



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

Iniciação Científica IF 690
Relatório Final-1 – 05/11/2007



Laura G. Vivas RA: 074552

Prof. Responsável: Dr. José Joaquim Lunazzi
Orientador: Dr. Marcelo Knobel

RELATÓRIO FINAL DE ATIVIDADES:

Caraterizações estruturais e magnéticas em nanopartículas de CuO

Laura G. Vivas RA:074552

Orientador: Prof. Marcelo Knobel

IFGW/UNICAMP
NOVEMBRO/2007

RESUMO

Neste trabalho temos usado o método de co-precipitação para sintetizar nanopartículas (NP's) de óxido de cobre, CuO. As amostras obtidas foram caracterizadas estruturalmente através de medidas de difração de raios X para pó (XRPD) e analisadas usando o método de Rietveld de refinamento. Destas análises obtivemos os tamanhos dos cristalitos (9-32 nm). Através dos análises de XRPD, observamos que o tamanho do cristalito decresce quando a temperatura ou o tempo de síntese é decrescida. Usando um magnetômetro SQUID foram realizadas medidas de magnetização DC como função da temperatura e do campo ($MvsT$ e $MvsH$). As medidas $MvsT$ mostraram uma variação na temperatura de Néel (T_N) de 210 K para 116 K para amostras com tamanhos de cristalitos entre 9 e 32 nm, respectivamente.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a nanociência tem surgido como uma nova área geral de pesquisa que tem despertado grande interesse em diversos setores de abrangência multidisciplinar, em campos da física, química, biologia, ciência dos materiais e bioquímica [1-6]. Ela foi nomeada assim porque estuda, essencialmente, sistemas que apresentam dimensões em escala nanométrica (10^{-9} m). Em particular, os estudos nas diversas áreas da física estão relacionados às grandes modificações em suas propriedades físicas comparadas com os resultados observados no mesmo material quando na forma *bulk*. No entanto, o bom controle do tamanho e das formas são os principais parâmetros para que esses materiais possam ser usados para futuras aplicações. Conseqüentemente, métodos de como obter sistemas dessa dimensão de modo controlado com intuito de melhorar as propriedades físicas e químicas desses materiais. Neste sentido, vários métodos para obtenção de materiais nanoestruturados têm sido estudados, sendo os mais tradicionais: sol-gel [7], co-precipitação [8], pechini [9], além de outros métodos químicos [10].

Dentre os sistemas nanométricos os materiais magnéticos tem ganhado atenção dos pesquisadores de magnetismo, pois os mesmos têm um relacionamento muito forte com o estudo das propriedades magnéticas delas, devido às propriedades únicas que apresentam e ao grande potencial que elas tem em diversas aplicações tecnológicas [7]. Uma classe dos materiais magnéticos nanoestruturados que vem sendo há muito tempo estudado são os sistemas compostos por nanopartículas de óxidos de metais de transição. Estes vêm sendo investigados devido à presença de anomalias magnéticas quando os tamanhos das partículas são da ordem de algumas unidades de nanômetros [8-10]. Alguns pesquisadores têm sugerido que estas anomalias podem estar relacionadas com possíveis frustrações magnéticas que acontecem na superfície dessas partículas. No entanto, em particular, o monóxido de cobre (CuO) tem uma peculiaridade de modificar sua temperatura de Néel (T_N) quando tamanho é bastante reduzido [11]. Uma outra característica peculiar do CuO é que o mesmo apresenta propriedades magnéticas especiais dentro dos metais de transição (MT). Diferente dos outros óxidos do MT, o CuO é único por sua cristalização numa estrutura monoclinica [12] e apresenta comportamento antiferromagnético com uma alta temperatura de Néel ($T_N \sim 230$ K) [13]. Além disso, o CuO quando estequiométrico é um isolante Mott-Hubbard com um

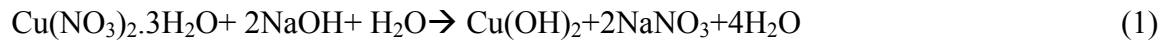
gap de tipo de transferência de carga [14]. No entanto, ele apresenta um comportamento de semicondutor quando possui vacâncias em sua estrutura cristalina.

Neste trabalho apresentaremos um estudo detalhado de síntese de nanopartículas de CuO usando o método de co-precipitação, caracterizado-as estruturalmente e magneticamente. O propósito deste estudo é investigar uma rotina de síntese ótima para tais dar início a um estudo das propriedades estruturais e magnéticas que o material pode apresentar quando são reduzidos seus tamanhos. Por enquanto, aqui apresentaremos uma discussão da nossa experiência usando co-precipitação e mostraremos resultados de medidas estruturais de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e magnéticas como função da temperatura e do campo realizadas em algumas amostras obtidas.

METODOS EXPERIMENTAIS

Preparação e obtenção das amostras.

A solução é preparada, em temperatura ambiente, com a dissolução do nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e precipitada com adição de hidróxido de sódio (NaOH) controlando o pH. A reação química pela equação abaixo:



Após a obtenção do precipitado, o mesmo é transferido para uma centrífuga, na qual é mantido em alta rotação (2500 r.p.m) para então a eliminação do NaNO_3 (formado na reação). Este processo é repetido por várias até a remoção completa do sal indesejado. Em seguida, o material resultante é seco e submetido para a síntese do monóxido. Com um tempo fixo de 5 h e para dois valores diferentes de pH, variamos o parâmetro temperatura no processo de calcinação para controlar a obtenção de nanoestruturas do óxido. A Figura 1 mostra um esquema detalhado do processo de preparação e obtenção das amostras.

