



Guilherme Gorgen Lesseux

“Propriedades Magnéticas e Ópticas
de Nanopartículas”

Campinas

2013



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Guilherme Gorgen Lesseux

**“Propriedades Magnéticas e Ópticas
de Nanopartículas”**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Rettori

Co-orientador: Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Estadual de
Campinas para obtenção do título de Mestre em Física.*

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Guilherme Gorgen Lesseux e aprovada pela Comissão Julgadora.

A handwritten signature in purple ink, likely belonging to the author or a supervisor, is located below the text. The signature is stylized and cursive.

Campinas

2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
MARIA GRACIELE TREVISAN – CRB8/7450 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

L566p

Lesseux, Guilherme Gorgen, 1989-
Propriedades magnéticas e ópticas de nanopartículas /
Guilherme Gorgen Lesseux. – Campinas, SP ; [s.n.], 2013.

Orientador: Carlos Rettori.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Nanopartículas de ouro. 2. Nanopartículas de prata.
3. Ressonância ferromagnética. 4. Upconversion. I. Rettori,
Carlos, 1941- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Magnetic and optical properties of nanoparticles

Palavras-chave em inglês:

Gold nanoparticles

Silver nanoparticles

Ferromagnetic resonance

Upconversion

Área de Concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Carlos Rettori [Orientador]

Airton Abrahão Martin

Varlei Rodrigues

Data da Defesa: 06-05-2013

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **GUILHERME GORGEN LESSEUX – R.A. 115274** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 06 / 05 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Rettori
Orientador do Candidato - DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Airton Abrahão Martin
IP&D/UNIVAP

Prof. Dr. Varlei Rodrigues
DFA/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aqui:

À minha família de maneira geral e especialmente meu pai, Nelso Lesseux, e minha mãe, Lourdes Gorgen pelo suporte incontável desde sempre;

Ao meu orientador Prof. Carlos Rettori pela paciência, atenção e motivação exemplar;

Aos Professores Pascoal Pagliuso e Ricardo Urbano pelo companherismo e ajuda em diversos aspectos deste trabalho;

Aos colaboradores Wellington e Ali pelo suporte indispensável para realização deste trabalho;

Aos demais copanheiros do GPOMS: Camilo, César, Cris, Lino, Mário, Priscila, Thales, que certamente de diversas maneiras contribuíram e tornaram bastante engraçado e agradável o trabalho no laboratório;

Aos companheiros de bandejão e café (extra-lab) que me receberam muito bem quando cheguei em Campinas. Não vou citar nomes aqui, pois com absoluta certeza vou esquecer de alguém;

Aos amigos de Rio Claro: Peter, Sassa, Salim, Zóio, Geraldo, Carunxo, Gaúcho, Preco, Impire, João, João, Bonani, Timóteo, Torrinha, Ivan, Skiter;

Aos amigos de GO: Shirlow, Seco e Nego;

Aos técnicos do GPOMS e LMBT: Celso, Sérgio, Valter, Zairo;

À Fapesp pelo suporte financeiro.

Resumo

Compostos nanoestruturados têm atraído cada vez mais atenção do ponto de vista tecnológico devido às inúmeras possibilidades em termos de aplicação nas mais diversas áreas. Além da motivação em termos de aplicação, o aumento da proporção de átomos na superfície em relação ao volume e a redução da dimensionalidade nestes compostos trazem consigo novas questões em física. Com base nisso, o estudo científico sistemático destas questões é fundamental para o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia de forma geral.

No presente trabalho são estudadas propriedades magnéticas de três tipos de nanopartículas (NPs): *i*) NPs de Au assistidas por óxidos do tipo R_2O_3 ($R = Er$ e Y) que exibem propriedades ferromagnéticas; *ii*) NPs metálicas, Au e Ag, com a impureza magnética Er^{3+} diluída permitindo assim a sondagem microscópica de propriedades físicas por Ressonância de Spin Eletrônico; *iii*) E, por fim, NPs de $NaYF_4$ mono e codopadas com os íons de terras raras $RE = Yb^{3+}$, Er^{3+} e Tm^{3+} nas quais foi possível verificar o fenômeno de upconversion.

Com base em adaptação de métodos estabelecidos na literatura, [1–3] foi desenvolvida uma rota química para a obtenção de NPs de Au com propriedades ferromagnéticas acentuadas pela incorporação de óxidos. A partir da magnetização de saturação em 2 K e baseado em uma análise termogravimétrica (TGA) estimou-se um momento magnético efetivo de aproximadamente $0.2 \mu_B$ por átomos de Au na superfície das NPs. Além da caracterização magnetométrica típica, observou-se uma linha intensa de ESR em banda- X desde 370 K até 4.2 K. Esta ressonância possui intensidade praticamente constante caracterizando a ressonância observada como ferromagnética (FMR). Estes resultados são interpretados com base na ligação entre a capa orgânica (*capping*), o óxido R_2O_3 e os átomos de Au gerando uma hibridização efetiva dos orbitais $5d$ - $6s$ dos elétrons do Au. Esta hibridização seria, então, responsável por tornar a camada $5d$ do Au magnética devido a spins não compensados nos orbitais $5d$.

As NPs metálicas com impurezas de Er^{3+} foram obtidas por uma variação do método utilizado para as NPs de Au ferromagnéticas. Os valores de g e as estruturas hiperfinas observadas indicam que o íon Er^{3+} está em um sítio cúbico tanto nas partículas de Ag como nas de Au. Os espectros de ESR mostram que não há deslocamento de g e relaxação tipo *Korringa* devido à interação de troca entre os spins do Er^{3+} e os dos elétrons de condução, sugerindo assim que esta interação de troca não ocorre em NPs metálicas.

Por fim, as NPs de $NaYF_4$ dopadas com $RE = Yb^{3+}$, Er^{3+} e Tm^{3+} foram obtidas por um método estabelecido na literatura. [4, 5] A incorporação, o estado de oxidação e a concentração dos íons magnéticos Er^{3+} e Yb^{3+} foram confirmados por medidas de magnetização dc e de ESR. Observou-se emissão visível no verde e no azul para amostras codopadas com $20\%Yb^{3+}/2\%Er^{3+}$ e $30\%Yb^{3+}/0.5\%Tm^{3+}$, respectivamente, devido ao fenômeno conhecido como *upconversion*.

Abstract

Nanostructured compounds have attracted growing attention from the technological point of view due to numerous possibilities in terms of application in several areas. Besides, the large surface/volume atoms ratio and the reduced dimensionality of these nanocompounds raised new fundamental physical issues. Therefore, a detailed and systematic scientific study regarding these phenomena is crucial for the sake of nanoscience and nanotechnology development.

In this dissertation, we thoroughly investigated the magnetic properties of three different types of nanoparticles (NPs): *i*) Au NPs assisted by oxides R_2O_3 ($R = \text{Er}$ and Y) which present unexpected ferromagnetic properties; *ii*) diluted magnetic Er^{3+} impurities in Ag and Au NPs, which allow Electron Spin Resonance to study several microscopic local physical properties and, finally, *iii*) single and co-doped Yb^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} NaYF_4 NPs that allowed to verify the up-conversion phenomena in these NPs.

After adapting and improving already established methods reported in the literature, [1–3] we developed a novel chemical route to obtain Au-NPs with enhanced ferromagnetic properties by oxide incorporation. Based on the saturation magnetization at 2 K and thermogravimetric analysis (TGA), we estimated an effective magnetic moment of $\mu_{\text{eff}} \simeq 0.2 \mu_B$ per Au atom on the surface of the NPs. Besides the typical magnetometric characterization, we also carried out X-band ESR experiments. An intense ESR line was observed in the range of $4.2 \text{ K} \leq T \leq 370 \text{ K}$ with an integrated signal intensity which is almost constant in the entire T -range. Based on our results, the observed ESR signal is attributed to a ferromagnetic resonance (FMR). These results are discussed in terms of bonds between the NP-capping ligands and the Au atoms, which give rise to an effective hybridization between the 5d-6s electrons at the surface of the AuNPs. This hybridization might be the responsible mechanism for the Au 5d shell to become magnetic due to uncompensated spins in the 5d orbitals.

The metallic Er^{3+} doped Ag and Au NPs were obtained by a slightly modified method used to get the ferromagnetic Au -NPs. The ESR g -values and observed hyperfine splittings indicate a cubic symmetry for the Er^{3+} ions in the Ag and Au NPs. Furthermore, we observed no g -shift and Korringa relaxation due to the exchange interaction between the magnetic rare-earth impurities and the conduction electron spins. This fact suggests that such an exchange interaction is negligible in metallic NPs.

Finally, the Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} doped NaYF_4 NPs were obtained by a method already established in the literature. [4,5] The incorporation of the Er^{3+} and Yb^{3+} ions as well as their oxidation state and concentration were confirmed by T -dependent magnetization and ESR measurements. For the co-doped NaYF_4 NPs, we observed by naked eye the expected green and blue emitted lights of Yb/Er and Yb/Tm, respectively, due to a phenomenon known as *upconversion*.

Conteúdo

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
1 Introdução	1
2 Síntese de Nanopartículas	4
2.1 Nanopartículas tipo Au-R ₂ O ₃ (R = Er, Y)	4
2.2 Nanopartículas tipo M _{1-x} Er _x (M = Ag, Au.)	6
2.3 Nanopartículas de NaYF ₄	6
3 Principais Técnicas Experimentais	8
3.1 Ressonância de Spin Eletrônico	8
3.2 Magnetização	13
3.3 Técnicas de Caracterização Estrutural e Morfológica	16
4 Resultados e Discussão	18
4.1 Nanopartículas tipo Au-R ₂ O ₃ (R = Er, Y)	18
4.1.1 Caracterização Estrutural e Morfológica	18
4.1.2 Caracterização Magnética	21
4.2 Nanopartículas tipo M _{1-x} Er _x (M = Ag, Au)	35
4.2.1 Caracterização Estrutural e Morfológica	35
4.2.2 Caracterização Magnética	37
4.3 Nanopartículas de NaYF ₄	42
4.3.1 Caracterização Estrutural e Morfológica	42
4.3.2 Caracterização Magnética	43

4.3.3	Caracterização Óptica	45
5	Conclusões e Perspectivas	47
A	Ressonância de Spin Eletrônico - Fenomenologia	51
B	Superparamagnetismo	54
	Bibliografia	57

Lista de Figuras

2.1	Balão de três saídas e Rampa de síntese das AuNPs-RE ₂ O ₃	5
2.2	Rampa de síntese das NPs de Au _{1-x} Er _x	6
2.3	Rampa de síntese das NPs de NaY _{1-x} RE _x F ₄	7
2.4	NPs de prata no tubo de ensaio após o processo de centrifugação.	7
3.1	Diagrama esquemático das principais componentes do Espectrômetro de ESR.	9
3.2	Disposição das amplitudes dos campos no interior de uma cavidade (<i>TE</i> ₁₀₂).	11
3.3	Acoplamento da microonda no interior da cavidade.	12
3.4	Modulação do sinal de ESR.	13
3.5	Dispositivo supercondutor de interferência quântica.	14
3.6	Espiras detectoras - MPMS.	14
3.7	Principais componentes do MPMS	15
3.8	Diagrama esquemático da opção RSO do MPMS	16
3.9	Diagrama esquemático do experimento de difração de Raios-X	17
4.1	Micrografias HRTEM e SEM das amostras S1, S2, S3 e S4	19
4.2	Difratograma de raios-X para as amostras wg108, wg121, wg132 e wg150.	20
4.3	<i>M vs T</i> ZFC e FC para amostra wg108.	22
4.4	<i>M vs H</i> para amostra wg108.	22
4.5	Espectros e dados (<i>ESR</i>) vs <i>T</i> para a amostra S1	23
4.6	<i>M vs T</i> ZFC e FC para amostra S2.	24
4.7	<i>M vs H</i> para amostra S2.	25
4.8	<i>M vs H</i> para o Y ₂ O ₂ e para cápsula (porta-amostra).	26
4.9	Espectros e dados (<i>ESR</i>) vs <i>T</i> para a amostra S2	26
4.10	<i>M vs T</i> ZFC e FC para amostra S3.	27
4.11	<i>M vs H</i> para amostra S3.	27
4.12	<i>ESR vs T</i> para as amostras S3	28

4.13	M vs T ZFC e FC para amostra S4.	29
4.14	M vs H para amostra S4.	30
4.15	ESR vs T para as amostras S4	31
4.16	Análise Termo-gravimétrica e modelo de estimativa de átomos na superfície das NPs.	32
4.17	ESR vs T para as NPs de Ag assistidas por óxidos de Dy e Er	33
4.18	M vs H para as NPs de Ag assistidas por óxidos de Dy e Er	34
4.19	Difratograma de raios-X para as NPs de $Ag_{1-x}Er_x$ e de $Au_{1-x}Er_x$	35
4.20	Micrografia (SEM) para NPs de $Au_{1-x}Er_x$ e Potencial Zeta para NPs de $Ag_{1-x}Er_x$	37
4.21	χ vs T para as NPs de $Ag_{1-x}Er_x$ e de $Au_{1-x}Er_x$	37
4.22	Espectros de ESR em 4.2 K para $Ag_{1-x}Er_x$ e de $Au_{1-x}Er_x$ (NPs e <i>Bulk</i>).	38
4.23	Dados (ESR) vs T para $Ag_{1-x}Er_x$ e de $Au_{1-x}Er_x$ (NPs e <i>Bulk</i>).	39
4.24	Micrografias (SEM) e difratograma de raios-X para NPs de $NaYF_4$	42
4.25	M vs T para Nps de $NaYF_4:20\%Yb$ e $NaYF_4:2\%Er$	43
4.26	Espectros de ESR em 4.2 K para as NPs de $NaYF_4:RE$ (RE = Yb, Er e Tm).	44
4.27	Espectros de emissão das NPs de $NaYF_4:RE$ (RE = Yb, Er e Tm).	45
4.28	Fotografias da emissão <i>upconversion</i> das NPs de $NaYF_4:RE$ (RE = Yb, Er e Tm).	46
A.1	ESR para elétron livre.	52
B.1	Densidade de energia de anisotropia de uma partícula magnética.	55
B.2	Tempo de relaxação de um superparamagneto.	56

Lista de Abreviaturas

AFC Controle Automático de Frequência - *Automatic Frequency Control*

AM Modulado em Amplitude - *Amplitude Modulated*

BCC Cúbico de Corpo Centrado - *Body-Centered Cubic*

CEF Campo Elétrico Cristalino - *Crystal Electric Field*

CW Onda Contínua - *Continuous Wave*

ESR Ressonância de Spin Eletrônico - *Electron Spin Resonance*

FC Resfriamento com Campo - *Field Cooling*

FCC Cúbico de Face Centrada - *Face-Centered Cubic*

FM Modulado em Frequência - *Frequency Modulated*

FMR Ressonância Ferromagnética - *Ferromagnetic Resonance*

HRTEM Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução - *High Resolution Transmission-Electron Microscopy*

MPMS Sistema de Medida de Propriedade Magnética - *Magnetic Property Measurement System*

NPs Nanopartículas

SEM Microscopia de Varredura Eletrônica - *Scanning Electron Microscopy*

SQUID Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica - *Superconducting Quantum Interferometer Device*

TE Transverso Elétrico

TGA Análise Termogravimétrica - *Thermogravimetric Analysis*

XRD Difração de Raios-X - *X-Ray Diffraction*

ZFC Resfriamento com Campo Zero - *Zero-Field Cooling*

Capítulo 1

Introdução

A derivação etimológica do prefixo *nano* está associada ao termo *nanus* em Latim que, por sua vez, é a palavra para *anão* em Grego. A nanoescala é definida pelo *nanometro* (nm) que é a bilionésima parte de um metro, ou em termos numéricos, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. Por comparação vale mencionar que fios de cabelo humano possuem espessura entre 50 a 100 μm , em outras palavras, 1 nm é $\approx 1/50000 - 1/100000$ da espessura do fio de cabelo humano. [6] Por outro lado, considerando o átomo de ouro como uma esfera rígida e levando em conta seu raio covalente, 0.144 nm, 1 nm é o mesmo que o comprimento de 3.5 átomos de ouro colocados em fila.

Embora os termos nanociência e nanotecnologia sejam tratados usualmente quase que como sinônimos, é salutar distingui-los. Segundo a *Royal Society* [7] "nanociência é o estudo dos fenômenos e a manipulação de materiais em escalas atômica, molecular e macromolecular onde as propriedades diferem significativamente das propriedades em escala maior" e "nanotecnologias são design, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas pelo controle de tamanho e forma em escala nanométrica." Em geral materiais nanométricos, os objetos da nanociência e da nanotecnologia, são definidos como tendo pelo menos uma dimensão menor que 100 nm. [8, 9] Materiais podem, então, ser produzidos de maneira que possuam nanoescala em uma dimensão (filmes finos por exemplo), duas dimensões (nanotubos e nanofios) e em três dimensões (nanopartículas).

A diferença nas propriedades de materiais de mesma constituição química que distinguem-se na dimensão, citada na definição de nanociência acima, é proveniente de dois aspectos principais. Primeiro, nanomateriais têm um número relativamente grande de átomos na superfície quando comparado com material na forma volumétrica com dimensões macroscópicas (*bulk*). Isto pode tornar um material quimicamente mais reativo [10–12] e afetar suas propriedades elétricas. [13] Segundo, efeitos quânticos podem passar a ser preponderantes em nanomateriais afetando, assim,

suas propriedades eletrônicas [14], supercondutoras [15], ópticas [16,17] e termodinâmicas [18] por exemplo.

Neste contexto de propriedades associadas a redução da dimensionalidade, está o comportamento ferromagnético em nanopartículas (NPs) metálicas (Au, Ag, Pd e Cu que em forma volumétrica são dia/paramagnéticos) recentemente revelado por experimentos de magnetometria. [19–21] Contudo, não há um consenso universal sobre a origem dos momentos magnéticos e do acoplamento entre eles e nem modelos teóricos que tratem da origem deste magnetismo. [22]

Em termos de aplicação as possibilidades para nanocompostos são bastante variadas. O aumento da reatividade química associada ao aumento de superfície em nanopartículas de ouro, torna o ouro, que na forma volumétrica é considerado quimicamente inativo, um ótimo *catalisador*, [23,24] permitindo assim aplicação em controle de poluição, processos químicos e desenvolvimento de células de combustível. [25] A alta *biocompatibilidade* das NPs de ouro permite que estas sejam aplicadas em nanoimunologia, nanomedicina e nanobiotecnologia. [26] NPs de ouro, em virtude do fenômeno ressonância plasmônica de superfície, podem também ser aplicadas no diagnóstico [27] e no tratamento [28] de câncer.

NPs de prata, por sua vez, possuem ação *bactericida* devido ao aumento da atividade química associada ao aumento da razão superfície/volume [29, 30]. O que permite o emprego dessas NPs em embalagens alimentícias por exemplo. Compostos nanoestruturados de prata possuem também potencial na área de ressonância plasmônica de superfície. Mais especificamente, com base na ressonância plasmônica de superfície localizada (*Localized Surface Plasmon Resonance - LSPR*), técnica que permite distinguir entre outros a forma das NPs e o meio em que elas se encontram [31], NPs de prata de formatos específicos podem ser aplicadas em biosensores de afinidade em nanoescala. [32]

Nanocristais que apresentam o fenômeno óptico de *upconversion*, no qual um material absorve radiação eletromagnética num determinado comprimento de onda e emite em comprimentos de onda menores [33], possuem um grande potencial farmacológico. Por exemplo, NPs de NaYF₄ codopadas com íons Er³⁺ e Yb³⁺ podem ser utilizadas na detecção de DNA. [34] NPs com esta propriedade de *upconversion* foram já utilizadas em bioimagem. [35]

No presente trabalho são estudadas propriedades magnéticas de três tipos de nanopartículas: *i*) NPs de Au assistidas por óxidos do tipo R₂O₃ (R = Er e Y) que exibem propriedades ferromagnéticas; *ii*) NPs metálicas, Au e Ag, com a impureza magnética Er³⁺ diluída permitindo assim a sondagem microscópica de propriedades físicas por Ressonância de Spin Eletrônico; *iii*) E, por fim, Nps de NaYF₄ mono e codopadas com os íons de terras raras RE = Yb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺ para as quais há uma abordagem de propriedades ópticas. O elo destes três tipos de NPs é a síntese baseada em um processo *bottom-up* (nanoestruturas são formadas a partir de processos químicos)

utilizando-se de solventes orgânicos de alto ponto de ebulição.

No capítulo 2 são apresentados os métodos de síntese. Cada uma das três seções deste capítulo é dedicada a síntese de um dos tipos de NPs abordados. No capítulo 3 são apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas, dando um enfoque maior para as técnicas de caracterização magnética. No capítulo seguinte são apresentados e discutidos os resultados de caracterização estrutural, morfológica e magnética (também óptica para as NPs isolantes) obtidos para os três tipos de NPs estudados. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as perspectivas do presente trabalho. Dois apêndices de fundamentação teórica sobre a fenomenologia da Ressonância de Spin Eletrônico e sobre Superparamagnetismo estão no final do texto.

Capítulo 2

Síntese de Nanopartículas

Esta sessão será dedicada a apresentação dos processos de síntese de nanopartículas utilizados. Durante todo o período de trabalho foram realizadas 85 sínteses. É necessário ressaltar que as sínteses, principalmente as de ouro, são de difícil reprodução. Com o andamento do trabalho as sínteses foram aprimoradas e boas amostras em termos de reprodução das propriedades magnéticas foram obtidas.

2.1 Nanopartículas tipo Au-R₂O₃ (R = Er , Y.)

As nanopartículas de ouro assistidas por óxido tipo R₂O₃ (onde R = Er, Y), objeto de estudo deste trabalho foram obtidas por uma adaptação de métodos de síntese química encontrados na literatura [1–3]. A síntese consiste basicamente na preparação de dois precursores.

O primeiro precursor é o do ouro. Para obtê-lo adiciona-se 40 ml de acetonitrila em um béquer apropriado em termos de volume e higiene¹. Em seguida 0.4 mmol de ácido tetraclore aurico trihidratado (HAuCl₄.3H₂O) e uma quantidade em excesso estequiométrico de trifenilfosfina (PPh₃) são dissolvidos na acetonitrila. Esta solução é aquecida até 80 °C e mantida nesta temperatura até que a acetonitrila evapore completamente. Cristais tipo agulha de AuCl(PPh₃) são obtidos nesta etapa. Em relação ao reagente inicial, HAuCl₄.3H₂O, o ouro já foi reduzido de Au³⁺ para Au¹⁺ no preparo deste precursor.

O segundo precursor, o do óxido, é obtido com auxílio de um balão de três saídas. No balão adiciona-se 7 ml de ácido trifluoracético (TFA) e também 0.02 mmol de óxido de terra rara, que está na forma de um pó fino. Essa mistura (TFA e RE₂O₃) é mantida por 15 minutos em atmosfera de argônio. Então o balão é aquecido até 100 °C e mantido nesta temperatura até que todo o

¹A limpeza, não só desses béqueres mas de toda a vidraria utilizada, foi feita com detergente e água, água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados) e enxague com álcool etílico e acetona.

TFA evapore. Todo processo (do segundo precursor) é feito sob agitação, que acontece devido ao movimento de uma barra magnética (peixinho).

