

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Física Gleb Wataghin**

**Propriedades Magnéticas de Sistemas Nanocristalinos**

Ana Lúcia Brandl

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Knobel

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Campinas  
Junho de 2004

Dedico essa tese aos meus pais, ao Sérgio e à minha filhota Helena.

## Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Marcelo Knobel, pelo seu apoio constante durante o desenvolvimento dessa tese e pela sua preocupação com a minha formação profissional. Ao Prof. Paolo Allia pelas discussões e por ter me recebido tão bem no *Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris*, em Torino na Itália, durante meu estágio no final de 2003. Aos pesquisadores do grupo Leandro M. Socolovsky e Edson Fernando Ferrari pelas inúmeras discussões sobre os assuntos abordados nessa tese.

Aos colegas (e amigos) de grupo Juliano, Rafael, Alberto, Gerivaldo, José, Wallace e Wagner, pelas frutíferas discussões e por serem muuuito legais. Ao pessoal do LMBT, Cleusa, Célia, Valter e Cristina por sua simpatia e amizade.

Agradeço aos amigos da pós graduação pelos momentos de descontração e, principalmente, pela amizade preciosa: Tersio, Cinthia, Armando e Fernanda, Cabelo e Fernandoca, Zola e Elida, Roma, Júlio e Dani, Herculano, Urbano, Marta, Eliana, Doretto, Vitor e Henrique, que contribuíram, de uma forma ou outra, para que este trabalho chegasse ao fim. Muitos desses amigos terminaram ou estão terminando seu doutorado, vários estão saindo da Unicamp para trabalhar ou para fazer o pós-doutorado em outras universidades. Depois de tantos anos de amizade, é com tristeza que vejo-os partir para lugares distintos.

Agradeço aos meus pais, Ana Maria e Edmundo, os quais sempre me deram apoio nos estudos e sempre me presentearam com muito amor e carinho.

Agradeço ao meu marido Sérgio, por ser adorável, companheiro e paciente, mesmo depois de quase 15 anos juntos. Agradeço também por ter insistido para que eu escrevesse essa tese em Latex e por ter me ensinado a usar a linguagem.

Agradeço ao pessoal da secretaria da Pós-Graduação, principalmente Maria Ignez, Armando e Alessandra, pela simpatia e ajuda com as burocracias.

Finalmente, agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro durante a iniciação científica, o mestrado e o doutorado aqui no Instituto de Física da Unicamp.

## Resumo

Sistemas magnéticos granulares são constituídos de pequenas partículas magnéticas imersas numa matriz não magnética. Essas partículas têm formas e tamanhos variados, eixos de anisotropia variados e orientados aleatoriamente e, dependendo do tipo de matriz (isolante ou condutora) e da concentração do material magnético, diferentes tipos de interações magnéticas podem estar presentes. Esses materiais apresentam diversas propriedades físicas interessantes, como magneto-resistência gigante e efeito Hall gigante. Devido à complexidade desses sistemas, a sua magnetização só pode ser calculada analiticamente em dois casos limites: quando a temperatura é zero (modelo Stoner-Wohlfarth) ou quando a temperatura é alta (modelo de Langevin). Embora o modelo de Langevin seja aplicado com bastante sucesso para temperaturas acima da temperatura de bloqueio média  $\langle T_B \rangle$  do sistema, mostramos nesse trabalho que os resultados podem ser enganosos, fornecendo parâmetros estruturais muito diferentes dos reais. Essas discrepâncias podem ser atribuídas a efeitos de interações magnéticas e a efeitos de anisotropia, ambos desconsiderados no formalismo de Langevin. Os principais resultados experimentais apresentados nesta dissertação foram obtidos de um conjunto de filmes granulares do tipo metal-isolante, com partículas nanocristalinas de Co imersas numa matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$ , fabricados por evaporação catódica. A caracterização magnética foi realizada através de medidas de magnetização em função do campo, susceptibilidade resfriada com e sem campo magnético aplicado e magnetização termo-remanente. A caracterização estrutural foi realizada através de medidas de microscopia de transmissão de elétrons, difração de raio-x e espalhamento de raio-x a baixo ângulo.

## Abstract

Granular magnetic systems are formed by magnetic grains whose size is of the order of a few nanometers, embedded in a non-magnetic (insulating or metallic) matrix. These ultrafine particle systems present size, shape, and anisotropy distributions, besides randomly orientated easy directions. Magnetic interactions always exist, being stronger or weaker according to the volume concentration and the matrix type. These systems have shown interesting magnetotransport properties, as giant magnetoresistance and giant Hall effect. Owing to the inherent complexity of the nanostructure, the magnetization can be analytically calculated only in two limiting cases: when  $T = 0$  (Stoner-Wohlfarth model) or for high temperatures (Langevin model). The Langevin model presents very good results when applied at temperatures higher than the mean blocking temperature  $\langle T_B \rangle$  of the system. However this adequacy can be just apparent: the obtained structural parameters are very different from the real ones, as we show in this work. These discrepancies can be attributed to magnetic interactions and anisotropy effects, both unconsidered in the Langevin formalism. The main results presented in this thesis were obtained from a set of metal-insulator granular films, composed of Co nanoparticles immersed in an amorphous  $\text{SiO}_2$  matrix. The films were produced by magnetron co-sputtering. The magnetic characterization was performed with magnetization loops, zero-field cooled and field cooled susceptibilities, and thermoremanent magnetization. The microstructural characterization was done by transmission electron microscopy, x-ray diffraction, and small angle x-ray scattering.



# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Propriedades Magnéticas dos Sólidos Granulares</b>	<b>3</b>
1.1	Introdução . . . . .	3
1.2	Domínios Magnéticos e Efeitos de Tamanho . . . . .	4
1.3	Anisotropia Magnética . . . . .	5
1.4	Superparamagnetismo . . . . .	10
1.5	Relaxação Magnética . . . . .	11
1.6	Modelo de Stoner-Wolffarth . . . . .	14
1.7	Coercividade . . . . .	15
1.8	Conclusões . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Modelagem Fenomenológica de Nanopartículas Magnéticas</b>	<b>17</b>
2.1	Introdução . . . . .	17
2.2	Sistema de Partículas Não-Interagentes, com Distribuição de Tamanhos . . . . .	23
2.3	Sistema de Partículas Interagentes com Distribuição de Tamanhos . . . . .	31
2.4	Sistema de Partículas com Anisotropia e Distribuição de Tamanhos . . . . .	33
2.5	Conclusões . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Amostras e Métodos Experimentais</b>	<b>41</b>
3.1	Fabricação de Amostras . . . . .	41
3.2	Técnicas de Caracterização Estrutural . . . . .	42
3.3	Técnicas de Caracterização Magnética . . . . .	44
3.4	Conclusões . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Resultados para o Sistema Co-SiO<sub>2</sub></b>	<b>47</b>
4.1	Introdução . . . . .	47
4.2	Amostras . . . . .	48
4.3	Caracterização Estrutural . . . . .	48
4.4	Caracterização Magnética . . . . .	51
4.4.1	Microscopia de Força Magnética (MFM) . . . . .	53
4.4.2	Curvas ZFC/FC e TRM . . . . .	55
4.4.3	Curvas de Susceptibilidade ac da amostra Co <sub>0.35</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>0.65</sub> . . . . .	62
4.4.4	Ajustes das curvas M(H) – modelo sem interações . . . . .	70
4.4.5	Ajustes das curvas M(H) – modelo superparamagnético interagente . . . . .	73
4.4.6	Ajustes das curvas M(H) - modelo com anisotropia . . . . .	76

4.5	Conclusões . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Outros Sistemas Estudados</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões Gerais e Perspectivas</b>	<b>101</b>
<b>A</b>	<b>Artigos Publicados</b>	<b>103</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>105</b>

# Lista de Figuras

1.1	Ilustração sobre a formação de domínios magnéticos. . . . .	5
1.2	Perfil da energia de anisotropia efetiva (Equação (1.4)). . . . .	8
1.3	Perfil da energia de anisotropia efetiva com campo magnético aplicado (Equação (1.5)). . . . .	9
1.4	Ciclos de histerese da amostra de $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ medidos em duas temperaturas diferentes, 5 e 300 K. A curva medida a 5 K apresenta um ciclo de histerese bem definido, característico de um sistema de partículas bloqueadas. A curva medida a 300 K é característica de um sistema de partículas superparamagnéticas, com magnetização remanente e campo coercivo nulos. . . . .	13
1.5	Partícula elipsoidal com o eixo fácil fazendo um ângulo $\theta$ com o momento magnético e um ângulo $\alpha$ com a direção do campo magnético. . . . .	14
1.6	Curvas de magnetização reduzida ( $M/M_S$ ) em função do campo magnético reduzido ( $H/H_K$ ) para um elipsóide alongado. As curvas foram calculadas para diferentes orientações do campo magnético em relação ao eixo fácil (a) e para uma sistema com os eixos fáceis orientados aleatoriamente (b), com base no modelo de Stoner-Wohlfarth [17]. . . . .	15
1.7	Coercividade em função do diâmetro da partícula, para diversos tipos de sistemas magnéticos [17]. . . . .	16
2.1	Distribuição log-normal, com valor mediano $x_0 = 3$ e largura $\sigma_x = 0.4$ , ilustrando a diferença entre valores de típico, médio e mediano. . . . .	18
2.2	Símbolos sólidos: simulação de uma curva de magnetização de um conjunto de partículas de Co, interagentes e idênticas, com $\mu = 1.58 \times 10^4 \mu_B$ , para a temperatura de 82 K, obtida por Kechrakos e Trohidou [35]. Linha sólida: ajuste utilizando a função de Langevin clássica com $\mu = 4 \times 10^3 \mu_B$ e $T = 82$ K. Linha tracejada: função de Langevin com $\mu = 1.58 \times 10^4 \mu_B$ e $T = 82$ K. . . . .	20
2.3	Curvas de susceptibilidade ZFC/FC em função da temperatura. As simulações foram obtidas a partir das Equações (2.17) e (2.19), para diferentes valores de temperatura de bloqueio $T_B$ e de largura de distribuição $\sigma$ . À esquerda, $\sigma = 0.4$ com $T_B = 150$ K (a), $T_B = 100$ K (b) e $T_B = 60$ K (c). À direita, $T_B = 30$ K com $\sigma = 1.0$ (d), $\sigma = 0.5$ (e) e $\sigma = 0.1$ (f). . . . .	29
2.4	Curvas de magnetização TRM em função da temperatura. As simulações foram obtidas a partir da Equação (2.20), calculadas com diferentes de temperatura de bloqueio $T_B$ e de larguras de distribuição $\sigma$ . Parâmetros utilizados: (a) $\sigma = 0.4$ , com $T_B = 150, 100$ e $60$ K e (b) $T_B = 30$ K, com $\sigma = 1.0, 0.5$ e $0.1$ . . . . .	30
2.5	Curvas de magnetização em função do campo simuladas com a Equação (2.41), utilizando $T_B = 42$ K e $\alpha = 25T_B/T$ (símbolos). . . . .	35

2.6	Parâmetros $\mu_0$ e $\sigma_\mu$ em função da temperatura obtidos através do ajuste superparamagnético convencional considerando uma distribuição lognormal (Equação 2.5). O momento mediano aparente aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a largura da distribuição diminui. As curvas $\mu_0(T)$ e $\sigma_\mu(T)$ não têm significado físico, só comprovam que os efeitos de anisotropia são relevantes mesmo para temperaturas bem acima da temperatura de bloqueio média do sistema ( $T_B = 42 K$ ). . . . .	36
2.7	Curva de magnetização em função do campo simulada a 250 K com a Equação (2.41), utilizando $T_B = 42 K$ , $\alpha = 25T_B/T$ , $\mu_0 = 1000 \mu_B$ e $\sigma = 0.5$ (símbolos). A linha contínua é o melhor ajuste obtido utilizando uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal (Equação (2.5)). . . . .	37
2.8	Curvas M(H) simuladas a 50 K. A linha contínua é uma simulação com o modelo superparamagnético convencional, considerando um sistema monodisperso com $\mu = 1000 \mu_B$ . A linha do tipo traço-ponto é a simulação considerando os efeitos de anisotropia, com um campo de anisotropia $H_A = 2K/M_S = 10 Koe$ . A linha tracejada é a simulação MC considerando interações de troca com $J = 2500 K$ . Os símbolos correspondem à simulação MC com o efeito conjunto de anisotropia e de interação de troca. . . . .	38
2.9	Os símbolos correspondem a curva M(H) simulada com efeito de anisotropia e interações de troca. . . . .	39
4.1	Imagens de TEM de alta resolução das amostras $Co_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ (a) e $Co_{0.41}(SiO_2)_{0.59}$ (b). A imagen de TEM da amostra com fração volumétrica $x = 0.41$ indica a presença de diversas partículas se tocando. . . . .	49
4.2	Imagens de TEM a campo claro (alto) e a campo escuro (baixo) da amostra de $Co_{0.35}(SiO_2)_{0.65}$ . Histograma de tamanhos obtido de diversas imagens TEM a campo escuro, ajustadas com uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal, com $D_0 = 3.2 nm$ e $\sigma_D = 0.43$ (à direita) [42]. . . . .	50
4.3	Imagens de TEM a campo claro das amostras de $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ , onde $x = 0.25$ em (a), $x = 0.45$ em (b), $x = 0.63$ em (c) e $x = 0.71$ em (d). . . . .	51
4.4	Histogramas dos diâmetros das partículas (barras) obtidos através da análise das imagens TEM a campo escuro, ajustados com uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal (linha sólida) para as amostras de $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ , onde $x = 0.25$ em (a), $x = 0.45$ em (b), $x = 0.62$ em (c) e $x = 0.72$ em (d). . . . .	52
4.5	Difratogramas de RX de algumas amostras de $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ . . . . .	53
4.6	Espectros de SAXS das amostras de $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ . . . . .	54
4.7	Espectro de SAXS da amostra de $Co_{0.25}(SiO_2)_{0.65}$ (símbolos) e ajuste utilizando a Equação (4.1). No destaque: distribuição gaussiana, com $D_0 = 2.1 nm$ e $\sigma = 0.3 nm$ , obtida do ajuste do espectro de SAXS (linha contínua) e distribuição lognormal, com $D_0 = 2.4 nm$ e $\sigma = 0.594$ , obtida extrapolação para valores altos de temperatura das curvas $\mu_0(T)$ e $\sigma(T)$ , obtidas dos ajustes das curvas M(H) com o modelo SP convencional (linha tracejada). Os dois pontos em destaque na distribuição lognormal correspondem a $\langle \mu \rangle$ e $2 \langle \mu \rangle$ . . . . .	55
4.8	Curvas de magnetização em função do campo do substrato de vidro, medidas para diversas temperaturas, mostrando que era pouco recomendável utilizar os filmes depositados sobre vidro. . . . .	56

4.9	Imagens 3D de microscopia de força magnética (MFM) das amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . As dimensões são (a) $x = 0.35$ , $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 31.39 \text{ nm}$ ; (b) $x = 0.51$ , $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 6.8 \text{ nm}$ ; (c) $x = 0.77$ , $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 12.39 \text{ nm}$ [62]. . . . .	57
4.10	Gráfico log-log dos perímetros $P$ dos domínios magnéticos em função de suas áreas $A$ , obtidos das imagens MFM, para as amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com $x = 0.35, 0.51, 0.77$ . . . . .	58
4.11	Imagem de microscopia força magnética (alto) e de microscopia de força atômica (baixo) da amostra $\text{Co}_{0.77}(\text{SiO}_2)_{0.23}$ . [69] . . . . .	59
4.12	Curvas de susceptibilidade ZFC/FC medidas com um campo aplicado de $20 \text{ Oe}$ das amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com $0.35 < x < 0.50$ [42]. . . . .	60
4.13	Curvas de magnetização termo-remanente, normalizadas pelos valores obtidos a $2 \text{ K}$ das amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com $0.35 < x < 0.50$ [42]. . . . .	61
4.14	Curva experimental de susceptibilidade ZFC/FC da amostra $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ (círculos abertos) e curva teórica obtida a partir dos dados de TEM, com $\langle T_B \rangle = 22.4 \text{ K}$ e $\sigma = 1.3$ (linha tracejada). A linha sólida é o melhor ajuste obtido com o modelo de partículas não interagentes, utilizando $\langle T_B \rangle = 51.3 \text{ K}$ e $\sigma = 0.25$ [42]. . . . .	62
4.15	Esquema simplificado ilustrando a formação de “superpartículas” acopladas dentro do comprimento de correlação $\Lambda$ , através de interação dipolar (A) e ilustrando o contato entre partículas, responsável por uma redução na barreira de anisotropia das partículas, através de interações de troca (B). . . . .	63
4.16	Inverso da susceptibilidade ZFC em função da temperatura (símbolos). A linha contínua é um ajuste linear da região de alta temperatura, cuja extrapolação fornece uma temperatura de ordenamento aparente $T_0 = 81 \text{ K}$ [42]. . . . .	64
4.17	Curva TRM experimental para o $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ (símbolos), curva teórica assumindo a distribuição log-normal com $\langle T_B \rangle = 22.4 \text{ K}$ e $\sigma = 1.3$ (linha pontilhada) obtida das imagens de TEM. A linha sólida é o melhor ajuste obtido com o modelo de partículas não interagentes, utilizando $\langle T_B \rangle = 15.8 \text{ K}$ e $\sigma = 0.8$ . . . . .	64
4.18	Curva de susceptibilidade ZFC/FC da amostra $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ medida com um campo de $20 \text{ Oe}$ . No destaque, curva da de magnetização termo-remanente da mesma amostra. . . . .	65
4.19	Dependência da susceptibilidade AC com a temperatura para as frequências de 10, 30, 100, 300, 1000, 3000 and 10000 $\text{Hz}$ : (a) parte imaginária $\chi''(T)$ e (b) parte real $\chi'(T)$ . Destaques: (a) $\ln[1/(\omega)]$ vs. $1/T_P$ para $\chi''(T)$ (símbolos) e o ajuste linear dos dados (linha sólida), e (b) $\ln[t_m]$ vs. $1/T_M$ (símbolos), incluindo o ponto DC para $t_m = 100\text{s}$ , e o ajuste linear dos dados (linha sólida). . . . .	66
4.20	Curvas $M/M_S$ vs. $M_S H/T$ para as amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ e $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . . . . .	67
4.21	Curvas de coercividade em função da temperatura para as amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com $x = 0.35, 0.44, 0.50$ e $0.77$ , para temperaturas entre 5 e 300 $\text{K}$ . . . . .	68
4.22	Curvas de magnetização remanente reduzida em função da temperatura para as amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com $x=0.35, 0.44, 0.50$ e $0.77$ (símbolos). . . . .	68
4.23	Curvas de coercividade em função da raiz quadrada da temperatura para as amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ (a) e $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ (b) (símbolos). As linhas contínuas são os ajustes obtidos com a expressão $H_C(T) = 0.48(2K/M_S)(1 - (T/T_B)^{0.5})$ [23]. Os valores obtidos de temperatura de bloqueio são compatíveis com os valores estimados a partir das imagens de TEM e as constantes de anisotropia obtidas são menores dos que o valor da constante de anisotropia magnetocristalina $K_1$ do cobalto massivo [17]. . . . .	69