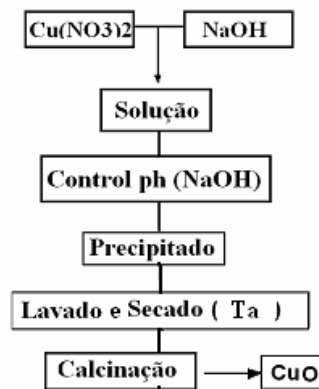


Figura 1. Esquema do processo de Síntese. (Ta: temperatura ambiente)

Caracterização Estrutural

Difração de Raios X para pó (XRPD)

Mediante esta técnica se obtém informação das características estruturais do material, ou seja, do ordenamento e tamanho dos cristais, dos parâmetros estruturais (longitud de celda unitária), do grado de substituição isomórfica e da área superficial do cristal¹. A informação que se observa num difractograma de raios -X vem da interação das ondas electromagnéticas com os átomos do cristal. Quando os raios X pasan através do cristal, cada átomo na estrutura dispersa as ondas de maneira uniforme em tudo o espaço. Só para algumas direções, os feixes combinam-se, fazendo que aumente a intensidad (interferência construtiva). Essas direções de maior intensidad estão relacionadas com a distancia entre planos atómicos, d_{hkl} , e com o ángulo θ (ángulo de Bragg) que forma o feixe incidente com a familia de planos mediante a ecuación de Bragg [15],

$$n\lambda = d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (2)$$

donde λ é a longitud de onda dos raios X e n é a ordem da reflexão. Deste modo, um difractograma de raios X é um gráfico das intensidades difractadas observadas como função do ángulo de Bragg. A partir deste espectro, podem-se conhecer os valores d_{hkl} . Na figura 2 se mostra um esquema de difractómetro de pó.

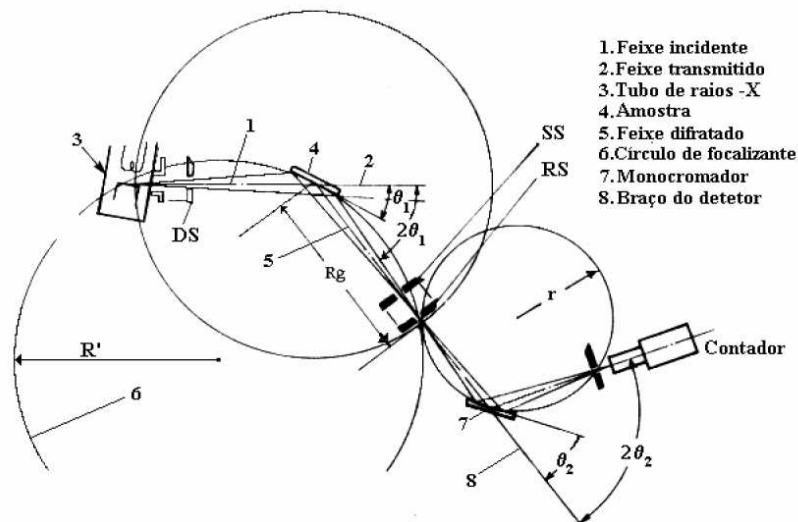


Figura 2. Diagrama de um difractómetro de pó. DS é um colimador do feixe incidente, RS e SS são colimadores do feixe difratado. θ_1 e θ_2 são os ángulos que forma a amostra com relação ao tubo de raios -X.

¹ São sete formas geométricas de estruturas cristalinas, com 14 redes cristalinas.

Análise Rietveld.

O método Rietveld baseia-se na minimização por mínimos quadrados residual (eq. 3). O programa procura minimizar a função S_y que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença entre a intensidade observada e calculadas.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3)$$

onde y_i é a intensidade observada e calculada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $w_i=1/y_i$.

Existem outros fatores importantes na difração que não serão descritos nem mostrados, tais como: fator de estrutura, fator de multiplicidade, fator de Lorentz, fator de absorção, e o fator de temperaturas que são de extrema importância nos programas utilizados para refinar parâmetros estruturais pelo método Rietveld. Para nosso objetivo de calcular os tamanhos dos nanocristais, existe um outro parâmetro importante no refinamento. É a função perfil usada para ajustar os perfis dos picos em todo o padrão de difração. Esta função é bastante importante porque extrai as informações contidas na largura dos picos de difração, por exemplo, a largura a meia altura (FWHM) que contém contribuições do tamanho dos cristalitos e de *microstrain*², e sua expressão foi deduzida por Caglioti e colaboradores [16], que é dada por:

$$\beta_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

Então, no processo de refinamento vários parâmetros são envolvidos até que o mínimo da função S_y (eq.3) seja atingido. Ao longo de anos, critérios de confiabilidade no refinamento foram definidos. Esses critérios são descritos a fim de determinar a convergência dos parâmetros refinados e são chamados de fator de confiança no refinamento (R's). Um fator de confiança é o R_{wp} (o mais usado pelas pessoas que usam o refinamento Rietveld) e pode ser considerado um bom fator de confiança durante o refinamento quando este reduz a cada passo. Ou seja, se esse fator está convergindo para valores percentuais pequenos é uma boa indicação de que o refinamento está sendo bem sucedido. Um outro fator de confiança R_e , é utilizado para extrair o fator de confiança mais utilizado que é o *Goodness-of-fit*, representado geralmente por S, esse fator extraído simplesmente pela divisão do fator R_{wp} pelo R_e (R_{wp}/R_e). Por isso, a cada passo esse fator tende a um valor próximo de 1.

Atualmente a equação mais utilizada para calcular tamanho da partícula através da FWHM do pico de difração é a equação de Scherrer[15]. Este deduziu uma forma simplificada para o cálculo do tamanho de partícula. Quando os nanocristais presentes na amostra são menores que 1μ , ocorre um alargamento dos picos de difração de RX, que

² O microstrain é a deformação nos cristalitos da amostra causada por distorções na rede cristalina.

depende do tamanho médio dos nanocristais (D), do ângulo de difração θ e do comprimento de onda da radiação λ . Podemos estimar o diâmetro médio das nanopartículas através da fórmula,

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

onde β é a largura a meia altura do pico de difração e K é o fator de forma[17].

O valor de K pode variar entre 0,89 e 1,39, e quando consideramos este K igual a 1 (um), o erro no valor do tamanho é da ordem de $\pm 10\%$ [18].

