



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**  
**DOUTORADO EM FÍSICA**

**CINTIA RAQUEL DUARTE DE FREITAS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE**  
**NANOPARTÍCULAS DE  $CoO$  E  $CoO@MnFe_2O_4$**

**FORTALEZA**

**2023**

CINTIA RAQUEL DUARTE DE FREITAS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $CoO$  E  $CoO@MnFe_2O_4$

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. José Marcos Sasaki.  
Coorientador: Dr. João Maria Soares.

FORTALEZA

2023



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- F936e Freitas, Cintia Raquel Duarte de.  
Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de CoO e CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /  
Cintia Raquel Duarte de Freitas. – 2023.  
109 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.  
Coorientação: Prof. Dr. João Maria Soares.
1. Core-Shell. 2. Exchange Bias. 3. Óxido de Cobalto. 4. Ferrita de Manganês. 5. Nanopartículas. I.  
Título.

CDD 530

---

CINTIA RAQUEL DUARTE DE FREITAS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $CoO$  E  $CoO@MnFe_2O_4$

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 17/11/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. João Maria Soares (Coorientador)  
Universidade do Estado do Rio Grande do  
Norte (UERN)

---

Prof. Dr. Carlos William De Araújo Paschoal  
Universidade Federal de Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Eduardo Padron Hernandez  
Universidade Federal do Pernambuco (UFPE)

---

Prof. Dr. José Humberto Araújo  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
(UFRN)

À meu pai, José Eudes, e a minha Avó, Maria  
Ivone (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa da minha vida cumprida, em meio a uma série de desafios intensificados por uma pandemia, que foi superada e eu sozinha não poderia julgar-me vitoriosa.

Agradeço à Deus, pela minha vida, e por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo do caminho.

Agradeço à minha filha, Ana Cecília, por ser luz na minha vida e minha fonte de motivação.

Agradeço à toda minha família, especialmente à minha mãe Lêda Duarte, que sempre me apoiou em todos os momentos e aos meus irmãos, Leandro e Simone, pelo apoio incondicional durante essa jornada.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela orientação e confiança para que esse trabalho fosse realizado.

Agradeço ao meu co-orientador, Prof. Dr. João Maria Soares, pela orientação, dedicação e confiança para desenvolver este trabalho. E aos demais professores Prof. Dr. Rodolfo Bezerra, Prof. Dr. Fernando Machado e Prof. Dr. Pablo Trajano, pela disponibilidade e profissionalismo durante a orientação neste trabalho.

Agradeço aos amigos e colegas de pesquisa: Henrique, Meirielle e Jayson, pelas discussões experimentais.

Agradeço aos amigos: Luciano Aguiar, Thiago Moura, Wendel Oliveira, Francisco Marciano, Damião Ferreira, Fernando Belchior que, além de discussões relacionadas ao trabalho, também participaram de momentos de descontração ao longo desse processo e ainda de alguns momentos de lágrimas.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Física da UFC. Em especial a Rejane Coelho, secretária do curso de Pós-graduação em Física, sempre disposta a ajudar.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-graduação em Física da UFC, os quais dedicaram seus tempos ministrando disciplinas essenciais para a minha formação profissional.

Agradeço a cada professor que compôs a banca examinadora nas defesas de qualificação e de tese pelas suas contribuições.

Agradeço às agências de fomento: Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento (FUNCAP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo suporte financeiro durante minha formação.

Agradeço à todos os meus demais familiares e amigos que, mesmo que distantes, me forneceram apoio e incentivo ao longo dessa jornada.

## RESUMO

Pesquisas com nanopartículas vem crescendo no ambiente científico devido estas nanopartículas resultarem da combinação de materiais com propriedades distintas, o que permite vislumbrar aplicações de novas propriedades e fenômenos nos diversos setores da ciência e da tecnologia. No caso de nanopartículas *core-shell* bimagnéticas, efeitos de acoplamento magnético na interface incidem sobre a magnetização, a anisotropia e a coercividade dos materiais de partida, por exemplo e podem contribuir para obtenção de nanopartículas com propriedades magnéticas superiores ou direcionadas a um tipo específico de aplicação. Neste trabalho apresentamos um estudo sobre os métodos de síntese, caracterização estrutural e magnética de nanopartículas de CoO revestidas com  $MnFe_2O_4$ . As amostras foram preparadas pelo método de co-precipitação e reação por coordenação iônica (RCI), com redução de  $N_2$ . Através da caracterização estrutural e morfológica, demonstramos a obtenção de nanoestruturas com fases puras. Resultados de difração de raios-X (DRX) mostraram a formação das fases cristalinas de CoO e  $MnFe_2O_4$ , todas com simetria cúbica e grupos espaciais: Fm-3m e Fd-3m. O diâmetro médio do núcleo de CoO variaram entre 8 nm à 10 nm, e a espessura da casca de  $MnFe_2O_4$  foi de  $\approx 2$  nm. Realizando uma ampla análise magnética experimental, avaliamos a resposta magnética para as fases CoO e  $MnFe_2O_4$ , bem como para a nanoestrutura *core-shell*. Medidas de ciclo de histerese magnética em temperatura ambiente e em baixa temperatura foram feitas nas amostras. Para as nanopartículas  $CoO@MnFe_2O_4$ , as medidas de magnetização em baixa temperatura com diferentes campos, os ciclos de histereses apresentaram um deslocamento, efeito chamando de “*Exchange Bias*”, além de um aumento na coercividade. Um estudo detalhado também foi feito nas nanopartículas de CoO, com diâmetro médio de 8 nm. Medidas de *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC), apresentaram um forte indicativo do comportamento *spin-glass*.

Palavras-chave: *core-shell*; óxido de cobalto; ferrita de manganês; nanopartículas; *exchange bias*.

## ABSTRACT

Research with nanoparticles has been growing in the scientific environment because these nanoparticles result from the combination of materials with different properties, which allows us to envision applications of new properties and phenomena in different sectors of science and technology. In the case of bimagnetic *core-shell* nanoparticles, magnetic coupling effects at the interface affect the magnetization, anisotropy and coercivity of the starting materials, for example, and can contribute to obtaining nanoparticles with superior magnetic properties or directed towards a specific type of application. In this work we present a study on the synthesis methods, structural and magnetic characterization of CoO nanoparticles coated with  $MnFe_2O_4$ . The samples were prepared by the co-precipitation and ionic coordination reaction (RCI) method, with reduction of  $N_2$ . Through structural and morphological characterization, we demonstrated the obtaining of nanostructures with pure phases. X-ray diffraction (XRD) results showed the formation of crystalline phases of CoO and  $MnFe_2O_4$ , all with cubic symmetry and space groups: Fm-3m and Fd-3m. The average diameter of the CoO core varied between 8 nm and 10 nm, and the thickness of the  $MnFe_2O_4$  shell was  $\approx 2$  nm. Performing a broad experimental magnetic analysis, we evaluated the magnetic response for the CoO and  $MnFe_2O_4$  phases, as well as for the *core-shell* nanostructure. Magnetic hysteresis cycle measurements at room temperature and at low temperature were made on the samples. For the  $CoO@MnFe_2O_4$  nanoparticles, magnetization measurements at low temperatures with different fields, the hysteresis cycles showed a displacement, an effect called "*Exchange Bias*", in addition to an increase in coercivity. A detailed study was also carried out on CoO nanoparticles, with an average diameter of 8 nm. *Zero Field Cooling* (ZFC) and *Field Cooling* (FC) measurements showed a strong indication *spin-glass* behavior.

Keywords: *core-shell*; cobalt oxide; manganese ferrite; nanoparticles; *exchange bias*.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cúbica do óxido de cobalto, CoO . . . . .	22
Figura 2 – Representação da organização estrutural de uma ferrita do tipo espinélio . . .	24
Figura 3 – Representação esquemática da nanopartícula núcleo AFM e casca FiM. . . . .	27
Figura 4 – Diagrama dos multidomínios magnéticos de acordo com o tamanho da partícula. Imagem adaptada. . . . .	28
Figura 5 – Representação da barreira de energia de anisotropia uniaxial para a reversão da magnetização na ausência de campo externo. . . . .	29
Figura 6 – Curvas de histereses magnéticas de partículas de Co cobertas por uma fina camada de CoO. . . . .	31
Figura 7 – Diagrama esquemático da configuração de momentos de uma bicamada AFM-FM . . . . .	32
Figura 8 – Ciclo de histerese característico do <i>exchange bias</i> . . . . .	34
Figura 9 – Exemplo de efeito de treinamento para os 20 primeiros ciclo de histerese. . . . .	35
Figura 10 – Dependência de $H_{EB}$ e $H_C$ com a temperatura para uma amostra de $FeF_2/Fe$ . . . . .	36
Figura 11 – Dependência de $H_{EB}$ e $H_C$ com a espessura da camada AFM para uma amostra de $NiFe/FeMn$ . . . . .	37
Figura 12 – Configurações interfaciais colineares: (a) Não compensada e (b) Compensada. . . . .	38
Figura 13 – Configurações interfaciais não-colineares formando um ângulo de $90^\circ$ . . . . .	38
Figura 14 – Balão fundo redondo de 3 bocas utilizado na síntese. . . . .	41
Figura 15 – Esquema simplificado do método de Co-precipitação . . . . .	42
Figura 16 – Esquema simplificado do método de RCI . . . . .	43
Figura 17 – Esquema de difração de raios X por planos de átomos de um cristal . . . . .	46
Figura 18 – Difratorômetro de raios X do LRX – UFC . . . . .	48
Figura 19 – Pico de difração e sua largura meia altura . . . . .	50
Figura 20 – Picos de difração com relação a deformação causada na rede cristalina. . . . .	54
Figura 21 – Ilustração de microscópio eletrônico de transmissão - MET . . . . .	57
Figura 22 – Esquema de funcionamento do MAV . . . . .	61
Figura 23 – Magnetômetro de amostra vibrante do CSAMA – UERN . . . . .	62
Figura 24 – Ciclo de histerese com as principais grandezas que podem ser extraídas dessa medida. . . . .	63

Figura 25 – PPMS do Laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE. . . . .	65
Figura 26 – Difratoformas de raios X das amostras de CoO calcinada em 350°C (a) e 500°C (b) por 2h sob uma atmosfera inerte de N <sub>2</sub> . . . . .	66
Figura 27 – Difratoforma de raios X da síntese de CoO calcinada à 500°C por 2h sob fluxo de Nitrogênio. Os círculos são os dados experimentais, as linhas vermelhas consistem nos ajustes, R-WP e $\chi^2$ são os fatores de confiança obtidos com o refinamento Rietveld. . . . .	67
Figura 28 – Gráfico de Williamson-Hall para as nanopartículas de CoO calcinada em 500° em 2h com fluxo de N <sub>2</sub> . . . . .	68
Figura 29 – Difratoforma de raios X da amostra CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Os círculos são os dados experimentais, as linhas vermelhas consistem nos ajustes, R-WP e $\chi^2$ são os fatores de confiança obtidos com o refinamento Rietveld. . . . .	69
Figura 30 – Padrões DRX para nanopartículas (a) de fase única de CoO e (b) para o CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Os círculos são os dados experimentais, as linhas vermelhas consistem nos ajustes, R-WP e $\chi^2$ são os fatores de confiança obtidos com o refinamento Rietveld. . . . .	70
Figura 31 – Gráfico de Williamson-Hall para a fase de CoO das nanopartículas de CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calcinada em 250° por 4h com atmosfera inerte de N <sub>2</sub> . . . . .	71
Figura 32 – Método gráfico SSP para a fase de MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> das nanopartículas de CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calcinada em 250° por 4h com atmosfera inerte de N <sub>2</sub> . . . . .	72
Figura 33 – Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoO numa escala de 20nm. . . . .	73
Figura 34 – Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> numa escala de 20nm. . . . .	73
Figura 35 – Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> numa escala de 50nm. . . . .	74
Figura 36 – (a) Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoO numa escala de 20nm. (b) Imagem feita com uma resolução de 5nm. (c) Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas . . . . .	75
Figura 37 – Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> numa escala de 50nm (a) e o histograma (b). . . . .	76

Figura 38 – Distâncias interplanares da amostra $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	77
Figura 39 – Anéis de difração com os espaçamentos interplanares. . . . .	78
Figura 40 – Magnetizações $M_{ZFC}$ e $M_{FC}$ em função da temperatura adquirida com campos de 100 Oe para as nanopartículas de CoO. Na inserção, trazemos a $T_f$ e $T_B$ . . . . .	79
Figura 41 – Magnetizações $M_{ZFC}$ e $M_{FC}$ em função da temperatura adquirida com campos de 100 Oe para as nanopartículas de $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$ . Na inserção, trazemos a $T_B$ . . . . .	80
Figura 42 – Curvas de magnetização à 5 K, 150 K e 300 K para as nanopartículas de CoO. Na inserção, evidenciamos pequenos campos coercivos. . . . .	81
Figura 43 – Curvas de magnetização em temperaturas selecionadas para a nanopartículas núcleo@casca $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$ com campo de 85 kOe. Na inserção, trazemos o aumento do campo $H_C$ e o campo $H_{EB}$ . . . . .	82
Figura 44 – Dependência de $H_C$ e $H_{EB}$ com a temperatura para as nanopartículas de $\text{CoO@CoFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	83
Figura 45 – Difratogramas de raios X das amostras de CoO calcinada em $350^\circ\text{C}$ por 2h sob uma atmosfera inerte de $\text{N}_2$ . Os círculos são os dados experimentais, as linhas vermelhas consistem nos ajustes, R-WP e $\chi^2$ são os fatores de confiança obtidos com o refinamento Rietveld. . . . .	85
Figura 46 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CoO calcinada em $350^\circ\text{C}$ por 2h sob uma atmosfera inerte de $\text{N}_2$ . . . . .	86
Figura 47 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em duas regiões diferentes das nanopartículas de CoO. . . . .	87
Figura 48 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e histograma de distribuição de tamanho de partícula, ajustados com uma função log-normal, para as nanopartículas de CoO. . . . .	87
Figura 49 – Curvas de magnetização à 100 K, 150 K, 200 K e 300 K para as nanopartículas de CoO. . . . .	88
Figura 50 – Curva de magnetização à 2 K para as nanopartículas de CoO. Na inserção, destacamos o aumento do campo $H_C$ . . . . .	89
Figura 51 – Magnetizações $M_{ZFC}$ e $M_{FC}$ em função da temperatura adquirida com campos de 100 Oe, 250 Oe, 500 Oe e 10 kOe para as nanopartículas de CoO. Nas inserções, destacamos um pico em 250 K. . . . .	90

Figura 52 – Magnetizações $M_{ZFC}$ e $M_{FC}$ em função da temperatura adquirida com campos de 100 Oe, 250 Oe, 500 Oe para as nanopartículas de CoO. . . . .	91
Figura 53 – Valores observados experimentalmente para a temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ) com ajuste da linha de Almeida - Thouless (AT). . . . .	93
Figura 54 – Componente real da suscetibilidade magnética AC, em frequências selecionadas, em função da temperatura para as nanopartículas CoO. . . . .	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos óxidos de cobalto de acordo com sua valência. . . . .	21
Tabela 2 – Reagentes Utilizados . . . . .	39
Tabela 3 – Parâmetros estruturais obtidos pelo método <i>Rietveld</i> . Parâmetros de rede $a = b = c$ , densidade, diâmetro médio $D$ , microdeformação ( $\epsilon$ ) e qualidade do ajuste $\chi^2$ e R-WP. . . . .	71

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	Distância atômica (Angstrom)
$a, b, c$	parâmetros de rede de célula unitária.
$d$	Distância entre planos cristalinos.
$D$	Tamanho do cristalito.
$\varepsilon$	Microdeformação.
$k$	Constante de Scherrer
$\beta$	Largura meia altura do pico de difração de raios X.
$hkl$	Índices de Miller.
$\lambda$	Comprimento de onda
$y_i(\text{calc})$	Intensidade de raios X calculada para cada ponto.
$y_i(\text{obs})$	Intensidade de raios X observada para cada ponto.
$\chi^2$	Qualidade do ajuste do refinamento.
$E_a$	Energia de anisotropia.
$\Delta E$	Barreira de energia.
$K$	Constante de anisotropia.
$k_B$	Constante de Boltzmann.
$e$	Carga do elétron.
$\tau_N$	Tempo de relaxação superparamagnética.
$C$	Constante de Curie.
$T_C$	Temperatura de Curie.
$T_N$	Temperatura de Néel.
$T_B$	Temperatura de bloqueio.
$T_{irr}$	Temperatura de irreversibilidade.
$\varepsilon_{FM}$	Espessura da camada ferromagnética.
$\vec{H}$	Campo magnético.
$\chi$	Suscetibilidade magnética por unidade de volume.

$\vec{M}$	Magnetização.
$H_C$	Campo coercivo.
$H_{EB}$	Campo de “ <i>exchange bias</i> ”.
$T_{EB}$	Temperatura limite para o “ <i>exchange bias</i> ”.
$M_r$	Magnetização remanente.
$M_s$	Magnetização de saturação.
$T_f$	Temperatura de congelamento de <i>spin</i> (“ <i>Freezing</i> ”).
$T_g$	Temperatura de transição de vidro de <i>spin</i> (“ <i>Glass</i> ”).

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .	21
2.1	Óxido de Cobalto . . . . .	21
2.2	Ferritas . . . . .	23
2.3	Nanopartículas magnéticas tipo <i>Core-Shell</i> . . . . .	26
2.4	Superparamagnetismo . . . . .	28
2.5	<i>Exchange Bias</i> . . . . .	30
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL . . . . .	39
3.1	Preparação da amostra . . . . .	39
3.2	Sínteses . . . . .	40
3.2.1	<i>Síntese pelo método de Co-precipitação</i> . . . . .	40
3.2.2	<i>Síntese pelo método de Reação por Coordenação Iônica (RCI)</i> . . . . .	42
3.3	Métodos de Caracterização Estrutural . . . . .	44
3.3.1	<i>Difração de Raios X</i> . . . . .	44
3.3.1.1	<i>Produção de Raios X</i> . . . . .	44
3.3.1.2	<i>Difração de raios X e a Lei de Bragg</i> . . . . .	45
3.3.2	<i>Método Rietveld</i> . . . . .	47
3.3.2.1	<i>Fórmula de Scherrer e Fórmula de Stokes-Wilson</i> . . . . .	52
3.3.2.2	<i>Método gráfico de Williamson-Hall</i> . . . . .	53
3.3.2.3	<i>Método gráfico Size-Strain</i> . . . . .	55
3.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET</i> . . . . .	56
3.4	Métodos de Caracterização Magnética . . . . .	59
3.4.1	<i>Magnetômetro de Amostra Vibrante</i> . . . . .	59
3.4.2	<i>Sistema de Medidas de Propriedades Físicas - PPMS</i> . . . . .	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	66
4.1	<i>CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> . . . . .	66
4.1.1	<i>Difratometria de raios X</i> . . . . .	66
4.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET</i> . . . . .	72
4.1.3	<i>Medidas de M<sub>ZFC/FC</sub></i> . . . . .	76
4.1.4	<i>Medidas de MxH</i> . . . . .	79



4.2	CoO . . . . .	84
4.2.1	<i>Caracterização estrutural e morfológica</i> . . . . .	84
4.2.2	<i>Caracterização Magnética</i> . . . . .	86
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> . . . . .	95
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	97
	<b>APÊNDICE A – PUBLICAÇÃO RELACIONADA À TESE</b> . . . . .	104

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, estamos vivendo em um mundo que está em constante avanço tecnológico. Estudos e aplicações na área de Nanociência e Nanotecnologia vem crescendo e viabilizando a caracterização de materiais em dimensões nanométricas. A nanotecnologia já é um negócio de bilhões de dólares que atrai a cada dia mais investimento, em todo o planeta, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico[1].

Richard Feynman em 1959, no Instituto de Tecnologia da Califórnia deu uma palestra no encontro anual da *American Physical Society*, apresentando uma visão tecnológica de miniaturização extrema, vários anos antes da palavra “*chip*” fazer parte do nosso vocabulário e também falou sobre as dificuldades de se manipular e controlar objetos de pequena escala. Extrapolando as leis físicas conhecidas, Feynman visualizou uma tecnologia capaz de construir nano-objetos átomo por átomo, molécula por molécula. Esse discurso foi considerado o ponto de partida da nanociência. Desde então várias invenções e descobertas vem acontecendo na ciência, com o intuito de manipular a estrutura da matéria e criar arranjos que possibilitem produzir novos materiais e aplicações[2].

Nanopartículas, ou seja, partículas em escala nanométricas, possuem propriedades magnéticas notáveis. Nanopartículas com essas características são sintetizadas por vários processos diferentes, seja por via química ou física. A escolha da síntese tem como objetivo a produção de um material uniforme, com domínio da morfologia, do tamanho e da distribuição do tamanho de partícula, reprodutível e cujas propriedades sejam controladas. Dessa forma, novas formas de sínteses vem surgindo, com cada vez mais controle de tamanho e formas. Hoje em dia é possível produzir partículas de tamanhos da ordem de nanômetros com características magnéticas bem mais relevantes do que materiais encontrados na forma de *Bulk* (volumosa), abrindo novos campos com materiais adaptados para biologia, mecânica, magnetismo óptico, catálise química, células solares e microeletrônica.

Entre elas, a estrutura *core-shell* é uma classe particular de nanopartículas, que podem combinar diferentes propriedades de dois ou mais materiais que os constituem. Em trabalhos anteriores, a casca era usada apenas como revestimento protetor para o núcleo. Mais recentemente, demonstrou-se que é possível ajustar as propriedades físicas de forma a alcançar as funcionalidades desejadas em uma única nanopartícula [3].

No caso de nanopartículas *core-shell* bimagnéticas, efeitos de acoplamento magné-

tico na interface incidem sobre a magnetização, a anisotropia e a coercividade dos materiais de partida, por exemplo, e podem contribuir para obtenção de nanopartículas com propriedades magnéticas superiores ou direcionadas a um tipo específico de aplicação [4,5]. Estudos recentes mostram o impacto do acoplamento entre dois materiais magnéticos diferentes, materiais magneticamente duros e macios, no núcleo e na casca respectivamente, e devido ao acoplamento magnético entre o núcleo e a casca, surgem novas fases magnéticas e algumas características modificadas na nanopartícula[6].

Nanopartículas núcleo-casca são de grande interesse na pesquisa científica, por apresentarem potencial para desenvolver ímãs livres de terras raras e em aplicações como armazenamento de dados de alta densidade, sensores de válvula de spin e em aplicações clínicas e biomédicas, entre outras [5, 7]. Nesse sentido, a compreensão dos mecanismos que governam o comportamento magnético dessas nanoestruturas é crucial para o desenvolvimento de materiais de engenharia para aplicações inovadoras. Portanto, o entendimento da interação de troca na interface entre duas fases magnéticas e sua estrutura cristalina são essenciais para melhor descrever o comportamento magnético desses sistemas nanoestruturados multifuncionais[5].

Uma das propriedades magnéticas exigidas para estruturas núcleo-casca a serem usadas no desenvolvimento de ímãs rígidos livres de terras raras é apresentar altas coercividades ( $H_C$ ). Nessa linha, Enio Lima *et al* encontraram um  $H_C$  de  $\approx 28$  kOe e um fator de quadratura ( $M_r/M_S$ ) de  $\approx 0,79$  ao investigar nanopartículas de  $CoO@CoFe_2O_4$ . O alto valor de  $H_C$  observado neste material compósito foi atribuído ao forte acoplamento de troca na interface das fases AFM e FM [4].  $ZnO@CoFe_2O_4$  é outro composto que apresentou alto valor de ( $H_C$ ). Neste sistema, a melhoria no endurecimento magnético é creditada a uma contribuição de uma grande anisotropia magnética de superfície [8].  $CoO@MnFe_2O_4$  também está entre as nanoestruturas que são boas candidatas para o desenvolvimento de ímãs livres de terras raras [9], devido ao endurecimento magnético resultante do acoplamento de troca entre o núcleo antiferromagnético (AFM) e o invólucro ferrimagnético (FiM) [7, 8]. Assim, no presente trabalho, foram feitas várias tentativas na produção das amostras, por meio de dois métodos de produção, um para a síntese do núcleo e outro para o recobrimento (formação da casca). Desse modo, foram produzidas nanopartículas bimagnéticas de  $CoO@MnFe_2O_4$ , pelos métodos de coprecipitação e reação por coordenação iônica (RCI), estudamos as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas desses sistemas. Na tentativa de produzir uma nova série de amostras, foi feita a síntese de CoO, com o objetivo de recobrir com  $CoFe_2O_4$ . Porém, a investigação magnética

dessas nanopartículas nos relevou algumas propriedades magnéticas interessantes.

Nos próximos capítulos, serão abordadas as principais características dos materiais estudados, além de uma revisão de alguns conceitos relevantes sobre os efeitos magnéticos úteis para o entendimento dos resultados obtidos nesta pesquisa, assim como a metodologia empregada no mesmo, apresentando de forma detalhada processos de sínteses utilizados. Posteriormente serão apresentados os resultados obtidos juntamente com a discussão, e, por fim, conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Óxido de Cobalto

Os óxidos metálicos nanocristalinos, como NiO, CoO,  $Fe_2O$  e outros, são compostos que despertam grande interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades distintas. Essas propriedades singulares abrem diversas frentes de aplicações como por exemplo, fabricação de circuitos eletrônicos, dispositivos fotônicos, nanosensores, catalisadores, etc.

Dentre esses óxidos metálicos, o óxido de Cobalto (CoO), tem atraído muita atenção devido à sua estrutura, propriedades e aplicação potencial em muitos campos da tecnologia. Os óxidos de cobalto normalmente cristalizam em 5 tipos de óxidos diferentes: dióxido de cobalto ( $CoO_2$ ), óxido cobáltico ( $Co_2O_3$ ), óxido-hidróxido de cobalto [CoO(OH)], tetróxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ) e óxido de cobalto (CoO). Os dois últimos apresentam-se mais estáveis que os demais. Os óxidos com estado de oxidação maior do que três apresentam uma considerável instabilidade em condições ambientais [9, 10]. Na tabela 1 são apresentados algumas características dos óxidos de cobalto de acordo com sua valência.

Tabela 1 – Características dos óxidos de cobalto de acordo com sua valência.

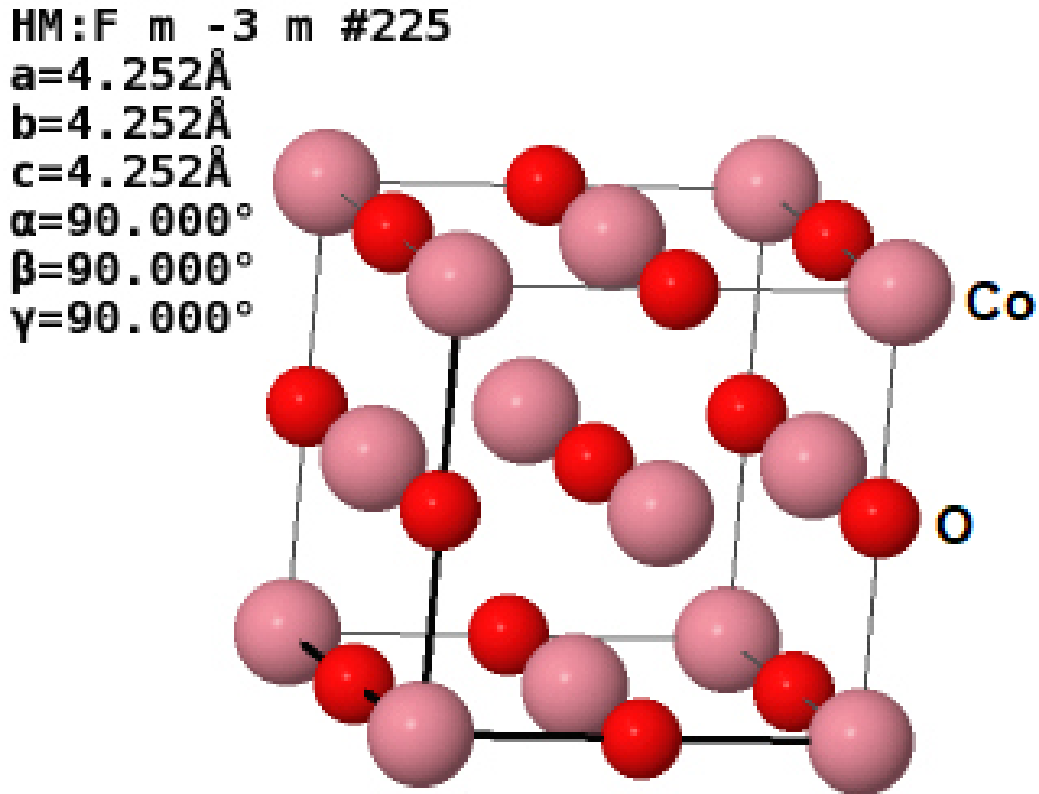
Óxidos	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (Å)	M. molar (g/mol)	Dens. ( $g/cm^3$ )	Temp. de Fusão ( $^{\circ}C$ )
$CoO$	Cúbica	a = 4.54	79.93	6.47	$1795 \pm 20$
$Co_2O_3$	Hexagonal	a = 4.64 c = 5.75	165.86	5.18	Decomposição em 895
$Co_3O_4$	Cúbica	a = 8.08	240.80	6.07	Temp. de transição para CoO: 900 - 950

Fonte: Hodgman, Charles. D. (1951) [11]

O óxido de cobalto, CoO, cristaliza na estrutura de sal-gema (grupo espacial 225, Fm-3m) com uma parâmetro de rede 4.26 Å (Fig. 1). Os spins são alinhados em ordem antiferromagnética com uma temperatura de Néel ( $T_N$ ) de 291 K. Esse material tem despertado bastante interesse no meio científico devido as propriedades magnéticas e catalíticas. As nanopartículas de CoO tem potencial de aplicação em muitos campos, como em sensores de gás e anodos de baterias de íon-lítio [12, 13]. Embora existam alguns relatos na literatura sobre a preparação de CoO, esse material é difícil de obter na forma pura por métodos simples, sendo frequentemente contaminado com  $Co_3O_4$  ou Co-metálico. Essa difícil obtenção de nanocristais de CoO se dá

por causa dos problemas adicionais associados à superfície muito oxidativa.

Figura 1 – Estrutura cúbica do óxido de cobalto, CoO



Fonte: Adaptada da referência: <https://bdec.dotlib.com.br/>

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos com as mais variadas sínteses para a produção do CoO. Ghosh *et al.*, com um procedimento simples envolvendo a decomposição de Co (II) cupferronato em Decalina e outros solventes sob solvotérmico condições, obteve a fase de CoO com diferentes tamanhos de partículas [14].

Glaspell *et al.* [15] prepararam nanopartículas de CoO a partir de Co metálico por condensação por vaporização a laser sob pressões parciais cuidadosamente controladas de  $O_2$ . Outros métodos de sínteses para a obtenção de nanopartículas de CoO foram desenvolvidas, como, termólise de formatos de cobalto em ácido oleico [16], decomposição de  $Co(acac)_2$  complexo em éter benzílico [17], reação de esterificação entre acetato de cobalto e etanol anidro em condições solvotérmicas [18], por oxidação em estado sólido de um precursor colóide metálico [19], e também por uma rota sol-gel [20].

Além da dificuldade de se obter CoO puro, outro fator de importante observação é o tamanho das nanopartículas. Claramente, parte da dificuldade na preparação de CoO puro

é devido à maior estabilidade de  $Co_3O_4$  e à redutibilidade imediata do CoO ao metal Co. As nanopartículas de CoO são ainda mais difíceis de preparar devido aos problemas adicionais associados à oxidação da superfície [15, 21]. CoO, cristalizado na estrutura *rock salt* (sal-gema), é antiferromagnético ( $T_N \sim 298K$ ) e eletricamente isolante.

Estudos magnéticos em nanopartículas de CoO cúbicas ( $D \leq 16nm$ ) revelaram a presença de interações ferromagnéticas em baixas temperaturas (1,8 K) [13]. Porém, existe evidências sobre a observação de ferromagnetismo à temperatura ambiente em nanopartículas de CoO cúbicas [20]. Em outras pesquisas [15], partículas cúbicas de CoO exibiram o comportamento antiferromagnético, previsto por Néel.

## 2.2 Ferritas

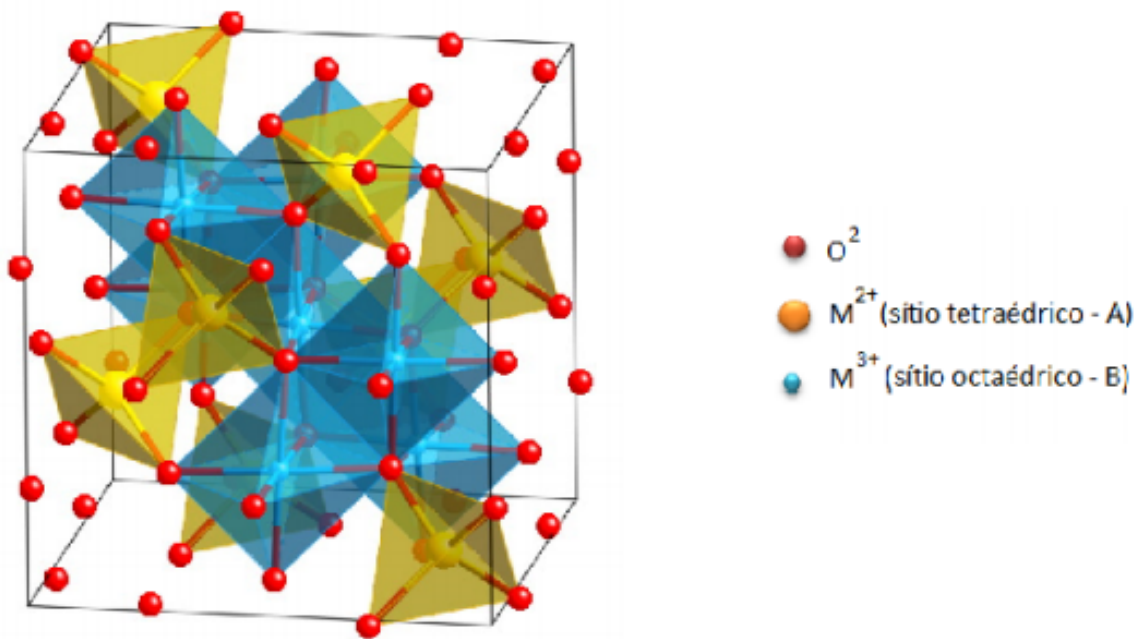
Com alto potencial de aplicação, as ferritas têm se tornado uma vasta classe de cristais bastante estudada no meio acadêmico, devido as suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas, além de possuir constituição química e organização cristalina variada. As ferritas se destacam por suas aplicações baseadas em propriedades como sua significativa magnetização de saturação, alta resistividade elétrica, baixas perdas elétricas e pelo baixo custo de produção, resistência térmica e boa resistência a corrosão [22].

As ferritas são óxidos, composto por Fe e outros metais, sua estrutura cristalina é classificada em quatro grupos: hexagonal (ex:  $BaFe_{12}O_{19}$ ), granadas (ex:  $Y_3Fe_5O_{12}$ ), perovskita (ex:  $YFeO_3$ ) e espinélio (ex:  $CoFe_2O_4$ ). As ferritas do tipo espinélio exibem um empilhamento de camadas de átomos de oxigênio em um empacotamento cúbico de faces centradas. Pertencente ao grupo espacial Fd-3m, as celas desses cristais são constituídas por 8 fórmulas químicas, de modo que cada cela unitária possui 32 íons de oxigênio, 8 cátions divalentes e 16 cátions trivalentes, resultando assim em 64 posições possíveis para os cátions nos sítios tetraédricos e 32 nos octaédricos. De acordo com a distribuição dos cátions divalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos, a estrutura pode ser classificada como normal, inversa ou parcialmente inversa [23].

A fórmula química representante desse tipo de estrutura é dada por  $(Me_2^{2+}O_2^{2-})_{1/2}(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_1$  ou simplesmente  $MeFe_2O_4$ , onde Me indica um metal de transição divalente, como  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . O nome dessa classe de ferritas se deve ao mineral aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ), conhecido também por espinélio [24]. A Figura 2 traz uma representação esquemática de uma cela unitária do espinélio com destaque para os sítios

tetraédricos e octaédricos. Muitos fatores contribuem para a distribuição dos cátions nos sítios na estrutura das ferritas do tipo espinélio. O tamanho do sítio disponível é um dos fatores que define o tipo de cátion que irá ocupá-lo. Cátions com raios iônicos menores preferencialmente ocupam sítios com menor volume (tetraédricos) e cátions com raios iônicos maiores ocupam sítios de maior volume (octaédricos) [25, 26].

Figura 2 – Representação da organização estrutural de uma ferrita do tipo espinélio



Fonte: <http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html>

As propriedades magnéticas de um material estão relacionadas aos íons metálicos de transição em particular os  $3d^n$ . Nos óxidos de espinélios, os elétrons externos “d” podem ser localizados em quase todos, de maneira que representam um exemplo clássico de uma estrutura cristalina, com um tipo especial de ordem magnética chamada ferrimagnetismo. Os espinélios foram os primeiros materiais em que Néel reconheceu a existência desse tipo de ordenamento. Antes disso, os espinélios eram conhecidos como magnetita e classificados como ferromagnéticos. Néel lavrou a palavra ferrimagnetismo e implementou a teoria de campo molecular para explicar esse tipo de ordenamento. Entretanto, a dificuldade foi entender os momentos magnéticos de baixa intensidade, os desvios da Lei de Curie-Weiss e algumas outras peculiaridades [27].

O caso mais simples de ferrimagnetismo é um sistema com duas sub-redes, onde todos os sítios coordenados octaédricos são considerados para compor uma sub-rede (B) e de maneira semelhante todos os sítios tetraédricos coordenados para compor a sub-rede (A). Esses



sítios são cristalograficamente não equivalentes e quando ambos contêm íons paramagnéticos em concentração suficientemente alta, o ferrimagnetismo pode ocorrer. O ferrimagnetismo, no entanto, é uma classe ampla e inclui materiais com mais de duas sub-redes e outras configurações de momentos, bastante complicadas, como triangulares e espirais etc. O intenso campo eletrostático de curto alcance causa as interações, que são responsáveis pelo ordenamento magnético. Essas interações são de origem quântica e estão relacionadas à sobreposição das distribuições de carga dos átomos em questão [28].

O acoplamento ferrimagnético nas ferritas envolvem algumas interações. A primeira interação, proposto primeiramente por Néel, envolve os sítios A-A e B-B de sistemas com cátions em sítios em A (tetraédrico) e B (octaédrico). Outras interações de intercâmbios são necessárias para descrever sistemas multivalentes com A ou B, ou ambos. Se os cátions constituintes são distribuídos em ambos os sítios tetraédricos e octaédricos, há uma variedade de espinélios com sistemas de momentos atômicos de dipolos não necessariamente colineares, o que resulta em uma estrutura de spin denominado Yafet-Kittel. A desordem na distribuição de cátions de sítios tetraédricos e octaédricos em espinélios magnéticos podem influenciar as propriedades magnéticas fundamentais tais como a magnetização de saturação, temperaturas de ordenação ferrimagnética, acoplamento de troca [27].

Dessa forma, as ferritas podem ser facilmente magnetizadas e desmagnetizadas, chamadas de ferritas do tipo macia, por outro lado, as que não são facilmente magnetizadas são chamadas de ferritas duras, há outras também conhecidas como ferritas de micro-ondas, que podem ser utilizadas em altas frequências [29]. Apresentando magnetização não nula, pois possuem dois tipos diferentes de spins magnéticos que se orientam antiparalelamente, as ferritas exibem uma resultante magnética que é geralmente inferior à do ferromagnetismo, e outra diferença entre esses materiais é que a condutividade elétrica é muito pequena nos ferrimagnéticos, dessa forma são excelentes em aplicações de altas frequências. Assim como nos materiais ferromagnéticos, os efeitos ferrimagnéticos desaparecem em temperaturas acima de uma temperatura crítica ( $T_C$ ) [30, 31].

Dependendo do comportamento da curva de magnetização, as ferritas podem ser classificadas como “duras” ou “moles”. As magneticamente moles são isolantes, exibindo alta resistividade elétrica. Isso é bom para aplicações eletrônicas, que envolvem frequências elevadas. Já as magneticamente duras são mais usadas em ímãs permanentes.

A ferrita de Manganês é objeto de estudo desse trabalho. A ferrita de Manganês, de

fórmula química  $MnFe_2O_4$  ( $Mn^{+2}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ ), exibe uma estrutura espinélio mista, pertencente ao grupo espacial  $Fd-3m$  de simetria cúbica com parâmetros de rede  $a = 8,515 \text{ \AA}$ . Classificado como um material magnético mole, a ferrita de manganês em temperatura ambiente exibe uma magnetização de saturação por volta 80 emu/g, e temperatura de Curie próximo dos 580 K [32,33].

