo em (2.5.3) e com algumas manipulações[4], encontra-se a expressão para o campo coercivo de uma partícula segundo Bean-Levingston:

$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle} \right)^2 \right] \quad (2.5.4)$$

onde T é a temperatura e T_B a temperatura de bloqueio. É importante levar em consideração que, quando o sistema é policristalino, nanoparticulado e a amostra encontra-se em formato de pó, podemos desconsiderar a anisotropia de forma.

Para um sistema constituído por muitas partículas utiliza-se o conceito do modelo de Stoner-Wolfarth (2.5.1) e a coercividade de um sistema nanoparticulado superparamagnético pode ser escrita como:

$$H_c = 0,48 \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle} \right)^2 \right] \quad (2.5.4)$$

Sabe-se que um sistema nanoparticulado real apresenta distribuição de tamanho que não é levado em conta por esses modelos, mas ainda assim ele é muito útil quando se trata de sistema de materiais pouco interagentes e com boa dispersão de tamanho de grão, mas ainda assim é necessário que o material seja superparamagnético.

2.5.3 Aproximação da Saturação (L.A.S)

Para materiais policristalinos que não são superparamagnéticos, também se desenvolveu modelos capazes de se extrair anisotropia efetiva, baseados na teoria de monocristais. No início do século XX, Becker e Döring[49] contribuíram com uma lei empírica para a calcular a saturação de saturação de materiais ferromagnéticos monocristalinos. Em meados do século XX, o mesmo resultado foi obtido por Chikazumi[45] levando em consideração que a rotação da magnetização sob ação de um campo magnético forte é uma função do angulo entre a magnetização e a

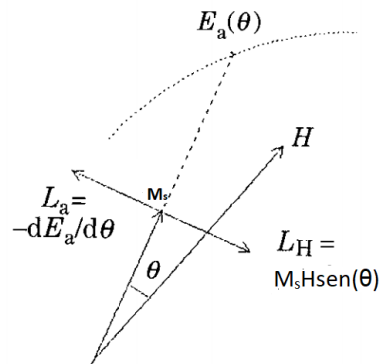


Figura 2.20 Compensação do torque da anisotropia contra o torque da magnetização [38].

magnetização de saturação. Depois de desenvolvido esse modelo para aproximação de saturação, Chikazumi extrapola essa ideia para policristais.

Assumindo que θ é o ângulo entre a magnetização M e o campo magnético externo H , a componente da magnetização na direção do campo é [45]:

$$M = M_S \cos \theta = M_S \left(1 - \frac{\theta^2}{2} + \dots \right) \quad (2.5.5)$$

O torque exercido pelo campo magnético é contrabalanceado pelo torque resultante da anisotropia magnética, como mostra a figura 2.17.

$$M_S H \cos(\theta) = - \frac{dE_a}{d\theta} \quad (2.5.6)$$

onde E_a é a energia de anisotropia. Para valores muito pequenos de θ a equação (2.5.6) pode ser reescrita como[45]:

$$\theta = \frac{\left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta} \right)_{\theta=0}}{M_S H} = \frac{C}{M_S H} \quad (2.5.7)$$

onde

$$C = - \left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta} \right)_{\theta=0} \quad (2.5.8)$$

Substituindo (2.5.7) em (2.5.6)

$$M = M_S \cos \theta = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2} - \dots \right) \quad (2.5.9)$$

Sendo

$$b = \frac{1}{2} \frac{C^2}{M_S^2} \quad (2.5.10)$$

Como a magnetização roda ao longo do gradiente da energia de anisotropia nas vizinhanças de H[45]:

$$C^2 = |\nabla E_a|^2 = \left(\frac{dE_a}{d\theta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{dE_a}{d\varphi}\right)^2 \quad (2.5.11)$$

onde θ e φ são as coordenadas polares da magnetização. Como E_a normalmente é escrita como uma função dos cossenos diretores da magnetização ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$). Que são relacionados a θ e φ por

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \text{sen}(\theta)\cos(\varphi) \\ \alpha_2 &= \text{sen}(\theta)\text{sen}(\varphi) \\ \alpha_3 &= \cos(\theta) \end{aligned}$$

Então o primeiro termo do ∇E_a fica escrito como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_a}{\partial \theta} &= \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1}\right) \frac{\partial \alpha_1}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2}\right) \frac{\partial \alpha_2}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3}\right) \frac{\partial \alpha_3}{\partial \theta} \\ &= \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1}\right) \cos \theta \cos \varphi + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2}\right) \cos \theta \text{sen} \varphi - \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3}\right) \text{sen} \theta \end{aligned} \quad (2.5.12)$$

E o segundo termo pode ser expressado como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\text{sen} \theta} \left(\frac{dE_a}{d\varphi}\right) &= \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1}\right) \frac{\partial \alpha_1}{\text{sen} \theta \partial \varphi} + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2}\right) \frac{\partial \alpha_2}{\text{sen} \theta \partial \varphi} + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3}\right) \frac{\partial \alpha_3}{\text{sen} \theta \partial \varphi} \\ &= -\left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1}\right) \text{sen} \varphi + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2}\right) \cos \varphi \end{aligned} \quad (2.5.13)$$

Então (2.5.11) se torna

$$C^2 = \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3}\right)^2 - \left\{ \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1}\right) \alpha_1 + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2}\right) \alpha_2 \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3}\right) \alpha_3 \right\}^2 \quad (2.5.14)$$

Podemos considerar apenas o primeiro termo da equação (2.1.26) e expressá-lo em função dos cossenos diretores α_1 , α_2 e α_3 , então suas derivadas serão

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1}\right) &= 2K_1\alpha_1(1 - \alpha_1^2), \\ \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2}\right) &= 2K_1\alpha_2(1 - \alpha_2^2), \\ \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3}\right) &= 2K_1\alpha_3(1 - \alpha_3^2)\end{aligned}\quad (2.5.15)$$

E então (2.5.11) poderá ser escrito como uma função da constante K_1

$$\begin{aligned}C^2 &= 4K_1\{1 - 2(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + (\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6)\} - 4K_1^2\{1 - (\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4)\}^2 \\ &= 4K_1^2\{(\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6) - (\alpha_1^8 + \alpha_2^8 + \alpha_3^8) - 2(\alpha_1^4\alpha_2^4 + \alpha_2^4\alpha_3^4 + \alpha_3^4\alpha_1^4)\}.\end{aligned}\quad (2.5.16)$$

Para um policristal, consideramos uma média de todas as possíveis orientações de cada cristalito individualmente e teremos[45]

$$\begin{aligned}\overline{\alpha_i^6} &= \frac{1}{7} \\ \overline{\alpha_i^8} &= \frac{1}{9} \\ \overline{\alpha_i^4\alpha_j^4} &= \frac{1}{105}.\end{aligned}\quad (2.5.17)$$

Então

$$C^2 = 4K_1\left\{\frac{3}{7} - \frac{3}{9} - \frac{6}{105}\right\} = \frac{16}{105}K_1^2. \quad (2.5.18)$$

E voltando para (2.5.10) teremos

$$b = \frac{1}{2} \frac{16}{105} \frac{K_1^2}{M_S^2} = \frac{8}{105} \frac{K_1^2}{M_S^2}. \quad (2.5.19)$$

E poderemos escrever a magnetização como uma função da anisotropia

$$M = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2}\right) = M_S \left(1 - \frac{8}{105} \frac{K_1^2}{M_S^2 H^2}\right). \quad (2.5.20)$$

Sendo que par um sistema cubico, a $K_1=K_{\text{eff}}$, (2.5.20) fica

$$M = M_S \left(1 - \frac{8}{105} \frac{K_{\text{eff}}^2}{M_S^2 H^2}\right). \quad (2.5.21)$$

O resultado de (2.5.21) permite que o valor da anisotropia efetiva seja calculado através da curva de magnetização em função do campo magnético[45].

3. Metodologia.

3.1 Síntese das amostras.

As amostras foram sintetizadas e fornecidas pelo Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como parte de uma colaboração da professora Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami e do aluno de pós-doutorado Márcio Roberto de Freitas.

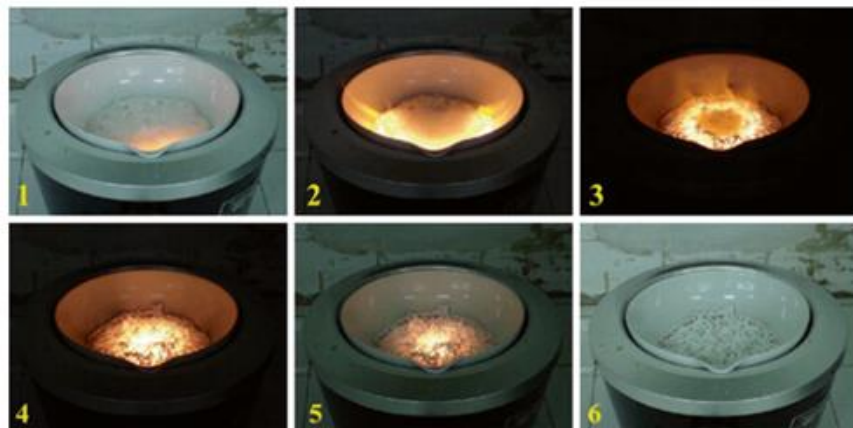


Figura 3. Ilustração de uma reação de combustão [9].

O método de síntese utilizado foi o método de combustão em solução (SCS) assistida por micro-ondas. Esse método é baseado na autoignição de uma solução aquosa contendo nitratos metálicos e um combustível orgânico. A principal vantagem desse método é que o calor necessário para a síntese é fornecido pela própria reação de combustão.

O nitrato metálico atua tanto como oxidante quanto como fonte de cátions, enquanto compostos orgânicos enquadram-se como combustível. Quando aquecida, uma solução de nitratos metálicos e um combustível orgânico ferve, desidrata e os nitratos se decompõem devido a evolução de um grande volume de gases. Quando o ponto de combustão espontânea é atingido pela solução, ocorre a liberação de calor e toda a solução vaporiza de imediato restando o resultado da queima, que é a amostra em estado sólido[1, 38], como mostra a figura 3.1.

A energia fornecida para que o método por combustão aconteça nesse trabalho veio por meio do aquecimento por micro-ondas, pois a energia é transferida de forma rápida e eficiente por radiação. Dessa forma, o calor é gerado no interior do material, acelerando o processo e garantindo um meio mais uniforme, diferente do forno convencional que transmite essa energia de forma mais lenta através da condução da fonte de calor para o ar, da ara para a fonte de calor.

Foram sintetizadas ferritas de cobalto dopadas com níquel ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), onde $x=0,0$; $0,25$; $0,50$; $0,75$ e $1,00$ de Ni^{2+} , utilizando o método por combustão assistida por micro-ondas. Os precursores de alta pureza usados na reação foram: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(Merck), e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), como oxidante e fonte de cátions. Como agente redutor foi usado ureia $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ (Merck).

O processo de síntese começou determinando a proporção da mistura inicial dos precursores. Foram dissolvidas em uma solução aquosa de ureia quantidades estequiométricas de nitratos metálicos, calculados com base na valência dos elementos reativos para atingir uma proporção de óxido e combustível igual a um, com base na pré-estequiometria dos íons metálicos para formar a fase de interesse.

Os precursores foram pesados e colocados em cadinhos de sílica vítrea, chegando a proporção desejada adicionando 10 ml de água destilada. A mistura aquosa misturada através de um agitador magnético afim de homogeneizar a solução.

A reação de combustão foi realizada em um forno de micro-ondas doméstico operando a potência máxima de 980 W por 5 minutos com frequência de 2,45 GHz. Após atingir o ponto de combustão espontânea, iniciou-se a queima e uma grande quantidade de calor foi liberado vaporizando instantaneamente a solução e restando apenas o produto da queima que é a fase desejada. O tempo de experimento foi registrado utilizando um cronometro digital CONDOR.

O método de combustão assistida por micro-ondas teve como objetivo, não formar fases diferentes quando inserido o níquel como dopante, mas sim substituir um átomo de cobalto por um de níquel na rede em que ele se localiza, com o objetivo de que a amostra fosse uma única ferritas dopada com dois outros metais e não uma mistura ponderada de duas ferritas.

3.2 Difração de raios-X.

Para a confirmação da formação da fase ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), o pó foi submetido a uma difração de raios-X realizado em um difratometro de raios X Siemens D5000 com radiação Cu Ka



Figura 3.2 Foto de um difratograma de raios X Siemens D5000[27].

($1,5405 \text{ \AA}$), operando por 2 h com 60 kV e 40 mA fazendo uma varredura de 10° até 80° , usando um passo de $0,02^\circ$ e taxa de 5° por minuto.

O tamanho médio de cristalito foi obtido a partir do alargamento dos picos de raios X (D311) obtidos do padrão de difração, através da desconvolução da difração da linha secundária do silício policristalino usando a equação de Scherrer[53].

3.3 Microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura.

O tamanho nanométrico de partícula e a composição morfológica foram analisados usando um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Tecnai G2F20 (figura 3.3) e um microscópio eletrônico de varredura (SEM) Philips XL30 FEG (figura 3.4). Uma gota da amostra diluída em álcool foi pingada e secada na região experimental do microscópio eletrônico de transmissão para que fosse examinado o tamanho do grão e a morfologia da amostra sintetizada



Figura 3.3 Foto microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2F20[27].

A área específica da superfície foi determinada pelo método de adsorção de gás desenvolvido por Brauner, Emmett e Teller (B.E.T.)[44], usando um analisador de superfície e tamanho de poro micrométrico ASAP 2020. O tamanho de partícula aproximado foi calculado usando a área da superfície através da equação (3.3.1)[8].

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t S_{BET}} \quad (3.3.1)$$

onde D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente em nanômetros (nm), D_t é a densidade teórica (g/cm^3) e S_{BET} é a área da superfície (m^2/g).

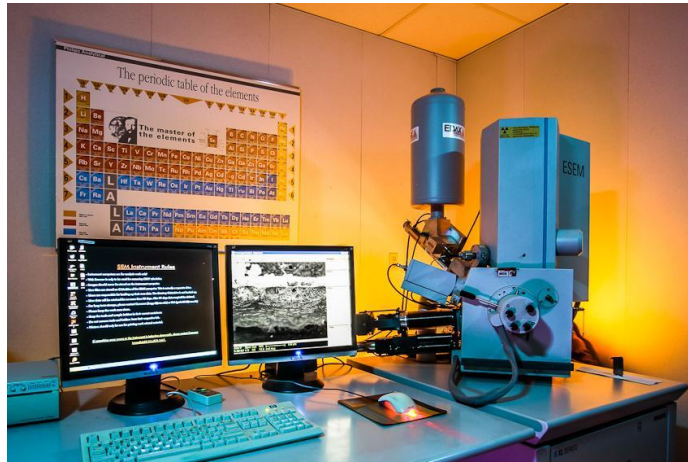


Figura 3.5 Foto do microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 FEG [27].

