

Efeito do tamanho nas propriedades magnéticas de nanopartículas de NiO sintetizadas via deposição camada sobre camada por MOD.

Nathália Medeiros Carneiro¹ (IC), Wallace de Castro Nunes² (PQ), Fernando Aparecido Sigoli (PQ)¹, Italo Odone Mazali^{1,*} (PQ)

¹ Instituto de Química, CP: 6154, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-970, Campinas, SP, Brasil, *mazali@iqm.unicamp.br.

² Centro de Física da Matéria Condensada, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

Palavras Chave: Nanopartícula, Magnetismo, NiO

Introdução

Sistemas envolvendo nanopartículas magnéticas têm recebido considerável interesse nos últimos anos devido a suas propriedades únicas decorrentes do efeito de confinamento quântico. A grande razão de aspecto das nanopartículas faz com que seja razoável a correlação de suas propriedades magnéticas com efeitos de superfície, como demonstrado para o γ -Fe₂O₃ ⁽¹⁾. Neste trabalho, uma investigação sobre o efeito das interações interpartículas e da distribuição de tamanho de partícula foi conduzida com relação às propriedades magnéticas de nanopartículas de NiO dispersas no vidro poroso Vycor (PVG).

Resultados e Discussão

O procedimento experimental para a obtenção do NiO disperso no PVG, consistiu na imersão de lâminas do PVG em solução de 0,8 mol L⁻¹ do composto metalorgânico 2-etilhexanoato de níquel (II), seguida por uma etapa de decomposição em forno mufla a 600 °C durante 8 h (processo MOD), estabelecido em ensaio de TGA. O término da etapa de decomposição completa um ciclo de impregnação-decomposição (CID). Sucessivos CIDs conduziram a um incremento linear de massa como resultado do aumento do tamanho médio da nanopartícula devido as sucessivas deposições camada sobre camada. A natureza da fase do óxido de níquel foi investigada por XRD confirmando a obtenção da fase NiO com picos em 37,2°, 43,2° e 62,8° (2 θ), porém, a exemplo do ocorrido para o NiO livre, não é possível discriminar entre o NiO cúbico (JCPDS 47-1049) e ortorrômbico (JCPDS 44-1159). O espectro Raman das nanopartículas de NiO exibe um pico intenso centrado em 497 cm⁻¹ devido ao modo de estiramento Ni-O que em conjunto com o fato da fase romboédrica ser obtida acima de 1300 °C indicam a formação da fase pura cúbica de NiO. O tamanho de cristalito calculado pela lei de Scherrer com base no XRD para os sistemas NiO/PVG 3CID, NiO/PVG 5CID e NiO/PVG 7CID indica um valor médio em torno de 10 nm. Entretanto, estudo realizado por microscopia

eletrônica de transmissão (TEM), evidencia claramente o aumento do tamanho da nanopartícula em função do número de CID: de $5,8 \pm 1,1$ nm (3CID) para $8,2 \pm 1,6$ nm (5 CID) e $11,8 \pm 1,7$ nm (7 CID). As propriedades magnéticas dos nanocompósitos NiO/PVG foram investigadas via medidas de susceptibilidade DC em função da temperatura em diferentes frequências, magnetização nos modos *zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled* (FC) em função da temperatura e pela curva de histerese em diferentes temperaturas para ambos os modos ZFC e FC em 5kOe. Os resultados indicam que abaixando a temperatura, as curvas FC medidas em valores de campo aplicado baixo mostraram um aumento contínuo, já as curvas ZFC apresentam um máximo largo relativo a um bloqueio progressivo do momento magnético do núcleo das partículas, seguido por um grande aumento da magnetização devido ao congelamento aleatório dos spins na superfície das partículas. Um aumento na temperatura média de bloqueio é observado com o aumento no número de CID. As curvas de histerese obtidas a diferentes temperaturas apresentam deslocamento horizontal abaixo de 50K, sendo tal efeito também dependente do número de CID.

Conclusões

Observou-se alta coercividade e deslocamento do campo da curva de histerese em função do número de CID das nanopartículas de NiO. Os resultados experimentais sugerem que o tamanho do cristalito, determinado pelo número de CID, é o principal parâmetro que afeta o comportamento magnético, que se mostrou consistente com uma configuração magnética caroço-casca com clusters de NiO ferromagnéticos na casca e NiO antiferromagnético no caroço.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP, SAE-Unicamp e a FCT de Portugal.

¹ Mazali, I.O. et al., γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in porous Vycor glass: A magnetically diluted integrated system, J. Appl. Phys., **2009**, 105, 013901-6.