4.24	Curvas de magnetização remanente reduzida em função da temperatura para as amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ e $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ (símbolos). As linhas tracejadas correspondem aos ajustes com a Equação (4.3), utilizando a temperatura de bloqueio estimada a partir das imagens de TEM. . . . .	69
4.25	Curvas anisteréticas de magnetização em função do campo medidas em diferentes temperaturas com campos de até $65 \text{ KOe}$ (símbolos), das amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ e $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . As linhas sólidas são os ajustes convencionais, considerando uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição de tamanhos tipo log-normal. . . . .	83
4.26	Momentos magnéticos médios $\langle \mu \rangle$ e medianos $\mu_0$ e largura de distribuição $\sigma$ em função da temperatura para as amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ (a) e $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ (b), obtidos dos ajustes das curvas de magnetização em função do campo utilizando a Equação (2.5). . . . .	84
4.27	(a) Comparação entre a distribuição lognormal de diâmetros obtida através das análise das imagens de TEM ( $D_0 = 3.2 \text{ nm}$ e $\sigma = 0.43$ ) e do ajuste da curva de magnetização a $T = 390 \text{ K}$ com o modelo SP convencional ( $D_0 = 2.97 \text{ nm}$ e $\sigma = 0.167$ ) para a amostra $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ ; (b) Comparação entre a distribuição lognormal de diâmetros obtida através das análise das imagens de TEM ( $D_0 = 2.81 \text{ nm}$ e $\sigma = 0.226$ ) e do ajuste da curva de magnetização a $T = 390 \text{ K}$ com o modelo SP convencional ( $D_0 = 2.3 \text{ nm}$ e $\sigma = 0.2$ ) para a amostra $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . . . . .	84
4.28	Curva $\rho/\chi$ vs. $T/M_S^2$ da amostra $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ , de onde se obtém os valores de $\alpha$ e $N$ , que permitem calcular $T^*$ . Verificamos que para as duas menores temperaturas ( $70$ e $80 \text{ K}$ ) ocorre um desvio considerável do comportamento linear. . . . .	85
4.29	Curva $T^*/T$ vs. $T$ das amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ e $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . . . . .	85
4.30	Momentos magnéticos médios aparentes (círculos) e momentos magnéticos médios recalculados a partir do modelo ISP (triângulos) para as amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ (a) e $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ (b). As linhas tracejadas correspondem aos valores dos momentos magnéticos médios estimados a partir das medidas de TEM, com $D_0 = 3.2 \text{ nm}$ e $\sigma_D = 0.43$ para a amostra com $x = 0.35$ e com $D_0 = 2.81 \text{ nm}$ e $\sigma_D = 0.226$ para a amostra com $x = 0.25$ , utilizando a magnetização de saturação $M_S$ do cobalto massivo. As linhas contínuas correspondem aos momentos magnéticos médios de uma distribuição de tamanhos com diâmetro mediano de $2.76 \text{ nm}$ para a amostra com $x = 0.35$ e de $2.48 \text{ nm}$ para a amostra com $x = 0.25$ , mantendo fixa a largura de distribuição da TEM e utilizando a magnetização de saturação igual ao do cobalto massivo. . . . .	86
4.31	Curvas $M(H)$ da amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ (símbolos) e ajuste utilizando o modelo ISP (linha contínuas). O destaque mostra a distância entre os pontos experimentais e os simulados para a região de valores intermediários de campo. . . . .	87
4.32	Curvas $M(H)$ das amostras $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ (símbolos). As linhas tracejadas são os ajustes utilizando o modelo ISP com $T^* = \alpha N \mu^2 / k_B$ e as linhas contínuas, com $T^* = \alpha N \langle \mu \rangle \mu / k_B$ . Aparentemente a expressão para $T^* \propto \langle \mu \rangle \mu$ ajusta melhor os resultados experimentais (a), porém olhando a região de pequenos de campos magnéticos (b), a expressão $T^* \propto \mu^2$ parece reproduzir melhor os resultados experimentais. . . . .	88

4.33	Curva de magnetização da amostra $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ , medida a $50\text{ K}$ (círculos). A linha contínua é uma simulação utilizando a Equação (2.41), supondo que todas as partículas tivessem o valor máximo de anisotropia compatível com $T_B = 39\text{ K}$ . A linha tracejada é uma simulação utilizando o modelo superparamagnético clássico, com os parâmetros da distribuição de tamanhos obtidos do ajuste da curva $M(H)$ medida a $300\text{ K}$ . . . . .	89
4.34	Duas distribuições de tamanhos para a amostra $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ : uma gaussiana, obtida do ajuste do espectro de SAXS (linha contínua), e outra lognormal, obtida do ajuste das curvas $M(H)$ (linha tracejada). Não foram incluídos os fatores de normalização das distribuições.	89
4.35	Curvas $M(H)$ simuladas a $T = 50\text{ K}$ , considerando 1000 aglomerados de 7 partículas iguais cada uma com momento $\mu$ , tal que os eixos de anisotropia das partículas que compõem esses aglomerados se “quebram” em 8, 12 ou 20 novos eixos devido ao contato (símbolos), modificando assim a temperatura de bloqueio do sistema. A linha contínua corresponde a uma função de Langevin a $50\text{ K}$ , com o momento de $7\mu$ e $T_B = 39\text{ K}$ . . . . .	90
4.36	Curva $M(H)$ da amostra $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ medida a $T = 50\text{ K}$ (símbolos). O ajuste foi feito considerando duas barreiras de anisotropia, uma relativa a $T_B = 39\text{ K}$ (partículas isoladas) e outra relativa a $T_B = 19\text{ K}$ (aglomerados). . . . .	90
5.1	Imagens de TEM a campo claro das amostras de $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , onde $x = 0.34$ em (a), $x = 0.40$ em (b), $x = 0.49$ em (c) e $x = 0.60$ em (d) [69]. . . . .	92
5.2	Histogramas dos diâmetros das partículas (barras) obtidos através da análise das imagens TEM a campo escuro, ajustados com uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal (linha sólida) para as amostras de $\text{Ni}_{0.34}(\text{SiO}_2)_{0.66}$ , $\text{Ni}_{0.4}(\text{SiO}_2)_{0.6}$ , $\text{Ni}_{0.5}(\text{SiO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ni}_{0.6}(\text{SiO}_2)_{0.4}$ . . . . .	93
5.3	Difratogramas de raio-x de algumas amostras de $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ e $\text{Fe}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ [49]. . . . .	95
5.4	Espectros de SAXS das amostras de $\text{Fe}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ e $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .	96
5.5	Curvas de susceptibilidade ZFC/FC de algumas amostras de Fe-SiO <sub>2</sub> e Ni-SiO <sub>2</sub> , medidas com campo aplicado de $20\text{ Oe}$ . . . . .	97
5.6	Curvas $M/M_S$ vs. $M_S H/T$ das amostras $\text{Ni}_{0.45}(\text{SiO}_2)_{0.55}$ e $\text{Fe}_{0.30}(\text{SiO}_2)_{0.70}$ . . . . .	98
5.7	Curvas $M/M_S$ vs. $T$ a amostra $\text{Fe}_{0.3}(\text{SiO}_2)_{0.7}$ (símbolos) e ajustes com uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal (linhas contínuas). . . . .	99
5.8	Modelo ISP aplicado a amostra $\text{Fe}_{0.3}(\text{SiO}_2)_{0.7}$ . . . . .	99
5.9	Curvas $M/M_S$ vs. $T$ da amostra $\text{Ni}_{0.45}(\text{SiO}_2)_{0.55}$ (símbolos) e ajustes convencionais, utilizando uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição log-normal (linhas contínuas). . . . .	100
5.10	Momentos magnéticos médios $\langle\mu\rangle$ e medianos $\mu_0$ e largura de distribuição $\sigma$ em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_{0.45}(\text{SiO}_2)_{0.55}$ , obtidos dos ajustes das curvas de magnetização em função do campo utilizando a Equação (2.5). . . . .	100



## Prólogo

---

Esta dissertação descreve meu trabalho de doutorado no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT), do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW), na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Knobel, com o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), sob o processo número 00/00398-4, no período de maio de 2000 até a presente data. O objetivo desta tese foi o de estudar as propriedades magnéticas de sistemas nanocristalinos, procurando dar ênfase ao papel das distribuições de tamanhos de partículas, interações magnéticas e efeitos de anisotropia, considerando, sempre que possível, as propriedades estruturais obtidas através de diferentes técnicas. O texto está dividido da seguinte forma:

- **Capítulo 1 - Propriedades Magnéticas de Sólidos Granulares:** introdução sobre sistemas nanocristalinos, efeitos de tamanho, anisotropia magnética, modelo superparamagnético clássico e taxas de relaxação magnética.
- **Capítulo 2 - Modelagem Fenomenológica de Nanopartículas Magnéticas:** neste Capítulo são apresentados modelos mais realistas para a descrição das propriedades magnéticas de sistemas nanocristalinos, onde são considerados efeitos de distribuições de tamanho; efeitos de interações magnéticas e efeitos de anisotropia.
- **Capítulo 3 - Amostras e Métodos Experimentais:** breve descrição das técnicas experimentais utilizadas, tanto para caracterização estrutural como para caracterização magnética, bem como alguns detalhes sobre a fabricação de amostras nanocristalinas.
- **Capítulo 4 - Resultados obtidos para as amostras de Co-SiO<sub>2</sub>:** os resultados experimentais da caracterização estrutural e magnética dos filmes granulares de Co-SiO<sub>2</sub> são apresentados e discutidos, considerando efeitos de distribuição de tamanhos, interações magnéticas e anisotropia magnética.
- **Capítulo 5 - Outros Sistemas Estudados:** são apresentados resultados experimentais dos filmes granulares de TM-SiO<sub>2</sub> ( $TM = Fe$  e  $Ni$ ) e é feita uma análise parcial desses resultados.
- **Capítulo 6 - Conclusões gerais e Perspectivas**



# Capítulo 1

## Propriedades Magnéticas dos Sólidos Granulares

---

### 1.1 Introdução

Sistemas nanocristalinos são constituídos de partículas, ou aglomerados de partículas, com tamanho de uns poucos nanômetros. Tais sistemas podem ser encontrados em sólidos (sólidos granulares) ou em meios líquidos (ferrofluidos). No caso de sólidos granulares, a matriz que abriga os grãos magnéticos pode ser isolante ou condutora, cristalina ou amorfa, e pode ainda conter mais de uma fase de diferentes tipos de materiais. Tais sistemas vêm suscitando crescente interesse científico e tecnológico desde a descoberta do fenômeno da magneto-resistência gigante (GMR) [1, 2], principalmente devido às grandes perspectivas de aplicações em sistemas computacionais, seja na gravação, leitura ou armazenamento de informações. Recentemente, outros sistemas nanoscópicos, como compostos metal-isolante, têm apresentado características interessantes de magneto-transporte, como a chamada magneto-resistência túnel [3] e o efeito Hall gigante (GHE) [4]. Os sistemas magnéticos nanoscópicos apresentam também uma grande variedade de outras propriedades físicas interessantes, formando um conjunto único para o estudo de diversos problemas em física do estado sólido, como superparamagnetismo [5–7], cinética de nucleação e crescimento de grãos [8, 9] e comportamentos do tipo vidro de spin [10, 11].

Os sólidos granulares possuem uma complexidade inerente, que se origina na existência de uma distribuição de tamanhos e de formas, posição aleatória das nanopartículas, bem como

pela orientação aleatória dos eixos de fácil magnetização, além dos efeitos de interação, que dependem da matriz e da concentração de material magnético. Devido a estas características, a resposta do sistema granular a excitações externas é algo extremamente difícil de modelar. Soluções exatas só são possíveis em casos limites e com condições simplificadas, como para  $T = 0$  (modelo Stoner-Wohlfarth [12]) e para  $T \gg T_B$  (modelo superparamagnético [13]), como veremos mais adiante.

## 1.2 Domínios Magnéticos e Efeitos de Tamanho

Uma configuração uniformemente magnetizada é pouco econômica em termos de energia dipolar. A energia do sistema pode ser substancialmente reduzida se o espécime magnético se dividir em regiões uniformemente magnetizadas de tamanho macroscópico, com a magnetização de cada região apontando em diferentes direções. Estas regiões são os chamados domínios magnéticos. Essa redução na energia é feita às custas da energia de troca, pois momentos magnéticos que pertencem à fronteira dos domínios experimentam interações de troca desfavoráveis. No entanto, como a interação de troca é de curto alcance, somente os momentos magnéticos da parede de domínio é que terão sua energia de troca aumentada. Em contraste, o ganho em termos de energia dipolar é considerável: devido ao longo alcance desta interação, a energia dipolar de cada momento magnético cai quando os domínios são formados. Portanto, pelas dimensões dos domínios não serem tão pequenas, a formação de domínios é favorável: apesar das interações de troca serem muito mais fortes que as dipolares, todo spin pode abaixar sua energia dipolar enquanto que somente alguns spins tem sua energia de troca aumentada.

Na Figura 1.1 é possível visualizar esquematicamente como a divisão em domínios minimiza a energia do sistema: em (a) temos a amostra saturada, apresentando uma alta energia magnetoestática, em (b), (c) e (d) a formação de domínios reduz a energia da amostra. Esse processo de formação de domínios continua até que a energia gasta para criar um domínio seja maior que a energia magnetoestática economizada nesse processo.

Em amostras de dimensões muito reduzidas pode ser pouco vantajoso criar uma estrutura de domínios. A razão para isso é que uma parte relativamente grande da amostra seria tomada pela parede de domínio do tipo usual, que é uma região de alta energia magnética. Em amostras grandes, o volume tomado pela parede de domínio é relativamente pequeno e o acréscimo energético também.

Partículas ferromagnéticas constituem monodomínios quando são suficientemente pequenas, menores que o tamanho crítico de algumas dezenas de nanômetros [14]. Para calcular

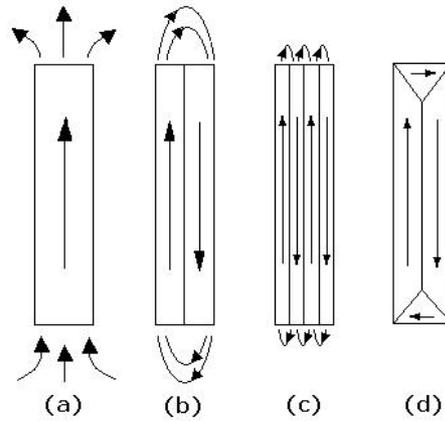


Figura 1.1: Ilustração sobre a formação de domínios magnéticos.

os diâmetros críticos da transição entre o estado multidomínio e monodomínio deve-se considerar a magnetização espontânea do material, bem como as energias de anisotropia e de troca presentes [15]. Para o caso de cristais esféricos, é possível estimar um tamanho crítico de aproximadamente  $35 \text{ nm}$  para o cobalto e de  $15 \text{ nm}$  para o ferro [16].