3.4 Magnetometria.

Para a caracterização magnética da amostra foi utilizado um magnetômetro MPMS3 VSM SQUID (*Magnetic Properties Measurements System*) da Quantum Design (figura 3.6) que possui uma unidade de controle de temperatura com um forno e um sistema de refrigeração à Hélio, podendo funcionar no intervalo de 1,8 até 400 K



Figura 3.6 Foto do MPMS3-VSM [12].

Seu campo magnético é produzido por uma bobina supercondutora capaz de gerar campos de até 70kOe. O circuito de detecção da magnetização tem como base um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) com uma resolução de até $10^{-8}emu$.

As amostras foram separadas em dois conjuntos, em pó e pastilhas. As amostras em pó foram pesadas, encapsuladas dentro de capsulas de remédio padrão e então montadas em um canudo de plástico (figura 3.6) ligado à uma haste de fibra de carbono acoplada ao cabeçote do sistema.

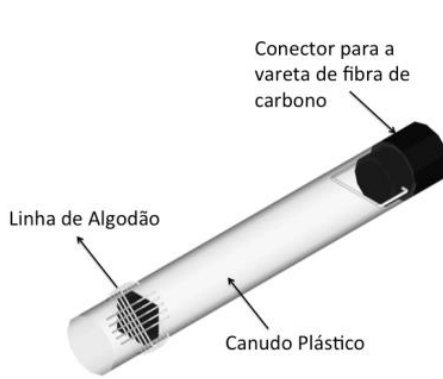


Figura 3.7 Detalhe da fixação da amostra no canudo para medidas de magnetização, a amostra é costurada com linha de algodão em um canudo plástico não magnético [17]

As amostras em pastilha foram prensadas com pressão na ordem de 1 GPa e então montadas em uma porta amostra de quartzo, ligada à haste de fibra de carbono que se encaixa no cabeçote do sistema. Esse cabeçote possui um motor que desloca a amostra dentro da região experimental ou pode colocá-la para vibrar a uma frequência de 40 Hz, chamado de modo VSM.

O princípio básico dos dois modos de medidas (extração e VSM) é baseado na variação do fluxo magnético provocando uma ddp na bobina de detecção. A aquisição das medidas dos momentos magnéticos, envolve a medição da tensão sinusoidal nas bobinas de detecção como mostra a figura 3.7. A tensão induzida nesse sistema de bobinas é detectada usando o sensor SQUID.

Com esse sistema foram realizadas as medidas de magnetização em função do campo magnético (MxH) pelo método de extração, em diferentes temperaturas de 300K até 400K, obtendo ciclos de histerese completos. Iniciando as medidas primeiramente subindo as temperaturas de 300K até 400K e então realizando as medidas a baixas temperaturas de 400K até 5K. Esse procedimento foi feito para cada amostra.

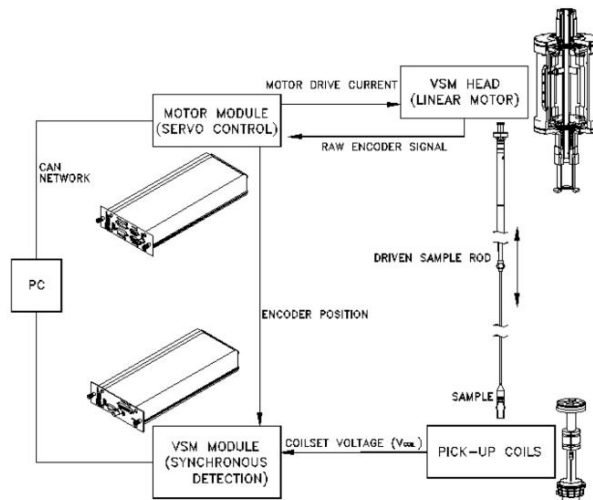


Figura 3.8 Princípio do funcionamento do MPMS2[12].

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura de 5K até 300K com campos de intensidades baixas, médias e altas (100 Oe 1 kOe e 10 kOe) seguindo os protocolos zero Field cooling (ZFC), em que abaixamos a temperatura do sistema sem aplicarmos campo algum e então aplicamos o campo magnético e medimos a variação da magnetização enquanto a temperatura sobe, e field cooling (FC) onde abaixamos a temperatura do sistema com o campo aplicado e medimos a variação da magnetização da amostra.

3.5 Determinação da anisotropia.

A dependência da anisotropia efetiva com a temperatura, foi determinada através do modelo da aproximação da saturação (Law Of Approach of Saturation L.A.S.) descrito na subseção 2.5.3[45]. Este modelo descreve como a magnetização do material, depende do campo magnético aplicado, campos em que o ciclo de histerese já se fechou[19, 20, 45, 51].

Utilizando a expressão que determina a magnetização segundo este modelo[45]

$$M = M_S \left(1 - \frac{8}{105} \frac{K_{eff}^2}{M_S^2 H^2} \right). \quad (2.5.21)$$

Utilizamos os valores de magnetização medidos na região entre 50 e 70 kOe, para ajustarmos uma reta da magnetização em função de $1/H^2$ [15,22]. Sendo que a magnetização de saturação é o coeficiente linear dessa reta a o coeficiente angular b é dado por

$$b = - \frac{8K_{eff}^2}{105M_S} \quad (3.5.1)$$

Assim foi possível determinar o valor de K_{eff} , para cada temperatura em que foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético, para todas as amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

4. Amostras.

A estrutura cristalina da amostra em pó foi analisada por difração de raios-X, e o padrão de difração, a análise do padrão de difração foi baseada nos planos de reflexão (220), (310), (311), (222), (400), (333), (511) e (440) pelo Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos., confirmando a formação de estrutura cubica, como mostra a Figura 4.1, esses resultados já foram publicados[44, 53].

A figura (4.1) apresenta picos bem definidos na fase majoritária de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com picos bem definidos, indicando uma alta formação de cristalino e formação completa da fase ferrita Ni-Co. O aquecimento uniforme fornecido pelo forno de micro-ondas, permitiu uma reação de combustão completa que produziu $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ em apenas alguns minutos. Os padrões de raios-X relevaram uma pequena mudança na posição dos picos em relação ao espaçamento interplanar “ d ” conforme se aumenta a concentração de níquel[25, 44].

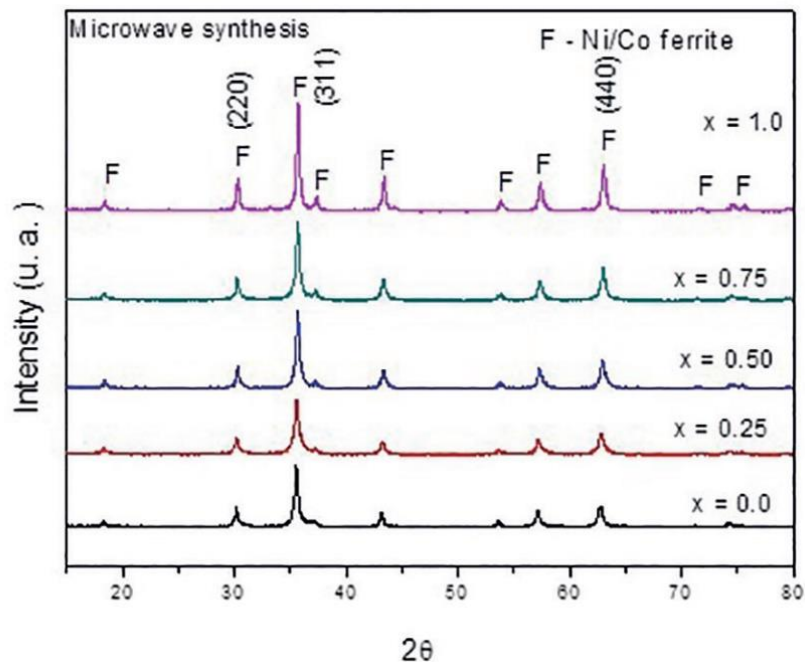


Figura 4.2 Gráfico do padrão de difração de amostras nanoparticulads de NiCoFe₂O₄ sintetizadas por reação de combustão assistida por micro-ondas [45].

O espaçamento interplanar d (Å) foi calculado usando a lei de Bragg, a difração de raio-X não detectou formação de fase secundária, o que evidencia a pureza da fase do produto final. A reação de combustão via micro-ondas durou cerca de dois minutos para cada amostra. O parâmetro de rede “ a ” foi calculado baseado nos espaçamentos dos índices de Miller das amostras sintetizadas pela reação assistida por micro-ondas. Os valores de “ a ” da ferrita de níquel ($a = 8,34$ Å) e ferrita de cobalto ($a = 8,39$ Å) foram checados no banco de dados JCPDS, e podem ser explicados baseados na estequiometria dos cátions. O raio iônico do Ni²⁺ ($a = 0,78$ Å) é menor que o do Co²⁺ ($a = 0,82$ Å), então a substituição do Co pelo Ni na formação de Ni _{x} Co _{$1-x$} Fe₂O₄ resulta em uma dependência linear do parâmetro de rede “ a ” com a concentração de Ni de acordo com a lei de Vegard [44, 53]. As intensidade da reflexão dos planos (220) e (440) são mais sensíveis nos sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente[56][44]. Os íons de Ni²⁺ e Co²⁺ são energeticamente mais propícios a ocuparem os sítios octaédricos, enquanto os íons de Fe²⁺ preferem ambos os sítios,

é possível ver na figura (4.1) que as intensidades da reflexão dos planos (220) e (440) aumentam com a concentração de Ni²⁺,

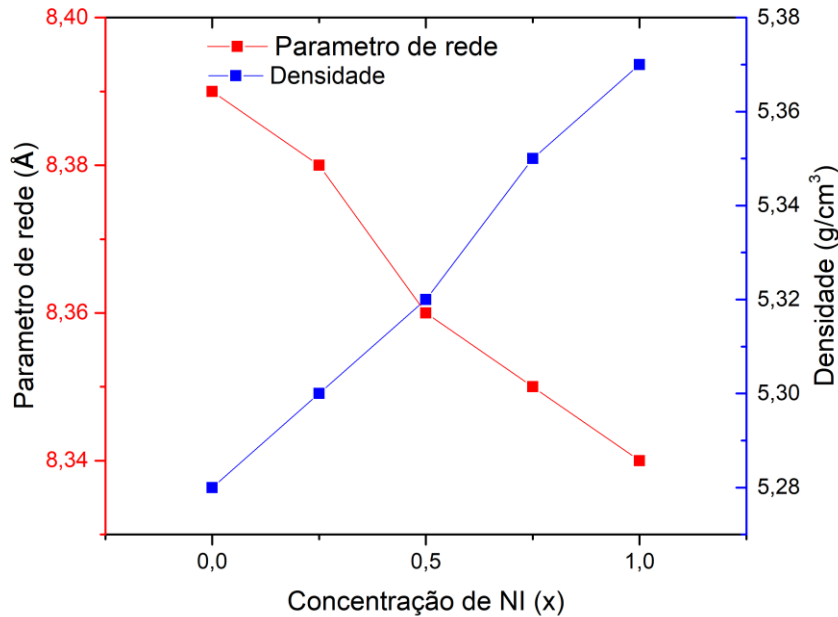


Figura 4.3 Parâmetro de rede e densidade em função de Ni_xCo_{x-1}Fe₂O₄[45]

Possivelmente devido a migração dos íons de Fe⁺² do sítio octaédrico para os tetraédricos, assim como íons de Co⁺² são substituídos por íons de níquel de acordo com Sathishkumar [44, 46]. A densidade foi calculada usando a equação

$$d_x = \frac{8MM}{Na^3} \quad (4.1.1)$$

onde MM, N e “a” representam a massa molar, o número de Avogadro e o parâmetro de rede, respectivamente. A densidade aumenta linearmente com a concentração de níquel, como mostra a figura (4.2). Enquanto o parâmetro de rede cai com o aumento da concentração de níquel. A diminuição do parâmetro de rede em função do aumento da concentração de níquel sugere a formação de uma solução sólida de composição homogênea, já que o parâmetro de rede encontrado, está de acordo com as constantes de rede para a ferrita de níquel e de cobalto encontrado na literatura, JCPDS cartão n° 44-1185 com a=8.381 Å e JCPDS cartão n° 1-1121 com a=8,39 Å, respectivamente[44].

O tamanho médio de cristalito foi calculado pela largura total à altura máxima (FWHM)[44] do pico de reflexão (311) utilizando a equação de Scherrer[53]. A tabela (4.1) apresenta os dados estruturais. O tamanho médio de cristalito das amostras decresce de 49,0 até 37,9 nm com o aumento da concentração de níquel. O tamanho do cristalito decai com aumento da concentração de níquel, pois o cristalito do cobalto também é maior que tamanho médio do cristalito do níquel e a substituição do íon de cobalto pelo íon de níquel leva a uma dependência linear. Porém essa mudança pode ser causada por uma mudança na distância intermolecular $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Os íons de Ni^{2+} tem preferência pelos sítios octaédricos enquanto os de Fe^{3+} podem ocupar ambos os sítios, então o aumento da concentração dos íons de níquel força os íons de ferro a ocuparem os sítios tetraédricos[44, 56].