As medidas de difração de raios-X foram utilizadas para caracterizar estruturalmente as nanopartículas e refinar suas estruturas usando método Rietveld [19]. Destas análises foram extraídas propriedades estruturais, tais como: parâmetros de rede e os tamanhos dos cristalitos. Essas medidas foram realizadas usando um difratômetro de pó de raios X Philips PW-1820 do LMBT com radiação Cu-K α . Os parâmetros de operação do equipamento foram as seguintes: potência no tubo de raios-X de 1.2 kW (40 kV:30 mA), com radiação K α_1 e K α_2 do cobre (1,54056 Å e 1,54439 Å, respectivamente); o intervalo angular 2θ foi de 30 a 80° com um passo de 0,02° e uma velocidade angular de 1/4 °.min⁻¹. A identificação das fases foi feita usando um programa comercial da Phillips (X'Pert HighScore), associado com um banco de dados PDF-2 ICDD³. A fase do óxido de cobre foi identificada pela microficha JCPDS 41-0254. As informações estruturais do CuO estão contidas no trabalho [20]. Os dados cristalográficos extraídos desse trabalho foram utilizados como estrutura inicial para o refinamento de estrutura usando o método de Rietveld. O programa de refinamento aqui usado foi DBWS9807 [21] escrito em linguagem Fortran IV. O programa DBWS, tem como *input* um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada, principalmente os dados citados na Tabela 1. Dentro deste arquivo existem seqüências de *codewords*, que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados.

A seqüência de refinamento deve seguir a seguinte ordem: primeiro são refinados os parâmetros instrumentais tais como: o fator de escala, deslocamento da posição da amostra, parâmetros de background, W e os parâmetros de assimetria. Estes dois últimos são parâmetros que estão inclusos na função perfil⁴ e estão relacionados diretamente com a largura à meia-altura do pico. Em seguida são refinados os parâmetros estruturais: os parâmetros de rede (a , b , c) e os parâmetros térmicos. A Tabela 1 mostra a seqüência usada no processo de refinamento.

³ A sigla ICDD significa International Centre for Diffraction Data.

⁴ Esta é a função usada no refinamento. Existem diversas funções perfis, sendo uma das mais usadas a Pseudo-Voigt e Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt.

Tabela 1: Sequência dos parâmetros refinados.

Codeword	Parâmetros
1	Fator de escala
2	Deslocamento da amostra
3	Coefficientes (3) ⁵ <i>background</i>
4	W (função perfil)
5	NA, NB
6	A, B, C (parâmetro de rede)
7	B's do Cu e O (coeficiente térmico isotrópico)
8	So's do Cu e O (fator de ocupação do átomo no sítio)
9	V (função perfil)
10	U (função perfil)

Caracterização Magnética

As medidas de magnetização realizadas em amostras com tamanhos de partículas abaixo de 100 nm, podem apresentar comportamentos anómalos e distorções em algumas direções na estrutura das NP's, assim como apresentar o comportamento superparamagnético. É por isto que os estudos nos que utilizam-se varias técnicas magnéticas para caracterizar este tipo de sistemas são importantes para analisar os efeitos causados quando se reduce o tamanho das partículas. Neste trabalho foram feitas medidas de magnetização DC em função da temperatura e do campo.

O magnetómetro SQUID permite aplicar campos magnéticos variando de -7 hasta 7 T e 2 hasta 800 K, respectivamente. O sistema SQUID apresenta uma vantagem por ter uma sensibilidade muito alta para detectar senais magnéticas muito baixas. Isto permite investigar amostras que apresentam momentos magnéticos que são baixos. O equipamento esta constituido principalmente por tres partes: o sistema onde situa-se a amostra e o solenoide que possibilita a aplicação do campo magnético, o sistema criogénico que funciona com helio líquido e o sistema de control monitorado por um computador no qual fica instalado um software que permite controlar todas as funções do magnetómetro. A amostra é colocada no sistema usando uma vareta que esta acoplada ao motor de paso responsável por o movimento da amostra entre as bobinas de detecção. Este sistema consiste num conjunto de quatro bobinas numa configuração de segunda derivada, como mostra a figura 3.

O funcionamento deste sistema esta baseado na indução magnética producida nas bobinas coletoras entre as quais movimenta-se repetidamente a amostra. Isto promove uma variação no fluxo magnético no interior das bobinas e assim o surgimento de uma força electromotriz inducida. Esta sinal de potencial eléctrico é enviada ao censor SQUID, o qual fica acoplado com as bobinas por meio de um transformador de fluxo.

⁵ Em geral, para todas as amostras foram usados somente polinômios até de ordem 3.

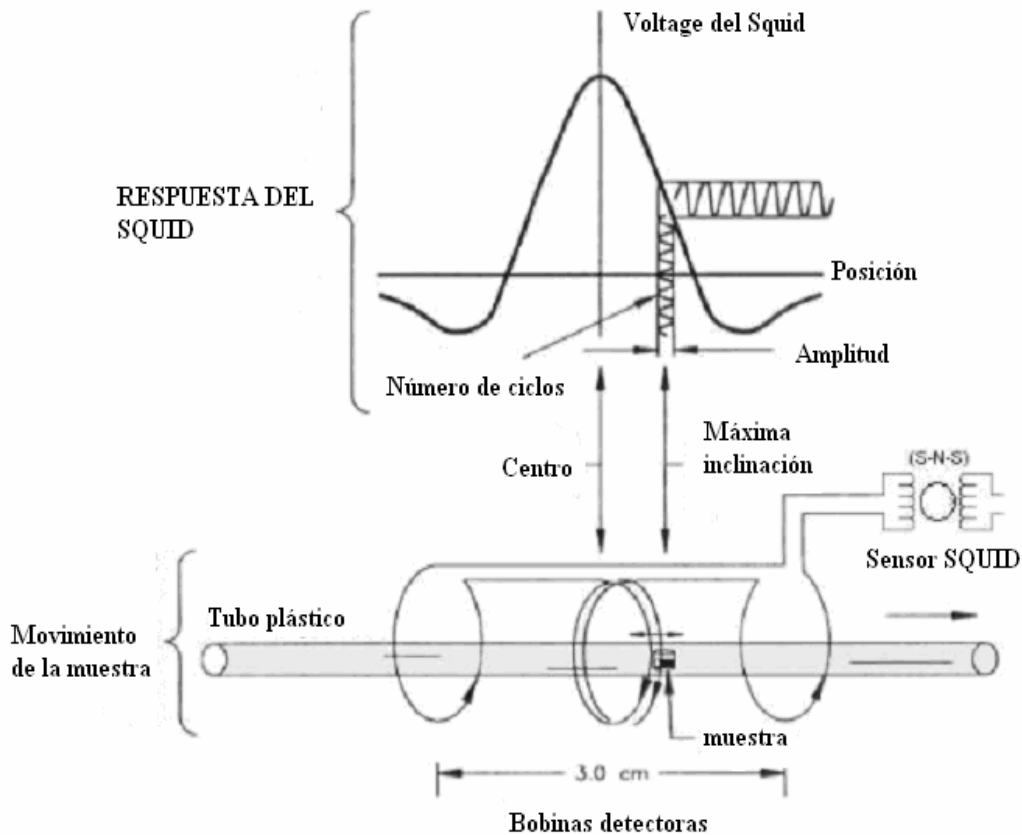


Figura 3. Esquema geral do sistema de deteção ol magnetómetro SQUID onde a amostra está contenida em um tubo plástico el cual se deslaza entre las bobinas colectoras.