O processo de magnetização de um ferromagneto pela aplicação de um campo magnético inclui o rearranjo e a reorientação dos domínios. Para partículas multidomínio, a reversão da magnetização se dá inicialmente por deslocamento de paredes de domínio e depois por rotação do momento magnético. Para partículas monodomínio maiores, a reversão da magnetização ocorre através de rotação não-coerente, observando-se o enrolamento (*curling*) particularmente em grãos alongados [17]. Em partículas monodomínio menores, a reversão ocorre através de um movimento de rotação em forma de leque (*fanning*) [17]. Abaixo de um diâmetro  $D_{coer}$ , a magnetização gira de forma coerente (modo Stoner-Wohlfarth), onde considera-se que os momentos magnéticos atômicos estão rigidamente acoplados.

### 1.3 Anisotropia Magnética

A anisotropia magnética é basicamente a preferência que um material magnético apresenta de se magnetizar numa determinada direção. Existem diversas contribuições à anisotropia magnética, como a anisotropia magnetocristalina, a anisotropia de forma e a anisotropia de tensão (magneto-elástica). No caso das partículas finas, a anisotropia magnética desempenha um papel particularmente importante na determinação do comportamento magnético desses sistemas, como veremos mais adiante.

### ***Energia de Anisotropia Magnetocristalina***

Dentre as contribuições acima mencionadas, a anisotropia magnetocristalina é a única de origem intrínseca e pode ser explicada pela interação do momento angular orbital com os campos elétricos dos íons do cristal. A nuvem eletrônica do íon tende a se alinhar com os eixos de simetria do cristal. Os spins dos elétrons não são afetados pelos campos elétricos cristalinos, mas como os spins dos íons magnéticos estão acoplados às nuvens orbitais dos elétrons através do acoplamento spin-órbita, a simetria da rede cristalina acaba afetando o íon magnético.

As orientações das órbitas estão fortemente ligadas aos eixos cristalinos. Quando um campo externo tenta reorientar o spin de um elétron, a órbita do elétron também tende a ser reorientada, mas como a órbita está fortemente acoplada à rede cristalina dificulta a reorientação do spin. A energia necessária para reorientar o sistema de spins para fora de uma direção fácil (chamada de energia de anisotropia) é justamente a energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita. Este acoplamento é relativamente fraco, porque campos da ordem de poucas centenas de Oersteds são capazes de reorientar o sistema de spins [17].

No caso de uma anisotropia magnetocristalina uniaxial, a energia de anisotropia pode ser escrita como:

$$E_K = K_1 V \sin^2 \theta + \mathcal{O}(\sin^4 \theta), \quad (1.1)$$

onde  $K_1$  é a constante de anisotropia uniaxial de primeira ordem,  $V$  é o volume,  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização e  $\mathcal{O}(\sin^4 \theta)$  são os termos de até quarta ordem, normalmente desconsiderados.

### ***Energia de Anisotropia de Forma***

Se os grãos têm formato esférico, um mesmo campo aplicado em qualquer direção irá produzir o mesmo efeito de magnetização. Porém se os grãos não são esféricos, será mais fácil magnetizá-lo ao longo de seu eixo maior do que ao longo de seu eixo menor. A razão disso é a existência do campo desmagnetizante, que é mais intenso ao longo do eixo menor do que ao longo do eixo maior. Vemos, portanto, que a própria forma da amostra magnética pode ser uma fonte de anisotropia.

A energia relacionada com o campo desmagnetizante é também conhecida como anisotropia de forma, desde que esta energia depende da direção da magnetização com relação aos eixos da amostra. Quando a magnetização está ao longo do eixo maior da amostra, a energia é

minimizada, pois nesta direção o campo desmagnetizante é mais fraco; quando a magnetização está ao longo do eixo mais curto, a energia é máxima, pois o campo desmagnetizante é mais intenso.

A densidade de energia de anisotropia de um elipsóide, com magnetização fazendo um ângulo  $\theta$  com o eixo de simetria (eixo  $c$ ), é dada, em função dos fatores de desmagnetização  $N_i$ , pela expressão:

$$E_{K_F} = \frac{1}{2}N_cVM^2 + \frac{1}{2}(N_a - N_c)VM^2, \quad (1.2)$$

onde  $N_c$  é o fator desmagnetizante na direção do eixo de simetria e  $N_a$ , na direção perpendicular.

Para um elipsóide alongado, temos  $E_{K_F} \cong K_F \sin^2\theta$ , onde  $K_F = N_aM^2/2$ . Considerando que esse elipsóide seja de Co, com  $M_S = 1422 \text{ emu/cm}^3$ , e para uma razão entre os tamanhos dos eixos  $c/a = 3.5$ , temos que a constante de anisotropia de forma é  $K_F = 4.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , que é próximo ao valor da constante de anisotropia magnetocristalina  $K_1$  do Co [17].

### ***Energia de Anisotropia Magnetoelástica***

Quando a magnetização de um espécime magnético é alterada ocorre uma ligeira mudança na sua forma, geralmente da ordem de uma parte em  $10^5$  ou menos. Alguns materiais se expandem na direção da magnetização, outros se contraem. Esse fenômeno é chamado de magnetostricção. Os materiais que se expandem têm magnetostricção positiva e os que se contraem, negativa. Existe também o efeito inverso: se uma tensão é aplicada ao material com magnetostricção positiva, será mais fácil magnetizá-lo numa direção paralela ao eixo de tensão do que numa direção perpendicular, enquanto que se uma compressão é realizada, será mais difícil magnetizar a amostra numa direção paralela ao eixo de compressão. Portanto, a aplicação de uma tensão gera uma direção de fácil magnetização.

Esse efeito pode ser interpretado como uma anisotropia de tensão, também conhecida como anisotropia magnetoelástica. A densidade de energia de anisotropia magnetoelástica pode ser descrita como uma anisotropia do tipo uniaxial:

$$E_{K_\sigma} = K_\sigma V \sin^2\theta, \quad (1.3)$$

onde  $K_\sigma = \frac{3}{2}\lambda_S\sigma$ , sendo  $\lambda_S$  a constante de magnetostricção de saturação e  $\sigma$  a tensão sofrida.

### *Energia de Anisotropia Uniaxial Efetiva*

No caso de partículas monodomínio, a anisotropia magnética é particularmente importante pois os processos de reversão de magnetização dependem diretamente desta propriedade. Nesses sistemas geralmente é possível considerar que as partículas monodomínio possuem uma densidade de anisotropia efetiva  $\mathcal{K}$  uniaxial, onde estão incluídos os efeitos da anisotropia magnetocristalina, da anisotropia de forma e da anisotropia de tensão:

$$E = \mathcal{K}V \sin^2\theta, \quad (1.4)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização e  $V$  é o volume da partícula.

A Figura 1.2 mostra o perfil da energia de anisotropia uniaxial efetiva quando não há campo magnético aplicado. Existem duas posições de equilíbrio:  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ , sendo que a altura da barreira de energia que separa essas duas posições é  $\mathcal{K}V$ . Para que a partícula passe de uma posição de equilíbrio a outra, a energia térmica deve ser maior que essa barreira de energia:  $k_B T > \mathcal{K}V$ . Se  $k_B T \ll \mathcal{K}V$  a partícula permanece em algum dos estados de equilíbrio.

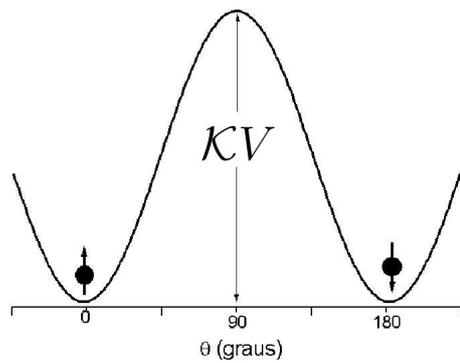


Figura 1.2: Perfil da energia de anisotropia efetiva (Equação (1.4)).

Uma forma de verificar se uma anisotropia uniaxial é uma boa aproximação é através do valor da magnetização de remanência para temperaturas tendendo a zero: segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth [12] (partículas idênticas não interagentes), a magnetização de remanência neste caso deve ser metade da magnetização de saturação.

Quando um campo magnético é aplicado, a energia da partícula é dada por:

$$E = \mathcal{K}V \sin^2(\theta) - \mu H \cos(\theta). \quad (1.5)$$

Desta maneira, a orientação dos momentos magnéticos na direção do campo aplicado é favorecida e a barreira de reversão é dada pela diferença entre os mínimos de energia  $\Delta E = \mathcal{K}V(1 - \frac{HM_S}{2\mathcal{K}})^2$ , conforme apresentado na Figura 1.3.

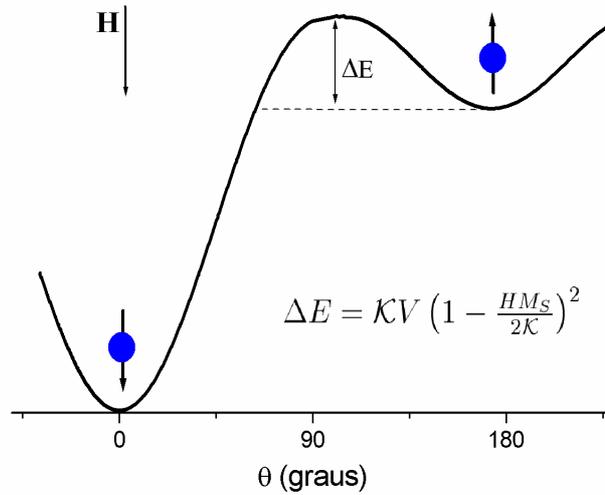


Figura 1.3: Perfil da energia de anisotropia efetiva com campo magnético aplicado (Equação (1.5)).

### *Anisotropia de Superfície*

Muitos experimentos indicam que a anisotropia de partículas finas aumenta quando o seu volume é reduzido [18–20], devido a uma contribuição conhecida como anisotropia de superfície. Conforme o volume de uma partícula vai sendo reduzido, a fração de átomos que se encontram na superfície aumenta. E esse átomos que estão na superfície da partícula enxergam um entorno magnético diferente dos átomos que estão no interior. É justamente essa quebra de simetria que gera a anisotropia de superfície.

Os efeitos da anisotropia de superfície podem ser incluídos numa constante de anisotropia efetiva  $K_{eff}$ :

$$K_{eff} = \mathcal{K} + \frac{6}{d}K_S, \quad (1.6)$$

onde  $d$  é o diâmetro da partícula e  $K_S$  é a constante de anisotropia de superfície [21].

## 1.4 Superparamagnetismo

Em 1949, Néel mostrou que flutuações térmicas podem mudar a orientação dos momentos magnéticos de partículas monodomínio quando a energia de anisotropia é pequena comparada com a energia térmica  $k_B T$  [22], onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Enquanto o campo magnético tende a alinhar os momentos, as flutuações térmicas tendem a desalinhá-los. Esse comportamento é semelhante ao de um paramagneto normal, exceto pelo valor relativamente alto do momento magnético das partículas: enquanto o momento magnético de um paramagneto normal é de apenas uns poucos magnetons de Bohr, o de uma partícula esférica de Fe com 50 nm de diâmetro é de aproximadamente 12000  $\mu_B$ . Por essa razão, o termo *superparamagnetismo* foi introduzido por Bean [13] para descrever o comportamento magnético dos sistemas constituídos por esse tipo de partículas.

Devido às semelhanças com os sistemas paramagnéticos, o formalismo de Langevin pode ser utilizado para determinar a magnetização  $M$  de um conjunto de nanopartículas não-interagentes, cuja anisotropia pode ser desconsiderada. A energia de uma partícula com momento  $\mu$  sob a ação de um campo magnético  $H$  é:

$$E = -\mu \cdot H = -\mu H \cos\theta, \quad (1.7)$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre o momento magnético e a direção do campo aplicado. A probabilidade do ângulo estar entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  é fornecida pela distribuição de Boltzmann:

$$dP(H, T, \theta) = \frac{e^{\mu H \cos\theta / k_B T}}{\int_0^\pi e^{\mu H \cos\theta / k_B T} \sin\theta d\theta} \sin\theta d\theta. \quad (1.8)$$

O valor médio da projeção do momento magnético ao longo do campo é dado por:

$$\langle \mu H \cos\theta \rangle = \int_0^\pi \mu \cos\theta \frac{dP(H, T, \theta)}{d\theta} d\theta = \mu \mathcal{L} \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right), \quad (1.9)$$

onde  $\mathcal{L}(\mu H / k_B T)$  é a função de Langevin:

$$\mathcal{L} \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) = \coth \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H}. \quad (1.10)$$

Desta forma, a magnetização de um sistema com  $N$  partículas por unidade de volume será dada por:

$$M(H, T) = N\mu\mathcal{L}(\mu H/k_B T). \quad (1.11)$$

Sendo a magnetização de saturação dada por  $N\mu$ , a magnetização reduzida  $M/M_S$  é a própria função de Langevin.

Num comportamento superparamagnético clássico temos que:

- 1 - *As curvas de magnetização medidas a diferentes temperaturas se sobrepõem quando traçadas num gráfico de  $M$  versus  $H/T$ , sendo  $H$  o campo magnético e  $T$  a temperatura;*
- 2 - *Não há um ciclo de histerese, ou seja, a remanência e a coercividade devem ser nulos.*

No entanto, como essa é uma visão muito simplificada dos sistemas de nanopartículas, geralmente são observados desvios em relação a esse comportamento clássico, causados pela presença de uma distribuição de tamanhos, por efeitos de interações magnéticas e de anisotropias.

## 1.5 Relaxação Magnética

Para determinar o comportamento da magnetização, e conseqüentemente, os valores críticos de temperatura e volume das partículas, é preciso considerar a taxa com que o sistema se aproxima do equilíbrio térmico.

Vamos supor que um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial tenha uma magnetização inicial  $M_i$  devido a um campo magnético aplicado, e este campo é levado a zero em um tempo  $t = 0$ . Aquelas partículas que tiverem uma barreira de energia menor que a energia térmica média terão sua magnetização revertida. A taxa com que a magnetização do conjunto de partículas vai diminuir será proporcional à magnetização neste dado instante e ao fator de Boltzmann, que dá a probabilidade de uma partícula ter energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de energia  $\Delta E = KV$ :

$$-\frac{dM}{dt} = \tau_0^{-1} M \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right) = \frac{M}{\tau}, \quad (1.12)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação e  $\tau_0$  é um fator de tempo, com valor aproximado de  $10^{-9}s$ , que pode ser determinado experimentalmente ou predito através de modelos teóricos. Esse fator  $\tau_0$  depende de uma variedade de parâmetros, como temperatura, raio giromagnético, magnetização de saturação, barreira de energia e direção do campo aplicado [16]. Para

verificarmos qual o comportamento da magnetização com o tempo, integramos a equação acima:

$$\int_{M_i}^{M_r} \frac{dM}{M} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau} \rightarrow \ln \left( \frac{M_r}{M_i} \right) = - \frac{t}{\tau} \rightarrow M_r = M_i \exp \left( - \frac{t}{\tau} \right). \quad (1.13)$$

Considerando que inicialmente o sistema está no estado saturado e usando a Equação (1.12), temos:

$$\frac{1}{\tau} = \tau_0^{-1} \exp \left( \frac{KV}{k_B T} \right). \quad (1.14)$$

Numa medida magnética *dc* típica, o tempo de medida é de aproximadamente 100 segundos. Substituindo esse valor para  $\tau$ , obtemos:

$$10^{-2} = 10^9 \exp \left( \frac{KV_C}{k_B T} \right). \quad (1.15)$$

De onde podemos definir um volume crítico  $V_C$  abaixo do qual a partícula está no estado superparamagnético:

$$V_C \cong 25 \frac{k_B T}{K}. \quad (1.16)$$

Pela expressão acima vemos que o volume crítico é diretamente proporcional à temperatura. Se a temperatura aumenta, o volume crítico necessário para que as partículas estejam no estado bloqueado também aumenta.

Também é possível definir, a partir da Equação (1.15), uma temperatura de bloqueio  $T_B$ , considerando um sistema monodisperso com volume  $V_0$ :

$$T_B \cong \frac{KV_0}{25k_B}. \quad (1.17)$$

Durante o tempo de uma medida  $\tau_m$ , as partículas com volume  $V_0$  estarão no estado superparamagnético em temperaturas maiores que  $T_B$  e no estado bloqueado em temperaturas menores que  $T_B$  (vide Fig. 1.4). Com a redução da temperatura do sistema, ocorre o aparecimento de histerese e conseqüente desaparecimento do superparamagnetismo. Se as partículas de um certo volume  $V$  são resfriadas até a temperatura  $T_B$ , onde a energia térmica do sistema

não é mais suficiente para vencer a barreira de potencial criada pela energia anisotrópica, estas ficam então com seus momentos magnéticos bloqueados durante o tempo da medida.