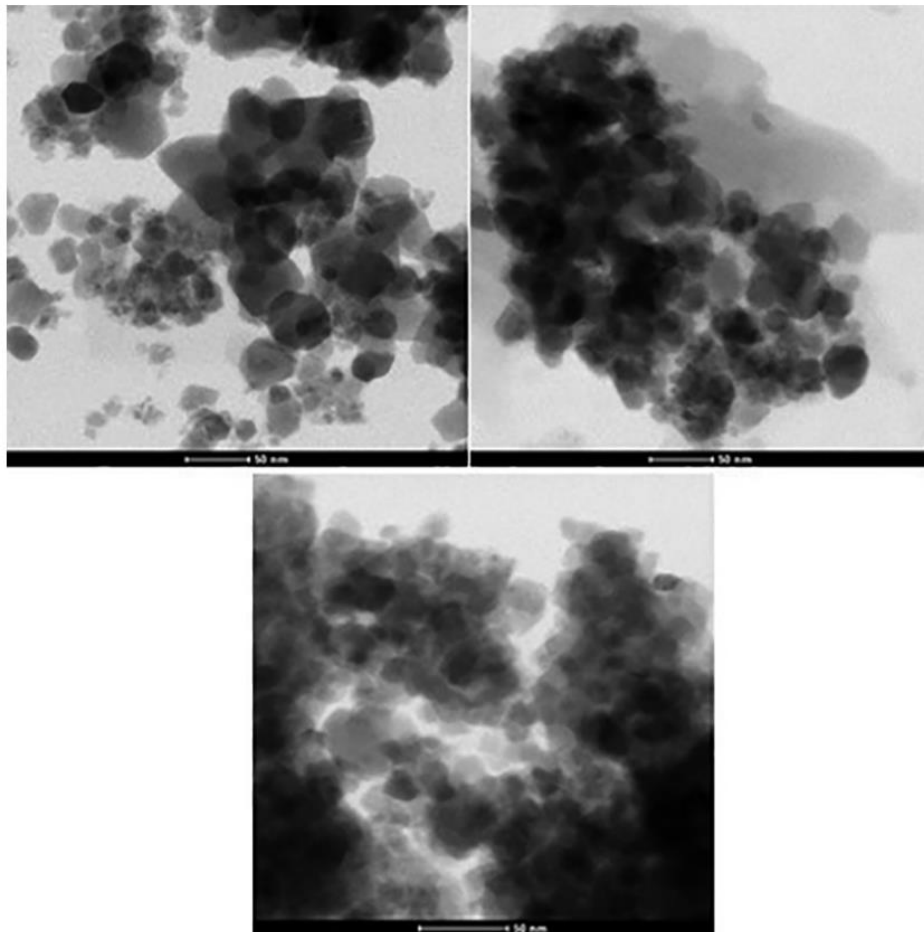


Figura 4.4 Microscopia eletrônica de varredura das amostras de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para $x = 0; 0,50$ e 1 [45].

O tamanho médio das partículas foi calculado pela imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (figura 4.3) e estão entre 30 até 50 nm, além de mostrar que a maioria das partículas são esféricas, esses resultados estão de acordo com a largura do pico obtido pela difração de raios-X.

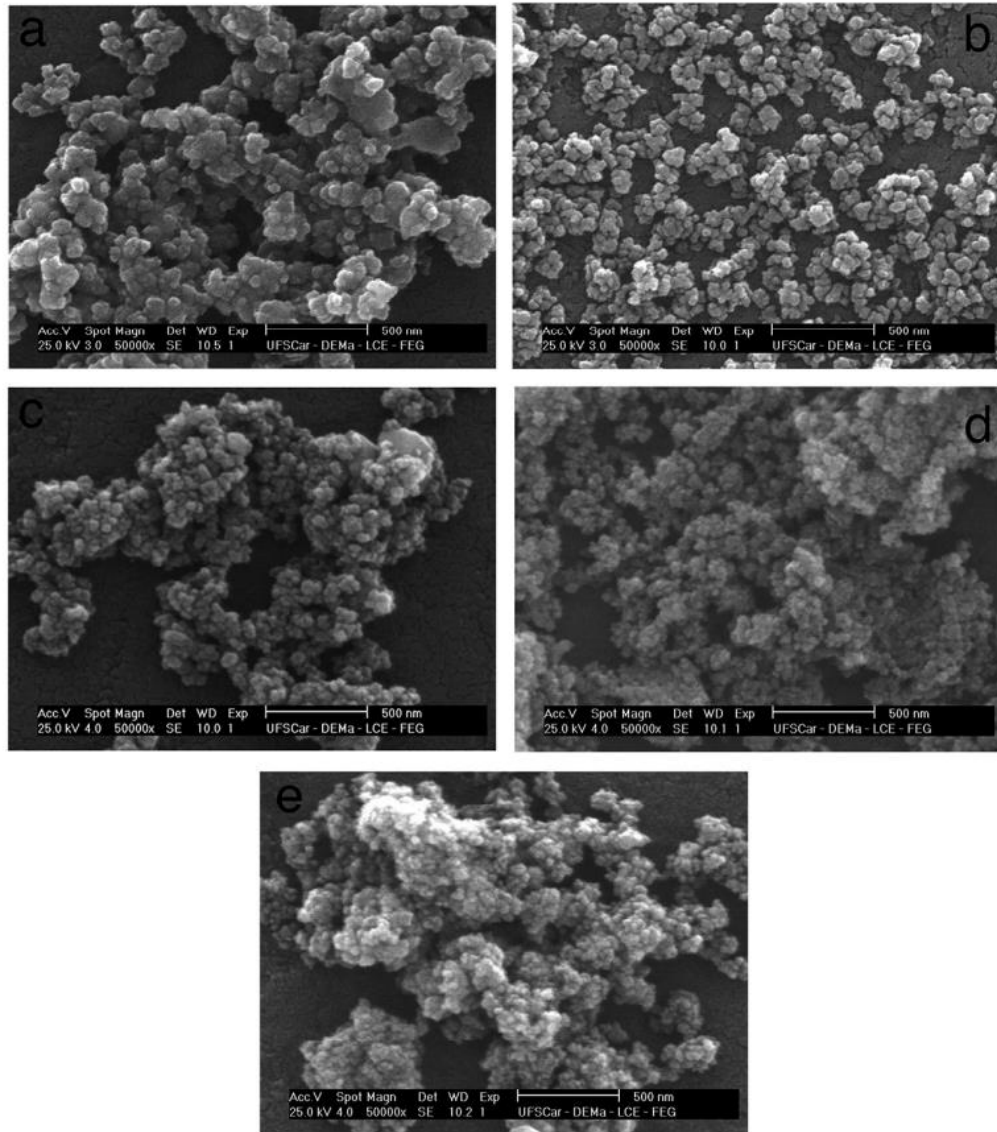


Figura 4.7 Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ para $x = 0; 0,50$ e 1 [45].

A morfologia das amostras foi obtida pelas medidas de micrografia eletrônica de varredura (figura 4.4), elas mostram que todas as amostras tem morfologia esférica e um tamanho de partícula uniforme, sendo feitas apenas de nano partículas aglomeradas[44].

Tabela 4.1 Características estruturais das amostras NiXCox-1Fe2O4[45].

Método	Composição $Ni_xCo_{x-1}Fe_2O_4$	Tamanho médio de grão (nm)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Tempo de reação (min)
Combustão assistida por micro-ondas	x=1	51,2	38,0	2,3
	x=0,75	58,0	41,4	2,3
	X=0,50	60,9	42,7	2,1
	X=0,25	71,0	48,4	2,3
	X=0	85,5	49,0	2,3

5. Resultados.

As curvas de magnetização em função da temperatura das amostras foram feitas utilizando o protocolo Zero Fielding Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC). A Figura 5.1 mostra a medida de magnetização em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobalto, realizada com campo magnético de 100 Oe. É possível observar que, para esse valor de campo, as curvas ZFC e FC são sempre separadas. Além disso, para a faixa de temperatura medida, não foi observado nenhum pico na curva ZFC, indicando que nessas condições a amostra não apresenta estado superparamagnético.

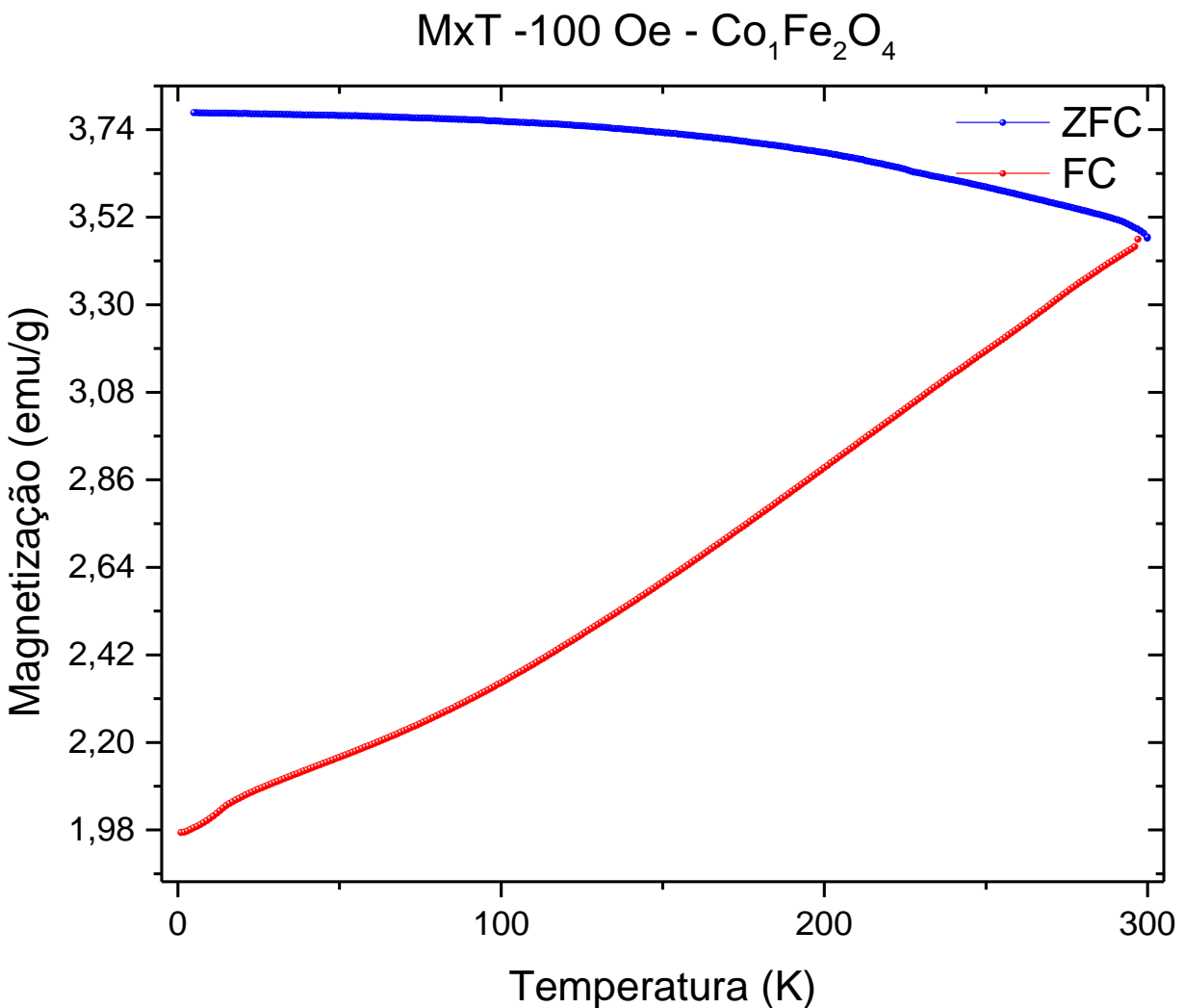


Figura 5.1 Curva de magnetização em função da temperatura sob um campo magnético de 100 Oe, da amostra de ferrita de cobalto.

O comportamento superparamagnético é esperado em sistemas cujo tamanho de partículas seja na faixa de 30 nm para o cobalto[12]. As amostras medidas nesse trabalho não apresentam uma mudança de comportamento nem mesmo à temperatura de 300 K, o que corrobora para a amostra não ser superparamagnética[4, 11, 14]. Outro fator relevante para ausência de superparamagnetismo é o fato da amostra de ferrita de cobalto apresentar o maior tamanho de grão, 85,5 nm, onde, apesar de ser nanométrica, não é um tamanho de grão habitual para a presença desse comportamento[2, 7, 22, 31, 32, 41].

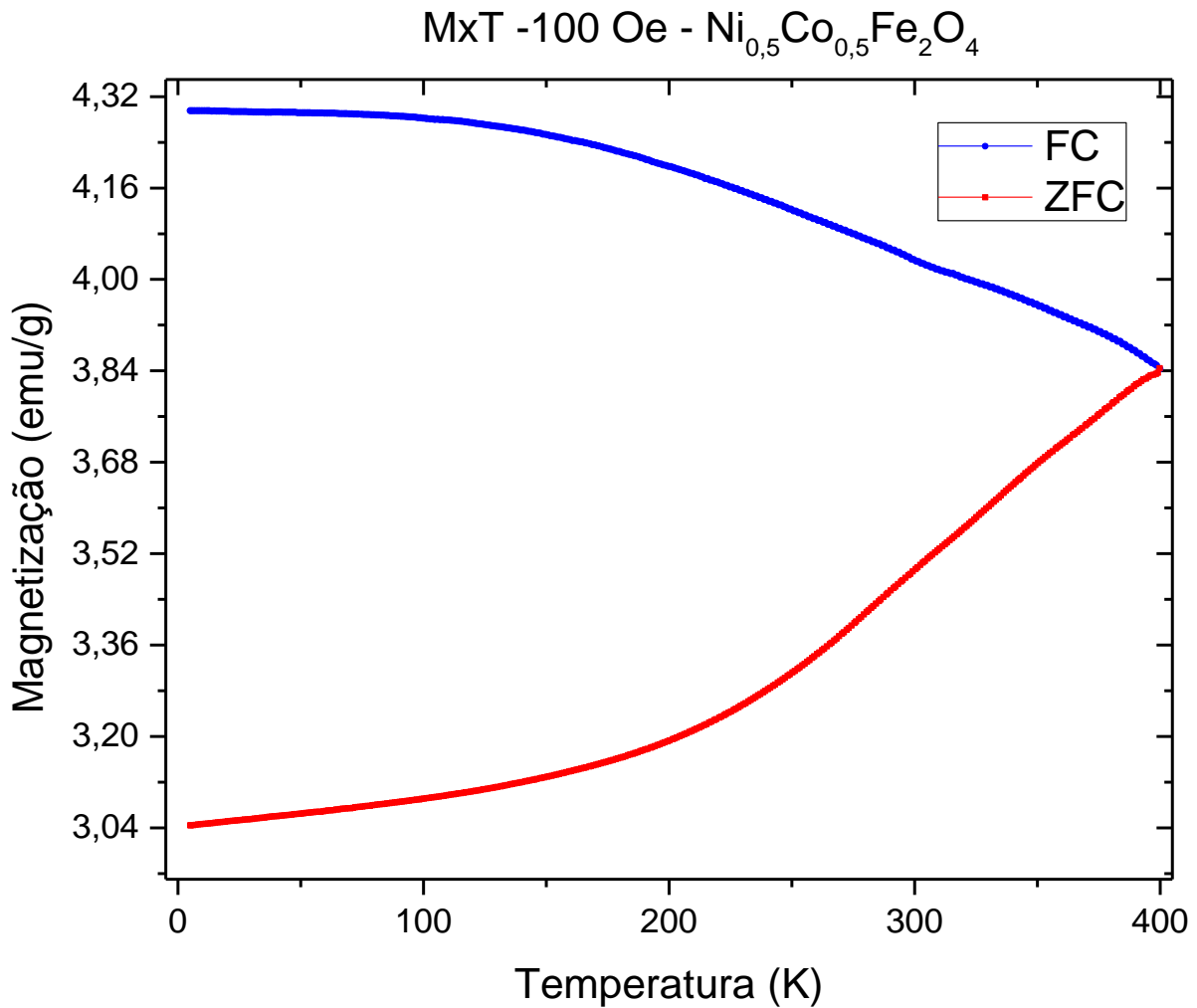


Figura 5.2 Curva de magnetização em função da temperatura seguindo protocolo ZFC e FC para amostra $\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram as medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras de $Ni_xCo_{x-1}Fe_2O_4$, com $x=0,50$ e 1 realizadas com campo magnético de 100 Oe. Observa-se também que essas amostras não apresentam comportamento superparamagnético na faixa de temperatura em que foram realizadas as medidas.