A cada paso que a amostra é movimentada, o sinal de potencial inducido é medido e obtem-se um gráfico de potencial vs. posição da amostra. O sensor SQUID consiste num lazo que contem uma junção Josephson que esta calibrada com uma amostra padrão de Paladio tal que um dado valor de diferencia de potencial corresponde a um dado valor de momento magnético. A vareta que leva a amostra entre as bobinas colectoras permite fixar um tubo de plástico onde a amostra é colocada. Este tubo apresenta um momento magnético que es despreciable para contribuição ao momento magnético medido.

As medidas de magnetización (MvsT e MvsH) DC foram feitas num magnetómetro SQUID MPMS XL7 com o qual conta o LMBT.

As imagenes na figura 4 ilustran o como o SQUID se ve por fora e mostra uma das experiencias de medidas feitas no equipamento.



Figura 4. Experiências de medidas no SQUID no LMBT.

RESULTADOS E ANÁLISE

A Tabela 2 apresenta três grupos de amostras obtidas. O primeiro grupo foi calcinado a partir de um precursor com pH 9 e tempo de 5 h. O segundo teve um precursor com pH 14 e o tempo de calcinação também foi de 5 h. Para o tercer grupo o pH continuo sendo 14, mas o tempo de síntese foi de 3 h. Todas as amostras foram calcinadas a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Tabela 2: Amostras obtidas para três grupos a partir da variação dos parâmetros de síntese temperatura, tempo e pH.

Grupo 1. tempo de síntese: 5 h pH do precursor: 9	Grupo 2. tempo de síntese: 5 h pH do precursor: 14	Grupo 3. tempo de síntese: 3 h pH do precursor: 14
Temperatura de síntese ($^{\circ}\text{C}$)		
300	300	300
250	200	200
200	160	160
160		

Para a amostra calcinada em 160°C do Grupo 1, se obtiveram duas faces: a correspondente ao CuO , e outra correspondente a $\text{Cu}_4(\text{NO})_3(\text{OH})_6$. Como o nosso interesse é obter só CuO , aumentamos a concentração de NaOH no precipitado para que toda a quantidade de nitrato de cobre reagira com o hidróxido de sódio quando a temperatura de síntese fora de 160°C . Foi assim que obtimos um novo precursor com pH 14 e foram preparadas as amostras do Grupo 2. Efetivamente, quando diminuimos a temperatura de 300 até 160°C , foi obtida só a fase de CuO . As amostras do Grupo 3

foram produzidas com um tempo fixo de 3 h. O nosso interesse era observar o que aconteceria se o tempo de síntese era reduzido.

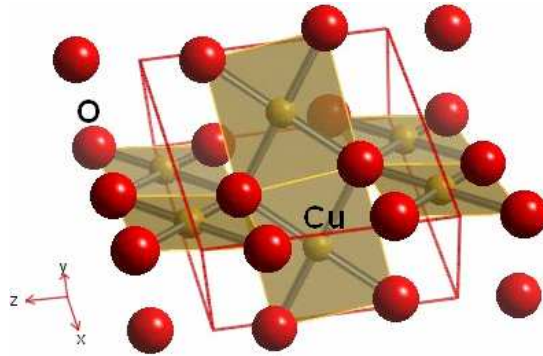


Figura 5: Estrutura cristalina do CuO.

Tabela 3: Informações estruturais do CuO.

Atomo	Sítio	X	y	z	So
Cu	4c	.25000	.25000	.00000	1.000
O	4e	.00000	.45420	.25000	1.000
Grupo Espacial: C 2 / c Estrutura Monoclinica					
A(Å)	B(Å)	C(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\delta(^{\circ})$
4.6837	3.4226	5.1288	90	99.54	90

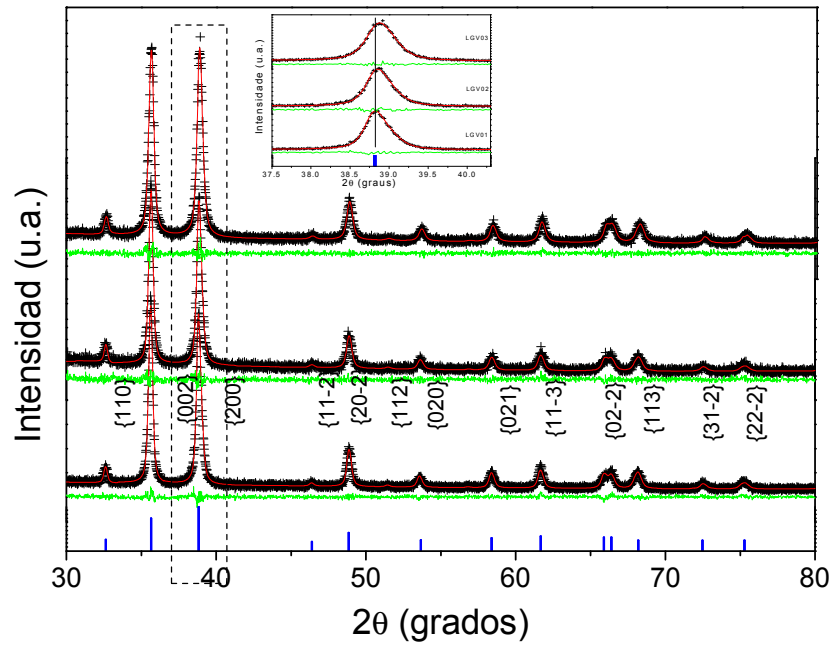


Figura 6: padrões de XRPD das amostras do Grupo 1 com pH 9, obtidas para diferentes temperaturas de síntese e um tempo fixo de 5h. (a) 300°C (b) 250 °C (c) 200 ° C.