### 2.3 Nanopartículas magnéticas tipo *Core-Shell*

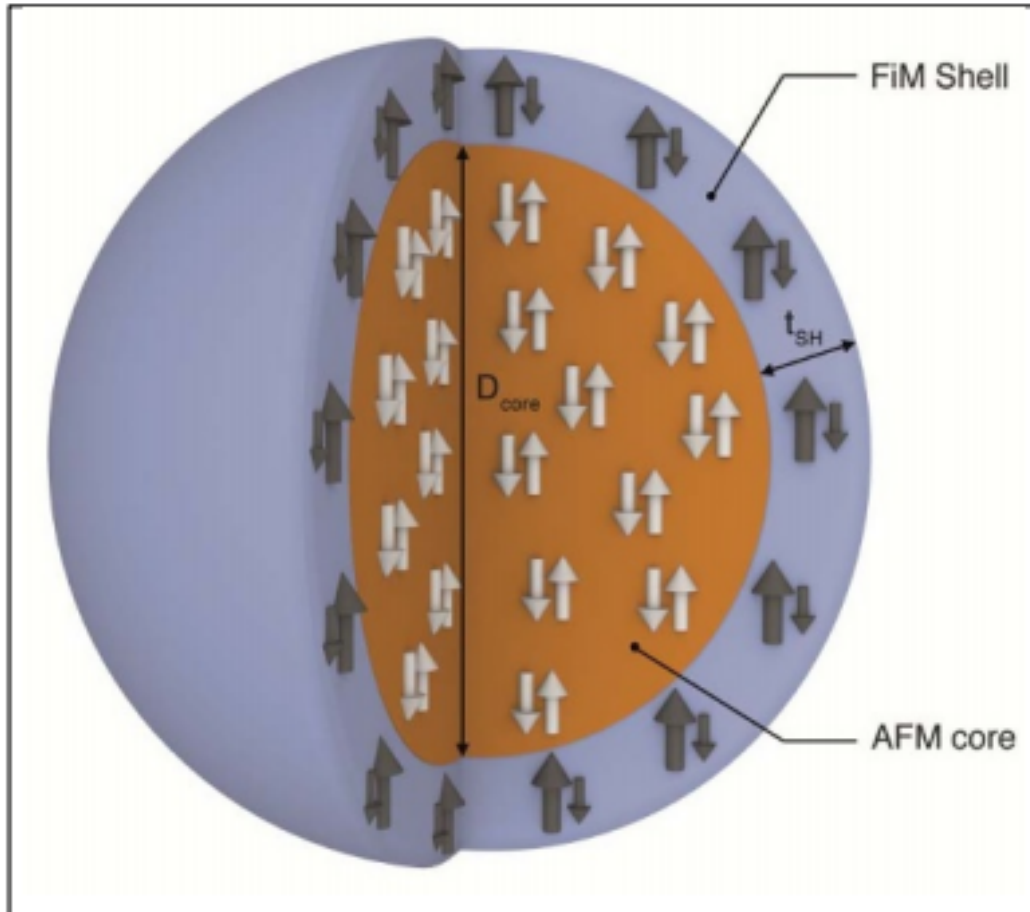
Nanopartículas com estrutura *core-shell* são interessantes por resultarem da combinação de materiais com propriedades distintas, o que permite vislumbrar estudos e aplicações de novas propriedades e fenômenos nos mais diversos setores da ciência e da tecnologia [34]. No caso das nanopartículas *core-shell* bimagnéticas, isto é, quando o núcleo e a casca são constituídos por materiais com propriedades magnéticas diferentes, os efeitos de acoplamento magnético na interface incidem sobre a magnetização, a anisotropia e a coercividade dos materiais de partida, por exemplo, podem contribuir para obtenção de nanopartículas com propriedades magnéticas superiores ou direcionadas a um tipo específico de aplicação [4,5]. Tais efeitos são dependentes de características como estrutura, tamanho, cristalinidade das nanopartículas geradas e, por conseguinte, do método de preparação utilizado [4,5,34]. Outra abordagem potencial é a fabricação de nanopartículas de óxido de metal de transição bimagnética, que exploram as propriedades de cada fase e a interação de troca de interface. Alguns exemplos de estruturas tipo núcleo@casca encontrados na literatura são:  $CoFe_2O_4@MnO$  [35],  $CoO@CoFe_2O_4$  [5],  $FeO@CoFe_2O_4$  [36],  $Co@CoO$  [37],  $Co@MFe_2O_4$  ( $M = Fe, Mn$ ) [38]. No entanto, na literatura, pouco se sabe sobre a estrutura *core-shell*  $CoO@MnFe_2O_4$  proposto neste trabalho.

O óxido de cobalto é comumente usado nesse tipo de nanopartícula *core-shell*, permanecendo no núcleo, pois como já mencionado, esse material é difícil de se obter na fase pura e possui uma fácil oxidação, tornando-o instável. Além disso, ele apresenta propriedades magnéticas notáveis, como a presença de interações ferromagnéticas em baixa temperatura e comportamento antiferromagnético para nanopartículas cúbicas.

A ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ), casca que envolverá o núcleo  $CoO$ , é amplamente estudada por apresentar várias aplicações magnéticas que vão desde armazenamento de energia magnética à aplicações biomédicas. A Ferrita chama grande atenção por sua notável biocompatibilidade inerente devido à presença de íons  $Mn^{2+}$ , propriedades magnéticas ajustáveis, temperatura de transição mais alta e excelente estabilidade química para aplicações

em temperatura ambiente [39]. Magneticamente mole e ferrimagnética, a ferrita de manganês possui íntima dependência com sua microestrutura, acima de um diâmetro crítico, o material se comporta como superparamagnético.

Figura 3 – Representação esquemática da nanopartícula núcleo AFM e casca FiM.



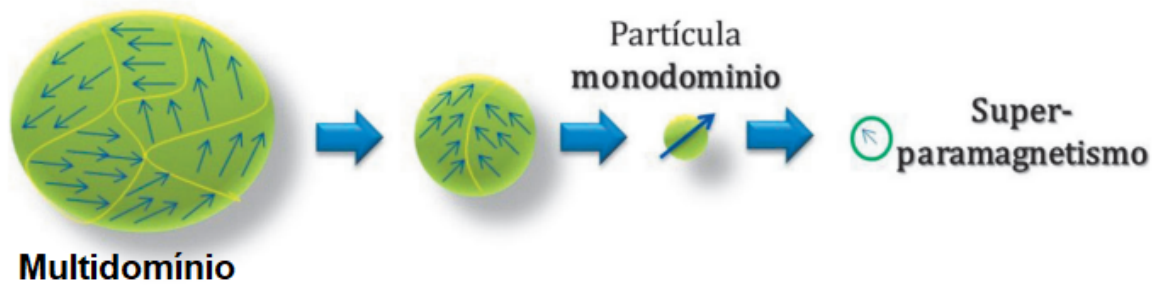
Fonte: Vasilakaki K. *et al.* [40]

O acoplamento desses dois materiais magnéticos, em que a casca é ferrimagnética (FiM) e o núcleo é antiferromagnético (AFM), chamadas de estruturas invertidas (ver Fig. 3), superam algumas das limitações dos sistemas convencionais, uma vez que a estrutura AFM (e, portanto, suas propriedades magnéticas) pode ser muito melhor controlada no núcleo do que na casca (onde geralmente é forçada a crescer em condições não ideais). As propriedades magnéticas dessas nanopartículas *core/shell*, vão desde coercividades e mudanças de *loop* (*loop shifts*) muito grandes, temperaturas de bloqueio ajustáveis, temperaturas Néel aumentadas ou efeitos de proximidade, além de resultar em consideráveis propriedades de *exchange bias* [40].

## 2.4 Superparamagnetismo

O comportamento magnético de uma partícula está relacionado com suas dimensões. No caso dos materiais nanométricos, as partículas dos materiais magnéticos atuam como monodomínios (ver Fig. 4) dando origem ao efeito conhecido como superparamagnetismo, onde cada partícula se comporta como um átomo paramagnético, porém com um momento magnético gigantesco, pois ainda existe uma ordem magnética bem definida em cada nanopartícula. Mudanças no efeito térmico pode causar instabilidade magnética nessas partículas. Foi estudando esse comportamento termodinâmico em partículas monodomínios, que Bean e Jacobs encontraram um comportamento bastante parecido com o paramagnetismo, mas com momento magnético muito maior [31,41].

Figura 4 – Diagrama dos multidomínios magnéticos de acordo com o tamanho da partícula. Imagem adaptada.



Fonte: Escobaro, A. M. *et al.* [42]

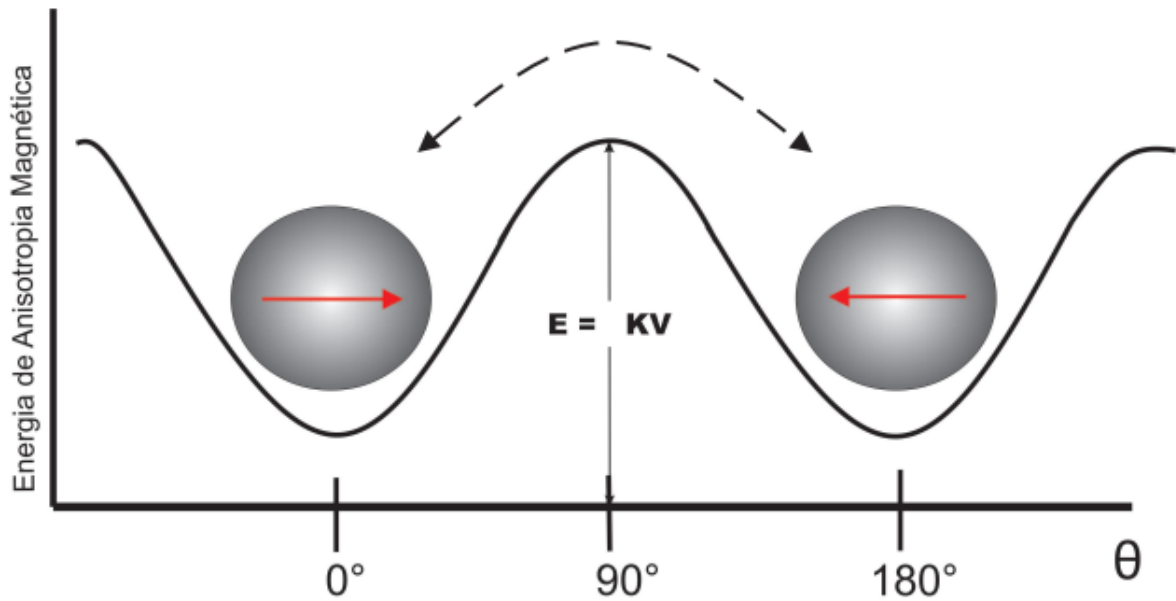
O primeiro modelo teórico nesse sentido foi publicado por Néel [43], no qual mostrou que mesmo na ausência de campo magnético externo, a magnetização pode ser revertida pelas flutuações térmicas sobre a barreira de energia. Néel supôs que as partículas eram constituídas de um momento magnético resultante rigidamente alinhado e se comportavam como partículas isoladas. Ele considerou uma partícula ferromagnética, em que a magnetização se move ao redor do campo de anisotropia, ele ainda assumiu que a anisotropia magnética da partícula era do tipo uniaxial, com uma energia de anisotropia magnética dada por:

$$E_a = KV \sin^2 \theta, \quad (2.1)$$

em que  $K$  é a constante de anisotropia do material e  $\theta$  o ângulo entre a magnetização e o eixo de anisotropia. Nesse modelo existe uma competição entre a energia de anisotropia magnética e a energia térmica  $k_B T$ , sendo  $T$  a temperatura do banho térmico do sistema de partículas e  $k_B$

a constante de Boltzmann. A figura 5, mostra o caso de reversão da magnetização entre dois mínimos de energia em  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 180^\circ$ , separadas por uma barreira de energia  $KV$ . Então, para que houvesse uma reversão da magnetização de um estado para outro em sentido oposto, havia necessidade de que a energia térmica vencesse a barreira de energia de anisotropia, que mantinha a magnetização do sistema em um dado sentido particular do espaço.

Figura 5 – Representação da barreira de energia de anisotropia uniaxial para a reversão da magnetização na ausência de campo externo.



Fonte: Pedrosa, S. S [44]

Através da estatística de Boltzmann, Néel calculou o tempo de relaxação superparamagnética,  $\tau_N$ , que é a média temporal entre as reversões de magnetização. Para  $k_B T \geq KV$ , o tempo de relaxação é aproximadamente dado pela expressão, conhecida como lei de Néel-Brown:

$$\tau_N = \tau_0 \exp \frac{KV}{k_B T}, \quad (2.2)$$

em que  $\tau_0$  é da ordem de  $10^{-13}$  a  $10^{-9}$  s.

De acordo com a barreira de energia  $\Delta E = KV$ , podemos distinguir dois casos para nanopartículas, considerando o campo magnético nulo:

- a) Quando a barreira de energia  $\Delta E$  é comparável ou menor que as flutuações térmicas, isto é,  $\Delta E \leq k_B T$ , temos nanopartículas superparamagnéticas.
- b) Quando  $\Delta E \gg k_B T$ , temos nanopartículas ferro ou ferrimagnéticas.

Podemos ainda classificar as nanopartículas superparamagnéticas, como superparamagnetismo isotrópico e anisotrópico. No superparamagnetismo isotrópico, podemos considerar a partícula flutuando livremente, pois a barreira de energia é totalmente desprezível, comparada com as flutuações térmicas, isto é,  $k_B T \gg KV$ . Já no superparamagnetismo anisotrópico, ocorre quando a temperatura está acima da temperatura de bloqueio, mas não tão alta como no caso do superparamagnetismo isotrópico, isto é,  $k_B T > KV$  [44,45].

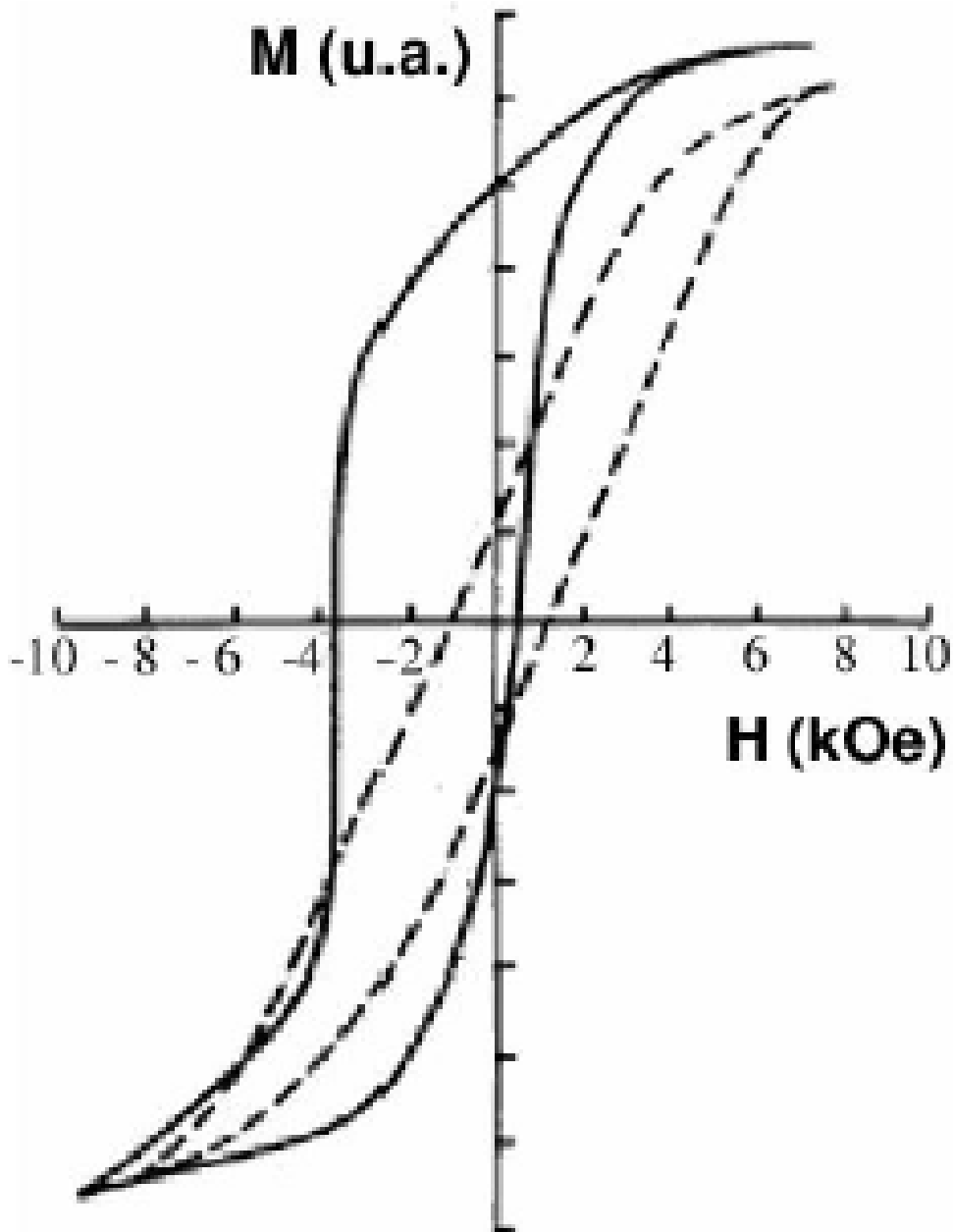
Para o caso de  $k_B T < KV$ , isto é, quando a medida de magnetização em função do tempo é realizada abaixo da temperatura de bloqueio, a partícula entra no regime chamado de estado bloqueado, apresentando histerese magnética. É importante afirmar, que esses sistemas superparamagnéticos descritos acima não consideram interações magnéticas entre as partículas.

## 2.5 *Exchange Bias*

O efeito de *Exchange Bias* foi observado em 1956, por Meiklejohn e Bean, em nanopartículas de cobalto com superfície oxidada. O núcleo de cobalto (Co), que é um material ferromagnético (FM), e a camada oxidada (CoO), que é um material antiferromagnético (AFM), quando acoplados apresenta um fenômeno chamado anisotropia magnética unidirecional (“*exchange anisotropy*”) gerada pela interação entre os spins do cobalto e os spins do óxido de cobalto. Experimentalmente, uma das características do efeito *exchange bias* é o deslocamento horizontal no *loop* de histerese, quando as nanopartículas são resfriadas desde uma temperatura inicial  $T_i$  ( $T_N < T_i < T_C$ ) até uma temperatura final  $T_f < T_N$ , considerando  $T_C > T_N$  ( $T_N$  é a temperatura de Néel do AFM e  $T_C$  é a temperatura de Curie do FM) [46] [47], como mostrado na figura 6.

As maiores aplicações relacionadas ao *exchange bias* são em sensores, cabeças de leitura magnética baseada em válvula de *spin* e magnetorresistência gigante, além de memórias magnéticas de acesso aleatório. Desde então, o efeito tem sido estudado numa variedade de sistemas magnéticos contendo interface FM-AFM, tais como, nanopartículas, materiais não homogêneos, filmes FM depositados sobre substratos AFM e multicamadas de filmes finos. Entretanto, não existe uma teoria aceita por toda a comunidade científica, que explique e realize previsão de todos os efeitos relacionados ao fenômeno para os diferentes tipos de amostras. Em virtude disso, vários trabalhos tem sido desenvolvidos no intuito de englobar cada vez mais características do *exchange bias* para vários tipos de amostras, seja em filmes finos ou em nanopartículas.

Figura 6 – Curvas de histereses magnéticas de partículas de Co cobertas por uma fina camada de CoO.

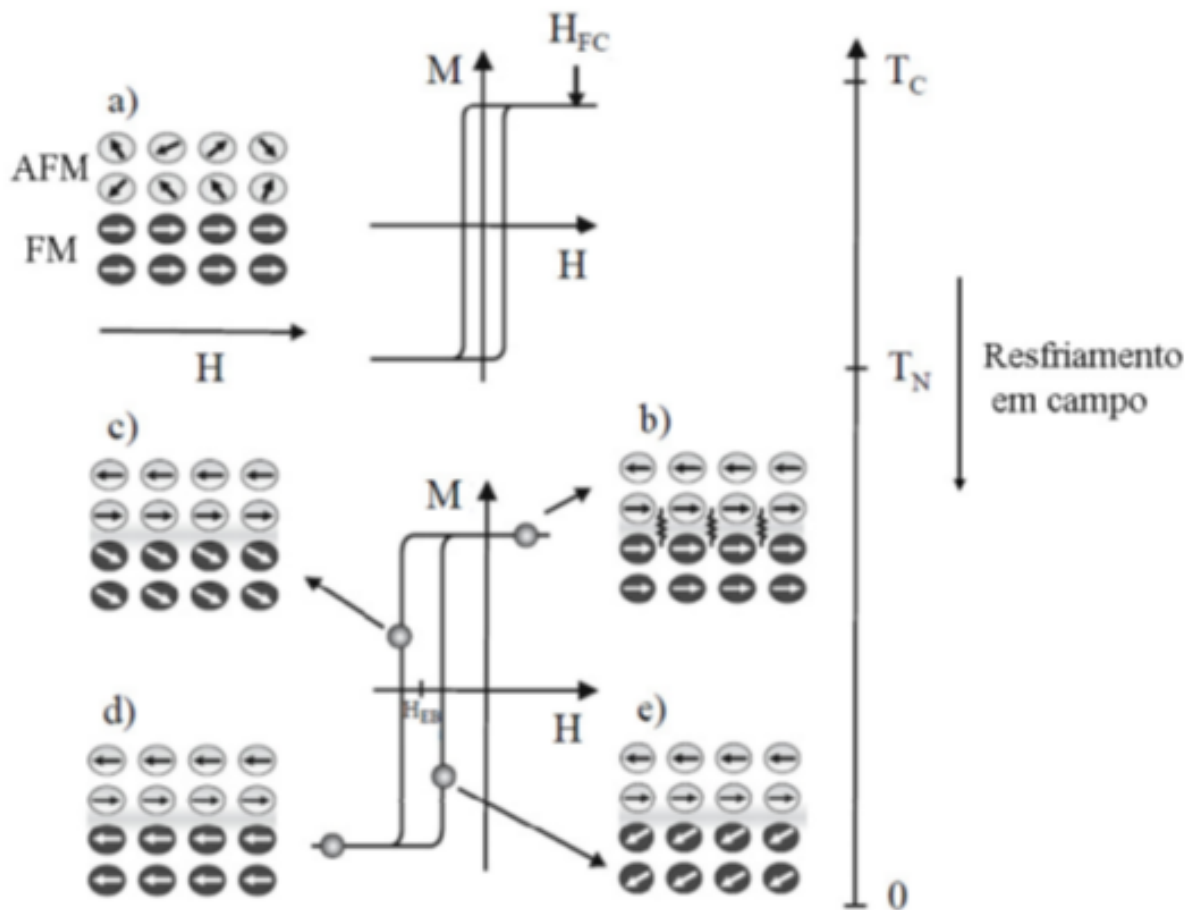


Fonte:Meiklejohn, C. [46]

Em um *Review*, Nogués *et al*, ilustraram um modelo considerando que se resfriarmos um determinado material, com interface AFM-FM, na presença de um campo magnético estático, a partir de uma temperatura superior à temperatura de Néel ( $T_N$ ) e inferior à temperatura de Curie ( $T_C$ ), iremos observar o efeito de *Exchange Bias* [48,49]. A figura 7 mostra o modelo supondo que o acoplamento AFM-FM, esteja em uma temperatura entre a temperatura de Néel  $T_N$  e a temperatura de Curie  $T_C$ , sem campo magnético aplicado. Quando aplicado um campo magnético externo  $H$ , os momentos FM alinham-se com o campo, enquanto os momentos da camada

AFM estão aleatoriamente distribuídos, pois estão no estado paramagnético, apresentando uma histerese magnética sem deslocamento em campo (Fig.7.a). Quando inicia-se o resfriamento com campo magnético aplicado ( $H_{FC}$ ), os momentos da camada FM alinham-se. Quando  $T < T_N$ , os momentos da camada AFM próximos à interface se alinham paralelamente aos momentos da camada FM, que tem a mesma direção do campo externo (Fig.7.b). Após a inversão do campo, os spins do material FM iniciam uma rotação, como a camada AFM é magneticamente dura, os spins AFM permanecem em sua configuração atual, desta forma, os spins AFM da interface exercerão um torque sobre os spins FM (Fig.7.c).

Figura 7 – Diagrama esquemático da configuração de momentos de uma bicamada AFM-FM



Fonte: Radu, H. Z. F. [50]

Aumentando ainda mais a intensidade do campo magnético, consegue-se vencer o torque exercido pelos momentos da camada AFM e os momentos da camada FM giram até ser obtida uma saturação negativa (Fig.7.d), ao diminuir o campo, os momentos do FM podem girar, pois os spins do AFM exercem um torque no sentido do campo de resfriamento, isto é, o sistema se comporta como se houvesse um campo adicional interno, provocando assim o característico



deslocamento da curva de histerese. Vale ressaltar que, este modelo fenomenológico se baseia nas seguintes suposições: os spins AFM permanecem inalterados mesmo com a aplicação do campo, o eixo dos spins AFM é paralelo aos FM e a interface entre as duas fases é perfeitamente paralela [51].

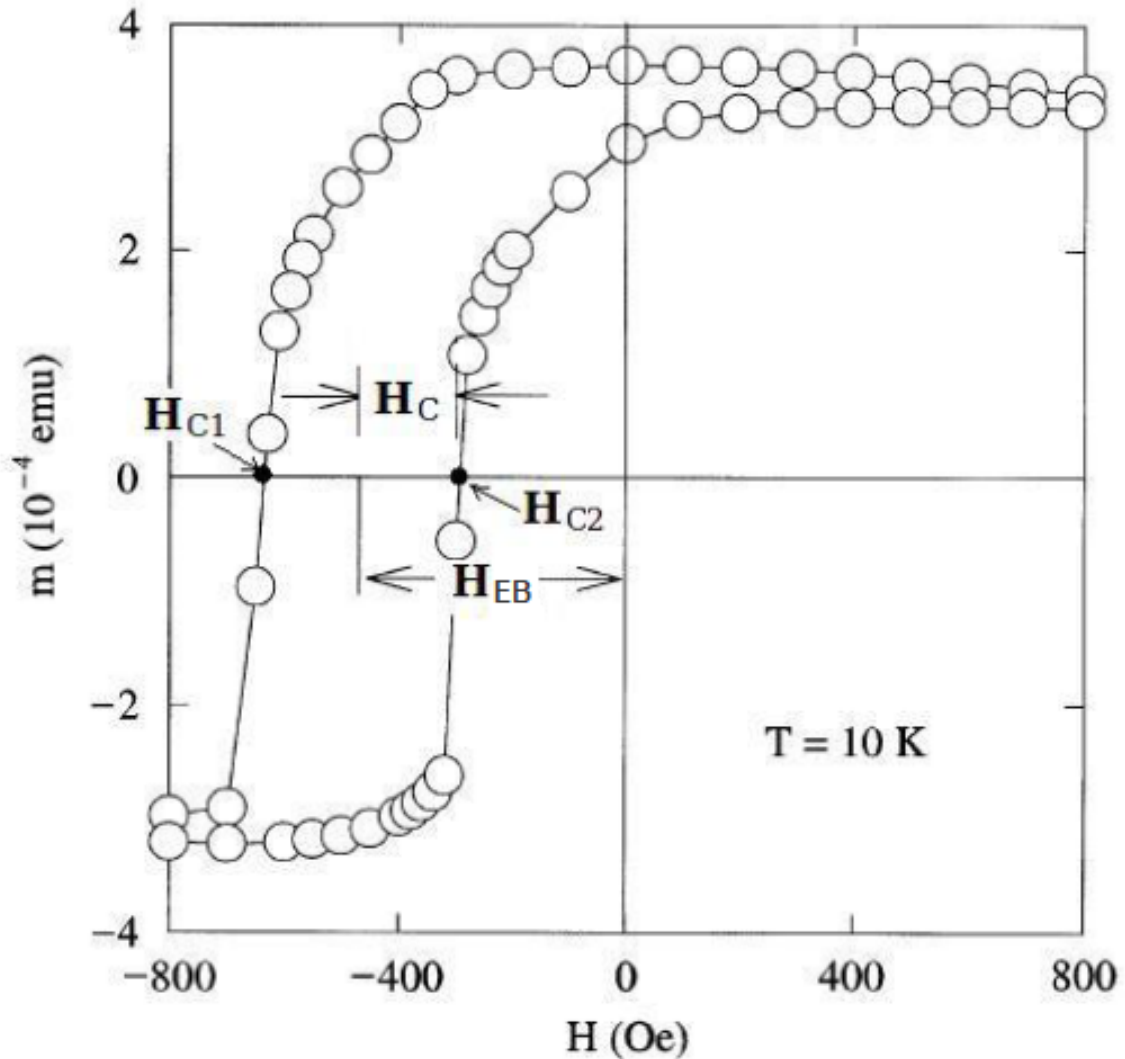
Ainda que esse modelo proporcione uma visão qualitativa do fenômeno, ele desconsidera diversos efeitos e parâmetros envolvidos no estudo do *exchange bias* que são importantes. Dentre eles, está o aumento do campo coercivo. Esse aumento pode ser atribuído aos momentos magnéticos AFM na interface FM/AFM que acompanham os momentos FM adjacentes durante o ciclo de histerese. Em relação a estabilidade, a camada AFM pode ser dividida em três partes. A primeira parte é a dos domínios magnéticos pequenos e instáveis, chamados de domínios superparamagnéticos e não favorece para o  $H_{EB}$  e  $H_C$ . A segunda parte diz respeito aos domínios magnéticos maiores, que possuem maior estabilidade e são responsáveis pelo deslocamento do ciclo de histerese. A última parte considera os domínios de tamanho intermediário que não contribuem para o  $H_{EB}$ , mas causam o aumento da coercividade [52]. Na figura 8 estão fixados os campos coercivos ( $H_C$ ) e de exchange ( $H_{EB}$ ), que são definidos por:

$$H_{EB} = \frac{|H_{C1} + H_{C2}|}{2} \quad (2.3)$$

$$H_C = \frac{(|H_{C1}| + |H_{C2}|)}{2} \quad (2.4)$$

Um efeito bastante interessante que aparece em sistemas com *exchange bias*, é o efeito de treinamento ou “*training effect*”. Esse efeito consiste em uma redução dos campos coercivos ( $H_C$ ) e de exchange ( $H_{EB}$ ) com o número de ciclos de histerese que é feito na amostra, figura 9. Esse efeito pode ser dividido em dois estágios: um ocorre entre o primeiro e segundo ciclo de histerese e provoca uma diminuição acentuada no valor de  $H_{EB}$ , essa parte é conhecida como efeito de treinamento atérmico, e é atribuída à relaxação magnética e pode ser descrita por modelos de rotação coerente da magnetização. O outro estágio descreve a redução gradativa de  $H_{EB}$  com os ciclos de medidas seguintes [49, 53, 54]. É importante destacar que o efeito de treinamento não aparece em todos os casos em que há o fenômeno de *exchange bias*, porém é preciso certificar-se da sua existência, pois irá garantir a correta avaliação dos parâmetros obtidos.

Figura 8 – Ciclo de histerese característico do *exchange bias*.

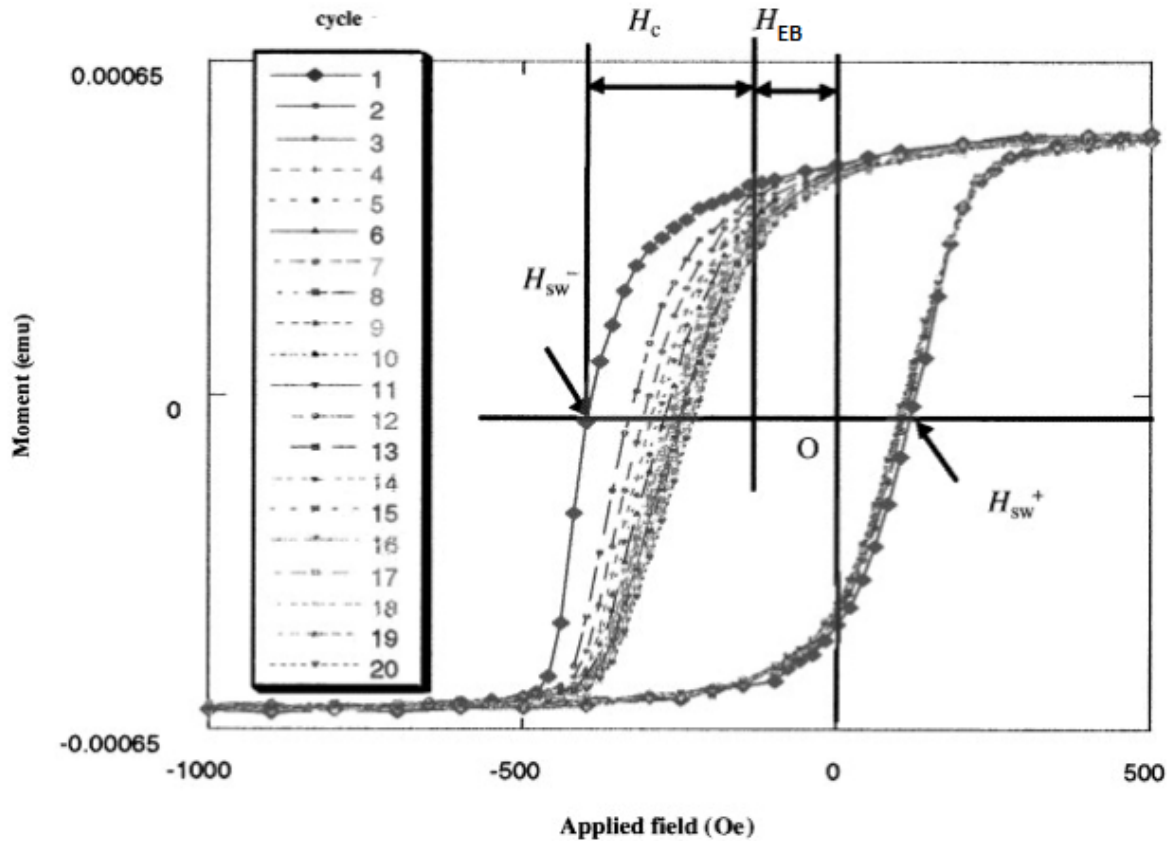


Fonte: Nogués *et al.* [48]

Outra importante característica relacionada ao efeito de *exchange bias* é sua dependência com a temperatura. Assim como existe uma temperatura crítica para que ocorra o acomplamento dos momentos magnéticos em materiais FM e AFM, temperatura de Curie e Néel, respectivamente, também existe uma temperatura limite para que ocorra o efeito de *exchange bias*. Essa temperatura limite é chamada de temperatura de *exchange bias* ( $T_{EB}$ ), e acima dela o *exchange bias* é nulo ( $H_{EB} = 0$ ). Na figura 10 podemos ver esse comportamento junto também com o campo coercivo, extraído de uma amostra de  $FeF_2/Fe$ .

Alguns parâmetros podem influenciar na  $T_B$  como tamanho dos grãos, anisotropia e espessura da camada AFM. Para filmes finos, a  $T_B$  é maior para espessuras pequenas da camada AFM, e acima de uma dada espessura a  $T_B$  tende a se manter estável [48, 55]. A dependência do *exchange bias* com a espessura das camadas é um parâmetro importante e tem sido estudado em

Figura 9 – Exemplo de efeito de treinamento para os 20 primeiros ciclo de histerese.



Fonte: Fujiwara, H. *et al.* [53]

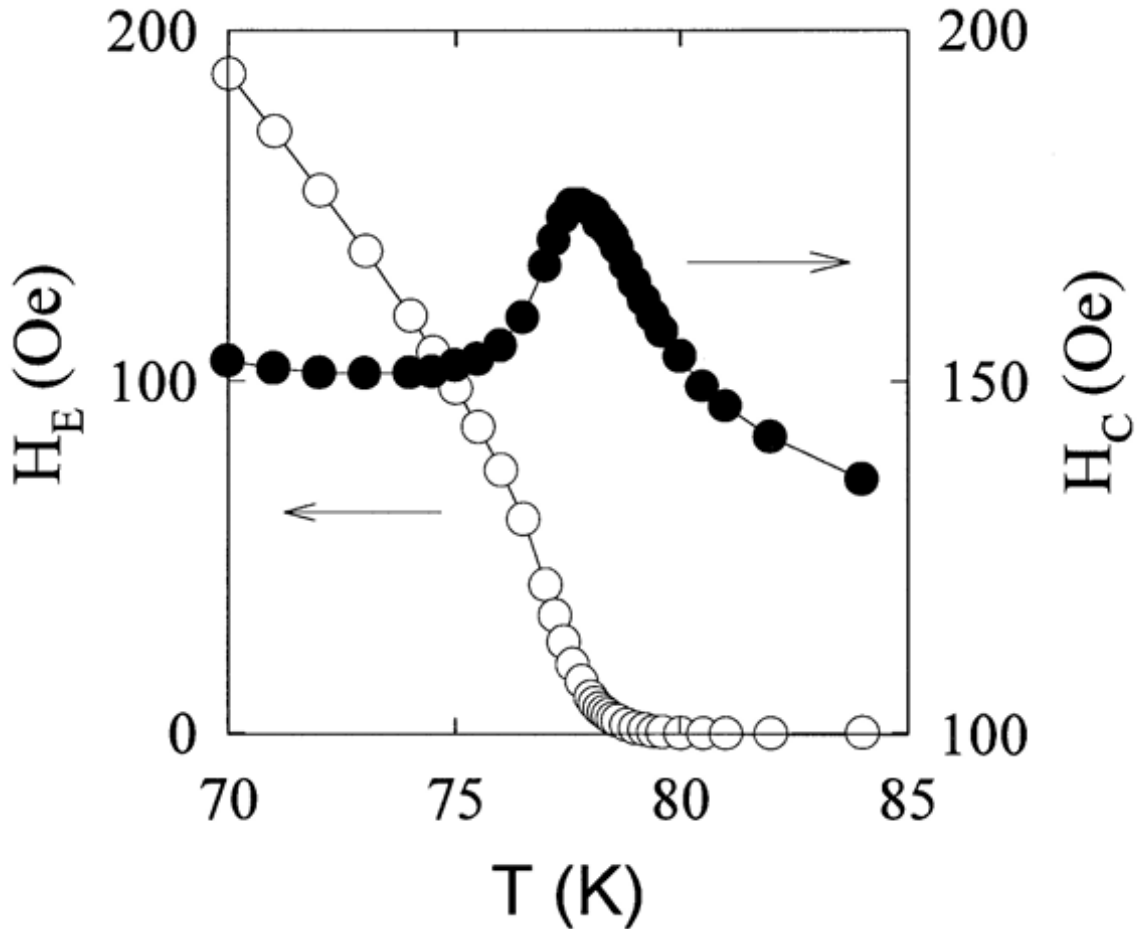
diversos trabalhos experimentais devido ao fácil controle [56–58]. Os resultados experimentais demonstram que a dependência de  $H_{eb}$  e  $H_C$  são inversamente proporcionais a espessura da camada FM ( $\epsilon_{FM}$ ). Matematicamente,

$$H_{EB} \propto \frac{1}{\epsilon_{FM}} \quad (2.5)$$

$$H_C \propto \frac{1}{(\epsilon_{FM})^b} \quad (2.6)$$

Na equação 2.6, para alguns sistemas FM/AFM, a dependência de  $H_C$  com a espessura de FM difere de um expoente  $b$ , que verificado experimentalmente assume valores entre 1 e 1,5 [59]. Já a dependência de  $H_{EB}$  e  $H_C$  com a espessura da camada AFM, necessita de uma análise mais detalhada. Segundo Nogués [48], conforme a espessura da camada AFM é reduzida, espera-se que o  $H_{EB}$  decresça abruptamente, normalmente acompanhado por um pico no valor do campo coercivo, como exemplo a figura 11 mostra um resultado para as bicamadas de FeNi(70)/FeMn. O *exchange bias* deixará de existir em uma espessura crítica da camada

Figura 10 – Dependência de  $H_{EB}$  e  $H_C$  com a temperatura para uma amostra de  $FeF_2/Fe$



Fonte: Nogués, Josep *et al.* [48]

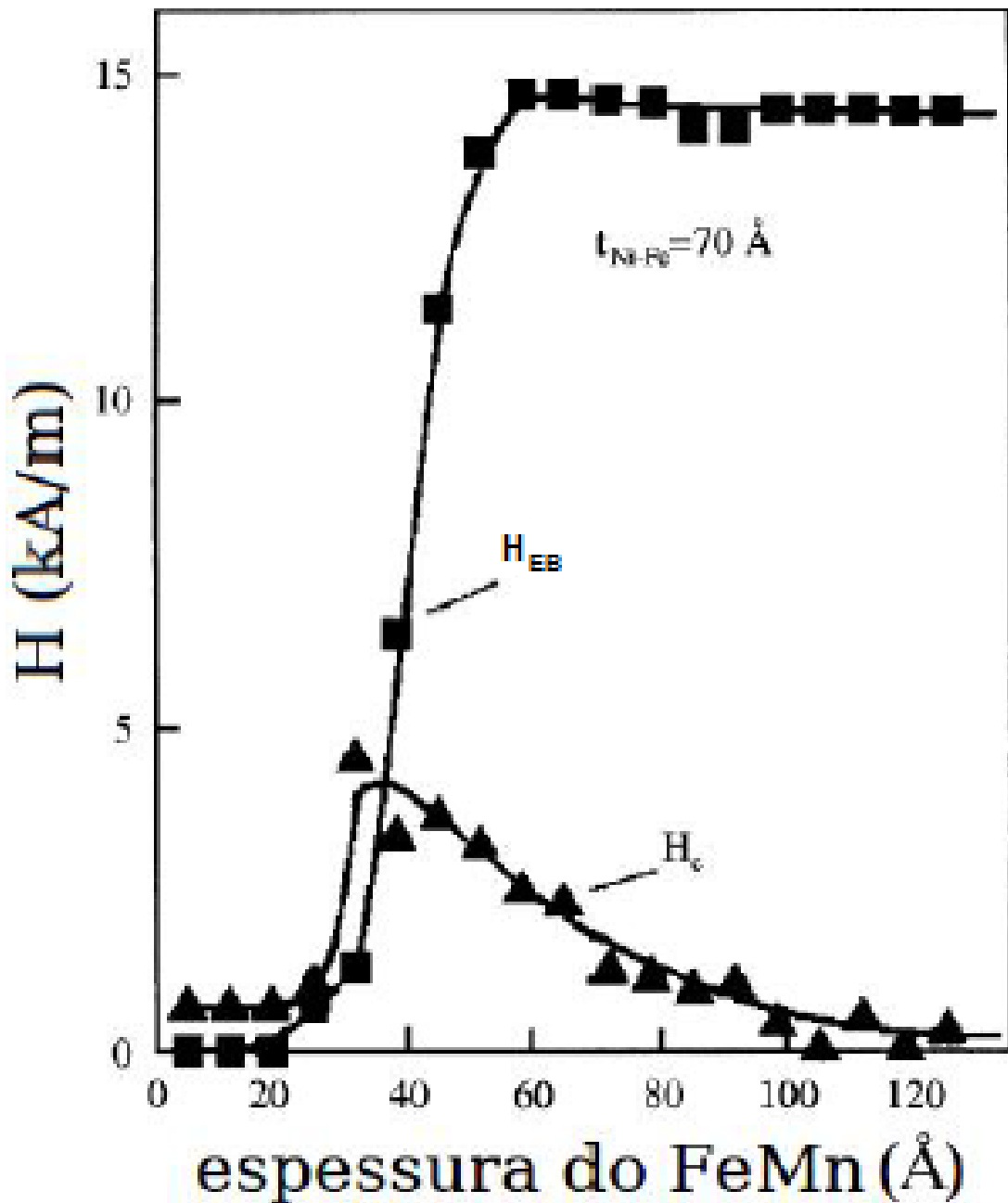
AFM. A espessura AFM exata para que isso ocorra dependerá das particularidades do sistema em estudo.