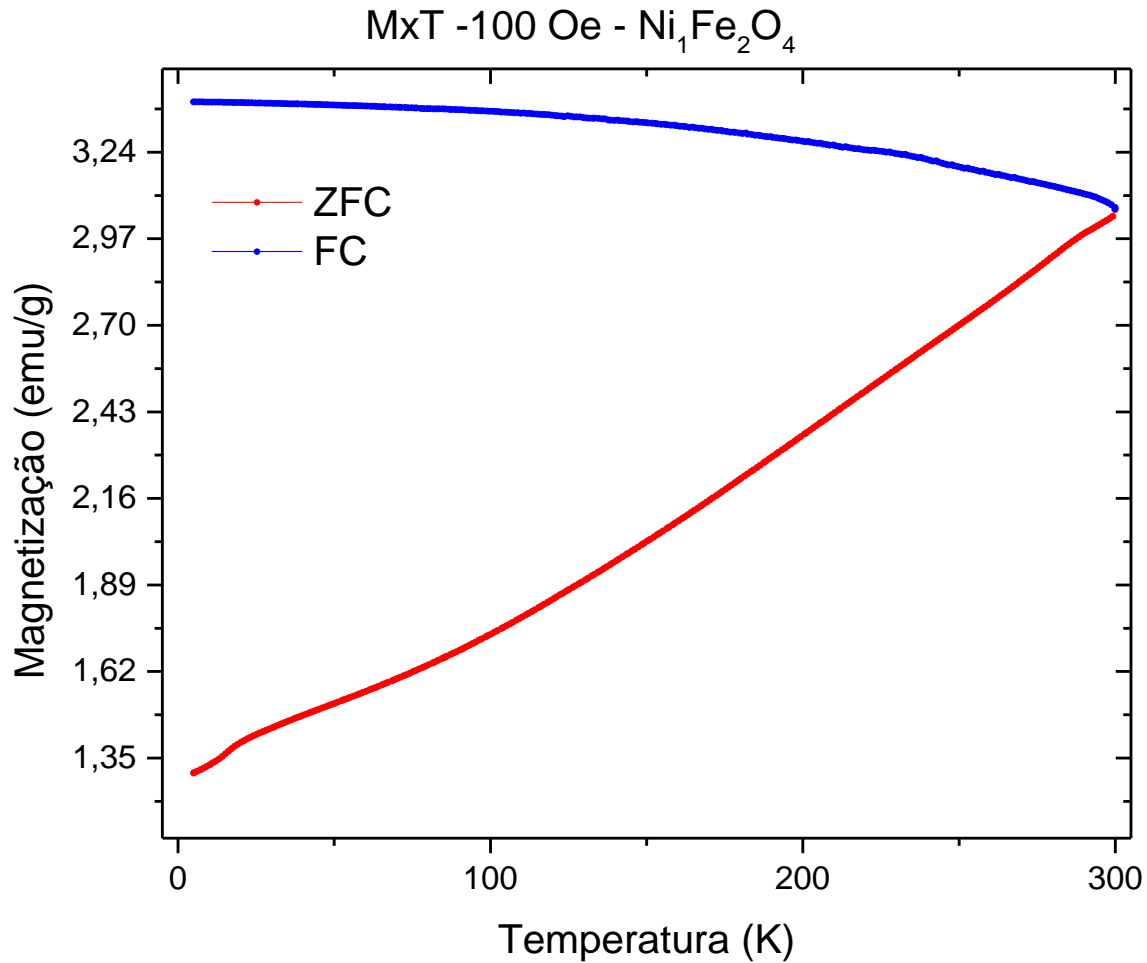


Figura 5.3 Curva de magnetização em função da temperatura seguindo protocolo ZFC e FC para amostra $Ni_1Co_0Fe_2O_4$.

Novamente, a não observação de um estado superparamagnético pode estar relacionado ao tamanho do grão que, apesar da alta homogeneidade na distribuição de tamanho, apresentam dimensões com valores acima do comumente encontrado em partículas superparamagnéticas [16, 30].

As medidas de magnetização em função do campo magnético foram feitas tanto para as amostras pastilhadas quanto para as amostras em pó. O objetivo era observar a influência do estresse interno entre os grãos na magnetização [3, 24] e conseqüentemente na anisotropia. Comparando a dependência da magnetização com o campo magnético, em 300 K das amostras em pó e pastilhadas, vemos uma diferença na magnetização de saturação como mostra a figura 5.4.

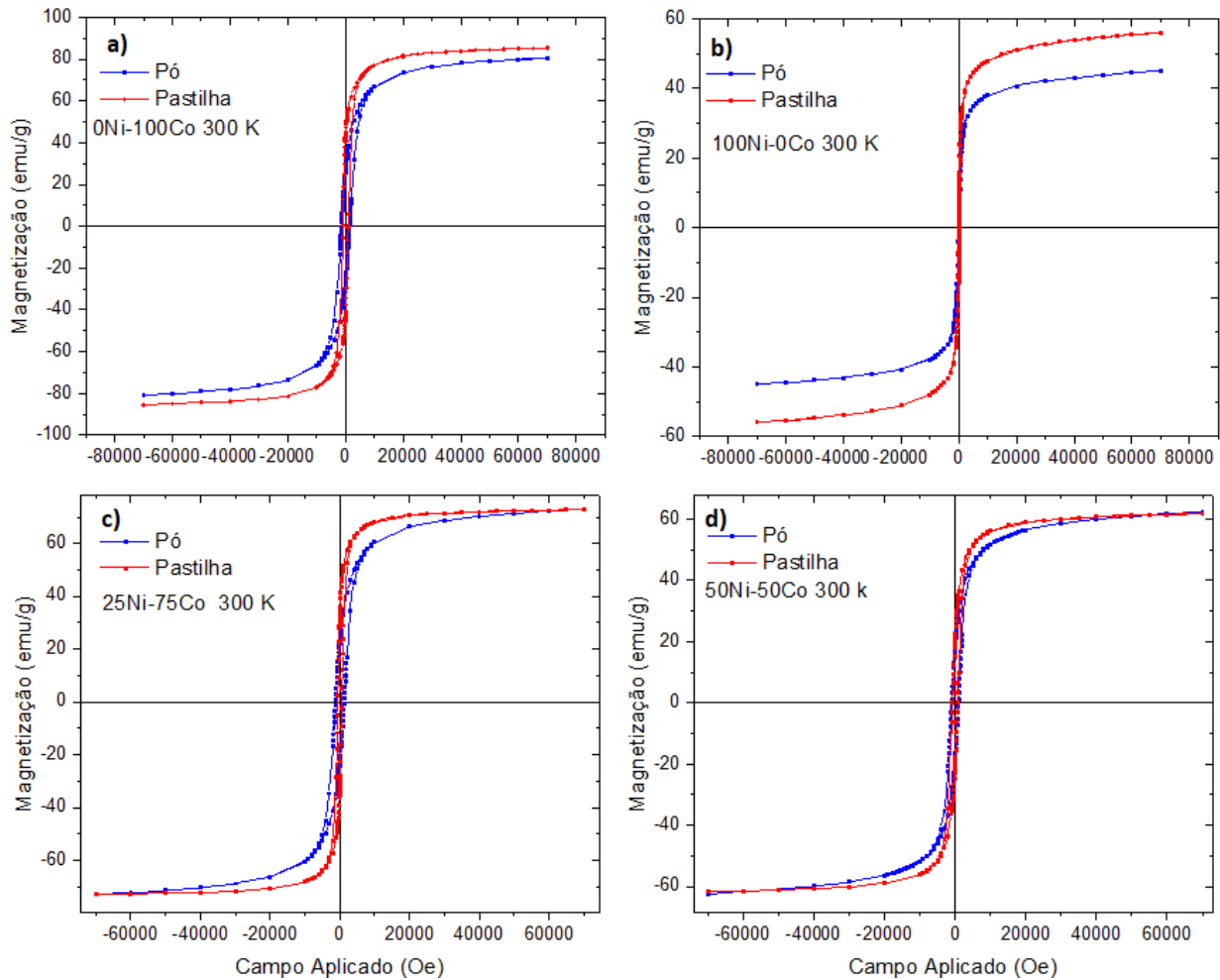


Figura 5.4 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostras em pó (azul) em pastilha (vermelho), a) $Ni_0Co_1Fe_2O_4$, b) $Ni_1Co_0Fe_2O_4$, c) $Ni_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ e d) $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$

É possível notar na tabela 5.1 que nas medidas de magnetização das amostras pastilhadas que a magnetização remanente e de saturação aumentam com o estresse induzido nas amostras, já o campo coercivo das pastilhas é menor em relação ao campo coercivo das amostras em pó até a

concentração de 50% de níquel, a partir da concentração de 75% de níquel o campo coercivo aumenta em relação as amostras em pó.

A figura 5.5 mostra o valor da anisotropia efetiva em função da concentração de Co. Podemos observar que, à temperatura de 300 K, a anisotropia efetiva das pastilhas é menor que a anisotropia efetiva das amostras em pó.

Tabela 5.1 Comparação dos campos coercivos, magnetização remanente e magnetização de saturação entre as amostras e pó e pastilhas.

Concentração Ni(%)	Hc Pó (Oe)	Hc pastilha (Oe)	Mr pó (emu/g)	Mr pastilha (emu/g)	Ms pó (emu/g)	Ms pastilha (em/g)
0	1391,34	1154,58	27,05	43,36	80,65	85,43
25	1199,08	681,71	23,28	30,02	72,9	72,88
50	939,98	745,32	18,15	20,82	62,3	64,04
75	120,64	405,58	8,11	22,97	56,68	59,28
100	91,51	105,05	3,71	9,10	44,95	55,96

Essa diferença de resultados pode ser relacionada ao stress interno no material, representado na Figura 5.6. Quando a amostra em pó é pastilhada (Figura 5.6b), os grãos são comprimidos, gerando um stress interno. Ao remover pressão externa, um stress residual continua presente (Figura 5.6c). Como resultado do stress residual vemos uma variação na magnetização da amostra.

Ao compararmos a anisotropia efetiva da amostra $Ni_{10}Co_1Fe_2O_4$ em função da temperatura entre a amostra pastilhada com a amostra em pó (Figura 5.5) observamos que, à temperatura de 400 K, a anisotropia efetiva da amostra em pó é 16 % maior que a amostra pastilhada. A medida em que a temperatura vai para 5 K, os valores se aproximam à temperatura de 100 K. Podemos relacionar esse resultado ao efeito de expansão térmica. Quando a temperatura diminui, os grãos

do material se contraem diminuindo o stress interno (Figura 5.6d). Como consequência, a anisotropia do material se aproxima dos valores observados na amostra em pó.

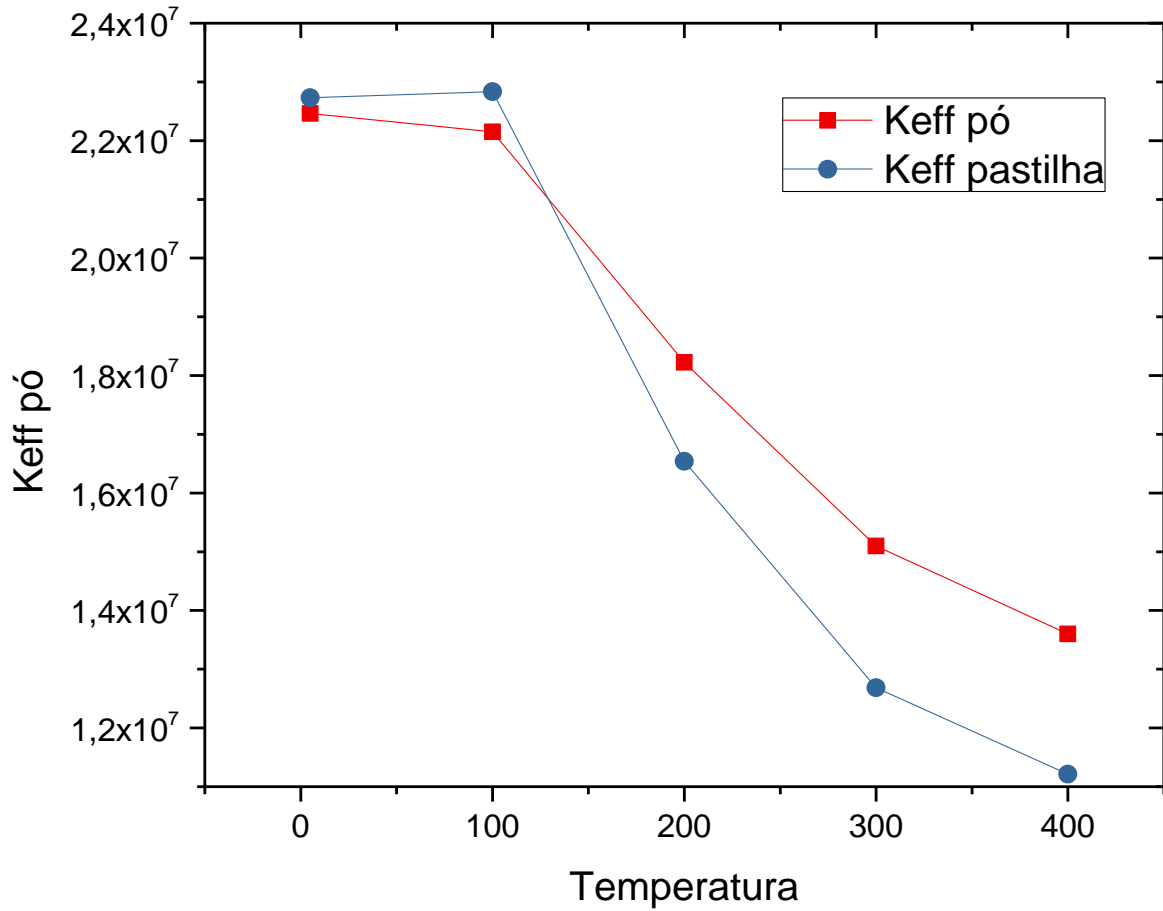


Figura 5.5 Dependência da anisotropia efetiva com a temperatura das amostras de ferrita de cobalto, pastilhadas (em vermelho) e em pó (azul)