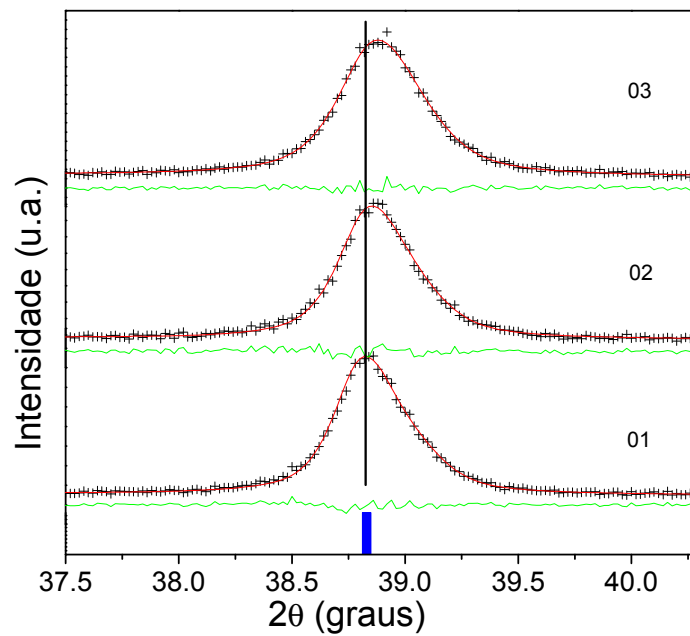


Figura 7: Ampliação da imagem correspondente ao plano 200 para os padrões de XRPD da figura 6.

A Figura 6 mostra medidas de XRPD e o refinamento Rietveld para as amostras do Grupo 1. Na figura 7 temos ampliado a imagem do pico correspondente ao plano 200 para que possa ser apreciado que quando se reduz a temperatura os parâmetros de rede são modificados, já que observamos que os picos desse plano estão deslocados e que a largura de meia altura do pico é maior. Nos gráficos se observa também que os picos foram identificados como os picos característicos do CuO, usando as referências contidas no trabalho [20], que são os picos de cor azul. Os resultados dos refinamentos, que são extraídos através do arquivo de saída gerado pelo próprio programa DBWS, são também usados para calcular o tamanho dos cristalitos do óxido de cobre, estimados pela equação de Scherrer através das larguras a meia altura de cada pico do padrão de difração como explicamos anteriormente. A Tabela 4 mostra que as amostras apresentaram valores de tamanhos das partículas menores com o decréscimo da temperatura e do tempo de síntese.

Tabela 4. Tamanhos das nanopartículas das amostras obtidas para os grupos 1 2 e 3.

Temperatura de síntese(°C)	Tamanho da nanopartícula (nm)				Tamanho médio (nm)
	Familia de planos cristalográficos				
	{002}	{200}	{20-2}	{11-3}	
300/G1	36(2)	38(5)	31(2)	28(2)	33(5)
250/G1	32(3)	36(5)	27(3)	25(2)	30(4)
200/G1	27(4)	29(4)	24(3)	24(2)	26(2)
300/G2	33(5)	31(3)	27(4)	25(3)	29(4)
200/G2	33(3)	29(4)	24(3)	23(2)	27(3)
160/G2	26(3)	22(4)	18(3)	18(2)	21(3)
300/G3	22(2)	21(4)	18(4)	15(1)	19(3)
200/G3	22(3)	17(2)	12(1)	9(4)	15(2)
160/G3	10(3)	9(2)	8(1)	8(4)	9(2)

Nota: 36(2)=36±2

/G1: Grupo 1

A figura 8 apresenta as medidas $MvsT$, realizadas nas amostras calcinadas em 300 e 160°C, dos grupos 1 e 3, respectivamente. Fazendo a derivada da susceptibilidade no programa Origin para cada amostra encontramos em cada caso um máximo que é a temperatura T_N . Na figura se observan dois graficos pequenos que ilustran esses maximos.

Para a amostra calcinada em 300°C, T_N fica em torno de 210 K e para a amostra do Grupo 3, observamos dois maximos ~116 K e ~ 204 K. Na literatura tem valores reportados para tamanhos tipo *bulk* de ~230 K e até de 30 K para tamanhos de 5 nm [22].

No apêndice nos reportamos umas imagens de medidas de microscopia electrónica de varredura, realizadas no LNLS, onde se observa que existe uma dispersão larga dos tamanhos em cada amostra. Por causa da larga dispersão dos tamanhos, poderian-se

considerar as contribuições das nanopartículas de tamanhos menores que a media nas amostras, e portanto, para a amostra do Grupo 3, observamos que T_N é reduzida até 116 K.

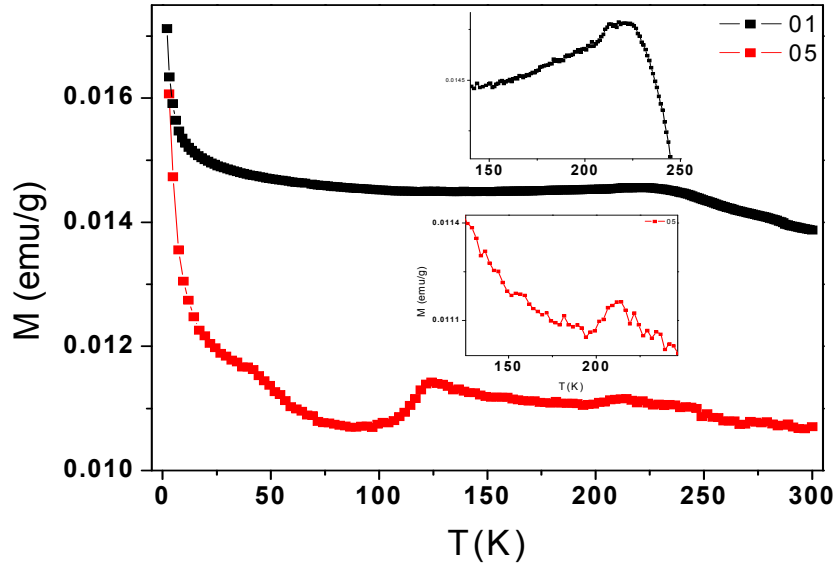


Figura 8. Medidas de M vs. T com campo aplicado de 1000 Oe num rango de 2 até 300 K para as amostras 01 e 05.