Ao bquer que foi utilizado para obtenção do primeiro precursor são adicionados: 20 ml de éter benzílico, 6 ml de oleilamina e 6 ml ácido oleico. O éter benzílico atua como solvente orgânico. A oleilamina e o ácido oleico são os agentes estabilizantes, ou seja, vão estabilizar a energia de superfície das nanopartículas evitando que estas se aglomerem. Com auxílio de uma bagueta de vidro o precursor é removido das paredes do bquer e fica misturado com o ácido oleico e oleilamina no éter benzílico. Essa mistura é levada ao balão de três saídas utilizado na preparação do segundo precursor, portanto o precursor do R_2O_3 já está no balão. Um termômetro é acoplado a uma das saídas do balão. O aparato é mostrado na figura 2.1a). A mistura fica sob fluxo de argônio e em agitação durante 15 minutos.

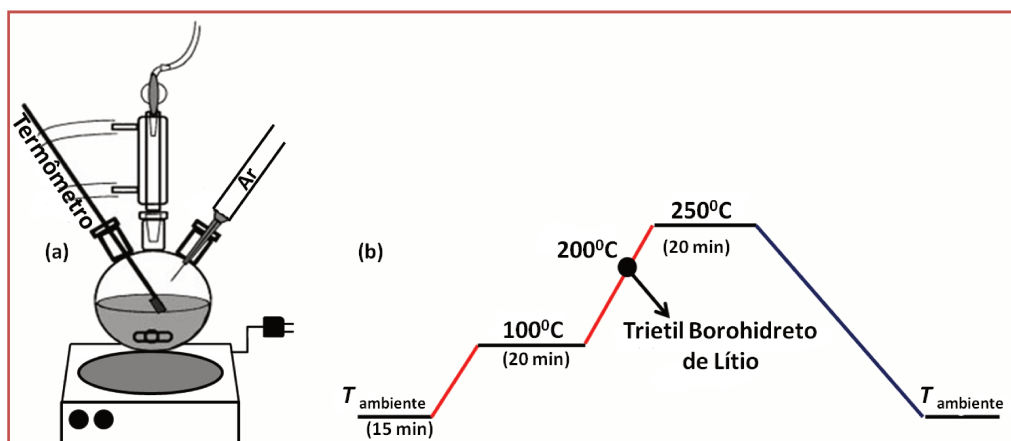


Figura 2.1: a) Balão de três saídas. A uma das saídas laterais é acoplado um termômetro, à outra saída lateral é acoplada a mangueira responsável pelo fluxo de argônio (Ar) e esta entrada permite também acréscimo do redutor, e à central é acoplada a um condensador. b) Rampa de síntese das AuNPs-RE₂O₃. Figura adaptada de [36]

Sob atmosfera inerte e agitação intensa, a mistura é aquecida a 100 °C, permanecendo assim durante 20 minutos para que qualquer resquício de umidade seja eliminado. O passo seguinte é elevar a temperatura à 250 °C. Durante essa etapa de aquecimento, trietil borohidreto de lítio (LiBHEt₃) em solução de tetraidrofurano (THF) é adicionado quando a mistura atinge 200 °C. O LiBHEt₃ atua como agente redutor do ouro. Ao atingir 250 °C, o balão é mantido a essa temperatura por mais 20 minutos e então a manta aquecedora é desligada para que a mistura se reesfrie e alcance a temperatura ambiente. Esta rampa de temperatura está representada eqüeticamente na figura 2.1b).

2.2 Nanopartículas tipo $M_{1-x}Er_x$ ($M = Ag, Au.$)

O procedimento descrito na seção anterior é realizado para que se obtenha nanopartículas com comportamento ferromagnético. Além deste tipo (ferromagnético) de partículas de ouro, foram sintetizadas partículas de ouro e prata nas quais a terra-rara (Er) é incorporada na partícula como impureza diluída. A síntese para esse tipo de partícula é análoga em termos de reagentes.

Os pontos diferentes são os seguintes: para o ouro o primeiro precursor é substituído pelo reagente comercial $AuCl(PPh_3)$ e para prata utiliza-se o nitrato de prata ($AgNO_3$), no lugar de $HAuCl_4$ (ver seção anterior 2.1), para produzir o primeiro precursor, que no caso da prata é $C_{54}H_{45}NO_3P_3Ag$; na etapa de preparação do segundo precursor, antes de aquecer a mistura de TFA e Er_2O_3 , esta é deixada em ultrassom por 30 minutos para otimizar a dissociação do óxido e, com isso, formar o trifluoroacetato de Er; na etapa final utiliza-se apenas 5 ml de cada estabilizante, oleilamina e ácido oleico e a rampa de temperatura é ligeiramente alterada, de acordo com o que mostra a figura 2.2. Todos os reagentes utilizados nas três sínteses são de alto grau de pureza adquiridos da Sigma-Aldrich.

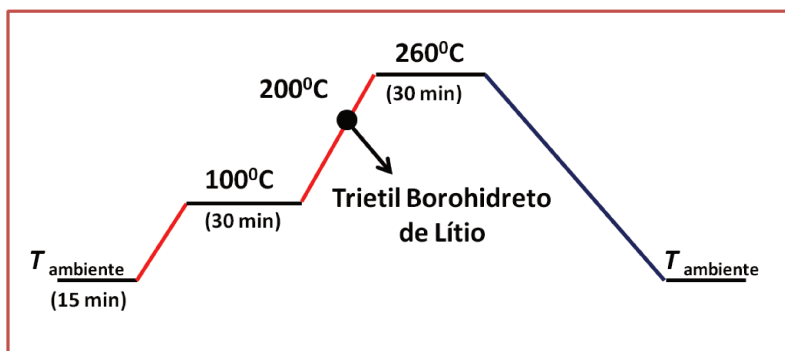


Figura 2.2: Rampa de síntese das NPs de $Au_{1-x}Er_x$.

2.3 Nanopartículas de $NaYF_4$

Nanopartículas do tipo $NaY_{1-x}RE_xF_4$ foram obtidas pela reprodução de um método de síntese química reportado na literatura [4, 5]. Esta síntese consiste em dissolver trifluoroacetatos (CF_3COOH^-) de sódio e das terras raras, que constituirão a nanopartícula, em ácido oleico e octadeceno e seguir a rampa de temperatura mostrada na figura 2.3.

Trifluoroacetatos de sódio ($NaCF_3COO$) e de ítrio ($Y(CF_3COO)_3$) comerciais (Sigma-Aldrich) foram utilizados. Os trifluoroacetatos das terras raras ($RE = Er, Yb$ e Tm) foram obtidos adicionando os óxidos das respectivas terras raras (RE) em excesso de TFA [37], seguindo o procedimento

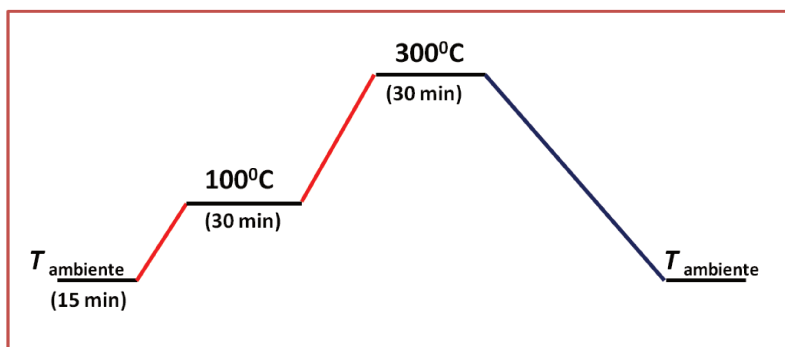


Figura 2.3: Rampa de síntese das NPs de $\text{NaY}_{1-x}\text{RE}_x\text{F}_4$.

de preparação do segundo precursor apresentado na subseção anterior onde a síntese de nanopartículas de ouro foi apresentada.

Uma vez que os trifluoroacetatos estão preparados adiciona-se 20 ml de octadeceno, 20 ml de ácido oleico e trifluoroacetatos os de sódio e ítrio ao balão de três saídas. As massas de RE_2O_3 , de NaCF_3COOH e de $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COOH})_3$ utilizadas são calculadas com base na proporção molar desejada. Com todos os reagentes no balão segue-se a rampa mostrada acima sob intensa agitação da mistura e fluxo de Ar.

Após a síntese, em todos os três casos descritos, à mistura resultante da síntese é adicionado álcool etílico (50 % em volume aproximadamente). Em tubos de ensaio, esta mistura é então centrifugada em 3800 rpm por cerca de 15 min. As NPs ficam depositadas no fundo do tubo após a centrifugação de maneira que se pode eliminar a parte líquida, constituída de álcool etílico e éter benzílico essencialmente. A figura 2.4 mostra, como exemplo, NPs de prata no fundo do tubo de ensaio após a centrifugação e remoção da parte líquida.



Figura 2.4: NPs de prata no tubo de ensaio após o processo de centrifugação.

Capítulo 3

Principais Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho. As duas técnicas de caracterização magnética serão apresentadas com uma abordagem mais aprofundada do funcionamento dos equipamentos utilizados, pois o foco do presente trabalho é o estudo das propriedades magnéticas.

3.1 Ressonância de Spin Eletrônico

Nesta seção será abordado o aspecto instrumental da técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR - *Electron Spin Resonance*). Uma abordagem breve do embasamento teórico está contida no Apêndice A.

Grande parte dos experimentos de ESR foram realizados em um espectrômetro de onda contínua (CW - *Continuous Wave*) Bruker modelo ELEXYS 500 em banda-X (9.4 GHz) utilizando uma cavidade retangular no modo TE_{102} (Transverso Elétrico). A variação da temperatura da amostra durante os experimentos foi realizada com fluxo de He gás/líquido utilizando-se um controlador de temperatura e um criostato Oxford.

Algumas medidas de ESR foram realizadas no centro experimental multiusuário (CEM) da UFABC em Santo André. O CEM possui um espectrômetro CW Bruker modelo EMX-10 2.7 Plus. Para as medidas as amostras foram diluídas em tolueno e colocadas em tubos de quartzo (Sigma-Aldrich) apropriados¹ para medidas em banda-X.

As funções e os princípios de funcionamento dos principais componentes serão apresentados abaixo. Um tratamento mais completo pode ser encontrado nas referências [38–40].

Ponte de Microondas

¹Por possuírem baixa constante dielétrica e dimensões adequadas para a cavidade utilizada

Esta componente é responsável por gerar a microonda que excitará spins da amostra. Além de gerar, a ponte também controla e mede a frequência e a intensidade da microonda gerada e refletida. As partes básicas da ponte de microondas utilizada estão mostradas na figura 3.1 abaixo. Inicialmente a microonda é gerada pela fonte (item A da figura 3.1), por meio de um sistema de dois diodos Gumm, com frequência bem definida. A potência de saída é limitada a 200 mW e com um atenuador (item B) controla-se a potência incidente no sistema cavidade/amostra. O atenuador bloqueia o fluxo de radiação de microonda gerada pela fonte. Desse modo pode-se controlar com precisão e exatidão a potência da microonda.

Para estabilizar os desvios entre as frequências gerada e de ressonância da cavidade (que é a frequência desejada) utiliza-se um sistema conhecido como AFC (*Automatic Frequency Control* - item H). Este sistema modula em frequência (FM) a microonda gerada por um sinal de 76 kHz. Este sinal é aplicado a cavidade possibilitando que se obtenha no sistema de detecção um sinal modulado em amplitude. Este sinal (AM) é amplificado e comparado por detecção de fase, sendo corrigido proporcionalmente ao desvio de frequência. É possível realizar o experimento sem este ajuste automático para a frequência de ressonância do conjunto cavidade + amostra. Desse modo o sinal possuirá contribuição dispersiva.

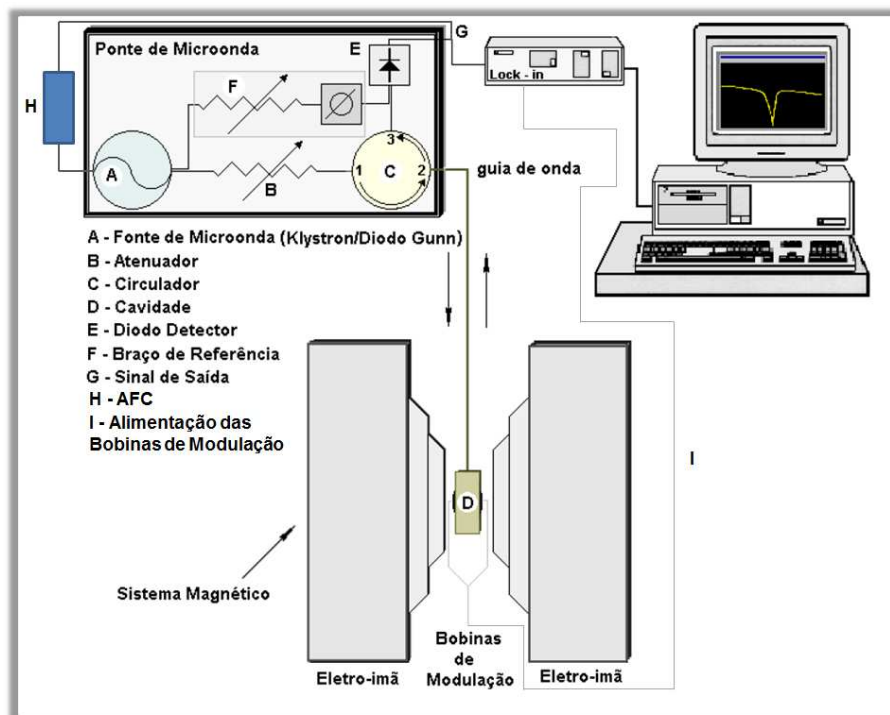


Figura 3.1: Diagrama esquemático das principais componentes do equipamento utilizado.

Ambos espectrômetros utilizados operam como espectrômetros de reflexão, ou seja, eles medem a mudança (resultante de transições espectroscópicas) na "quantidade" de microonda refletida pela cavidade (item D) que contém a amostra. Portanto é necessário que chegue ao detector apenas radiação refletida pela amostra, ou seja, voltando da cavidade. O circulador, item C da figura 3.1, é um dispositivo que permite que isto aconteça. A microonda que chega ao ponto 1 vai apenas para a cavidade. A radiação refletida, que chega pelo ponto 2, é transmitida para o detector.

Um diodo é usado como detector (item E). Este converte a potência de microonda em corrente elétrica. A baixa potência (menor que $1 \mu\text{W}$), a corrente no diodo é proporcional à potência da microonda, neste regime a potência (da corrente elétrica) que o diodo transfere é proporcional ao quadrado da potência de microonda incidente, pois $P = I^2/R$. A potência mais alta (maior que 1 mW) a corrente no diodo é proporcional a raiz quadrada da potência da radiação incidente. Nesta condição o diodo transfere linearmente a potência. A transição entre os dois regimes é gradual.

Para medidas quantitativas de intensidade do sinal e condições ótimas de sensibilidade, o diodo deve operar na região de linearidade. Os melhores resultados são obtidos com uma corrente de saída do detector de aproximadamente $200 \mu\text{A}$. Para garantir que essa condição é satisfeita, um braço de referência é utilizado (item F). Este envia potência de microonda suplementar. Há um atenuador para controlar a potência desta microonda extra (consequentemente a corrente no diodo) e assim pode se operar na condição ótima de sensibilidade do diodo detector. Existe ainda um controlador de fase para garantir que as fases da microonda suplementar e da refletida sejam iguais quando estas chegam ao diodo detector.

Cavidade Ressonante

Para aumentar a sensibilidade, utiliza-se uma cavidade ressonante (item D da figura 3.1). Esta é basicamente uma caixa metálica dimensionada conforme o modo eletromagnético a ser utilizado. O ganho em sensibilidade é devido à concentração de potência de microonda na região que a amostra se encontra e ao armazenamento de energia pela cavidade. Portanto a cavidade atua recebendo a microonda gerada pela ponte e, em ressonância, armazenando a energia desta microonda, ou seja, não refletindo a radiação incidente.

Cavidades são caracterizadas pelo seu fator de qualidade, Q , o qual indica a eficiência com que a cavidade pode armazenar a energia da microonda. O fator Q é definido como:

$$Q = \frac{2\pi(\text{energia armazenada})}{(\text{energia dissipada por ciclo})}$$

onde a energia dissipada por ciclo é a energia perdida durante um período da microonda. A energia pode ser perdida como dissipação ôhmica devido a formação a correntes elétricas nas paredes da cavidade em resposta aos campos das ondas estacionárias.

A consequência de a cavidade operar em ressonância é a formação de ondas estacionárias no seu interior. As ondas estacionárias possuem suas componentes de campos elétrico e magnético

exatamente em quadratura, isto é, onde o campo magnético (da microonda) é máximo o elétrico (da microonda) é mínimo. A separação espacial dos campos é bastante vantajosa, pois a absorção ressonante na amostra resulta da ação do campo magnético sobre a amostra (transições dipolares magnéticas), então posicionando a amostra em um local de máximo campo magnético evita-se o contato da amostra com o campo elétrico, desse modo minimiza-se a formação de correntes elétricas (e conseqüentemente dissipação ôhmica) na amostra e conseqüentemente o fator Q é minimamente degradado.

A cavidade utilizada no equipamento ELEXYS, é uma cavidade retangular que opera no modo TE_{102} . A disposição espacial das amplitudes dos campos elétricos e magnéticos nesta cavidade é mostrada na figura 3.2. A amostra fica posicionada no centro da cavidade, onde tem-se máximo de campo magnético e mínimo de campo elétrico, otimizando a ação do campo magnético sobre a amostra.

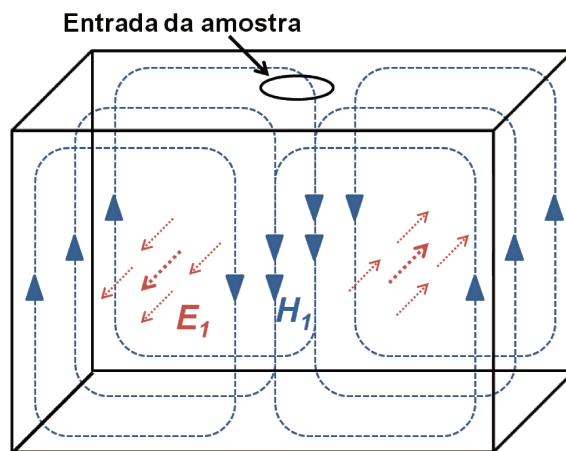


Figura 3.2: Disposição das amplitudes dos campos elétrico (vermelho) e magnético (azul) no interior de uma cavidade que opera no modo TE_{102} . O orifício superior serve de entrada para amostra.

A microonda é acoplada ao interior da cavidade via um orifício chamado íris. O tamanho da íris controla a quantidade de microonda que será refletida e que entrará na cavidade. Isto é feito movimentando-se um parafuso como mostra a figura 3.3. A íris atua como um transformador de impedância, ou seja, mudando a posição do parafuso é possível igualar as impedâncias da cavidade e do guia de onda. Atingindo esse "casamento" de impedância atinge-se um acoplamento crítico, nesta condição a reflexão de microonda será mínima. Durante o experimento, quando a condição de ressonância for satisfeita (ressonância magnética), a amostra absorverá microonda mudando assim a impedância do conjunto cavidade amostra e isso vai variar o fator Q e o acoplamento mudará fazendo com que a cavidade passe a refletir microonda. Esta microonda refletida é o sinal

de ressonância magnética.

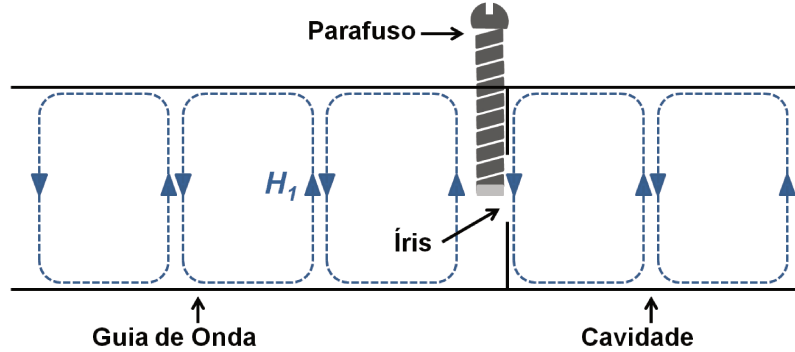


Figura 3.3: Diagrama esquemático do acoplamento da microonda no interior da cavidade pela íris. Figura adaptada de [39]

Eletroímãs e Bobinas de Modulação

Para que a condição de ressonância seja atingida é necessário que se satisfaça a condição $h\nu = g\mu_B H$, ou seja, é necessário que a separação energética dos níveis Zeeman, $g\mu_B H$, seja igual a energia do fóton de frequência ν . Uma vez que a frequência de microonda (ν) incidente é definida quando se acopla a microonda à cavidade, é necessário que o campo magnético uniforme (H) varie para que se alcance a condição de ressonância. Isto é feito através de um magneto de baixa impedância, de um controlador de campo *Hall* e de fontes de potência que abrangem uma faixa entre 1 kW e 40 kW. O magneto é resfriado com água e controlado via fonte de potência na forma de corrente elétrica.

Com intuito de amplificar o sinal e diminuir possíveis ruídos, utiliza-se a técnica conhecida como detecção sensível à fase. Para isto o campo magnético uniforme é modulado senoidalmente a uma frequência da ordem de 100 kHz. O campo de modulação é gerado por um oscilador que alimenta bobinas de modulação que ficam posicionadas nas laterais da cavidade (ver figura 3.1). O sinal de ressonância, que é aproximadamente linear em um intervalo do tamanho da amplitude de modulação, é transformado, então, em uma senoide com uma amplitude proporcional à inclinação do sinal como indica a figura 3.4. Portanto, o espectro obtido é a derivada da absorção.

Um sistema amplificador conhecido como *lock-in amplifier* (ver figura 3.1) produz um sinal *dc* proporcional a amplitude, A , do sinal modulado. Este é comparado com um sinal de referência, de amplitude B , que é o mesmo sinal que modula o campo (o sistema *lock-in amplifier* contém o oscilador que alimenta as bobinas de modulação - ítem I da figura 3.1). O sinal *dc* gerado pelo *lock-in amplifier* é proporcional a $AB\cos(\alpha)$, onde α é diferença de fase entre o sinal modulado e o de referência. Portanto o amplificador é sensível apenas a sinais com a mesma frequência e fase do sinal de referência. Assim sinais que não possuam essas determinadas frequência e fase (ruídos

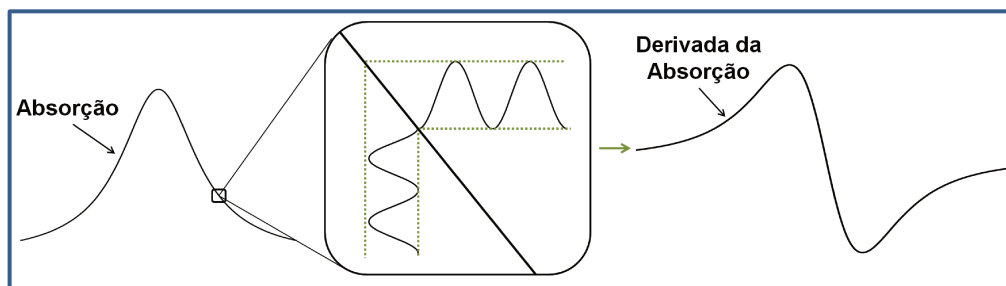


Figura 3.4: Ação do campo de modulação no sinal de ressonância. Figura adaptada de [39]

e interferência elétrica) serão ignorados pelo amplificador.

3.2 Magnetização

As medidas de magnetização realizadas no presente trabalho foram obtidas em um Magnetômetro comercial MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) da *Quantum Design*. Este magnetômetro permite que se realize experimentos com campo magnético entre -7 e 7 Tesla (T), numa faixa de temperatura de 1.9 a 400 K. O limite superior de temperatura pode ser ampliado para 800 K com o auxílio de um forno especial.