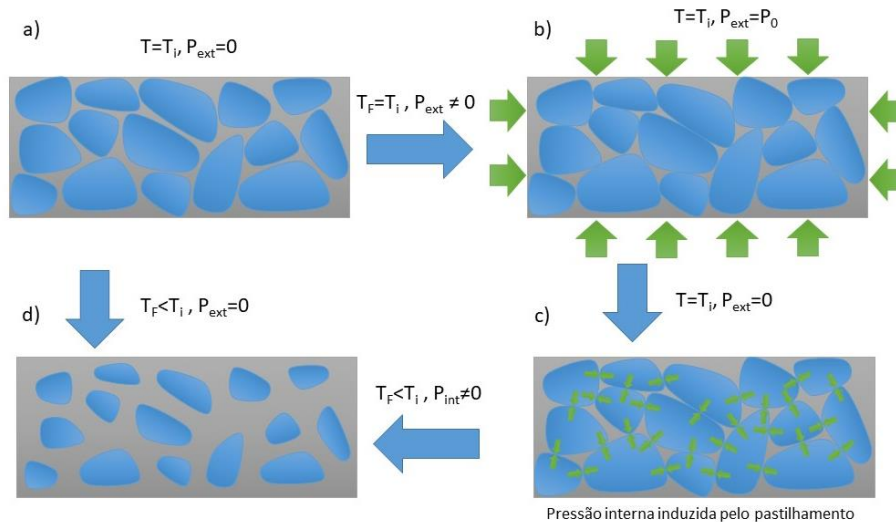


Figura 5.6 Variação do estresse entre grãos devido a deformação térmica do material.

Comparando os valores da anisotropia da amostra de $Ni_0Co_1Fe_2O_4$, tanto pastilhada quanto em pó, com os valores da literatura vemos que, em 400 K os valores medidos são maiores que os relatados [19, 29]. Entretanto, os valores medidos se aproximam dos valores da literatura quando a temperatura é diminuída para 5K, como ilustra a tabela 5.2. Essa diferença pode estar relacionada ao tamanho do grão e ao stress interno do material medido na literatura. Nesse sentido, podemos dizer que o método utilizado nesse trabalho para determinar a anisotropia seguindo o modelo de aproximação da saturação[19, 29, 36, 39] é válido, no qual obtemos valores próximos aos esperados. Além disso, a comparação da anisotropia efetiva em 5 e 300 K ressalta a influência do stress interno na anisotropia, junto à temperatura, campo magnético e tamanho de grão

Tabela 5.2 Valores de anisotropia efetiva determinada pelo valor encontrado na literatura, da ferrita de cobalto em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	K_{eff} (ergs/cm ³) determinado	K_{eff} (ergs/cm ³) Literatura[20]
5	$2,25 \times 10^7$	$2,83 \times 10^7$
100	$2,21 \times 10^7$	$2,80 \times 10^7$
200	$1,82 \times 10^7$	$2,45 \times 10^7$
300	$1,51 \times 10^7$	$1,00 \times 10^7$
400	$1,36 \times 10^7$	$0,74 \times 10^7$

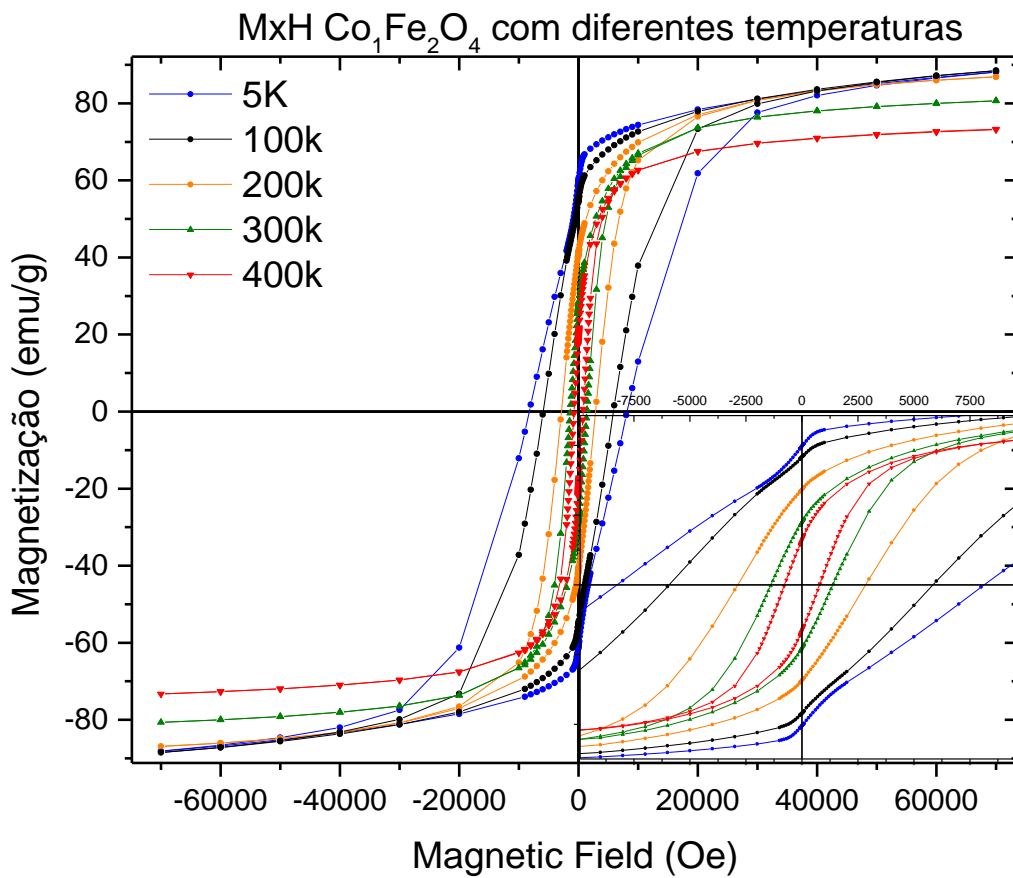


Figura 5.7 curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de NixCox-1Fe2O4 feitas a 5 K.

Através da observação da influência do stress nas amostras, com a comparação entre as amostras pastilhadas e em pó, concluímos que a melhor forma de estudar as propriedades magnéticas das ferritas era utilizar as amostras em pó. Isso se deve ao fato de que não foi possível realizar o controle sistemático da pressão interna do material, o que poderia afetar a análise final.

A medida da magnetização em função o campo magnético para as amostras em pó foi feita variando a temperatura de 5K até 400K e com o campo aplicado de até 70kOe. A figura 5.7 mostra a curva de magnetização para a ferrita de cobalto. Os dados mostram que, como esperado, a magnetização de saturação (M_s), a magnetização remanente (M_r) e o campo coercivo (H_c) diminuem conforme a temperatura aumenta[13, 14, 21, 58].

Assim como na ferrita de cobalto e de níquel as amostras de ferrita de cobalto com concentrações de níquel, também se observa a diminuição das propriedades magnéticas.

Esse comportamento se mantém conforme a concentração de níquel vai aumentando até que o perfil da curva magnética mude de 'hard' para 'soft' como é possível ver na figura 5.8. Este resultado nos permitiu visualizar como a concentração de níquel alterou a magnetização remanente, a magnetização de saturação e o campo coercivo em função da temperatura

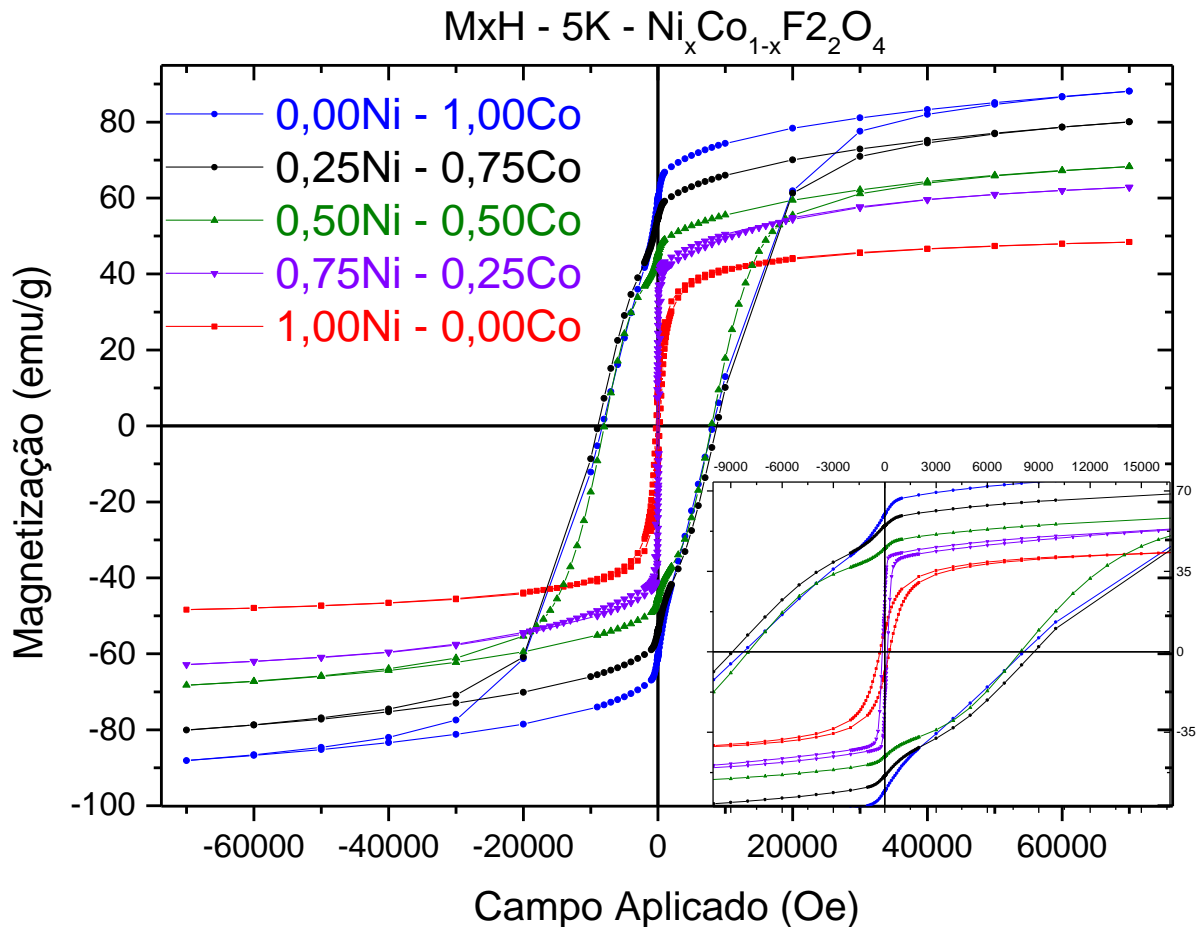


Figura 5.8 curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ feitas a 5 K.

As curvas de magnetização em função do campo em baixas temperaturas das amostras de ferrita com concentração de até 50% de níquel apresentam uma deformação na região da magnetização de saturação entre -2000 e 2000 Oe.

Nessas condições, os momentos magnéticos estão congelados em sua magnetização remanente. Quando um campo magnético é aplicado, o torque gerado pelo campo sobre os momentos é compensado pelo torque da anisotropia gerada localmente. Para que ocorra o reordenamento dos domínios magnéticos, é necessário superar essa energia de anisotropia.