01

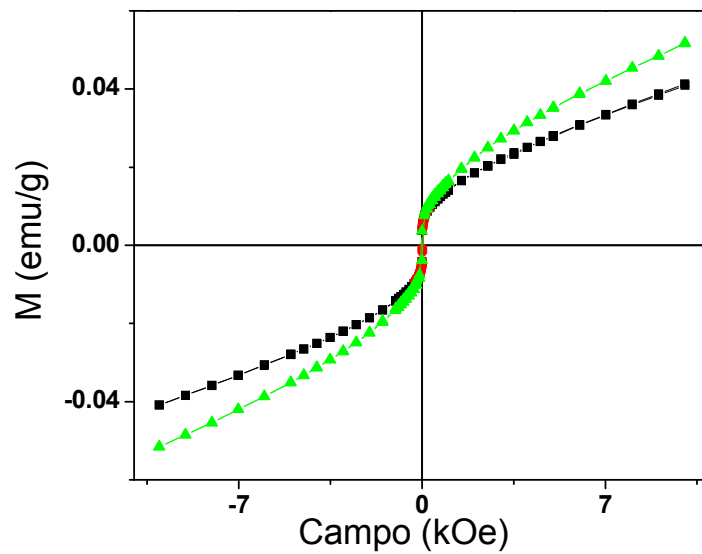


Figura 9. Medida de M vs. H para a amostra calcinada em 300°C do Grupo 1, em 5K (verde) e 300 K (preta) entre -10 e 10 kOe. O grafico vermelho é uma repetição do ciclo a 300 K na região de campo de -250 a 250 Oe.

A figura 9 apresenta medidas de M vs H feitas para a amostra sintetizada em 300°C do Grupo 1, realizadas em diferentes temperaturas (5 e 300 K). Nesses resultados foi possível observar histerese magnética, na qual pode estar relacionada ao excesso de oxigênio (ou vacância de Cu na estrutura magnética). Este excesso pode alterar o estado de oxidação do Cu^{2+} para Cu^{3+} . Conseqüentemente, nesta configuração, algumas regiões da estrutura magnética do CuO pode alterar seu comportamento antiferromagnético para ferrimagnético, visto que o momento de spin do Cu muda de $+1/2$ para $+1$. A Figura 11 ilustra melhor a estrutura magnética do CuO monoclinico quando o cobre muda seu estado de oxidação de Cu^{2+} para Cu^{3+} .

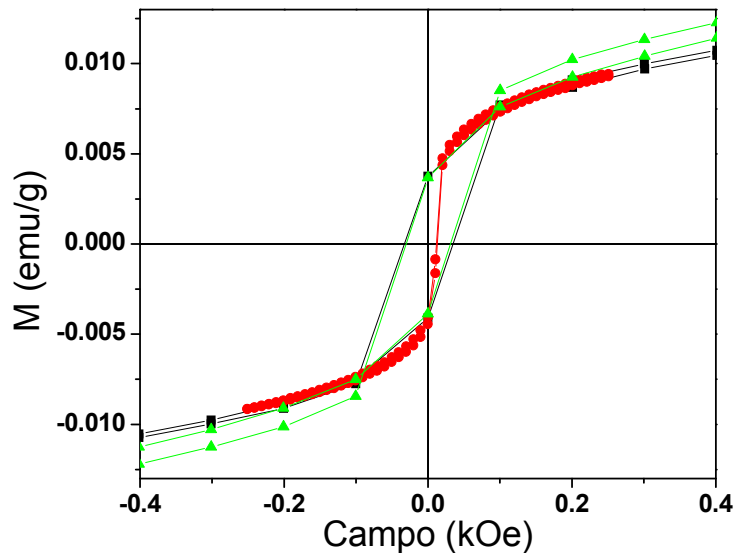


Figura 10. Ampliação da figura 9 onde podemos observar o comportamento do grafico vermelho que é uma repetição do ciclo a 300 K na região de campo de -250 a 250 Oe.

A figura 10 apresenta um outro resultado surpreendente nessa amostra, é o deslocamento da histerese para campos positivos, chamado de *exchange Bias*, que é um fenômeno que se origina pela presença de uma interface entre dois materiais magnéticos (um antiferromagnético de alta anisotropia, e o outro ferromagnético ou ferrimagnético). Durante o ciclo de histerese o material antiferromagnético não inverte sua magnetização, mas o ferromagnético se a inverte. Como o acople entre os dois é antiferromagnético, existe sempre um campo efectivo na direção em que o material antiferromagnético esta magnetizado, o qual origina o deslocamento na posição do ciclo. Então, uma explicação que nós estamos considerando é que devido a que a dispersão dos tamanhos é larga para as amostras, temos amostras como os tamanhos promédios que apresentam um

comportamento antiferromagnético, e além delas partículas mais pequenas que apresentam superfícies não compensadas ocorrendo estados de excitação, como explicamos acima, e essas partículas ficam em contato com as grandes comportando-se como ferrimagnéticas, dando lugar ao efeito de *exchange Bias*. No entanto, existe uma controversia na literatura sobre a *exchange* para este tipo de materiais. Desta forma, novas medidas de M vs H serão realizadas, visto que esses resultados e outras medidas são recentes.

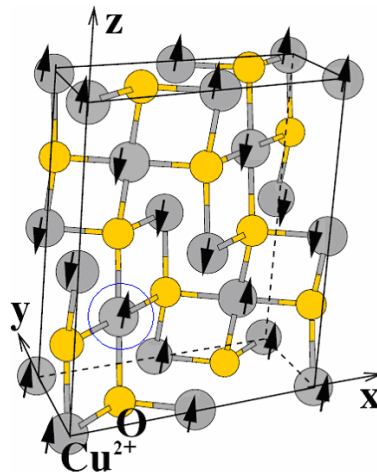


Figura 11. Estrutura magnética do CuO monoclinico [23].