O MPMS possui um sensor SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device* - Dispositivo supercondutor de interferência quântica). Este dispositivo é constituído de circuito formado por duas junções Josephson conectadas em paralelo como mostra o diagrama esquemático da figura 3.5. O padrão de interferência da corrente, I , resultante da soma das correntes das duas junções permite que se tenha altíssima sensibilidade.

Apesar de o SQUID ser o componente responsável pela alta sensibilidade do MPMS ele não detecta diretamente indução magnética gerada pela amostra. Um conjunto de quatro espiras supercondutoras é que detecta a variação de fluxo magnético gerada pelo movimento da amostra passando pelas espiras. Estas espiras estão organizadas segundo a configuração de segunda derivada: as duas espiras centrais estão dispostas de maneira que a corrente passe por elas no sentido contrário ao que passa nas bobinas superior e inferior. A figura 3.6 mostra o esquema de organização das espiras. Esta configuração é usada para reduzir ruídos no circuito detector devido ao campo magnético do magneto supercondutor.

As espiras de detecção estão ligadas ao SQUID por um fio supercondutor, de maneira que a corrente proveniente das espiras esteja acoplada indutivamente ao SQUID. Com configuração apropriada o SQUID gera uma voltagem estritamente proporcional a corrente proveniente das espiras. O sensor SQUID atua como um transformador de corrente em tensão de extrema sensibilidade.

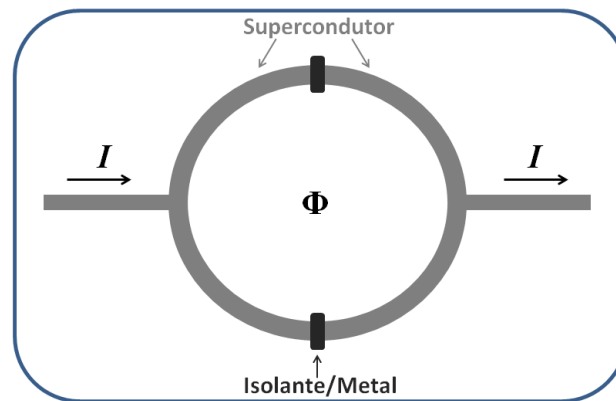


Figura 3.5: Diagrama esquemático de um dispositivo supercondutor de interferência quântica. Φ é o fluxo magnético que passa pelo interior do circuito. A máxima corrente I que passa pelo circuito é uma função periódica do fluxo magnético Φ . Figura adaptada de [41]

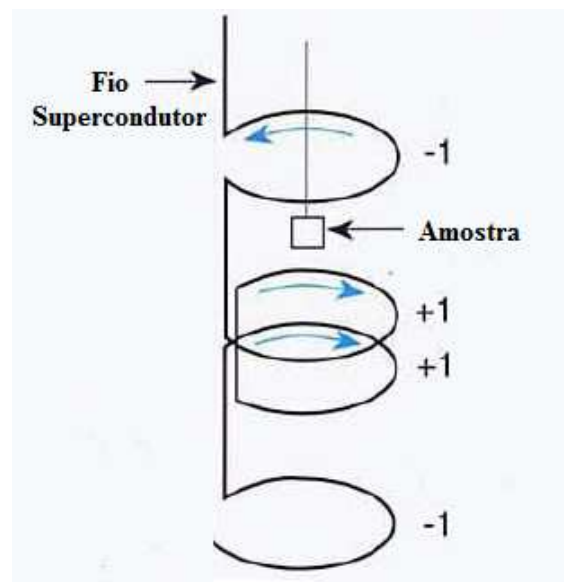


Figura 3.6: Esquema de espiras organizadas segundo a configuração de segunda derivada. Figura adaptada de [42]

No MPMS o SQUID fica dentro de uma cápsula com blindagem supercondutora que o protege do campo magnético do magneto supercondutor. A figura 3.7 mostra os principais componentes do magnetômetro MPMS.

A medida é feita movendo-se a amostra entre as espiras supercondutoras (ver fig. 3.6), as quais estão localizadas fora da câmara onde a amostra está localizada e no centro do magneto

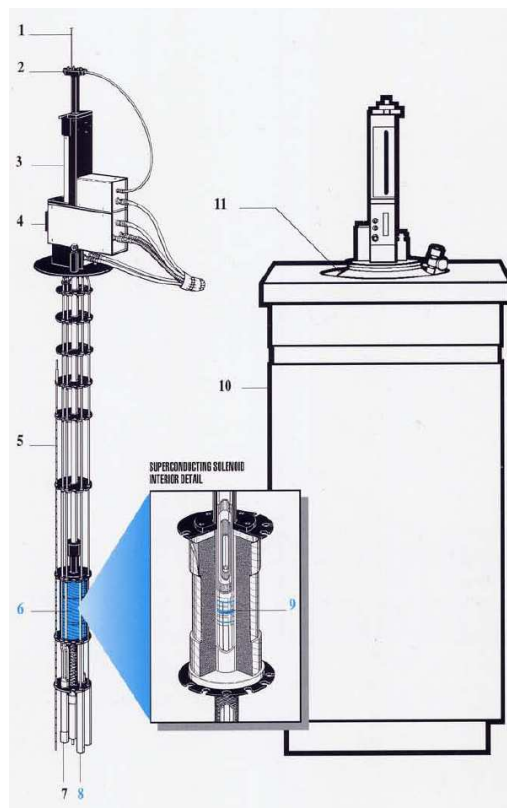


Figura 3.7: Principais componentes do MPMS - 1) Suporte para amostra 2) Goniômetro 3) Mecanismo de transporte da amostra 4) Válvula de transporte 5) Sensor do nível de He 6) Magneto supercondutor 7) Impedância de fluxo 8) Cápsula do sensor SQUID e blindagem supercondutora 9) Bobinas de detecção 10) Gabinete de isolamento do Dewar 11) Dewar. Figura adaptada de [42]

supercondutor. O momento magnético (magnetização) da amostra produz corrente elétrica nas espiras detectoras quando a amostra é movida no interior delas. Pelo fato de as espiras, o SQUID e os fios que os conectam formarem um *loop* supercondutor qualquer variação de fluxo magnético nas espiras vai alterar a corrente persistente do circuito detector. O SQUID atua então transformando esse sinal de corrente em uma tensão que é estritamente proporcional ao momento magnético da amostra. A calibração do equipamento é feita com uma amostra de Pd com massa e momento magnético conhecidos.

Para as nanopartículas de Au assistidas por Y_2O_3 utilizou-se a opção RSO (Reciprocating Sample Option) nas medidas de magnetização em função do campo, pois como o ferromagnetismo destas amostras é relativamente baixo e esta opção permite que se tenha sensibilidade da ordem de $5 \cdot 10^{-9}$ emu [43]. A opção RSO realiza a medida movendo a amostra senoidalmente no interior das espiras detectoras.

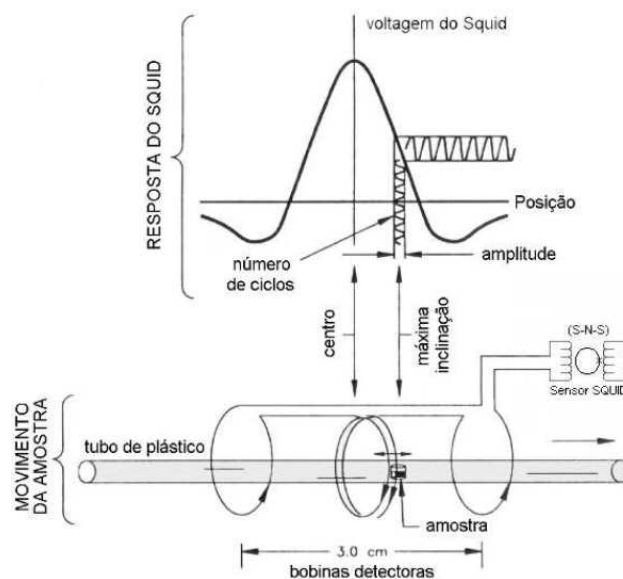


Figura 3.8: Diagrama esquemático do funcionamento da opção RSO. Figura extraída de [44].

As medidas de M vs H realizadas com a opção RSO foram feitas na posição de máxima inclinação (*maxslope*) da curva de resposta do SQUID (vtagem vs posição). A medida acontece com a amostra sendo movida senoidalmente em uma posição acima do centro das espiras detectoras que corresponde a posição de máxima inclinação. A figura 3.8 esclarece o princípio de funcionamento da opção RSO. Nos experimentos realizados utilizou-se 4 Hz como frequência de oscilação e 0.7 cm de amplitude.

Algumas medidas em função da temperatura foram realizadas com a opção RSO. Nestes casos optou-se pela opção de oscilação em torno do centro das espiras e então a amplitude de oscilação da amostra é maior e a frequência é menor. Nestes experimentos utilizou-se 4 cm de amplitude e frequência de 1 Hz.

A preparação das amostra para as medidas de magnetização é feita colocando-se o produto sólido da centrifugação (descrito no capítulo 2), ou seja, as NPs em uma cápsula farmaceutica que é colocada em um canudo plástico que funciona como porta amostra como ilustra a figura 3.8. As massas da cápsula vazia e preenchida com amostra são medidas, ficando assim determinado a massa de amostra medida.

3.3 Técnicas de Caracterização Estrutural e Morfológica

Para caracterização estrutural foram utilizadas três técnicas: difração de pó de raios-X (XRD), microscopias de transmissão eletrônica em alta resolução (HRTEM) e de varredura (SEM). É

necessário mencionar aqui que os experimentos de microscopia foram realizados pelo Dr. Wellington A. Iwamoto, que é colaborador no presente trabalho.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas na geometria de Bragg-Bretano, de acordo com a figura 3.9, em um difratômetro Phillips XRD com radiação K_{α} de um alvo de Cobre (Cu) variando o ângulo 2θ entre 10° e 90° . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

Para realizar a medida as NPs foram dispersadas em tolueno após à centrifugação (descrita do capítulo 2). Em seguida realiza-se um processo de filtração à vacuo com auxílio de um kitassato, um filtro de placa porosa, uma bomba de vácuo mecânica e filtro de acetato de celulose. Após a filtragem a amostra fica sob o filtro de acetato de celulose. Este é fixado sob uma lamínula de vidro com graxa de vácuo que serve como porta-amostra para as medidas de difração e raios-X.

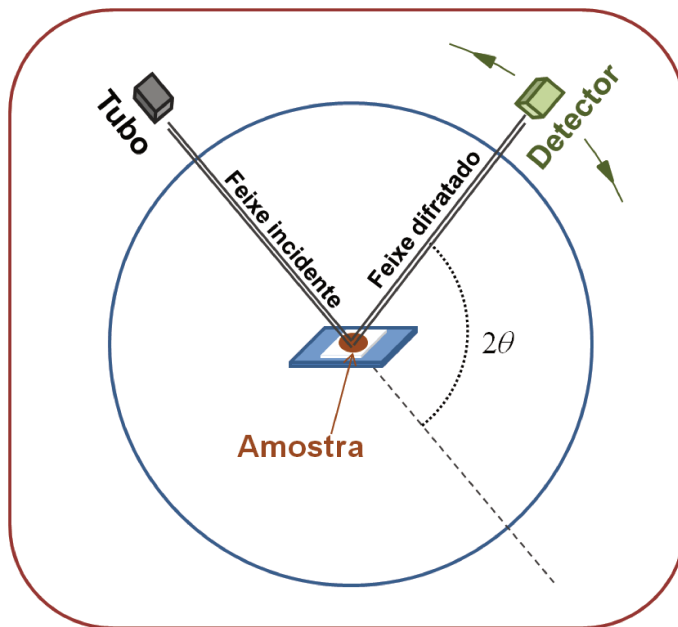


Figura 3.9: Diagrama esquemático do experimento de difração de Raios-X. Figura adaptada de [45].

Os experimentos de microscopia foram realizados no LME/LNNano no LNLS. As imagens de alta resolução foram obtidas em um microscópio de transmissão eletrônica modelo JEOL 3010 operando em uma voltagem de aceleração de 300 kV. As imagens de microscopia de varredura foram obtidas em microscópio de varredura modelo FEI Inspect F50. Para estas medidas a amostras foram diluídas, em baixíssima concentração, em tolueno e depois depositadas em grades de cobre apropriadas para microscopia. Outras técnicas usadas apenas pontualmente serão apresentadas no próprio capítulo de resultados.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Nanopartículas tipo Au-R₂O₃ (R = Er, Y)

Nesta seção serão apresentados e discutidos resultados obtidos para as nanopartículas tipo Au-R₂O₃ (R = Y, Er). Originalmente o objetivo do trabalho era produzir NPs do tipo M_{1-x}R_x para se fazer um estudo a partir de uma sonda magnética (cátion R³⁺) através de medidas de ESR (estes resultados estão na seção 4.2), no entanto observou-se uma ressonância com comportamento ferromagnético para uma amostra sintetizada com Er₂O₃. A partir desta amostra buscou-se reproduzir o resultado utilizando para isto um óxido formado por um íon não magnético, o Y³⁺, (o íon Er³⁺) para evitar qualquer suspeita em relação à origem da ressonância observada.

Foram realizadas 25 sínteses com intuito de reproduzir (o ferromagnetismo) e aperfeiçoar o método. Serão apresentados os resultados de uma amostra assistida por Er₂O₃ (S1) e três assistidas por Y₂O₃ (S2, S3, S4). Entre as assistidas pelo óxido de ítrio, existe uma diferença entre a S2 e a S3. Para S3 o primeiro precursor foi deixado em temperatura ambiente por 6 horas após a evaporação da acetonitrila. Durante este período é provável que qualquer resíduo de acetonitrila que não evaporou durante o aquecimento tenha evaporado. A amostra S4 é uma reprodução da S3.

Além dos óxidos Er₂O₃ e Y₂O₃ foram realizadas tentativas com óxido de lantânio (La₂O₃) e sem utilizar algum óxido. Estas amostras não apresentaram ressonância ferromagnética. Resultados preliminares que foram obtidos para nanopartículas de Ag assistidas por óxido de disprósio (Dy₂O₃) e érbio serão apresentados no final da seção.

4.1.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

Para caracterização estrutural e morfológica, micrografias foram obtidas nos microscópios de alta resolução (HRTEM) e de varredura (SEM) no LNLS-LME/LnNano e medidas de difração de

raio-X foram realizadas em um difratômetro Phillips com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ que é compartilhado pelos grupos GPOMS, LMD e LMBT.

As figuras 4.1 a-d) mostra micrografias das amostras S1, S2, S3 e S4. Estas imagens mostram que as NPs formadas não possuem forma bem regular e o possuem uma distribuição de tamanho entre 20 nm e 70 nm. As figuras 4.1 e) e f) mostram micrografias obtidas no microscópio de varredura para as amostras S3 e S4. Para a amostra S4 houve a formação de aglomerados (da ordem de poucos μm) de ouro.

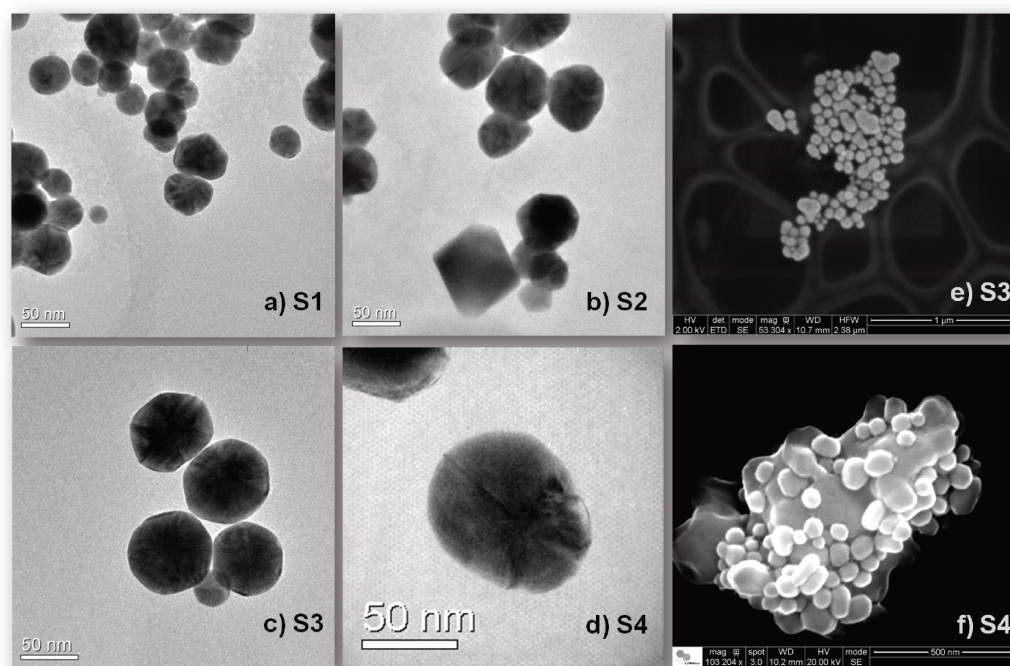


Figura 4.1: Micrografias de alta resolução (HRTEM) das amostras: a) S1, b) S2, c) S3 e d) S4; e de varredura (SEM) das amostras e) S3 e f) S4.

Os padrões de difração de raio-X das amostras S1, S2, S3 e S4 mostrados na figura 4.2 deixam claro que as amostras são constituídas de Au numa estrutura cúbica de face centrada (FCC) de acordo com a barras azuis que mostram a posições esperadas para os picos de raio-X deste material.

Para nanopartículas espera-se que os picos do padrão de difração sejam alargados [46]. Como as nanopartículas obtidas são da ordem de 50 nm esse alargamento não é ainda evidente.

Pode-se notar nos difratogramas que existem pequenos picos que não estão relacionados com as nanopartículas de Au. Eles são os picos mais intensos dos óxidos de érbio e ítrio, entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, conforme indicam as barras em vermelho escuro na figura 4.2 e).

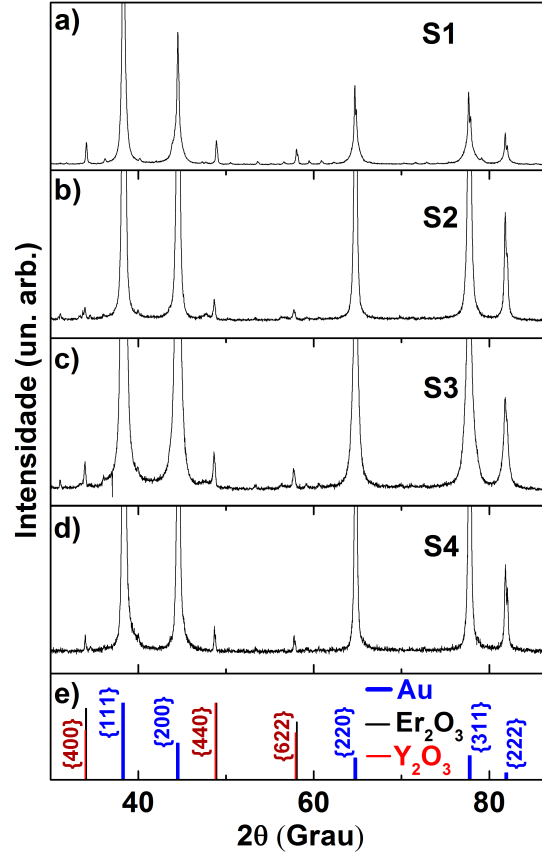


Figura 4.2: Difratoograma de raios-X para as amostras a) S1, b) S2, c) S3 e d) S4. e) Os índices de Miller e as barras em azul correspondem aos picos do Au (FCC) [47]. Os índices de Miller em vermelho escuro e as barras em preto e vermelho correspondem aos picos de Er_2O_3 [48] e Y_2O_3 [49] respectivamente.

Uma estimativa do tamanho médio das partículas (tamanho de cristalito), pode ser feita usando-se a fórmula de Scherrer [46]:

$$d = \frac{\lambda}{\Delta\theta \cos(\theta_B)} \quad (4.1)$$

onde d , λ , $\Delta\theta$ e θ_B são respectivamente o diâmetro médio das partículas (tamanho do cristalito), comprimento de onda da radiação utilizada, largura de meia altura do pico (em radianos) e o ângulo de *Bragg* do pico em questão.

Utilizando a fórmula de Scherrer para o pico mais intenso, ($\{111\}$), obteve-se valores aproximados de diâmetro médio para as nanopartículas mostrados na tabela 4.1 abaixo:

Amostra	$\Delta\theta$ (Grau)	Diâmetro (nm)
S1	0.24	72(13)
S2	0.22	74(13)
S3	0.3	45(6)
S4	0.25	67(11)

Tabela 4.1: Valores de diâmetro médio das NPs estimados pela fórmula de Scherrer.

O alargamento intrínseco do equipamento, resultante da divergência do feixe, foi medido através do difratograma obtido para uma amostra padrão de silício e foi descontado para estimativa do tamanho das NPs. Apesar de o alargamento dos picos não ser evidente, a estimativa está em razoável acordo com os diâmetros das NPs nas imagens em alta resolução 4.1¹.

4.1.2 Caracterização Magnética

As amostras S1-4 foram caracterizadas magneticamente por medidas de magnetização em função de temperatura (com campo magnético fixo) e campo magnético (com temperatura fixa). Observou-se ainda uma linha intensa de ESR em Banda-X (9.5 GHz) desde 370 K até 4.2 K. Nesta subsecção serão apresentados e discutidos os resultados de magnetização e de ESR de cada uma das 4 amostras (S1-4).

A magnetização em função da temperatura (M vs T) para amostra S1 é mostrada na figura 4.3. A amostra apresenta comportamento paramagnético e não apresenta irreversibilidade nas medidas FC e ZFC. Como visto no difratograma de Raios-X há Er_2O_3 na amostra e, sendo o magnetismo das Au-NPs relativamente pequeno, é provável que o comportamento paramagnético da amostra S1 observado está associado ao óxido. Assumindo, então, que o paramagnetismo é exclusivamente dos íons Er^{3+} , através do ajuste da curva pela lei de *Curie-Weiss* foi estimada a quantidade em mol de Er. Considerando que todo o érbio permanece na forma de óxido, há 0.72 mg de Er_2O_3 em 13.7 mg de amostra (massa de amostra utilizada para a medida).

A figura 4.4 mostra a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs H) em 2 K e 300 K para amostra S1. Nesta mesma figura está a M vs H de 0.72 mg de Er_2O_3 , estimada com base em uma medida M vs H de 32.6 mg de Er_2O_3 . Em 2 K a magnetização da amostra S1 é superior à dos 0.72 mg do óxido. Ambas as curvas, para a amostra e para o óxido em 2 K, apresentam caráter de um paramagneto perto da saturação. Além disto, em 300 K, a

¹O alargamento de picos no caso de nanopartículas está relacionado com o número pequeno de planos (células unitárias) contidos em cada partícula. Pode-se argumentar que no caso de partículas de mais de 50 nm o motivo do alargamento seja a formação de defeitos na partícula, no entanto as estimativas feitas pela fórmula de Scherrer, que trata do alargamento devido a tamanho de cristalito, estão em razoável acordo com os dados de microscopia.