A configuração microscópica da interface FM/AFM é outro fator importante para o surgimento do *exchange bias*. Para o modelo intuitivo, já mencionado acima, a configuração é colinear, o que significa que os spins interfaciais nas camadas FM e AFM alinham-se na mesma direção. Existe dois tipos de configurações interfaciais colineares: compensada e não-compensada. Na interface compensada a magnetização líquida da camada AFM na interface é nula e na interface não-compensada não é nula, como ilustrada na figura 12 [60].

Outra configuração possível são os *spins* interfaciais se organizarem de forma não-colinear. Na figura 13, ilustra duas situações de não-colinearidade, para o caso de alinhamentos perpendiculares. O ângulo entre as direções das magnetizações resultantes na interface das camadas FM e AFM pode estar entre  $0^\circ$  e  $180^\circ$ .

Pelo modelo intuitivo seria complicado entender o surgimento do “exchange bias” em estruturas colineares compensadas e não-colineares, ou até mesmo pensar que nesses casos não

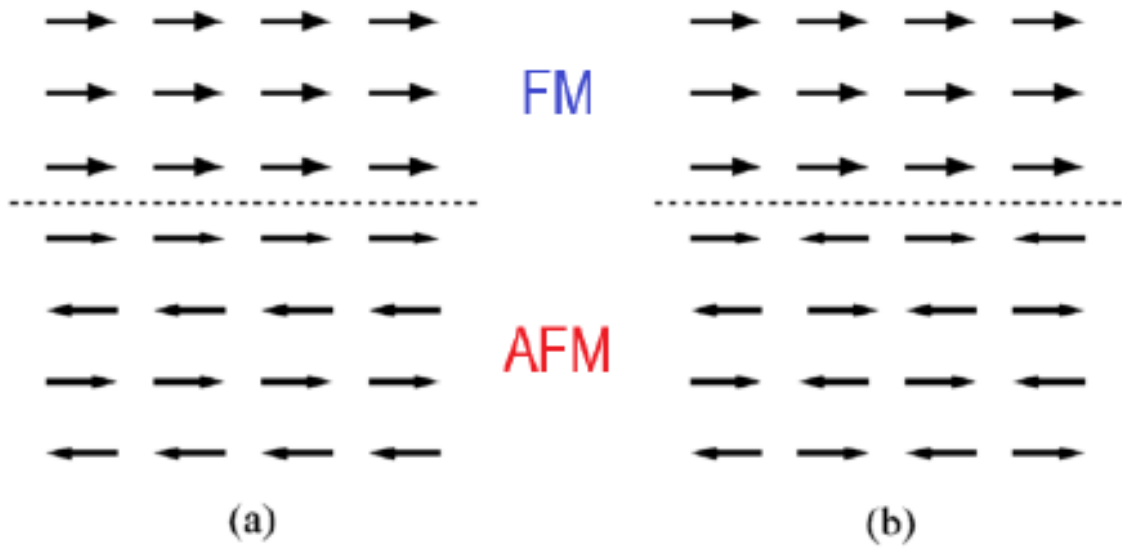
Figura 11 – Dependência de  $H_{EB}$  e  $H_C$  com a espessura da camada AFM para uma amostra de  $NiFe/FeMn$ .



Fonte: Nogués, I. *et al* [48]

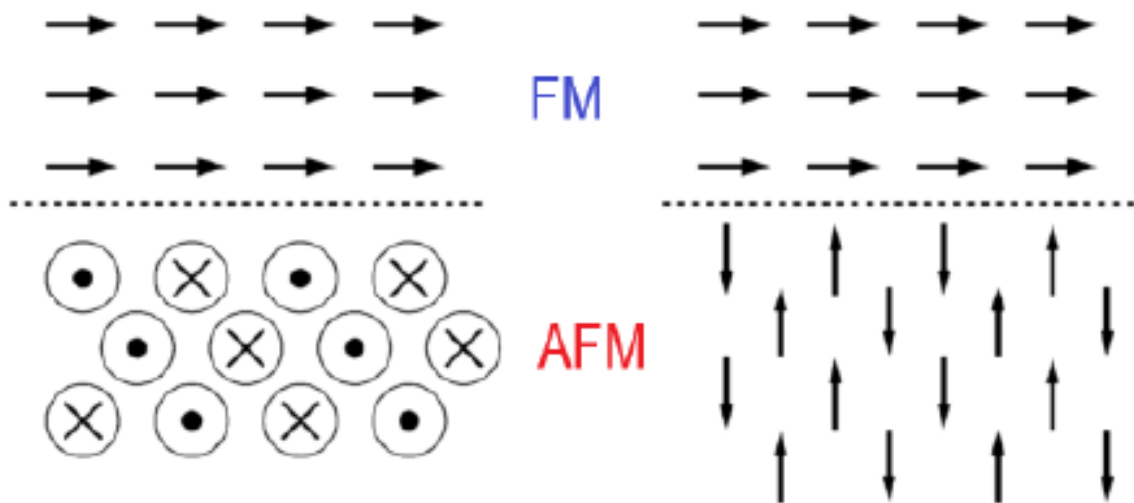
existe. Porém, experimentalmente o efeito é observado em tais arranjos interfaciais, chegando a apresentarem  $H_{EB}$  maiores que para materiais com interfaces colineares não-compensadas. A melhor forma de entender esse comportamento, é parar de olhar para arranjos de spins interfaciais de forma isolada, é importante levar em conta que o que acontece na interface também pode ser influenciado por outros parâmetros, como a rugosidade, da temperatura de Néel, do tamanho de grão e etc [48].

Figura 12 – Configurações interfaciais colineares: (a) Não compensada e (b) Compensada.



Fonte: Kiwi, M. [60]

Figura 13 – Configurações interfaciais não-colineares formando um ângulo de  $90^\circ$ .



Fonte: Kiwi, M. [60]

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesse capítulo é apresentada a preparação das nanopartículas tipo *core-shell* estudadas ao longo da pesquisa, assim como as técnicas de caracterização utilizadas no Centro de Sínteses e Análises de Materiais Avançados (CSAMA) da UERN e o Laboratório de síntese e caracterização de Nanomateriais (LSCNano) da UFC. As técnicas de sínteses utilizadas para o desenvolvimento das nanopartículas tipo *core-shell* foram o método de coprecipitação e o método de reação por coordenação iônica. Para a caracterização física foram usados os seguintes equipamentos: difratômetro de raios X, microscópio eletrônico de transmissão (MET), magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS). Ao longo deste capítulo é dada uma breve descrição sobre o funcionamento de cada um deles.

#### 3.1 Preparação da amostra

Os materiais utilizados para a realização da síntese são vários reagentes com elevado grau de pureza, sendo assim utilizados como sais de partida. Na tabela 2, encontram-se os reagentes utilizados na síntese das amostras.

Tabela 2 – Reagentes Utilizados

Reagentes	Fórmula molecular	Massa molar	Procedência	Teor
Ácido acético glacial	$CH_3COOH$	60,04 g/mol	Dinâmica Ltda	99.7%
Cobalto hexa-hidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,03 g/mol	Sigma-Aldrich Ltda	$\geq 98\%$
Ferro nano-hidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00 g/mol	Sigma-Aldrich Ltda	$\geq 98\%$
Nitrato de Manganês	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	251,01 g/mol	Sigma-Aldrich Ltda	$\geq 98\%$
Glutaraldeído	$C_5H_8O_2$	100,11 g/mol	Sigma-Aldrich Ltda	25%
Hidróxido de sódio	NaOH	39,997 g/mol	Neon Comercial	$\geq 97\%$
Quitosana	$C_{56}H_{103}N_9O_{39}$	1526,464 g/mol	Polymar Ltda, Brasil	-

## 3.2 Sínteses

Para o desenvolvimento da pesquisa dois métodos de sínteses foram utilizados. A primeira etapa foi utilizado o método de Co-precipitação, produzindo óxido de Cobalto (CoO), e para casca foi utilizado o método de reação por coordenação iônica (RCI).

### 3.2.1 Síntese pelo método de Co-precipitação

O método de co-precipitação é baseado na preparação de uma solução homogênea, aquosa ou não-aquosa, contendo cátions seguida da precipitação estequiométrica desses cátions. A precipitação ocorre misturando cátions e ânions em proporções que excedam o produto de solubilidade, dessa forma acontece uma mudança no pH, causado quando o ânion formador de um sal insolúvel é adicionado [61, 62].

A co-precipitação é um método de síntese que corresponde ao processo pelas quais substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação, podendo ocorrer de três formas [63]:

a) *Formação de cristais mistos*: as impurezas são incorporadas na rede cristalina e não alteram a estrutura regular desta [63].

b) *Oclusão*: Neste caso, as purezas não são incorporadas na rede cristalina, mas são lidas e absorvidas durante o crescimento do cristal e dão origem à formação de perfeições cristalinas [63].

c) *Inclusão*: Ocorre quando a substância ocupa um local de rede na estrutura do cristal do transportador, resultando em um defeito cristalográfico, mas não estrutural. Isto pode ocorrer quando o raio iônico e a carga da impureza são semelhantes ao do transportador [64].

A primeira etapa do desenvolvimento da pesquisa foi preparar o óxido de cobalto (CoO). Inicialmente uma solução de partida foi preparada, que por questões de organização e de ilustração chamamos de Solução I, composta pelos sais metálicos e o biopolímero quitosana. A quitosana atua como molde organizador que condiciona baixo grau de dispersão e ausência de aglomerados [65]. O solvente utilizado foi uma solução de 2% de ácido acético em água destilada.

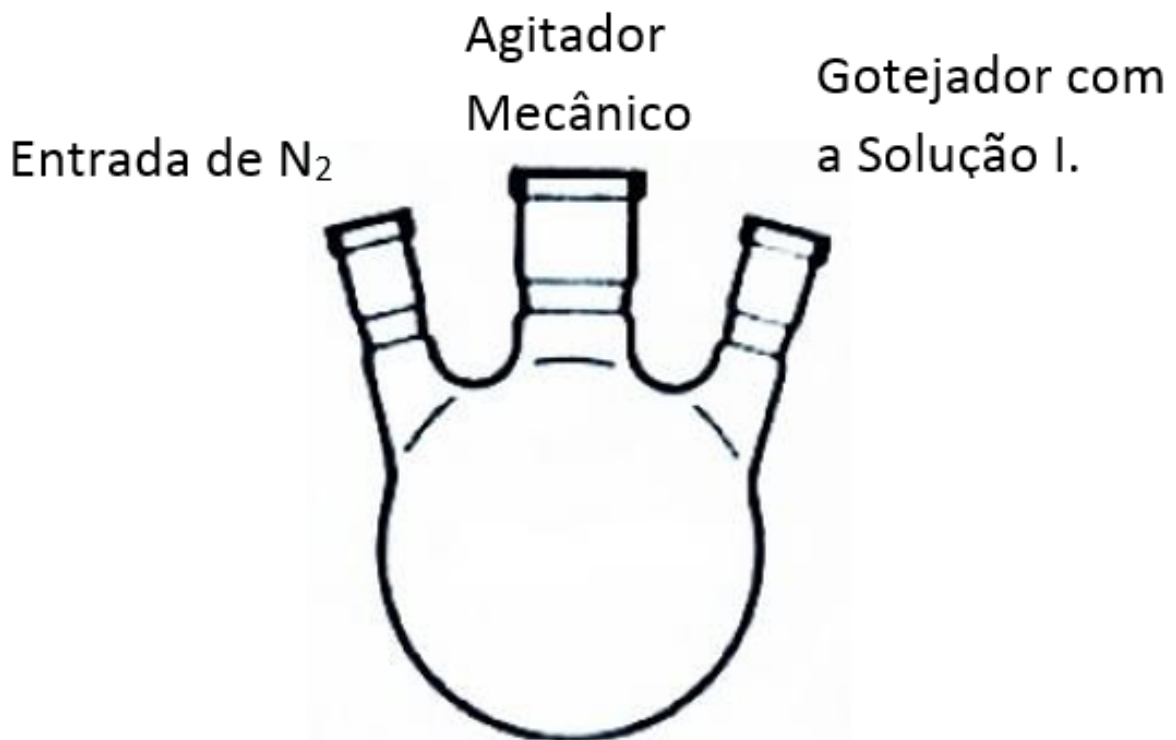
A preparação da Solução I foi feita separando 125 mL da solução de 2% de  $CH_3COOH$  (ácido acético) em água destilada em um béquer com um agitador magnético, aos poucos foram adicionados os sais metálicos. No total, 10 g de nitrato de cobalto hidratado



( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) foram depositados na solução, que permaneceu durante 30 minutos no agitador magnético até solubilizar. Após a solubilização dos sais, aos poucos 2,5 g de quitosana foi acrescentada a Solução I, ficando sob agitação magnética por 24 h.

Após o preparo da Solução I, uma segunda solução (Solução II) foi preparada para receber a Solução I. Em um béquer foi adicionado 450 ml de água deionizada e em seguida 90 g de NaOH. Por último 12,5 ml de  $C_5H_8O_2$  (glutardialdeído) foi acrescentado a essa Solução II, que ficou em banho maria à  $70^\circ C$ . O CoO é difícil de se obter na forma pura por método simples, sendo frequentemente contaminado com  $Co_3O_4$  ou Co-metal, dessa forma a co-precipitação foi realizada mantendo a atmosfera inerte com fluxo de  $N_2$ . Com auxílio de um balão fundo redondo de 3 bocas (Fig.14) e de um gotejador, a Solução I foi adicionada na Solução II, formando precipitados circulares, após toda a precipitação da solução I, todo o líquido foi retirado e inicia-se o processo de lavagem da amostra. A amostra foi lavada com água deionizada em média de 12 vezes, até atingir um pH de aproximadamente 9.

Figura 14 – Balão fundo redondo de 3 bocas utilizado na síntese.

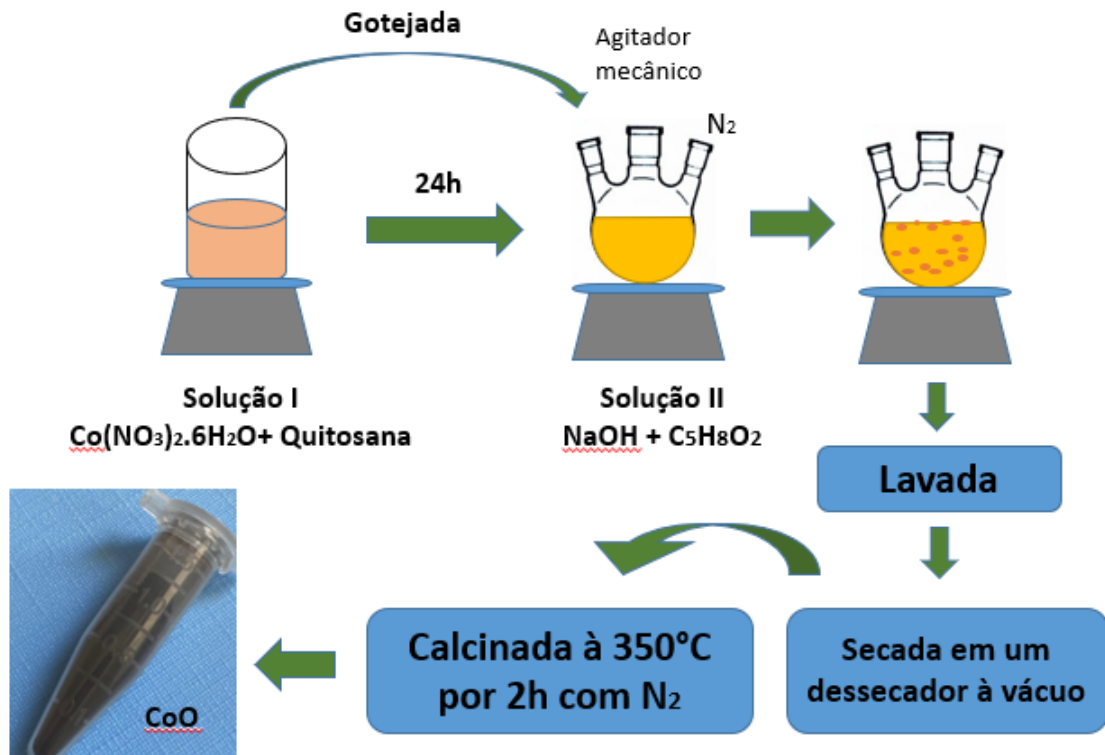


Fonte: Autoria Própria

Com a amostra lavada e com pH de aproximadamente 9, a amostra foi colocada no dessecador à vácuo para secar totalmente, com a amostra totalmente seca, foi calcinado em um forno tubular à  $350^\circ C$  por 2h com uma atmosfera inerte de nitrogênio ( $N_2$ ), resultando em um

pó precursor de cor preta. A figura 15, mostra um esquema simplificando de todo o processo. Medidas de difrações de raios X foram realizadas ao final de cada calcinação, como objetivo de observar a formação da fase cristalina desejada.

Figura 15 – Esquema simplificado do método de Co-precipitação



Fonte: Autoria Própria

### 3.2.2 Síntese pelo método de Reação por Coordenação Iônica (RCI)

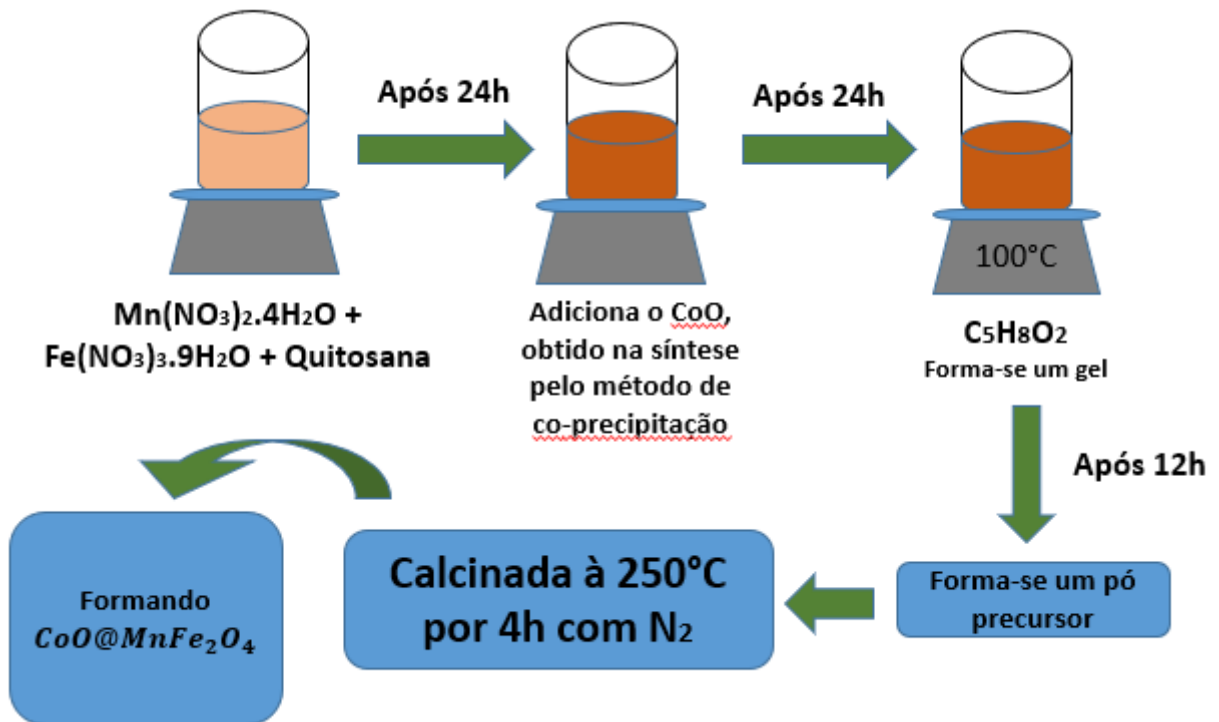
O método de reação por coordenação iônica (RCI) constitui-se numa solução de um polímero, com grupos ligantes que podem complexar íons metálicos. Neste processo a solução é composta pelo biopolímero quitosana, onde são adicionados sais metálicos (nitratos, cloretos etc.), ácidos etc, de acordo com a razão molar ou composição percentual dos componentes da substância a ser obtida, além de um reticulante tipo aldeído (formaldeído, glutaraldeído etc.). Em seguida, essa nova solução sofre uma transição de fase, transformando-se em um gel que é submetido a tratamentos térmicos, após os quais, obtém-se o pó da substância desejada.

O biopolímero, quitosana, utilizado neste processo, devido aos grupos complexantes de metais encontrado em sua cadeia, possui elevada capacidade de coordenação com íons metálicos, e age como um molde organizador com baixo grau de dispersão e ausência de

aglomerados. Isto significa que, neste processo, o polímero quitosana é utilizado como nano-reator. A característica fundamental deste processo é a obtenção de amostras com tamanho de partículas uniforme e superfície definida [65].

Para crescer a camada de ferrita ( $MnFe_2O_4$ ), ao redor do núcleo (CoO), foi feita uma solução inicial com 100ml de água deionizada para 5% de ácido cítrico e 2% de quitosana, sendo a massa total proporcional à 5g, feito a solubilização em agitação magnética por 24h. Após esse tempo, os nitratos de Manganês [ $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ] e de Ferro Hidratado [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] foram adicionados e agitados por mais 24h. Depois de totalmente dissolvido os nitratos, nanopartículas do óxido de cobalto (CoO), preparada pelo método de co-precipitação, foi colocada na solução, que ficou 24h sob agitação magnética. Passado as 24h, foi adicionado 2ml de glutaraldeído na solução, formando um gel que foi aquecido na chapa à 100°C por mais de 12h, resultando em um pó de cor marrom. O pó precursor foi calcinado à 250°C por 4h sob fluxo de Nitrogênio ( $N_2$ ). Na Figura 16, é mostrado um esquema simplificado do método de RCI.

Figura 16 – Esquema simplificado do método de RCI



Fonte: Autoria Própria

Medidas de difrações de raios X foram realizadas ao final da calcinação, como objetivo de observar se conseguimos formar a fase cristalina desejada. Após a análise do difratograma, a amostra é diluída em água destilada e colocada em um sonicador para uma melhor

dispersão das nanopartículas e depois é separada magneticamente. Na separação magnética foi usado um ímã de neodímio com campo de aproximadamente 0,4 T. Durante a separação, foi possível observar que algumas nanopartículas interagiram com o campo magnético mais rapidamente que outras, dessa forma chamamos de  $CoO@MnFe_2O_4$  (+) e  $CoO@MnFe_2O_4$  (-). As respectivas amostras separadas magneticamente foram submetidas a difração de raios X.

### 3.3 Métodos de Caracterização Estrutural

Para as análises de caracterização estrutural do material, foi utilizado um difratômetro de raios X (DRX) e microscópio eletrônico de transmissão (MET). Essas técnicas permitem analisar as fases formadas, calcular o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede, utilizando o método de *Rietveld*. Na seção será feita uma breve revisão sobre o funcionamento dos equipamentos utilizados para fazer tais medidas.

#### 3.3.1 Difração de Raios X

##### 3.3.1.1 Produção de Raios X

Um dos grandes marco da ciência sem dúvidas, foi a descoberta do “Raios X”. Uma luz capaz de transpassar objetos opaco, o cientista Wilhelm Conrad Röntgen realizou uma série de experimentos na intenção de descobrir melhor suas características. Ele iniciou observando o brilho provocado pela radiação em placas encharcadas de platinocianeto de bário, depois verificou que a radiação conseguia transpassar caixas de madeiras, mas encontrava barreiras em objetos metálicos, como barras de ferro e pregos. Mas foi “fotografando” a mão da sua esposa que Röntgen abriu a porta para a principal utilização dos raios-X [66].

De natureza eletromagnética, os raios X propagam-se através de qualquer material, ou mesmo o vácuo. Os raios X são emitidos quando uma partícula com energia cinética é desacelerada. Nos laboratórios, os raios X são produzidos em tubos de raios X, quando elétrons com alta energia cinética são emitidos de um filamento (cátodo) e acelerados por uma diferença de potencial, esses elétrons colidem em um alvo metálico (ânodo). Na colisão, os elétrons emitem energia na forma de fótons com as mais diversas frequências, algumas delas estão na faixa conhecida como radiação X, enquanto as outras são frequências na faixa do infravermelho, ultravioleta e luz visível [23].

A maioria dos elétrons que colidem com um ânodo são desacelerados produzindo

um espectro contínuo de raios X, chamado de radiação de freamento ou *bremstrahlung*. Essa radiação é produzida quando um elétron atinge um elétron no estado fundamental (camada K), ejetando-o. Para suprir a falta desse elétron, um elétron da camada superior passa a ocupar a camada K, liberando energia na forma de fótons de raios-x. A energia desta radiação emitida é,

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade da luz. Os fótons possuem frequências entre  $10^{18}$  Hz e  $10^{20}$  Hz e comprimento de onda em torno de 0,01 nanômetro. A forma como o espectro de energia se comporta é explicado através das transições dos níveis atômicos de energia. Um comprimento de onda é emitido para cada transição de energia. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda. Para os alvos de cobre e cobalto, os comprimentos de onda correspondentes são 1,54 Å e 1,78 Å [67].

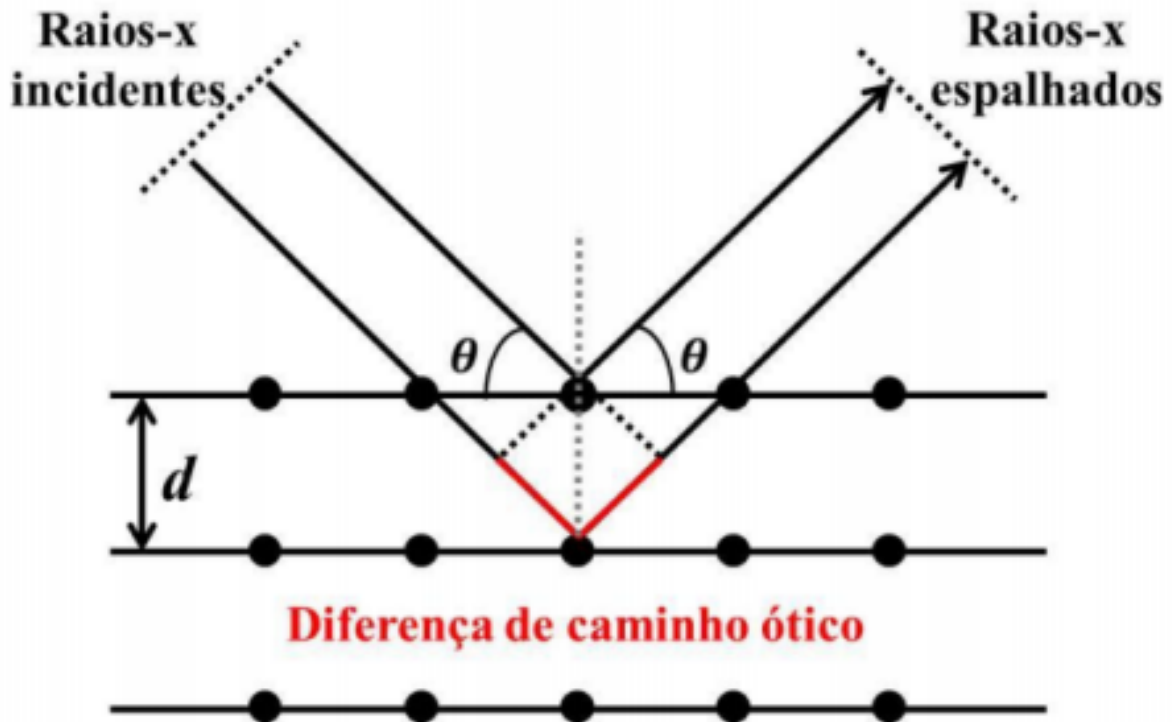
### 3.3.1.2 Difração de raios X e a Lei de Bragg

A partir dos experimentos de Röntgen, o físico alemão Max Von descobriu a difração de raios X nos cristais, que o levou ao prêmio Nobel de Física em 1914. Laue verificou que o comprimento de onda dos raios X era da ordem de  $10^{-8}$  cm. Outra característica que já era de conhecimento era o espaçamento entre os elementos espalhadores. Com essas duas características, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios X. Experimentos foram feitos para medir o fenômeno, e em 1912, Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando um cristal. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios X para estruturas tridimensionais (cristais) [67].

Em 1913, os físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W. L. Bragg, explicaram de forma simples, a difração de raios X em materiais cristalinos, considerando um cristal formado por planos paralelos de átomos separados por uma distância  $d$ , ao incidir um feixe de raios X, o mesmo interage com os átomos presentes, como esquematizado na figura 17, originando o fenômeno de difração [68].

Considerando a radiação que é refletida por sucessivos planos paralelos de Bragg separados por uma distância  $d$ , os feixes refletidos de cada elementos espalhadores podem sofrer

Figura 17 – Esquema de difração de raios X por planos de átomos de um cristal



Fonte: Júnior, C. P. N. [69]

interferência construtiva entre si, produzindo então um feixe refletido de maior intensidade. Para existir interferência construtiva, a diferença de caminho percorrido entre os feixes precisa ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda [23]. Assim, os máximos e mínimos das ondas, que sofrem interferência coincidem e o feixe refletido resultante apresentará maior intensidade. Dessa maneira, é possível representar essa condição na forma de uma equação dada por:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda, \quad (3.2)$$

onde  $n$  representa um número inteiro e  $d$  a distância interplanar [70]. Sendo os parâmetros  $n$  e  $d$  conhecidos, o comprimento de onda pode ser determinado por meio de medições do ângulo de espalhamento,  $2\theta$ , entre os feixes transmitido e difratado. Nos cristais, podem ser formadas muitas famílias de planos de Bragg, por meio de cortes apropriados do cristal, cada um deles com seu próprio espaçamento.

No difratômetro, o detector capta a intensidade do feixe difratado e um gráfico é produzido, com pontos de intensidade  $I$  em função do ângulo  $2\theta$ . O ângulo  $2\theta$  é o ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe difratado. O gráfico é chamado de difratômetro de raios X. Para as amostras cristalinas, o difratograma é formado por *background* e por picos com

posições, intensidades e larguras próprias. Utilizando do pico de difração para ajustar diversos parâmetros, podemos tirar conclusões sobre as fases presentes na amostra, como o percentual de cada fase, os parâmetros de rede, a densidade do material, o tamanho dos cristais, os defeitos da rede cristalina, e etc [23].

A distância interplanar  $d$  pode ser calculada a partir dos parâmetros de rede da cela unitária e dos índices de Miller da família de planos  $hkl$  que participa da difração. A equação mostra a fórmula da distância  $d$  para uma cela unitária cúbica, cujo parâmetro de rede vale  $a$  ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) [23]:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB – Rigaku gerador de raios X de 2kW, na geometria Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ) equipado com um tubo de cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 25 mA. O difratômetro de raios-X só permite realizar uma amostra por vez, todas as medidas são executadas em temperatura ambiente, em diferentes intervalos angulares com passo de  $0,02^\circ$ .

Na Fig. 18, pode ser visto uma foto de um modelo de difratômetro de raios X do Laboratório de raios X (LRX) da Universidade Federal do Ceará, que pode ser usado para análise cristalográfica.

### 3.3.2 Método Rietveld

O Método Rietveld é uma ferramenta comumente utilizada para difração de nêutrons, foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld e adaptada para difratometria de raios X por Wiles e Young [71, 72]. O objetivo dessa técnica é produzir o ajuste dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra. Somente na década de 60, com o desenvolvimento dos computadores e algoritmos, que foi possível utilizar essa técnica de forma mais rápida e confiável. Essa técnica utiliza da modelagem dos picos experimentais que apresentam uma ou mais fases, tal modelagem é feita a partir do método matemático de mínimos quadrados e do *background* do difratograma, o padrão obtido é ajustado a uma função, que depende de parâmetros experimentais e estruturais do modelo estrutural adotado [73]. O princípio desse método é minimizar a função residual ( $S_y$ ) a partir da diferença entre o difratograma observado ( $y_i(obs)$ ) e calculado ( $y_i(calc)$ ) através da soma dos índices da

Figura 18 – Difratorômetro de raios X do LRX – UFC



Fonte: <http://www.raiosx.ufc.br/site/>

função dado pela equação:

$$S_I = \sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2, \quad (3.4)$$

onde:  $w_i = 1/y_i$  é o peso estatístico, ou seja, a intensidade observada no  $i$ -ésimo passo/ponto. O melhor ajuste global será conseguido através dos mínimos quadrados para todos os  $y_i$  simultaneamente. A intensidade calculada  $y_i(\text{calc})$  é expressa pela equação:

$$y_i(\text{calc}) = s \sum_K L_K \cdot |F_K| \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \cdot P_K \cdot A + Y_{(\text{back})_i}, \quad (3.5)$$

onde  $s$  é o fator de escala,  $K$  representa os índices de Miller  $hkl$  para cada reflexão de Bragg,  $L_K$  é a junção do Fator de Lorentz com o Fator de Polarização e com o fator de multiplicidade,  $F_K$  é o fator de estrutura,  $\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$  é a função perfil,  $P_K$  é a função que corrige a orientação preferencial,  $A$  é o fator de absorção e  $Y_{(\text{back})_i}$  é a intensidade do  $i$ -ésimo ponto do *background* [74].



O fator  $s$  é utilizado na análise quantitativa no ajuste da altura das intensidades do padrão calculado e do padrão observado. O fator de estrutura  $F_{hkl}$  é onde encontramos os fatores estruturais, ele representa o espalhamento de átomos ou elétrons distribuídos no plano  $(hkl)$  de uma única cela unitária. O fator de estrutura é definido pela equação:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp^{2\pi i(h.x_j+k.y_j+l.z_j)} \exp^{-M_j}, \quad (3.6)$$

onde  $f_j$  é o fator de espalhamento atômico do  $j$ -ésimo átomo, ao qual é a razão entre a intensidade do campo elétrico espalhado por todos os elétrons de um átomo e pela intensidade do campo elétrico espalhado por um único elétron livre [74, 75]. Alguns efeitos induzem vibrações nos átomos, um deles são os efeitos térmicos, provocando um deslocamento ao longo do vetor de difração e afetando diretamente a intensidade dos raios X difratados. Outro fator importante, representado pelo fator de temperatura de Debye, é o fator de temperatura  $\exp^{-M_j}$  que possui o termo  $M_j$  definido pela equação:

$$M_j = \frac{8\pi^2 u_j^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (3.7)$$

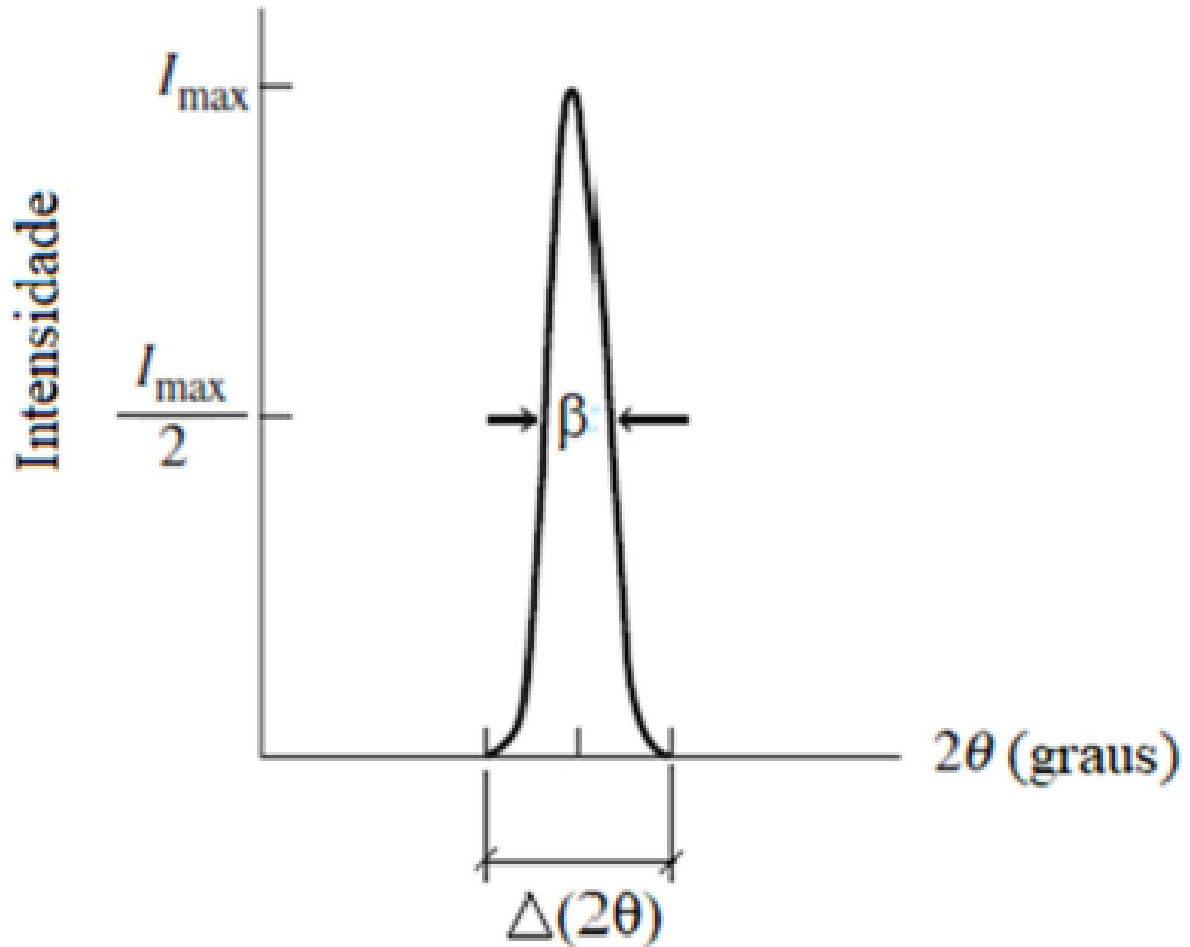
onde  $u_j$  é o valor *rms* (*root mean square*) do deslocamento térmico do  $j$ -ésimo átomo na direção paralela ao vetor de difração e  $N_j$  é o fator de ocupação do  $j$ -ésimo átomo [76].

A figura 19, apresenta um pico de difração e sua largura a meia altura, podemos destacar que a intensidade dos raios X difratados é máxima exatamente no ângulo de difração de Bragg, porém a intensidade dos raios X que se desviam do ângulo de Bragg não é desprezada, de modo que os picos de difração possuem uma largura  $\beta$ . A intensidade do feixe de raios X difratado está ligado a intensidade integrada (área sob o pico) e que está contido num intervalo  $\Delta(2\theta)$  [74–76].

Outro parâmetro importante a ser analisado é o fator de Lorentz ( $F_L$ ), que surge do fato que o feixe incidente não é exatamente monocromático, nem paralelo. Para Laue, como o comprimento de onda incidente é variável, a intensidade é proporcional a  $1/\sin^2 \theta$ . O  $F_L$  para amostras policristalinas em função do ângulo  $\theta$  de Bragg é definido pela equação [75]:

$$I = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (3.8)$$

Figura 19 – Pico de difração e sua largura meia altura



Fonte: Waseda, Y. *et al.* [75]

Como os feixes de raios X produzidos no tubo são não polarizados, ao interagir com os átomos da amostra, o campo elétrico espalhado passa a ser polarizado, conforme a Teoria do Espalhamento de J. J. Thomson. O Fator de Polarização ( $F_p$ ) leva em conta esse efeito e é definido pela equação [75]:

$$I_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (3.9)$$

Dessa forma, o fator  $L_K$  é a junção do  $F_L$  com o  $F_p$  e o fator de multiplicidade  $p$ , definido pela equação:

$$L_K = \left( \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) p. \quad (3.10)$$

Vale salientar que o fator  $L_K$  é específico para amostras na forma de pó e também está associado a goniometria utilizada. O fator de multiplicidade  $p$  representa o número de planos

cristalinos no material que possuem os mesmos espaçamentos, mas orientações diferentes [75]. Para amostras policristalinas é interessante que os cristais não tenham uma direção preferencial de seus planos cristalográficos, pois elas causam distorções nas intensidades relativas dos picos. Os planos cristalinos devem estar distribuídos aleatoriamente na amostra.

As distorções podem ser modeladas matematicamente com as funções de orientação preferencial,  $P_K$ , que é a função que corrige esse efeito, mostrada na equação:

$$P_K = (G_1^2 \cos^2 \alpha_K + \sin^2 \alpha_K / G_1)^{-3/2}. \quad (3.11)$$

Nessa equação,  $\alpha_K$  representa o ângulo entre o vetor espalhamento da reflexão K e a direção da orientação preferencial e  $G_1$  é um parâmetro refinável. Esta função é usada apenas quando o grau de orientação preferencial não é muito grande.

Um fator que está relacionado com a fração dos raios X que são absorvidos pela amostra é o fator de absorção A e é definido pela equação:

$$A = \frac{1}{2\mu} [1 - \exp(-\frac{2\mu\varepsilon}{\sin\theta})] \approx \frac{1}{2\mu}, \quad (3.12)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear e  $\varepsilon$  é a espessura do material. Normalmente é considerado que t é um valor infinito e A é uma constante que não depende do ângulo de Bragg [75].

Existe alguns indicadores da qualidade do refinamento, os parâmetros mais utilizados para avaliar o ajuste são R-WP, o R-P e o  $\chi^2$ , definidos pelas equações:

$$R - WP = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i y_i(obs)}} \quad (3.13)$$

$$R - P = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (3.14)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{N - P}, \quad (3.15)$$

onde N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. Os valores de R-WP e o R-P devem ser o mais próximo possível ou menor que 10% e o  $\chi^2$  deve tender a 1.

O ajuste pode ser feito de forma estrutural, chamado refinamento estrutural, que leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado, como posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial. Outro ajuste é o ajuste das posições dos picos difratados, chamado de indexação das reflexões de Bragg, que leva em conta os parâmetros de rede e o grupo espacial do composto, suficientes para a indexação dos picos do difratograma.