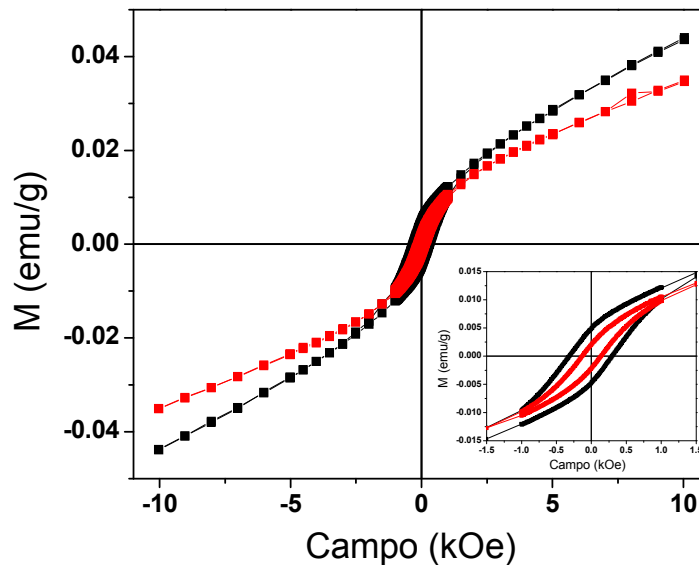


Figura 12. Medida de M vs H para a amostra do Grupo 3 sintetizada em 160°C, em 5K (preto) e 300 K (vermelho) entre -10 e 10 kOe.

A figura 12 apresenta novamente histerese magnética o qual podemos justificar da mesma maneira como acima, só que esta vez não se observa o efeito *exchange bias*. O que nós esperamos baseados no comportamento do material na escala *bulk* (segundo o reportado na literatura [22]) era obter uma temperatura de transição, de Néel, que separara o comportamento paramagnético do comportamento antiferromagnético, mas as nossas amostras apresentaram contibuições de um outro comportamento magnético, mostrando histerese nas medidas feitas.

Para nós entender estos comportamentos magnéticos particulares e controlar com o processo de síntese os tipos de propriedades que se podem observar, precisamos de mais medidas e de extender os objetivos do trabalho.

Neste projeto o objetivo principal tem sido conhecer e entender as tecnicas experimentais aqui trabalhadas e dar inicio a um processo de caracterização estrutural e magnetica num material que hoje é de muito interesse por causa da complexidade de suas propriedades fisicas e químicas quando se tem tamanhos menores ao *bulk*. Como perspectivas para o futuro, espero continuar com estos estudos numa etapa de mestrado.

CONCLUSÕES

Foram obtidas amostras de nanopartículas de CuO pelo método de co-precipitação, com tamanhos médios de 9 até 33 nm. Do controle dos parametros de sintese, observamos que quando a temperatura e o tempo de sintese foi reduzido com os demais parametros fixados, os tamanhos também foram reduzidos.

Foi conhecida e utilizada a técnica de difração de raios-X para pó assim como o método de Rietvelt, o qual foi usado para o refinamento dos padrões estruturais obtidos por difração, e da análise feita, foram obtidos os tamanhos médios dos cristais para cada amostra. Se realizaram as medidas no difractor de raios X Philips PW-1820 do LMBT

Apreendeu-se a relizar medidas de magnetização DC ($MvsT$ e $MvsH$), nas amostras obtidas, no magnetômetro SQUID MPMS XL7 com o qual conta o LMBT. Das medidas $MvsT$ se obtiveram temperaturas de Néel de ~ 210 K para a amostra de cristais com um tamanho médio de 33 nm, e de ~ 116 K e ~ 219 K para a amostra com cristais de tamanho médio de 9 nm. Isto representa uma diminuição na temperatura de Néel que tem sido reportada de ~ 229 K para o material quando é de tipo *bulk* [22]. Das medidas $MvsH$ feitas para estas duas amostras, encontro-se que as duas apresentam histerese e a primeira mostra o efeito *exchange bias*.

Se obtiveram imagens de microscopia eletrônica de varredura (com colaboradores do pessoal do LMBT) no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-SEM JSM 6330F) do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS, para amostras com

tamanhos de 33 e 30 nm. Se observou uma larga dispersão nos tamanhos dos cristalitoss dessas amostras e também se observou que as nanopartículas não tem formas regulares.

Este trabalho serve como motivação para a continuação dele numa etapa de mestrado, e assim, poder estudar os comportamentos magnéticos desse material quando é reduzido o tamanho das nanopartículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. C. Roço, *J. Nanoparticle Res.*, **3**, 353 (2001).
- [2] B .D. Gates, Q. B. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **105**, 1171 (2005).
- [3] F. H. Quina, *Quim. Nova*, **27**, 1028 (2004).
- [4] S.N. Okuno, S. Hashimoto, K. Inomata, *J. Appl. Phys.*, **71**, 5926 (1992).
- [5] H.G. El-Shobaky, A. M. Ghozza, GG. A. El-Shobaky, G. M. Mohamed, *Coll. and Surf. A: Phys. and Eng. Asp.*, **152**, 315 (1999).
- [6] J.H. Uhm, M. Y. Shin, J. Zhidong, J. S. Chung, *Appl. Catal. B: Enviromental*, **22**, 293 (1999); A. M. Turky, *Appl. Catal. A General* **247**, 83 (2003).
- [7] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig, *J. Sol-gel Science and Techn.*, **19**, 39 (2000).
- [8] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1393 (1997).
- [9] M. P. Pechini, “*Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*”, United States Patten Office 3.330.697, 1967.
- [10] S.A. Makhlof, F.T. Parker, S. Spada, A.E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **81**, 5561 (1997).
- [11] J. T. Richardson, W. O. Milligan, *Phys. Review*, **102**, 1289, 1956; J. T. Richardson, D. I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M. V. Twigg, *J. Appl. Phys.* **70**, 6977. 1991.
- [12] Review papers: J. Nogues and Ivan K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1990); A. E. Berkowits and Kentaro Takano, *ibid.* **200**, 552 (1990).
- [13] T.I Arbusova, A.A Samokhvalov, I.B. Smolyak, et.al., *Fiz Tverd. Tela Phys. Solid State* **43**, 5 (2001)

- [14] K. Hono, M. Ohuma, Magnetic Nanostructures, American Scientific Publishers, California, 2002, (Chapter 8). p. 327.
- [15] Cullity B. D. 1972. Elements of X-Ray diffraction. Addison Wesley Publishing Company Inc.
- [16] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Inst. & Methods* 3, 223-228, 1958.
- [17] *Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data*, ASTM (1950).
- [18] L. V. Azároff, M. J. Buerger, The Powder Method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, 1958.
- [19] H.M. Rietveld, *Acta Crystal.* **22**, 151 (1967).
- [20] Geyer, A., Eysel, W., Mineral. Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., *ICDD Grant-in-Aid*, (1989)- Unit cell: Asbrink, S., Norrby, L., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **26**, 8, (1970)
- [21] R. A. Young, A. C. Larson, C. O. Paiva-Santos, Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, User's Guide, 2000.
- [22] X. G. Zheng *et al.*, PRB. _2005.
- [23] A. Filippetti and V. Fiorentini, Phys. Rev. Letters 95, 86405, 2005.