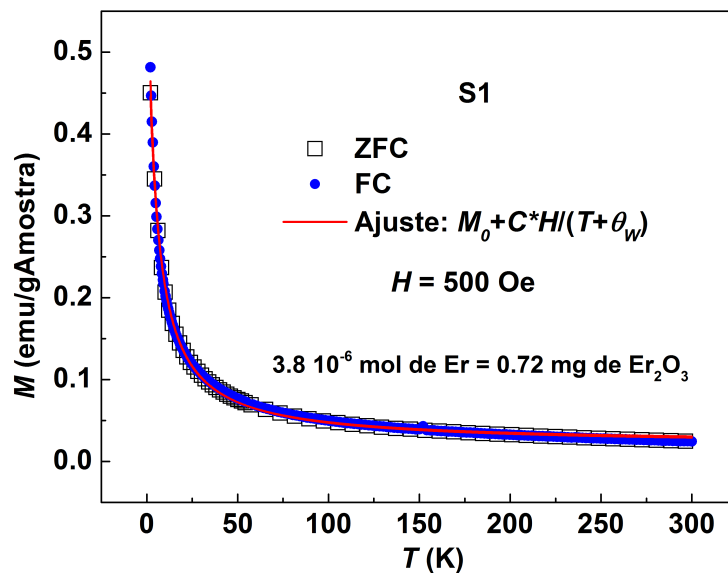


Figura 4.3: M vs T ZFC (quadrados pretos vazios) e FC (bolas azuis preenchidas) para amostra S1 com $H = 500 \text{ Oe}$. A linha em vermelho mostra o ajuste *Curie-Weiss*.

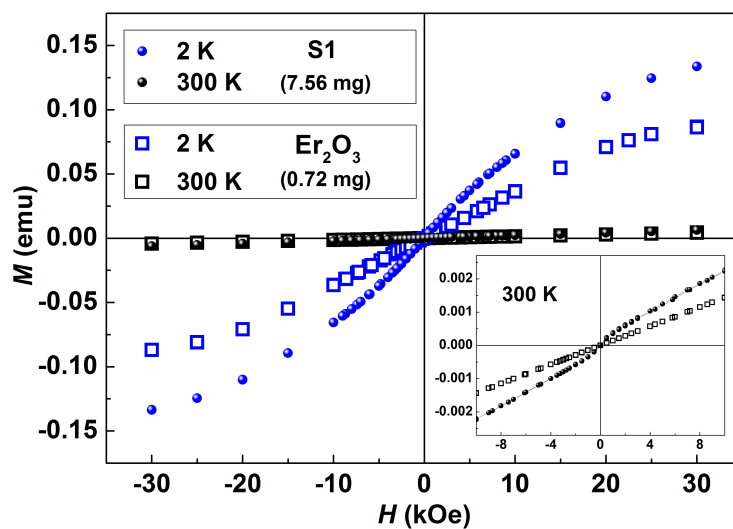


Figura 4.4: M vs H para amostra S1 (esferas) e para 0.72 mg de Er_2O_3 (quadrados não preenchidos) em $T = 2 \text{ K}$ e 300 K . O *inset* mostra um *zoom* nas curvas em 300 K .

magnetização do óxido apresenta comportamento paramagnético, M linear com H , enquanto a amostra S1 possui um comportamento não linear. As curvas, tanto em 2 K quanto em 300 K, indicam que há um magnetismo intrínseco das Au-NPs.

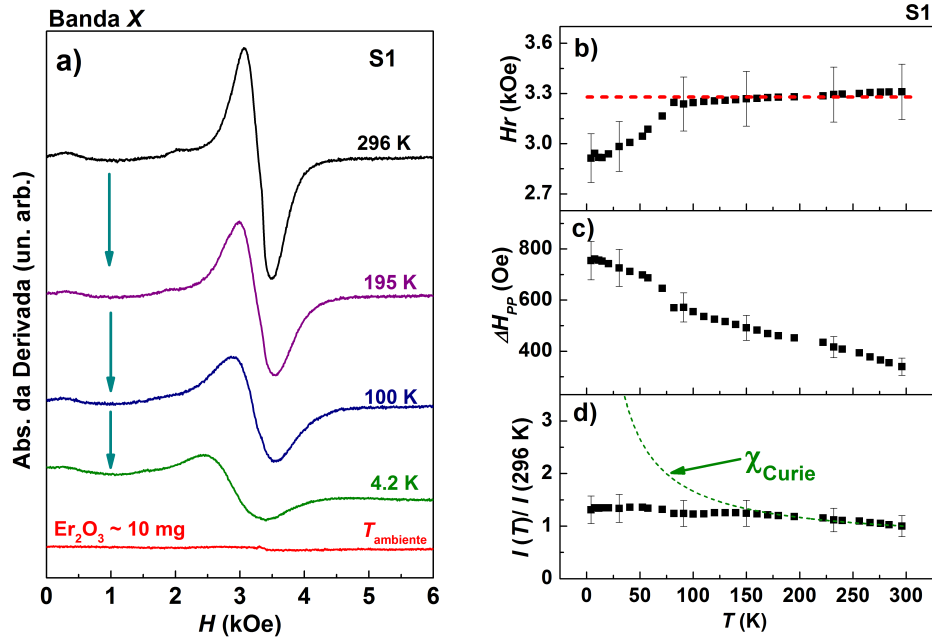


Figura 4.5: a) Espectros de ESR (obtidos diminuindo T , FC); b) Campo de ressonância H_r ; c) Largura de linha pico a pico, ΔH_{PP} ; e d) Intensidade, I , dos espectros em função de T para a amostra S1. Em a) o espectro de ≈ 10 mg de Er_2O_3 em T ambiente é mostrado (vermelho). A linha tracejada em vermelho em b) é um guia para o comportamento do campo de ressonância, e a linha tracejada em verde em d) indica o comportamento da susceptibilidade de Curie.

Esta amostra, S1, apresentou um linha intensa de ESR em temperatura ambiente até 4.2 K. Alguns espectros que mostram o comportamento geral da ressonância em função da temperatura são mostrados na figura 4.5 a). O espectro, em temperatura ambiente, está localizado em um campo $H_r = 3300$ Oe (ver figura 4.5 b)). O campo de ressonância esperado para uma impureza de Er^{3+} em Au, na frequência utilizada, é de $H_r \approx 1000$ Oe que equivaleria a um valor de $g \approx 6.8$ [50]. Na próxima seção serão apresentados resultados de amostras nas quais o érbio foi incorporado às NPs e esta ressonância, em baixo campo, foi detectada.

Ainda vale mencionar que para terras-raras em Au, a ressonância só aparece em temperaturas relativamente baixas pelo fato de o tempo de relaxação spin-rede ficar bastante curto com o aumento da temperatura (relaxação *Korringa* [51]), alargando a linha e, assim, limitando a temperaturas

baixas a detecção destas linhas.

Outra possibilidade descartada é a de a ressonância ser proveniente do Er_2O_3 . Como mostrado, em vermelho, na figura 4.5 a) não foi observado sinal de ESR para aproximadamente a massa de óxido utilizada na síntese. Com base no comportamento da largura de linha em função da temperatura, que apresenta um aumento com o resfriamento da amostra (ver figura 4.5c) e d)), e da intensidade que não segue a Lei de *Curie* (o que é esperado para o caso de momentos magnéticos localizados) pode-se caracterizar esta ressonância como ferromagnética [52].

O campo de ressonância, H_r , é praticamente independente da temperatura para $T > 70$ K (ver figura 4.5 b)). Ao se resfriar a amostra, a partir de $T \approx 70$ K, há um decréscimo no valor de H_r indicando que há uma mudança de campo local de modo que o campo aplicado para ativar a ressonância é menor pelo fato deste campo local estar no mesmo sentido do aplicado. Isto pode ser interpretado como se as Au-NPs estivessem sentindo o campo gerado pela magnetização do óxido de érbio.

Para evitar quaisquer dúvidas associadas ao fato de o Er^{3+} ser um íon magnético, NPs assistidas por Y_2O_3 foram sintetizadas. A curva M vs T para amostra S2, NPs de Au assistidas por Y_2O_3 , é mostrada na figura 4.6. Nota-se para esta amostra uma pequena irreversibilidade FC-ZFC com temperatura de irreversibilidade $T_{Ir} \approx 115$ K (ver *inset* da figura 4.6). Esta irreversibilidade não caracteriza bem um comportamento superparamagnético esperado para NPs ferromagnéticas [53].

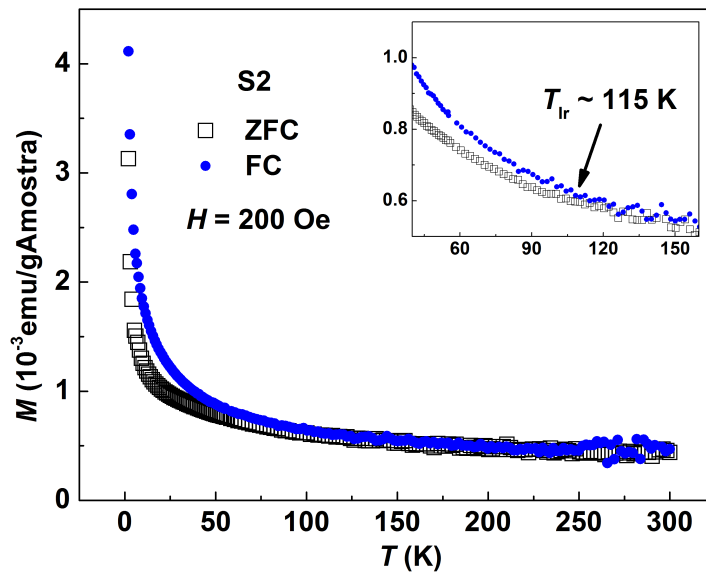


Figura 4.6: M vs T ZFC (quadrados pretos vazios) e FC (bolaz azuis preenchidas) para amostra S2 com $H = 200$ Oe. O *inset* mostra a irreversibilidade em $T_{Ir} \approx 115$ K.

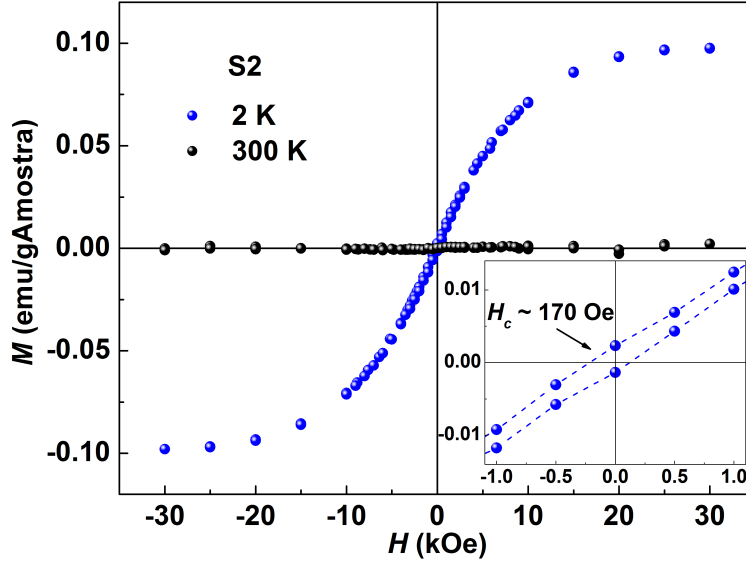


Figura 4.7: M vs H para amostra S2 em $T = 2$ K (azul) e 300 K (preto). O *inset* mostra a histerese com campo coercivo de $H_C \approx 170$ Oe para medida em 2 K.

A figura 4.7 mostra as curvas de M vs H em 2 K e 300 K para amostra S2. A amostra apresenta, em 2 K, um *loop* com histerese cujo campo coercivo $H_C \approx 170$ Oe. Então apesar de a amostra não apresentar uma irreversibilidade bem característica, há histerese abaixo da temperatura de irreversibilidade, o que é esperado para temperaturas inferiores à temperatura de bloqueio, T_B , do material. Em 300 K, não há contribuição tipo ferromagnética significativa.

Para todas as curvas de magnetização foi descontada uma pequena contribuição do porta-amostra (cápsula) mostrada na figura 4.8. Nesta mesma figura está a medida feita em função do campo para o Y_2O_3 . Para ambas medidas, cápsula e óxido de ítrio, foi apropriadamente descontada a contribuição diamagnética (uma reta tipo $M = -a \cdot H$ onde a é uma contante). Uma vez que as contribuições diamagnéticas foram descontadas nota-se que as curvas de M vs H do porta-amostra e do óxido de ítrio se superpõem (ver figura 4.8) e, portanto, não há contribuição ferromagnética do óxido de ítrio.

Um resultado de ESR bastante análogo em relação à amostra S1 foi obtido para a amostra S2. A figura 4.9 a) mostra os espectros obtidos em função da temperatura para amostra S2. Existem algumas diferenças. A forma da linha, por exemplo, para esta amostra tem o perfil de uma distribuição de valores de campo interno, enquanto que para amostra S1 as linhas tem formato de lorentzianas. No caso da amostra S2, não há o deslocamento de H_r em baixa temperatura, pois o óxido de ítrio não é magnético (ver figura 4.9 b)). Assim como no caso anterior, de S1, há

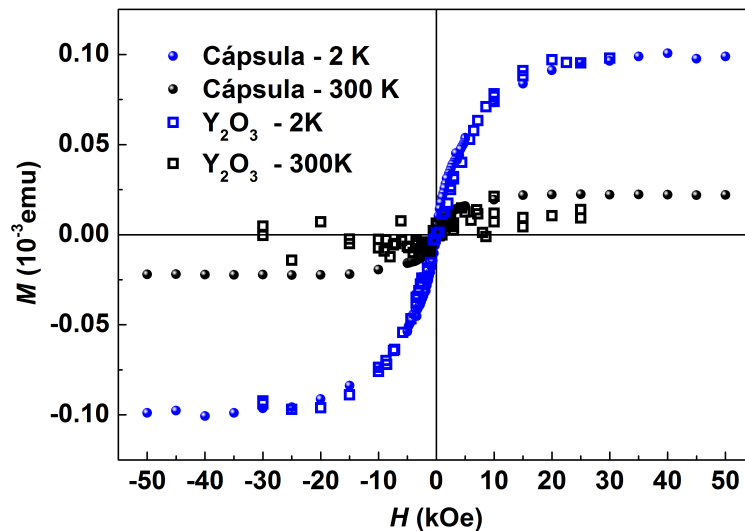


Figura 4.8: M vs H para o Y_2O_2 e para cápsula (porta-amostra) em $T = 2$ K e 300 K. As contribuições diamagnéticas foram apropriadamente descontadas.

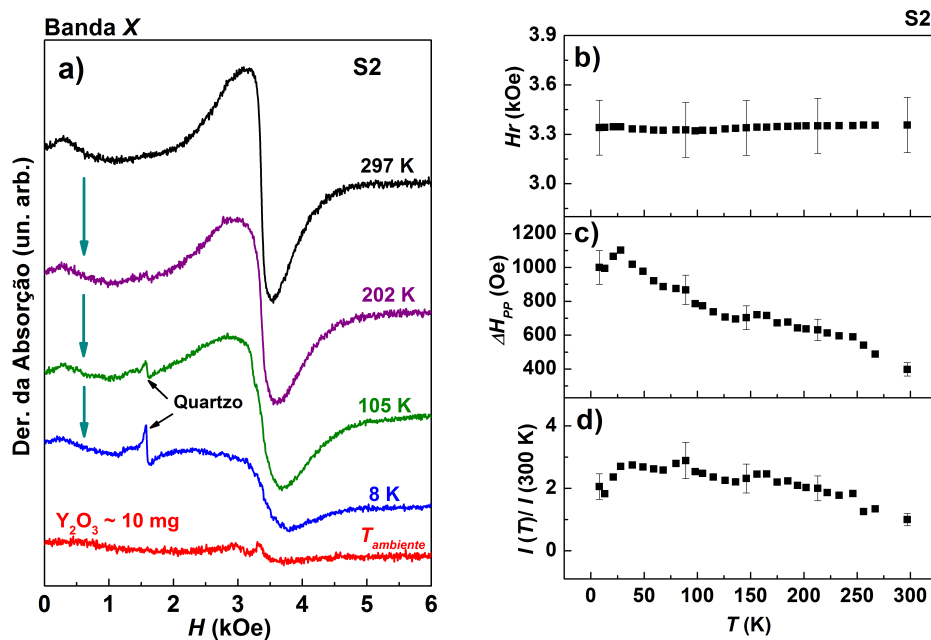


Figura 4.9: a) Espectros de ESR (obtidos diminuindo T , FC); b) Campo de ressonância H_r ; c) Largura de linha pico a pico, ΔH_{pp} ; e d) Intensidade, I , dos espectros em função de T para a amostra S2. Em a) o espectro de ≈ 10 mg de Y_2O_3 em T ambiente é mostrado (vermelho).

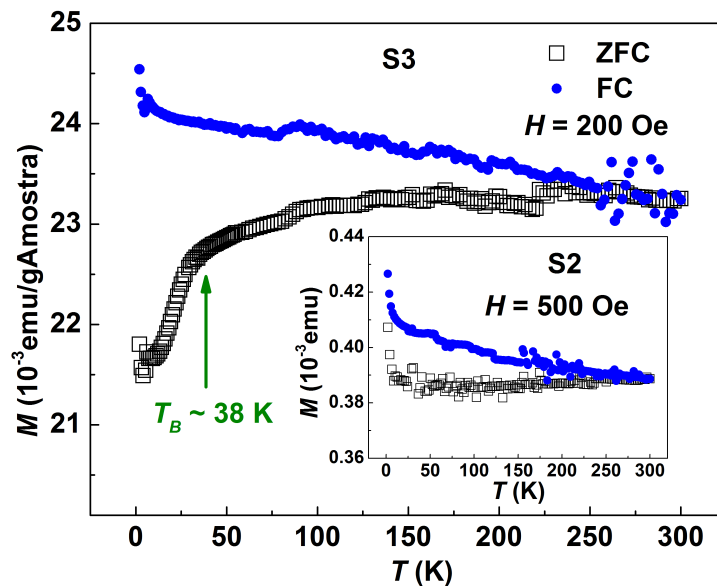


Figura 4.10: M vs T ZFC (quadrados pretos vazios) e FC (bolas azuis preenchidas) para amostra S3 com $H = 200$ Oe. Esta amostra foi medida em um porta amostra diferente do usual, o inset mostra a medida da amostra S2 neste mesmo porta amostra.

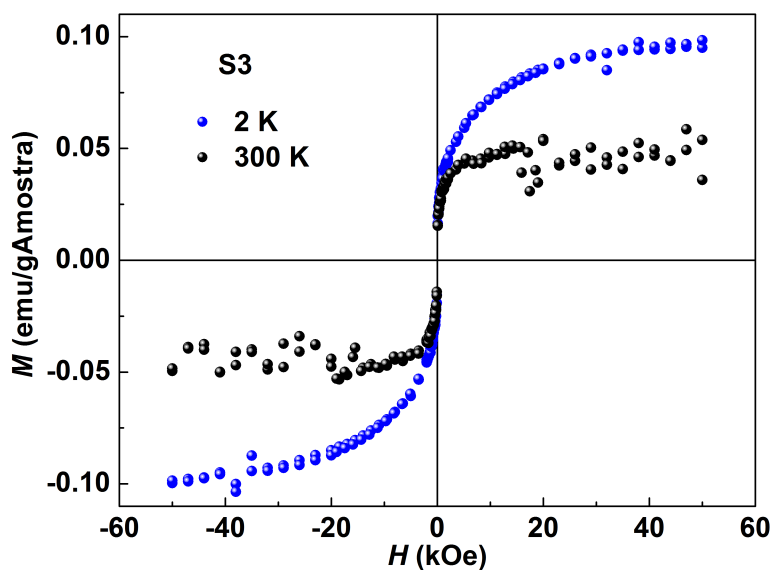


Figura 4.11: M vs H para amostra S3 em $T = 2$ K (azul) e 300 K (preto). Foi descontada a contribuição diamagnética (porta-amostra).

alargamento com o resfriamento da amostra e a intensidade não segue a lei de *Curie* (ver figuras 4.9 c) e d)).

A figura 4.10 mostra as curvas de M vs T ZFC e FC para a amostra S3. Esta amostra foi medida em um porta amostra diferente (o filtro utilizado para as medidas difração de raios-X - ver seção 3.3 do capítulo 3). No *inset* da figura 4.10 é mostrada a medida feita no mesmo porta-amostra para amostra S2. Com base neste *inset* e na medida feita com o porta-amostra típico (cápsula - ver seção 3.2 do capítulo 3) mostrada na figura 4.6 pode-se associar a irreversibilidade que aparece em $T \approx 220$ K a um efeito do porta-amostra. No entanto é notável que, devido a mudança de inclinação da curva ZFC, existe uma irreversibilidade real que deve estar associada a uma temperatura média de bloqueio das NPs da amostra S3.

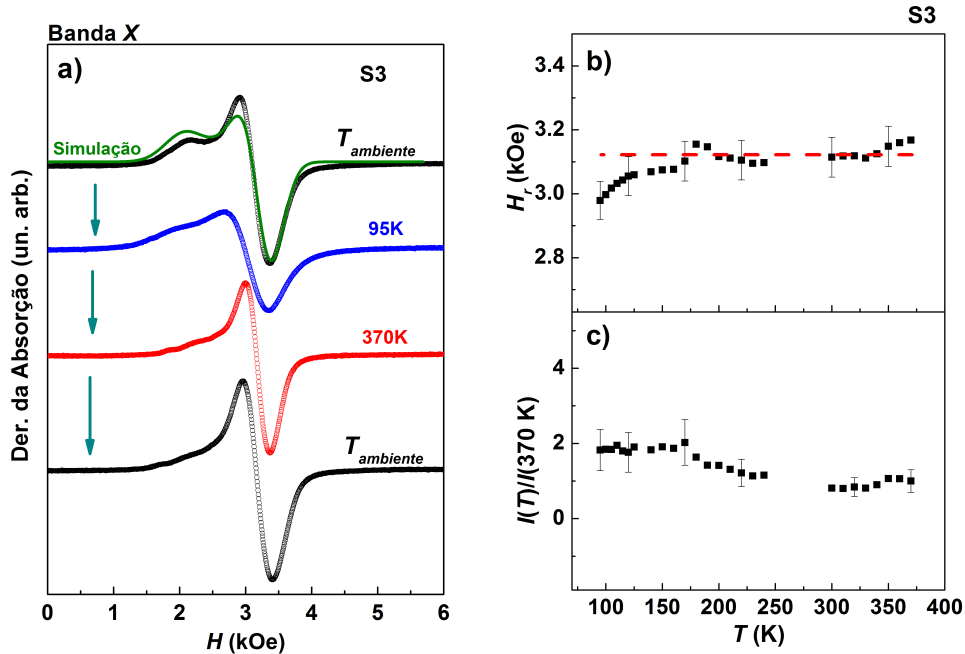


Figura 4.12: a) Espectros de ESR; b) Campo de ressonância H_r ; e c) Intensidade, I , dos espectros em função de T para a amostra S3. Os dados de b) e c) são dos espectros obtidos aumentando a temperatura. Em a) é mostrada uma simulação de espectro de pó com distribuição de valores de g_{\perp} e g_{\parallel} (linha verde contínua). Em b) a linha tracejada em vermelho é um guia para percepção do deslocamento de H_r .

A curva de M vs H em 2 K e 300 K para amostra S3 é mostrada na figura 4.11. Nota-se comportamento não linear com o campo para ambas temperaturas. Os valores de magnetização de saturação em 2 K para S2 e S3 são praticamente os mesmos ≈ 0.1 emu/gAmostra. Existem dife-

renças entre S2 e S3. Em 300 K, S3 apresenta magnetização de saturação de ≈ 0.05 emu/gAmostra e há um crescimento mais rápido com o campo, a baixo campo, para amostra S3. Isso se reflete também nas curvas M vs T , os valores de magnetização são superiores para amostra S3 (ver figuras 4.10 e 4.6).