É importante ressaltar que a definição de superparamagnetismo está fortemente vinculada ao tempo de medida: enquanto uma medida magnética convencional demora cerca de 100 segundos, uma medida de espectroscopia Mössbauer obtém informação em tempos da ordem de  $10^{-8}s$ . Portanto uma partícula que parece bloqueada em medidas Mössbauer pode ser superparamagnética em medidas macroscópicas convencionais. Um exemplo bastante ilustrativo das ordens de tamanho envolvidas é o de uma partícula esférica de cobalto com 68 Å de diâmetro com tempo de relaxação de apenas um décimo de segundo. Um conjunto de tais partículas atingiria muito rapidamente o equilíbrio térmico e, durante uma medida simples, o momento magnético reverteria muitíssimas vezes. Entretanto aumentando o diâmetro da partícula para 90 Å, o valor do tempo de relaxação passa para  $3.2 \times 10^9$  s, ou seja, aproximadamente 100 anos. Neste último caso o momento magnético estaria tão estável que demoraria aproximadamente 100 anos para sofrer uma reversão, mesmo tentando vencer a barreira potencial numa taxa de cerca de 10 bilhões de vezes por segundo. A variação do tempo de relaxação com o tamanho do grão é bastante brusca: quanto menor o grão mais facilidade o momento magnético terá para reverter seu momento.

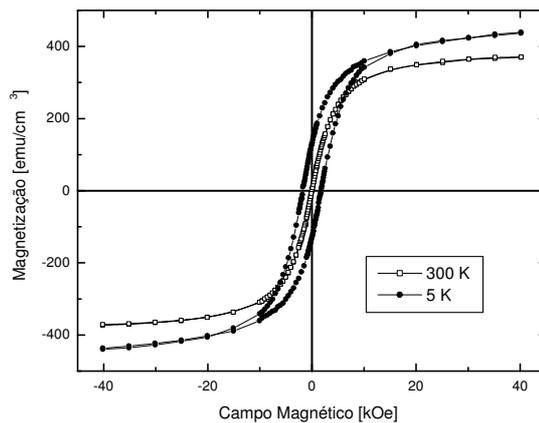


Figura 1.4: Ciclos de histerese da amostra de  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  medidos em duas temperaturas diferentes, 5 e 300 K. A curva medida a 5 K apresenta um ciclo de histerese bem definido, característico de um sistema de partículas bloqueadas. A curva medida a 300 K é característica de um sistema de partículas superparamagnéticas, com magnetização remanente e campo coercivo nulos.

## 1.6 Modelo de Stoner-Wolffarth

O comportamento da magnetização em função do campo magnético de um conjunto de partículas monodomínio, com anisotropia uniaxial, não interagentes, foi proposto em 1948 por Stoner e Wolffarth [12]. O modelo considera (i) partículas elipsoidais alongadas, (ii) reversão dos momentos magnéticos das partículas através de rotações coerentes e (iii)  $T = 0$ , ou seja, as partículas estão sempre no estado bloqueado.

Na presença de um campo magnético  $H$ , a energia de cada partícula é dada por:

$$E = KV \sin^2(\theta) - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (1.18)$$

onde  $K$  é a densidade de energia de anisotropia,  $H$  é o campo magnético aplicado,  $\theta$  é o ângulo entre o eixo fácil da partícula e o seu momento magnético,  $\mu$  é o momento magnético da partícula e  $\alpha$  é o ângulo entre o eixo fácil e  $H$  é o campo magnético aplicado, conforme ilustrado na Figura 1.5.

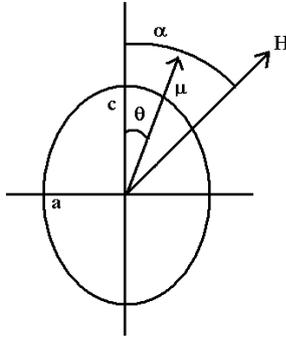


Figura 1.5: Partícula elipsoidal com o eixo fácil fazendo um ângulo  $\theta$  com o momento magnético e um ângulo  $\alpha$  com a direção do campo magnético.

Minimizando a energia em função de  $\theta$ , obtemos o comportamento da magnetização em função do campo magnético para cada valor do ângulo  $\alpha$ , conforme apresentado na Figura 1.6a. Fazendo uma média sobre o ângulo  $\alpha$ , obtém-se a curva de magnetização de um conjunto de partículas monodomínio com os eixos fáceis orientados aleatoriamente (Figura 1.6b). Essa curva apresenta (a  $T = 0$  K) um valor de remanência igual à metade da magnetização de saturação  $M_S$  e uma coercividade  $H_C = 0.48h$ , onde  $h = H/H_K = H(M_S/2K)$  é o campo reduzido, sendo  $H_K$  o campo de anisotropia.

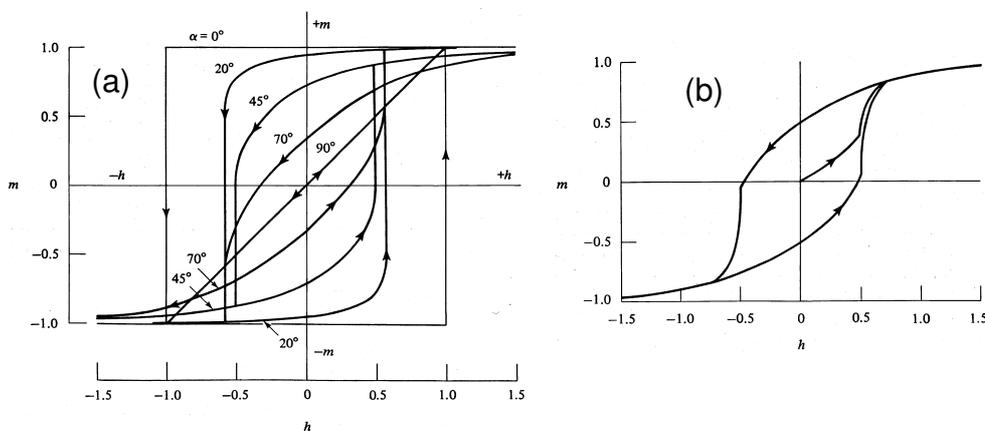


Figura 1.6: Curvas de magnetização reduzida ( $M/M_S$ ) em função do campo magnético reduzido ( $H/H_K$ ) para um elipsóide alongado. As curvas foram calculadas para diferentes orientações do campo magnético em relação ao eixo fácil (a) e para uma sistema com os eixos fáceis orientados aleatoriamente (b), com base no modelo de Stoner-Wohlfarth [17].

## 1.7 Coercividade

A existência de uma partícula monodomínio é importante, pois na ausência de uma estrutura de domínios a coercividade é alta. Portanto, quando é preciso um material de alta coercividade, como por exemplo na fabricação de magnetos permanentes, a formação de domínios deve ser evitada.

A coercividade de partículas finas tem uma dependência marcante com o tamanho: quando o tamanho da partícula é reduzido, a coercividade tipicamente aumenta, passa por um máximo e depois tende a zero. Na Figura 1.7, podemos notar este comportamento e também que os valores se distribuem por um largo intervalo: as coercividades variam até três ordens de grandeza e os tamanhos de partículas, até cinco ordens de grandeza.

A coercividade em função da temperatura de um conjunto de partículas idênticas monodomínio não-interagentes, com anisotropia uniaxial e com os eixos fáceis alinhados com a direção do campo magnético, pode ser escrita como uma função de  $T^{0.5}$  obtida através de cálculos numéricos [23] ou analíticos [24]. O cálculo numérico da coercividade de um conjunto de partículas idênticas com os eixos de anisotropia orientados aleatoriamente fornece uma função de  $T^{0.75}$  [23], em ótima concordância com simulações Monte Carlo de um conjunto disperso de partículas com os eixos fáceis orientados aleatoriamente ( $H_C \propto T^{0.76}$ ) [25].

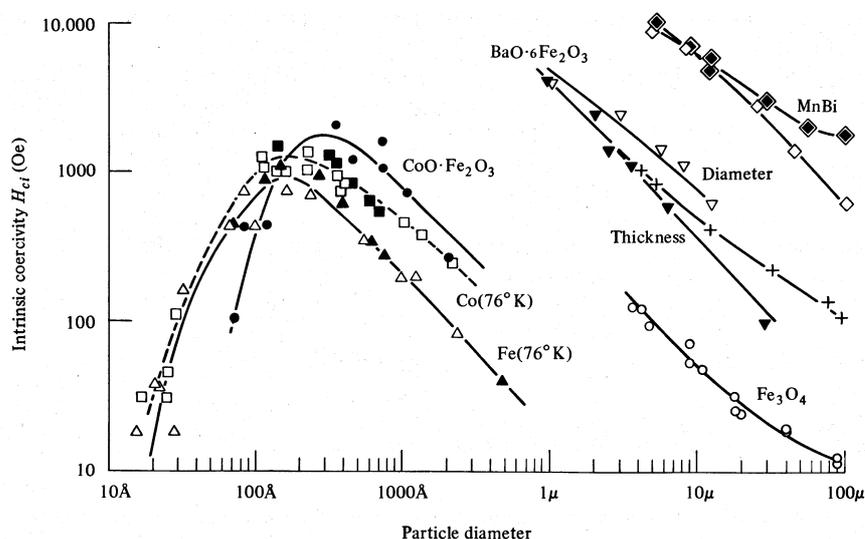


Figura 1.7: Coercividade em função do diâmetro da partícula, para diversos tipos de sistemas magnéticos [17].

## 1.8 Conclusões

Neste Capítulo foram abordados alguns tópicos importantes relacionados às propriedades magnéticas dos sólidos granulares. Definimos o regime superparamagnético clássico, onde são consideradas partículas idênticas monodomínio não-interagentes, com uma barreira de anisotropia  $KV$  bem menor que a energia térmica  $k_B T$ .

No entanto, o modelo superparamagnético clássico não é, em geral, adequado para descrever um sistema real de nanopartículas, pois não leva em conta a existência de uma distribuição de tamanhos de partículas, nem a presença de interações magnéticas, nem efeitos de anisotropia.

Com o objetivo de descrever mais adequadamente as propriedades magnéticas de um sistema de nanopartículas, é preciso modificar o modelo superparamagnético clássico, como veremos no próximo Capítulo.

# Capítulo 2

## Modelagem Fenomenológica de Nanopartículas Magnéticas

---

### 2.1 Introdução

O modelo superparamagnético (SP) clássico normalmente não é adequado para tentar simular ou ajustar medidas magnéticas de sistemas granulares (tais como curvas de magnetização em função do campo, magnetização resfriada com e sem campo aplicado e magnetização termo-remanente), pois foi desenvolvido para condições muito específicas: partículas idênticas monodomínio, com rotação coerente dos momentos magnéticos e sem interações. De uma forma geral, tais condições são difíceis de se encontrar em sistemas granulares reais. Além disso, vale mencionar que o modelo SP clássico só é válido para valores de temperatura onde a energia térmica é muito maior que a energia da barreira de anisotropia.

#### *Efeitos de Distribuições de Tamanhos*

A suposição de que o sistema granular seja constituído de partículas monodomínio geralmente é aplicável, pois verificam-se diâmetros bem menores que os diâmetros críticos estimados para a transição de um estado multidomínio para um estado monodomínio. No entanto, a suposição de que o sistema seja constituído de partículas idênticas geralmente é falha, pois poucas técnicas de fabricação permitem um controle preciso do tamanho das partículas. Os métodos químicos têm apresentado resultados promissores [26], porém outros métodos

mais difundidos, como *melt-spinning* e evaporação catódica, fornecem amostras com uma distribuição de tamanhos bastante larga. Em 1997, Ferrari e colaboradores mostraram como a presença de uma distribuição de tamanhos pode afetar as curvas de magnetização e de magneto-resistência de sistemas nanocristalinos [27].

Portanto, a análise dos resultados experimentais de sistemas granulares deve levar em conta uma distribuição de tamanhos. A distribuição do tipo log-normal é freqüentemente utilizada, pois histogramas de tamanhos obtidos a partir de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) podem ser bem ajustados com esse tipo de distribuição. A distribuição log-normal  $f(x)$  é definida como uma distribuição normal (gaussiana) do logaritmo do argumento  $x$ , ou seja,

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x x} \exp \left[ -\frac{\ln^2\left(\frac{x}{x_0}\right)}{2\sigma_x^2} \right]. \quad (2.1)$$

Uma distribuição log-normal (Figura 2.1) é uma função assimétrica que se anula na origem, caracterizada pelo valor de sua mediana  $x_0$  e de sua largura  $\sigma$ . Os valores médio e típico (moda) da curva log-normal podem ser descritos como funções do valor mediano e da largura de distribuição:

$$\begin{aligned} \text{valor médio: } \langle x \rangle &= x_0 e^{(\sigma^2/2)} \\ \text{valor típico: } x_{max} &= x_0 e^{(-\sigma^2)} \end{aligned}$$

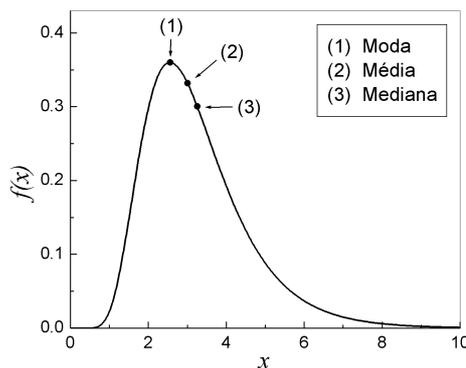


Figura 2.1: Distribuição log-normal, com valor mediano  $x_0 = 3$  e largura  $\sigma_x = 0.4$ , ilustrando a diferença entre valores de típico, médio e mediano.

Por se tratar de uma função assimétrica é preciso cuidado na transformação entre variáveis, pois apenas o valor mediano ( $x_0$ ) se transforma de forma independente. No caso da análise

de medidas magnéticas, a transformação de  $f(\mu)$  para  $f(D)$  é particularmente importante, pois há interesse em determinar uma distribuição de tamanhos a partir do ajuste de curvas magnéticas. É possível estabelecer uma relação entre os valores medianos de momento ( $\mu_0$ ) e de diâmetro ( $D_0$ ), supondo que as partículas sejam esféricas e que a magnetização de saturação seja a mesma que a do material magnético massivo:

$$\mu_0 = M_{SB}V_0 = M_{SB}\frac{\pi}{6}D_0^3 = \frac{M_{SB}\pi D_0}{6}, \quad (2.2)$$

onde  $M_{SB}$  é a magnetização de saturação do material massivo e  $V_0$  é o volume mediano de uma esfera de raio  $D_0$ . Vale a relação direta  $V_0 = \pi D_0^3/6$  para os valores medianos, mas a mesma relação não vale para os valores médios: como o volume depende da terceira potência do diâmetro,  $\sigma_V = 3\sigma_D$  e, conseqüentemente,  $\langle V \rangle \neq \pi \langle D \rangle^3 / 6$ .

### ***Efeitos das Interações Magnéticas***

Outra suposição geralmente falha do modelo SP é a de que o sistema seja constituído de partículas não-interagentes. Em sistemas granulares podemos ter interações do tipo dipolar, de troca, super-troca e Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), dependendo da concentração das partículas e das características da matriz onde elas estão imersas. No caso de sistemas metal/metal, como o CuCo, podemos ter a presença de interações dipolares, de troca e RKKY [28]. Já no caso de sistemas metal/isolante, como o Co-SiO<sub>2</sub>, somente a presença de interações dipolares é esperada, supondo que não haja o contato entre as partículas [29].

O efeito das interações magnéticas em sistemas granulares tem sido intensamente estudado, experimental e teoricamente, nos últimos anos, porém ainda não há um consenso sobre seus efeitos nas propriedades magnéticas dos materiais [5, 10, 28, 30].

Em 1981, Shtrikman e Wohlfarth [31] propõem um modelo simples para interpretar os efeitos das interações em sistemas de partículas finas, para os limites de interações fortes e fracas, prevendo um aumento da barreira de energia com as interações. Em 1988, Dormann, Bessais e Fiorani [32] apresentam um modelo para o cálculo do tempo de relaxação médio dos momentos magnéticos de um conjunto de partículas interagentes e para a mudança na barreira de energia devido ao efeito de interações, considerando o caso de interações de intensidade fraca e média, também prevendo um aumento da barreira de energia com o aumento das interações. No mesmo artigo, o modelo proposto é aplicado com sucesso ao caso de partículas de ferro numa matriz de alumina, explicando a variação observada da temperatura de bloqueio em relação ao caso não-interagente.

Em 1994, Mørup e Tronc [5] publicam um modelo que prevê uma diminuição da barreira de energia com o aumento das interações no sistema, válido para o caso de interações fracas. O modelo é aplicado com sucesso a resultados de espectroscopia Mössbauer de partículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). A diminuição calculada e observada da barreira de energia com o aumento das interações se coloca em discordância com os modelos propostos anteriormente e com diversos resultados experimentais e, portanto, é alvo de grandes discussões.

De um modo geral, muito se especula sobre a existência de um estado coletivo, do tipo vidro de spin [33], porém nenhuma evidência de uma transição para esse estado foi relatada até agora.