Para um refinamento satisfatório, algumas condições em relação a medida de difração de raios X são essenciais, como: o intervalo angular de contagem deve ser grande (ex:  $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ ), possibilitando ao método precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos; o passo angular deve ser pequeno (ex: entre  $0,01^\circ$  e  $0,02^\circ$  em  $2\theta$ ), possibilitando precisão na determinação de parâmetros que dependem de posição e perfis dos picos do difratograma; a amostra deve ser bem fragmentada para aumentar a aleatoriedade dos planos e consequentemente minimizar a orientação preferencial ou textura [77].

Essa técnica é muito importante para o refinamento de estrutura de amostras na forma de pó em virtude de trabalhar de maneira confiável com as superposições muito intensa de reflexões.

### 3.3.2.1 *Fórmula de Scherrer e Fórmula de Stokes-Wilson*

Toda partícula de material policristalino é formada por cristalitos. A equação de Scherrer relaciona o tamanho do cristalito com a largura dos picos na teoria cinética da difração de raios X. De acordo com Scherrer, o tamanho do cristalito é inversamente proporcional à largura dos picos [78]. Essa relação é mostrada na equação:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos\theta}, \quad (3.16)$$

onde  $k$  é a constante de Scherrer, ou fator de forma ou geométrico,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $\beta_D$  é a largura meia altura do pico devido apenas ao tamanho do cristalito e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O valor encontrado por Scherrer para esse fator foi  $\sqrt{(\ln 16)/\pi} \approx 0,9394$ . Outros valores foram encontrados para esse fator, Langford e Wilson, encontraram  $k = (4/3) \sqrt[3]{(\ln 16)/\pi} \approx 1,0747$  para partículas esféricas. O fator  $k$  depende do formato das partículas e para partículas esféricas os valores aceitos são  $0,9 \leq k \leq 1,1$  [79, 80].

Além da largura meia altura do pico devido apenas ao tamanho do cristalito ( $\beta_D$ ), temos a largura devido a microdeformação ( $\beta_\epsilon$ ), pois o perfil do pico de difração é a junção de

duas funções de distribuição, por exemplo, uma função gaussiana com uma função lorentziana, ou seja,  $\beta > \beta_D$  e  $\beta > \beta_\epsilon$ , onde  $\beta$  é a largura total. É possível encontrarmos trabalhos onde o autor considera  $\beta = \beta_D$ , ou seja, o autor despreza os efeitos da microdeformação na largura total do pico [81].

A equação de Scherrer tem um limite de validade, ela só é válida para cristais imperfeitos e pequenos. Segundo Cullity, ela é válida apenas para partículas com tamanho do cristalito máximo de 200 nm [23]. Para cristais que possui espessura maior que a profundidade de penetração dos raios X, é necessário utilizar uma teoria de difração mais robusta, que leve em consideração fenômenos que a teoria cinemática despreza, como o índice de refração do cristal, reflexões múltiplas, extinção primária, e absorção [82, 83].

Outro dado importante que podemos extrair do refinamento é com relação às deformações sofridas pela rede cristalina, as microdeformações. As microdeformações são causadas por tensões não uniformes em pontos da rede, que provocam um alargamento no pico de difração. Na figura 20, temos uma distribuição de forças, tanto de tração quanto de compressão que pode causar as microdeformações [75].

A microdeformação é diretamente proporcional à largura dos picos ( $\beta_\epsilon$ ), depende do ângulo de Bragg e está associada à uma direção cristalográfica. A equação que relaciona esses parâmetros é conhecida como Fórmula de Stokes-Wilson [84], dada por:

$$\epsilon = \frac{\beta_\epsilon}{4 \tan \theta}. \quad (3.17)$$

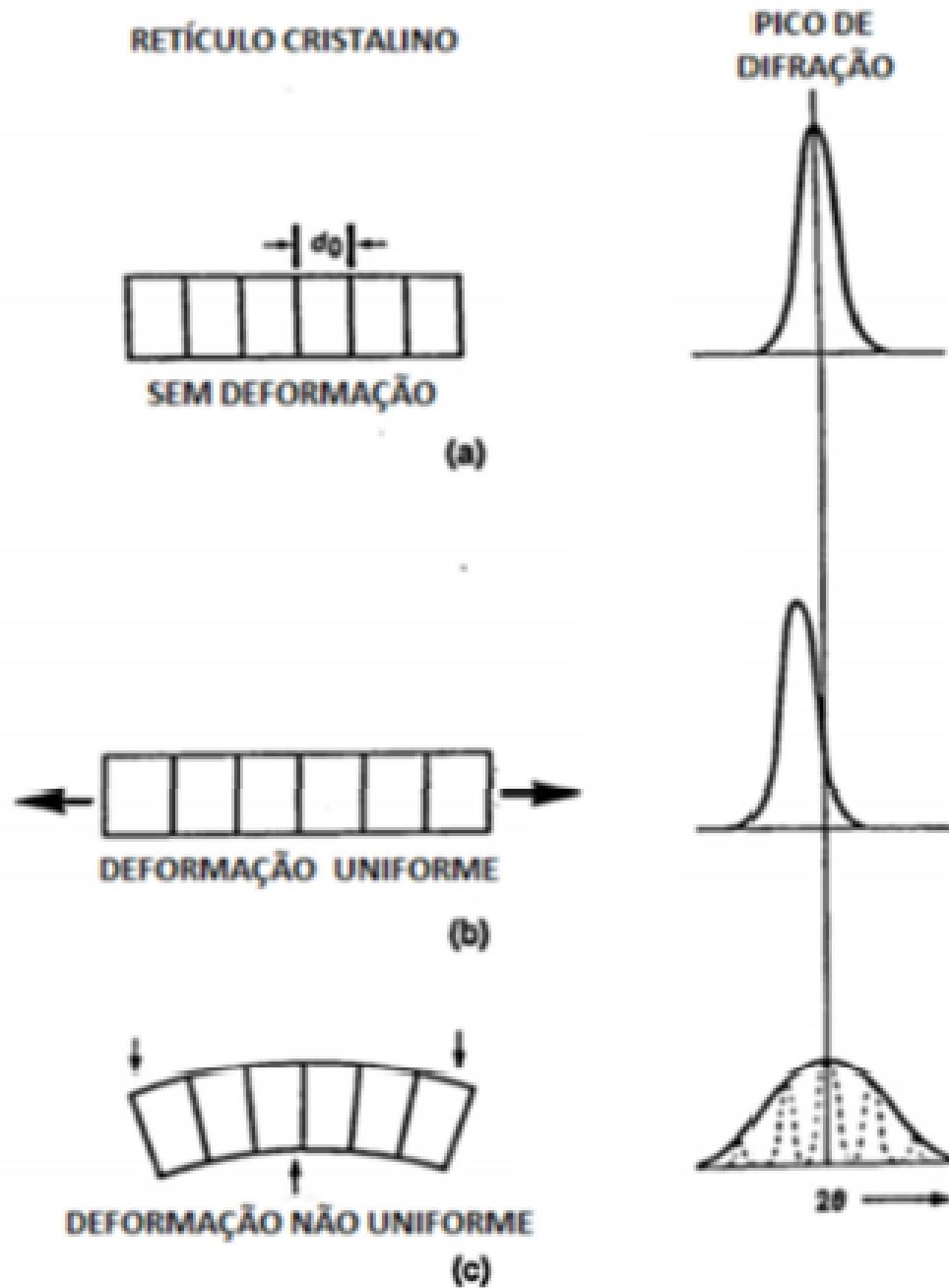
### 3.3.2.2 Método gráfico de Williamson-Hall

Os três fatores que influenciam no alargamento do pico de difração são: tamanho do cristalito, microdeformação e efeitos instrumentais. Os efeitos instrumentais pode ser resolvido utilizando uma amostra padrão com cristalito da ordem de micrômetros e com baixa microdeformação. Já as larguras  $\beta_D$  e  $\beta_\epsilon$ , podem ser separadas pelo método gráfico de Williamson-Hall.

Williamson e Hall [85], admitiram que o perfil dos picos de difração é do tipo lorentziano. Desse forma, a largura total  $\beta$  é a soma de duas funções lorentzianas tendo larguras  $\beta_D$  e  $\beta_\epsilon$ :

$$\beta = \beta_D + \beta_\epsilon. \quad (3.18)$$

Figura 20 – Picos de difração com relação a deformação causada na rede cristalina.



Fonte: Waseda, Y. *et al.* [75]

Substituindo a equação de Scherrer e a equação de Stokes-Wilson, na equação acima, temos:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon\tan\theta. \quad (3.19)$$

Vamos considerar o modelo mais simples, chamado de modelo Isotrópico. Nesse modelo, a microdeformação ( $\epsilon$ ) é considerada a mesma para todas as direções cristalográficas.

Multiplicando a equação (3.19) por  $\cos \theta / \lambda$ , temos a equação conhecida como Williamson-Hall [81]:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \varepsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda}. \quad (3.20)$$

A partir do difratograma, podemos calcular os valores de  $D$  e  $\varepsilon$ , sabendo os valores de  $\beta$  e  $2\theta$  de cada pico. Através dos dados, obtemos os pares ordenados  $(x, y)$  para cada pico, onde  $x = 4 \sin \theta / \lambda$  e  $y = \beta \cos \theta / \lambda$ . Ao ajustar linearmente esse conjunto de pontos, assume-se que  $k = 1$  é o coeficiente linear (ou *intercept*) e  $\varepsilon$  é o coeficiente angular (ou *slope*).

### 3.3.2.3 Método gráfico Size-Strain

Quando o material de estudo não apresenta uma distribuição homogênea, ou seja, amostras com tamanhos de cristalitos muito pequenos, os coeficientes de correlação dos ajustes são bastante pequenos para os gráficos de Williamson Hall [81, 86]. Neste caso, o método gráfico “*Size-Strain plot*” (SSP) é utilizado. Este método assume que a forma dos picos de difração é a convolução de duas funções gaussianas (para o tamanho e microdeformação) tendo larguras  $\beta_D$  e  $\beta_\varepsilon$ , a largura total  $\beta$  é igual:

$$\beta^2 = \beta_D^2 + \beta_\varepsilon^2. \quad (3.21)$$

Substituindo a fórmula de Scherrer (equação 3.16) e a equação de Stokes-Wilson (equação 3.17), encontramos:

$$\beta^2 = \left( \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \right)^2 + (4\varepsilon \tan \theta)^2. \quad (3.22)$$

Multiplicando a equação 3.22 por  $d^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ , onde  $d$  é a distância interplanar, e isolando o valor de  $d$  na Lei de Bragg assim teremos:

$$\frac{d^2 \beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left( \frac{k}{D} \right)^2 d^2 + 4\varepsilon^2. \quad (3.23)$$

No método SSP, não se calcula a microdeformação para cada direção cristalográfica, no lugar disso calcula-se uma microdeformação *rms*, baseado no valor médio *rms* de uma função

gaussiana. Stokes-Wilson afirmam que o valor médio *rms* da microdeformação, baseado num perfil e distribuição gaussiano, é dado pela equação:

$$\langle \epsilon \rangle_{rms}^2 = \epsilon \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (3.24)$$

Substituindo a equação 3.24 na equação 3.23, temos:

$$\frac{d^2 \beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{k}{D}\right)^2 d^2 + 2\pi \langle \epsilon \rangle_{rms}^2. \quad (3.25)$$

A equação 3.25 é a equação do método gráfico *Size-Strain plot*. Obtendo os valores de  $\beta$  e  $2\theta$  de cada pico do difratograma, é possível calcular os valores de  $D$  e  $\langle \epsilon \rangle_{rms}^2$ . A partir desses dados, determinam-se os pares ordenados ( $x$ ,  $y$ ) para cada pico, onde  $x = d^2$  e  $y = d^2 \beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ . Com um ajuste linear tem-se que  $(k/D)^2 (k=1)$  é o coeficiente angular (ou *slope*) e  $2\pi \langle \epsilon \rangle_{rms}^2$  é o coeficiente linear (ou *intercept*) [81, 86, 87].

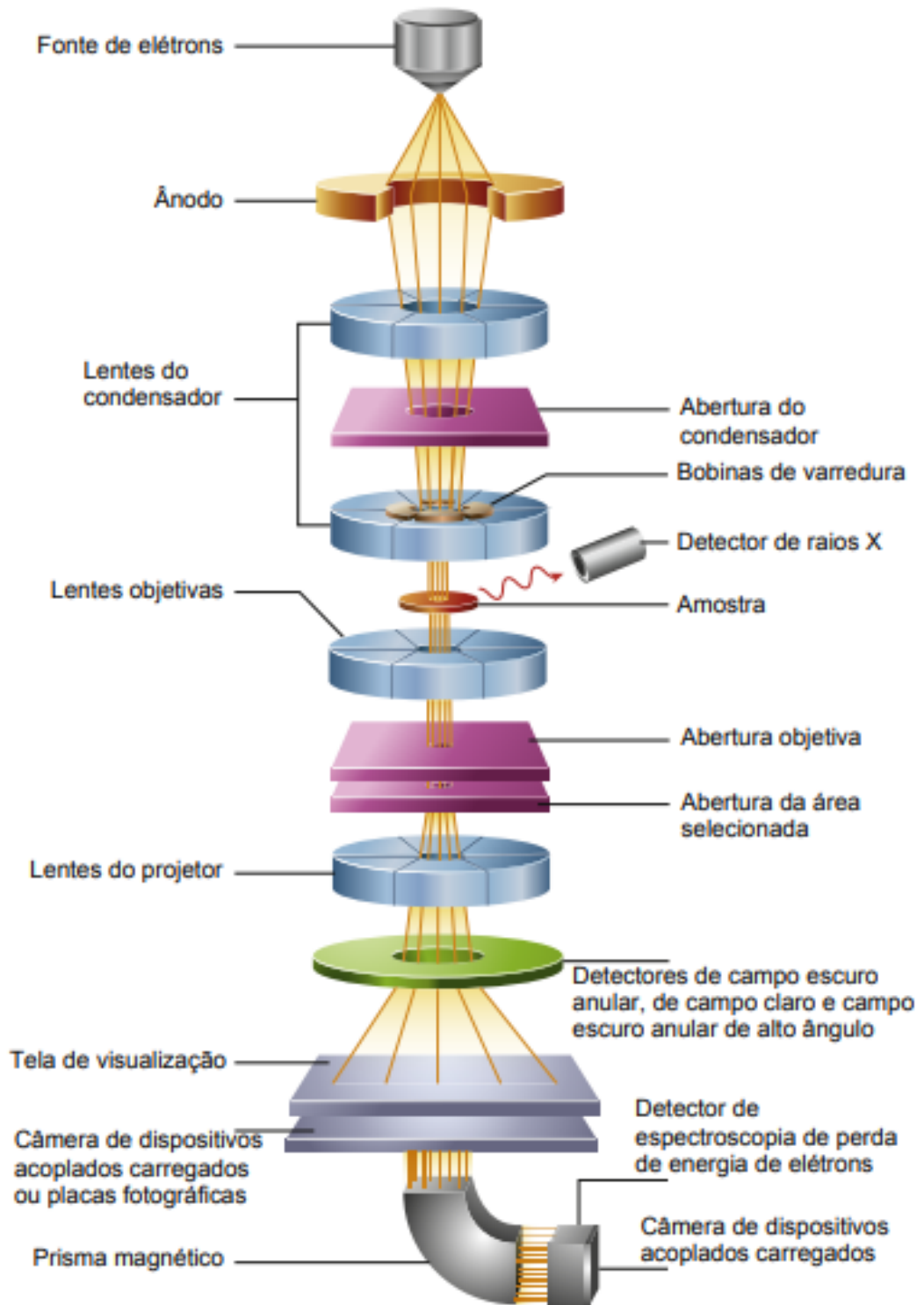
### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

Em épocas remotas, o desenvolvimento de novos materiais ocorreu em uma escala de tempo de milhares de anos. Esse longo período não estava apenas relacionada à falta de técnicas de processamento apropriadas, mas também ao desconhecimento da natureza dos materiais. A descoberta do microscópio de luz no final do século XVI pelo oculista holandês Zacharias Janssen ofereceu a possibilidade de estudar a forma externa de pequenos pedaços de materiais. No entanto, só no final do século XIX que o microscópio foi usado para estudar a microestrutura policristalina dos metais. Pouco tempo depois, foi desenvolvido o microscópio eletrônico, que logo ofereceu uma resolução espacial superior aos microscópios ópticos. Após 15 anos, é que foi possível preparar seções de materiais finos o suficiente para a transmissão de elétrons rápidos. Este foi o marco da caracterização espacialmente resolvida dos materiais. O aperfeiçoamento técnico contínuo dos microscópios eletrônicos de transmissão (MET) atingiu hoje o nível de resolução atômica [88].

Hoje, os METs constituem indiscutivelmente as ferramentas mais eficientes e versáteis para a caracterização de materiais em faixas espaciais, desde a escala atômica, passando pelo crescente regime “nano” (de  $< 1$  nm a 100 nm) até o nível do micrômetro e além. Ela permite não só visualizar morfologia como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros.



Figura 21 – Ilustração de microscópio eletrônico de transmissão - MET



Fonte: Sousa, J. J. X. D. (2022). [89]

O Microscópio eletrônico possui um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de  $10^{-5}$  mm Hg. Esse feixe de elétrons interage com a matéria resultando em vários

fenômenos: espalhamento elástico, elétrons retro-espalhados, espalhamento inelástico, elétrons absorvidos, elétrons secundários, elétrons Auger, raios X, entre outros, como ilustrado na figura 21 [90].

A Figura 21 mostra o esquema de um microscópio eletrônico de transmissão e seus componentes. Em um microscópio eletrônico de transmissão convencional uma amostra fina é irradiada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme. A tensão de aceleração dos instrumentos de rotina é de 100–200 kV. Instrumentos de média tensão trabalham em 200–500 kV para fornecer melhor transmissão e resolução, e em microscopia eletrônica de alta tensão (HVEM) a tensão de aceleração atinge 500 kV–3 MV.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica [91]. Algumas propriedades fundamentais dos elétrons são importantes para o entendimento do funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão. Sabemos que os elétrons apresentam características tanto de partícula quanto de onda, ilustrando um dos grandes quebra-cabeças da física quântica. Na verdade, o MET demonstra rotineiramente as características de partícula e onda do elétron, com a corrente do feixe de elétrons passando pelo plano da amostra e no momento em que ocorre difração e interferência desses elétrons.

No MET, damos momento ao elétron acelerando-o através de uma queda de potencial,  $V$ , dando-lhe uma energia cinética  $eV$ . Essa energia potencial deve ser igual à energia cinética, portanto

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} \quad (3.26)$$

Substituindo o momento  $p = m_0 v$ , na equação (3.21), temos

$$p = m_0 v = (2m_0 eV)^{1/2} \quad (3.27)$$

De acordo com de Broglie sobre a dualidade onda-partícula, podemos relacionar o momento da partícula  $p$  ao seu comprimento de onda  $\lambda$  através da constante de Planck, assim

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}} \quad (3.28)$$

Essas três equações simples definem a relação entre o comprimento de onda do elétron  $\lambda$  e a tensão de aceleração do microscópio eletrônico,  $V$ . A relação inversa entre  $\lambda$  e  $V$  introduz um conceito muito importante: aumentando a tensão de aceleração diminuímos o comprimento de onda dos elétrons. É importante destacar que o tratamento simples que acabamos de fazer, negligenciou os efeitos relativísticos. Esses efeitos não podem ser desprezados quando se trata de elétrons que se movem com velocidades superiores a metade da velocidade da luz no vácuo, ou seja, para energias superiores a 100 keV, pois a partir daí o erro já será maior ou igual a 5% [90].

Com base nas imagens de MET de uma amostra policristalina e utilizando um software que faça a medição e contagem das partículas, é possível montar um histograma da distribuição dos tamanhos, que normalmente pode ser ajustado para uma curva log-normal. A equação (3.24) representa a função log-normal para uma distribuição de diâmetros  $D$ , onde  $N$  é o número de partículas da amostra,  $\sigma$  é o desvio padrão e  $D_0$  é o diâmetro médio [87].

$$f(D) = \frac{N}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (3.29)$$

As micrografias foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), marca JEOL, modelo JEM-2100 do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), localizado na Universidade Federal de Goiás.

### 3.4 Métodos de Caracterização Magnética

Nessa seção são descritas as técnicas e aparelhos utilizados para a caracterização magnética das amostras estudadas nesse trabalho.

#### 3.4.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV) foi um aparelho desenvolvido na década de 50 por Simon Forner [92], ele é o mais utilizado nos laboratórios de pesquisas devido seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. Baseado na Lei de Indução eletromagnética de Faraday, que descreve o efeito da variação de fluxo magnético em um circuito

fechado induzindo uma *força eletromotriz* ( $\varepsilon$ ), este aparelho faz medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, isso conforme a expressão dada por:

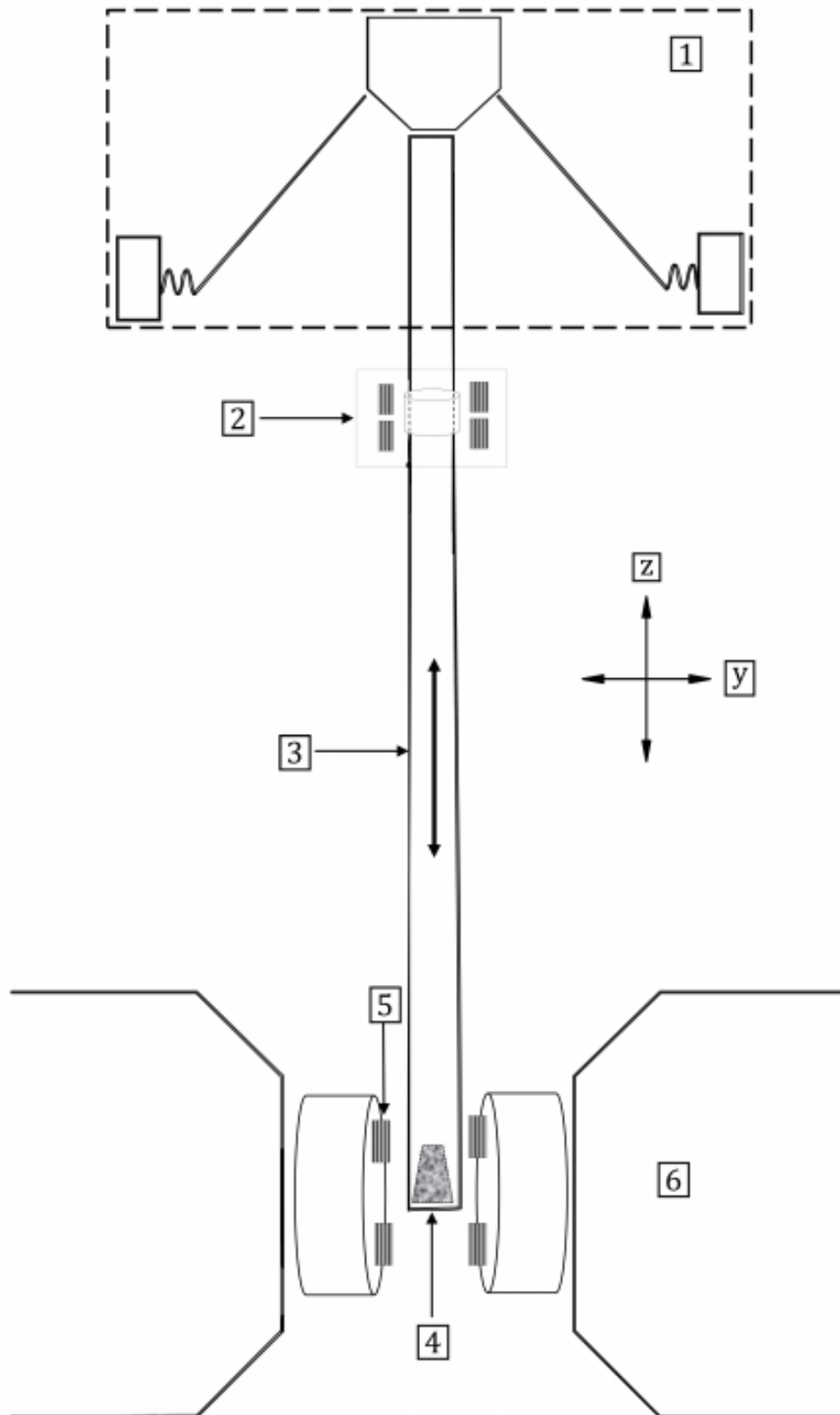
$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (3.30)$$

No aparelho a variação do fluxo magnético ocorre através do movimento vibratório da amostra na vizinhança das bobinas sensoras, gerando uma tensão alternada diretamente proporcional a magnetização da amostra. Os principais componentes de um MAV são a fonte de corrente, eletroímã, bobinas sensoras, sistemas de vibração da amostra, sensor campo magnético, amplificador “*lock-in*”, sistema de refrigeração e computador. A Fig.22 mostra um esquema simplificado de como funciona um MAV, onde observamos (1) sistema transdutor, (2) sistema de referência, (3) Haste não magnética para suporte da amostra com oscilação no eixo z, (4) amostra, (5) Bobinas coletoras e (6) Eletroímãs.

A fonte de corrente elétrica fornece para o eletroímã uma corrente, o qual vai gerar um determinado campo magnético numa região onde está localizada a amostra. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida de material não magnético e outra extremidade é fixada a um alto-falante que fornece uma frequência de oscilação para o sistema haste-amostra [93].

Com o campo aplicado na direção perpendicular ou paralelamente à direção de vibração, a amostra é então magnetizada e através desse sistema de vibração ela oscila com determinada frequência fazendo com que seja induzida uma voltagem alternada de mesma frequência através de um arranjo de bobinas convenientemente interligadas e posicionadas a fim de maximizar o sinal induzido. Esse sinal é captado pelas bobinas captadoras e enviado a um amplificador “*lock-in*” que possibilita uma amplificação do sinal e melhoria na sensibilidade, a partir da seleção de fases e frequências apropriadas. O sinal amplificado é enviado para o computador, e em seguida os dados obtidos são processados por um *software* e lançados na tela do computador. Também é possível fazer medidas em baixas temperaturas com o auxílio de um sistema de refrigeração, conectado ao MAV. O sistema de refrigeração permite que a amostra seja submetida a temperaturas de 9 K a 325 K, possibilitando a análise do comportamento magnético em várias temperaturas e o conjunto eletroímã-fonte permite executar medidas em campo de no máximo de 12kOe. A Figura 23 mostra um MAV que foi montado no CSAMA da UERN, usado para realização de medidas magnéticas das amostras.

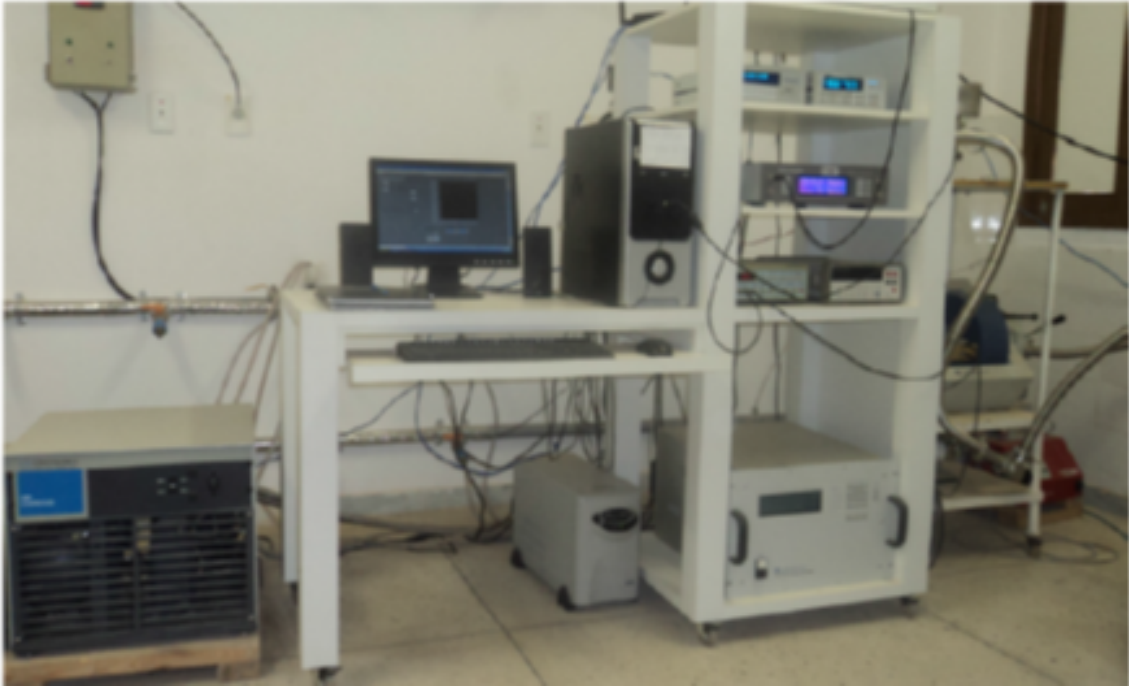
Figura 22 – Esquema de funcionamento do MAV



Fonte: Cullity, B. D. *et al.* [23]

Entre as várias medidas realizadas pelo MAV, a curva ou ciclo de histerese magnética é a mais frequente. A partir da curva de histerese são obtidas as propriedades magnéticas de um

Figura 23 – Magnetômetro de amostra vibrante do CSAMA – UERN

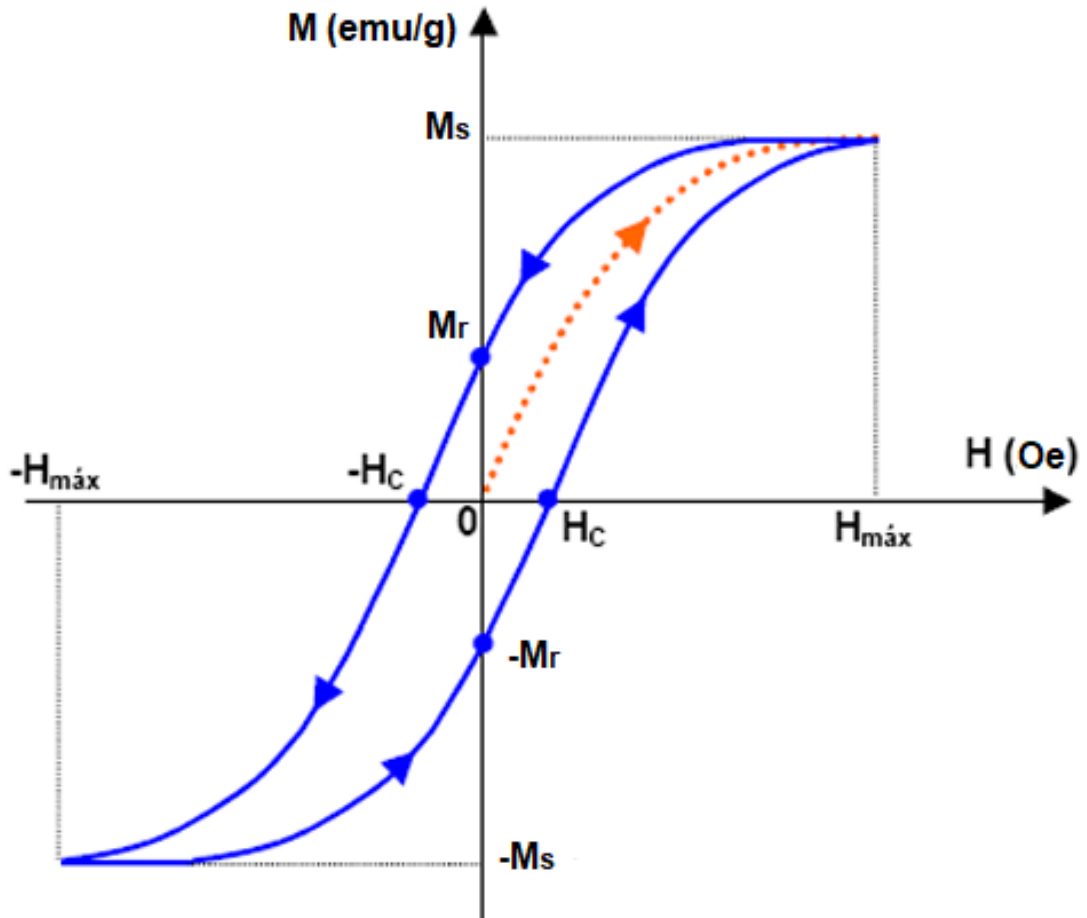


Fonte: Autoria Própria

dados material na presença de um campo magnético. Quando um campo externo  $\vec{H}$  é aplicado, a partir do zero, as paredes de domínio começam a ser rotacionadas em uma direção preferencial, geralmente a mesma do  $\vec{H}$ , no instante que todos os momentos magnéticos estão alinhados, a amostra atingiu a saturação magnética ( $M_s$ ). Quando zeramos o campo, uma parte dos momentos magnéticos volta a sua orientação inicial, isso dar origem a magnetização remanente  $M_r$ , depois disso o campo  $\vec{H}$  é aplicado na direção contrária, forçando que os momentos magnéticos se orientem na polaridade oposta, como resultado, dado um valor de  $\vec{H}$ , chamado campo coercitivo  $-H_c$ , a magnetização é desfeita. A amostra é magnetizada na direção oposta obtendo a saturação  $-M_s$ , e fechando o ciclo [29].

O ciclo de histerese padrão é mostrada na figura 24, sendo indicado as principais grandezas que podem ser obtidos desse tipo de medida física. Os materiais podem ser classificados pela curva segundo ordenamento magnético sendo eles paramagnético, diamagnético, ferromagnético, podendo ser um material classificado como duros ou moles. Na figura 24,  $M_r$  é a magnetização remanente, é o que sobra quando retiramos o campo, ela representa a capacidade de um material magnético exibir magnetização espontânea. Por último, temos o campo coercitivo  $H_c$  que aplicado numa direção de polaridade oposta à magnetização da amostra alinhará os momentos na direção determinada pelo campo  $\vec{H}$ , sendo sua magnetização resultante nula, portanto, campo coercitivo é o mínimo que se precisa para desfazer a magnetização

Figura 24 – Ciclo de histerese com as principais grandezas que podem ser extraídas dessa medida.



Fonte: Callister, W. D. J. [29]

remanente.

### 3.4.2 Sistema de Medidas de Propriedades Físicas - PPMS

Para realizar as medidas de magnetização com mais precisão, utilizamos o sistema de medidas de propriedades físicas (Physical Property Measurement System - PPMS) da Quantum Design. Esse equipamento possibilita realizar medidas de magnetização, calor específico ou resistividade em função da temperatura ou campo magnético.

O PPMS possibilita realizar medidas em um intervalo de temperatura de 2 K – 350 K e um campo magnético de até 9 T. Este equipamento já vem equipado com as técnicas de magnetometria de amostra vibrante (sensibilidade de  $10^{-6}$  emu), susceptibilidade AC e magnetização (*AC Measurement System - ACMS*) e sistema de medida de resistividade DC. A vantagem de se utilizar o PPMS é que as medidas são feitas com uma pequena quantidade de amostras e além de tudo, sua interface é de fácil manuseio a qual permite efetuar-se análises dos dados durante as medidas [94].

As medidas realizadas nessa tese foram realizadas utilizando um modelo PPMS 9T da *Quantum design* no modo ACMS pertencente ao laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE (Fig. 25). O modo ACMS é multifuncional, podendo realizar duas medidas distintas com a mesma configuração de instrumentos: a medida de magnetometria DC e de suscetibilidade Ac.

O aparelho é constituído por uma sonda magnética, composta por um conjunto de bobinas que fornece um campo de excitação alternada junto com um conjunto de bobinas de detecção. A magnetização da amostra é captada, quando a mesma mantém um movimento uniforme, atravessando as bobinas de detecção, resultando em uma variação do fluxo magnético que atravessa a área dessas bobinas, obedecendo a lei de indução de Faraday. Assim, o sinal induzido nas bobinas é proporcional à magnetização da amostra permitindo a determinação do momento magnético.

O magnetometro DC do PPMS dispõe ainda de uma terceira bobina ao centro, responsável pela centralização da amostra e pela otimização do balanceamento do sinal induzido nas outras bobinas, essa configuração junto com a eletrônica são responsáveis por reduzir efeitos de ruídos provenientes da medida.

A amostra é posicionada entre as bobinas através de uma haste onde é montado em sua ponta inferior um canudo plástico com uma capsula gel que serve de porta amostra. Os materiais de montagem permanecem sem modificação durante a sequência de medidas. Todo o conjunto necessário para acomodar a amostra durante a medida tem sinal desprezível



Figura 25 – PPMS do Laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE.



Fonte: Ribeiro, P. R. T. [95]

se comparado ao da amostra, mesmo assim uma medida com ausência da amostra sempre é realizada para correção dos dados. Esse procedimento se torna imprescindível quando se requer uma alta precisão e sensibilidade na medida [95].

Com esta técnica, foi possível obter medidas de magnetização em função do campo aplicado e em função da temperatura. As curvas de histerese foram feitas para várias temperaturas com campos máximos de até  $\pm 85$  kOe. Para a magnetização em função da temperatura, entre 2 K e 325 K, resfriamos a amostra em campo nulo e a partir de 2 K aquecemos até 325 K com campo estático aplicado de 100 Oe *zero field cooled* (ZFC), depois aquecemos até ambiente e resfriamos a amostra com campo aplicado *field cooled* (FC) de 100 Oe novamente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

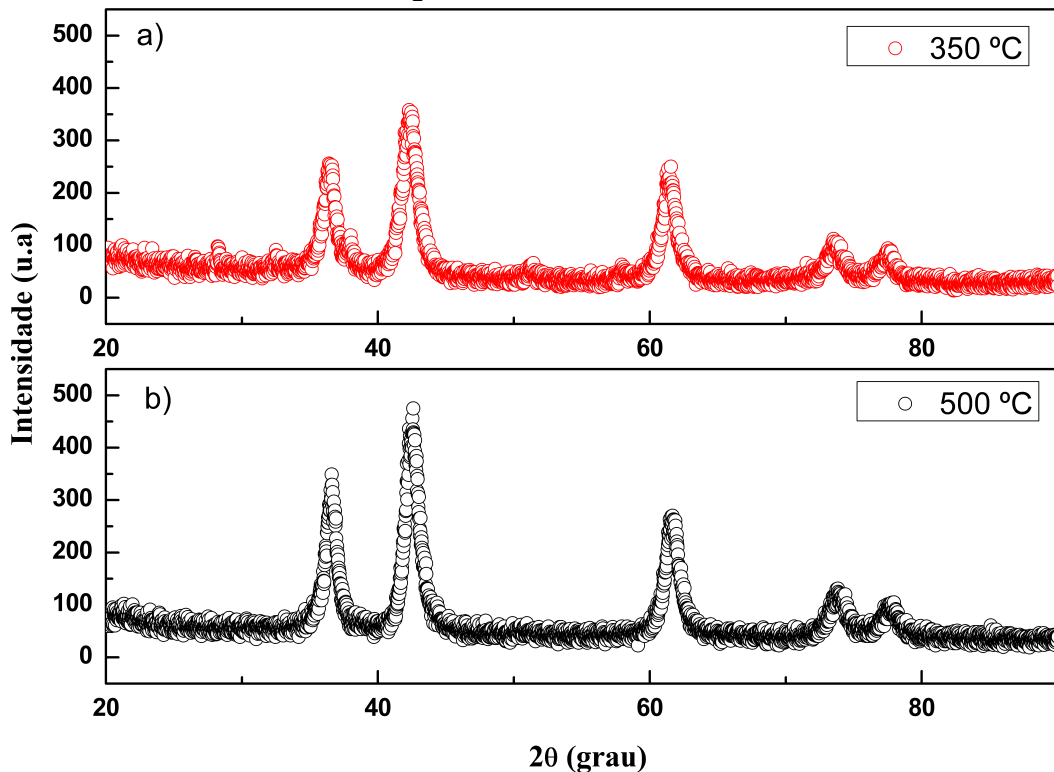
### 4.1 $CoO@MnFe_2O_4$

#### 4.1.1 Difractometria de raios X

O primeiro difratômetro de raios X a ser analisado é o do óxido de cobalto (CoO), que foi obtido através do método de co-precipitação. A medida de difração do pó foi realizada no intervalo  $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ , com velocidade de varredura de  $0,25^\circ/min$ . O pó foi caracterizado por análise microestrutural isotrópica através do refinamento *Rietveld* dos dados da difração de raios X pelo programa GSAS II.