A amostra S3, como mencionado no início desta seção, teve uma diferença no processo de síntese. Em termos de ESR, esta amostra, S3, apresentou uma linha intensa em $T < 370$ K. Alguns espectros são mostrados na figura 4.12 a). O primeiro (de cima para baixo) espectro mostrado foi obtido sem que houvesse qualquer variação de temperatura anterior na amostra. Este espectro possui o perfil de uma distribuição aleatória de ressonâncias com g_{\perp} (perpendicular) e g_{\parallel} (paralelo) com valores distintos. A linha contínua representa a simulação desta distribuição. Isto pode ser interpretado como uma diferença de campo de demagnetização $\Delta H_D \approx 780$ Oe entre a maior e a menor dimensão. É notável que após se variar a temperatura medindo, ou seja aplicando campo magnético, há uma mudança dramática na forma de linha. Com o ciclo térmico as NPs foram alinhando-se de modo que se perdeu o perfil de distribuição de orientação.

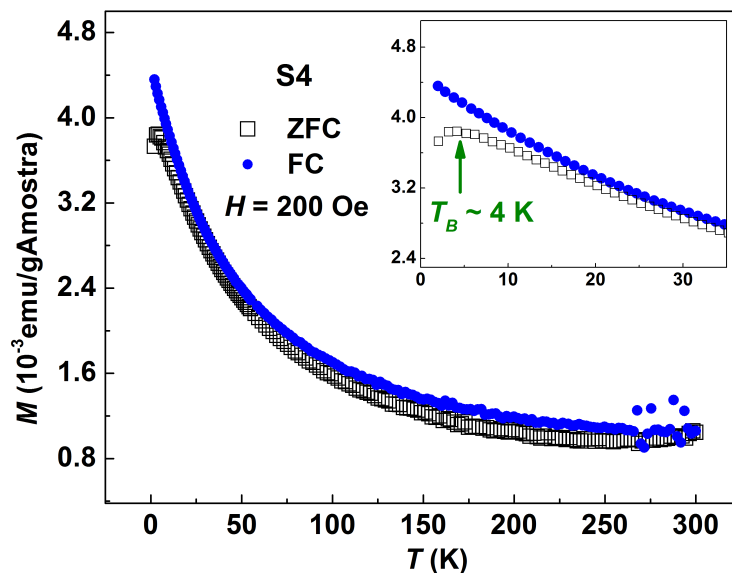


Figura 4.13: M vs T ZFC (quadrados pretos vazios) e FC (bolaz azuis preenchidas) para amostra S4 com $H = 200$ Oe. O *inset* mostra a irreversibilidade ZFC-FC em detalhe.

O campo de ressonância e a intensidade dos espectros em função da temperatura são mostrados na figura 4.12 b) e c) respectivamente. À baixa temperatura há um deslocamento do campo de ressonância indicando uma componente de campo interno, no entanto para este caso, não há um óxido magnético portanto o aumento do campo interno deve ser atribuído à magnetização das partículas. A intensidade, como no caso das amostras S1 e S2, não segue a lei de *Curie* indicando também que a ressonância é proveniente de momentos acoplados e caracteriza-se como ferromagnética.

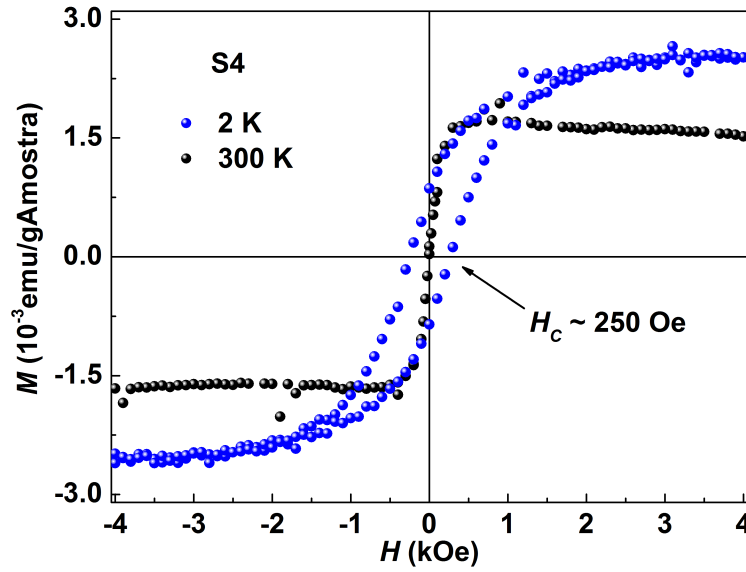


Figura 4.14: M vs H para amostra S4 em $T = 2$ K (azul) e 300 K (preto).

A figura 4.13 mostra as curvas M vs T FC e ZFC para a amostra S4 (reprodução da S3). Para esta medida foi utilizado o porta-amostra convencional. Nota-se uma irreversibilidade à baixa temperatura. A curva ZFC apresenta um máximo em ≈ 4 K. Esta temperatura está provavelmente associada a temperatura média de bloqueio, T_B , das NPs. Acima da temperatura de bloqueio as curvas FC e ZFC não se superpõem exatamente, isto provavelmente está associado à distribuições largas de tamanho e anisotropia das partículas [54] (ver subseção 4.1.1).

As curvas de M vs H em 2 K e 300 K são mostradas na figura 4.14. O *loop* em 2 K possui campo coercivo $H_C \approx 250$ Oe. Em 300 K a amostra S4 não apresenta campo coercivo o que é coerente com o comportamento superparamagnético acima de T_B . Esta amostra apresenta um valor de magnetização de saturação inferior às outras assistidas por óxido de ítrio, S2 e S3. Sendo o magnetismo das NPs de ouro associado à superfície das NPs [20,22,55], a formação de aglomerados de ouro, mostrados na figura 4.1f) da subseção 4.1.1, é a possível explicação para este valor inferior

magnetização de saturação.

A figura 4.15a) mostra espectros de ESR em função da temperatura para a amostra S4. Assim como no caso da amostra S3, há uma mudança drástica na forma da linha durante o ciclo térmico. Para ambas amostras esta é uma evidência forte de que as NPs se rearranjam na presença do campo magnético externo como consequência da mobilidade que possuem no meio viscoso em que estão embebidas durante a medida. Outra similaridade entre S3 e S4 é o perfil de distribuição de valor de g_{\perp} e g_{\parallel} que os espectros possuem.

Os comportamentos do campo de ressonância e da intensidade em função da temperatura para amostra S4 são mostrados nas figuras 4.15 b) e c). Os comportamentos na faixa $95 \text{ K} \leq T \leq 370 \text{ K}$ são análogos aos obtidos para amostra S3. Os *insets* das figuras 4.15 b) e c) mostram dados de medidas feitas a mais baixa temperatura. Para esta faixa o campo de ressonância é deslocado no sentido que indica aumento do campo interno (paralelo ao aplicado) devido à magnetização das NPs e a intensidade é praticamente constante.

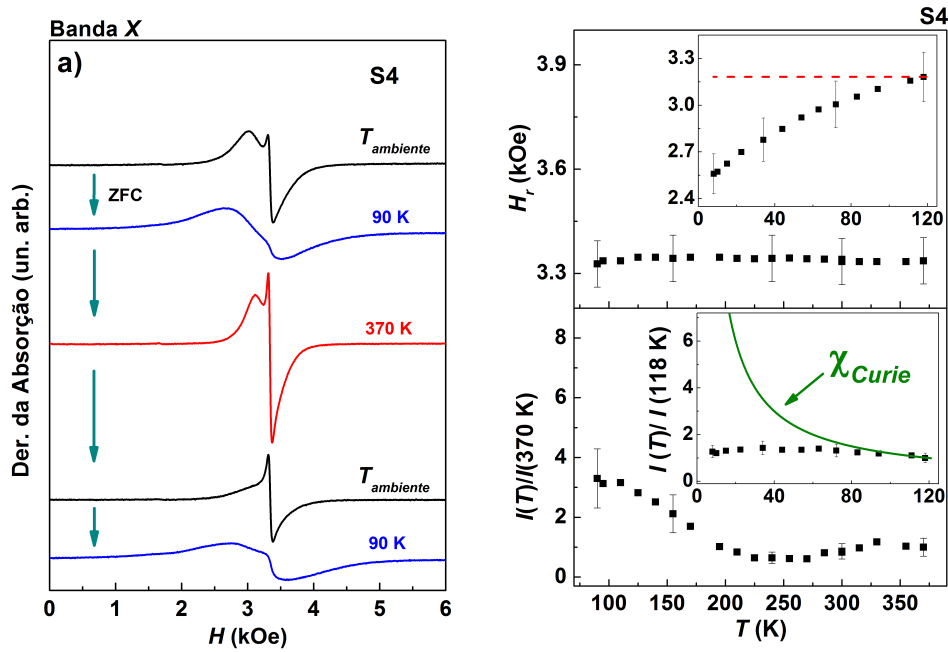


Figura 4.15: a) Espectros de ESR; b) Campo de ressonância H_r ; e c) Intensidade, I , dos espectros em função de T para a amostra S4. Os dados de b) e c) são dos espectros obtidos diminuindo a temperatura. Os *insets* em b) e c) mostram o comportamento de H_r e I em $T \leq 120 \text{ K}$.

Com intuito de fazer uma estimativa do número de μ_B por átomos de Au, foi feita uma análise

termogravimétrica (TGA)² para amostra S4. A figura 4.16 a) mostra a perda de massa em função da temperatura. Aquecendo a amostra até 900 °C foi eliminado 31.6 % da massa da amostra S4. É muito provável que esta perda de massa seja aproximadamente a mesma para S2 e S3 uma vez que as três amostras foram feitas com aproximadamente a mesma quantidade de reagentes.

Em função da variação de temperatura a derivada da curva de percentagem de massa apresenta 3 picos. O primeiro, em ≈ 150 K, deve estar relacionado com eliminação de água e álcool etílico (não puros), pois esta temperatura é inferior à temperatura de síntese. O segundo pico engloba as temperaturas de ebulição dos reagentes orgânicos que a amostra contém (trifenilfosfina, éter benzílico, oleilamina e ácido oleico). O terceiro provavelmente está associado à capa orgânica das NPs.

Considerando o fato de o magnetismo das NPs de Au estar associado à superfície, fez-se uma estimativa da proporção de átomos na superfície da NP. Assumindo que as NPs são esféricas e que o número de átomos de Au na superfície é proporcional ao volume da casca superficial de largura igual ao diâmetro do átomo de Au (ver figura 4.15 b)) para NPs de diâmetros $d = 70$ nm, 2.4 % dos átomos estão na superfície. Com base nisto, nos valores de magnetização de saturação de S2 e S3 em 2 K, na medida de TGA e assumindo que as NPs têm 70 nm a estimativa do número de μ_B por átomos de Au na superfície é de $\approx 0.2 \mu_B$. Na literatura encontra-se valores entre $0.006 \mu_B$ e $0.3 \mu_B$ [21]. É evidente que há uma grande imprecisão neste número, porém ele está de acordo com o que é reportado na literatura.

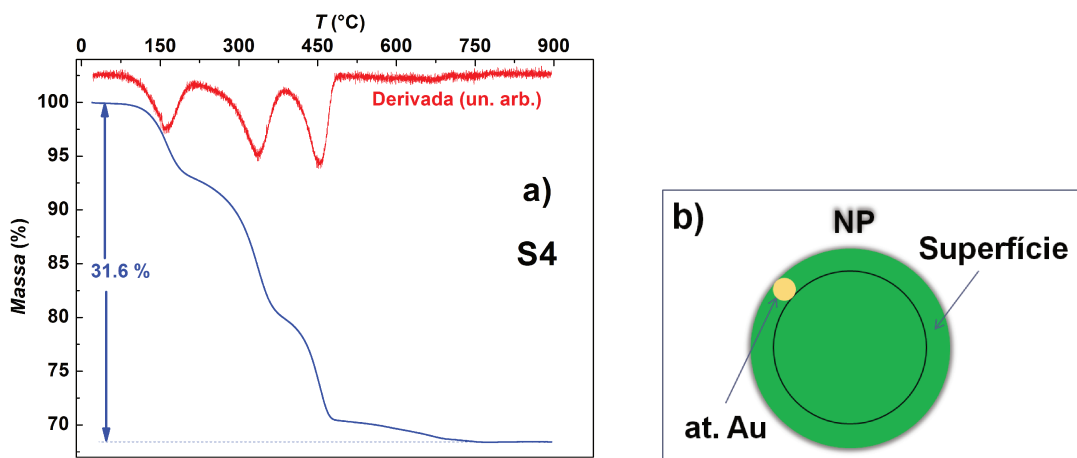


Figura 4.16: a) Análise Termo-gravimétrica para amostra S4 e b) figura ilustrando o modelo de estimativa da fração de átomos de Au na superfície da NP.

²A medida de TGA é realizada colocando uma quantidade de amostra sobre uma balança bastante sensível. Sob atmosfera inerte (N_2) a amostra é aquecida e a perda de massa é registrada.

As figuras 4.17 a) e b) mostram espectros obtidos em função da temperatura para NPs de Ag assistidas por óxidos de disprosio (Dy_2O_3) e de érbio (Er_2O_3). Estas amostras foram feitas pela mesma rota utilizada para as NPs de Au. A única diferença na síntese é que utiliza-se o nitrato de prata (AgNO_3) no lugar do $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ver seção 2.1 do capítulo 2). Estes resultados são preliminares e ainda não foram reproduzidos com óxido de ítrio. Os *insets* das figuras 4.17a) e b) mostram a intensidade, I , em função da temperatura. Nos dois casos a intensidade não segue a lei de Curie. Portanto há indícios de que uma rota de crescimento parecida com a utilizada para o Au pode produzir NPs de Ag assistidas por óxidos com propriedades ferromagnéticas. Nos espectros de ambas amostras nota-se a presença de linhas de ESR muito estreitas num campo de ≈ 3300 Oe (mais evidente para a amostra Ag- Er_2O_3) que não foram observadas nas NPs de Au. O estudo destas linhas de ESR é uma perspectiva do presente trabalho.

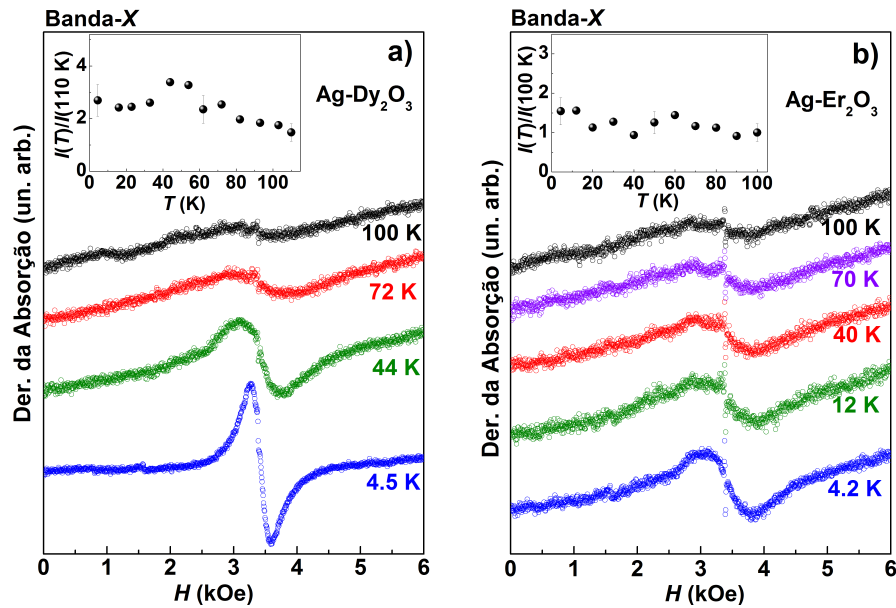


Figura 4.17: Espectros de ESR *vs* T para NPs de Ag assistidas por: a) Dy_2O_3 e b) Er_2O_3 . Os *insets* mostram a intensidade, I , em função de T .

As medidas de magnetização em função do campo e da temperatura para estas amostras, NPs de Ag, são mostradas nas figuras 4.21 a) e b) e nos respectivos *insets*. Foi feita uma análise similar a realizada para amostra S1 acima. Assumiu-se que a contribuição paramagnética nas curvas em função da temperatura era proveniente dos óxidos e, com base nisto, foi feita uma estimativa da massa de óxido em cada amostra. Para este caso, portanto, ao se gráficar a medida das amostras de Ag e dos respectivos óxidos normalizados pelas massas dos óxidos é perceptível que a magnetização das amostras está associada ao magnetismo dos óxidos.

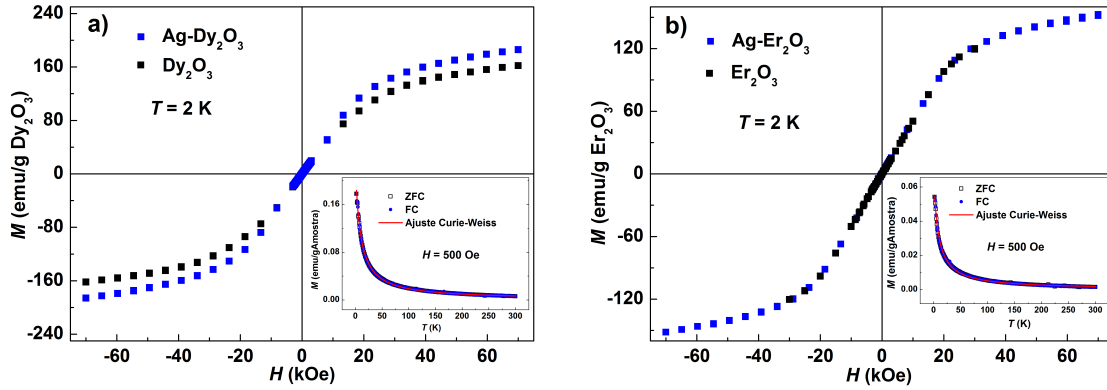


Figura 4.18: M vs H para: a) as NPs de Ag assistidas por Dy_2O_3 e para Dy_2O_3 ; b) as NPs de Ag assistidas por Er_2O_3 e para Er_2O_3 . A magnetização está em unidades de emu por grama de óxido, no caso do óxido esta massa foi medida diretamente e para o caso das NPs de Ag foi estimada pelo ajuste de *Curie-Weiss* das M vs T mostradas nos *insets*.

Além do caso das NPs de Au, encontra-se na literatura relatos de comportamento magnético, distinto do material na forma volumétrica, em NPs de Ag [56], Cu [21], Sn [57], Pd [19]. Quanto a origem dos momentos magnéticos, há diversos artigos que atribuem a geração de momentos localizados à ligação dos átomos superficiais da NP com o *capping* que envolve a NP (Au-X, X = S, Cl, P, O) [20,21,58–62]. Por outro lado há relatos deste comportamento para NPs sem qualquer tipo de *capping* [63].

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser descritos em termos da ligação Au-X. Há possibilidade de X = Cl, P (ambos ânions provenientes do primeiro precursor) e O (do óxido R_2O_3). Como o ferromagnetismo das NPs foi obtido apenas quando estas foram sintetizadas na presença dos óxidos de érbio e ítrio, é evidente que os óxidos desempenham um papel fundamental no surgimento do magnetismo. No entanto ainda não está claro qual é especificamente o papel do óxido, se ele permanece de alguma maneira na superfície da partícula ou se apenas otimiza indiretamente a formação da ligação Au-X, sendo X = Cl ou P.

Em relação ao mecanismo de acoplamento entre os momentos magnéticos não há um consenso. Há autores que atribuem à interação de troca entre os spins localizados [21], interação RKKY [55], outros que afirmam que o mecanismo usual de interação entre spins não explica o fenômeno em nanoescala [64]. Portanto a questão da origem do magnetismo em NPs de Au, e também em outros metais nobres, não está estabelecida na literatura. O único aspecto que possui um razoável consenso é o fato de o fenômeno estar relacionado com a superfície do material.

4.2 Nanopartículas tipo $M_{1-x}Er_x$ ($M = Ag, Au$)

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das nanopartículas metálicas tipo $M_{1-x}Er_x$ ($M = Au, Ag$). Duas amostras serão abordadas, uma de NPs de Au e uma de Ag ambas com Er^{3+} diluído ($x \leq 0.05$). O principal objetivo desta parte do trabalho é utilizar a impureza magnética como sonda para um estudo detalhado via ESR das propriedades - como interação de troca entre os elétrons de condução e o momento localizado, campo cristalino entre outras - do material metálico com dimensão reduzida. Para comparação também foram realizados experimentos de ESR com as ligas Ag e Au com impureza diluída de Er^{3+} na forma volumétrica (*bulk*). A síntese destas amostras (*bulk*) não foi realizada durante o presente trabalho, as amostras pertencem ao Prof. Rettori e provém do período de seu pós-doutorado sob a supervisão do Prof. R. L. Orbach na UCLA.

4.2.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

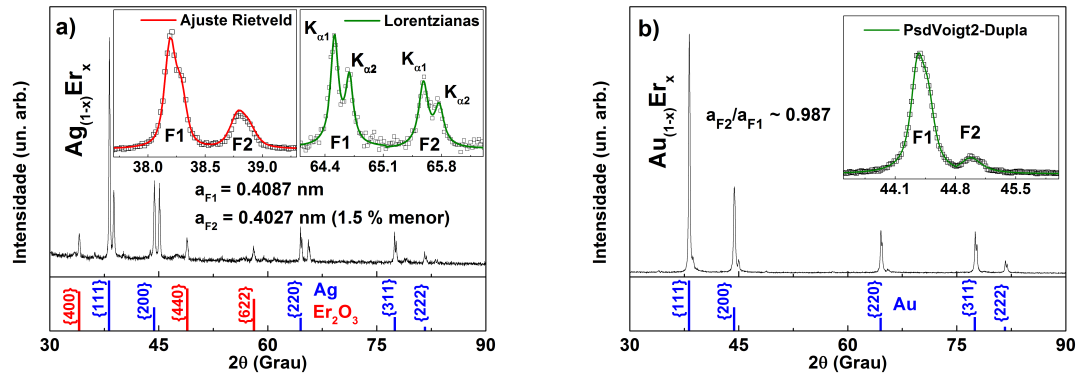


Figura 4.19: Difratoograma de raio-X para as NPs de a) $Ag_{1-x}Er_x$ e b) $Au_{1-x}Er_x$. Em a) Os índices de Miller e as barras em azul correspondem aos picos da Ag (fcc) [65] e os índices de Miller e as barras em vermelho correspondem aos picos de Er_2O_3 [48], o *inset* à esquerda mostra um ajuste Rietveld (vermelho) feito para os picos {111} com o *software* livre DBWS9807, o *inset* à direita mostra o ajuste com duas Lorentzianas por pico (verde), uma para $K_{\alpha 1}$ e outra para $K_{\alpha 2}$, para os picos {220}. Em b) os índices de Miller e as barras em azul correspondem aos picos do Au (FCC) [47], o *inset* mostra o ajuste de duas funções Pseudo-Voigt2 por pico (verde) para os picos {200}.

Para caracterização estrutural e morfológica foram realizadas medidas de difração de raios-X e de microscopia de varredura (SEM). Medidas de Espectroscopia de Correlação Fotônica (PCS)

foram realizadas para estimativa de tamanho das NPs de Ag. Esta técnica também é conhecida como Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)³.