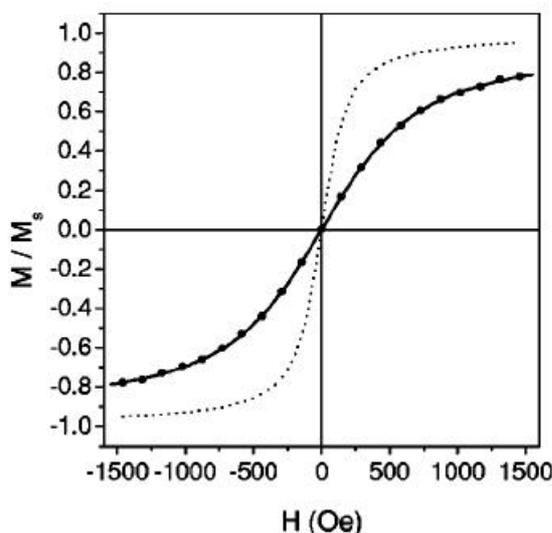


Figura 2.2: Símbolos sólidos: simulação de uma curva de magnetização de um conjunto de partículas de Co, interagentes e idênticas, com  $\mu = 1.58 \times 10^4 \mu_B$ , para a temperatura de 82 K, obtida por Kechrakos e Trohidou [35]. Linha sólida: ajuste utilizando a função de Langevin clássica com  $\mu = 4 \times 10^3 \mu_B$  e  $T = 82$  K. Linha tracejada: função de Langevin com  $\mu = 1.58 \times 10^4 \mu_B$  e  $T = 82$  K.

Em 1999, Allia e colaboradores [34] propõem uma modificação no modelo de Langevin, através da inclusão de um campo médio relacionado a presença de interações, para explicar as curvas de histerese de fitas granulares de CuCo.

Em 2000, Kecharakos e Trohidou [35] mostram através de simulações que os efeitos de interações podem ser erroneamente interpretados. Os autores simulam uma curva de magnetização de um conjunto de partículas monodispersas com momento magnético  $\mu = 1.58 \times 10^4 \mu_B$ , acopladas através de interações do tipo dipolar, para a temperatura de 82 K (Figura 2.2). A curva é muito bem ajustada utilizando uma função de Langevin, porém com

um valor de momento magnético menor,  $\mu_a = 4 \times 10^3 \mu_b$ . Ou seja, as curvas de magnetização simuladas com interações podem ser interpretadas como sendo de um conjunto de partículas não-interagentes com momento magnético menor do que o real (no caso, o valor utilizado na simulação).

Em 2001, Allia e colaboradores [36] apresentam um modelo fenomenológico para explicar o comportamento anômalo dos momentos magnéticos médios em função da temperatura, obtido através do ajuste das curvas de magnetização com o modelo de Langevin, para o sistema CuCo. É proposta uma modificação no argumento da função de Langevin, substituindo a temperatura real  $T$  por uma temperatura efetiva  $T_a = T + T^*$ , tal que  $T^*$  é uma temperatura relacionada aos efeitos de interações dipolares. O modelo propõe a existência de um novo regime magnético, chamado de superparamagnético interagente (ISP), que separaria o regime superparamagnético clássico do regime bloqueado. Os resultados obtidos para o sistema CuCo foram bastante promissores, porém neste trabalho não houve uma comparação com resultados obtidos através de técnicas estruturais, como imagens de TEM ou espectros de SAXS, devido às dificuldades de obter esse tipo de informação em sistemas de CuCo. Em 2002, Binns e colaboradores aplicam com sucesso o modelo ISP a um sistema de aglomerados de partículas de Fe imersos numa matriz de Ag [37]. E em 2004, Tartaj e colaboradores também utilizam a modificação proposta na função de Langevin para estudar nanopartículas de Fe confinadas dentro de partículas esféricas de sílica [38].

De um modo geral, todos os modelos propostos têm limites estritos de validade, o que dificulta sua aplicação em sistemas nanocristalinos reais, onde temos o efeito conjunto de outros fatores, como distribuições de tamanhos e efeitos de anisotropia.

Para que tais modelos pudessem ser testados mais adequadamente, seria preciso dispor de um sistema de nanopartículas com uma distribuição de tamanhos fixa, e estreita, onde fosse possível variar somente a concentração do material magnético.

### ***Efeitos de Anisotropia Magnética***

Além dos efeitos de interações mencionados acima, o modelo SP também desconsidera efeitos de anisotropia, ou seja, restringe-se ao caso onde a barreira de anisotropia é muito menor que a energia térmica ( $KV \ll k_B T$ ).

Simulações realizadas por Respaud [39], considerando a presença de uma densidade de energia de anisotropia uniaxial efetiva  $E = K_u \sin^2 \theta$  num conjunto de partículas finas de volume  $V$ , mostram que:

- 1) quando a razão  $\alpha = KV/k_B T \leq 2$  (onde  $KV$  é a barreira de energia de anisotropia

e  $k_B T$  é a energia térmica), os efeitos da anisotropia efetiva praticamente desaparecem e a curva pode ser bem ajustada com uma composição de funções de Langevin;

2) quando a razão  $\beta = \mu H/k_B T$  é menor que 1, a lei de escala do superparamagnetismo se verifica: as curvas  $M(H/T)$  medidas em diferentes temperaturas se sobrepõem, independentemente da intensidade da anisotropia.

Desta forma, hipotéticos efeitos de interações podem, na verdade, ser efeitos de anisotropia, pois as relações  $\alpha = KV/k_B T \leq 2$  e  $\beta = \mu H/k_B T < 1$  não seriam satisfeitas.

### ***Anisotropia Aleatória***

O modelo de anisotropia aleatória foi inicialmente proposto por Alben, Becker e Chi [40]. Foi utilizado por Herzer [41] para explicar o comportamento de nanocristais magnéticos doces numa matriz amorfa<sup>1</sup>. Neste modelo assume-se que os grãos nanocristalinos se comportam como momentos magnéticos rígidos com eixos uniaxiais de anisotropia uniformemente distribuídos em todas as direções e acoplados por interação de troca, dentro de um comprimento de correlação  $\Lambda$ . Uma consequência importante desta correlação de troca é a diminuição da densidade de energia de anisotropia  $\mathcal{K}$  por um fator que depende, na média, do número de grãos  $N$  de tamanho  $d$  contido no volume de troca  $\Lambda^3$ :

$$\mathcal{K}_{eff} = \frac{\mathcal{K}}{\sqrt{N}} = \mathcal{K} \left( \frac{d}{\Lambda} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.3)$$

tal que  $\Lambda = \sqrt{\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{K}}}$ , com  $\mathcal{J}$  sendo a constante de troca.

Portanto, nos sistemas onde a interação de troca está presente, a constante de anisotropia efetiva pode ser muito menor que a constante de anisotropia obtida sem se considerar o efeito das interações. Mas a *barreira* de energia de anisotropia efetiva aumenta, já que deve-se considerar também um volume efetivo ( $V_{eff} = NV$ ):

$$\mathcal{K}_{eff} V_{eff} = \frac{\mathcal{K}}{\sqrt{N}} (NV) = \mathcal{K} V \sqrt{N}. \quad (2.4)$$

Apesar de originalmente o modelo de anisotropia aleatória considerar partículas acopladas através de interações de troca, o modelo também forneceu resultados coerentes para o caso de partículas que estariam acopladas através de interações dipolares (sistema superferromagnético) [42], como apresentado no Capítulo 4.

---

<sup>1</sup>A dependência de  $\mathcal{K}_{eff}$  com  $d$  foi demonstrada experimentalmente a partir de medidas de coercividade em sistemas nanocristalinos doces obtidos a partir de devitrificação de sólidos amorfos [41], consagrando o modelo de anisotropia aleatória por sua simplicidade na descrição do comportamento magnético de materiais nanocristalinos.

## 2.2 Sistema de Partículas Não-Interagentes, com Distribuição de Tamanhos

### *Magnetização*

Para simular a magnetização  $M(H, T)$  de maneira um pouco mais fiel à realidade, devemos considerar a presença de uma distribuição de tamanhos. Para isso fazemos a convolução da Equação (1.11) com uma distribuição de tamanhos apropriada, integrando sobre todos os valores de  $\mu$  [27]:

$$M(H, T) = N \int_0^{\infty} \mu f(\mu) \mathcal{L}(\mu H/k_B T) d\mu, \quad (2.5)$$

onde  $N$  é a densidade de partículas,  $\mu$  é o momento magnético de cada partícula,  $f(\mu)$  é uma distribuição de tamanhos e  $\mathcal{L}(a)$  é a função de Langevin.

A expressão acima pode ser utilizada para ajustar as curvas de magnetização de sistemas granulares, fornecendo uma distribuição de momentos  $f(\mu)$ . Essa distribuição pode ser adequadamente transformada numa distribuição de diâmetros  $f(D)$ , para permitir que esses resultados sejam comparados com aqueles obtidos através de métodos mais diretos, como microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento de raio-x a baixos ângulos (SAXS).

Devemos lembrar que a Equação (2.5) foi deduzida para um sistema de partículas não-interagentes e é válida para valores de energia térmica muito maiores que os valores de energia de anisotropia. Mesmo com essas simplificações, a Equação (2.5) ajusta surpreendentemente bem a maioria das curvas de magnetização experimentais. No entanto a distribuição de diâmetros  $f(D)$  obtida da análise das medidas magnéticas <sup>2</sup> geralmente é bastante diferente da  $f(D)$  obtida das medidas de TEM e de SAXS. Tais discrepâncias são comumente atribuídas a efeitos de interações e a efeitos de anisotropia, ambos desconsiderados no modelo superparamagnético convencional.

### *Susceptibilidade Magnética*

---

<sup>2</sup>A transformação de uma distribuição de momentos  $f(\mu)$  numa distribuição de diâmetros  $f(D)$  supõe que (1) as partículas sejam esféricas (o que pode ser inferido através da análise das imagens TEM) e que (2) a magnetização de saturação seja a mesma do material massivo. No caso de partículas muito pequenas, menores que 1-2 nm, a suposição (2) pode ser contestada, pois um grande número de átomos está na superfície da partícula e a magnetização de saturação  $M_S$  pode ser consideravelmente menor do que a magnetização de saturação de um material massivo [16].

A susceptibilidade inicial de uma partícula monodomínio com volume  $V$ , anisotropia uniaxial  $K$  e magnetização de saturação  $M_S$  vai depender do intervalo de temperatura considerado:

- $T > T_B$ : A partícula está no estado superparamagnético, e a magnetização da partícula é dada pela função de Langevin, que pode ser expandida numa série de potência:

$$\mathcal{L}(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} + \dots, \quad (2.6)$$

onde  $a = \mu H/k_B T$ .

As medidas de susceptibilidade inicial são realizadas aplicando campos pequenos à amostra. Para valores pequenos de  $a$ , isto é, campos magnéticos pequenos e/ou temperaturas altas, a função de Langevin se aproxima de uma reta com inclinação  $a/3$ . Desta forma, a magnetização da partícula fica:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}. \quad (2.7)$$

Assim, a susceptibilidade inicial para uma partícula superparamagnética,  $\chi_{SP} = dM/dH$ , é dada por:

$$\chi_{SP} = \frac{N\mu^2}{3k_B T}, \quad (2.8)$$

sendo  $\mu = M_S V$  o momento magnético da partícula, e  $N = 1/V$  o número de partículas por unidade de volume. Então:

$$\chi_{SP} = \frac{M_S^2 V}{3k_B T}, \quad (2.9)$$

- $T < T_B$ : a partícula está no estado bloqueado e sua magnetização se orienta de forma a minimizar a energia livre. Quando é aplicado um pequeno campo  $H$ , que forma um ângulo  $\alpha$  com a direção de fácil magnetização, temos a seguinte expressão para a energia livre (vide Fig. 1.5):

$$E = K \sin^2(\theta) + M_S H \cos(\alpha - \theta), \quad (2.10)$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre  $M_S$  e a direção de fácil magnetização.

A susceptibilidade inicial da partícula, considerando a média sobre todas as orientações possíveis entre o campo aplicado e a direção de fácil magnetização, é dada por:

$$\chi_{BL} = \frac{2M_S}{3H_A}, \quad (2.11)$$

onde  $H_A$  é o de campo de anisotropia da partícula,  $H_A = 2K/M_S$ .

A susceptibilidade de um conjunto de partículas, com distribuição de volumes  $f(V)$  e anisotropia uniaxial  $K$ , foi calculada por Chantrell e colaboradores [43]. A fração numérica de partículas cujos volumes estão entre  $V$  e  $V + dV$  é dada por  $f(V)dV$ , que pode ser obtida, por exemplo, através do histograma construído a partir da análise de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

O volume médio das partículas na amostra é dado por:

$$\langle V \rangle = \int_0^{\infty} V f(V) dV. \quad (2.12)$$

Como definimos anteriormente, para uma dada temperatura  $T$ , há um volume crítico  $V_C(T) = 25k_B T/K$  que é o limite entre as partículas superparamagnéticas ( $V < V_C(T)$ ) e as partículas bloqueadas ( $V > V_C(T)$ ). Então a contribuição para a susceptibilidade da fração superparamagnética das partículas é:

$$\int_0^{V_C} \chi_{SP}(V) f(V) dV = \int_0^{V_C} \left( \frac{M_S^2 V}{3k_B T} \right) f(V) dV, \quad (2.13)$$

e a contribuição da fração bloqueada é:

$$\int_{V_C}^{\infty} \chi_{BL}(V) f(V) dV = \int_{V_C}^{\infty} \left( \frac{M_S^2}{3K} \right) f(V) dV. \quad (2.14)$$

Uma forma de medir a susceptibilidade inicial da amostra é desmagnetizando a mesma numa temperatura muito maior que a temperatura de bloqueio (os momentos das partículas ficam orientados aleatoriamente), e então resfriá-la sem campo até uma temperatura bem menor que  $T_B$ , para então aplicar um pequeno campo,  $H_m$ , e ir medindo a magnetização enquanto a temperatura da amostra vai sendo aumentada. Esta curva é chamada *zero field cooling* (ZFC).

Então a susceptibilidade ( $M_{ZFC}/H_m$ ), para um campo aplicado muito menor que o campo de anisotropia ( $H_m \ll H_A$ ), pode ser escrita como:

$$\frac{M_{ZFC}}{H_m} = \int_0^{V_C} \left( \frac{M_S^2 V}{3k_B T} \right) f(V) dV + \int_{V_C}^{\infty} \left( \frac{M_S^2}{3K} \right) f(V) dV. \quad (2.15)$$

Reescrevendo esta equação, usando as variáveis reduzidas  $t_B = T_B / \langle T_B \rangle = V / \langle V \rangle$  e  $t = T / \langle T_B \rangle$  (onde a notação  $\langle x \rangle$  identifica daqui em diante um valor mediano) temos:

$$\left( \frac{M_{ZFC}}{M_S} \right) \left( \frac{3K \langle V \rangle}{M_S H_m} \right) = \left( \frac{K \langle V \rangle}{k_B T} \right) \int_0^t t_B f(t_B) dt_B + \int_t^{\infty} f(t_B) dt_B, \quad (2.16)$$

$$\left( \frac{M_{ZFC}}{M_S} \right) \left( \frac{3K \langle V \rangle}{M_S H_m} \right) = \left( \frac{25}{t} \right) \int_0^t t_B f(t_B) dt_B + \int_t^{\infty} f(t_B) dt_B. \quad (2.17)$$

A curva de resfriamento com campo (*field cooling*, FC) é obtida resfriando a amostra com um pequeno campo aplicado ( $H_m \ll H_A$ ) e medindo a magnetização. A equação para  $M_{FC}$  é muito parecida com a expressão para  $M_{ZFC}$ . A contribuição das partículas superparamagnéticas é a mesma e a contribuição das partículas bloqueadas também é independente de  $T$ . A única diferença é que a contribuição das partículas bloqueadas para a magnetização não é aquela de um conjunto de momentos magnético orientados aleatoriamente, como no caso da ZFC; então assume-se o valor alcançado pela magnetização na temperatura de bloqueio  $T_B$ , isto é,  $\chi(T_B)H_m$ .

$$\left( \frac{M_{FC}}{M_S} \right) \left( \frac{3K \langle V \rangle}{M_S H_m} \right) = \left( \frac{25}{t} \right) \int_0^t t_B f(t_B) dt_B + \frac{H_C}{H_m} \int_t^{\infty} \left( \frac{25}{t_B} \right) t_B f(t_B) dt_B. \quad (2.18)$$

Se fizermos  $H_C = H_m$ , temos:

$$\left( \frac{M_{FC}}{M_S} \right) \left( \frac{3K \langle V \rangle}{M_S H_m} \right) = \left( \frac{25}{t} \right) \int_0^t t_B f(t_B) dt_B + 25 \int_t^{\infty} f(t_B) dt_B. \quad (2.19)$$

Então a diferença entre as curvas FC e ZFC é que a contribuição das partículas bloqueadas é 25 vezes maior na curva FC do que na ZFC.

### ***Magnetização Termo-Remanente (TRM)***

Outro tipo de medida de caracterização magnética é a chamada magnetização termo-remanente, onde a amostra é resfriada até uma temperatura bem menor que a temperatura de bloqueio média e então submetida a um campo de saturação ( $H_S > H_A$ ). Em seguida, este

campo é levado a zero e depois de aproximadamente 100 segundos mede-se a magnetização remanente da amostra. Este procedimento é repetido para cada temperatura  $T$ , até uma temperatura bem acima da temperatura de bloqueio média estimada para a amostra em estudo.