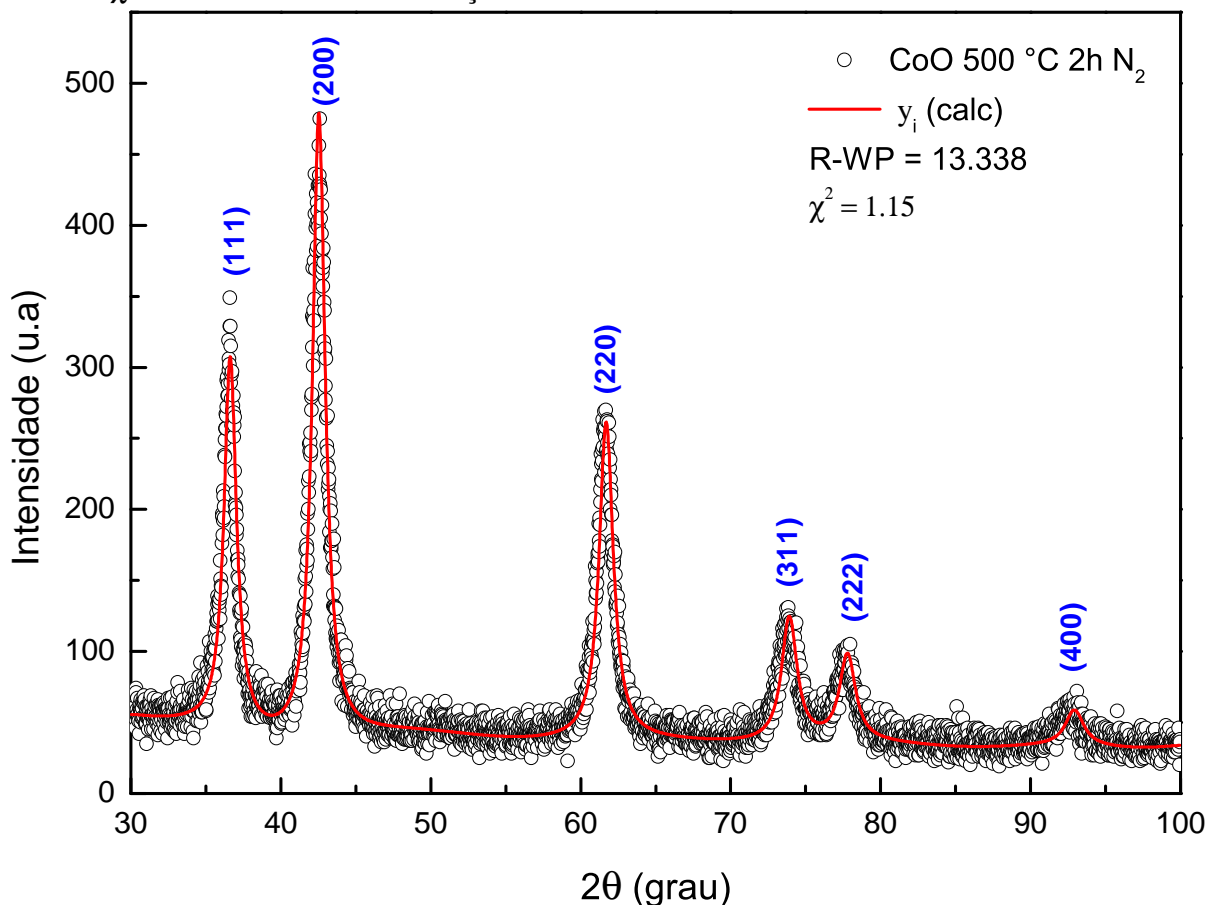
Os difratogramas de raios X da amostra de CoO calcinadas em  $350^\circ C$  e  $500^\circ C$  por 2h sob uma atmosfera inerte de nitrogênio, são mostradas na figura 26. Pelo difratograma da figura 26.a) é perceptível a presença de impurezas, o material orgânico não foi totalmente eliminado com a temperatura de  $350^\circ C$ , dessa forma o pó é calcinado novamente à  $500^\circ C$  sob as mesmas condições. A Figura 26.b) mostra o difratograma da amostra com uma intensidade maior nos picos e uma diminuição no *background*, características de um material livre de impurezas.

Figura 26 – Difratomogramas de raios X das amostras de CoO calcinada em  $350^\circ C$  (a) e  $500^\circ C$  (b) por 2h sob uma atmosfera inerte de  $N_2$ .



Na Figura 27, podemos observar a amostra de CoO calcinada à  $500^{\circ}\text{C}$ , onde temos o primeiro pico com maior intensidade em  $2\theta \approx 42.4^{\circ}$  que é associado ao plano (200), os picos subsequentes aparecem em  $2\theta \approx 36.4^{\circ}$ ,  $61.7^{\circ}$ ,  $73.8^{\circ}$ ,  $77.8^{\circ}$  e  $93^{\circ}$  e os planos respectivos são (111), (220), (311), (222) e (400), resultado semelhante foi observado por Moumita Ghosh *et al* em nanopartículas de CoO com apenas uma fase produzido por rota de decomposição [14]. Desta forma, o padrão de difração para nanopartículas de CoO produzidas aqui foi refinado com uma simetria cúbica e grupo espacial Fm-3m (ICSD-053058). O tamanho do cristalito foi estimado usando a equação (3.20). O tamanho médio de cristalito obtido foi de  $\approx 9,61$  nm enquanto a microdeformação obtida foi  $\approx 0,00025$ . O gráfico do modelo de Williamson-Hall para a amostra de CoO pode ser visto na figura 28.

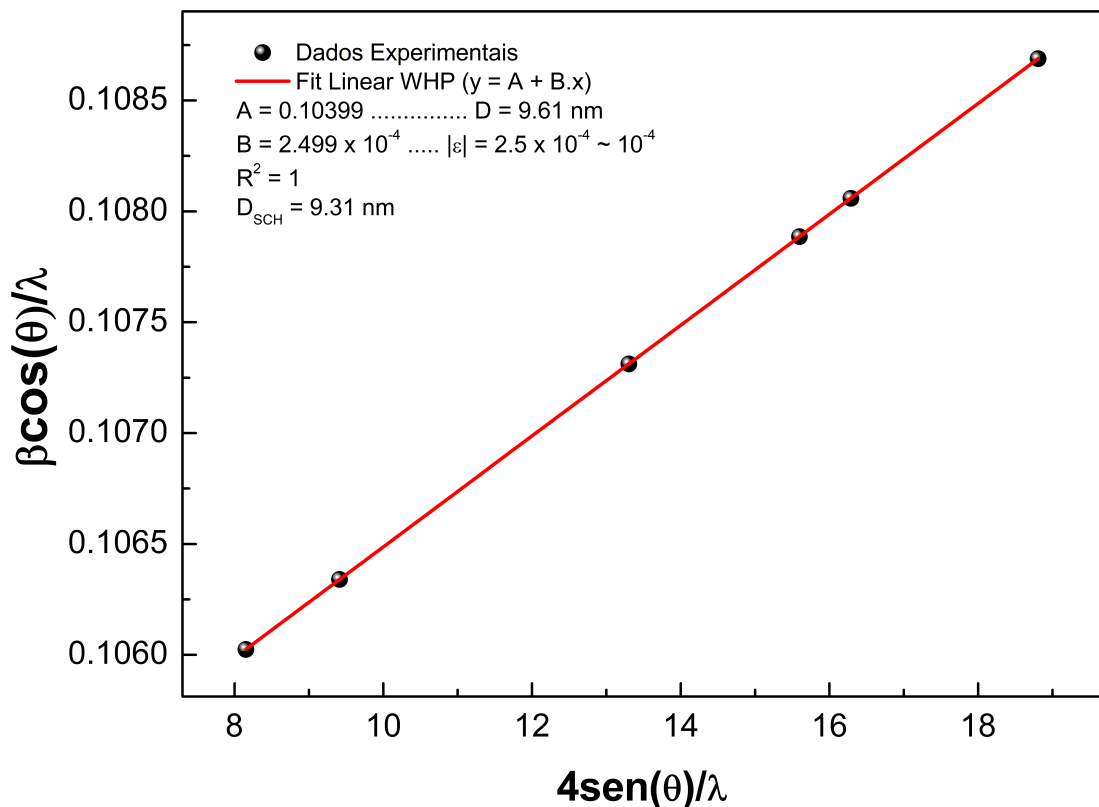
Figura 27 – Difratoograma de raios X da síntese de CoO calcinada à  $500^{\circ}\text{C}$  por 2h sob fluxo de Nitrogênio. Os círculos são os dados experimentais, as linhas vermelhas consistem nos ajustes, R-WP e  $\chi^2$  são os fatores de confiança obtidos com o refinamento Rietveld.



Logo após a fase de CoO ser identificada, começa-se o processo de recobrimento utilizando o método RCI, a amostra de CoO foi recoberta com a ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ) e calcinada à  $250^{\circ}\text{C}$  por 4h sob uma atmosfera inerte de Nitrogênio ( $N_2$ ). Feito isso, uma separação

magnética foi feita no material precursor, utilizando um ímã de neodímio. As nanopartículas com maior interação com o ímã, supor-se ser nanopartículas de  $MnFe_2O_4$  e com menor interação, ser nanopartículas CoO recoberta por  $MnFe_2O_4$ .

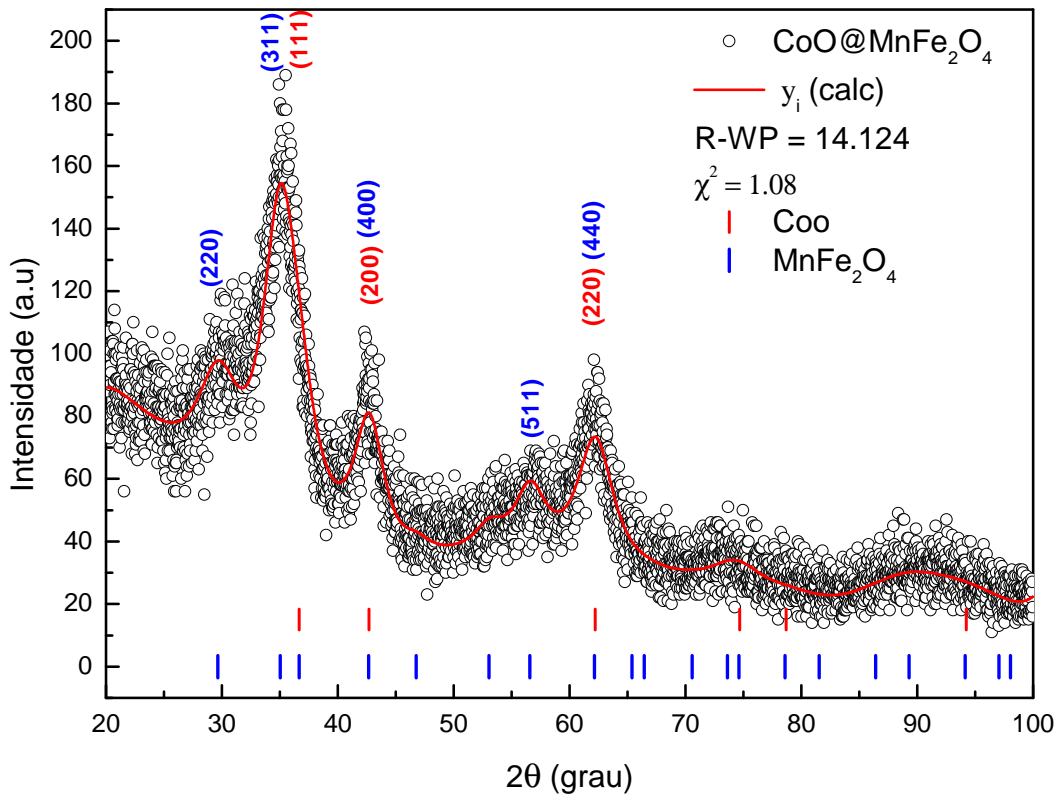
Figura 28 – Gráfico de Williamson-Hall para as nanopartículas de CoO calcinada em  $500^\circ$  em 2h com fluxo de  $N_2$ .



Na figura 29 pode ser observado o padrão de raios X para  $CoO@MnFe_2O_4$ . Pode-se notar que a difração padrão associado à fase CoO é modificado por a camada de revestimento  $MnFe_2O_4$ . Podemos perceber comparando os difratogramas de cada amostra (Figura 30.b) que os picos de difração tornam-se mais largos e menos intensos como pode ser visto pela intensidade do pico em  $2(\theta) \approx 36,4$  e  $42,4^\circ$  correspondentes aos planos (111) e (200) para a fase CoO (Figura 30.a). No entanto, nanopartículas de  $MnFe_2O_4$  com estrutura espinélio possuem um pico principal em  $2\theta \approx 34,9^\circ$  correspondente ao plano (311) (ICSD-043462), desta forma podemos afirmar que a ação de revestimento das nanopartículas de CoO com  $MnFe_2O_4$  alterou o pico principal. Também podem ser observados picos largos em todos os difratogramas, em geral

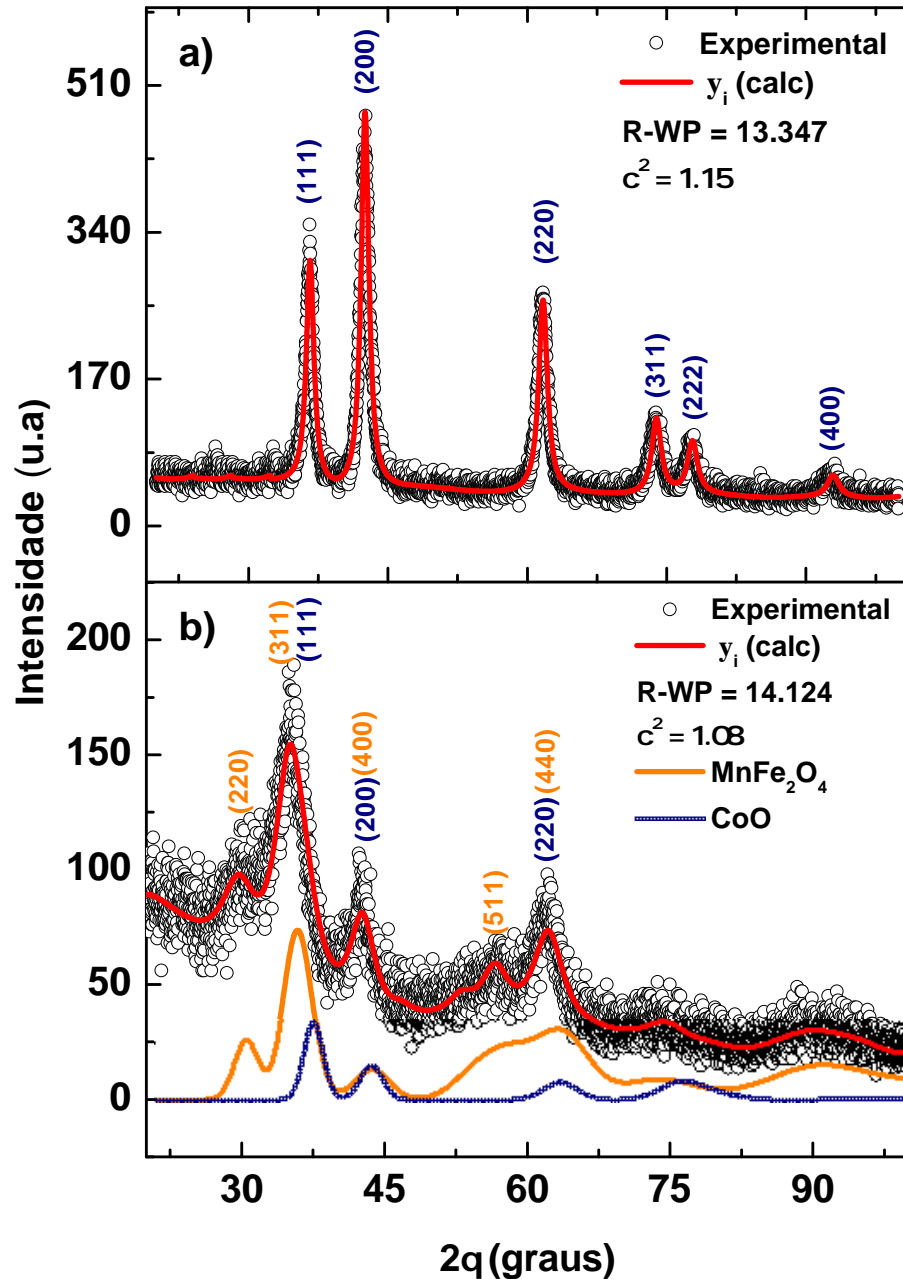
a observação de picos largos nas difrações de DRX é uma assinatura de partículas finas bem como uma superposição de duas ou mais fases na formação da estrutura cristalina. No nosso caso acreditamos que o alargamento dos picos observados aqui ocorre principalmente devido à superposição das fases  $\text{CoO}$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Figura 29 – Difratoograma de raios X da amostra  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$ . Os círculos são os dados experimentais, as linhas vermelhas consistem nos ajustes, R-WP e  $\chi^2$  são os fatores de confiança obtidos com o refinamento Rietveld.



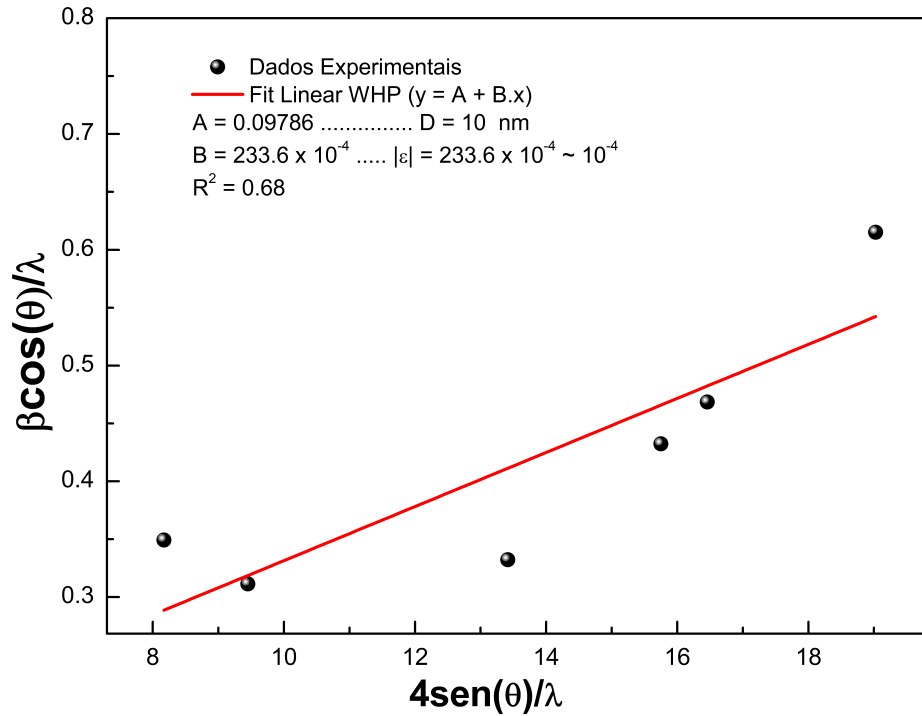
Para que as nanopartículas de  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  obtenham um bom refinamento de Rietveld foram utilizadas as duas fases, a  $\text{CoO}$  e a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  com simetria cúbica e um grupo espacial de  $\text{Fm-3m}$  (ICSD-053058) e  $\text{Fd-3m}$  (ICSD-43462), respectivamente. Uma das formas utilizadas para estimar o tamanho e a microdeformação do cristalito é utilizar o modelo Williamson Hall. O resultado esperado para o formato do gráfico é uma reta, porém, às vezes se obtém uma curva semelhante a uma parábola, como mostra a figura 31, isso se deve ao fato da amostra não ser homogênea, ou seja, as partículas constituintes não têm formato aproximadamente esférico e têm uma ampla distribuição de tamanho. Na figura 30.b), é possível observar que os picos  $2(\theta) \approx 36,4$  e  $42,4$  e  $62,09^\circ$ , correspondentes aos planos (111), (200) e (220) da fase  $\text{CoO}$  se sobrepõem aos planos (311), (400) e (440) da fase  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Os picos de fase de  $\text{CoO}$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  são convulsionados, dificultando o ajuste.

Figura 30 – Padrões DRX para nanopartículas (a) de fase única de CoO e (b) para o  $CoO@MnFe_2O_4$ . Os círculos são os dados experimentais, as linhas vermelhas consistem nos ajustes, R-WP e  $\chi^2$  são os fatores de confiança obtidos com o refinamento Rietveld.



Assim, o tamanho médio de partícula e a microdeformação obtidos para a fase CoO, pelo método Williamson Hall, foram, respectivamente,  $\approx 10$  nm e  $\approx 0,00023$ . Para estimar a espessura do invólucro de  $MnFe_2O_4$ , utilizamos o método “Size Strain Plot” (SSP), como mostra a figura 32, que assume uma convolução com diferentes contribuições para o tamanho da nanopartícula e microdeformação. Esta convolução é baseada na suposição de que tanto a contribuição do tamanho quanto a deformação possuem perfis gaussianos. Aplicando o método SSP, para a fase  $MnFe_2O_4$ , conseguimos estimar uma casca de aproximadamente 2,16 nm e uma

Figura 31 – Gráfico de Williamson-Hall para a fase de CoO das nanopartículas de CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinada em 250° por 4h com atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

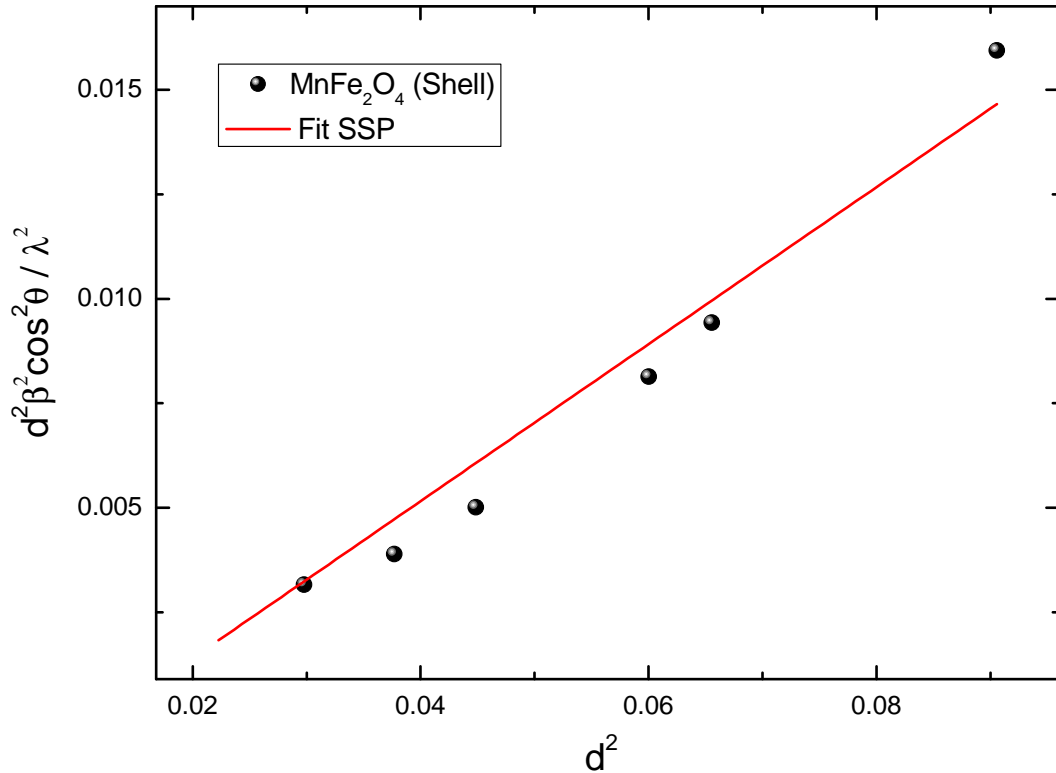


microdeformação  $\approx -0,00417$ . Os dados de refinamento estão resumidos na tabela 3.

Tabela 3 – Paramêntros estruturais obtidos pelo método *Rietveld*. Paramêntros de rede  $a = b = c$ , densidade, diâmetro médio  $D$ , microdeformação ( $\epsilon$ ) e qualidade do ajuste  $\chi^2$  e R-WP.

Amostra	CoO	CoO (Após o recobrimento)	CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Fase Ferrita)
$a = b = c$ (Å)	4.254	4.195	8.396
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.461	6.424	5.166
D (nm)	9.61	10	-
$\epsilon$	0.00025	0.0233	-0.00417
$\chi^2$	1.15	1.08	1.08
R-WP	13.347	14.124	14.124

Figura 32 – Método gráfico SSP para a fase de  $MnFe_2O_4$  das nanopartículas de  $CoO@MnFe_2O_4$  calcinada em  $250^\circ$  por 4h com atmosfera inerte de  $N_2$ .



#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

As microscopias deste trabalho foram obtidas por análise em um microscópio JEOL JEM-2100 no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal do Goiás (LabMic – UFG, Goiânia). Foram realizadas medidas de MET nas seguintes amostras: CoO e  $CoO@MnFe_2O_4$ . As imagens de MET mostraram que esta rota de síntese proporciona nanopartículas bem aglomeradas. As Figs. 33, 34 e 35 mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de CoO e  $CoO@MnFe_2O_4$ , em diferentes resoluções. As medidas nos fornecem informações morfológicas do material, revelando uniformidade e formação de nanopartículas aproximadamente esféricas e cristalinas.

O diâmetro médio dessas nanopartículas foi calculado usando uma distribuição lognormal dada por:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} \left( \ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (4.1)$$

onde  $d$  é o diâmetro das partículas,  $d_0$  é a média dos diâmetros das partículas e  $\sigma$  é a distribuição do tamanho das partículas.



Figura 33 – Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoO numa escala de 20nm.

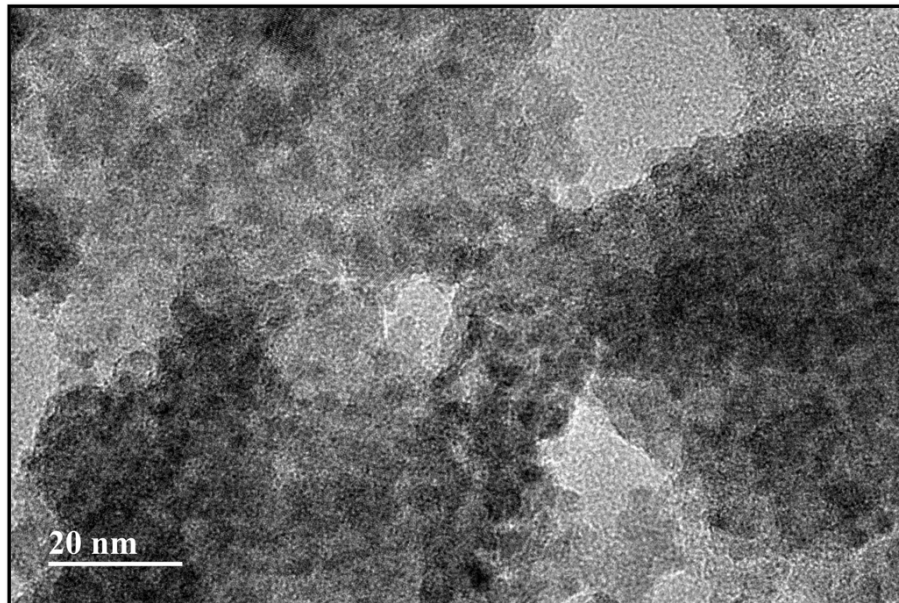
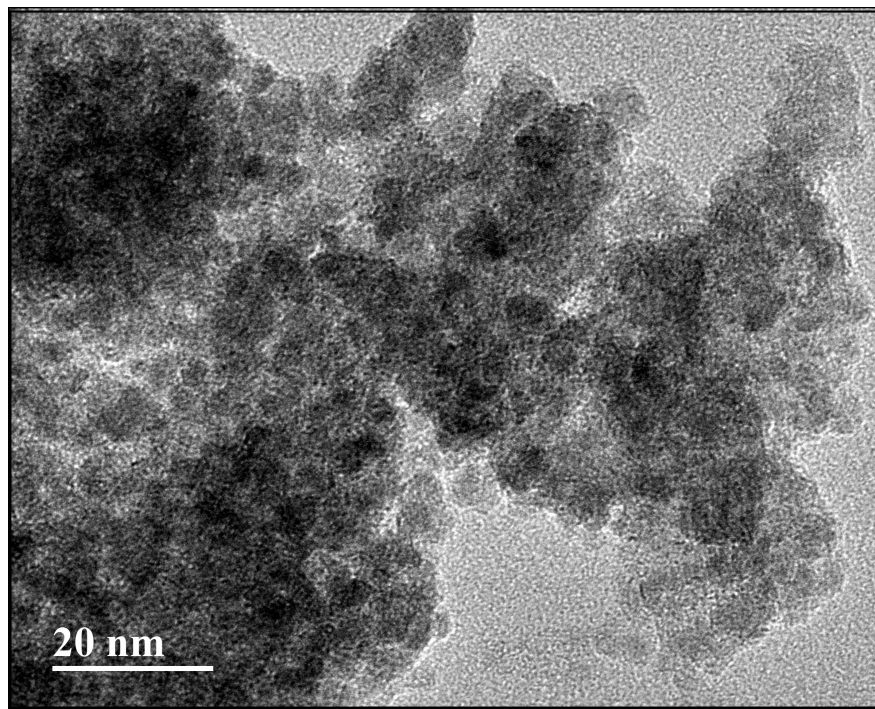
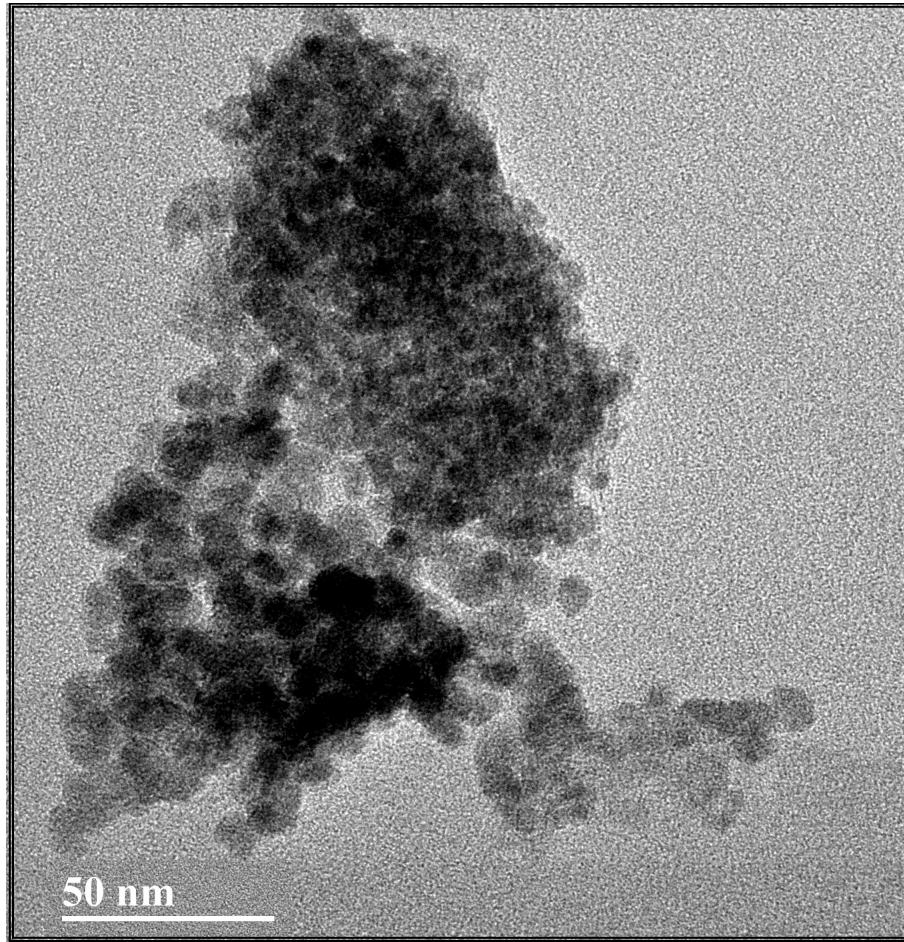


Figura 34 – Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> numa escala de 20nm.



A Figura 36 mostra resultados de MET para as nanopartículas de CoO. A partir da imagem podemos identificar nanopartículas com geometria regular, como também a formação de aglomerados. Entretanto, essas regiões de grande aglomeração é atribuído em menor escala ao método de coprecipitação empregado na produção das amostras [99], e principalmente aos procedimentos realizados na preparação do pó para a realização da microscopia. Usando

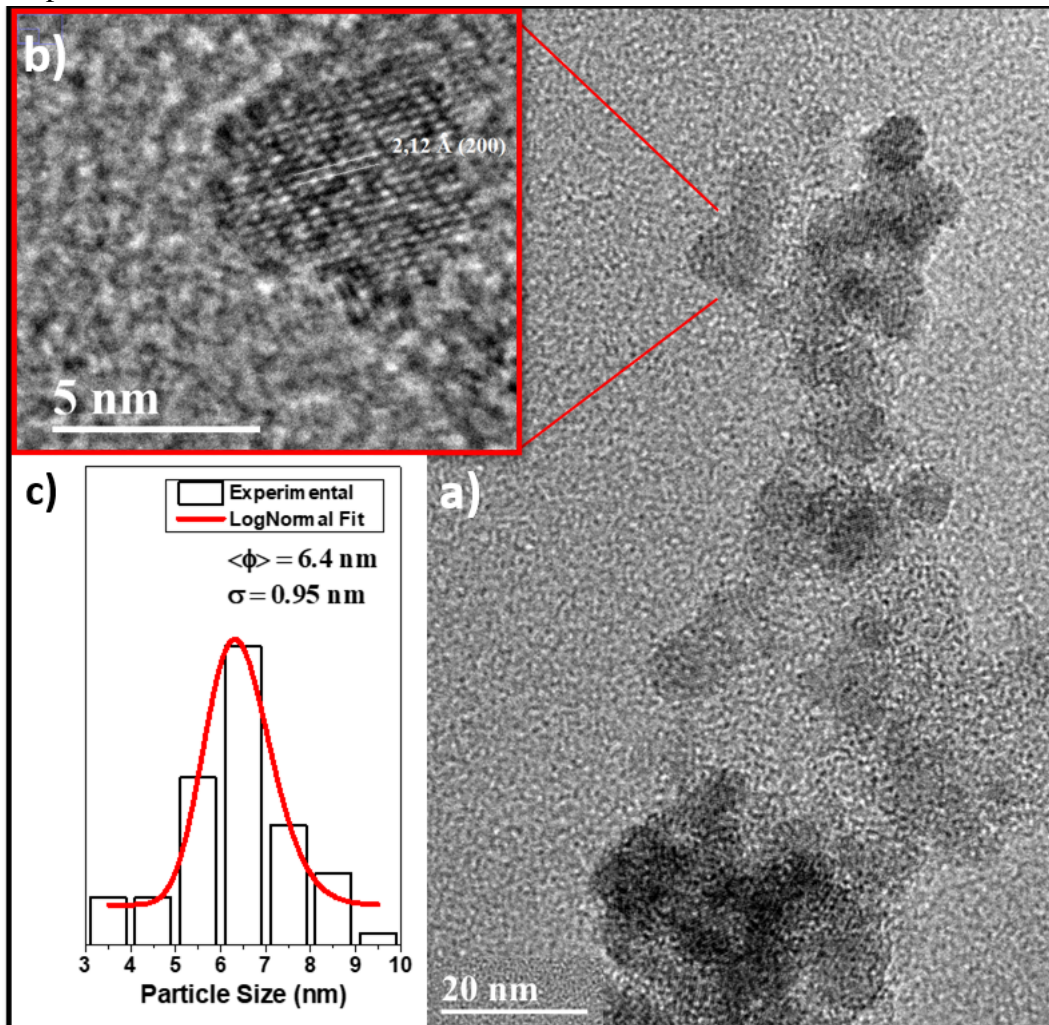
Figura 35 – Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra  $\text{CoO}@MnFe_2O_4$  numa escala de 50nm.



um programa destinado a processamento de imagens, *ImageJ* [100], obtemos histogramas da contagem de algumas centenas de partículas individuais nas imagens, para determinar o diâmetro médio. A distribuição do tamanho de partícula das nanopartículas de CoO varia de 3 a 10 nm, com um diâmetro médio  $d_0 \approx 6,4$  nm (ver inserção Fig 36.c)). A possível explicação para a diferença entre os valores  $d_0$  obtidos é que a análise DRX fornece informações microestruturais sobre uma grande área da amostra de pó, portanto, uma melhor distribuição estatística das partículas, ao contrário de uma micrografia MET que é restrita a uma pequena região da amostra. Na imagem de alta resolução mostrada na Figura 36.b) é possível observar os planos cristalográficos paralelos e em uma direção, com distância interplanar de  $2,10 \text{ \AA}$ , correspondente ao plano (200) do CoO.

Para a amostra recoberta com ferrita de manganês, foi analisada a imagem mostrada na figura 37. a), a partir dessa imagem foi possível fazer um histograma (ver Fig. 37. b)) dos tamanhos das nanopartículas de  $\text{CoO}@MnFe_2O_4$ . A inserção mostra a distribuição de tamanho das nanopartículas, onde o diâmetro médio  $d_0 \approx 7,6$  nm foi obtido usando um ajuste log-normal.

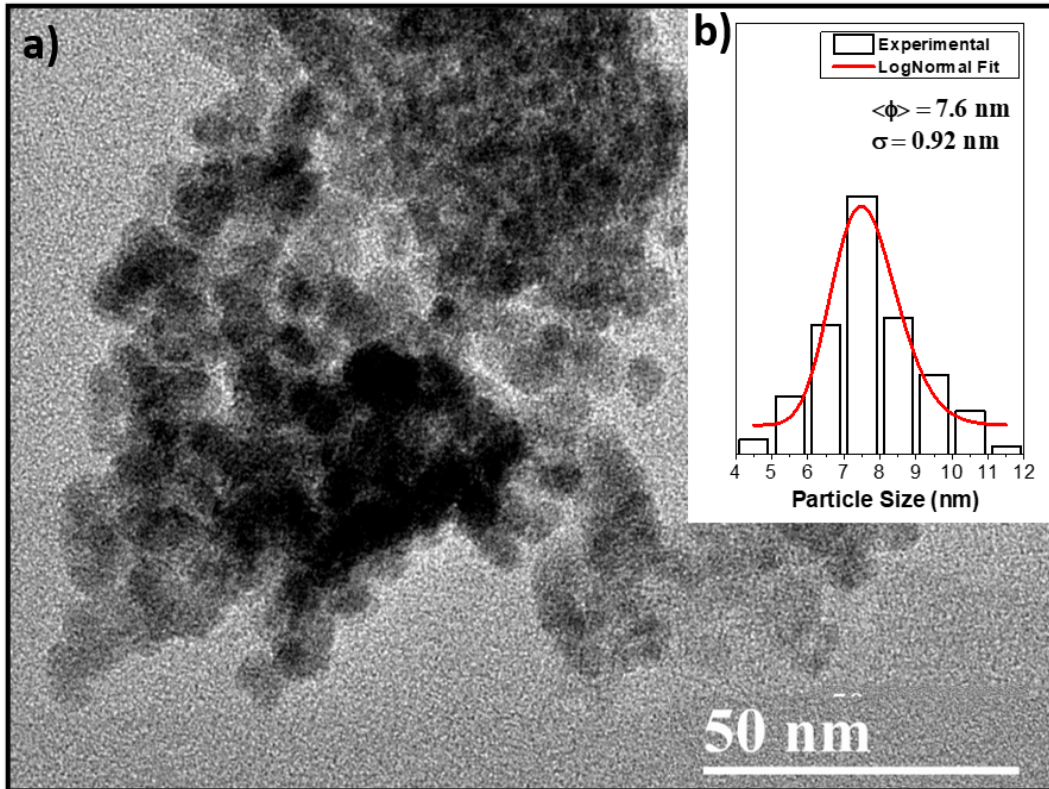
Figura 36 – (a) Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoO numa escala de 20nm. (b) Imagem feita com uma resolução de 5nm. (c) Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas



A partir dessas imagens, foram medidas as distâncias interplanares das fases envolvidas. O valor de 2,68 Å mostrado na figura 38 combina com o plano (311) da  $MnFe_2O_4$ , e o valor 2,10 Å combina com o plano (200) do CoO, podemos observar as diferentes orientação dos planos para a parte externa e interna da nanopartícula. A Figura 39, mostra o padrão de difração de elétrons, revelando um padrão típico de um material policristalino, atribuído pela presença de anéis de difração com os espaçamentos interplanares  $d_{hkl}$  correspondentes ao plano (220) correspondente à fase CoO, bem como (311) e (400) os planos correspondem à fase  $MnFe_2O_4$  de acordo com o espaçamento  $d_{hkl}$  para uma simetria cúbica e grupo espacial Fm-3m.



Figura 37 – Medida de microscopia eletrônica de transmissão da amostra  $\text{CoO}@Mn\text{Fe}_2\text{O}_4$  numa escala de 50nm (a) e o histograma (b).



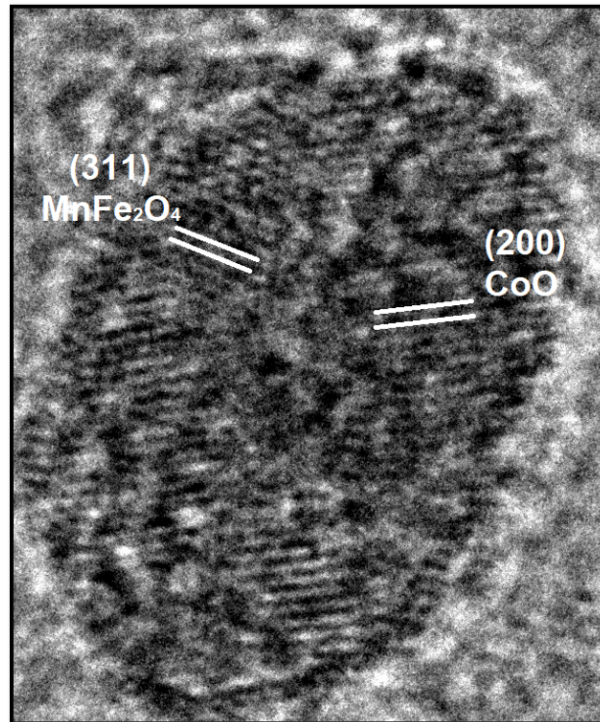
#### 4.1.3 Medidas de $M_{ZFC/FC}$

Uma técnica para a caracterização de um sistema magnético é a medida da magnetização em função da temperatura,  $M(T)$ , a um campo magnético externo pequeno e constante. Tal técnica é chamada de *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC) ou ZFC-FC.

A  $M_{ZFC/FC}$  é utilizada para analisar transições magnéticas induzidas pela temperatura. Na curva  $M_{ZFC}$  quando a temperatura for igual 10 K, as nanopartículas se encontram com seus momentos em direções aleatórias, ou seja, magnetização do sistema é próxima de zero, pois o sistema foi resfriado abaixo da temperatura de bloqueio na ausência de um campo magnético externo. Para a medida  $M_{FC}$  a amostra é resfriada com um campo, até a temperatura de 10 K, em seguida, ainda com um campo, a amostra é aquecida executando a medida sob a influência deste campo até a temperatura 320 K.

A Figura 40 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura “*ZeroField-Cooling*” ( $M_{ZFC}$ ) e “*Field-Cooling*” ( $M_{FC}$ ) para a amostra de CoO com campo de 100 Oe. Para a curva  $M_{ZFC}$  é possível observar um pico em  $\approx 25$  K, podendo indicar congelamento de momentos magnéticos associados a defeitos na superfície das nanopartículas cristalinas de CoO [101]. Acima de  $\approx 50$  K o desbloqueio térmico das partículas aumenta a magnetização  $M_{ZFC}$  para

Figura 38 – Distâncias interplanares da amostra  $\text{CoO}@MnFe_2O_4$ .