As figuras 4.19 a) e b) mostram os difratogramas de raios-X obtido para as NPs de Ag e de Au⁴. De acordo com as barras indexadas (em azul) nota-se que além da fase de Au e Ag há picos levemente deslocados para alto ângulo. Para amostra de Ag os picos são mais evidentes. Na figura 4.19a) o *inset* a esquerda mostra um ajuste Rietveld [66] feito para os picos 111 com o *software* livre DBWS9807 [67]. De acordo com este ajuste há dois parâmetros de rede distintos e isto gera este pico deslocado. O parâmetro de rede do pico deslocado à direita, fase-2 (F2) na figura, é 1.5 % menor que o do outro pico (F1).

Para o caso das NPs de Au este efeito ocorre, porém de maneira menos evidente. O *inset* da figura 4.19 b) mostra os picos {220} evidenciando o efeito de pico duplicado. No caso do Au, como o segundo pico é pouco intenso, um ajuste Rietveld não foi possível. Portanto com base no ajuste de duas funções Pseudo-Voigt2 (convolução de uma Gaussiana e uma Lorentziana com larguras diferentes) estimou-se que o parâmetro de rede da F2 das NPs de Au é 1.3 % menor que o da F1.

Com base nos ajustes mostrados (em verde) nos *insets* das figuras 4.19 a) e b) foi realizada uma estimativa de tamanho para ambas as fases de cada amostra. Para as fases F1, NPs de Ag e de Au, o ajuste foi feito para todos os picos e o diâmetro médio foi estimado como a média dos diâmetros resultantes do ajuste de cada pico. Para a F2 das NPs de Ag utilizou-se o ajuste para os picos {111}, {200} e {220}. Para F2 das NPs de Au utilizou-se apenas o pico {200}. Os resultados das estimativas são mostrados na tabela 4.2.

NPs	Fase	Diâmetro (nm)
$\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$	F1	146(24)
$\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$	F2	110(16)
$\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$	F1	75(9)
$\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$	F2	32(2)

Tabela 4.2: Valores de diâmetro médio das NPs estimados pela fórmula de Scherrer.

A figura 4.20 a) mostra uma micrografia das NPs de Au. Há partículas em forma de cubo com arestas de aproximadamente ≈ 66 nm. Há ainda partículas menores que possuem forma arredondada. Com base nisto e nas estimativas de tamanho feitas a partir dos difratogramas de raios-X parece bastante provável que as partículas menores possuam parâmetros de rede menores que as maiores de forma cúbica, uma vez que, além do tamanho, a forma influencia a contração parâmetro de rede esperada para NPs [68]. Para as NPs foi realizada uma medida de PCS. O

³Este experimento foi realizado pelo colaborador Dr. A. F. Garcia-Flores no CEM-UFABC

⁴Para esta seção: NPs de Ag = NPs de $\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$ e NPs de Au = NPs de $\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$.

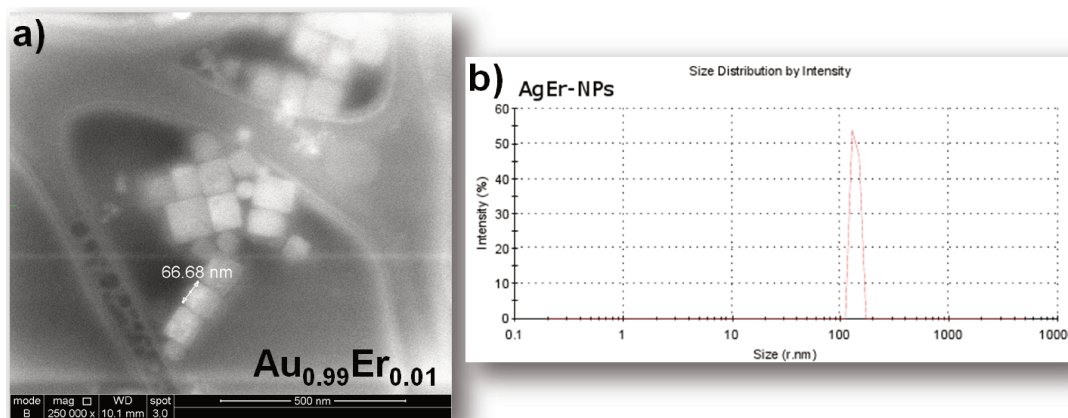


Figura 4.20: a) Micrografia (SEM) para NPs de $\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$ e b) Tamanho estimado via Potencial Zeta para NPs de $\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$.

gráfico resultante da media é mostrado na figura 4.20 b) e possui um pico em ≈ 136 nm indicando que este é o diâmetro médio das NPs. A estimativa feita via PCS está em bom acordo com o valor estimado para F1 das NPs de Ag. Pode-se especular duas possibilidades: um efeito análogo ao que observa para o Au ou que haja dois parâmetros de rede em uma mesma partícula, uma estrutura tipo *core-shell*. Experimentos de microscopia são necessários para que esta dúvida seja sanada.

4.2.2 Caracterização Magnética

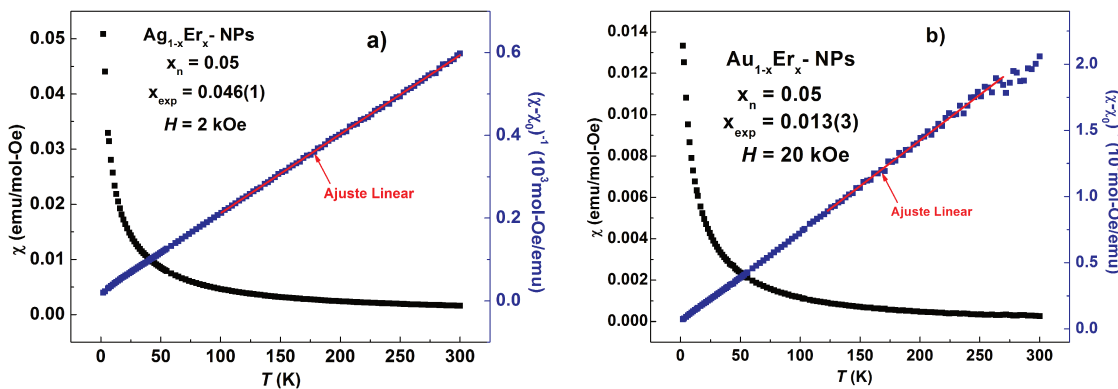


Figura 4.21: χ (preto) e $(\chi - \chi_0)^{-1}$ (azul) vs T para amostras de NPs de a) $\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$ e b) $\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$.

A dependência com a temperatura da susceptibilidade (χ vs T) das amostras de NPs de $\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$ e $\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$ é mostrada nas figuras 4.21 a) e b). Ambas amostras apresentam com-

portamento tipo *Curie-Weiss* indicando que os momentos magnéticos que são responsáveis pela magnetização medida são localizados e interagem fracamente (Er^{3+} bem diluído). Através de um ajuste pela Lei de *Curie-Weiss* foi obtido um valor para susceptibilidade residual χ_0 (contribuição do *capping* orgânico e do porta-amostra). Com base nisto foi graficado $(\chi - \chi_0)^{-1}$ em função de T . Utilizando o número efetivo de magnetons de Bohr para o íon Er^{3+} ($4f^{11}$) [69], $p = 9.59$, a concentração foi estimada com base no coeficiente angular (inverso da constante de *Curie*) da curva $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs T . Os valores obtidos foram: $x = 0.046$ para Ag e $x = 0.013$ para Au NPs. Os valores estão em razoável acordo com as concentrações nominais.

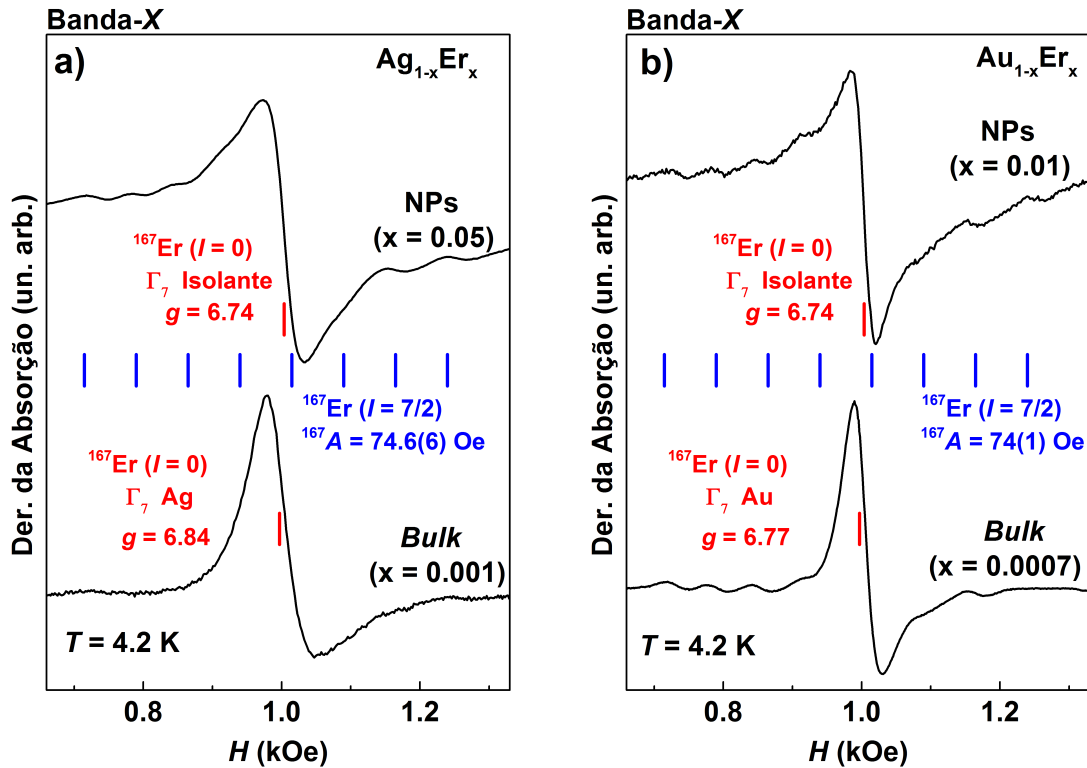


Figura 4.22: Espectros de ESR em Banda-X para as NPs e o material *Bulk* de a) $\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$ b) $\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$.

As figuras 4.22 a) e b) mostram os espectros de ESR em Banda-X (≈ 9.5 GHz) para o Er^{3+} em Ag e Au na forma volumétrica (*bulk*) e de NPs. É bastante evidente a diferença na forma de linha entre os espectros na forma *bulk* e de NPs tanto na prata quanto no ouro. Os espectros do material *bulk* apresentam uma linha Dysoniana típica para o caso de o comprimento de penetração da microonda (*skin depth*), δ , ser menor que o tamanho da partícula medida [70, 71]. No caso das NPs, as dimensões do material são inferiores ao comprimento de penetração da microonda, de

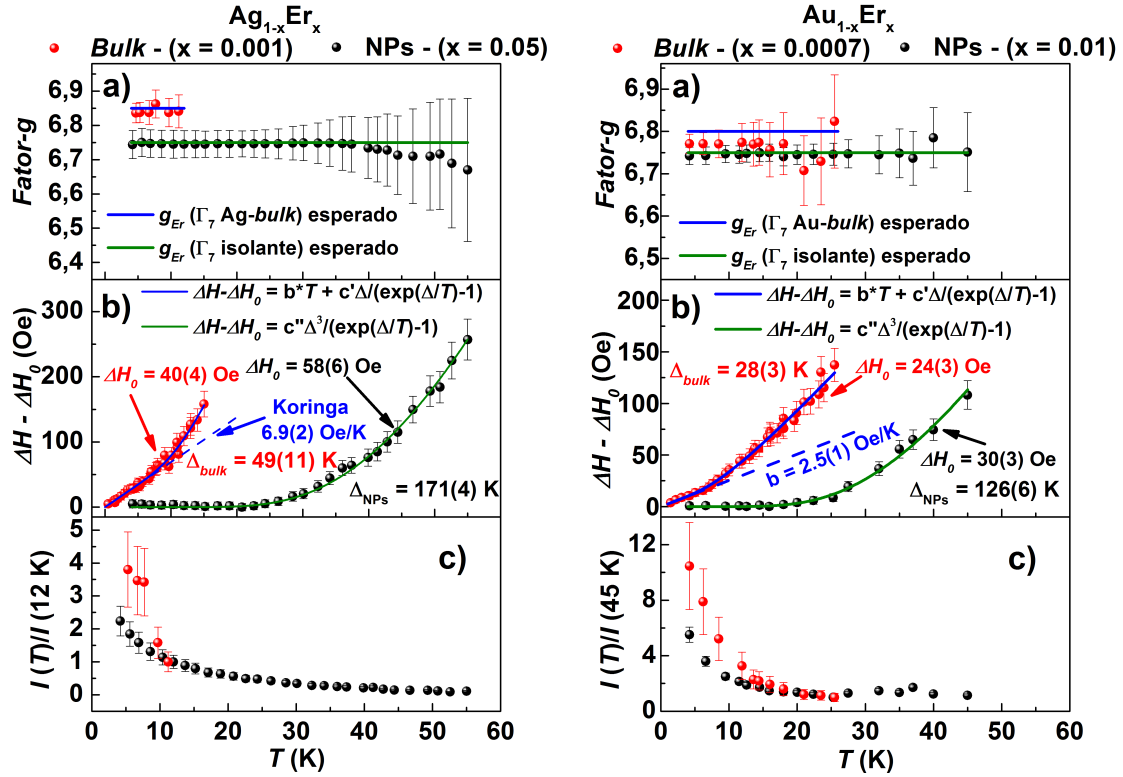


Figura 4.23: a) Fator- g ; b) Larfura de linha; c) Intensidade *vs* T para $\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$ NPs (preto) e *bulk* (vermelho). d) Fator- g ; e) Larfura de linha; f) Intensidade *vs* T para $\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$ NPs (preto) e *bulk* (vermelho).

modo que esta atravessa as partículas, assim sendo, o espectro obtido possui forma de derivada de uma Lorentziana.

As figuras 4.23 a) e d) mostram os valores do fator g para Ag e Au, respectivamente, na forma *bulk* (esferas vermelhas). Nas mesmas figuras, em linhas contínuas azuis, estão valores de g esperados para o Er^{3+} em Ag [72] e Au [73]. Os valores de g são fracamente dependentes de T e estão em bom acordo com o esperado. Somando a isso o fato de as intensidades, para Au e Ag *bulk*, dos espectros aumentarem conforme a temperatura diminui, seguindo um comportamento tipo Curie-Weiss (ver figuras 4.22c) e f)), confirma-se que o sinal de ESR do Er^{3+} é proveniente de um estado fundamental dubleto *Kramers* Γ_7 com *splitting* de multiplicidade J ($J = 15/2$) em um campo cristalino cúbico.

As NPs apresentam espectros com linha Lorentziana típica para o caso de *skin depth* \geq que o tamanho da partícula. Para as NPs os espectros mostram as estruturas hiperfinas resolvidas associadas aos isótopos $^{166}\text{Er}^{3+}$ ($I = 0$) e $^{167}\text{Er}^{3+}$ ($I = 7/2$). Os valores estimados para o parâmetro

hiperfino, A , são: $A = 74.6(6)$ Oe para Ag e $A = 74(1)$ Oe para o Au. Estes valores estão em razoável acordo com os reportados para ligas de Er^{3+} diluído em Au e Ag [73]. Assim como para ligas na forma *bulk* a intensidade dos espectros obtidos para as NPs em função da temperatura, mostrada nas figuras 4.23c) e f) (esferas pretas), segue um comportamento tipo *Curie-Weiss*.

Os valores de g para as NPs, mostrados nas figuras 4.23 a) e d) (esferas pretas), são muito próximos do valor esperado para o Er^{3+} em um estado fundamental dubleto *Kramer* Γ_7 num material isolante com estrutura cristalina cúbica [74], mostrado também nas figuras 4.23 a) e d) em linhas contínuas verdes. Portanto não foi detectado deslocamento de g (*g shift*) para as NPs. Este deslocamento é proveniente da interação de troca, $J_{sf}\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}$, entre os *spins* dos elétrons de condução, \mathbf{s} , e os do Er^{3+} , \mathbf{S} , sendo J_{sf} a constante de troca [75]. Este resultado sugere que esta interação (de troca) não ocorre nas NPs tanto de Ag como de Au.

As figuras 4.23 b) e e) mostram o comportamento da largura de linha, ΔH , em função da temperatura para material *bulk* (esferas vermelhas) e NPs (esferas pretas) de Ag e Au. As larguras residuais, $\Delta H_0 \rightarrow \Delta H(T = 0)$, foram estimadas por meio extrpolação linear e posteriormente subtraídas da largura de linha total para facilitar a visualização dos comportamentos. Com o intuito de complementar os dados experimentais obtidos dados de largura de linha foram digitalizados da referência [51] com permissão de um dos autores.

Para os materiais na forma *bulk* a baixa temperatura ($T \leq 8$ K) nota-se dependência linear da largura de linha com a temperatura. Isto é evidência de que a relaxação é do tipo *Korringa* [76] resultante também da interação de troca $J_{sf}\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}$. Analogamente ao caso do efeito de deslocamento de g , não há relaxação tipo *Korringa* nas NPs, e portanto, há uma segunda evidência da ausência de interação de troca entre os spins dos elétrons de condução e o spin do Er^{3+} .

Assumindo que o alargamento não linear está associado com relaxação spin-rede via elétrons de condução envolvendo estados excitados de campo cristalino (CEF), as curvas de ΔH vs T dos materiais volumétricos foram ajustadas de acordo com a seguinte equação [77]:

$$\Delta H - \Delta H_0 = b \cdot T + \frac{c\Delta}{\exp(\Delta/(T - 1))} \quad (4.2)$$

onde b é a taxa de relaxação *Korringa*, c é uma constante e Δ é a separação energética (em *Kelvin*) entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado de CEF. Para o caso das NPs, como não há relaxação mediada por elétron de condução, assume-se que alargamento é medidado por fônons (processo de Orbach) envolvendo também estados excitados de CEF e utiliza-se, então, a seguinte equação [77, 78]:

$$\Delta H - \Delta H_0 = \frac{c\Delta^3}{\exp(\Delta/(T - 1))} \quad (4.3)$$

sem o termo *Korringa*. Os ajustes são mostrados em linhas contínuas nas figuras 4.23 b) e e). A tabela 4.3 mostra os valores obtidos para a taxa *Korringa* e para o *splitting* de campo cristalino.

Material	Forma	b (Oe/K)	Δ (K)
$\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$	<i>bulk</i>	6.9(2)	49(11)
$\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$	NPs	–	171(4)
$\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$	<i>bulk</i>	2.5(1)	24(3)
$\text{Au}_{1-x}\text{Er}_x$	NPs	–	126(6)

Tabela 4.3: Valores de parâmetros obtidos pelos ajustes de ΔH vs T .

Os valores de taxa *Korringa* estão em bom acordo com os valores previamente publicados. [72, 77]. Os valores de campo cristalino para Au e Ag na *bulk* são levemente superiores aos publicados [51], porém preservam a relação $\Delta(\text{Au}) < \Delta(\text{Ag})$. No caso das NPs, tanto de Ag como de Au, há um aumento bastante significativo no *splitting* de CEF. Portanto, este resultado sugere que, além da ausência de *g-shift* e de relaxação *Korringa*, a ação do campo cristalino cúbico nos íons Er^{3+} é fortemente afetada pelo tamanho finito das NPs. Vale ainda mencionar que também para as NPs é conservada a relação $\Delta(\text{Au}) < \Delta(\text{Ag})$.

4.3 Nanopartículas de NaYF_4

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para as nanopartículas tipo $\text{NaY}_{1-x-y}\text{F}_4$. Serão abordados resultados que representam comportamento estrutural, magnético de quatro amostras. Duas delas co-dopadas, $\text{NaY}_{1-x-y}\text{F}_4\text{R}_x^1\text{R}_y^2$, uma com $\text{R}_x^1 = \text{Yb}_{0.2}$ e $\text{R}_x^2 = \text{Er}_{0.02}$, outra com $\text{R}_x^1 = \text{Yb}_{0.3}$ e $\text{R}_x^2 = \text{Er}_{0.005}$. As (duas) demais são mono-dopadas, $\text{NaY}_{1-x-y}\text{F}_4\text{R}_x$, uma com $\text{R}_x = \text{Yb}_{0.2}$ e outra com $\text{R}_x = \text{Er}_{0.02}$ (x e y são os valores nominais). Para este tipo de NPs foi realizada caracterização óptica pois a grande motivação desta classe de NPs é o fenômeno de *Upconversion* [79], que é caracterizado pela emissão de luz pelas NPs a partir de excitações de comprimento de onda maior (menos energéticas).

4.3.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

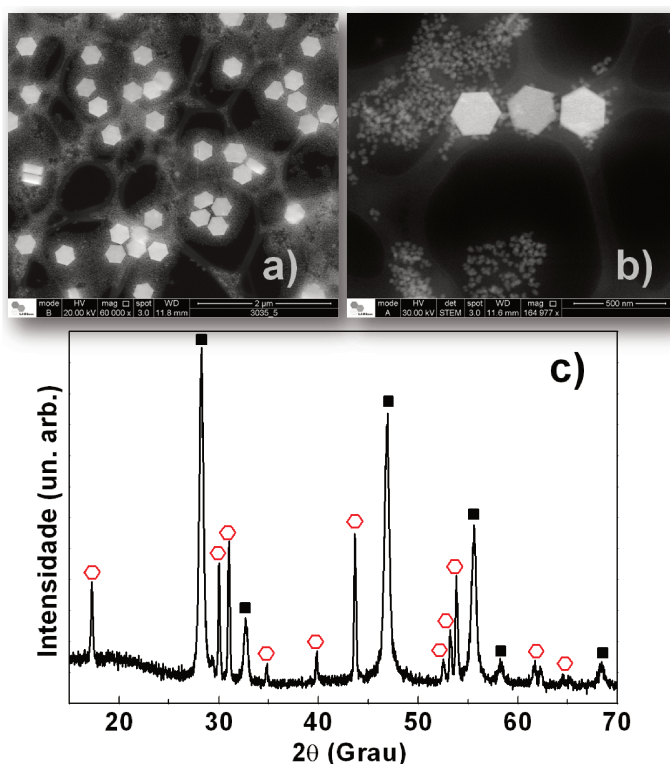


Figura 4.24: a), b) Micrografias (SEM) e c) difratograma de raios-X para NPs de NaYF_4 . Em c) os quadrados pretos estão associados aos picos da fase cúbica e os hexágonos vermelhos não preenchidos aos da hexagonal.

As figuras 4.24 a) e b) mostram micrografias SEM para a amostras co-dopada, Yb/Er^5 . As

⁵A caracterização estrutural e morfológica desta amostra reflete o comportamento das demais abordadas. Como a

imagens deixam claro que há mistura de duas fases distintas em tamanho. As de maior dimensão são evidentemente hexagonais de comprimento lado-a-lado de ≈ 230 nm.

A figura 4.24 c) mostra o difratograma de raios-X para esta mesma amostra. A posição dos picos corresponde aproximadamente bem com fases cúbica (α) e hexagonal (β) [5]. É notável que os picos da fase cúbica são mais largos de maneira geral. Isto é uma evidência de que as NPs nesta fase possuem tamanhos inferiores. Com base nisso concluí-se que as NPs menores (\approx dezenas de nm) são cúbicas.

A mistura de fase está provavelmente associada à temperatura de síntese utilizada, 300 °C. Esta é uma limitação do aparato de síntese utilizado (manta aquecedora). A fase desejada, hexagonal, é preferencialmente formada a temperatura de 330 °C, enquanto a cúbica em torno 270 °C [5]. Portanto a formação das duas fases provavelmente está associada com a temperatura intermediária utilizada.