Como resultado da influência do campo aplicado na amostras, o ciclo de histerese sofre uma “torção” na região da remanência, o que muda as propriedades magnéticas esperadas para um material magnético de simetria cubica[45, 54]. Quando a intensidade do campo é forte suficiente para girar esses momentos congelados, o formato do ciclo volta a ser o esperado, como mostrado na figura 5.8. Acima de 100 K esse comportamento não é mais visto, pois as flutuações térmicas são suficientes para que os momentos não congelem. A magnitude da anisotropia também influencia esse comportamento

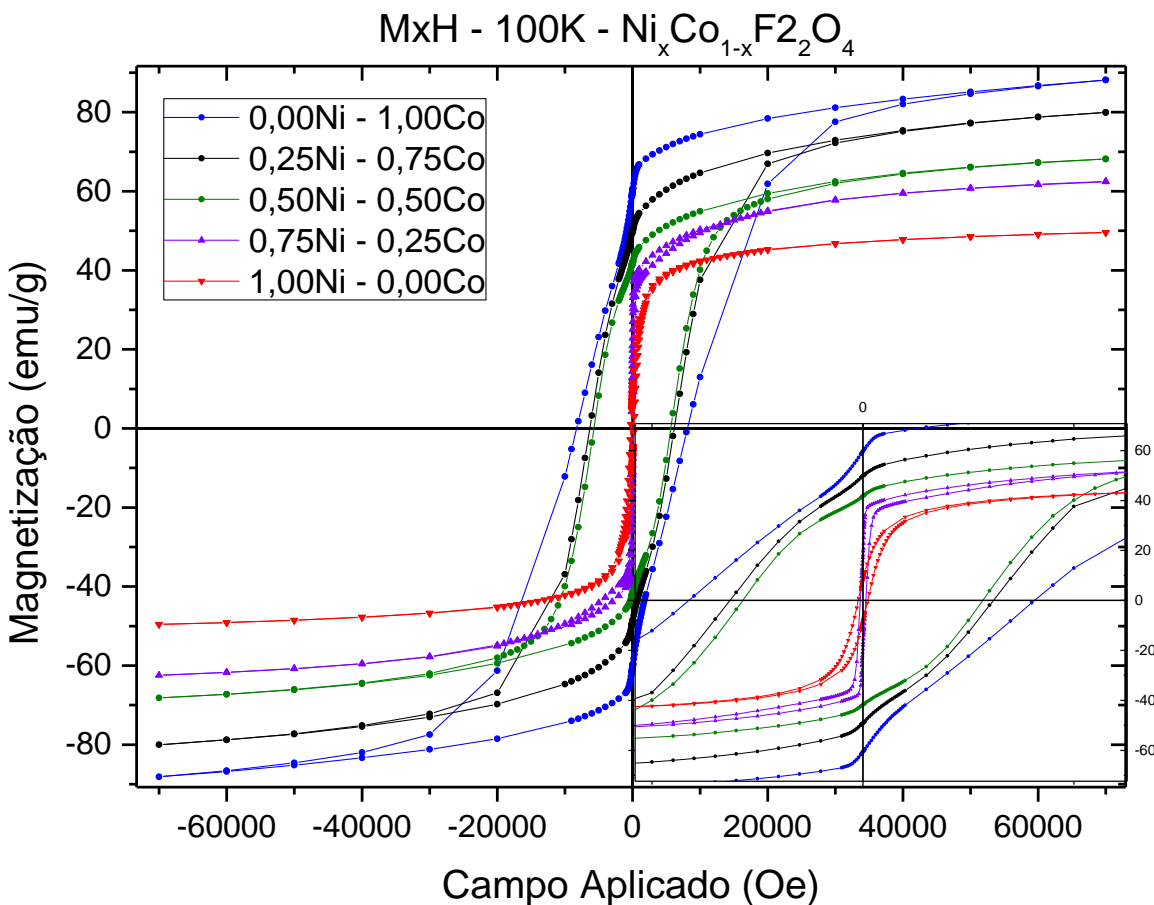


Figura 5.9 curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ feitas a 100 K.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram que as amostras com concentração de níquel superior a 50% não apresentam esse comportamento, pois a energia de anisotropia é facilmente vencida pelo campo e pela temperatura.

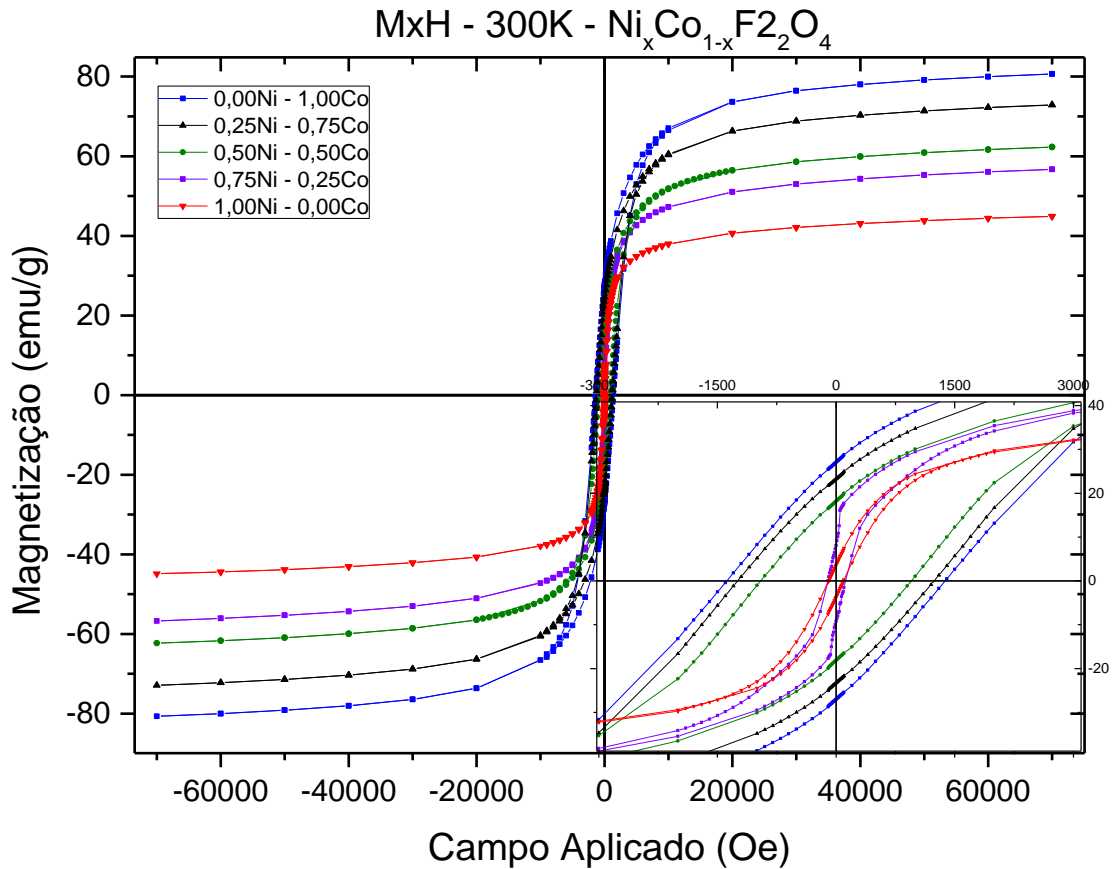


Figura 5.10 curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ feitas a 300 K.

Também é possível observar em todas as curvas a transição do comportamento de um material magnético duro, para um material magnético mole, conforme a concentração de níquel aumenta.

Os valores de campo coercivo também caem de forma esperada conforme a concentração de níquel aumenta. A partir da amostra de $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$, a variação do campo coercivo e da anisotropia, tem uma mudança abrupta na taxa de queda, pode ser causada pela baixa interação entre Ni e Co[28] e pelo fato do tamanho médio de grão dessas duas amostras serem menores.

A anisotropia efetiva foi calculada para cada amostra de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nas temperaturas de 5 até 400 K pelo ajuste nas regiões de altos campos (figura 5.14), quando a magnetização fosse considerada perto da saturação, baseado na hipótese de que o campo fosse suficientemente alto a ponto de apenas restar o processo de rotação, usando o modelo de aproximação da saturação[45] como mostrado nas figuras 5.15 e 5.16.

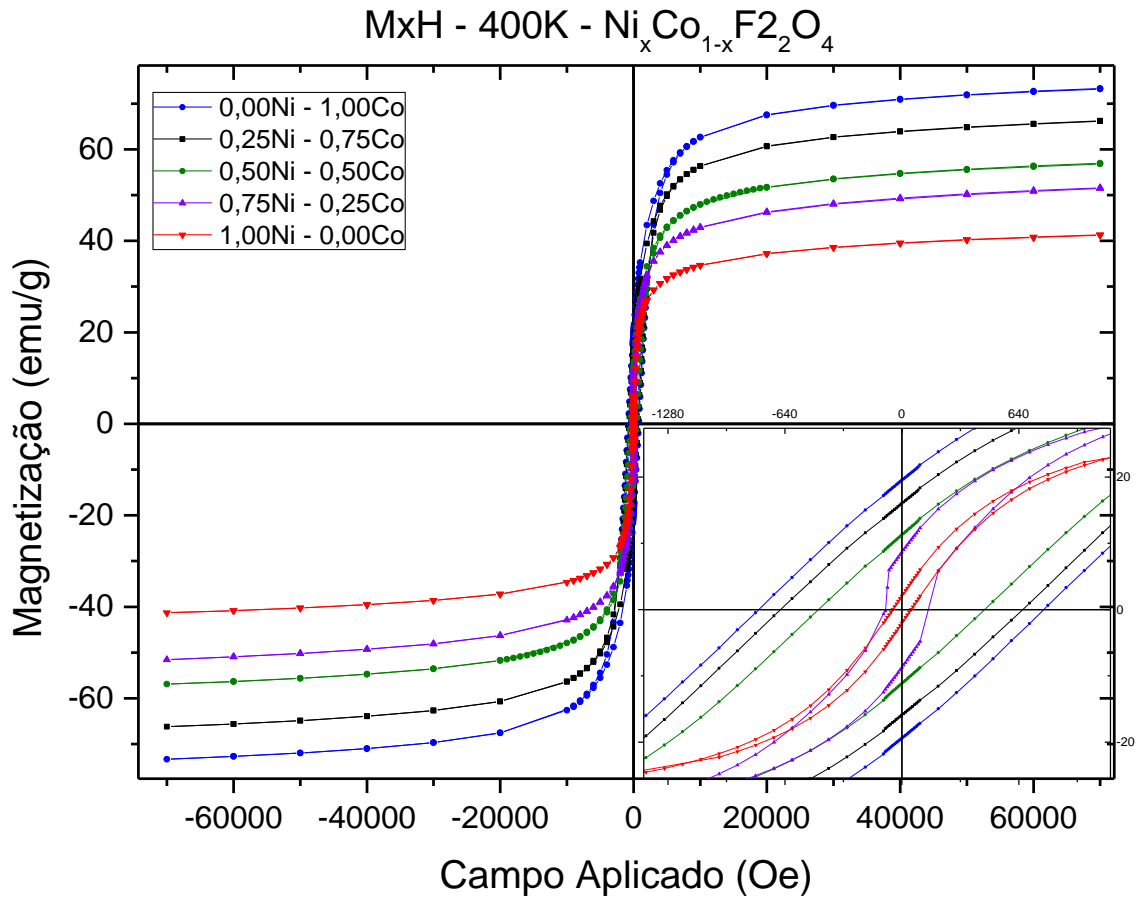


Figura 5.11 curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ feitas a 400 K.

Conforme a concentração de íons de Ni^{2+} aumenta, K_{eff} diminui devido à substituição dos íons de níquel nos mesmos sítios ocupado pelo cobalto. Na concentração de 75% de níquel a anisotropia efetiva se torna linear com a temperatura.

Este efeito está relacionado apenas com a sobreposição de K_{eff} dos íons de cobalto que possuem uma alta energia de anisotropia e são altamente interagentes, porém são menos populosos quando comparado aos íons de Ni^{2+} . Os valores da anisotropia da ferrita de níquel são menores que a da ferritas de cobalto com concentrações de níquel, o que reflete uma baixa energia de

anisotropia para girar seus domínios em qualquer temperatura, assim como mostra os campos coercivos dessas amostras.

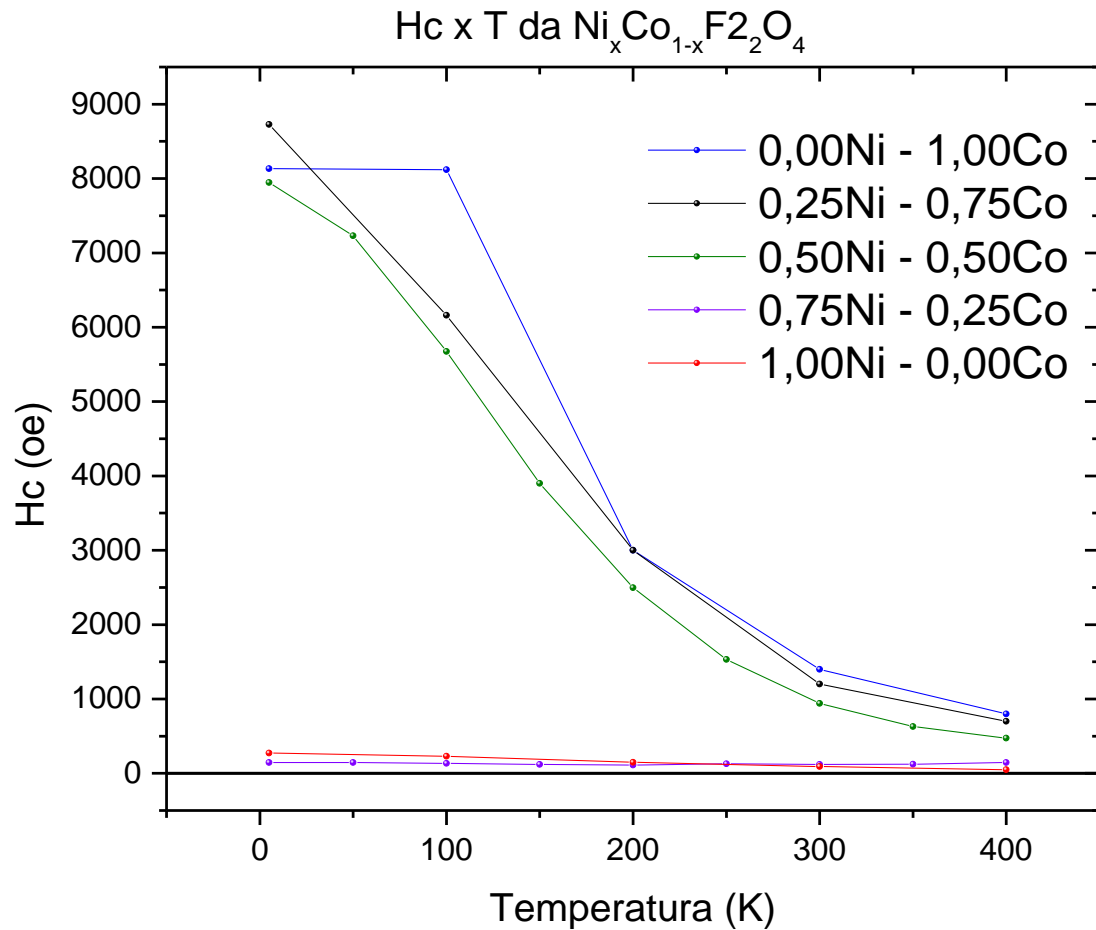


Figura 5.13 Campo coercivo das amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ feitas em diferentes temperaturas.

A anisotropia efetiva para as amostras da $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com $0 < x < 0,75$ aumenta com a diminuição da temperatura. A faixa de temperatura com maior taxa de aumento é entre 200 e 5 K (figura 5.16). Além disso, conforme a concentração de níquel aumenta, também é observado uma queda no valor e na taxa de variação da anisotropia efetiva. A ferrita de níquel apresentam uma variação menor que 1% a cada 100 K conforme indica a tabela 5.3, e indica que ela possui uma fraca dependência com a temperatura. Isso pode estar relacionado ao tamanho de grão reduzido em relação as outras amostras, o que reduz o número de domínios magnéticos, diminuindo a energia para girar os domínios.