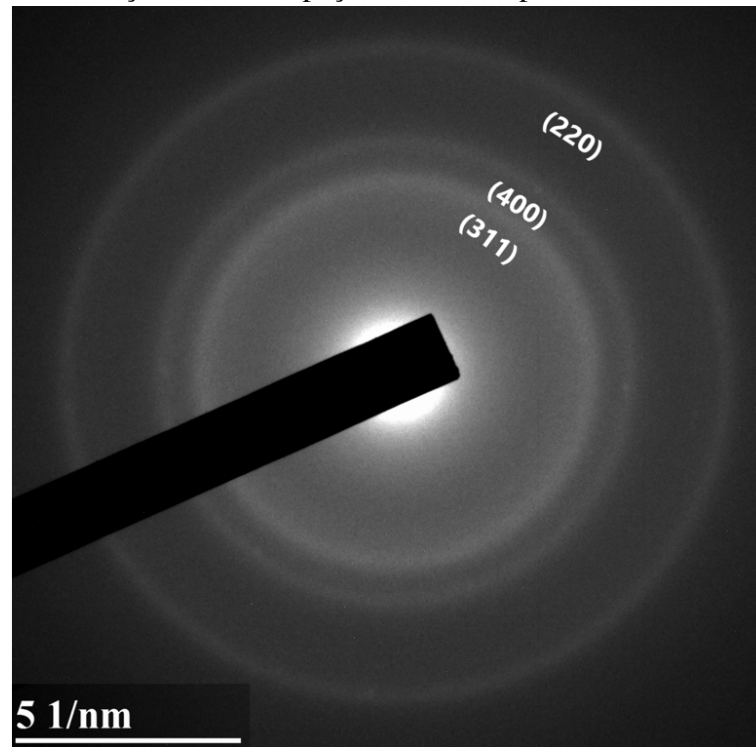


valores crescentes de  $T$  até cerca de 180 - 250 K onde é observado um pico amplo. Para melhor estudar o pico amplo, a derivada do  $M_{ZFC}$  em relação à temperatura foi calculada, como pode ser observado no detalhe da figura 40. O máximo da derivada do  $M_{ZFC}$  é  $\approx 180$  K, esta temperatura pode estar associada à temperatura de bloqueio  $T_B$  das nanopartículas de CoO. Temperatura de bloqueio semelhante foi observada por Nogues *et al* em nanopartículas de CoO [102].

Os dados de magnetização  $M_{FC}$ , por outro lado, diminuem para valores crescentes de  $T$  até  $\approx 50$  K. Acima desta temperatura a magnetização varia pouco com  $T$  e mostra um relevo um pouco acentuado perto de 225 K. O alargamento do pico observado na curva  $M_{ZFC}$  está associado ao bloqueio de spins não compensados na superfície das nanopartículas que se acoplam à fase CoO AFM [101][103].

A Figura 41 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura “ZeroField-Cooling” ( $M_{ZFC}$ ) e “Field-Cooling” ( $M_{FC}$ ) para a amostra de  $\text{CoO}@MnFe_2O_4$  com campo de 100 Oe. Os dados de magnetização  $dM_{ZFC}/dT$ , ou seja, a inclinação da  $M_{ZFC}$  primeiro aumentam para valores crescentes de  $T$ , atingem um valor máximo em  $T_B \approx 180$  K e diminuem para valores crescentes de temperatura. Este comportamento é característico de nanopartículas bloqueadas termicamente passando por uma transição para um regime superparamagnético (SPM). A magnetização  $M_{FC}$  varia pouco com  $T$  até  $T_1 \approx 47$  K. Acima de  $T_1$  a magnetização  $M_{FC}$  aumenta ligeiramente com  $T$  e diminui após atingir um máximo. Também é interessante

Figura 39 – Anéis de difração com os espaçamentos interplanares.



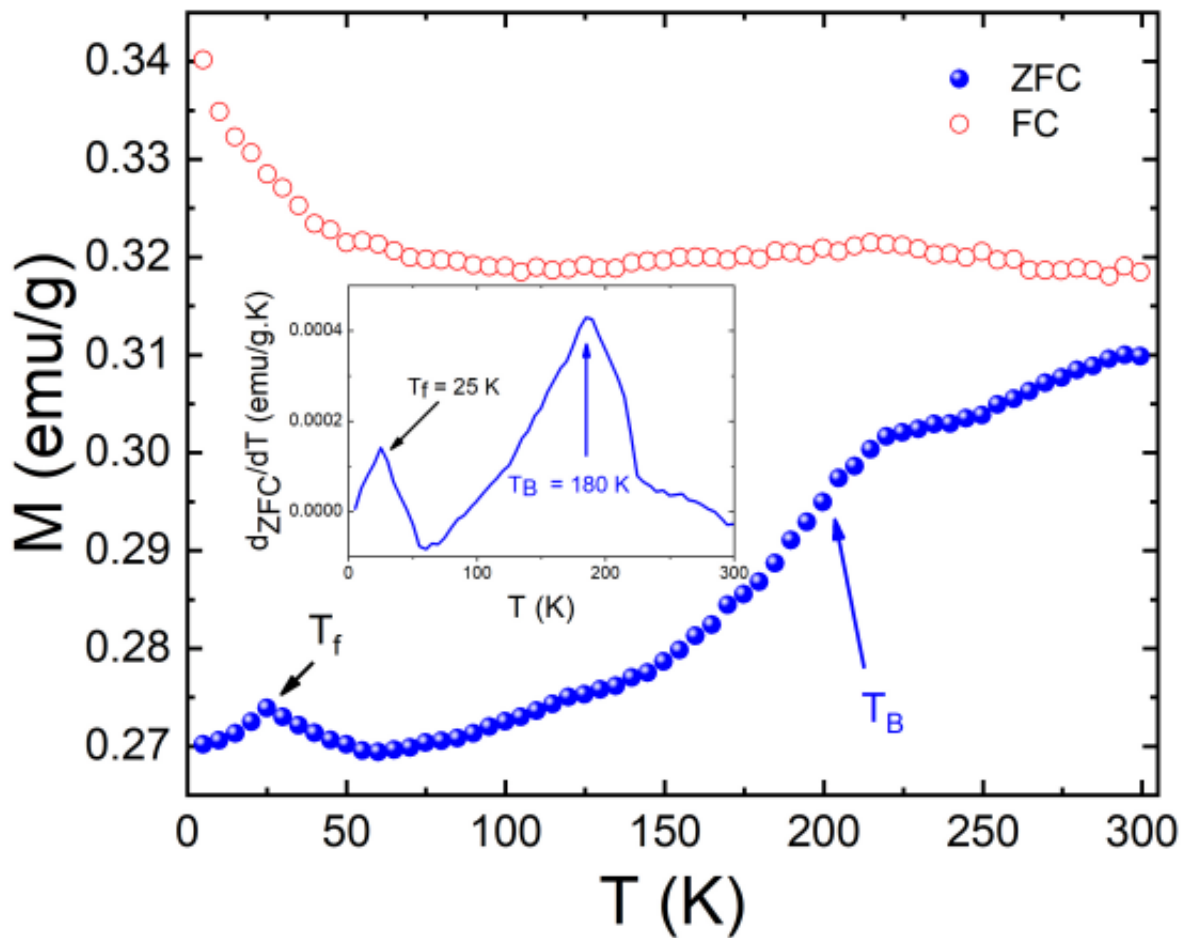
notar que para as nanopartículas *core-shell*,  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$ , o comportamento irreversível entre as magnetizações  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  desaparece em cerca de  $T_{irr} = 280$  K.

A distribuição de energia de bloqueio das curvas de magnetização  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  foi calculado por:

$$f(T_B) \propto \frac{1}{T} [d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT] \quad (4.2)$$

A inserção da figura 41 mostra a  $f(T_B)$ . Para calcular  $\langle T_B \rangle$ , a  $f(T_B)$  foi ajustada com uma distribuição lognormal. A partir do ajuste encontramos um  $\langle T_B \rangle$  de  $\approx 103$  K. Se compararmos o  $T_B$  obtido aqui com amostras de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  com tamanho de diâmetro semelhante  $\approx 6$  nm observamos um valor maior que relacionado  $\approx 80$  K [59, 104]. Isso pode ocorrer devido ao acoplamento da interface *core-shell*, resultado semelhante também foi relatado por Lavorato *et al*, em nanopartículas *core-shell*  $\text{CoO@CoFe}_2\text{O}_4$  [7]. O acoplamento de interface em sistemas bimagnéticos também é conhecido por produzir endurecimento magnético, por exemplo, valores mais elevados de  $H_C$ , bem como o surgimento do efeito de exchange bias ( $H_{EB}$ ) [7, 8]. Assim, a boa maneira de avaliar o endurecimento magnético do sistema bimagnético é através de laços de histerese em diferentes temperaturas.

Figura 40 – Magnetizações  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura adquirida com campos de 100 Oe para as nanopartículas de CoO. Na inserção, trazemos a  $T_f$  e  $T_B$ .

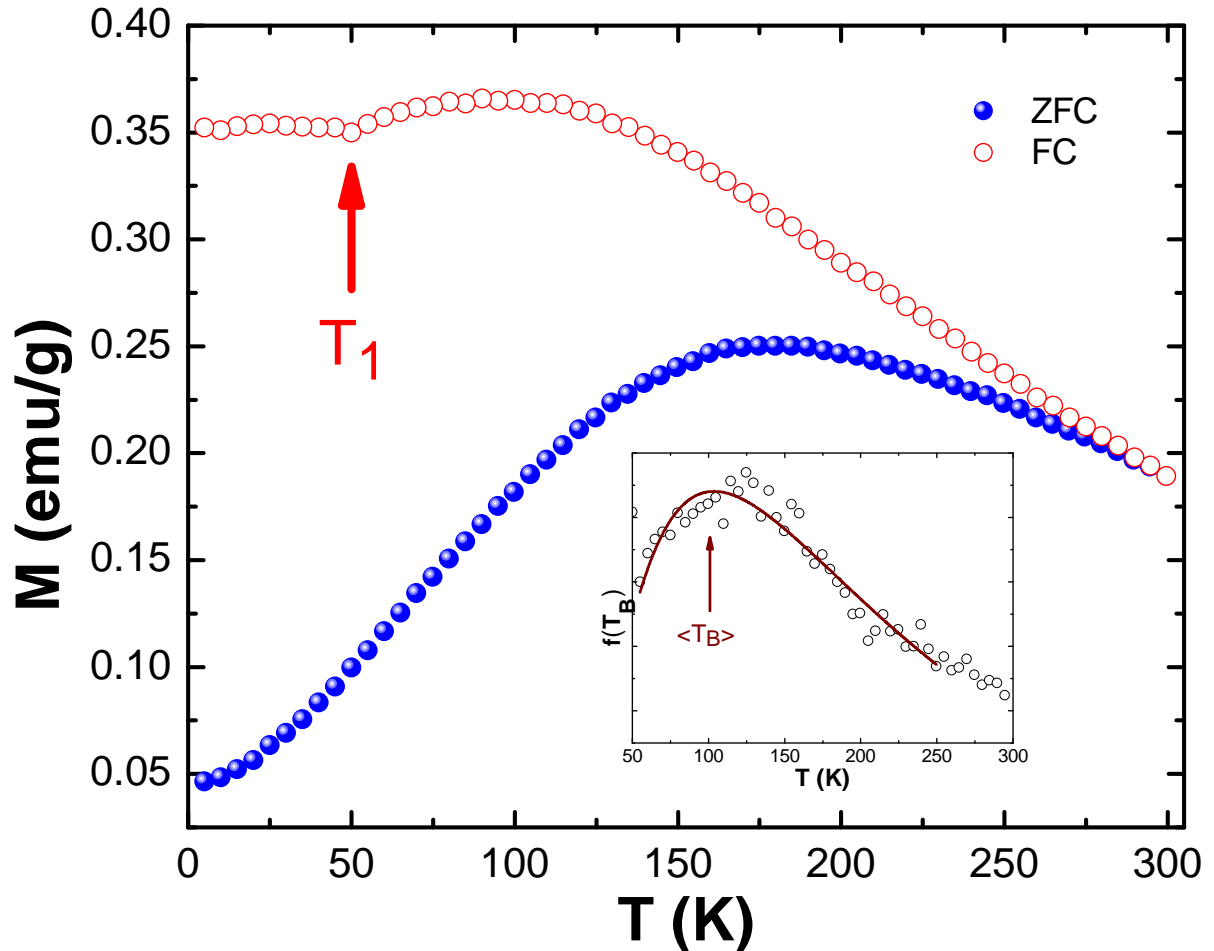


#### 4.1.4 Medidas de $M \times H$

Algumas informações relevantes são extraídas de uma medida de histerese magnética, como: o campo coercivo, a remanência e magnetização de saturação das amostras analisadas. As medidas de  $M \times H$  foram feitas em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) instalado na UERN com campo magnético máximo de 1,2T. Para um melhor entendimento dos dados obtidos, as amostras foram enviadas para o laboratório de análises magnéticas da UFPE, ao qual foram analisadas usando um PPMS (*Physical Property Measurement System*) com campo máximo de 9 T. A Figura 42 exibe três curvas de  $M \times H$  da amostra de CoO, nas seguintes temperaturas: 5 K, 150 K e 300 K.

A partir das curvas  $M(H)$  é possível observar um comportamento típico de materiais “ferromagnético fracos”, por exemplo, um comportamento irreversível é observado para pequenos valores de  $H$ . O ferromagnetismo fraco é evidenciado por pequenos campos coercitivos ( $H_C$ )

Figura 41 – Magnetizações  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura adquirida com campos de 100 Oe para as nanopartículas de  $\text{CoO}@MnFe_2O_4$ . Na inserção, trazemos a  $T_B$ .

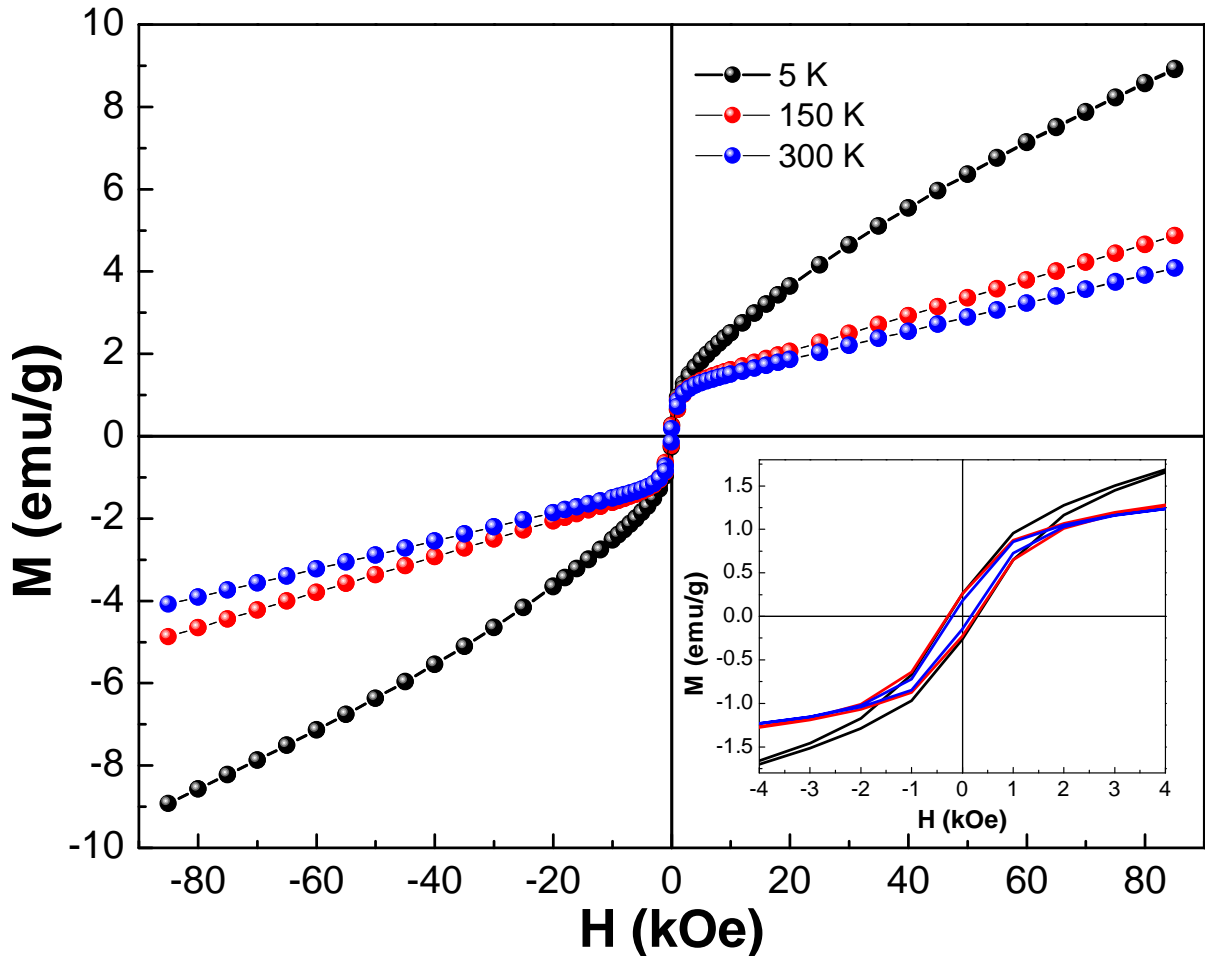


conforme mostrado na inserção da Fig. 42, de  $\approx 287$  Oe em 5 e 150 K, porém em 300 K o  $H_C$  observado foi  $\approx 160$  Oe. Ferromagnetismo fraco em nanopartículas AFM tem sido associado a efeitos de superfície. Mais especificamente, a diminuição do tamanho das partículas torna importante a contribuição de camadas desordenadas e de pequenas quantidades de fases espúrias na superfície. Alguns dos spins na superfície também são inclinados, produzindo alargamento e deslocamentos nos loops de histerese do AFM [105].

Quando acoplamos dois materiais com propriedades magnéticas diferentes, o acoplamento dessas interfaces em sistemas bimagnéticos é um dos motivos para o seu endurecimento magnético. Assim, a boa maneira de avaliar o endurecimento magnético do sistema bimagnético é através de laços de histerese em diferentes temperaturas. Em geral, alguns fenômenos podem ocorrer nas curvas de histerese de materiais bimagnéticos quando medidos em baixa temperatura. Nesse sentido, podemos destacar: (a) Um aumento do endurecimento magnético (altos valores de  $H_C$ ) e (b) O surgimento do *exchange bias*  $H_{EB}$  nas alças de histerese. O aumento



Figura 42 – Curvas de magnetização à 5 K, 150 K e 300 K para as nanopartículas de CoO. Na inserção, evidenciamos pequenos campos coercivos.

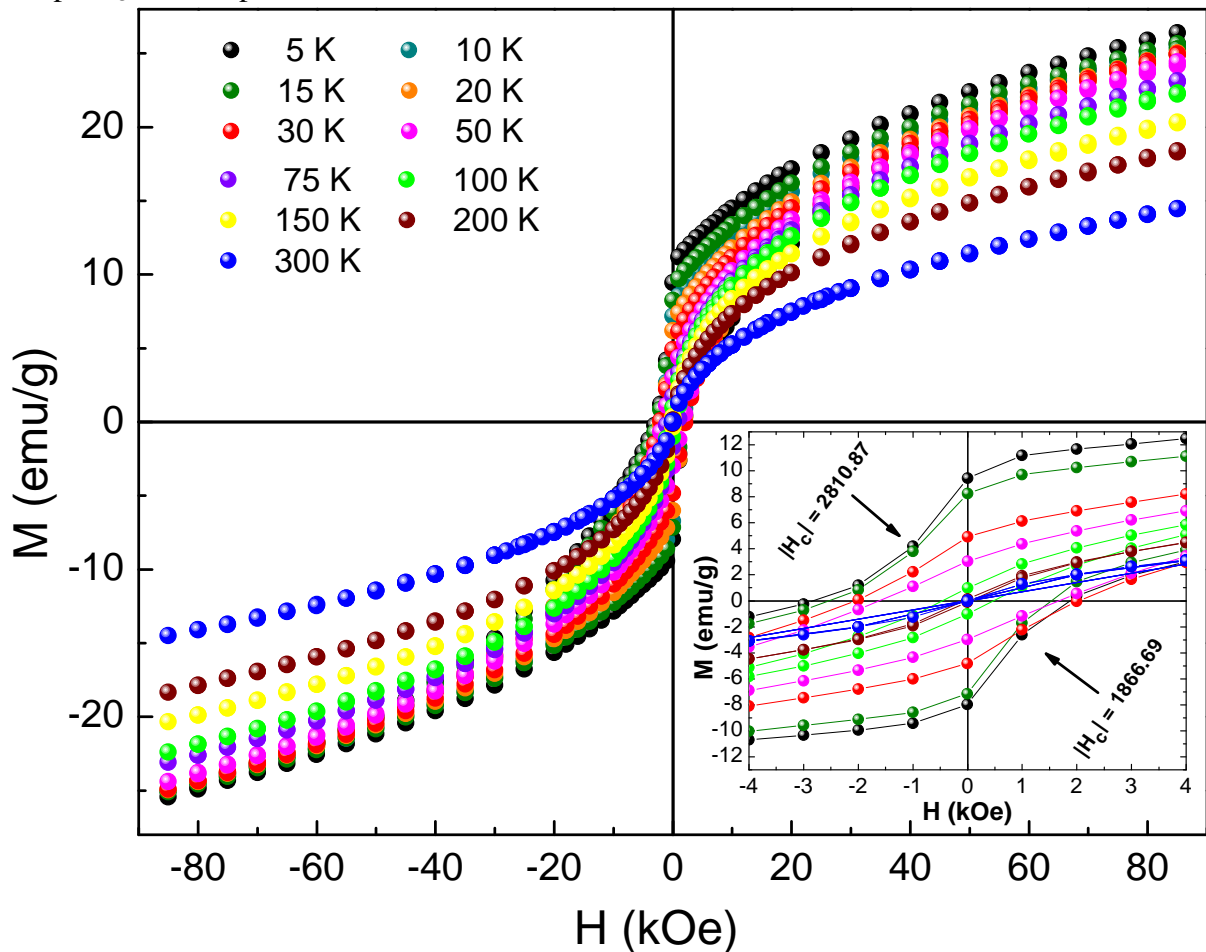


do endurecimento magnético observado ocorre devido à interação de troca de interface entre o núcleo antiferromagnético e a casca ferrimagnética [7, 8]. No entanto, para observar um  $H_{EB}$ , a anisotropia da fase antiferromagnética deve ser maior que a da fase ferro(ferri)magnética. Além disso, a energia de anisotropia do antiferromagneto deve ser maior que a energia de troca de interface. A fase antiferromagnética só é capaz de exercer uma ação de fixação na magnetização do ferrimagneto na presença de ambas as condições [7]. Assim, para investigar o efeito da ação da fase antiferromagnética nas propriedades físicas, foram feitos laços de histerese em baixas temperaturas.

Na figura 43 mostra os ciclos de histereses magnéticas em baixa temperatura com um campo aplicado de 85 kOe ( $H_{FC} = 8.5$  T). É interessante notar que  $M$  não satura até o maior campo magnético aplicado e até a menor temperatura medida. Isso ocorre principalmente porque o núcleo de CoO é um material antiferromagnético. Além disso, no regime de baixo campo magnético aplicado, os *loops* de histerese produzem valores não nulos de  $H_C$  que aumentam

para valores decrescentes de T como mostrado na Fig. 44, atingindo  $H_C \approx 2,34$  kOe em  $T = 5$  K, enquanto que em 300 K o valor de  $H_C$  torna-se  $\approx 17$  Oe. O aumento de  $H_C$  era esperado para o composto  $\text{CoO}@MnFe_2O_4$  devido à interação de troca de interface entre o núcleo antiferromagnético e a casca ferrimagnética [7,8].

Figura 43 – Curvas de magnetização em temperaturas selecionadas para a nanopartículas núcleo@casca  $\text{CoO}@MnFe_2O_4$  com campo de 85 kOe. Na inserção, trazemos o aumento do campo  $H_C$  e o campo  $H_{EB}$ .



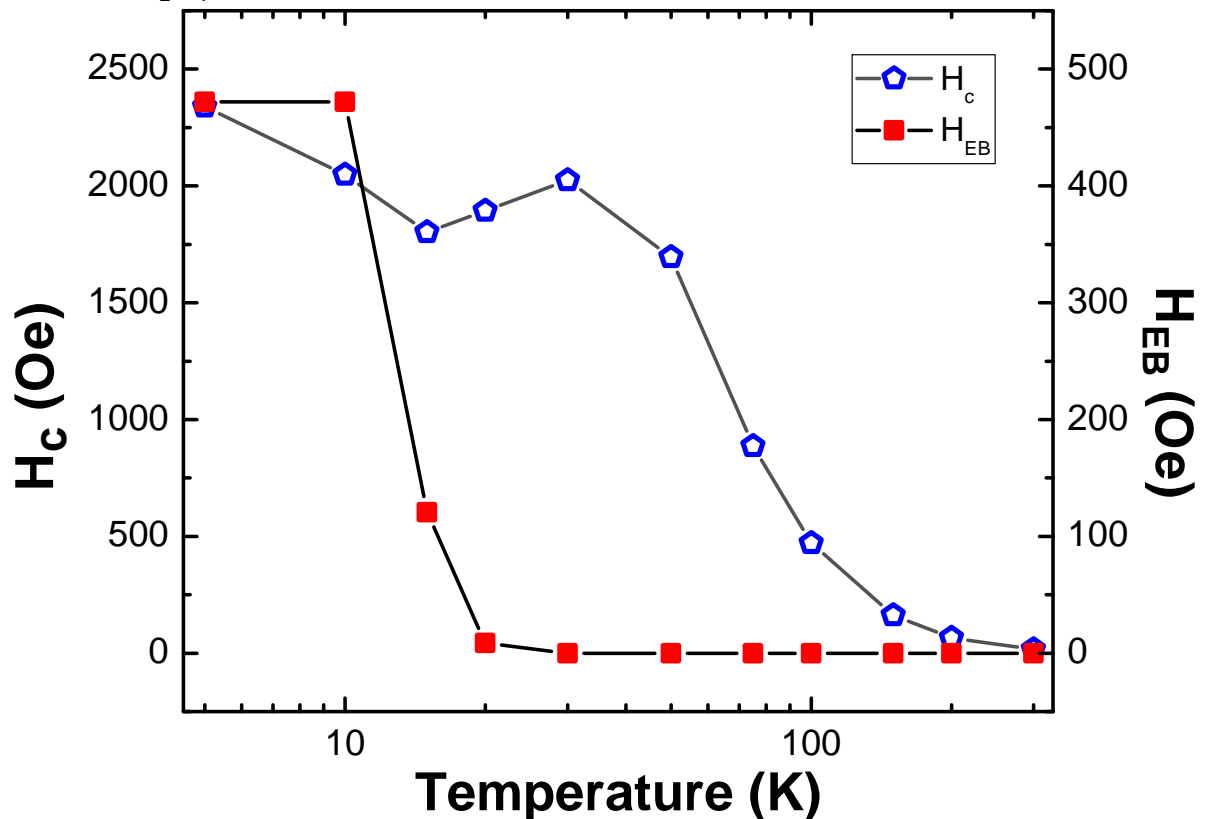
No entanto, em nossas amostras além do aumento no endurecimento magnético, também foi observado um deslocamento no *loop* de histerese ao longo do eixo do campo após o resfriamento, ver na inserção da Figura 43, esta é a principal assinatura do *exchange bias*. O valor de  $H_{EB}$  à 5 K foi  $\approx 472,09$  Oe, enquanto que à 300 K não há efeito de  $H_{EB}$ , na figura 44 é plotado um gráfico de  $H_{EB}$  em função de T. Também vale destacar aqui a diferença deste sistema com outras nanopartículas *core-shell*. Lavorato *et al* e Winkler *et al* observaram um endurecimento magnético nas nanopartículas de  $\text{CoO}@CoFe_2O_4$ , mas não encontraram qualquer evidência de um  $H_{EB}$  nos *loop* de histerese a baixa temperatura após o processo de resfriamento

de campo. O efeito de *exchange bias* é conhecido por ocorrer em nanopartículas *core-shell* quando um núcleo antiferromagnético supera a barreira de energia dada por:

$$E_{AFM} = K_{AFM}V_{AFM}\sin^2\alpha - J_{INT}\cos\alpha \quad (4.3)$$

Onde  $K_{AFM}$  e  $V_{AFM}$  são as constantes de anisotropia magnética e o volume magnético da fase AFM,  $J_{INT}$  é a constante de acoplamento de troca na interface e  $\alpha$  é o ângulo entre o eixo fácil do AFM e sua magnetização. Quando  $K_{AFM}V_{AFM} = J_{INT}$  o deslocamento do *loop* de magnetização não é mais observado como relacionadas nas nanopartículas de  $\text{CoO}@CoFe_2O_4$  [7]. Assim em nossas amostras temos uma anisotropia da fase antiferromagnética maior que a fase ferrimagnética, daí o aparecimento de  $H_{EB}$  em  $\text{CoO}@MnFe_2O_4$ .

Figura 44 – Dependência de  $H_C$  e  $H_{EB}$  com a temperatura para as nanopartículas de  $\text{CoO}@CoFe_2O_4$ .



A figura 44 mostra a dependência de  $H_C$  e  $H_{EB}$  com a temperatura. A partir do gráfico é possível observar um comportamento sinuoso do  $H_C$  em baixa temperatura. Um valor mínimo local de  $H_C$  é observado a 15 K, para esta temperatura o valor de  $H_C$  observado foi  $\approx 1802,64$  Oe. Após isso temos um pequeno aumento de  $H_C$  atingindo o valor máximo de

$\approx 2024,09$  Oe a 30 K. Aqui temos que observar que novos valores máximos de  $H_C$  ocorrem próximo à temperatura de congelamento de spin do núcleo de CoO. Assim, temos confiança de que trocas fracamente acopladas à rede de CoO e associadas aos defeitos ou à fase amorfa dentro do CoO têm um papel importante no comportamento sinuoso do  $H_C$  com a temperatura em nanopartículas núcleo-casca de  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  [7, 8].

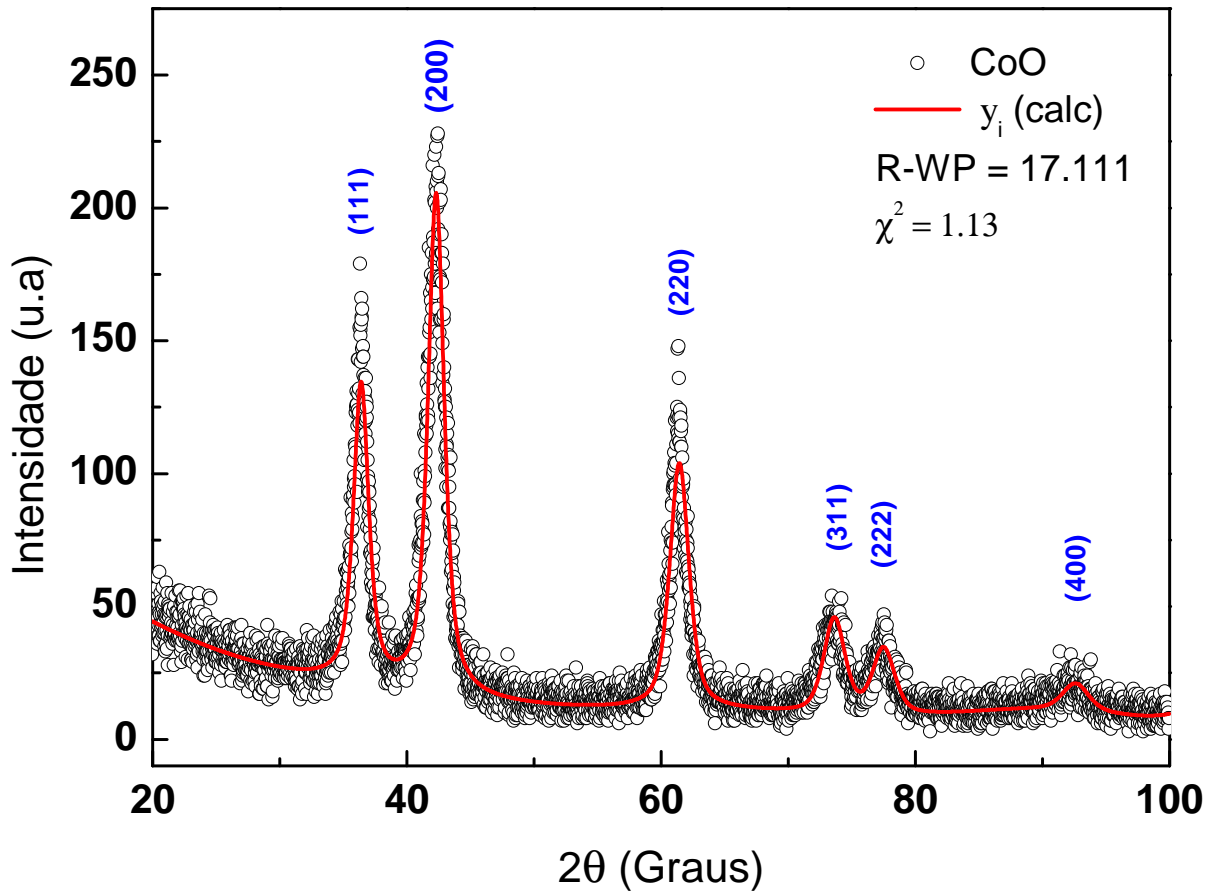
Já para o  $H_{EB}$  foi observado um comportamento diferente com relação à temperatura. Analisando os valores é possível observar que a 10 K o  $H_{EB}$  permanece constante ( $\approx 472,11$  Oe) após esta temperatura observa-se uma queda abrupta dos valores de  $H_{EB}$ , a 30 K o valor de  $H_{EB}$  é 0. Sabemos que quando  $H_{EB}$  toma o valor 0, implica que  $K_{AFM}V_{AFM} = J_{INT}$ , ocorre na temperatura de bloqueio em sistemas bimagnéticos acoplados por troca.

## 4.2 CoO

### 4.2.1 Caracterização estrutural e morfológica

A amostra a seguir foi obtida através do método de co-precipitação, descrito anteriormente no capítulo de procedimentos experimentais, e foi submetida à difração de raios X. A medida de difração do pó foi realizada no intervalo  $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$ , com velocidade de varredura de  $0,25^\circ/\text{min}$ . A amostra foi caracterizada por análise microestrutural isotrópica através do refinamento *Rietveld* dos dados da difração de raios X pelo programa GSAS II. Na Figura 45 podemos observar a amostra de CoO calcinada à  $350^\circ\text{C}$ , onde temos o primeiro pico com maior intensidade em  $2\theta \approx 42.6^\circ$  que é associado ao plano (200), os picos subsequentes aparecem em  $2\theta \approx 36.3^\circ, 61.4^\circ, 73.6^\circ, 77.7^\circ$  e  $92.7^\circ$  correspondentes à fase de CoO. Obviamente, não há evidência no difratograma da existência de impurezas como Co e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Desta forma, o padrão de difração para nanopartículas de CoO produzidas, foi refinado com uma simetria cúbica e grupo espacial Fm-3m, com parâmetros de rede  $a = 4.26$  (ICSD-053058). Os parâmetros de qualidade do refinamento foram  $R - WP \approx 0.1711$  e  $\chi^2 = 1.13$ . O método utilizado para obter o tamanho do cristalito e a microdeformação foi o método de Williamson-Hall (WH), que descreve o modelo de deformação uniforme. Os dados ajustados são de natureza linear, cuja interceptação y infere sobre o tamanho do cristalito e a inclinação fornece o valor da microdeformação. O tamanho médio de cristalito obtido foi de  $\approx 7,71$  nm enquanto a microdeformação obtida foi  $\approx 0,00317$ . O gráfico do modelo de Williamson-Hall para a amostra de CoO pode ser visto na figura 46.

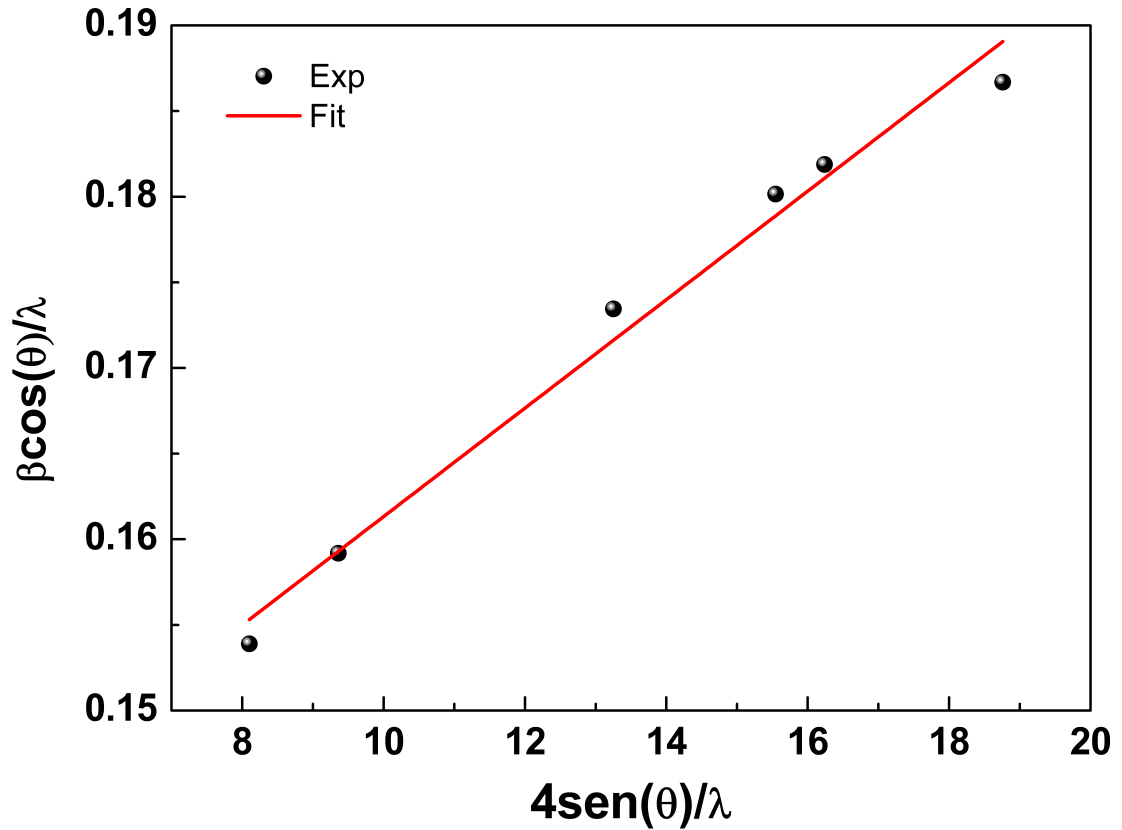
Figura 45 – Difratoformas de raios X das amostras de CoO calcinada em 350°C por 2h sob uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Os círculos são os dados experimentais, as linhas vermelhas consistem nos ajustes, R-WP e  $\chi^2$  são os fatores de confiança obtidos com o refinamento Rietveld.



A figura 47 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão em duas regiões diferentes, ampliada em 20nm, das nanopartículas de CoO. A partir das imagens podemos observar a formação de nanopartículas com geometria regular, bem como a formação de aglomerados. A formação desse aglomerado está associado ao método utilizado na preparação da amostra, para realização das imagens. Segundo Zhang *et al*, a existência destes aglomerados aumentará a interação magnética entre as partículas e, portanto, poderá afetar as propriedades magnéticas das nanopartículas de CoO [20].

A figura 48 podemos ver que as nanopartículas são isotrópicas, possuem formato mais ou menos esférico. Para determinar o diâmetro médio das partículas, obtemos histogramas da contagem de mais de cem partículas individuais nas imagens MET usando o software *ImageJ* [100]. O diâmetro médio obtido foi de  $\approx 8,25$  nm. Os tamanhos médios de partícula obtidos a partir do MET são consistentes com aqueles estimados a partir do refinamento *Rietveld*.

Figura 46 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CoO calcinada em 350°C por 2h sob uma atmosfera inerte de  $N_2$ .



#### 4.2.2 Caracterização Magnética

O estudo das propriedades magnéticas da amostra de CoO foram feitas com o magnetômetro *Physical Property Measurement System* da *Quantum Design*, PPMS-9T, conforme metodologia descrita no (item 3.4).

Os loops de histereses dos nanocristais de CoO medidos de 100 à 300 K são mostrados na figura 49. Os nanocristais de CoO exibem um aumento linear da magnetização com a diminuição da temperatura, que está associado à uma estrutura antiferromagnética, com interações ferromagnéticas fraca. A Figura 50 mostra a variação típica da magnetização (M) com o campo magnético (H) à 2 K para as nanopartículas de CoO. Observamos uma curva com campo coercivo  $H_c \approx 0.246$  kOe, tal comportamento da histerese indica a presença de uma interação ferromagnética fraca. Provavelmente decorrente da interação entre os spins descompensados na superfície devido ao tamanho de partícula reduzido. Resultados análogos também foram

Figura 47 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em duas regiões diferentes das nanopartículas de CoO.