4.3.2 Caracterização Magnética

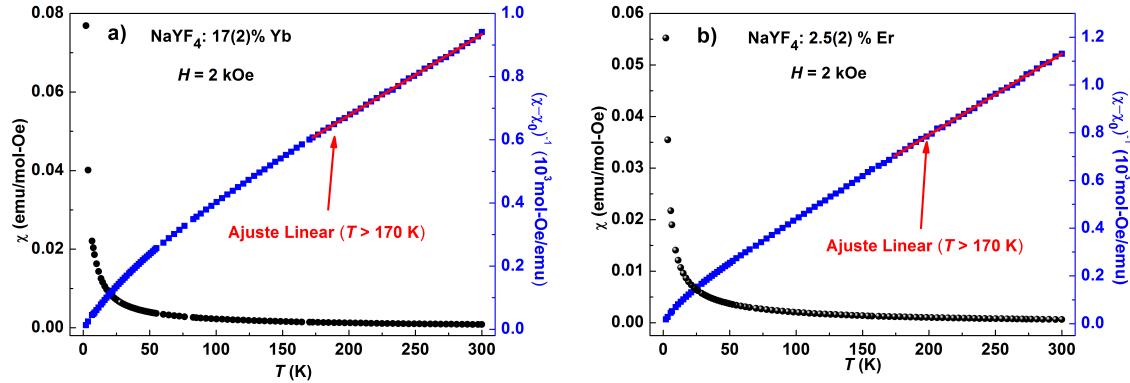


Figura 4.25: χ vs T para Nps de a) NaYF_4 :20%Yb e b) NaYF_4 :2%Er.

Com intuito de confirmar a incorporação e o estado de oxidação dos íons de terras-raras (Yb^{3+} e Er^{3+}) foram realizados experimentos de magnetização em função da temperatura e de ESR a baixa temperatura para as duas amostras mono-dopadas. É mostrada nas figuras 4.25 a) e b) a susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras NaYF_4 :20%Yb e NaYF_4 :2%Er respectivamente. Os valores de χ_0 (contribuição diamagnética) foram estimados pelo ajuste da Lei de *Curie-Weiss* acima de 170 K aproximadamente. Com base nos valores obtidos para χ_0 foi gráficado a inversa $(\chi - \chi_0)^{-1}$. Realizando o mesmo procedimento descrito na seção anterior síntese utilizada para este tipo de NPs é bem estabelecida na literatura (por exemplo [4,5]), mostrar reprodutibilidade não é objetivo desta seção.

para NPs de Au e Ag com impureza de Er^{3+} , no entanto limitando-se à temperaturas superiores estimou-se a concentração de $\approx 17\%$ de Yb^{3+} e de 2.5% de Yb^{3+} para as amostras. Esses valores estão em razoável acordo com os nominais.

É conhecido que, a baixa temperatura, a susceptibilidade dos íons dopantes trivalentes é afetada pelo campo cristalino da rede de NaYF_4 . O gráfico da inversa $(\chi - \chi_0)^{-1}$ deixa isto bastante evidente. A baixa temperatura há desvio do comportamento linear esperado para a lei de *Curie-Weiss*. O estudo detalhado do campo cristalino nestas amostras é dificultado pela mistura das fases hexagonal e cúbica das NPs.

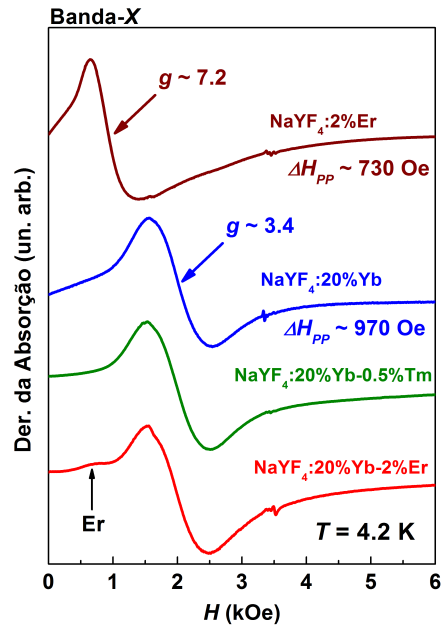


Figura 4.26: Espectros de ESR em 4.2 K para as NPs de $\text{NaYF}_4:\text{RE}$ (RE = Yb, Er e Tm).

A figura 4.26 mostra os espectros de ESR em banda-X para as duas amostras mono-dopadas e para as co-dopadas. Todos os espectros foram obtidos em 4.2 K. Os dois primeiros espectros correspondem aos espectros de pó dos estados fundamentais dos momentos magnéticos dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} localizados diluídos em NaYF_4 . Os espectros posteriores correspondem às amostras co-dopadas. O alargamento a altos campos dos espectros é provavelmente devido a alta anisotropia dos valores de g dos estados fundamentais dessas terras-raras.

Os resultados de susceptibilidade magnética e de ESR combinados confirmam a incorporação dos íons trivalentes Yb^{3+} e Er^{3+} .

4.3.3 Caracterização Óptica

As figuras 4.27 a) e b) mostram os espectros a emissão *Upconversion* para as NPs de NaYF_4 co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ respectivamente. A emissão foi estimulada por fótons no infra-vermelho (980 nm).⁶ Na figura 4.27 a) é mostrado o espectro de emissão corresponde a transições dos níveis excitados $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$. Estas transições são reponsaveis pela emissão no verde (≈ 520 e ≈ 550 nm) e no vermelho (≈ 670 nm), respectivamente.

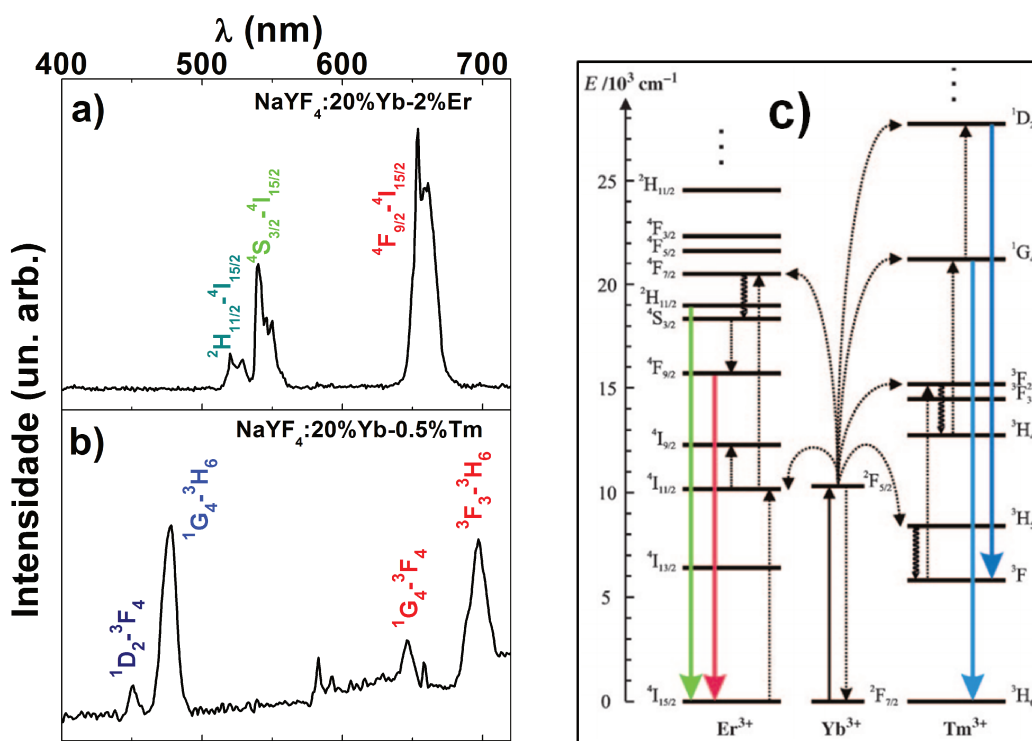


Figura 4.27: Espectros de emissão para as NPs de $\text{NaYF}_4:\text{RE}$ a) $\text{RE} = 20\%\text{Yb} \ 2\%\text{Er}$ b) $\text{RE} = 20\%\text{Yb} \ 0.5\%\text{Tm}$. c) Diagrama de níveis de energia que ilustra as transferências de energia que ocorrem durante o *Upconversion* para $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Setas contínuas, tracejadas e encaracoladas representam respectivamente transferências de energia radiativa, não radiativa e relaxação multi-fônon. Diagrama extraído de [80].

O diagrama da figura 4.27 c) mostra esquematicamente estas transições provenientes dos níveis excitados do íon Er^{3+} . Pode-se observar que as emissões no verde (500 - 580 nm) são menos intensas que as do vermelho (620 - 700 nm). Este efeito está associado com a dependência da

⁶Estes experimentos foram realizados pelo colaborador Dr. A. F. Garcia-Flores no CEM-UFABC

emissão com relaxação ao tamanho das NPs. Isto ocorre de maneira que a emissão no vermelho seja mais eficiente a medida que o tamanho da partícula aumenta [81]. Como mostrado nas figuras 4.24 as NPs de fase hexagonal tem dimensões da ordem de 200 nm. Resultados similares foram reportados por Gao et al. [82].

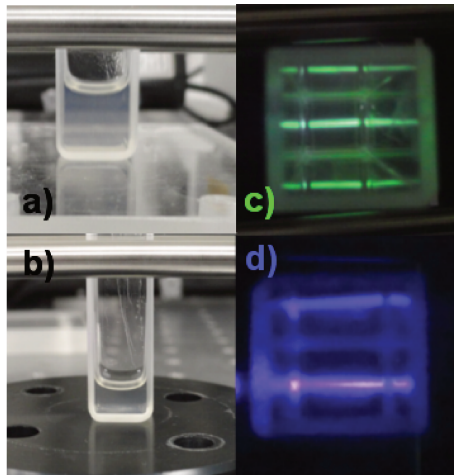


Figura 4.28: Fotografias da emissão *upconversion* das NPs de NaYF:RE a) e c) RE = 20%Yb/2%Er; b) e d) RE = 20%Yb/0.5%Tm.

Na figura 4.27 b) as bandas de emissão observadas em ≈ 451 nm e ≈ 477 nm (azul) estão associadas às transições $^1D_2-^3F_4$ e $^1G_4-^3H_6$. As bandas observadas em ≈ 647 nm e ≈ 697 nm estão associadas às transições $^1G_4-^3F_4$ e $^3F_3-^3H_6$. O diagrama da figura 4.27 c) mostra esquematicamente estas transições provenientes dos níveis excitados do íon Tm^{3+} . A figura 4.28 mostra as fotos tiradas durante a realização dos experimentos.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação foram sintetizados, estrutural e magneticamente caracterizados três tipos de nanopartículas (NPs): *i*) NPs de Au assistidas por óxidos do tipo R_2O_3 ($R = Er, Y$); *ii*) NPs metálicas, de Ag e Au, com impureza magnética diluída (Er^{3+}) utilizada como sonda microscópica permitindo estudo de propriedades físicas por Ressonância de Spin Eletrônico (ESR); *iii*) NPs de $NaYF_4$ mono e codopas com os íons de terras-raras (RE) Yb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} .

Nanopartículas tipo $Au-R_2O_3$ ($R = Er, Y$)

Por adaptação de métodos estabelecidos na literatura, [1–3] uma nova rota para síntese de NPs de Au com propriedades ferromagnéticas otimizadas pela inclusão de óxidos foi elaborada. Foram apresentados resultados de quatro amostras, uma assistida por óxido de érbio (Er_2O_3) e três por óxido de ítrio (Y_2O_3), mostrando assim razoável reprodutibilidade da rota proposta.

A caracterização morfológica (HRTEM e SEM) mostrou que as NPs resultantes possuem formas distintas e uma distribuição grande de tamanho, com dimensões entre 30 nm e 70 nm. As medidas de difração (de pó) de raios-X (XRD) mostram os picos do Au numa estrutura cúbica de face centrada (fcc) e os picos mais intensos dos respectivos óxidos, de Er e Y, utilizados na síntese. Pela fórmula de Scherrer foram estimados os diâmetros médios das NPs de cada uma das quatro amostras. As estimativas estão em bom acordo com as imagens de HRTEM e SEM.

Com base nas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs H) em 2 K e na análise termogravimétrica estimou-se um momento magnético efetivo de $\approx 0.2 \mu_B$ por átomo de Au na superfície das NPs. Este valor está dentro da faixa de valores reportados na literatura. [21] Uma das amostras de NPs de Au assistida por Y_2O_3 apresentou irreversibilidade ZFC-FC na medida e magnetização em função da temperatura (M vs T) e coercividade na M vs

H abaixo da temperatura de bloqueio média estimada. Estes resultados mostram o comportamento superparamagnético desta amostra indicando claramente que esta é constituída, pelo menos parcialmente, de NPs ferromagnéticas.

Além da caracterização magnetométrica usual, este trabalho apresentou um estudo via ESR para as NPs de Au assistidas por óxidos. A ressonância intensa detectada em $4.2 \text{ K} \leq T \leq 370 \text{ K}$ para as quatro amostras foi identificada como ressonância ferromagnética (FMR) principalmente pelo fato a de intensidade dos espectros apresentar comportamento quase constante, e portanto, não seguir a Lei de *Curie*. A estrutura dos espectros de FMR para permitiu identificar qualitativamente a diferença dos campos de demagnetização associada às direções de dimensão maior e menor de uma mesma NP. Resultados parciais de FMR foram obtidos para amostras NPs de Ag assistidas por óxidos de disprósio e érbio.

Apesar de não haver um consenso na literatura sobre o ferromagnetismo em NPs de Au, os resultados aqui apresentados podem ser interpretados de acordo com o cenário do chamado "efeito ligante" (*ligand effect*), onde buracos na camada 5d localizados são gerados por ligações Au-X na superfície das NPs [?], sendo X um elemento com eletronegatividade alta como por exemplo S [61], P e Cl. [62]

Uma perspectiva para as NPs Au assistidas por óxidos é obter amostras com baixa distribuição de tamanhos (monodispersas) o que permitiria uma análise quantitativa mais precisa em termos da estimativa do momento magnético efetivo dos átomos de Au, ou até mesmo, o momento efetivo médio de cada NP. [83] Outro passo seria variar a concentração de óxido nas sínteses com intuito de investigar o papel do óxido no surgimento do magnetismo.

Portanto, este trabalho gerou uma **nova rota para a síntese de NPs de Au que apresentam comportamento ferromagnético**. Além desta contribuição, foi proposta uma **maneira alternativa de caracterização** para estas partículas, a **Ressonância Ferromagnética**, que é uma prova microscópica do magnetismo.

Nanopartículas tipo $M_{1-x}Er_x$ ($M = \text{Ag, Au.}$)

Por um método ligeiramente modificado em relação ao das NPs tipo Au- R_2O_3 foram obtidas as NPs metálicas, de Ag e Au, dopadas com Er^{3+} (diluído - $M_{1-x}Er_x$, $x \leq 0.05$).

As medidas de XRD (de pó) apresentaram, além dos picos Ag-FCC e Au-FCC esperados, picos menos intensos deslocados para alto ângulo em ambas amostras apresentadas sugerindo que há dois parâmetros de rede distintos da mesma fase devido, provavelmente, a duas distribuições de forma e tamanho. A imagem SEM das NPs de Au mostrou partículas de formas cúbicas de $\approx 66 \text{ nm}$ e outras menores com formas mais arredondadas de acordo com a hipótese sugerida com base nos dados de XRD. Para as NPs de Ag foi realizado um experimento de Espectroscopia de Correlação

Fotônica (PCS) que indicou tamanho médio de ≈ 136 nm. Esta medida, portanto, pode não ser muito precisa pois as NPs de Ag decantam relativamente rápido em tolueno (solvente utilizado) dificultando a execução deste tipo de medida. A primeira perspectiva para as NPs de Ag é então realizar as medidas de microscopia para esclarecer estes resultados.

O estudo via ESR mostrou que: pela posição das linhas observadas (valor de g), pelas estruturas hiperfinas resolvidas do isótopo ^{167}Er e pelo comportamento *Curie* da intensidade dos espectros em função da temperatura o íon Er^{3+} está em um sítio cúbico. Efeitos de tamanho finito das NPs de Ag e Au foram revelados em três propriedades das ressonâncias de momento localizado observadas. Primeira, o campo local: tanto nas NPs de Ag como nas de Au não se observou deslocamento de g . Segunda, relaxação spin-rede: em ambas amostras não foi observada relaxação tipo *Korringa*. E terceira, o campo cristalino (CEF): houve um aumento significativo da separação energética entre o nível do estado fundamental (Γ_7) e o do primeiro estado excitado (Γ_8). Estes resultados sugerem que **a interação de troca entre os spins do Er^{3+} e dos elétrons de condução foi extinta e que o houve um aumento significativo da intensidade do CEF.**

Então a combinação das condições de borda e da presença de defeitos cristalinos imposta pelo tamanho finito das NPs podem afetar fortemente os elétrons de condução destes metais e, portanto, afetar propriedades estáticas e dinâmicas do estado fundamental do momento magnético colocado com impureza.

Assim como no caso das NPs tipo $\text{Au-R}_2\text{O}_3$ é necessário um controle melhor de tamanho e distribuição de tamanho. Isto possibilitaria sintetizar NPs maiores de modo que se recupere a relaxação *Korringa* e *g-shift* e, desse modo, poder determinar como esta transição se dá com a variação de tamanho. Outra perspectiva é a de obter NPs metálicas com propriedades ferromagnéticas e que ao mesmo tempo possuam a sonda magnética permitindo estudo dos efeitos de campo local e de histerese térmica de maneira ainda mais detalhada.

Nanopartículas de NaYF_4

As NPs de NaYF_4 mono e codopadas com Yb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} foram sintetizadas por um método já conhecido da literatura. [4, 5] As medidas de XRD (de pó) e as imagens de microscopia de varredura (SEM) mostraram que as NPs sintetizadas apresentam duas fases: cúbica de menor tamanho e hexagonal de ≈ 220 nm de dimensão.

Através de medidas de magnetização em função da temperatura (M vs T) foi estimada a concentração dos íons magnéticos nas amostras monodopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , portanto o desvio da lei de *Curie* devido aos efeitos de CEF impossibilitou boa precisão na estimativa. Linhas alargadas a alto campo devido os efeitos de CEF de ambas as fases foram observadas via ESR em 4.2 K para as quatro amostras apresentadas. A posição das linha permitiu **identificar os**

íons Er^{3+} e Yb^{3+} e confirmar a incorporação e os estados de oxidação dos mesmos. A mistura das fases, no entanto, impede um estudo detalhado do CEF. Portanto como perspectiva para que se possa fazer este estudo é necessário aperfeiçoar a rampa de temperatura e chegar a valores mais elevados para se obter NPs de uma única fase. Desse modo efeitos de CEF em função do tamanho também poderiam ser realizados.

A emissão *upconversion* no verde e no azul foi detectada a olho nú para as amostras codopadas com $20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ e $30\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ respectivamente. A grande perspectiva para esta classe de NPs é utilizá-las na otimização do processo de polimerização de resinas odontológicas. Durante o presente trabalho iniciou-se uma colaboração com o Prof. M. Giannini e seu aluno de doutorado R. Pachecu da Faculdade de Odontologia de Piracicaba (UNICAMP). Eles apresentaram o problema da penetração da luz azul (ativadora do processo de polimerização) nas resinas restauradoras limitando a polimerização à superfície incidente. Basicamente a idéia da colaboração é acrescentar de alguma maneira as NPs de NaYF_4 com $30\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ à resina e através da incidência de radiação no comprimento de onda do infra-vermelho, que não apresenta o problema de penetração, estimular a polimerização numa profundidade superior. Isto além de tornar o processo de restauração mais efetivo e duradouro o deixaria mais rápido, pois atualmente o faz-se a restauração por resinas adicionando diversas camadas finas de resina e após cada uma delas incide-se luz azul/violeta tentando assim contornar o problema da penetração.

De maneira geral, a perspectiva de controle de tamanho é fundamental para que se dê sequência neste trabalho com os três tipos de NPs abordados.

Apêndice A

Ressonância de Spin Eletrônico - Fenomenologia

Este apêndice é dedicado à apresentação do fenômeno de Ressonância de Spin Eletrônico. Utilizou-se como referência: Capítulos 1 e 2 da referência [74], Capítulo 2 da referência [84] e os capítulos de teoria da referência [85].

O fenômeno de ESR é baseado em transições dipolares magnéticas entre níveis de energia *Zeeman* estimuladas por radiação de microonda, mais especificamente pela componente de campo magnético, H_1 , da microonda. Uma simples visualização do fenômeno é possível considerando-se o caso simples de um elétron livre, ou seja, spin $s = 1/2$ e fator $g = 2.0023$. Este elétron possui, portanto, momento magnético associado ao momento angular intrínseco $\mu_s = -\mu_B$, onde μ_B é o magneton de *Bohr*. Na ausência de campo magnético o estado fundamental de um spin $1/2$ é duplamente degenerado em relação orientação relativa deste spin com respeito a um dado eixo. Aplicando-se um campo magnético, H , neste eixo haverá a quebra de degenerescência do estado fundamental (Efeito *Zeeman*) separando-o em dois níveis ($\pm 1/2 g\mu_B H$). A separação energética entre estes níveis *Zeeman* é $\Delta E = g\mu_B H$. O fenômeno de ESR ocorre então quando a energia da microonda utilizada, $h\nu$ (h é a constante de *Planck* e ν é a frequência da microonda), é igual a esta separação energética ΔE . Portanto a condição de ressonância pode ser escrita como $h\nu = g\mu_B H_0$. O experimento usualmente ocorre com a microonda aplicada com frequência ν fixa e o campo magnético é variado para que se atinja a condição de ressonância. A figura A.1 ilustra este caso simples de elétron livre.

Para obter uma expressão para a potência absorvida pela amostra, que é a grandeza efetivamente medida em um experimento típico de ESR, é necessário porém tratar do fenômeno levando em conta a relaxação, ou seja, o processo pelo qual os spins voltam ao estado de menor energia e, ainda,

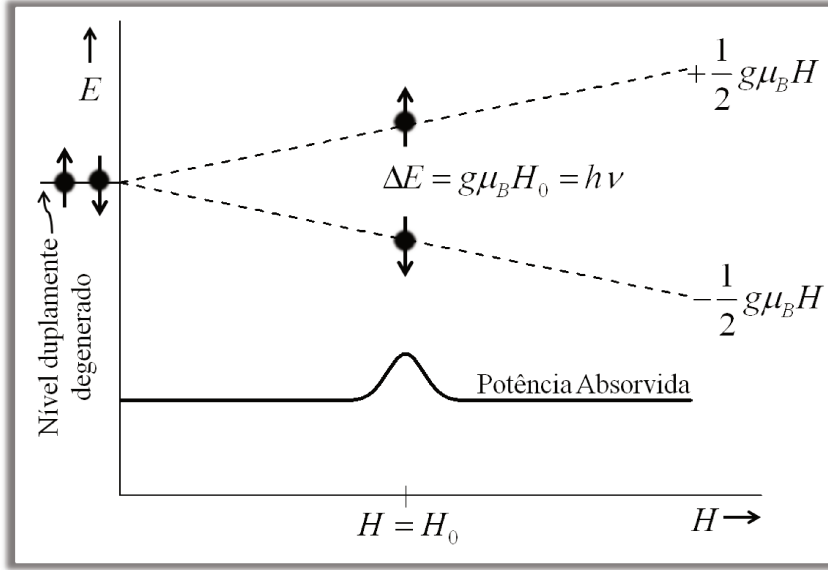


Figura A.1: ESR para elétron livre. A linha contínua representa a potência absorvida pelo elétron livre em função do campo.

considerar a contribuição de todos os spins em ressonância. Isto pode ser razoavelmente feito em um cenário semiclassico. Este cenário é descrito pelas equações fenomenológicas propostas por *Bloch* [86]. Para o caso de o campo magnético H ser paralelo ao eixo z (em coordenadas cartesianas) e a amostra possuir contribuição paramagnética para susceptibilidade, χ_0 , de modo que a magnetização de equilíbrio seja $M_0 = \chi_0 H$, as equações de *Bloch* são escritas como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_x}{\partial t} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{\partial M_y}{\partial t} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{\partial M_z}{\partial t} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \tag{A.1}$$

onde M_i é a componente do vetor magnetização, \vec{M} , da amostra na direção i , T_1 é o tempo de relaxação *spin-rede*, também chamado de *longitudinal*, e T_2 é tempo de relaxação spin-spin, também chamado de *transverso*. γ é o fator giromagnético $\gamma = -g(e/2mc)^1$, onde e e m são respectivamente

¹em CGS

o módulo da carga e a massa do elétron e c é velocidade da luz. $\vec{H} = H_{1x}\hat{x} + H_{1y}\hat{y} + H\hat{z}$, sendo H_{1i} a componente do campo magnético da microonda no eixo i^2 e \hat{i} é o versor na direção i .