Os valores da anisotropia efetiva das amostras de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentam uma magnitude maior que a encontrada na literatura, essa diferença pode ser dada pelo fato que o campo magnético máximo utilizado nas medidas de magnetização não foi alto suficiente para que pudéssemos aplicar o modelo de aproximação da saturação.

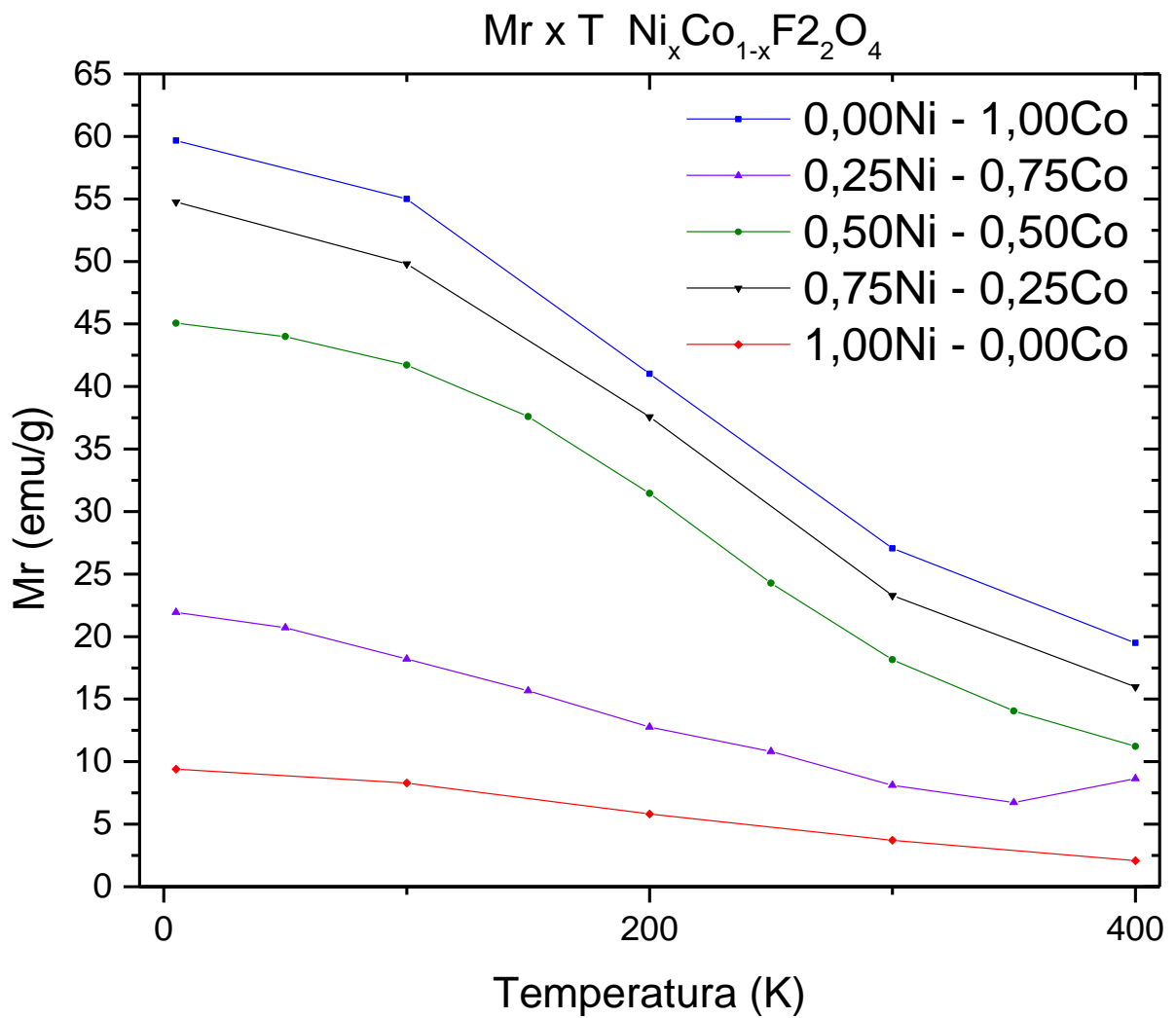


Figura 5.14 Magnetização remanente das amostras de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ feitas em diferentes temperaturas.

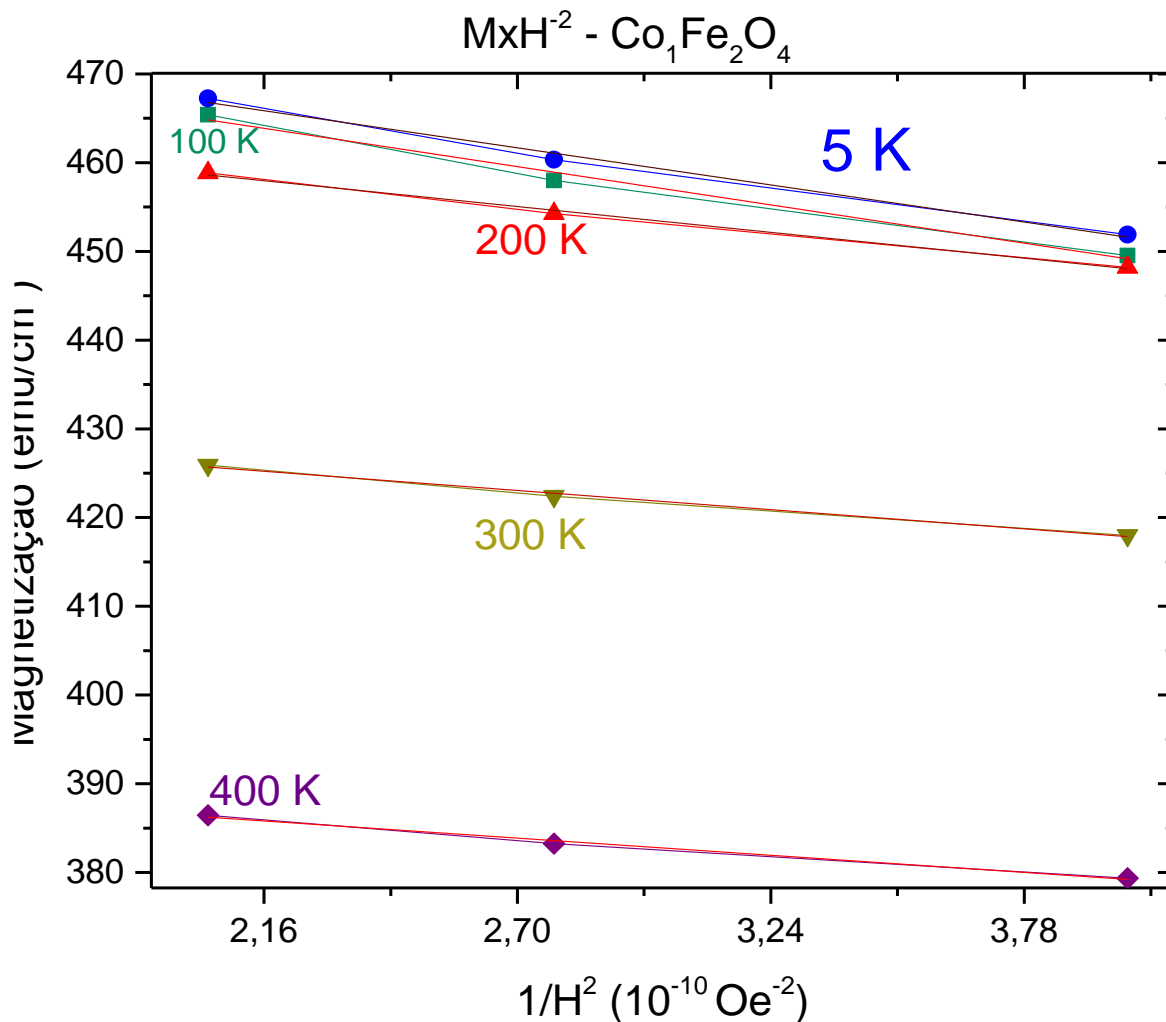


Figura 5.15 Ajuste do modelo de aproximação da saturação das amostras de ferrita de cobalto puro.

A forte dependência da anisotropia com a temperatura da ferrita de cobalto está ligada ao íon Co^{2+} , e é causada pela competição entre a energia térmica e a energia de anisotropia, uma vez que o cobalto é altamente interagente magneticamente com seus vizinhos próximos[7, 51, 58].

Tabela 5.3 Valores de anisotropia efetiva determinada pelo valor de M_s encontrado na literatura, da ferrita de níquel em diferentes temperaturas[35].

Temperatura (K)	K_{Eff} (ergs/cm ³)
5	$0,99 \times 10^7$
100	$1,02 \times 10^7$
200	$1,00 \times 10^7$
300	$0,98 \times 10^7$
400	$0,91 \times 10^7$

O aumento da temperatura reduz essa interação devido à agitação térmica, reduzindo a magnitude do momento magnético. De acordo com o modelo da saturação da magnetização[45], a energia de anisotropia vem como resposta da magnetização em se alinhar com o campo magnético e depende da magnitude dos momentos magnéticos.

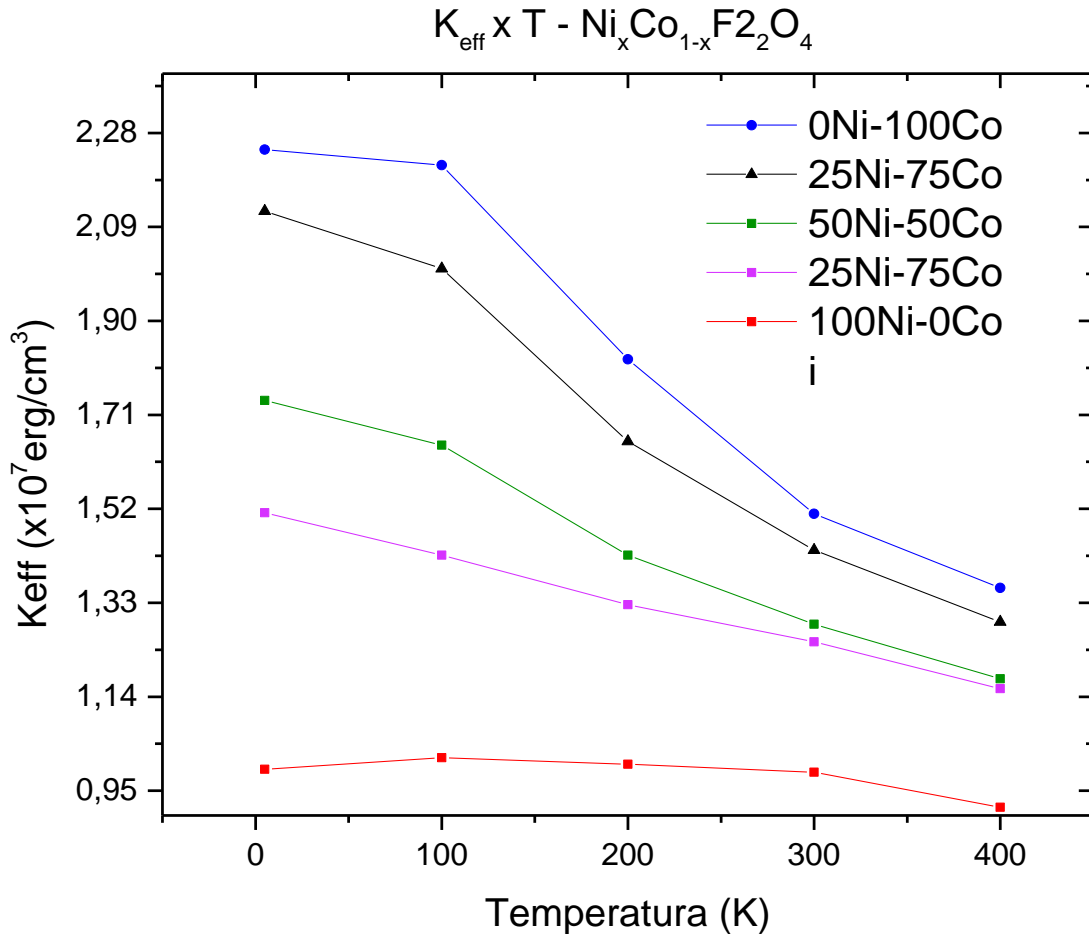


Figura 5.16 Anisotropia efetiva das amostras de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, em função da concentração de níquel, para diferentes temperaturas

Como os momentos tem intensidades menores devido a agitação térmica, a resposta da anisotropia também será menor. Esse comportamento vai diminuindo conforme a concentração de níquel aumenta, devido a baixa interação magnética do íon de Ni^{2+} comparado ao cobalto, até que a dependência com a temperatura se torne linear ou efetivamente nula.