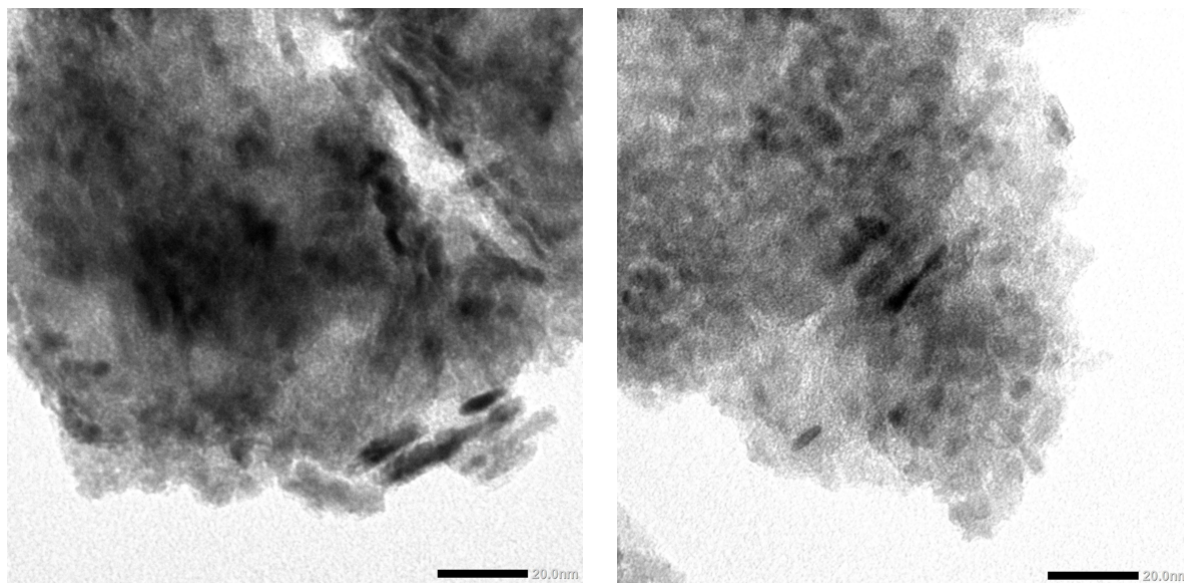
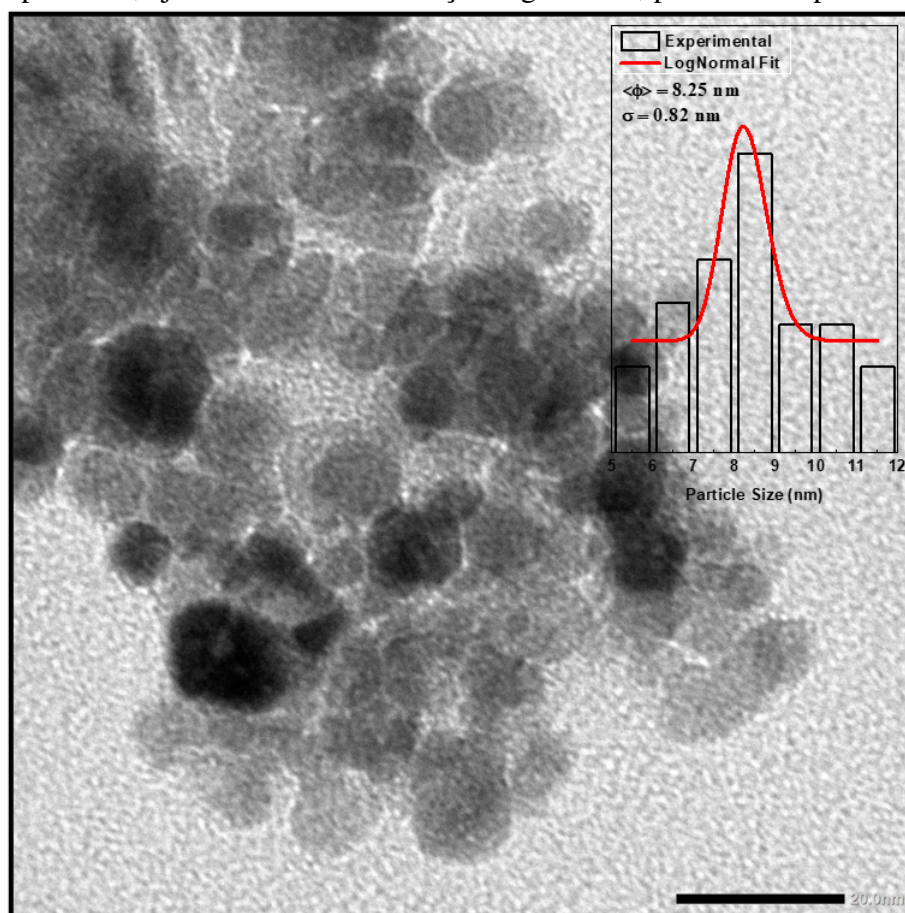


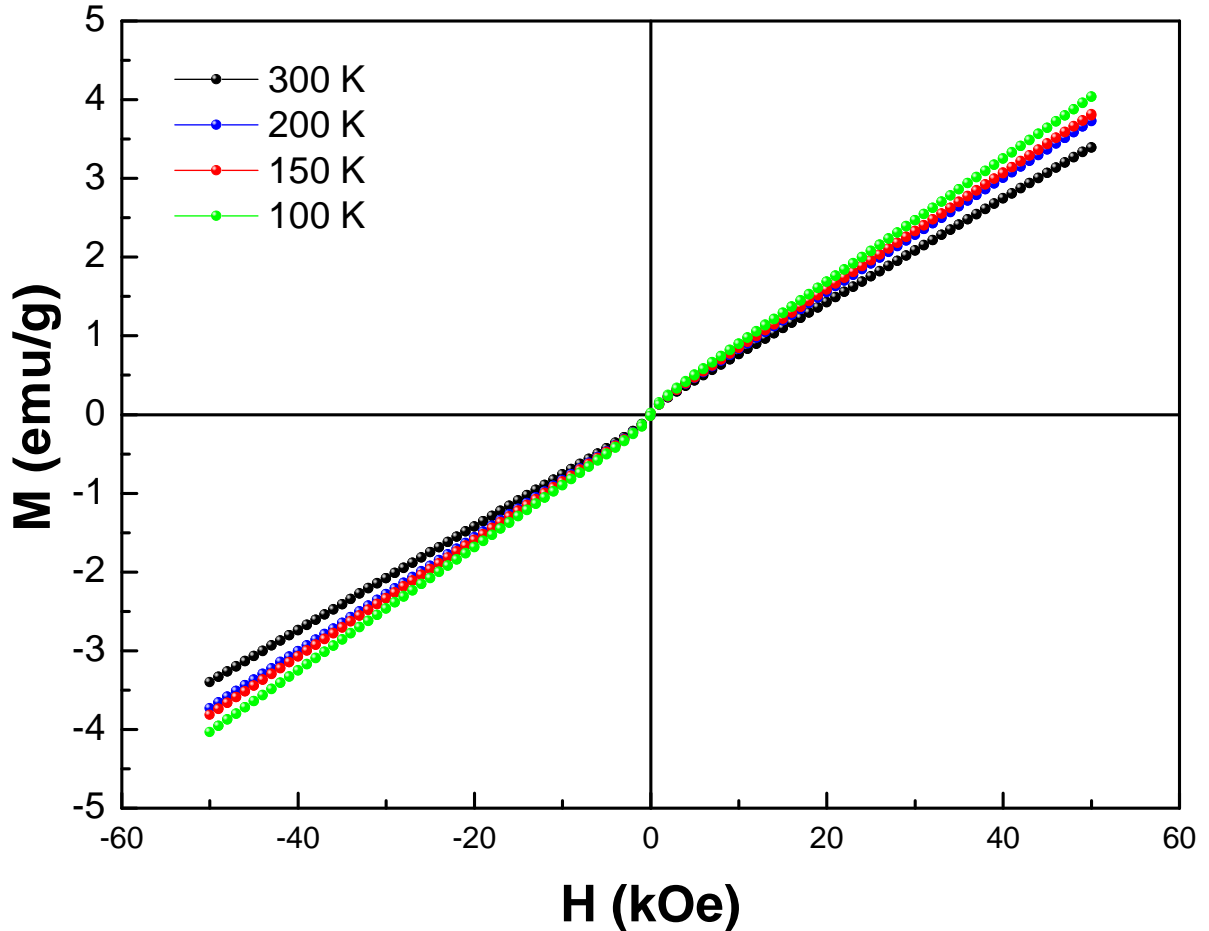
Figura 48 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e histograma de distribuição de tamanho de partícula, ajustados com uma função log-normal, para as nanopartículas de CoO.





observados em nanopartículas de CoO [21, 106].

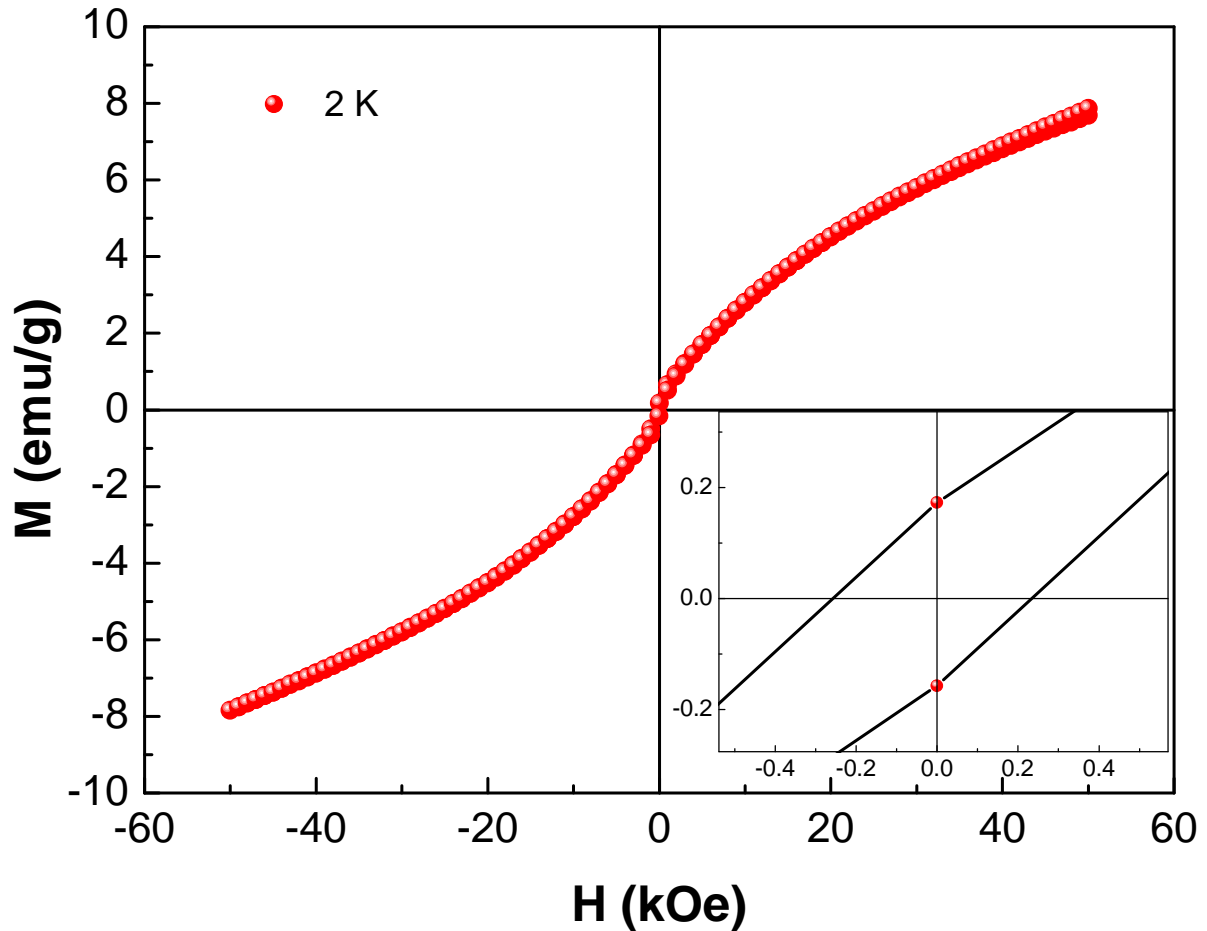
Figura 49 – Curvas de magnetização à 100 K, 150 K, 200 K e 300 K para as nanopartículas de CoO.



A magnetização em função da temperatura foi medida no modo *Zero Field Cooling* ( $M_{ZFC}$ ) e *Field Cooling* ( $M_{FC}$ ) aplicando campos magnéticos de 100, 250, 500 e 10.000 Oe para a amostra de CoO, como se apresenta na Figura 51. Podemos observar para todos os campos aplicados, que as curvas mostram uma divergência entre a  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em torno de 250 K, e nesta temperatura tem um pico amplo na curva  $M_{ZFC}$ , como mostrado nas inserções, que pode representar a temperatura de Néel. Como sabemos, o óxido de cobalto (CoO), no formato *bulk*, tem uma temperatura de Néel em torno de 290 K. O deslocamento da temperatura de Néel é observado por Zhang *et al*, ao estudar nanocristais de CoO com tamanhos de 11,7 - 23,1nm [16]. Esse comportamento atípico de um material antiferromagnético e o pico largo provavelmente se devem à ampla distribuição de tamanho do diâmetro da nanopartícula, conforme revelado pela imagem MET [107].



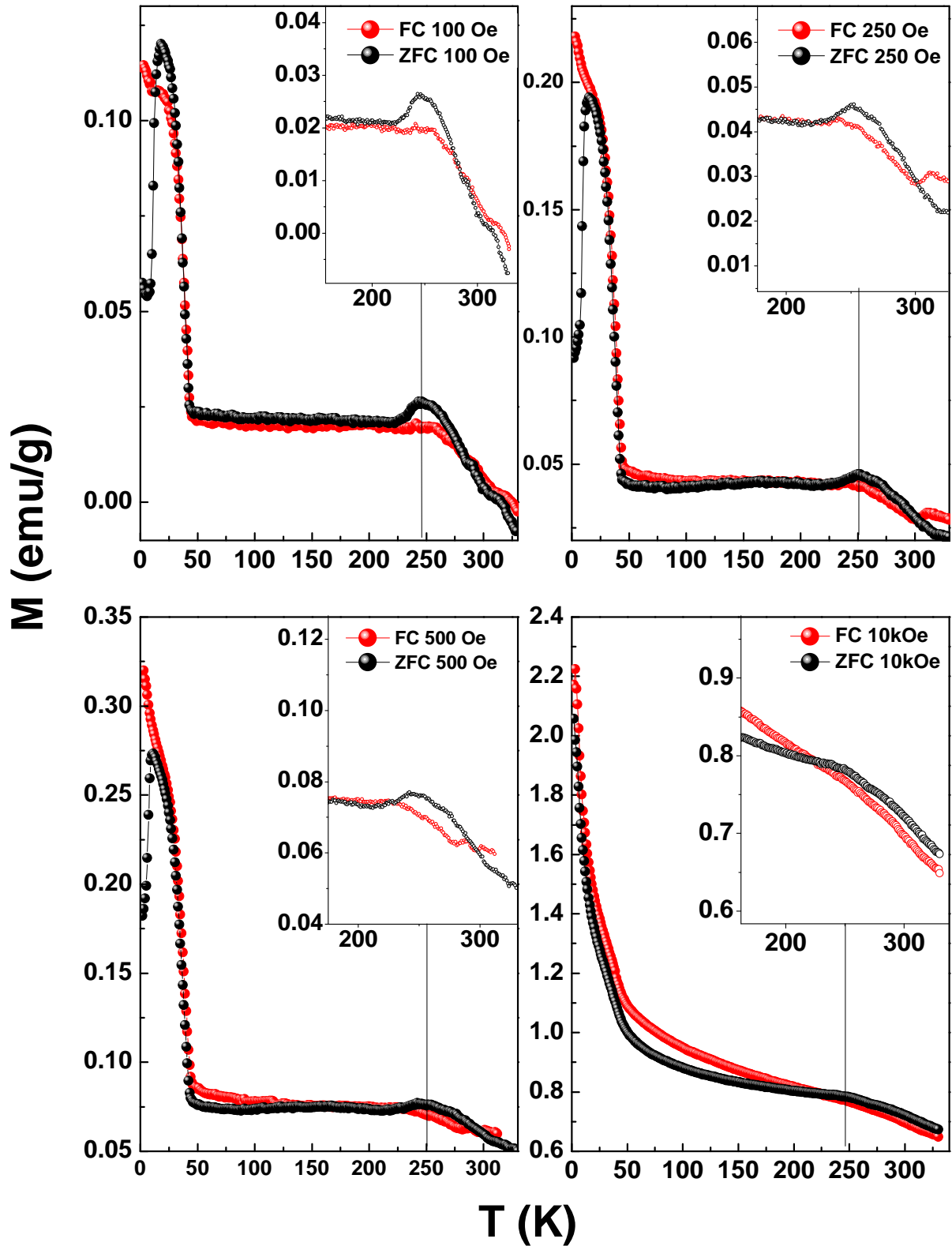
Figura 50 – Curva de magnetização à 2 K para as nanopartículas de CoO. Na inserção, destacamos o aumento do campo  $H_C$ .



Outra característica interessante das curvas  $M_{ZFC/FC}$  é o comportamento em baixa temperatura. Podemos observar nas curvas de  $M_{ZFC}$  com o campo aplicado de 100 Oe, 250 Oe e 500 Oe, uma magnetização máxima nas seguintes temperaturas 18 K, 16 K e 11 K, respectivamente. Este máximo é identificado como a temperatura de bloqueio média associada ao comportamento superparamagnético das nanopartículas. Nas curvas de  $M_{ZFC/FC}$  (ver fig.51.d), o campo aplicado foi de 10 kOe, o comportamento em baixas temperaturas diverge das curvas onde o campo aplicado foi mais baixo, mas é possível observar um aumento pronunciado da magnetização, que pode ser chamado de caudas paramagnéticas. A hipótese para esse efeito pode ser atribuído à pequenas nanopartículas, que podem apresentar vários tipos de defeitos em sua superfície, como vacâncias atômicas, mudanças na coordenação atômica e fases amorfas, que podem produzir uma desordem magnética ou spins descompensados e contribuir para as caudas paramagnéticas [107].

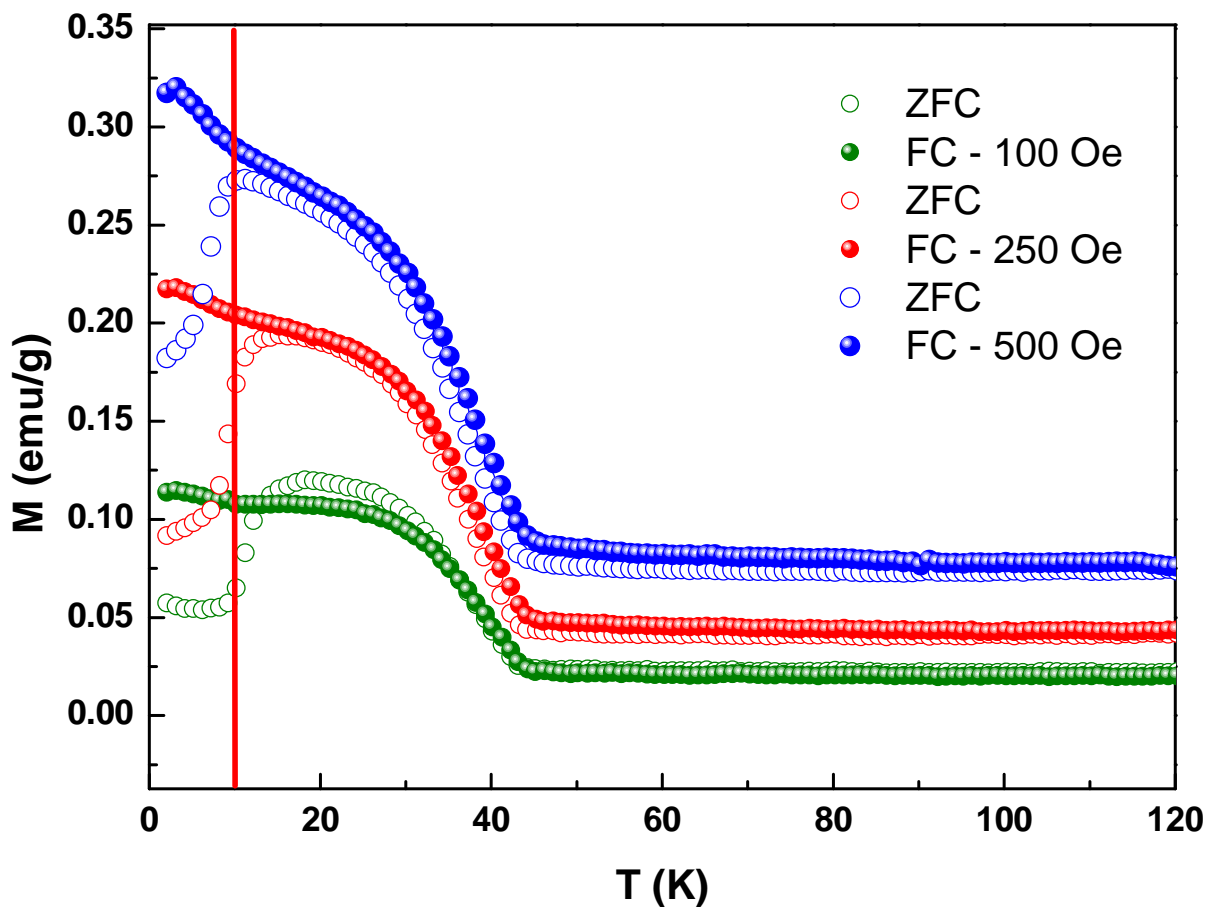
A Figura 52, apresenta o comportamento magnético em função da temperatura para

Figura 51 – Magnetizações  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura adquirida com campos de 100 Oe, 250 Oe, 500 Oe e 10 kOe para as nanopartículas de CoO. Nas inserções, destacamos um pico em 250 K.



a amostra, com campo variando de 100 Oe até 500 Oe, plotadas na faixa de temperatura de 0 à 120 K. Podemos observar que a temperatura que separa as curvas  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  a qual é chamada de temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ) se desloca para valores maiores conforme aumenta o valor do campo aplicado. Provavelmente esse deslocamento seja em virtude dos campos gerarem energia magnética capaz de superar as barreiras de anisotropia magnética entre as prováveis orientações dos momentos magnéticos em equilíbrio, sugerindo uma reorientação dos spins no plano de fácil magnetização, conforme relatado na literatura [108].

Figura 52 – Magnetizações  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura adquirida com campos de 100 Oe, 250 Oe, 500 Oe para as nanopartículas de CoO.



Essa reorientação dos spins provocando o deslocamento da temperatura de irreversibilidade, pode ser interpretada como sendo um indício do comportamento *spin-glass*. O *spin-glass* é um tipo de magnetismo que surge devido aos conflitos nas interações entre os momentos magnéticos da amostra congelados em direções aleatórias abaixo de certa temperatura (temperatura de congelamento), impossibilitando acoplamento do tipo ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM).

Um estudo sistemático entre o campo aplicado  $H$  e a  $T_{irr}$  pode mostrar que o sistema está num estado de vidro de *spin*. Um modelo amplamente usado para abordar esta condição magnética é o modelo de Almeida-Thouless (AT), que consiste em verificar a linearidade do gráfico de  $T_{irr}$  versus  $H^{2/3}$ :

$$H(T) = H_0 \left(1 - \frac{T_{irr}}{T_g}\right)^{3/2} \quad (4.4)$$

onde  $T_g$  é a temperatura vítrea do spin, e  $H_0$  representa o campo quando a temperatura é igual a zero. A figura 53, mostra a linha de AT para os valores observados experimentalmente. A partir do ajuste e utilizando a equação (4.5), o valor da temperatura vítrea do *spin*  $T_g$  é 6,85 K. Apesar dessa amostra ter apresentado bom comportamento magnético, somente a dependência da temperatura de irreversibilidade com o campo não seria informação suficiente para confirmar o estado de *spin-glass*, pois a linha de Almeida-Thouless pode ocorrer em materiais superparamagnéticos, materiais que contenham ferro com domínio fixo e envelhecimento magnético. Por isso, precisamos investigar mais a amostra utilizando outras técnicas para que possamos comprovar o estado de *spin-glass*.

Medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura foram realizadas com o intuito de investigar as interações magnéticas entre as nanopartículas. As medidas de susceptibilidade magnética AC permitem analisar a dependência do tempo de relaxação com a temperatura e explorar se existe algum tipo de desvio do comportamento esperado para um sistema não interagente. A Figura 54 mostra as variações da componente real  $\chi'$  da susceptibilidade magnética AC com a temperatura, em frequências selecionadas.

Para uma melhor precisão da estimativa da localização do pico na temperatura correta, denominada aqui de  $T_P$ , as curvas experimentais foram ajustadas usando uma função gaussiana. A partir dos ajustes foi possível identificar que não há deslocamentos sequências relevantes da temperatura de pico  $T_P$  com a variação da frequência e que a temperatura máxima encontrada, aproximadamente 25 K, corresponde à temperatura de bloqueio das nanopartículas [109, 110].

Figura 53 – Valores observados experimentalmente para a temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ) com ajuste da linha de Almeida - Thouless (AT).

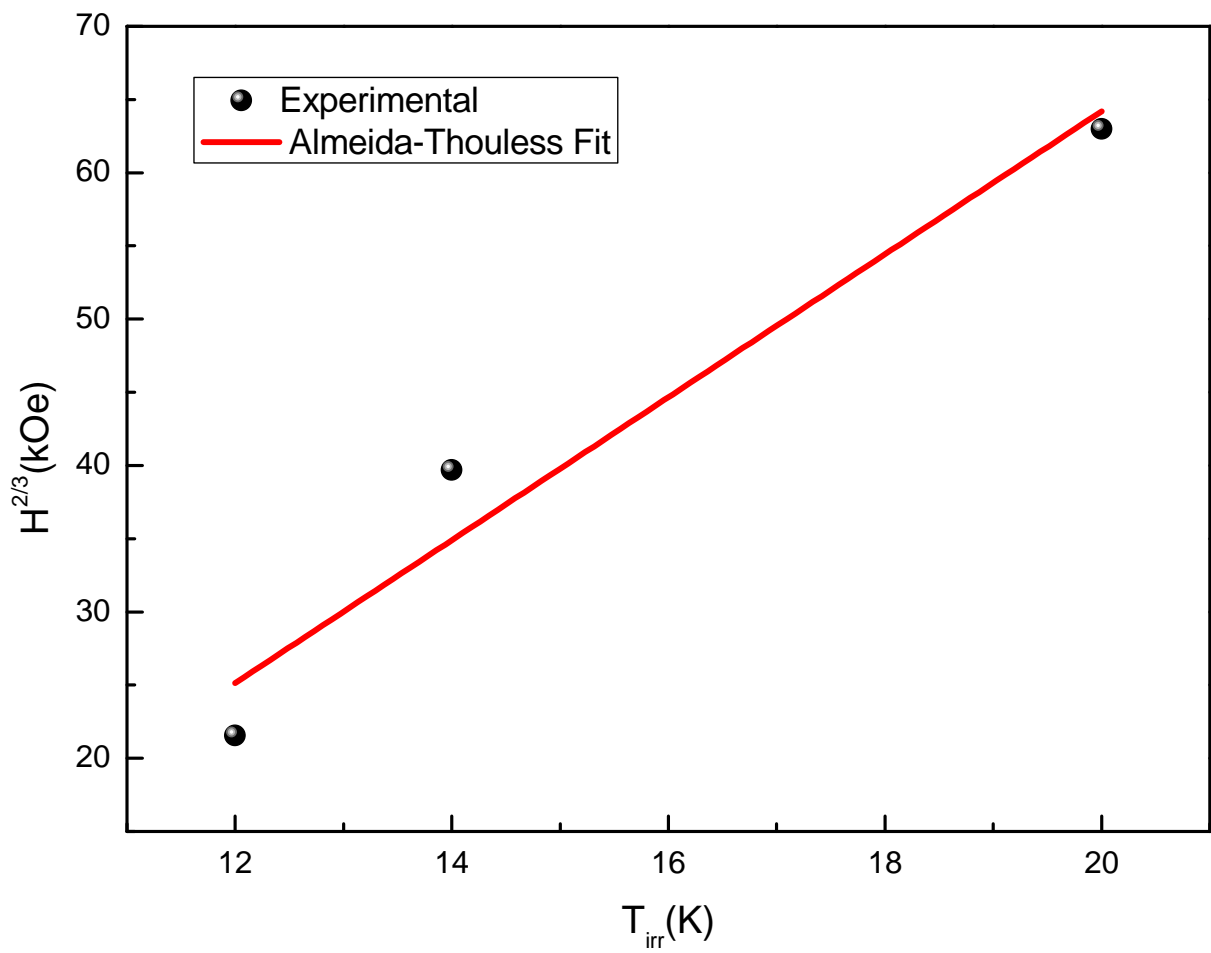
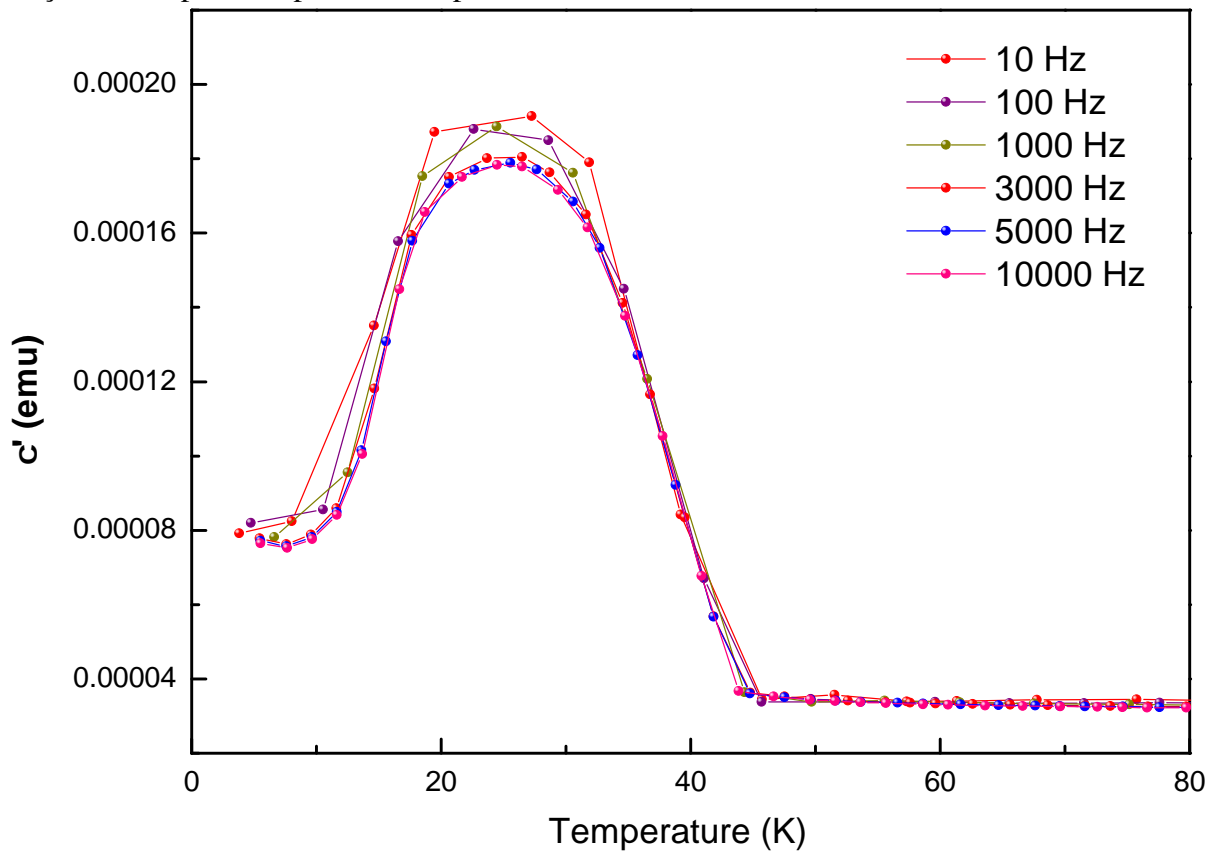


Figura 54 – Componente real da suscetibilidade magnética AC, em frequências selecionadas, em função da temperatura para as nanopartículas CoO.



## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho apresenta dados experimentais da obtenção do material com estrutura tipo *core-shell*, sendo o núcleo de óxido de cobalto (CoO) e a casca ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ), pelos métodos de Co-precipitação e Reação por coordenação iônica e suas propriedades estruturais e magnéticas foram investigadas.

No refinamento *Rietveld* a partir dos difratogramas de raios X apresentou uma fase pura de CoO com um diâmetro médio de  $\approx 9.61$  nm. Já para a amostra recoberta com  $MnFe_2O_4$  e separadas magneticamente, é possível observar que a ação de revestimento das nanopartículas de CoO com  $MnFe_2O_4$  alterou o pico principal. Também podem ser observados picos largos em todos os difratogramas, em geral a observação de picos largos nas difrações de DRX é uma assinatura de partículas finas bem como uma superposição de duas ou mais fases na formação da estrutura cristalina. No nosso caso acreditamos que o alargamento dos picos observados aqui ocorre principalmente devido à superposição das fases CoO e  $MnFe_2O_4$ .

Medidas da magnetização em função do campo magnético revelaram para o núcleo de CoO um comportamento típico de materiais “*ferromagnético fracos*”, com estados bloqueados em baixa temperatura. Medidas de  $M \times H$  da amostra recoberta por ferrita de manganês e separada magneticamente, mostram uma magnetização máxima alta para a amostra com maior interação com o campo magnético, indícios de um material com uma concentração mais elevada de ferrita, levantando a hipótese que o material com interação menor com o campo magnético seja a nanopartícula tipo *core-shell*.

Um endurecimento magnético um pouco melhorado caracterizado por altos valores de coercividade foi observado usando um protocolo de resfriamento com campo. Além disso, o procedimento de resfriamento com campo também revelou o efeito de *exchange bias* em baixas temperaturas, devido à presença das duas fases. A dependência de temperatura na coercividade e no campo de *exchange bias* mostrou características que foram contabilizadas levando em consideração a temperatura de bloqueio, a interação de troca na interface antiferromagnética-ferrimagnética e o congelamento de spin no núcleo antiferromagnético de CoO.

Ao tentar outras possibilidades de procedimentos para produção de nanopartículas tipo *core-shell*, nos deparamos com alguns resultados interessantes para nanopartículas de CoO, com diâmetro de  $\approx 8$  nm. Nas medidas ZFC-FC foi identificado um pico em torno de 250 K, que está associado à temperatura de Néel, este deslocamento se deve ao tamanho das nanopartículas como relatado por alguns artigos mencionado no texto. Além disso, também foi observado que

para campos mais alto, a temperatura de magnetização máxima diminui. Uma investigação à cerca desse comportamento foi realizada e constatou-se que esse deslocamento se deve à temperatura de bloqueio do sistema, e não à um comportamento *spin-glass*.

Como perspectivas futuras, novos ensaios serão realizados em cima da amostra  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  com o acoplamento de uma camada não-magnética (Ag) e outra camada magneticamente mole de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ou uma camada magneticamente dura de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Antes, espera-se realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), na amostra de  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$ , para confirmação da estrutura tipo *core-shell*. Para a análise e caracterização magnética, almeja-se fazer medidas no Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS), que apresenta uma sensibilidade maior que o Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV), como forma de melhorar a interpretação dos dados. Deseja-se que o núcleo antiferromagnético e a camada ferrimagnética apresentem um deslocamento significativo em campo no ciclo de histerese, além do aumento da coercividade. Outro efeito esperado através da estrutura válvula de *spin*, é que apresente propriedades magnéticas singulares devido ao acoplamento de troca indireto entre as camadas ferrimagnéticas através da camada não magnética e ao efeito de magnetorresistência gigante.



## REFERÊNCIAS

- 1 BHUSHAN, B. *Springer handbook of nanotechnology*. [S.l.]: Springer Verlag, 2004.
- 2 FEYNMAN, Richard P. *There's plenty of room at the bottom*. *Engineering and Science*, v.23, n.5, 1959.
- 3 MÉLINON, Patrice *et al.* *Engineered inorganic core/shell nanoparticles*. *Physics Reports*, v. 543, n. 3, p. 163–197, 2014.
- 4 LIMA JR, Enio *et al.* *Bimagnetic CoO core/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> shell nanoparticles: synthesis and magnetic properties*. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 3, p. 512–516, 2012.
- 5 LAVORATO, Gabriel Carlos *et al.* *Exchange-coupling in thermal annealed bimagnetic core/shell nanoparticles*. *Journal of Alloys Compounds*, v. 633, p. 333–337, 2015.
- 6 MEDEIROS FILHO, F. C. *et al.* *Impact of core-shell dipolar interaction on magnetic phases of spherical core-shell nanoparticles*. *Physical Review B*, v. 92, n. 6, p. 064422, 2015.
- 7 LAVORATO, G. C. *et al.* *Size effects in bimagnetic CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticles*. *Nanotechnology*, v. 25, n. 35, p. 355704, 2014.
- 8 WINKLER, E. L. *et al.* *Origin of magnetic anisotropy in ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticle systems*. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 25, p. 252405, 2012.
- 9 HELI, H; YADEGAN, H. *Nanoflake of the cobaltous oxide, CoO: synthesis and characterization*. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 6, p. 2139–2148, 2010.
- 10 TANG, C.-W.; WANG, C.-B.; CHIEN, S.-H. *Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS*. *Thermochimica Acta*, v. 473, n. 1-2, p. 68–73, 2008.
- 11 HODGMAN, C. D. *Handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: LWW, 1951. v. 71.
- 12 DO, J. S; WENG, C. H. *Preparation and characterization of CoO used as anodic material of lithium battery*. *Journal of Power Sources*, v. 146, p. 482–486, 2005.
- 13 WANG, G. X. *et al.* *Investigation of cobalt oxides as anode materials for Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, v. 109, p. 142–147, 2002.
- 14 GHOSH, Moumita *et al.* *Synthesis and magnetic properties of CoO nanoparticles*. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 2348–2352, 2005.
- 15 GLASPELL, G. P; JAGODZINSKI, P. W; MANIVANNAN, A. *Formation of cobalt nitrate hydrate, cobalt oxide, and cobalt nanoparticles using laser vaporization controlled condensation*. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 28, p. 9604-9607, 2004.
- 16 SUN, Xiao *et al.* *Metal (Mn, Co, and Cu) oxide nanocrystals from simple formate precursors*. *Small*, v. 1, p. 1081 – 1086, 2005.
- 17 RISBUD, Aditi S. *et al.* *Wurtzite CoO*. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 834–838, 2005.
- 18 YE, Yin; YUAN, Fangli; LI, Shaohua. *Synthesis of CoO nanoparticles by esterification reaction under solvothermal conditions*. *Materials Letters*, v. 60, p. 3175–3178, 2006.

- 19 KUMAR, R. Vijaya; DIAMANT, Y.; GEDANKEN, A. *Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates*. *Chemistry of Materials*, v. 12, p. 2301–2305, 2000.
- 20 ZHANG, Liying; XUE, Desheng; GAO, Cunxu. *Anomalous magnetic properties of antiferromagnetic CoO nanoparticles*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 267, p. 111–114, 2003.
- 21 SHI, Huigang; HE, Xuemin. *Large-scale synthesis and magnetic properties of cubic CoO nanoparticles*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 73, p. 646–650, 2012.
- 22 AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. *The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science*. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, n. 1, p. 1–8, 2013.
- 23 CULLITY, Bernard Dennis; GRAHAM, Chad. D. *Introduction to Magnetic Materials*. [S.l.]: Piscataway: IEEE Press, 2. Ed., 2009. 544 p.
- 24 VALENZUELA, Raul. *Novel applications of ferrites*. *Physics Research International*, Hindawi, v. 2012, 2012.
- 25 LIMA, Edilan Silva. *Nanopartículas de ferrita de zinco via modificação do método de coprecipitação: estudo do glicerol como direcionador estrutural e morfológico*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- 26 GOLDMAN, Alex. *Modern ferrite technology*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006.
- 27 OLIVEIRA, Valesca Donizeti de. *A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês*. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.
- 28 SAIJA, Kiran G. *Synthesis and Characterization of Tetravalent Cation Substituted Mn-Zn Ferrite Suitable for High Frequency Applications*. Tese (Doutorado) — Saurashtra University, 2012.
- 29 CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução*. 5. ed. [S.l.]: Rio de Janeiro: Editora S. A., 2002.
- 30 FARIA, Rubens N.; LIMA, Luis FCP. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- 31 O'HANDLEY, Robert C. *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley, 2000.
- 32 SAM, Susan *et al.* *Preparation of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoceramic particles by soft chemical routes*. *International Journal of Applied Science and Engineering*, issue 4, v. 9, p. 223–240, 2011.
- 33 ASLIBEIKI, Bagher; KAMELI, P. *Effect of ZnO on structural and magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite*. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, issue 11, v. 28, p. 3343–3350, 2015.

- 34 KHATAMI, Mehrdad; ALIJANI, Hajar Q.; SHARIFI, Iraj. *Biosynthesis of bimetallic and core-shell nanoparticles: their biomedical applications – a review*. IET Nanobiotechnology, v. 12, n. 11, p. 879–887, 2018.
- 35 MASALA, Ombretta; SESHADRI, Ram. *Spinel ferrite/MnO core/shell nanoparticles: chemical synthesis of all-oxide exchange biased architectures*. Journal of the American Chemical Society, v. 127, p. 9354–5, 2005.
- 36 BODNARCHUK, Maryna I. *et al.* *Exchange-Coupled Bimagnetic Wustite/Metal Ferrite Core/Shell nanocrystals: size, shape, and compositional Control*. Small, v. 5, p. 2247–2252, 2009.
- 37 INDERHEES, S. E. *et al.* *Manipulating the Magnetic Structure of Co Core/CoO Shell nanoparticles: implications for Controlling the Exchange Bias*. Physical Review Letters, PRL 101, p. 117202–2, 2008.
- 38 PENG, Sheng; XIE, Jin; SUN, Shouheng. *Synthesis of Co/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Mn) core/shell nanocomposite particles*. Journal of Solid State Chemistry, v. 181, p. 1560–4, 2008.
- 39 ISLAM, Khairul *et al.* *Manganese Ferrite nanoparticles (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): Size dependence for hyperthermia and negative/positive contrast enhancement in MRI*. Nanomaterials, v. 10, p. 2097–2120, 2020.
- 40 VASILAKAKI, Marianna; TROHIDOU, Kalliopi N.; NOGUÉS, Josep. *Enhanced magnetic properties in antiferromagnetic-core/ferrimagnetic-shell nanoparticle*. Scientific Reports, v. 5, p. 9609-9616, 2015.
- 41 BEAN, C.P.; JACOBS, I. S. *Magnetic granulometry and super-paramagnetism*. Journal of applied Physics, v. 27, n. 12, p. 1448–1452, 1956.
- 42 ESCOBARO, Angélica M. *et al.* *Catalizadores magnéticos basados en óxidos de hierro: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Ciencia En Desarrollo, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, v. 10, n. 1, p. 79–101, 2019.
- 43 NÉEL, Louis. *Some theoretical aspects of rock-magnetism*. Advances in physics, v. 4, n. 14, p. 191–243, 1955.
- 44 PEDROSA, Silas Sarmiento. *Efeitos dipolares sobre fases magnéticas de aglomerados superparamagnéticos*. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- 45 COFFEY, William T.; KALMYKOV, Yuri P. *Thermal fluctuations of magnetic nanoparticles: fifty years after brown*. Journal of Applied Physics, v. 112, n. 12, p. 121301-47, 2012.
- 46 MEIKLEJOHN, William H.; BEAN, Charles P. *New magnetic anisotropy*. Physical Review, v. 102, n. 5, p. 1413–1414, 1956.
- 47 MEIKLEJOHN, W. H. *Exchange anisotropy: a review*. Journal of Applied Physics, v. 33, p. 1328–1335, 1962.
- 48 NOGUÉS, Josep; SCHULLER, Ivan K. *Exchange bias*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 192, p. 203–232, 1999.