Uma vez que  $H_m = 0$ , não há a contribuição de qualquer susceptibilidade, portanto assume-se que a magnetização das partículas bloqueadas seja igual a magnetização remanente de um sistema de partículas com eixos de anisotropia orientados aleatoriamente ( $0.5 M_S$ ) [30].

$$\left(\frac{TRM}{M_S}\right) = 0 + \gamma \int_t^\infty f(t_B) dt_B. \quad (2.20)$$

O fator  $\gamma$  é igual a orientação média dos momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente, e que corresponde a 0.5 para um hemisfério (anisotropia uniaxial). Considerando a aproximação feita, onde assume-se que não há interação entre as partículas, vemos que diferentes tipos de medidas fornecem um resultado que é uma soma ponderada de duas componentes:

$$\frac{1}{t} \int_0^t t_B f(t_B) dt_B, \quad \text{para as partículas superparamagnéticas e,}$$

$$\int_0^t f(t_B) dt_B, \quad \text{para as partículas bloqueadas.}$$

Sendo assim, estes tipos de medida diferem entre si apenas por pré-fatores. Em particular a diferença (ZFC-FC) e a curva TRM deveriam apresentar dependências térmicas similares, e a derivada em função de  $t$  (i.e.  $T/\langle T_B \rangle$ ) seria simplesmente a distribuição de temperaturas de bloqueio  $T_B$ , como veremos mais adiante.

### Considerando uma Distribuição Log-Normal

Observações realizadas através de imagens de microscopia eletrônica indicam que a distribuição de volumes em sistemas granulares geralmente segue funções do tipo log-normal, principalmente no caso de amostras crescidas através de evaporação catódica [42, 44]:

$$f(t_B) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma t_B} \exp\left[-\frac{\ln^2(t_B)}{2\sigma^2}\right], \quad (2.21)$$

onde  $\sigma$  é o desvio padrão em torno de  $\ln(t_B)$ . Fazendo uma mudança de variáveis  $\varepsilon = \ln(t_B)$  teremos:

$$f(\varepsilon) = \frac{d\varepsilon}{dt_B} f(t_B) = \exp(\varepsilon) f(\exp(\varepsilon)). \quad (2.22)$$

E assim podemos reescrever a expressão para a distribuição:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{\exp(\varepsilon)}{\exp(\varepsilon)} \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.23)$$

que é uma distribuição normal (gaussiana) de largura  $\sigma$ .

A contribuição das partículas *bloqueadas* para as curvas ZFC, FC e TRM, com os pré-fatores apropriados, pode então ser escrita como:

$$\int_t^\infty f(t_B) dt_B = \int_\varepsilon^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon = 1 - \text{ERF}(\varepsilon, \sigma), \quad (2.24)$$

onde  $\text{ERF}(\varepsilon, \sigma)$  é a função erro:

$$\text{ERF}(\varepsilon, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^\varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) d\varepsilon. \quad (2.25)$$

Para obter a contribuição das partículas superparamagnéticas para as curvas ZFC, FC e TRM, com os pré-fatores apropriados, é preciso alguma álgebra. Primeiro fazemos a seguinte simplificação:

$$t_B f(t_B) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{t_B}{t_B} \exp\left[-\frac{\ln^2(t_B)}{2\sigma^2}\right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{\ln^2(t_B)}{2\sigma^2}\right] \quad (2.26)$$

Então, usando  $t_B = \exp(\varepsilon)$  e  $f(t_B) dt_B = f(\varepsilon) d\varepsilon$  temos:

$$\begin{aligned} t_B f(t_B) dt_B &= \exp(\varepsilon) \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) d\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) d\varepsilon = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{\sigma^2}(\varepsilon^2 - 2\sigma^2\varepsilon)\right] d\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{\sigma^2}(\sigma^4 + \varepsilon^4 - 2\sigma^2\varepsilon)\right] d\varepsilon = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{\sigma^2}(\varepsilon - \sigma^2)^2 + \left(\frac{\sigma^2}{2}\right)^2\right] d\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \sigma^2)^2}{2\sigma^2}\right] d\varepsilon. \end{aligned} \quad (2.27)$$

de onde obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \int_0^t t_B f(t_B) dt_B &= \exp(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \sigma^2)^2}{2\sigma^2}\right] d\varepsilon = \\ &= \exp(-\varepsilon) \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \text{ERF}\left[\frac{(\varepsilon - \sigma^2)}{\sigma}\right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

Desta forma, podemos utilizar os termos expressos nas Equações (2.28) e (2.24) para substituir nas Equações (2.17), (2.19) e (2.20) a fim de ajustar os resultados experimentais de ZFC/FC e TRM, de onde podemos obter os parâmetros das distribuições de tamanhos. As Figuras 2.3 e 2.4 apresentam simulações de curvas de susceptibilidade ZFC/FC e de magnetização termo-remanescente em função da temperatura, calculadas com diferentes valores de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) e diferentes larguras de distribuição ( $\sigma$ ).

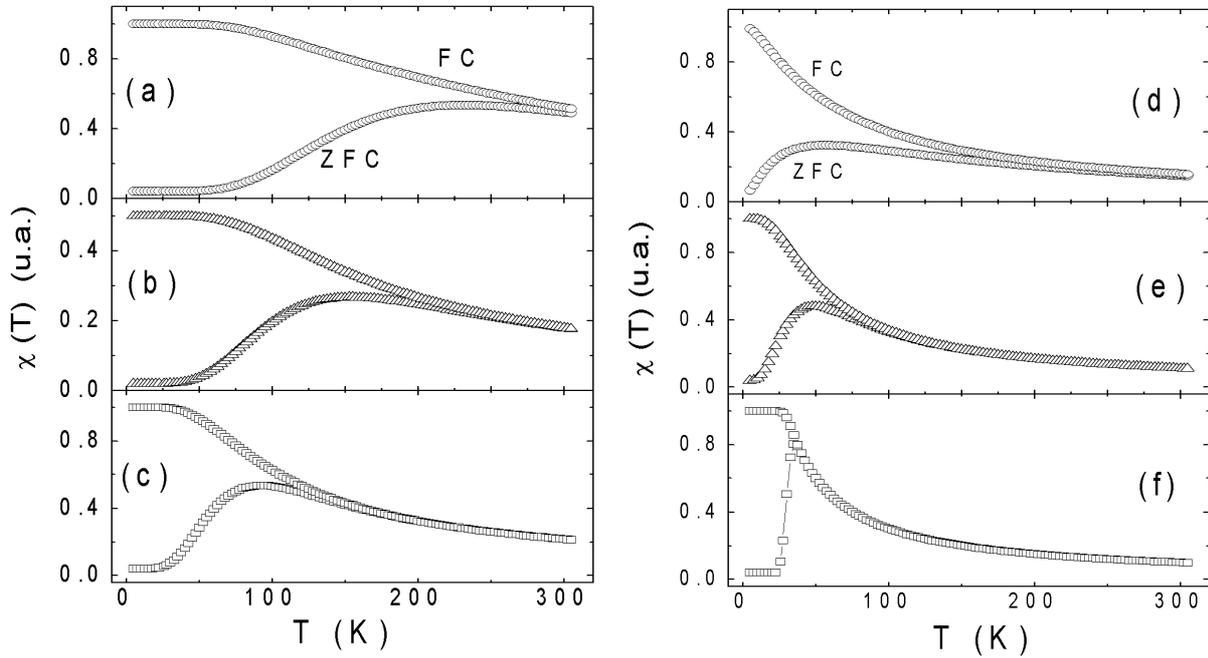


Figura 2.3: Curvas de susceptibilidade ZFC/FC em função da temperatura. As simulações foram obtidas a partir das Equações (2.17) e (2.19), para diferentes valores de temperatura de bloqueio  $T_B$  e largura de distribuição  $\sigma$ . À esquerda,  $\sigma = 0.4$  com  $T_B = 150$  K (a),  $T_B = 100$  K (b) e  $T_B = 60$  K (c). À direita,  $T_B = 30$  K com  $\sigma = 1.0$  (d),  $\sigma = 0.5$  (e) e  $\sigma = 0.1$  (f).

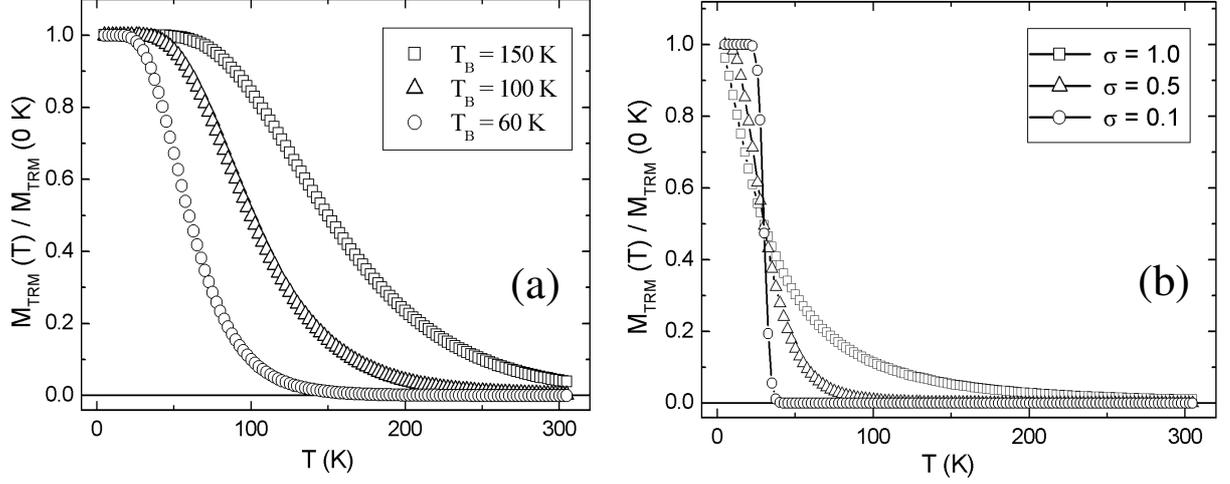


Figura 2.4: Curvas de magnetização TRM em função da temperatura. As simulações foram obtidas a partir da Equação (2.20), calculadas com diferentes de temperatura de bloqueio  $T_B$  e de larguras de distribuição  $\sigma$ . Parâmetros utilizados: (a)  $\sigma = 0.4$ , com  $T_B = 150, 100$  e  $60 \text{ K}$  e (b)  $T_B = 30 \text{ K}$ , com  $\sigma = 1.0, 0.5$  e  $0.1$ .

Pode-se observar na Figura 2.3 que, quando aumentamos a largura da distribuição de tamanhos, as curvas ZFC e FC se separam em temperaturas mais altas. Este efeito, causado pela distribuição mais larga de tamanhos de grãos, pode ser explicado da seguinte maneira: na curva ZFC, o sistema parte de um estado completamente desordenado e uma fração das partículas só será desbloqueada em temperaturas mais altas (acima do máximo da curva ZFC). Estas partículas, que não contribuem para o aumento da magnetização na curva ZFC (por estarem bloqueadas aleatoriamente), poderão contribuir na curva FC, pois estarão desbloqueadas e serão resfriadas com campo aplicado  $H_m$ . Se o tamanho das partículas não varia muito na amostra (caso da simulação com  $\sigma = 0.1$ ), então praticamente todas as partículas serão desbloqueadas em um intervalo pequeno de temperatura e vão contribuir da mesma forma para a magnetização na curva ZFC e FC. Na Figura 2.4 podemos notar que as simulações das curvas de TRM se anulam em temperaturas menores conforme a temperatura de bloqueio e a largura da distribuição  $\sigma$  são reduzidas.

## 2.3 Sistema de Partículas Interagentes com Distribuição de Tamanhos

Desenvolver teorias que descrevam efeitos de interações em sistemas magnéticos granulares orientados aleatoriamente não é uma tarefa fácil. Modelos empíricos [28, 36] têm sido desenvolvidos para descrever as propriedades anisteréticas e histeréticas de sistemas compostos por grãos superparamagnéticos que interagem através de campos magnetostáticos. Estes modelos são baseados numa espécie de campo médio causado pela presença de partículas magnéticas vizinhas, que, dependendo do procedimento de aplicação de campo, pode agir como um campo magnetizante (dando origem a uma histerese) ou como um torque adicional, que pode ser adequadamente adicionado através de um acréscimo na temperatura real (resultando numa temperatura efetiva). Um dos grandes potenciais desses modelos é a possibilidade de elucidar a existência de um novo regime magnético, chamado de superparamagnético interagente (ISP). Tais modelos já foram testados para sistemas metal/metal, apresentando resultados muito promissores [36, 37].

### *Modelo Superparamagnético Interagente (ISP)*

Na descrição do regime superparamagnético interagente é utilizada uma função de Langevin modificada, com uma temperatura aparente ( $T_a = T + T^*$ ) ao invés da real. O papel desta temperatura adicional  $T^*$  é o de introduzir uma desordem sobre o sistema de momentos magnéticos, causada por um campo dipolar aleatório agindo sobre cada dipolo, que muda de direção, sentido e magnitude numa taxa bem alta (da ordem de  $10^9$  Hz) [22]. No entanto,  $T^*$  não é uma quantia arbitrária, mas sim uma quantia relacionada ao valor *rms* da energia dipolar através da relação  $k_B T^* = \varepsilon_d$ , onde  $\varepsilon_d = \alpha \mu / d^3$ , sendo  $d$  a distância média interpartícula e  $\alpha$  a constante de proporcionalidade derivada da soma de todas contribuições de energia dipolar, dependendo conseqüentemente da distribuição espacial real das partículas magnéticas e da correlação de curta distância possivelmente existente entre momentos adjacentes. Essa constante, portanto, não é obtida de primeiros princípios, embora valores entre 1 e algumas dezenas possam ser uma estimativa razoável da mesma [45].

Considerando um sistema monodisperso,  $T^*$  pode ser escrita de uma forma alternativa, utilizando  $Nd^3 = 1$  e  $M_S = N\mu$ ;

$$T^* = \frac{\alpha M_S^2}{k_B N}. \quad (2.29)$$

Desta forma podemos descrever a magnetização através de uma função de Langevin mo-

dificada:

$$M(H, T) = N\mu\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T_a}\right) = N\mu\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B(T + T^*)}\right). \quad (2.30)$$

Toda curva experimental ajustada pela equação anterior também pode ser ajustada por uma função de Langevin padrão, onde temos um momento magnético aparente  $\mu_a$  e uma densidade de partículas aparente  $N_a$ :

$$M(H, T) = N_a\mu_a\mathcal{L}\left(\frac{\mu_a H}{k_B T}\right). \quad (2.31)$$

Onde a relação entre os valores aparentes e reais de  $N$  e  $\mu$  é dada por:

$$\mu_a = \left(\frac{1}{1 + T^*/T}\right), \quad (2.32)$$

$$N_a = \left(1 + \frac{T^*}{T}\right). \quad (2.33)$$

Utilizando as relações de equivalência acima, é possível obter o momento magnético real afetado pelas interações dipolares.

Da definição de  $T^*$ , surgem dois regimes magnéticos: um para a região de temperaturas onde  $T \gg T^*$  e outra para a região onde  $T \ll T^*$ . O regime para  $T \gg T^*$  coincide com o regime superparamagnético clássico, onde teríamos valores de momentos magnéticos aparentes muito próximos ao valor real do momento magnético das partículas ( $\mu_a \sim \mu$ ) e uma sobreposição das curvas  $M/M_S$  vs.  $M_S(H/T)$  medidas em diferentes temperaturas. Já para a região onde  $T \ll T^*$  o momento magnético aparente seria menor do que o real, podendo ser escrito como uma função de  $T/M_S$ , indo a zero quando  $T \rightarrow 0$  (Equação (2.34)). Neste caso, é esperada uma lei de escala das curvas  $M/M_S$  em função de  $H/M_S$ .

$$\mu_a \cong \frac{k_B T}{\alpha M_S} \quad (2.34)$$

Os valores de  $\alpha$  e  $N$ , que entram no cálculo de  $T^*$ , são determinados a partir de um outro conjunto de dados, a susceptibilidade magnética. Para um sistema ISP, a susceptibilidade medida a baixo campo pode ser escrita como:

$$\chi(T) = \frac{N\mu^2}{3k_B(T + T^*)} = \frac{N\mu^2}{3k_B(T + \alpha M_S^2/k_B N)}, \quad (2.35)$$

onde as variáveis desconhecidas são  $N$  e  $\alpha$ , que podem ser obtidas a partir de um ajuste linear do inverso da susceptibilidade em função de  $T/M_S^2$ :

$$\frac{1}{\chi} = 3k_B N \left( \frac{T}{M_S^2} \right) + 3\alpha. \quad (2.36)$$

Para um sistema com distribuição de tamanhos, uma expressão similar é utilizada [36]:

$$\frac{\rho}{\chi} = 3k_B N \left( \frac{T}{M_S^2} \right) + 3\alpha, \quad (2.37)$$

onde  $\rho$  é definido como:

$$\rho = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{\langle \mu \rangle^2} = \frac{\langle \mu_a^2 \rangle}{\langle \mu_a \rangle^2}. \quad (2.38)$$

Obtendo os valores de  $N$  e  $\alpha$  é possível calcular  $T^*$  e os momentos magnéticos reais das partículas, que podem então ser comparados adequadamente com os valores estimados a partir de resultados de TEM e de SAXS.