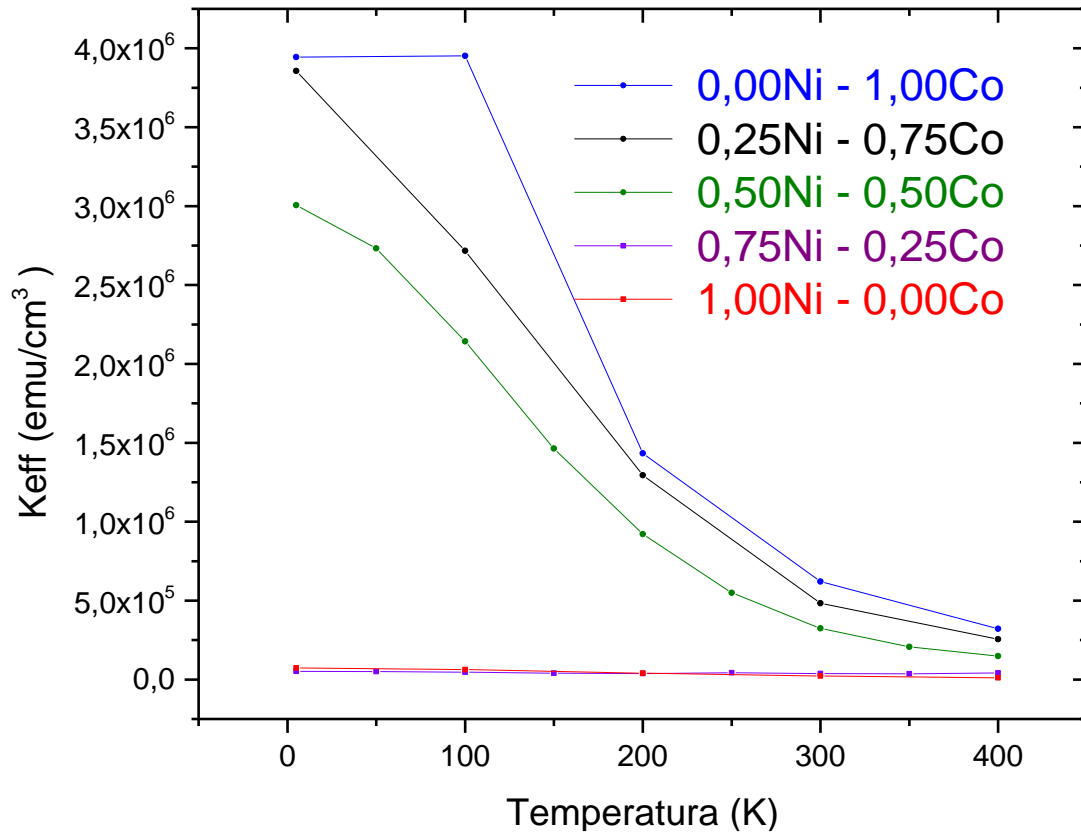


Figura 5.17 Anisotropia efetiva das amostras de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, em função da temperatura, para diferentes concentrações de níquel

6. Conclusão.

A síntese por reação de combustão assistida por micro-ondas se mostrou um método rápido e que garante uma distribuição de grão uniforme e de alta pureza, gerando amostras de alta qualidade para estudos relacionados ao magnetismo de policristais,

As amostras sintetizadas possuem tamanho de grão entre 50 e 85,5 nm e são partículas de multidomínios magnéticos, apresentando altos valores de magnetização de saturação. O aumento da concentração de níquel reduz a magnitude das propriedades magnéticas, até um valor de concentração em que a redução se torna abrupta, mudando todo o perfil do material e fazendo com que a anisotropia das amostras $\text{Ni}_x\text{Co}_{x-1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x entre 0 e 0,50 apresentem valores de materiais magnéticos duros, enquanto para concentrações entre 0,75 e 1, as amostras apresentem comportamentos de materiais magnéticos moles, com baixa energia de anisotropia e fácil inversão de magnetização.

Através da comparação das medidas de magnetização e da constante de anisotropia das amostras pastilhadas e em pó, foi constatado que o processo de pastilhamento altera as propriedades magnéticas das amostras. Essa alteração é devido ao stress interno nas amostras devido ao processo de pastilhamento. Sendo assim, a melhor forma de analisar as propriedades magnéticas das amostras é utilizar as amostras em pó.

Foi observado que a anisotropia magnética aumenta com o aumento da concentração de Co. Esse resultado está relacionado com a ocupação dos íons de cobalto pelos de níquel no sítio octaédrico e com a diferença do tamanho de grão entre cada amostra, o que influencia diretamente o stress entre os grãos, mudando os valores de anisotropia conforme a temperatura aumenta.

7. Perspectivas futuras.

O objetivo desse trabalho foi estudar o efeito da dopagem de cobalto em ferritas de níquel através de medidas magnéticas, em particular a anisotropia magnética. Dada a natureza mais ampla do tema e toda a sua complexibilidade, as perspectivas de trabalhos futuros são:

Ajustar o comportamento da anisotropia magnética em função da temperatura com o modelo proposto por Tachiki e Chikazumi, e então estimar a distribuição dos íons de Co^{2+} e Ni^{2+} nas subredes da estrutura spinélio. Esse ajuste pode ser estendido para concentrações de outros elementos das quais ferritas são sintetizadas.

Investigar de forma mais sistemática a dependência da anisotropia com o estresse entre grãos, controlando a pressão interna/externa do material.

Investigar a influência do tamanho de grão no comportamento anisotrópico das ferritas.

Relacionar as propriedades magnetoestrictivas do material apenas com a curva de magnetização e ampliar os resultados para outras áreas de pesquisas, como por exemplo os materiais multiferróicos.

8. Bibliografia.

1. Ai LH, Jiang J (2009) Rapid synthesis of nanocrystalline Co_3O_4 by a microwave-assisted combustion method. *Powder Technol* 195:11–14. doi: 10.1016/j.powtec.2009.05.006
2. Amiri S, Shokrollahi H (2013) The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Mater Sci Eng C* 33:1–8. doi: 10.1016/j.msec.2012.09.003
3. Arne Lüker (1976) A Short History of Ferroelectricity. *Ther Ggw* 115:1796–1802. doi: 10.4324/9781315881096
4. Bean CP, Livingston JD (1959) Superparamagnetism. *J Appl Phys* 30:S120–S129. doi: 10.1063/1.2185850
5. Bertotti G (1998) Magnetic Hysteresis. *Hysteresis Magn* 3–30. doi: 10.1016/B978-012093270-2/50050-7
6. Blundell S (2005) Units in magnetism Quantity Length Mass Force Energy Magnetic induction Magnetic field strength Magnetic moment Magnetization (= moment per volume) Magnetic susceptibility Molar susceptibility Mass susceptibility Magnetic flux Demagnetization factor sym. Oxford Univ Press 1962005
7. Bozorth RM, Tilden EF, Williams AJ (1955) Anisotropy and magnetostriction of some ferrites. *Phys Rev* 99:1788–1798. doi: 10.1103/PhysRev.99.1788
8. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 60:309–319. doi: 10.1021/ja01269a023
9. Buschow KHJ, Boer FR De (2003) 2.1 Spin and Orbital States of Electrons
10. Callister W, Rethwisch D (2007) *Materials science and engineering: an introduction*
11. Candela GA, Haines RA (1979) A method for determining the region of superparamagnetism. *Appl Phys Lett* 34:868–870. doi: 10.1063/1.90705

12. Carvalho MH, Lima RJS, Meneses CT, Folly WSD, Sarmento VH V, Coelho AA, Duque JGS (2016) Determination of the effective anisotropy constant of CoFe₂O₄ nanoparticles through the T-dependence of the coercive field. *J Appl Phys* 119. doi: 10.1063/1.4942535
13. Coey (2010) Magnetic properties of a new permanent magnet based on a Nd-Fe-B compound (neomax). I. Mössbauer study. Cambridge
14. Cullity (1999) Introduction to magnetic materials. IEEE PRESS
15. Description R (2018) Magnetic Materials Market by Type & Application - 2020 | MarketsandMarkets Keywords Magnetic Materials Market by Type (Semi-Hard Magnet , Soft Magnet , Hard / Permanent Magnet) & by Application (Automotive , Electronics , Industrial , Power Generation . 1–2
16. Devan RS, Y D Kolekar and BKC (2006) Effect of cobalt substitution on the properties of nickel–copper ferrite. *J Phys Condens Matter* 18:9809. doi: 10.1088/0953-8984/18/43/004
17. Developments N (2019) Global Market for Soft Magnetic Materials is Estimated to Reach \$66.6 Billion by 2019. 2018–2019
18. Fair-rite S (2018) History of Ferrite. 1–2
19. Franco A, E Silva FC (2010) High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Appl Phys Lett* 96:10–13. doi: 10.1063/1.3422478
20. Franco A, Machado FLA, Zapf VS (2011) Magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite at high magnetic field. *J Appl Phys* 110:53913. doi: 10.1063/1.3626931
21. Getzlaff M (2007) Fundamentals of Magnetism. Springer
22. Grande C, Engineering M, Pb CG, Depto C, Sp A, Engineering M, Sp C Keywords: Combustion synthesis, nickel ferrite, nanoparticles, magnetic properties. 18–23
23. Gualdi AJ, Prof O, Oliveira AJA De, Sp SC (2014) Modelos dinâmicos de magnetização

aplicados em

24. Gualdi AJ, Zabotto FL, Garcia D, De Oliveira AJA (2013) Stress magnetization model for magnetostriction in multiferroic composite. *J Appl Phys* 114:1–6. doi: 10.1063/1.4816785
25. Hankare PP, Sanadi KR, Garadkar KM, Patil DR, Mulla IS (2013) Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method. *J Alloys Compd* 553:383–388. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.181
26. Hoyos JRM, Zabotto FL, Garcia D, Kiminami RHG a. (2013) Microwave sintering of nickel ferrite synthesized by the Pechini method. *Cerâmica* 59:360–365. doi: 10.1590/S0366-69132013000300003
27. Jackson JD (1962) Jackson - Classical Electrodynamics (3rd Ed.).pdf. *Am. J. Phys.* 641
28. Kambale RC, Shaikh PA, Kamble SS, Kolekar YD (2009) Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite. *J Alloys Compd* 478:599–603. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.101
29. Lima AC, Morales MA, Araújo JH, Soares JM, Melo DMA, Carriço AS (2015) Evaluation of (BH) max and magnetic anisotropy of cobalt ferrite nanoparticles synthesized in gelatin. *Ceram Int* 41:11804–11809. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.148
30. Maaz K, Karim S, Mumtaz A, Hasanain SK, Liu J, Duan JL (2009) Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *J Magn Magn Mater* 321:1838–1842. doi: 10.1016/j.jmmm.2008.11.098
31. Maaz K, Mumtaz A, Hasanain SK, Ceylan A (2007) Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater* 308:289–295. doi: 10.1016/j.jmmm.2006.06.003
32. Manova E, Kunev B, Paneva D, Mitov I, Petrov L (2004) Mechano-synthesis,

- Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt ferrite, CoFe_2O_4 . *Chem Mater* 16:5689–5696. doi: 10.1016/j.jmmm.2006.06.003
33. Mendonça (2013) Investigação das propriedades estruturais e magnéticas de sistema de ferritas nanoestruturadas para aplicação de hipertermia. Universidade federal de Sergipe
 34. Morrish AH (1965) *The Physical Principles of Magnetism*
 35. Muscas G, Yaacoub N, Concas G, Sayed F, Sayed Hassan R, Greneche JM, Cannas C, Musinu A, Foglietti V, Casciardi S, Sangregorio C, Peddis D (2015) Evolution of the magnetic structure with chemical composition in spinel iron oxide nanoparticles. *Nanoscale* 7:13576–13585. doi: 10.1039/C5NR02723C
 36. Nairan A, Khan M, Khan U, Iqbal M, Riaz S, Naseem S (2016) Temperature-Dependent Magnetic Response of Antiferromagnetic Doping in Cobalt Ferrite Nanostructures. *Nanomaterials* 6:73. doi: 10.3390/nano6040073
 37. Nan CW, Bichurin MI, Dong S, Viehland D, Srinivasan G (2008) Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *J Appl Phys* 103. doi: 10.1063/1.2836410
 38. Nuernberg RB (2014) Síntese e sinterização em micro-ondas, e caracterização da perovskita $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Universidade Federal de São Carlos
 39. Oyarzún S, Tamion A, Tournus F, Dupuis V (2015) Size effects in the magnetic anisotropy of embedded cobalt nanoparticles: from shape to surface. *Nat Publ Gr* 16–21. doi: 10.1038/srep14749
 40. Pradhan AK, Zhang K, Hunter D, Dadson JB, Loiutts GB, Bhattacharya P, Katiyar R, Zhang J, Sellmyer DJ, Roy UN, Cui Y, Burger A (2005) Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO_3 . *J Appl Phys* 97. doi: 10.1063/1.1881775

41. Proctor TC, Chudnovsky EM, Garanin DA (2015) Scaling of coercivity in a 3d random anisotropy model. *J Magn Magn Mater* 384:181–185. doi: 10.1016/j.jmmm.2015.02.047
42. R. Skomski *Simple Models of Magnetism*. Oxford Graduate Texts
43. Rabe KM, Ahn C, Triscone J-M (2007) *Topics in Applied Physics Volume 105*
44. Roberto de Freitas M, Lisboa de Gouveia G, José Dalla Costa L, Jesus Aparecido de Oliveira A, Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami R *Microwave Assisted Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Nickel-doped Cobalt Ferrites*. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0077
45. S. Chikazumi (1997) *Physics of Ferromagnetism*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford,1997). (Oxford University Press, Oxford,1997)
46. Sathishkumar G, Venkataraju C, Sivakumar K (2010) Synthesis, Structural and Dielectric Studies of Nickel Substituted Cobalt-Zinc Ferrite. *Mater Sci Appl* 1:19–24. doi: 10.4236/msa.2010.11004
47. Shahbaz Tehrani F, Daadmehr V, Rezakhani a. T, Hosseini Akbarnejad R, Gholipour S (2012) Structural, Magnetic, and Optical Properties of Zinc- and Copper-Substituted Nickel Ferrite Nanocrystals. *J Supercond Nov Magn* 25:2443–2455. doi: 10.1007/s10948-012-1655-5
48. Skomski R *Simple Models of Magnetism*
49. Stoner EC (1940) Ferromagnetismus. By R. Becker and W. Döring. *J Phys Chem* 44:531. doi: 10.1021/j150400a018
50. Stoner EC, Wohlfarth EP (1948) A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci* 240:599–642. doi: 10.1098/rsta.1948.0007

51. Tachiki M (1960) Origin of the Magnetic Anisotropy Energy of Cobalt Ferrite. *Prog Theor Phys* 23:1055–1072. doi: 10.1143/PTP.23.1055
52. Wijn JS& HPJS& HPJ (1959) Ferrites. Wijn Ferrites Philips Technical Library
53. Within M B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., AddisonWesley, London, 1978
54. Yanes R, Chubykalo-Fesenko O, Evans RFL, Chantrell RW (2010) Temperature dependence of the effective anisotropies in magnetic nanoparticles with Néel surface anisotropy. *J Phys D Appl Phys* 43. doi: 10.1088/0022-3727/43/47/474009
55. Zabotto F (2010) SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS DE FERRITAS DE Co E Ni E FERROELÉTRICOS NO CFM. *BdtdUfscarBr* 159
56. Zalite I, Heidemane G, Kodols M, Grabis J, Maiorov M (2012) The synthesis, characterization and sintering of nickel and cobalt ferrite nanopowders. *Medziagotyra* 18:3–7. doi: 10.5755/j01.ms.18.1.1332
57. The Philips FEG SEM Handbook
58. R M Bozorth_ American Society for Metals._ et al-Magnetic properties of metals and alloys-Cleveland (1959).pdf