- 49 NOGUÉS, Josep *et al.* *Exchange bias in nanostructures*. Physics Reports, v. 422, p. 65–117, 2005.
- 50 RADU, Florin; ZABEL, Hartmut. *Exchange bias effect of ferro/antiferromagnetic heterostructures*. Magnetic Heterostructures: Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport, p. 97-184, 2008.
- 51 PINHEIRO, A. V. B. *Nanocompósito de  $CoFe_2O_4@CoFe_2/Ag$ : síntese e propriedades físicas*. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 2015.
- 52 DIAS, Thiago. *Exchange bias em sistemas com óxidos de metais de transição: modificações via implantação iônica e efeito de treinamento*. Tese (Doutorado em Ciências) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- 53 FUJIWARA, Hideo *et al.* *Effect of direct exchange coupling between antiferromagnetic grains on magnetic behavior of ferro/antiferromagnetic exchange coupled polycrystalline layer systems*. Journal of magnetism and magnetic materials, v. 235, n. 1-3, p. 319–328, 2001.
- 54 ZHANG, K.; ZHAO, T.; FUJIWARA, H. *Training effect in ferro (F)/antiferromagnetic (AF) exchange coupled systems: dependence on af thickness*. Journal of applied physics, v. 91, n. 10, p. 6902–6904, 2002.
- 55 O'GRADY, K.; FERNANDEZ-OUTON, L.; VALLEJO-FERNANDEZ, G. *A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films*. Journal of Magnetism and Magnetic materials, v. 322, n. 8, p. 883–899, 2010.
- 56 ALI, Mannan *et al.* *Antiferromagnetic layer thickness dependence of the IrMn/Co exchange-bias system*. Physical review B, v. 68, n. 21, p. 214420, 2003.
- 57 JUNGBLUT, R. *et al.* *Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown  $Ni_{80}Fe_{20}/Fe_{50}Mn_{50}$  bilayers*. Journal of Applied Physics, v. 75, n. 10, p. 6659–6664, 1994.
- 58 SEU, K. a. *et al.* *Co layer thickness dependence of exchange biasing for IrMn/Co and FeMn/Co*. Journal of applied physics, v. 93, n. 10, p. 6611–6613, 2003.
- 59 ZHANG, S. *et al.* *Coercivity induced by random field at ferromagnetic and antiferromagnetic interfaces*. Journal of magnetism and magnetic materials, v. 198, p. 468–470, 1999.
- 60 KIWI, M. *Exchange bias theory*. Journal of Magnetism and Magnetic materials, v. 234, n. 3, p. 584–595, 2001.
- 61 ZANETTI, S. N. *Preparação e Caracterização de filmes finos ferroeletricos de  $SrBi_2Nb_2O_9$  e  $SrBi_2Ta_2O_9$  obtidos por método químico*. Tese (Doutorado em Química)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001
- 62 COSTA, T.C. de C. *Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não aquoso*. Tese(Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

- 63 KOLTHOFF, I. M. *Theory of coprecipitation: the formation and properties of crystalline precipitates*. The Journal of Physical Chemistry, v. 36, p. 860–881, 2002.
- 64 SCAPIM, Leonardo *et al.* *Síntese e caracterização de nanomagnetita pelo processo de coprecipitação*. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 3, p. 1182–1191, 2017.
- 65 SOARES, J. M. *Micromagnetismo e Transporte Eletrônico em Materiais Magnéticos Nanocristalinos*. Tese (Doutorado em Física)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
- 66 CLARK, J. M. *Radiology: an illustrated history*. Jama, v. 268, n. 1, p. 138–138, 1992.
- 67 BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à difração de raios X em cristais*. Universidade Federal do Ceará, p. 1–20, 2000.
- 68 KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Tradução Ronaldo Sérgio de Biasi. 8. ed. [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 69 NASCIMENTO JÚNIOR, C. P. *Propriedades Magnéticas e Magnetorresistência em Filmes Finos de  $Ni_{81}Fe_{19}$* . Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada; Astrofísica e Cosmologia; Física da Ionosfera) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- 70 ZACHARIASEN, William Houlder. *Theory of X-ray diffraction in crystals*. No Title, 1945.
- 71 RIETVELD, M. H. *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, v. 22, p. 151–152, 1967.
- 72 RIETVELD, H.M. *The rietveld method*. Physica Scripta, IOP Publishing, v. 89, n. 9, p. 098002, 2014.
- 73 SOARES JÚNIOR, F. H. *Efeitos de superfície nas propriedades magnéticas do nanocompósito de  $CoFe_2O_4/Ag$* . Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 2012.
- 74 WILES, DB T.; YOUNG, R. A. *A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns*. Journal of Applied Crystallography, v. 14, n. 2, p. 149–151, 1981.
- 75 WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011.
- 76 YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. [S.l.]: International union of crystallography, 1993. v. 5.
- 77 KINAST, Éder J. *Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof*. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- 78 SCHERRER, P. *Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen*. Nach Ges Wiss Gottingen, v. 1918, p. 98–100, 1918.
- 79 LANGFORD, J. I.; WILSON, A. *Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size*. Journal of applied crystallography, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

- 80 JAMES, R. W. *The optical principles of the diffraction of X-rays*. (No Title), 1962.
- 81 MANIAMMAL, K.; MADHU, G.; BIJU, V. *X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 85, p. 214–222, 2017.
- 82 MUNIZ, F. T. L. et al. *The scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction*. *Acta Crystallographica Section A: foundations and advances*, v. 72, n. 3, p. 385–390, 2016.
- 83 MIRANDA, M.; SASAKI, J. *The limit of application of the scherrer equation*. *Acta Crystallographica Section A: foundations and advances*, v. 74, n. 1, p. 54–65, 2018.
- 84 STOKES, A.; WILSON, A. *The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates-i*. *Proceedings of the physical society*, v. 56, n. 3, p. 174, 1944.
- 85 WILLIAMSON, G.; HALL, W. *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*. *Acta metallurgica*, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.
- 86 SARKAR, S.; DAS, R. *Synthesis of silver nano-cubes and study of their elastic properties using X-ray diffraction line broadening*. *Journal of Nondestructive Evaluation*, v. 38, p. 1–8, 2019.
- 87 MAIA, A. O. G. *Síntese e caracterização de nanopartículas superparamagnéticas de  $CoFe_2O_4$  e  $NiFe_2O_4$  via método sol-gel protéico e com o uso de um forno de lâmpadas halógenas*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2022.
- 88 SIGLE, W. *Analytical transmission electron microscopy*. *Annu. Rev. Mater. Res.*, Annual Reviews, v. 35, p. 239–314, 2005.
- 89 SOUSA, José Jayson Xavier de. *Nanopartículas do tipo  $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ : síntese, caracterização e assinaturas de desordem de spin*. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.
- 90 WILLIAMS, D. B. et al. *The transmission electron microscope*. [S.l.]: Springer, 1996.
- 91 GROSS, Eduardo; PIRES, T. M. M.; FERNANDES, Téc Valéria. *Curso Teórico Prático de Técnicas em Microscopia Eletrônica*. - Universidade Estadual de Santa Cruz - Bahia, 2014.
- 92 FONER, Simon. *Vibrating sample magnetometer*. *Review of Scientific Instruments*, v. 27, n. 7, p. 548-548, 1956.
- 93 SAMPAIO, L. *Técnicas de magnetometria*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, p. 406 – 410, 2000.
- 94 SILVA, Rodolfo Bezerra da. *Ordenamento de cargas e propriedades magnéticas de ortoferritas de lantânio dopadas com estrôncio*. (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- 95 RIBEIRO, P. R. T. *Aplicação da magnetoimpedância gigante para o estudo da dinâmica de spins no regime de altas frequências (MHz) em ligas de FeZr*. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais), Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2018.

- 96 BIRKS, L. S.; FRIEDMAN, H. *Particle size determination from X-ray line broadening*. Journal of Applied Physics, v. 17, n. 8, p. 687–692, 1946.
- 97 KHORSAND ZAK, A. *et al.* *X-ray analysis of ZnO nanoparticles by williamson–hall and size–strain plot methods*. Solid State Sciences, v. 13, n. 1, p. 251–256, 2011.
- 98 XAVIER, J. *et al.* *CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@BiFeO<sub>3</sub> core/shell nanoparticles: synthesis, characterization, and fingerprints of the spin disorder*. Journal of Alloys and Compounds, v. 889, p. 161650, 2021.
- 99 RANE, A. V. *et al.* *Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites*. Synthesis of inorganic nanomaterials. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 121–139.
- 100 SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. Nature methods, Nature Publishing Group, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.
- 101 DAI, Q.; TANG, J. *The optical and magnetic properties of CoO and Co nanocrystals prepared by a facile technique*. Nanoscale, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 16, p. 7512–7519, 2013.
- 102 NOGUÉS, J. *et al.* *Shell-driven magnetic stability in core-shell nanoparticles*. Physical Review Letters, APS, v. 97, n. 15, p. 157203, 2006.
- 103 TAKANO, K. *et al.* *Interfacial uncompensated antiferromagnetic spins: role in unidirectional anisotropy in polycrystalline Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/CoO bilayers*. Physical Review Letters, APS, v. 79, n. 6, p. 1130, 1997.
- 104 MASALA, O.; SESHADRI, R. *Magnetic properties of capped, soluble MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. Chemical physics letters, Elsevier, v. 402, n. 1-3, p. 160–164, 2005.
- 105 KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, S. A.; BERKOWITZ, A. E. *Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles*. Physical Review Letters, APS, v. 79, n. 7, p. 1393, 1997.
- 106 ZHANG, H.-T.; CHEN, X.-H. *Controlled synthesis and anomalous magnetic properties of relatively monodisperse CoO nanocrystals*. Nanotechnology, IOP Publishing, v. 16, n. 10, p. 2288, 2005.
- 107 SANTOS, R. V. *et al.* *Crystalline and magnetic properties of CoO nanoparticles locally investigated by using radioactive indium tracer*. Scientific Reports, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 21028, 2021.
- 108 SINGH, M. K. *et al.* *The almeida–thouless line in BiFeO<sub>3</sub>: is bismuth ferrite a mean field spin glass?* Journal of Physics: condensed matter, IOP Publishing, v. 21, n. 4, p. 042202, 2008.
- 109 TADIC, M. *et al.* *Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles: blocking temperature and Néel temperature*. Journal of Alloys and Compounds, Elsevier, v. 647, p. 1061–1068, 2015.
- 110 RAMOS, J.; MILLAN, A.; PALACIO, F. *Production of magnetic nanoparticles in a polyvinylpyridine matrix*. Polymer, Elsevier, v. 41, n. 24, p. 8461–8464, 2000.

**APÊNDICE A – PUBLICAÇÃO RELACIONADA À TESE**





Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jmmm](http://www.elsevier.com/locate/jmmm)

Research article

## Magnetic properties of exchanged-coupled nanostructured core-shell particles of CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

C.R.D. de Freitas<sup>a,b</sup>, R.B. da Silva<sup>b,c,\*</sup>, J.M. Soares<sup>b</sup>, P.R.T. Ribeiro<sup>d</sup>, F.L.A. Machado<sup>d</sup>, J.M. Sasaki<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 59610-090 Mossoró, RN, Brazil

<sup>c</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 58051-900, Brazil

<sup>d</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Core-shell  
Exchange-coupling  
CoO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
Magnetic properties

### ABSTRACT

In this work the structural and magnetic properties of nanoparticles of bimagnetic core-shell CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were reported. The structure and the morphology of the nanoparticles were characterized by X-ray powder diffraction and by transmission electron microscopy. Hysteresis loops were recorded by varying the applied magnetic field ( $H$ ) in the range  $\pm 85$  kOe for several temperature values ( $T$ ). The  $T$ -dependence of the zero-field- and the field-cooling magnetization were investigated from room temperature until 5 K for  $H = 100$  Oe. The coercivity was found to be enhanced to about 2.34 kOe at 5 K while shiftings in the hysteresis loops due to the exchange-bias effect were also observed reaching 472 Oe at 5 K. The blocking temperature for this core-shell nanoparticle system was also found to be  $\approx 103$  K. The enhancement in the coercivity and the exchange-bias effect are discussed within a model based on the exchange-coupling of the magnetic moments at the core-shell interface.

### 1. Introduction

The investigation of the magnetic properties of nanoparticles gained great attention in recent years due to the improvement in the synthesis and manipulation techniques [1–6]. Some of nanoparticle are multifunctional and formed by two organic or inorganic materials in what is known as a core-shell nanostructure [7,8]. Multifunctional nanoparticles have great interest, presenting high potential to develop rare-earth free magnets and several applications like in high density data storage, spin-valve sensors and biomedical applications [9,10]. In this way, the comprehension of the mechanisms that rule the magnetic behavior of these nanostructures is a key-point for the development of engineered nanomaterials for innovative applications. So the understanding of the exchange interaction at the interface between two magnetic phases and their crystalline structure are essential to better describe the magnetic behavior of these multifunctional nanostructured systems [10].

One of the required magnetic properties for core-shell structures as rare-earth free hard magnet is high is to present high coercivities ( $H_C$ ). Enio Lima et al. found a  $H_C$  of  $\approx 28$  kOe and a squareness

( $M_r/M_S$ ) of  $\approx 0.79$  for CoO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. The high value of  $H_C$  observed in this composite material was attributed to the strong exchange coupling at the interface of the Antiferromagnetic (AFM) and Ferromagnetic (FM) phases [11]. ZnO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is another core-shell structure with high value of ( $H_C$ ). In this system, the improvement in the magnetic hardening is credited to a contribution from a large surface magnetic anisotropy [12]. CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> it also among the nanostructures as promising candidates for developing rare-earth free magnets [9] due to the magnetic hardening related to the exchange coupling between the (AFM) core and the ferrimagnetic (FiM) shell [9, 12]. Thus, the production, the structure and magnetic properties of bimagnetic core-shell CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles are reported in the present work. An enhancement in the coercivity was observed when the measurement of the magnetization is made by using the field cooled procedure. Moreover, shifting in the hysteresis loops characterized by temperature dependent exchange-bias fields ( $H_{EB}$ ) were observed

\* Corresponding author at: Departamento de Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 59610-090 Mossoró, RN, Brazil.  
E-mail address: [rodolfo.bezerra.silva@gmail.com](mailto:rodolfo.bezerra.silva@gmail.com) (R.B. da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171401>

Received 27 March 2023; Received in revised form 2 October 2023; Accepted 16 October 2023

Available online 4 November 2023

0304-8853/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Table 1**  
Structural parameters obtained by the Rietveld method.

Sample	CoO	CoO (After coating)	CoO@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
$a = b = c$ (Å)	4.254	4.195	8.396
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.461	6.424	5.166
$D$ (nm)	9.61	10.00	–
$\epsilon$	0.00025	0.00023	–0.00417
$\chi^2$	1.15	1.08	1.08
$W_R$	13.347	1.124	14.124

in the temperature range 5–30 K. The enlargement in  $H_{EB}$  is observed when the exchange coupling energy is larger than the magnetic anisotropy of the AFM phase.

## 2. Sample preparation and techniques

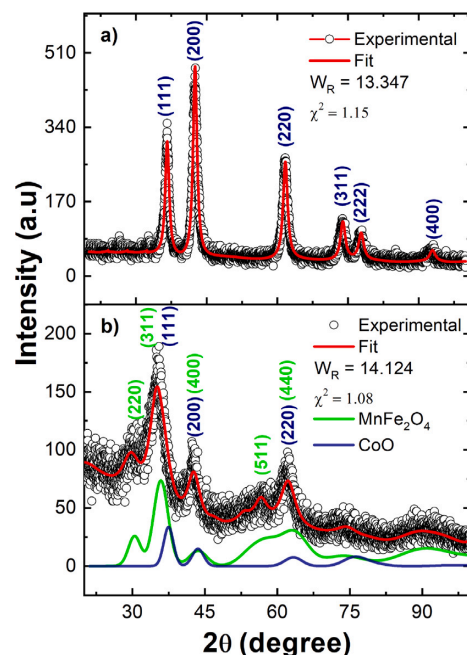
CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticles were synthesized by using two steps. First, CoO nanoparticles were produced by an ionic coordination reaction method [13]. For this step, cobalt nitrate Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O is dissolved in a 2% acetic acid solution and chitosan is added as a chelating agent and the solution is stirred at room temperature for 24 h. Next, a solution containing deionized water, NaOH, and glutaraldehyde is prepared, and the cobalt nitrate solution is dropwise into the NaOH solution under N<sub>2</sub> atmosphere. The solid obtained was calcined at 773 K for 2 h in a N<sub>2</sub> atmosphere to obtain CoO nanoparticles. In the second step, an aqueous solution of manganese Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O nitrates was prepared and the powdered sample of CoO was added to the solution and the aforementioned procedure was repeated. The final powder was also calcined in a N<sub>2</sub> atmosphere at 523 K for 4 h, yielding core-shell nanoparticles of CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The powder sample was then characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM).

A diffractometer Rigaku model DMAXB was employed to acquire the XRD data using the Cu- $\alpha$  radiation. The diffraction patterns were obtained in the  $\theta - 2\theta$  mode using a scan rate of 0.25°/min and angular step of 0.02°. The Rietveld method was used to refine the XRD spectra using the program GSAS (Crystallography Data Analysis Software) [14,15]. A JEOL electron microscope model 2100 was used to investigate the morphology of the nanoparticles.

Finally, an AC Measurement System (ACMS) modulus of a Physical Property Measurement System (PPMS), made by Quantum Design, was used to record hysteresis loops for several values of temperature ( $T$ ) and for applied magnetic fields ( $H$ ) varying in the range  $\pm 85$  kOe. The ACMS-PPMS was also used to measure the  $T$ -dependence of the magnetization ( $M$ ) using two procedures. In the first, named zero-field-cooling (ZFC), the sample cooled under no applied field down to the lowest temperature. Next, the magnetic field is applied and  $M$  is measured while the sample is warmed-up. In the second procedure, the sample is cooled with  $H$  already applied, known as the field cooled (FC) procedure, and  $M$  is measured in the same manner as for the ZFC procedure. In these measurements, the  $T$  was varied from 5 to 300 K and  $H = 100$  Oe.

## 3. Results and discussion

Fig. 1(a) and (b) shows the X-ray patterns for, respectively, powder samples of (a) CoO and (b) CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The diffraction pattern for the CoO nanoparticles present peaks at  $2\theta \approx 36.4^\circ, 42.4^\circ, 61.7^\circ, 73.8^\circ, 77.8^\circ$  and  $93^\circ$  corresponding, respectively, to the (111), (200), (220), (311), (222) and (400) planes respectively. The diffractogram is similar to the results reported by Moumita Ghosh et al. For single-phase CoO nanoparticles produced by a decomposition rout [16]. The diffraction pattern for the powdered CoO sample was refined making use of a cubic



**Fig. 1.** XRD patterns for nanoparticles (a) of single-phase of CoO and (b) for the nanostructured CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

symmetry and the space group  $Fm\bar{3}m$  (ICSD-053058). The average size of the crystallites was estimated using the Williamson–Hall equation:

$$\beta \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin(\theta), \quad (1)$$

where  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM),  $\theta$  is the Bragg's angle,  $k$  is the shape factor assumed to be equal to 1.0,  $\lambda$  ( $= 0.15406$  nm) is the X-ray wavelength,  $D$  is the average crystallite size and  $\epsilon$  is the strain [17–19]. The refinement yielded  $\approx 9.61$  nm and 0.00025, respectively, for the average particle size and for the strain parameter.

For the CoO@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure a good Rietveld refinement was achieved considering both phases, CoO and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, with cubic symmetry and a space group of  $Fm\bar{3}m$  (ICSD-043462) and  $Fd\bar{3}m$  (ICSD-43462), respectively. One of the ways used to estimate crystallite size and microstrain is to use the Williamson Hall model. The practical application of the W-H plotting consists in the construction of a plot  $\beta \cdot \cos(\theta)/\lambda$  versus  $4 \cdot \sin(\theta)/\lambda$ . When the sample exhibits homogeneous distribution of particle size and microstrain the W-H plotting has a straight line [20]. The expected result for the shape of the graph is a straight line, however, sometimes a curve similar to a parabola is obtained, as shown in Fig. 2.(b), this is due to the fact that the sample is not homogeneous, that is, the constituent particles are not approximately spherical in shape and have a broad size distribution. In Fig. 1.(b), it is possible to observe that the peaks  $2(\theta) \approx 36.4$  and  $42.4$  and  $62.09^\circ$ , corresponding to the planes (111), (200) and (220) of the CoO phase overlap the planes (311), (400) and (440) of the MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase. The phase peaks of CoO and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are convulsed, making adjustment difficult. Thus, the mean particle size and microstrain obtained for the CoO phase, by the Williamson Hall method, were, respectively,  $\approx 10$  nm and  $\approx 0.00023$ . To estimate the thickness of the MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> shell, we used the “Size Strain Plot” (SSP) method, which assumes a convolution with different contributions to lens size and microstrain. This convolution is based on the assumption that both the size contribution and the microstrain have Gaussian profiles. Applying

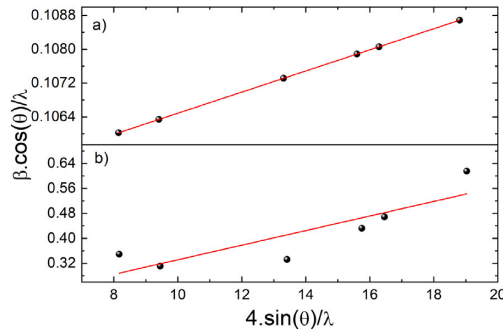


Fig. 2. Williamson-Hall plots for (a) CoO and for (b) CoO after coating by  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

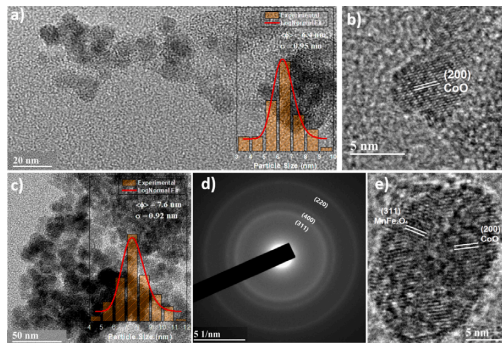


Fig. 3. (a) TEM image of the CoO nanoparticles. The inset in the image in part a shows a log-normal particle size distribution histogram. (b) Analysis of interplanar distances for CoO nanoparticles. (c) TEM image of the CoO@ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. The inset in the image in part c shows a log-normal particle size distribution histogram. (d) selected electron area diffraction analysis and (e) High-resolution transmission electron microscopy for core-shell nanoparticles of CoO@ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

the ‘‘Size Strain Plot’’ (SSP) method, for the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  phase, we were able to estimate a shell of approximately 2.16 nm and a microstrain  $\approx -0.00417$ . Refinement data is summarized in the Table 1.

### 3.0.1. Transmission Electron Microscopy (TEM)

Fig. 3 shows scanning electron microscopy (TEM) micrographs for the CoO and CoO@ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. In Fig. 3(a) one can identify the formation of clusters and that the nanoparticles are nearly spherical. The average diameter of this nanoparticles was also estimated by using the log-normal distribution:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} \left( \ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right] \quad (2)$$

where  $d$  is the diameter of the particles,  $d_0$  is average particle size and  $\sigma$  is the particles size distribution. The particle size distribution of CoO nanoparticles varies from 3 to 10 nm with an average particle  $d_0 \approx 6.4$  nm (see insert 3.a)). The XRD analysis provides a slightly higher value ( $\approx 9.61$  nm). The possible explanation for the difference between the  $d_0$  values obtained is that the XRD analysis provides microstructural information over a large area of the powder sample, therefore a better statistical distribution of the particles, unlike a TEM micrograph which is restricted to a small region of the sample. In the high resolution image shown in Fig. 3(b) it is possible to observe the parallel crystallographic planes and in one direction, with an interplanar distance of 2.10 Å, corresponding to the plane (200) of the CoO. The morphology of CoO@ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles is shown by TEM image in

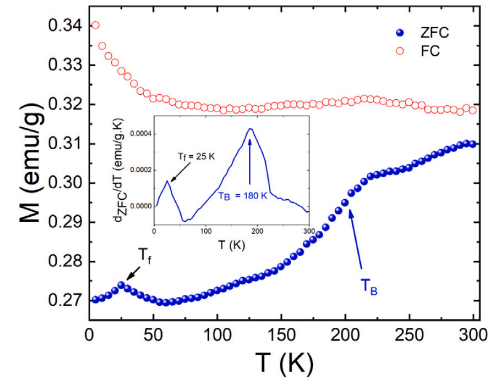


Fig. 4. Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetizations for  $H_{cooling} = 100$  Oe for nanoparticles of CoO. The inset shows the derivative of ZFC with respect to temperature.

Fig. 3(c). The inset shows the size distribution of the nanoparticles, where the average diameter  $d = 7.6$  nm obtained using a log-normal fit. In Fig. 3(d) it is shown a selected electron area diffraction pattern that it is characteristic of polycrystalline materials as indicated by the presence of diffraction rings. The interplanar spacings  $d_{hkl}$  match the CoO (220) plane as well as the (311) and (400) planes corresponding to the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  phase. Both results are in good agreement with the  $d_{hkl}$  spacing expected for a cubic symmetry and for a Fm3m space group. Fig. 3(e) shows a high-resolution transmission electron microscopy from the diffracted region indicating that  $d_{hkl}$  are, respectively  $\approx 2.68$  Å and 2.10 Å. These values correspond to the inter-planar distances associated to the (311) and (200) planes of the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and CoO phases.

### 3.0.2. Magnetic properties

Fig. 4 shows the  $T$ -dependence for the ZFC and FC magnetization data for CoO for  $H = 100$  Oe. A broad peak centered at  $T \approx 25$  K is observed in the ZFC magnetization data. This low- $T$  behavior has been associated to the freezing of magnetic moments associated to defects at the surface of the crystalline CoO nanoparticles [21]. Above  $\approx 50$  K the thermal unblocking of particles increases the ZFC magnetization for increasing values of  $T$  up to about 180–250 K where a broad peak is observed, for better understudied the broad peak, the derivative of ZFC with respect to temperature has been calculated, how can be observed in the inset of Fig. 4. The maximum of derived of ZFC is  $\approx 180$  K, this temperature can be associated to temperature of blocking  $T_B$  of CoO nanoparticles. Similar blocking temperature has been observed by Nogués et al. at CoO nanoparticles [22]. The FC magnetization data, on the other hand, decreases for increasing values of  $T$  up to  $\approx 50$  K. Above this temperature the magnetization varies little with  $T$  and shows a less pronounced bump near 225 K. The broadening of the peak observed in both ZFC and FC data was associated to the blocking of uncompensated spins at the surface of the nanoparticles that couples to the CoO AFM phase [21,23].

Fig. 5 shows hysteresis loops for AFM CoO nanoparticles with average particle size of about 10 nm for  $T = 5, 150$  and 300 K. The  $M$  vs.  $H$  data show a behavior that is typical of weak ferromagnetic materials, e.g., an irreversible behavior is observed for small values of  $H$ . The weak ferromagnetism is evidenced by small coercive fields ( $H_C$ ) as shown in the inset of Fig. 5. Weak ferromagnetism in AFM nanoparticles has been associated to surface effects. More specifically, the decrease in the size of the particles makes the contribution from disordered layers. Some of the spins at the surface are also canted producing broadening and shiftings in AFM hysteresis loops [24]. Indeed,

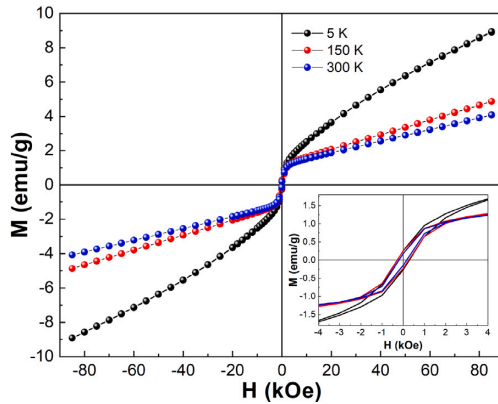


Fig. 5. Hysteresis loops for nanoparticles of CoO for  $T = 5, 150$  and  $300$  K. The inset is a blow-up of the central part of the loops showing that the coercivity for CoO core material is negligible small.

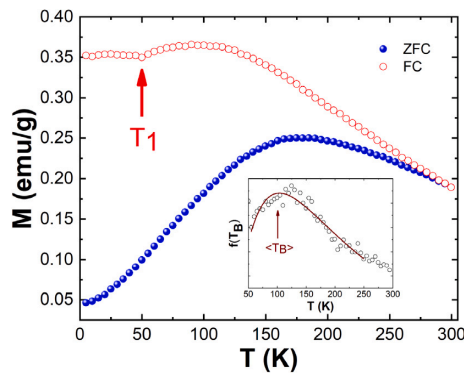


Fig. 6. Zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) magnetizations for  $H = 100$  Oe for nanoparticles of the core-shell  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$ . The data in the inset is the energy barrier distribution determined from the ZFC and FC magnetizations and solid line is a fit using a log-normal distribution function.

as shown below, the coercivity is minimized after the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  shell is grown onto the CoO core.

The  $T$ -dependence for the ZFC and FC magnetizations for core-shell nanoparticles of  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  measured by applying a magnetic field of  $100$  Oe are presented in Fig. 6. The ZFC magnetization data (blue closed circles) first increases for increasing values of  $T$ , reaches a maximum value at  $T \approx 180$  K and decreases for further increasing values of temperature. This behavior is characteristic of thermally blocked nanoparticles going to a superparamagnetic (SPM) regime. The FC magnetization (red close circles) varies little with  $T$  up to  $T_1 \approx 47$  K. Above  $T_1$  the FC magnetization slightly increases with  $T$  and decreases after reaching a maximum. It is also interesting to notice that for the core-shell  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles the irreversible behavior among the ZFC and FC magnetizations vanishes at about  $T_{irr} = 280$  K.

The energy barrier distribution ( $f(T_B)$ ) may be determined by from the ZFC and FC magnetization data by using the expression [12]:

$$f(T_B) \propto (1/T) [d(M_{ZFC} - M_F)/dT] \quad (3)$$

The  $f(T_B)$  data is shown in the inset of Fig. 6. The solid line in the  $f(T_B)$  data is a fit to a log-normal distribution which yielded an average blocking temperature  $\langle T_B \rangle$  of  $\approx 103$  K. This value is higher but

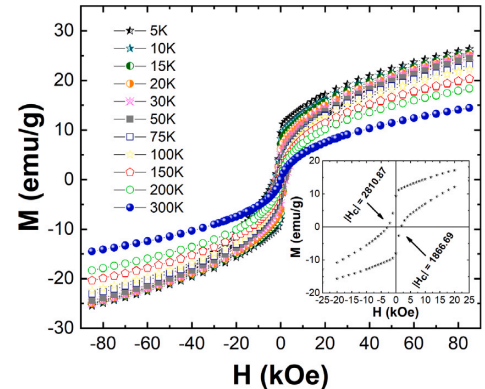


Fig. 7. Hysteresis loops for  $T = 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200$  and  $300$  K for nanoparticles of the core-shell  $\text{Co@CoFe}_2\text{O}_4$ .

comparable to  $\langle T_B \rangle$  ( $= 80$  K) obtained for nanoparticles of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  with an average particle size of  $\approx 6$  nm [25,26]. The enlargement in  $\langle T_B \rangle$  in nanostructured particles has been associated with the coupling of the magnetic moments at the core-shell interface coupling as reported by Lavorato et al. [27]. Interface coupling in bimagnetic systems is also known to produce magnetic hardening, e.g., higher values of  $H_C$ , as well as the emergence of the exchange bias effect  $H_{EB}$  [12,27]. Thus, hysteresis loops were recorded for the core-shell  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for different values of  $T$ .

Fig. 7 shows hysteresis loops for nanoparticles of  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  after field cooling the samples with  $H = 85$  kOe. It is interesting to notice that  $M$  does not saturate up to the highest applied magnetic field and down to the lowest measured temperature. This is mainly because the CoO core is an antiferromagnetic material. Moreover, in the low applied magnetic field regime the hysteresis loops yield non-vanishing values of  $H_C$  that increase for decreasing values of  $T$  as shown in Fig. 8, reaching  $H_C \approx 2.34$  kOe at  $T = 5$  K. The increase in  $H_C$  in core-shell  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles is known to be due to the exchange-interaction at the AFM-ferrimagnetic interface [12,27]. A bump in the  $H_C$  data is observed near the spin-freezing temperature associated to the AFM CoO phase.

The field cooling procedure did also yield shifting in the hysteresis loops that are signature of the exchange-bias effect ( $H_E$ ) for  $T$  below about  $20$  K, reaching  $\approx 472$  Oe at  $5$  K.  $H_E$  is also plotted as a function of  $T$  in Fig. 8. It is also worth highlighting some of the features observed in the current work in comparison to the ones observed in other core/shell systems. Even though magnetic hardening was reported in the work by Lavorato et al. and by Winkler et al. in core-shell  $\text{CoO@CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, no exchange-bias effect was reported in there [9]. Recently, Saha et al. have related an exchange-bias in  $\text{Co/CoFe}_2\text{O}_4$  quantum dot heterostructure. In this work the  $H_E$  effect was studied on field cooling of approximately  $\text{FC}_{\text{cooling}} \approx 70$  kOe. The  $H_E$  was  $\approx 5.6$  kOe. The authors have credited the exchange-bias to highly crystalline and sharp core/shell AFM/FiM interface and the stability of AFM ordering even at remarkably high cooling field ( $70$  kOe). In this way we believe that the exchange bias observed here also occurs due to the highly crystalline and sharp core/shell AFM/FiM interface [28].

#### 4. Conclusion

In summary, nanoparticles of the core/shell  $\text{CoO@MnFe}_2\text{O}_4$  were produced by an ionic coordination reaction technique and their structural and magnetic properties were investigated. A somewhat enhanced magnetic hardening characterized by high values of the coercivity was



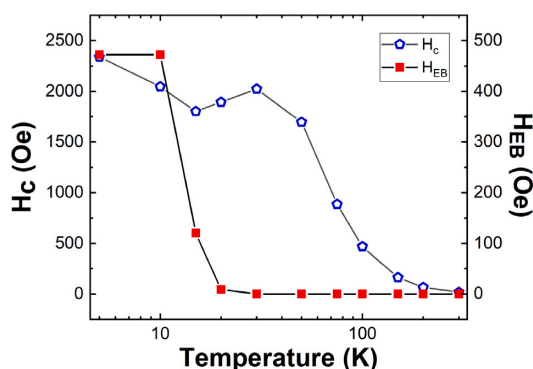


Fig. 8. Dependence of  $H_c$  and  $H_E$  which the temperature.

observed by using a field cooled protocol. Surprisingly, the field cooling procedure did also yield an exchange-bias effect at low temperatures. The temperature dependence of the coercivity and of the exchange-bias field showed features that were accounted for by taking into consideration the blocking temperature, the exchange-interaction at the antiferromagnetic–ferrimagnetic interface and the spin-freezing at the antiferromagnetic CoO core surface. This work was partially supported by CNPq, CAPES, FACEPE, FAPESQ and FINEP (Brazilian Agencies).

#### Declaration of competing interest

The authors are free of any personal or business association that could present a conflict of the interest regarding the article submitted.

#### Data availability

No data was used for the research described in the article.

#### References

- [1] J. Zhang, R. Misra, Magnetic drug-targeting carrier encapsulated with thermosensitive smart polymer: Core-shell nanoparticle carrier and drug release response, *Acta Biomater.* 3 (6) (2007) 838–850.
- [2] F. de Assis Olímpio Cabral, F.L. de Araujo Machado, J.H. de Araujo, J.M. Soares, A.R. Rodrigues, A. Araujo, Preparation and magnetic study of the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CoFe<sub>2</sub> nanocomposite powders, *IEEE Trans. Magn.* 44 (11) (2008) 4235–4238.
- [3] J.M. Soares, F.A.O. Cabral, J.H. de Araujo, F.L.A. Machado, Exchange-spring behavior in nanopowders of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CoFe<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 98 (7) (2011) 072502.
- [4] X. He, W. Zhong, S. Yan, C. Liu, H. Shi, C.-T. Au, Y. Du, Transition temperature of wurtzite CoO nanocrystals as revealed in comprehensive magnetic characterization, *J. Phys. Chem. C* 118 (25) (2014) 13898–13903.
- [5] J. Xavier, R. da Silva, J. Araújo, C. Iglesias, E.S. Filho, J. Fonseca, J. Soares, P. Souza, C. Plá Cid, M. Gamino, S. de Medeiros, M. Correa, F. Bohn, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@BiFeO<sub>3</sub> core/shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and fingerprints of the spin disorder, *J. Alloys Compd.* 889 (2021) 161650.
- [6] R. da Silva, A. Carrico, E.S. Filho, F.F. da Silva, L. Bufaical, J. Soares, J. da Costa, J. de Araújo, M. Morales, Influence of the gas atmosphere on the obtention of cobalt and iron based nanocomposites and core/shell nanoparticles by calcination in the presence of chitosan, *J. Solid State Chem.* 312 (2022) 123225.
- [7] C. Oka, K. Ushimaru, N. Horiishi, T. Tsuge, Y. Kitamoto, Core-shell composite particles composed of biodegradable polymer particles and magnetic iron oxide nanoparticles for targeted drug delivery, *J. Magn. Magn. Mater.* 381 (2015) 278–284.
- [8] M. Khatami, H.Q. Alijani, I. Sharifi, Biosynthesis of bimetallic and core-shell nanoparticles: their biomedical applications – a review, *IET Nanobiotechnol.* 12 (7) (2018) 879–887.
- [9] G.C. Lavorato, E. Lima Jr., D. Tobia, D. Fiorani, H.E. Troiani, R.D. Zysler, E.L. Winkler, Size effects in bimagnetic CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticles, *Nanotechnology* 25 (35) (2014) 355704.
- [10] G. Lavorato, E. Lima, H. Troiani, R. Zysler, E. Winkler, Exchange-coupling in thermal annealed bimagnetic core/shell nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 633 (2015) 333–337.
- [11] E. Lima, E.L. Winkler, D. Tobia, H.E. Troiani, R.D. Zysler, E. Agostinelli, D. Fiorani, Bimagnetic CoO Core/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> shell nanoparticles: Synthesis and magnetic properties, *Chem. Mater.* 24 (3) (2012) 512–516.
- [12] E.L. Winkler, E. Lima, D. Tobia, M.E. Saleta, H.E. Troiani, E. Agostinelli, D. Fiorani, R.D. Zysler, Origin of magnetic anisotropy in ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticle systems, *Appl. Phys. Lett.* 101 (25) (2012) 252405.
- [13] J. Soares, F. Machado, J. de Araújo, F. Cabral, H. Rodrigues, M. Ginani, Anisotropy field and transverse susceptibility in nanocrystalline hexaferrites, *Physica B* 384 (1) (2006) 85–87, LAW3M-05.
- [14] H. Wenk, S. Matthies, L. Lutterotti, Texture analysis from diffraction spectra, in: *Textures of Materials - ICOTOM 10*, in: *Materials Science Forum*, vol. 157, Trans Tech Publications Ltd, 1994, pp. 473–480.
- [15] M. Ferrari, L. Lutterotti, Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction, *J. Appl. Phys.* 76 (11) (1994) 7246–7255.
- [16] M. Ghosh, E.V. Sampathkumaran, C.N.R. Rao, Synthesis and magnetic properties of CoO nanoparticles, *Chem. Mater.* 17 (9) (2005) 2348–2352.
- [17] L.S. Birks, H. Friedman, Particle size determination from X-Ray line broadening, *J. Appl. Phys.* 17 (8) (1946) 687–692.
- [18] A. Khorsand Zak, W. Abd. Majid, M. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sci.* 13 (1) (2011) 251–256.
- [19] J. Xavier, R. da Silva, J. Araújo, C. Iglesias, E.S. Filho, J. Fonseca, J. Soares, P. Souza, C. Plá Cid, M. Gamino, S. de Medeiros, M. Correa, F. Bohn, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@BiFeO<sub>3</sub> core/shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and fingerprints of the spin disorder, *J. Alloys Compd.* 889 (2021) 161650.
- [20] N. Gonçalves, J. Carvalho, Z. Lima, J. Sasaki, Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening, *Mater. Lett.* 72 (2012) 36–38.
- [21] Q. Dai, J. Tang, The optical and magnetic properties of CoO and Co nanocrystals prepared by a facile technique, *Nanoscale* 5 (2013) 7512–7519.
- [22] J. Nogués, V. Skumryev, J. Sort, S. Stoyanov, D. Givord, Shell-driven magnetic stability in core-shell nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 157203.
- [23] K. Takano, R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, W. Cao, G. Thomas, Interfacial uncompensated antiferromagnetic spins: Role in unidirectional anisotropy in polycrystalline Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/CoO bilayers, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1130–1133.
- [24] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz, Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1393–1396.
- [25] O. Masala, R. Seshadri, Magnetic properties of capped, soluble MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 402 (1) (2005) 160–164.
- [26] C. Liu, Z.J. Zhang, Size-dependent superparamagnetic properties of mn spinel ferrite nanoparticles synthesized from reverse micelles, *Chem. Mater.* 13 (6) (2001) 2092–2096.
- [27] G.C. Lavorato, E.L. Jr, D. Tobia, D. Fiorani, H.E. Troiani, R.D. Zysler, E.L. Winkler, Size effects in bimagnetic CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Nanotechnology* 25 (35) (2014) 355704.
- [28] A. Saha, S. Sohoni, R. Viswanatha, Interface modeling leading to giant exchange bias from the coo/cofe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> quantum dot heterostructure, *J. Phys. Chem. C* 123 (4) (2019) 2421–2427.