## 2.4 Sistema de Partículas com Anisotropia e Distribuição de Tamanhos

Para calcular a curva de magnetização de um conjunto de partículas não interagentes, com momento  $\mu$ , anisotropia uniaxial  $K$  e sob a ação de um campo magnético  $H$ , é preciso obter a função de partição do sistema. Seguindo a formulação de Cregg e Bessais [46], a função de partição pode ser expressa como:

$$Z(\alpha, \beta, \psi) = \int_0^{\pi/2} \exp(-\alpha \sin^2(\theta)) \cosh(\beta \cos(\theta) \cos(\psi)) I_0(\beta \sin(\theta) \sin(\psi)) \sin(\theta) d\theta, \quad (2.39)$$

onde  $\alpha = KV/k_B T$ ,  $\beta = \mu H/k_B T$ ,  $\psi$  é o ângulo entre o campo magnético e a direção fácil,  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e a direção fácil e  $I_0$  é a função de Bessel modificada

de ordem zero [47]. O valor esperado do cosseno do ângulo entre o momento magnético de cada partícula e o campo aplicado é dado por:

$$m(\alpha, \beta, \psi) = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (2.40)$$

Se os eixos fáceis estão orientados aleatoriamente, a magnetização de um conjunto de tais partículas pode ser escrita como:

$$M(H, T) = \int_0^\infty m(\alpha, \beta) \mu f(\mu) d\mu, \quad (2.41)$$

onde  $m(\alpha, \beta)$  é:

$$m(\alpha, \beta) = \int_0^{\pi/2} m(\alpha, \beta, \psi) \sin(\psi) d\psi. \quad (2.42)$$

A magnetização só pode ser calculada analiticamente nos casos limites: quando  $K$  é muito grande (limite do tipo Ising) ou quando  $K = 0$  (limite tipo Langevin) [48]. Para os demais valores de  $K$ , o cálculo de  $M(H, T)$  deve ser feito numericamente.

A Figura 2.5 mostra curvas  $M(H)$  simuladas com a Equação (2.41), considerando uma distribuição de tamanhos com  $T_B = 42$  K e  $\alpha = KV/k_B T = 25T_B/T$  (barreira de anisotropia de aproximadamente 1050 K). As linhas contínuas são os ajustes com uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal (Equação (2.5))<sup>3</sup>. A Figura 2.6 mostra os parâmetros de ajuste  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$  em função da temperatura. Podemos notar que fazendo os ajustes com o modelo superparamagnético convencional, obtemos um aumento do momento magnético mediano com o aumento da temperatura, ao mesmo tempo que se observa uma diminuição da largura da distribuição. O comportamento do momento mediano e da largura de distribuição parecem tender aos valores reais (neste caso, valores simulados) quando a temperatura é bem maior que a temperatura de bloqueio do sistema ( $T_B = 42$  K)<sup>4</sup>. Segundo Respaud [39], somente acima de 525 K ( $\alpha \leq 2$ ) é que os efeitos da anisotropia podem ser, de fato, desprezados.

Na Figura 2.7 podemos visualizar melhor como o efeito da anisotropia pode ser enganoso: o ajuste da curva simulada a 250 K com a Equação (2.41) (calculada com  $T_B = 42$  K)

<sup>3</sup>É importante mencionar que tais ajustes são bastante demorados, diferentemente do caso dos ajustes dos dados experimentais, que convergem de forma bem mais rápida.

<sup>4</sup>Fazendo uma extrapolação para  $T \rightarrow \infty$  do ajuste exponencial de  $\mu_0(T)$  e de  $\sigma_\mu(T)$ , obtém-se valores bastante próximos dos utilizados na simulação

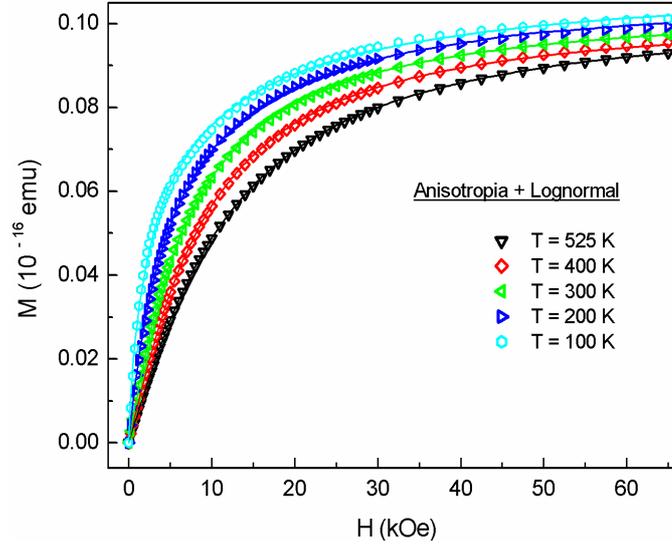


Figura 2.5: Curvas de magnetização em função do campo simuladas com a Equação (2.41), utilizando  $T_B = 42 \text{ K}$  e  $\alpha = 25T_B/T$  (símbolos).

fornece um momento mediano de  $558 \mu_B$  com  $\sigma_\mu = 0.81$ , enquanto a simulação foi feita com um momento mediano de  $1000 \mu_B$  e  $\sigma_\mu = 0.5$ . Ou seja, esse sistema simulado poderia ser interpretado como um sistema sem efeito de anisotropia, com um momento magnético mediano menor do que o real e com uma largura de distribuição maior do que a real. Esse comportamento é análogo ao apresentado na Figura 2.2, onde os efeitos de interações dipolares também causam uma diminuição aparente do momento magnético mediano do sistema.

### ***Efeito de Aglomeramento de Partículas - Redução da Barreira de Energia de Anisotropia Efetiva***

Mesmo havendo uma matriz isolante, dependendo do método de fabricação das amostras pode ocorrer o contato entre as partículas magnéticas e, neste caso, as interações de troca devem ser consideradas nas simulações das curvas  $M(H)$ . Para verificar o efeito conjunto da anisotropia e das interações de troca, foram realizadas simulações Monte Carlo<sup>5</sup> (MC) considerando uma constante de interação de troca  $J$  e um campo de anisotropia  $H_A = 2K/M_S$  [37, 46]. Para realizar as simulações foi criada uma caixa com 382 partículas iguais, numa fração volumétrica de 0.2, localizadas em posições aleatórias e com os eixos de anisotropias

<sup>5</sup>Os programas utilizados de simulação Monte Carlo foram escritos pelo pós-doutor do grupo Edson Fernando Ferrari.

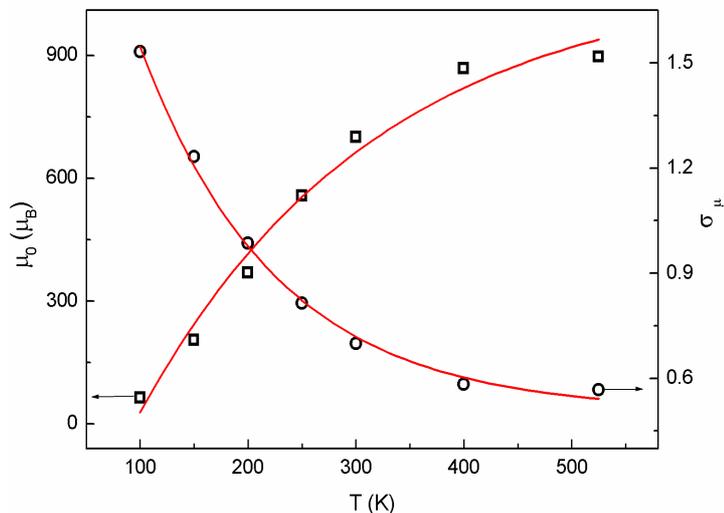


Figura 2.6: Parâmetros  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$  em função da temperatura obtidos através do ajuste superparamagnético convencional considerando uma distribuição lognormal (Equação 2.5). O momento mediano aparente aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a largura da distribuição diminui. As curvas  $\mu_0(T)$  e  $\sigma_\mu(T)$  não têm significado físico, só comprovam que os efeitos de anisotropia são relevantes mesmo para temperaturas bem acima da temperatura de bloqueio média do sistema ( $T_B = 42 K$ ).

orientados aleatoriamente. A Figura 2.8 mostra quatro curvas  $M(H)$  diferentes simuladas a  $50 K$ , onde podemos notar a diferença de comportamento entre o modelo superparamagnético clássico, o modelo com anisotropia, o modelo com interação de troca e o modelo com o efeito conjunto de interação de troca e anisotropia. Vê-se que o efeito da anisotropia é o de dificultar a magnetização, enquanto que o efeito da interação de troca é o de facilitá-la. O balanço entre esses dois termos permite um comportamento semelhante ao do modelo superparamagnético clássico.

A Figura 2.9 mostra a curva  $M(H)$  simulada a  $300 K$  para um sistema monodisperso com  $\mu = 1000 \mu_B$  com anisotropia ( $H_A = 30 KOe$ ) e interação de troca ( $J = 2500 K$ ) e o ajuste com uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal, fornecendo um momento magnético mediano de  $582 \mu_B$  e uma largura de distribuição  $\sigma = 1.0$ . Ou seja, um sistema com efeitos de anisotropia e de interações de troca pode ser erroneamente interpretado como um sistema SP convencional, com uma distribuição de tamanhos bem diferente da real.

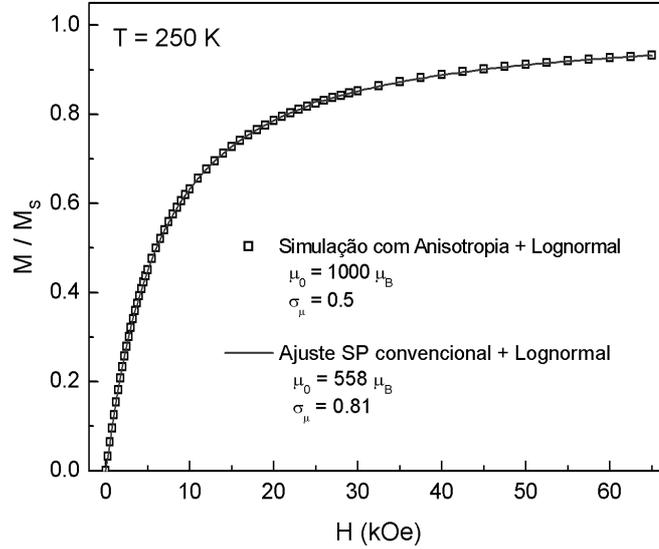


Figura 2.7: Curva de magnetização em função do campo simulada a 250 K com a Equação (2.41), utilizando  $T_B = 42$  K,  $\alpha = 25T_B/T$ ,  $\mu_0 = 1000 \mu_B$  e  $\sigma = 0.5$  (símbolos). A linha contínua é o melhor ajuste obtido utilizando uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal (Equação (2.5)).

## 2.5 Conclusões

Iniciamos esse Capítulo revendo os limites de validade do modelo SP clássico, que considera partículas idênticas monodomínio, não-interagentes e com barreiras de anisotropia bem menores que a sua energia térmica. No caso de sistemas reais devemos considerar a presença de uma distribuição de tamanhos, de interações de diferentes tipos e, dependendo do intervalo de temperaturas estudado, também efeitos de anisotropia.

Deduzimos expressões para a susceptibilidade resfriada com e sem campo magnético aplicado, a magnetização termo-remanente e a magnetização em função do campo, considerando um sistema de partículas não interagentes com uma distribuição de tamanhos. Com as simulações realizadas, pudemos verificar que a presença de uma distribuição de tamanhos causa modificações consideráveis nas curvas estudadas.

Através de simulações de curvas  $M(H)$  de nanopartículas de cobalto, feitas por Kechrakos e Trohidou [35], verificamos que a presença de interações dipolares causa uma diminuição aparente do momento magnético médio do sistema, obtido através de ajustes com o modelo superparamagnético clássico. Para tratar possíveis efeitos de interações dipolares, estudamos o modelo superparamagnético interagente (ISP) [36], considerando a presença de uma distribuição de tamanhos. Este modelo consta de uma modificação do modelo superpara-

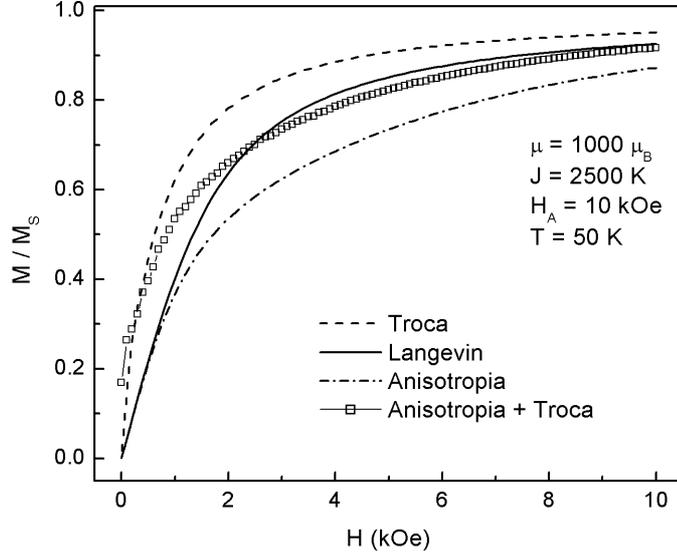


Figura 2.8: Curvas  $M(H)$  simuladas a  $50\text{ K}$ . A linha contínua é uma simulação com o modelo superparamagnético convencional, considerando um sistema monodisperso com  $\mu = 1000 \mu_B$ . A linha do tipo traço-ponto é a simulação considerando os efeitos de anisotropia, com um campo de anisotropia  $H_A = 2K/M_S = 10\text{ KOe}$ . A linha tracejada é a simulação MC considerando interações de troca com  $J = 2500\text{ K}$ . Os símbolos correspondem à simulação MC com o efeito conjunto de anisotropia e de interação de troca.

magnético convencional, onde a temperatura no argumento da função de Langevin é substituída por uma temperatura  $T_a = T + T^*$ , sendo a temperatura adicional  $T^*$  relacionada com os efeitos de interações dipolares.

Para estudar os efeitos de anisotropia, foram calculadas curvas  $M(H)$  para diversas temperaturas, considerando o procedimento descrito por Cregg e Bessais [46]. As curvas simuladas foram ajustadas com uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal de tamanhos. Os momentos magnéticos medianos, obtidos através desses ajustes para diferentes temperaturas, apresentaram valores menores do que o valor utilizado nas simulações. Verifica-se uma diminuição aparente dos momentos magnéticos médios conforme a temperatura é reduzida. Tal diminuição não tem sentido físico, pois a magnetização de saturação dos materiais ferromagnéticos diminui com o aumento da temperatura, conforme se aproxima a temperatura de Curie. A variação com a temperatura dos parâmetros de ajuste das curvas  $M(H)$ ,  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$ , pode ser bem ajustada com funções do tipo exponencial; os valores assintóticos dessas funções, quando  $T \rightarrow \infty$ , são bastante próximos dos utilizados nas simulações.

Também foram considerados sistemas com efeitos de anisotropia onde ocorre o contato

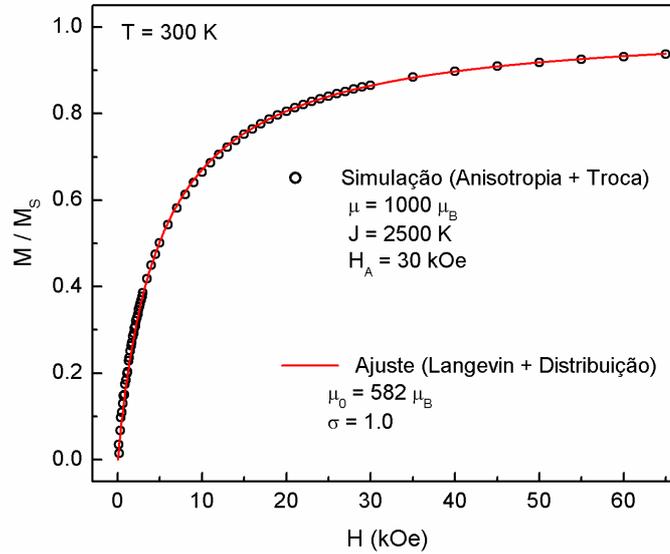


Figura 2.9: Os símbolos correspondem a curva  $M(H)$  simulada com efeito de anisotropia e interações de troca.

entre partículas magnéticas. Nesse caso, foram feitas simulações Monte Carlo, considerando o efeito das interações de troca entre partículas que formavam aglomerados. Através de simulações iniciais, pudemos notar, novamente, que um sistema com efeitos de anisotropia e interações de troca pode ser erroneamente interpretado como um sistema não interagente com uma distribuição de tamanhos bem diferente da utilizada na simulação.

Analisando os resultados das simulações apresentadas nesse Capítulo, podemos notar que os efeitos de distribuição de tamanhos, de interações magnéticas e de anisotropia são difíceis de se estudar em sistemas reais, onde temos esses efeitos misturados.