Estas equações descrevem o comportamento dinâmico da magnetização na presença de um campo externo \vec{H} levando em conta processos de relaxação. A fenomenologia das equações está justamente na relaxação. *Bloch* assumiu que a magnetização longitudinal (no eixo z) tende ao seu valor de equilíbrio em uma taxa ($1/T_1$) proporcional ao desvio que ela está do valor M_0 . E analogamente, assumiu que as componentes transversas (x e y) tendem a anular-se em uma taxa ($1/T_2$) proporcional ao seus valores instantâneos.

As soluções do conjunto de eqs. A.1, nas condições que o experimento ocorre, mostram que existem componentes da magnetização transversa em fase e fora de fase com H_x . Para levar isso em conta é necessário que se insira o conceito de susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + j\chi''$, sendo $j = \sqrt{-1}$. As soluções das eqs. A.1 para as componentes real e imaginária da susceptibilidade complexa são³:

$$\begin{aligned}\chi' &= \frac{1}{2}\chi_0\omega_0T_2\frac{(\omega_0 - \omega)T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2T_2^2 + \gamma^2H_1^2T_1T_2} \\ \chi'' &= \frac{1}{2}\chi_0\omega_0T_2\frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2T_2^2 + \gamma^2H_1^2T_1T_2}\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

onde ω e ω_0 são a frequência angular da microonda e de ressonância. Pode-se mostrar que a potência absorvida pela amostra, P_{abs} , é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade complexa:

$$P_{abs} \propto \chi''H_1^2 \quad (\text{A.3})$$

²Para que ocorra o fenômeno de ESR é necessário que os campos magnéticos da microonda e o estático sejam perpendiculares entre si. Quânticamente falando isto está relacionado com os operadores de criação e destruição (S_{\pm}) que são necessários para que haja "dinâmica".

³Para o caso de a microonda ser linearmente polarizada.

Apêndice B

Superparamagnetismo

Neste apêndice será tratado o fenômeno de Superparamagnetismo. Os textos tomados como base para este apêndice são: Capítulo 11 da referência [87] e Seção 8.3 da referência [88].

Partículas ferromagnéticas suficientemente pequenas tendem a ter um só domínio ferromagnético (*single-domain*) pois o balanço entre a energia de demagnetização "economizada" pela formação de paredes de domínio e a energia para formação destas paredes desfavorece o surgimento de domínios distintos. A magnetização de uma partícula deste tipo fica geralmente restrita a estar alinhada paralela ou antiparalelamente a um determinado eixo. A determinação desse eixo, conhecido como eixo fácil, pode estar relacionada a anisotropia de magnetocristalinidade, ou a anisotropia de forma entre outras possíveis razões. Assume-se então que a densidade de energia de anisotropia, E , de cada partícula é dada por:

$$E = K \sin^2 \theta \tag{B.1}$$

onde θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo fácil da partícula e K é a constante de anisotropia, a qual quantifica a densidade de energia associada a esta anisotropia. A energia é, portanto, minimizada quando $\theta = \pi$ ou 0 , como ilustra a figura B.1. Uma partícula de volume V precisa de uma energia KV para inverter a magnetização em relação ao eixo fácil.

Em qualquer material, flutuações de energia térmica ocorrem continuamente em escala microscópica. Considerando então uma distribuição de partículas ferromagnéticas, que possuam um único domínio em uma matriz não magnética e assumindo que elas estejam relativamente separadas de modo que se possa negligenciar interações entre as partículas, para $k_B T \gg KV$ este sistema de partículas se comportará como um paramagneto, no qual os momentos magnéticos independentes não são momentos magnéticos atômicos (poucos magnetons de *Bohr*) mas um aglomerado de momentos, cada um deles no interior de uma partícula. Este sistema é portanto chamado de *superparamagneto*.

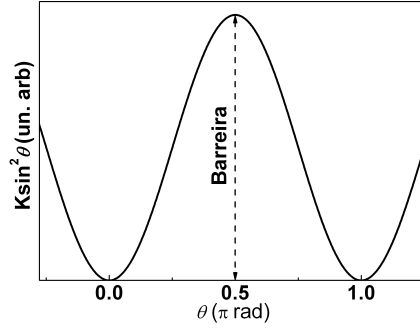


Figura B.1: Densidade de energia de anisotropia de uma partícula magnética. A energia é minimizada em $\theta = \pi$ ou 0.

Se $K = 0$, então cada partícula da distribuição não possui anisotropia e, então, o momento magnético total de cada partícula, μ_T , pode apontar para pontos em qualquer direção comportando-se de acordo com a teoria clássica do paramagnetismo. Neste caso a magnetização, M , deste conjunto de partículas obedece a função de *Langevin*:

$$M = n\mu_T \left[\coth \left(\frac{\mu_T H}{k_B T} \right) - \frac{1}{\mu_T H / k_B T} \right] \quad (\text{B.2})$$

onde n é o número de partículas por unidade de volume que o conjunto ocupa e H é o campo magnético aplicado. Como consequência dos valores altos de μ_T , o argumento da função de *Langevin*, $\mu_T H / k_B T$, pode assumir valores relativamente altos mesmo com valores ordinários de temperatura e campo magnético. Isto permite que se veja comportamento de saturação da magnetização facilmente, não exigindo para isto condições de baixíssimas temperaturas e altos campos como no caso de um paramagneto ordinário.

Em um outro extremo, onde K é diferente de zero e as partículas estão com seus eixos fáceis paralelos entre si e paralelos ao campo aplicado, então as direções possíveis de alinhamento dos momentos magnéticos são quantizadas, paralela ou antiparalelamente ao campo. Neste caso a teoria quântica deve ser utilizada e a magnetização terá o comportamento de uma tangente hiperbólica (caso especial da função de *Brillouin*). As equações para a magnetização tanto neste extremo quântico (regime estável), quanto no extremo clássico (regime superparamagnético) serão obedecidas se as partículas possuírem tamanho uniforme, ou seja, possuírem o mesmo momento magnético μ_T .

Em altas temperaturas os momentos magnéticos podem mudar de direção rapidamente. O

tempo de relaxação (flutuação), τ , de uma partícula é dado por ¹:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (\text{B.3})$$

onde τ_0 é tipicamente da ordem de 10^{-9} s. As flutuações de direção diminuem conforme o conjunto de partículas é resfriado, como ilustra a figura B.2. O sistema passa a ser estático (regime estável ou bloqueado) quando o tempo de medida é bem menor que o tempo τ . Definindo um tempo longo como 100 s, abaixo de uma temperatura $T_B \approx KV/25k_B$, cada partícula está presa a um dos dois mínimos de energia. Esta temperatura, T_B , é conhecida como *temperatura de bloqueio*.

Neste trabalho foram realizadas medidas de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em banda-X (9.4 GHz) para NPs de Au com propriedades ferromagnéticas. O tempo de medida desse experimento é da ordem do inverso da frequência, portanto o tempo de medida é aproximadamente igual a τ_0 . A temperatura de bloqueio tende a valores altíssimos nessa condição ($\tau \approx \tau_0 \rightarrow \exp(KV/k_B T_B) \approx 1$). Portanto do ponto de vista da técnica de ESR as NPs estão no regime bloqueado.

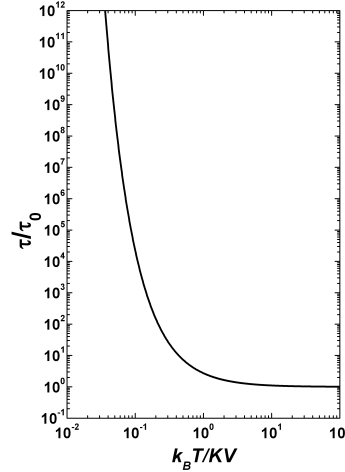


Figura B.2: Dependência do tempo de relaxação em função da temperatura (escalada por k_B/KV).

¹Esta equação é obtida assumindo-se que a taxa de relaxação da magnetização ($1/\tau$) é proporcional ao valor da magnetização.

Bibliografia

- [1] J. Vargas, W. Iwamoto, L. Holanda, S. Oseroff, P. Pagliuso, and C. Rettori, "Absence of exchange interaction between localized magnetic moments and conduction-electrons in magnetic ions diluted in ag-nanoparticles," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, no. 3, 2011.
- [2] G. Schmid and B. Corain, "Nanoparticulated gold: Syntheses, structures, electronics, and reactivities," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2003, no. 17, pp. 3081–3098, 2003.
- [3] Y. Tang and M. Ouyang, "Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering," *Nat Mater*, vol. 6, no. 10, pp. 754–759, 2007.
- [4] J.-C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, and J. A. Capobianco, "Synthesis of colloidal upconverting nanocrystals doped with Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} , Yb^{3+} via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 23, pp. 7444–7445, 2006.
- [5] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-d. Sun, L.-P. You, and C.-H. Yan, "High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: $\text{Å}\%$ controlled synthesis and optical properties," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 19, pp. 6426–6436, 2006. PMID: 16683808.
- [6] G. L. Hornyak, H. F. Tibbals, J. Dutta, and J. J. Moore, *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. CRC Press, 2009.
- [7] *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. London, UK: A Report by The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, 2004.
- [8] C. M. Lieber, "Nanoscale science and technology: Building a big future from small things," *MRS bulletin*, vol. 28, no. 7, pp. 486–491, 2003.

- [9] G. M. Whitesides, "Nanoscience, nanotechnology, and chemistry," *Small*, vol. 1, no. 2, pp. 172–179, 2005.
- [10] N. R. Jana, L. Gearheart, S. O. Obare, and C. J. Murphy, "Anisotropic chemical reactivity of gold spheroids and nanorods," *Langmuir*, vol. 18, no. 3, pp. 922–927, 2002.
- [11] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, "Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties," *Science*, vol. 281, no. 5383, pp. 1647–1650, 1998.
- [12] A. Henglein, "Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 21, pp. 5457–5471, 1993.
- [13] G. Schmid and U. Simon, "Gold nanoparticles: assembly and electrical properties in 1–3 dimensions," *Chem. Commun.*, no. 6, pp. 697–710, 2004.
- [14] K. Borgohain, J. Singh, M. R. Rao, T. Shripathi, and S. Mahamuni, "Quantum size effects in cuo nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 61, no. 16, p. 11093, 2000.
- [15] W.-H. Li, C. C. Yang, F. C. Tsao, and K. C. Lee, "Quantum size effects on the superconducting parameters of zero-dimensional pb nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 184507, Nov 2003.
- [16] H. S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama, and J. W. Haus, "Controlled synthesis and quantum-size effect in gold-coated nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 12052–12056, Oct 1994.
- [17] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, "Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine si particles," *Applied Physics Letters*, vol. 56, no. 24, pp. 2379–2380, Jun.
- [18] Y. Volokitin, J. Sinzig, L. De Jongh, G. Schmid, M. Vargaftik, and I. Moiseevi, "Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles," *Nature*, vol. 384, pp. 621–623, 1996.
- [19] H. Hori, T. Teranishi, Y. Nakae, Y. Seino, M. Miyake, and S. Yamada, "Anomalous magnetic polarization effect of pd and au nano-particles," *Physics Letters A*, vol. 263, pp. 406 – 410, 1999.
- [20] P. Crespo, R. Litran, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sanchez-Lopez, M. A. Garcia, A. Hernando, S. Penades, and A. Fernandez, "Permanent magnetism, magnetic anisotropy, and hysteresis of thiol-capped gold nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 087204, Aug 2004.

- [21] J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J. D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola, and T. Rojo, "Chemically induced permanent magnetism in au, ag, and cu nanoparticles: Localization of the magnetism by element selective techniques," *Nano Letters*, vol. 8, no. 2, pp. 661–667, 2008. PMID: 18215085.
- [22] S. Trudel, "Unexpected magnetism in gold nanostructures: making gold even more attractive," *Gold Bulletin*, vol. 44, pp. 3–13, 2011.
- [23] M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold," *Catalysis Today*, vol. 36, no. 1, pp. 153 – 166, 1997.
- [24] G. C. Bond, "Gold: a relatively new catalyst," *Catalysis Today*, vol. 72, pp. 5 – 9, 2002.
- [25] R. Grisel, K.-J. Weststrate, A. Gluhoi, and B. Nieuwenhuys, "Catalysis by gold nanoparticles," *Gold Bulletin*, vol. 35, pp. 39–45, 2002.
- [26] R. Shukla, V. Bansal, M. Chaudhary, A. Basu, R. R. Bhonde, and M. Sastry, "Biocompatibility of gold nanoparticles and their endocytotic fate inside the cellular compartment: A microscopic overview," *Langmuir*, vol. 21, no. 23, pp. 10644–10654, 2005.
- [27] I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, "Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-egfr antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer," *Nano Letters*, vol. 5, no. 5, pp. 829–834, 2005. PMID: 15884879.
- [28] X. Huang, P. Jain, I. El-Sayed, and M. El-Sayed, "Plasmonic photothermal therapy (phtt) using gold nanoparticles," *Lasers in Medical Science*, vol. 23, pp. 217–228, 2008.
- [29] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, p. 2346, 2005.
- [30] "Bactericidal effects of ag nanoparticles immobilized on surface of sio2 thin film with high concentration," *Current Applied Physics*, vol. 9, no. 6, pp. 1381 – 1385, 2009.
- [31] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 267–297, 2007. PMID: 17067281.
- [32] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, "A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 35, pp. 10596–10604, 2002. PMID: 12197762.

- [33] F. Auzel, "Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 139–174, 2004. PMID: 14719973.
- [34] L. Wang and Y. Li, "Green upconversion nanocrystals for dna detection," *Chem. Commun.*, vol. 0, pp. 2557–2559, 2006.
- [35] K. KÄ¶nig, "Multiphoton microscopy in life sciences," *Journal of Microscopy*, vol. 200, no. 2, pp. 83–104, 2000.
- [36] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies," *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, no. 1, pp. 545–610, 2000.
- [37] J. E. Roberts, "Lanthanum and neodymium salts of trifluoroacetic acid," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, no. 5, pp. 1087–1088, 1961.
- [38] C. P. Poole Jr., *Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, Inc., 1967.
- [39] R. T. Weber, *EMX User's Manual*. Bruker Instruments, Inc., 1995.
- [40] J. Jiang and R. T. Weber, *Elexsys E 500 User's Manual*. Bruker Instruments, Inc., 2001.
- [41] M. Tinkhan, *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill Kogakusha, 1975.
- [42] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements - Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement*. Quantum Design, 1994.
- [43] *Magnetic Property Measurement System - Reciprocating Sample Option User's Manual*. Quantum Design, Inc., 2001.
- [44] R. R. Urbano, *Tese de Doutorado - Propriedades Magnéticas de Sistemas com Elétrons Fortemente Correlacionados: MgB2 supercondutor, CaB6 semicondutor e, EuB6 semi-metálico ferromagnético*. (Orientador por C. Rettori), 2004.
- [45] T. M. Garitezi, *Dissertação de Mestrado - Magnetismo e Supercondutividade em Novos Compostos Intermetálicos à Base de FeAs*. (Orientador por P. G. Pagliuso), 2011.
- [46] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice-Hall, Inc., 3 ed., 2001.
- [47] W. P. Davey, "Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals," *Phys. Rev.*, vol. 25, pp. 753–761, Jun 1925.

- [48] H. Bommer, "Die gitterkonstanten der c-formen der oxyde der seltenen erdmetalle," *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 241, p. 273, 1939.
- [49] A. Fert, "Structure de quelques oxydes de terres rares," *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, vol. 85, pp. 267–270, 1962.
- [50] L. J. Tao, D. Davidov, R. Orbach, and E. P. Chock, "Hyperfine splitting of er and yb resonances in au: A separation between the atomic and covalent contributions to the exchange integral," *Phys. Rev. B*, vol. 4, pp. 5–9, Jul 1971.
- [51] C. Rettori, D. Davidov, and H. M. Kim, "Crystalline-field effects in the epr of er in various cubic metals," *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 5335–5337, Dec 1973.
- [52] G. Lopes, J. M. Vargas, S. K. Sharma, F. Beron, K. R. Pirota, M. Knobel, C. Rettori, and R. D. Zysler, "Agfe₃o₄ dimer colloidal nanoparticles: Synthesis and enhancement of magnetic properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 22, pp. 10148–10152, 2010.
- [53] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreño, E. Longo, and E. R. Leite, "Superparamagnetism and magnetic properties of ni nanoparticles embedded in sio₂," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 104406, Sep 2002.
- [54] B. Sohn, R. Cohen, and G. Papaefthymiou, "Magnetic properties of iron oxide nanoclusters within microdomains of block copolymers," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 182, pp. 216 – 224, 1998.
- [55] C. Gonzalez, Y. Simon-Manso, M. Marquez, and V. Mujica, "Chemisorption-induced spin symmetry breaking in gold clusters and the onset of paramagnetism in capped gold nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 2, pp. 687–691, 2006.
- [56] L. Suber, D. Fiorani, G. Scavia, P. Imperatori, and W. R. Plunkett, "Permanent magnetism in dithiol-capped silver nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 6, pp. 1509–1517, 2007.
- [57] W.-H. Li, C.-W. Wang, C.-Y. Li, C. K. Hsu, C. C. Yang, and C.-M. Wu, "Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in sn nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 094508, Mar 2008.
- [58] A. Hernando, P. Crespo, and M. A. García, "Origin of orbital ferromagnetism and giant magnetic anisotropy at the nanoscale," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 057206, Feb 2006.
- [59] A. Ayuela, P. Crespo, M. Garcia, A. Hernando, and P. M. Echenique, "sp magnetism in clusters of gold thiolates," *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 1, p. 013064, 2012.

- [60] P. De la Presa, M. Multigner, J. De la Venta, M. Garcia, and M. Ruiz-Gonzalez, "Structural and magnetic characterization of oleic acid and oleylamine-capped gold nanoparticles," *Journal of applied physics*, vol. 100, no. 12, pp. 123915–123915, 2006.
- [61] P. Dutta, S. Pal, M. Seehra, M. Anand, and C. Roberts, "Magnetism in dodecanethiol-capped gold nanoparticles: Role of size and capping agent," *Applied physics letters*, vol. 90, no. 21, pp. 213102–213102, 2007.
- [62] M. A. Munoz-Marquez, E. Guerrero, A. Fernandez, P. Crespo, A. Hernando, R. Lucena, and J. C. Conesa, "Permanent magnetism in phosphine-and chlorine-capped gold: from clusters to nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, no. 4, pp. 1307–1318, 2010.
- [63] C.-Y. Li, C.-M. Wu, S. K. Karna, C.-W. Wang, D. Hsu, C.-J. Wang, and W.-H. Li, "Intrinsic magnetic moments of gold nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 174446, May 2011.
- [64] H. Hori, Y. Yamamoto, T. Iwamoto, T. Miura, T. Teranishi, and M. Miyake, "Diameter dependence of ferromagnetic spin moment in au nanocrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 174411, May 2004.
- [65] E. Owen and E. Yates, "Xli. precision measurements of crystal parameters," *Philosophical Magazine Series 7*, vol. 15, no. 98, pp. 472–488, 1933.
- [66] H. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallographica*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.
- [67] R. Young, A. Sakthivel, T. Moss, and C. Paiva-Santos, "Dbws-9411-an upgrade of the dbws*. * programs for rietveld refinement with pc and mainframe computers," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 28, no. 3, pp. 366–367, 1995.
- [68] W. Qi and M. Wang, "Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, no. 1, pp. 51–57, 2005.
- [69] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [70] F. J. Dyson, "Electron spin resonance absorption in metals. ii. theory of electron diffusion and the skin effect," *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 349–359, Apr 1955.
- [71] G. Feher and A. F. Kip, "Electron spin resonance absorption in metals. i. experimental," *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 337–348, Apr 1955.
- [72] R. Chui, R. Orbach, and B. Gehman, "Hyperfine splitting of a localized moment in a metal," *Physical Review B*, vol. 2, no. 7, p. 2298, 1970.

- [73] L. Tao, D. Davidov, R. Orbach, and E. Chock, "Hyperfine splitting of er and yb resonances in au: A separation between the atomic and covalent contributions to the exchange integral," *Physical Review B*, vol. 4, no. 1, p. 5, 1971.
- [74] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford, 1970.
- [75] D. Davidov, R. Orbach, C. Rettori, D. Shaltiel, L. Tao, and B. Ricks, "Electron-spin resonance of rare-earth ions in the actinide cubic metal th," *Physical Review B*, vol. 5, no. 5, p. 1711, 1972.
- [76] J. Koringa, "Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals," *Physica*, vol. 16, pp. 601 – 610, 1950.
- [77] D. Davidov, C. Rettori, A. Dixon, K. Baberschke, E. P. Chock, and R. Orbach, "Crystalline-field effects in the electron-spin resonance of rare earths in the noble metals," *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 3563–3568, Oct 1973.
- [78] G. E. Barberis, D. Davidov, J. P. Donoso, C. Rettori, J. F. Suassuna, and H. D. Dokter, "Electron spin resonance of nd and gd in d-band intermetallic compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 19, pp. 5495–5506, Jun 1979.
- [79] R. Scheps, "Upconversion laser processes," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 20, no. 4, pp. 271 – 358, 1996.
- [80] S. Heer, K. Kompe, H.-U. Gudel, and M. Haase, "Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped nayf4 nanocrystals," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 23-24, pp. 2102–2105, 2004.
- [81] S. Schietinger, L. d. S. Menezes, B. Lauritzen, and O. Benson, "Observation of size dependence in multicolor upconversion in single yb3+, er3+ codoped nayf4 nanocrystals," *Nano letters*, vol. 9, no. 6, pp. 2477–2481, 2009.
- [82] D. Gao, X. Zhang, and W. Gao, "Tuning upconversion emission by controlling particle shape in nayf 4: Yb3+ er3+ nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 3, pp. 033505–033505, 2012.
- [83] P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, "Magnetic properties of nearly defect-free maghemite nanocrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 174428, Nov 2004.
- [84] G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*. New York: W. A. Benjamin, Inc., 1962.

- [85] W. A. Iwamoto, *Tese de Doutorado - Ressonancia de spin eletronico (ESR) em sistemas de dimensoes reduzidas*. (Orientador por P. G. Pagliuso), 2011.
- [86] F. Bloch, "Nuclear induction," *Phys. Rev.*, vol. 70, pp. 460–474, Oct 1946.
- [87] B. D. Cullity and C. D. Grahnan, *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2 ed., 2009.
- [88] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.