Comentários do Coordenador

Ao projeto: projeto aprovado.

Ao Relatório Parcial: RP aprovado.

Ao Relatório Final: RF completo y aprovado.

APÊNDICE

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil utilizado em várias áreas de conhecimento, que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. O uso de MEV vem se

tornando mais freqüente por fornecer informações detalhadas, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, em condições de vácuo. Esse feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem emitido por elétrons secundários ou retroespalhado.

Empregamos microscopia eletrônica de varredura para verificar a morfologia e a distribuição das NP's quando estas foram de tamanhos menores que 50 nm, já previstas por difração.

As imagens de MEV foram obtidas usando o microscópios eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-SEM JSM 6330F) no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS.

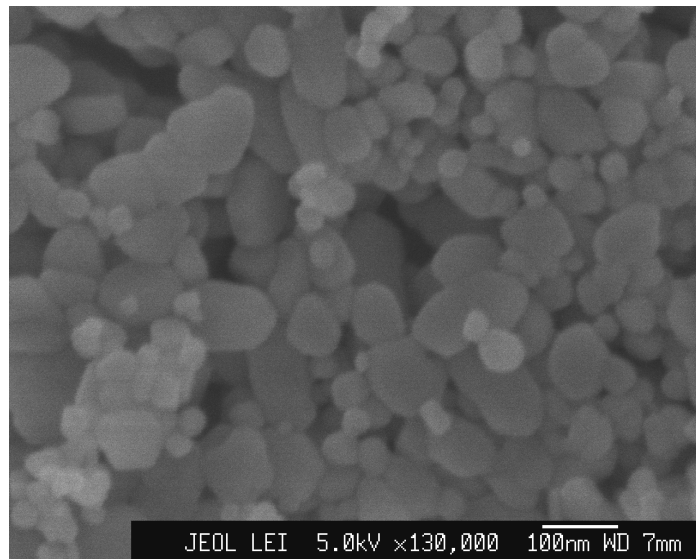


Figura 13.1 – Imagen de SEM de NP's de CuO usando o método de co-precipitação para a amostra com tamanho medio de 33 nm.

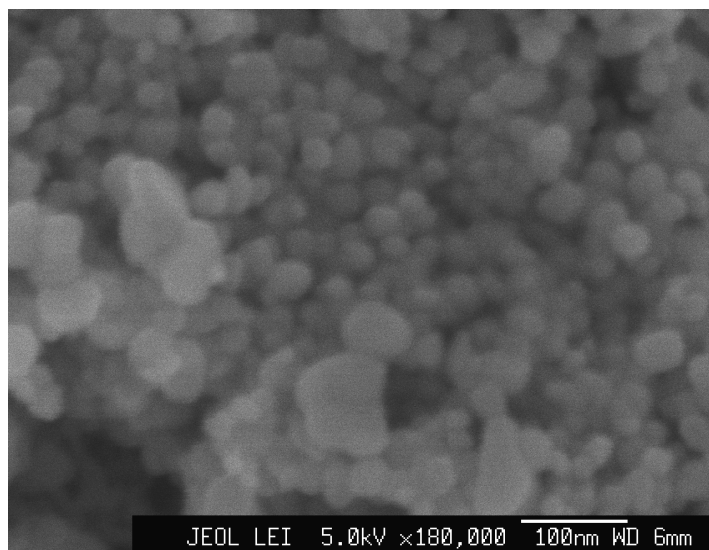


Figura 13.2 – Imagen de SEM de NP's de CuO usando o método de co-precipitação, para a amostra com tamanho médio de 30 nm.

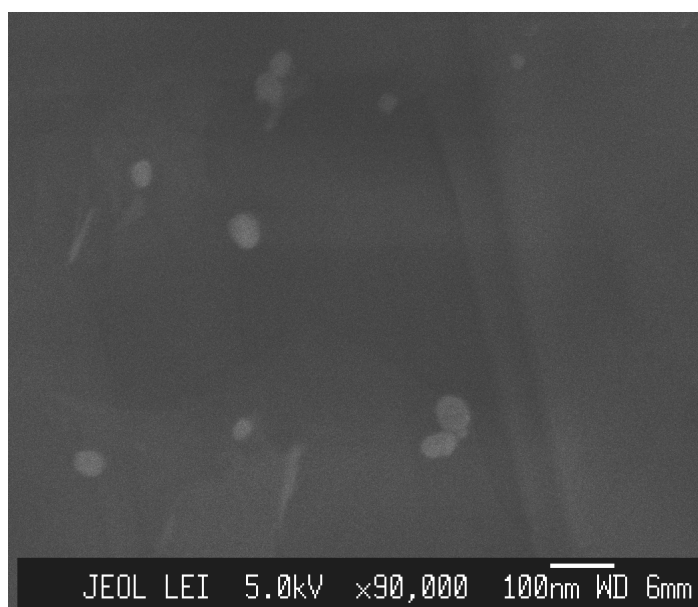


Figura 13.3 – Imagen de SEM de NP's de CuO usando el método de co-precipitación, para a amostra com tamanho médio de 30 nm.

Nas Figura13.1, 13.2 e 13.3 se mostram imagens de SEM para as amostras de 33 (13.1) e de 30 nm(13.2 e 13.3) obtidas pelo método de co-precipitação, sintetizadas em 300 e 250°C, respectivamente, durante 5 horas, a partir de um precursor com pH 9.