No Capítulo seguinte são apresentadas as principais técnicas experimentais de caracterização estrutural e magnética utilizadas no decorrer dessa tese, bem como a técnica de evaporação catódica, utilizada na fabricação das amostras TM-SiO<sub>2</sub>, onde TM=Co, Fe e Ni.



# Capítulo 3

## Amostras e Métodos Experimentais

---

### 3.1 Fabricação de Amostras

Atualmente é possível obter partículas de um metal ou de um óxido com tamanhos da ordem de uns poucos nanômetros, seja na forma de amostras policristalinas, de ferrofluidos, de nanopartículas imersas numa matriz metálica ou isolante ou ainda na forma de estruturas nanométricas ordenadas de elementos magnéticos (*patterned materials*). Uma das principais características desses nanomateriais é o fato de sua estrutura microscópica afetar consideravelmente suas propriedades magnéticas, dando origem a diversos fenômenos interessantes.

Existem diversos processos de fabricação de sólidos granulares, como a moagem mecânica [49, 50], coevaporação [51], *melt-spinning* [52, 53] *laser ablation* [54] e evaporação catódica (*sputtering*) [1, 55]. Tratamentos térmicos (em fornos convencionais [56] ou por aquecimento Joule [57]) podem ser utilizados para otimizar uma determinada propriedade física de interesse.

A maior parte das amostras estudadas nesta tese foi produzida por evaporação catódica. Nesta técnica aplica-se uma alta diferença de potencial entre o alvo e o substrato, no qual a amostra será depositada. A câmara de deposição é preenchida com um gás inerte, geralmente argônio (*Ar*), para evitar reações com o alvo, numa pressão de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Torr. Nessas condições é criado um plasma, que consiste de elétrons e íons do gás num estado de alta energia. Durante a deposição, os íons energizados do plasma atingem o alvo e arrancam átomos do mesmo. Estes átomos são acelerados contra o substrato, formando progressivamente o filme. Quando os alvos são constituídos de um material magnético, ocorre uma queda na

eficiência do processo, que pode ser contornada através do posicionamento de imãs abaixo dos alvos (*magnetron sputtering*).

A fonte que acelera os átomos do gás contra o alvo podem ser do tipo DC (corrente contínua) ou do tipo RF (radio frequência, tipicamente com 13.6 MHz). O sistema DC pode ser utilizado apenas para alvos metálicos, enquanto que o RF permite tanto a deposição de metais como a de isolantes.

É possível realizar a deposição simultânea com dois alvos separados (*magnetron co-sputtering*), como no caso das amostras de FM-SiO<sub>2</sub>: um alvo com o material magnético (Co, Ni e Fe) e o outro com SiO<sub>2</sub>.

## 3.2 Técnicas de Caracterização Estrutural

Para análise das características estruturais das amostras estudadas foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X e/ou de Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo. Sempre que possível as informações estruturais são utilizadas nas análises das medidas magnéticas.

**Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM):** As imagens de TEM foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando um microscópio eletrônico JEOL JEM-3010. As medidas foram feitas pelo ex-aluno de doutorado do LMBT, Juliano C. Denardin.

A análise das imagens é feita com o auxílio do *Software Image Tool*®, da UTHSCSA. O histograma de diâmetros de partículas obtido pode, na maioria dos casos, ser bem ajustado com uma função do tipo log-normal ou gaussiana.

Existe um problema relacionado à distribuição de tamanhos obtida por TEM: como a imagem TEM é uma projeção bidimensional da amostra, podemos observar, além de partículas inteiras, partículas maiores do que realmente são, devido a efeitos de superposição, e partículas menores do que realmente são, por estarmos vendo somente um corte da partícula.

Além disso, o método de análise das imagens não “enxerga” as partículas menores e, desta forma, a distribuição de tamanhos pode ser distorcida ou deslocada para valores de  $\langle D \rangle$  maiores.

**Difração de Raios-X (RX):** Os difratogramas de RX foram obtidos no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do IFGW/UNCAMP, utilizando um difratômetro Philips PW-1820 equipado com um único cristal monocromador. As medidas foram feitas

utilizando radiação de  $\text{Cu-K}_\alpha$ , na configuração usual  $\theta - 2\theta$ , sem o uso de filtros. As medidas foram feitas pelo pesquisador pós-doutor do LMBT, Leandro M. Socolovsky

Quando os nanocristais presentes na amostra são menores que  $1\mu\text{m}$ , ocorre um alargamento dos picos de difração de RX, que depende do tamanho médio dos nanocristais  $\langle D \rangle$ , do ângulo de difração  $\theta$  e do comprimento de onda da radiação  $\lambda$ . Podemos estimar o diâmetro médio das nanopartículas através da fórmula de Scherrer [58]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.1)$$

onde  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de difração e  $K$  é o fator de forma [59].

Um ponto relacionado às medidas de RX das amostras de FM-SiO<sub>2</sub> (FM=Co,Ni e Fe) é que os picos de difração das partículas muito pequenas, com um pequeno número de planos atômicos, não aparecem no difratograma, ficando mascarados pelo sinal de fundo do material amorfo.

**Espalhamento de RX a baixo ângulo (SAXS):** Os espectros de SAXS foram obtidos na linha SAS do LNLS, utilizando um comprimento de onda  $\lambda = 0.1758 \text{ nm}$ . Os dados foram coletados na configuração de transmissão com um detetor de posição linear localizado a  $773 \text{ mm}$  da amostra. O comprimento da câmara corresponde a um vetor de espalhamento  $q$  entre  $0.01322$  e  $0.36425 \text{ \AA}^{-1}$ . O vácuo na câmara foi mantido em  $10^{-1} \text{ Torr}$ . As medidas foram realizadas pelo pesquisador pós-doutor do LMBT, L. M. Socolovsky.

A técnica de SAXS permite o estudo de objetos de tamanho nanométrico. Especificamente, podemos obter informação sobre formas (objetos 3D, lâminas, agulhas) e tamanhos dos grãos. Uma vez determinado o tipo dos objetos, é possível obter distribuições de tamanhos de grãos através do ajuste de uma expressão teórica. Para ângulos muito pequenos (região de Guinier), a forma do espalhamento pode fornecer uma idéia do raio de giração de quaisquer estruturas distintas que tenham tamanhos da ordem de até algumas centenas de nanômetros. Para ângulos maiores e para um sistema monodisperso não interagente é possível obter informação sobre a forma das partículas (a presença de interações pode dificultar a obtenção desse tipo de informação). Para ângulos ainda maiores (região de Porod) a forma da curva é útil para obter informação sobre a razão volume/superfície dos objetos espalhadores e também sobre o tamanho dos mesmos.

### 3.3 Técnicas de Caracterização Magnética

As medidas magnéticas foram realizadas no LMBT, num magnetômetro SQUID (*superconducting quantum interference device*), modelo MPMS XL7 da Quantum Design. O equipamento mede com precisão momentos magnéticos muito pequenos, da ordem de  $10^{-7}$  emu, num intervalo de temperaturas de 2 a 400 K, para campos de até 7 T.

A seguir relacionamos as técnicas de caracterização magnética utilizadas no estudo das amostras de FM-SiO<sub>2</sub> (FM=Co, Ni e Fe), Co-Ag e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Medidas de Ciclos de Magnetização  $M(H, T)$ :** Foram obtidas curvas de magnetização em função do campo de acordo com o seguinte procedimento: 1) um campo magnético inicial de 6.5 T era aplicado na amostra desmagnetizada e a magnetização da mesma era medida; 2) o processo era repetido para campos magnéticos decrescentes até  $-6.5$  T; 3) em seguida, era feito o caminho contrário, até 6.5 T. Para diferentes regiões da curva, o passo do campo magnético era variado a fim de obter uma boa resolução na regiões onde a curva variava mais. Esse procedimento era repetido para diversos valores de temperatura mantidas constantes.

**Medidas de Magnetização Zero-Field Cooling/Field Cooling (ZFC/FC):** Uma curva ZFC é usualmente obtida da seguinte forma: a amostra é esfriada a campo zero desde uma alta temperatura, onde todas as nanopartículas estão superparamagnéticas, até uma temperatura baixa. Nesta temperatura é aplicado um pequeno campo magnético e, em seguida, a magnetização é medida para temperaturas crescentes. Uma curva FC é obtida medindo a magnetização para temperaturas decrescentes, mantendo o mesmo campo magnético aplicado.

No caso dos sólidos granulares, as curvas ZFC apresentam três características marcantes:

- Existe um máximo da curva ZFC que ocorre em uma temperatura  $T_P$ , comumente associada à temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) do sistema [16];
- Para altas temperaturas, as curvas ZFC e FC coincidem;
- A temperatura  $T_{irr}$  na qual as curvas ZFC e FC se separam é onde o tempo de relaxação das maiores partículas se iguala ao tempo de medida  $\tau_m$

**Medidas de Magnetização Termo-remanente (TRM):** As curvas de magnetização termo-remanente são obtidas da seguinte maneira: 1) a amostra é esfriada a uma baixa temperatura ( $\approx 2$  K); 2) um alto campo magnético aplicado; 3) o campo é então removido e depois de 100 segundos a magnetização remanente é medida; 4) o procedimento é repetido para diversas temperaturas. Quando a magnetização termo-remanente vai a zero significa que, àquela temperatura, já não existem mais partículas bloqueadas, para o tempo de medida

utilizado.

### **3.4 Conclusões**

Diversas medidas magnéticas podem ser empregadas para a caracterização de sólidos granulares. No próximo Capítulo, os resultados experimentais das amostras de Co-SiO<sub>2</sub> serão interpretados, com base na modelagem teórica apresentada no Capítulo anterior.



# Capítulo 4

## Resultados para o Sistema Co-SiO<sub>2</sub>

### 4.1 Introdução

Nos filmes granulares do tipo metal-isolante existem três regiões que dependem da fração volumétrica do material ferromagnético ( $x$ ):  $x < x_p$ ,  $x \sim x_p$  e  $x > x_p$ , onde  $x_p$  é o limite de percolação onde as partículas começam a formar uma rede conectada. Os valores de  $x_p$  têm sido estimados entre 0.5 e 0.6 [60] e as propriedades físicas são muito diferentes de uma região para outra. Quando  $x > x_p$ , o transporte eletrônico ocorre principalmente através de redes condutoras e, quando  $x \sim x_p$ , o material sofre uma transição metal-isolante, observando-se o efeito Hall gigante [61]. Para amostras com  $x < x_p$  a condução ocorre principalmente através de tunelamento entre partículas isoladas.

Os filmes granulares de Co-SiO<sub>2</sub> constituem um sistema metal-isolante onde partículas nanocristalinas de cobalto estão dispersas numa matriz amorfa de óxido de silício. As amostras apresentam uma distribuição de tamanhos de partículas, eixos de fácil magnetização orientados aleatoriamente e posições aleatórias das partículas. Dependendo da concentração do material magnético, teremos também a presença de um ou mais tipos de interação magnética [29, 37].

Neste Capítulo apresentamos os resultados de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios-x (RX), espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS), microscopia de força magnética (MFM), magnetização em função do campo (M(H)), susceptibilidade resfriada com e sem campo magnético aplicado ( $\chi_{ZFC/FC}$ ) e magnetização termoremanente (TRM) realizadas com o sistema Co-SiO<sub>2</sub>, que foi o principal sistema estudado durante o desenvolvimento dessa tese.

## 4.2 Amostras

Todas as amostras de Co-SiO<sub>2</sub> foram fabricadas através de evaporação catódica, na Universidade de Ciência e Tecnologia (UST) de Hong Kong (HK), China. Um primeiro lote de amostras de Co<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>, com  $0.35 < x < 0.77$ , foi cedido gentilmente pelos professores H. Liu e X. X. Zhang da UST, em 1999. Um segundo lote de amostras de Co<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>, com  $0.25 < x < 0.85$  foi fabricado também na UST de HK, no final de 2001, por Juliano C. Denardin, estudante de doutorado do LMBT. Os filmes foram depositados em dois substratos diferentes: lâminas de vidro e fitas *kapton*, os quais foram mantidos em rotação durante a deposição para assegurar a uniformidade da composição. A composição nominal e a espessura das amostras foram controladas variando-se a razão entre as potências de plasma nos alvos. A composição química foi determinada posteriormente utilizando a técnica de espectroscopia de raio-x por dispersão de energia (*EDS*), num equipamento Philips EDAX XL-30, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A espessura dos filmes foi obtida utilizando um equipamento *Alpha Step*, com uma precisão de 10 a 15 Å.

## 4.3 Caracterização Estrutural

A Figura 4.1 mostra duas imagens TEM de alta resolução das amostras Co<sub>0.25</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.75</sub> e Co<sub>0.41</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.59</sub>, onde podemos notar a presença de partículas bastante esféricas. A Figura 4.2 apresenta as imagens TEM a campo claro e a campo escuro da amostra Co<sub>0.35</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.65</sub>, a amostra com a menor fração volumétrica do 1<sup>o</sup> lote de amostras. Um histograma de tamanhos foi obtido a partir da análise de diversas imagens a campo escuro, tendo sido ajustado com um distribuição de tamanhos tipo log-normal (Equação (2.1)), como mostrado na Figura 4.2, de onde obtivemos o diâmetro mediano  $\langle D \rangle = 3.2$  nm e uma largura de distribuição de  $\sigma_D = 0.43$ . Assumindo que as partículas são esféricas, a distribuição log-normal de diâmetros equivale a uma distribuição log-normal de volumes com valor mediano  $\langle V \rangle = (\pi/6) \langle D \rangle^3$  e dispersão  $\sigma_V = 3\sigma_D = 1.3$ . Considerando a Equação (1.17) e uma constante de anisotropia magnetocristalina uniaxial  $K=4.5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> para o Co *hcp*, é possível estimar, para a amostra de Co<sub>0.35</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.65</sub>, uma temperatura de bloqueio de 22.4 K.

A Figura 4.3 mostra imagens de TEM de outras amostras de Co<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>, com diferentes frações volumétricas  $x$  de material magnético. Para concentrações com  $x > 0.50$ , as imagens revelam a presença de partículas em contato, formando estruturas cada vez mais complexas. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros ( $\langle D \rangle$  e  $\sigma_D$ ) da distribuições log-normais utilizadas para

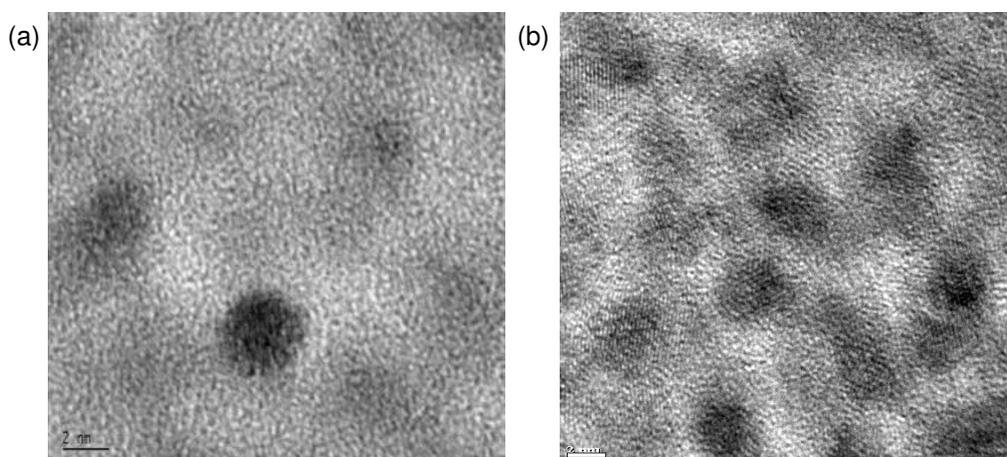


Figura 4.1: Imagens de TEM de alta resolução das amostras  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  (a) e  $\text{Co}_{0.41}(\text{SiO}_2)_{0.59}$  (b). A imagem de TEM da amostra com fração volumétrica  $x = 0.41$  indica a presença de diversas partículas se tocando.

o ajuste dos histogramas de diâmetros de partículas observadas por TEM (Figura 4.4), para as amostras abaixo da percolação ( $\approx x < 0.50$ ).

Os difratogramas de RX das amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  (Figura 4.5) revelam a presença de uma fase amorfa, com máximo localizado em aproximadamente  $25^\circ$ , que corresponde ao  $\text{SiO}_2$ . Os difratogramas das amostras com concentrações mais baixas revelam a presença de um pico largo entre  $40^\circ$  e  $50^\circ$ . No caso das amostras mais concentradas, é possível observar três picos neste mesmo intervalo, que correspondem às reflexões (100), (002) e (101) do cobalto *hcp*. Utilizando a fórmula de Scherrer (Equação (3.1)), é possível calcular os diâmetros médios dos nanocristais para as amostras com fração volumétrica maior que 0.5, que apresentam o pico central mais bem definido.

Os espectros de SAXS (Figura 4.6) apresentam uma queda de intensidade com o aumento de  $q$ , um pico largo e achatado entre  $0.02$  e  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$  e um pico arredondado que se desloca para valores mais baixos de  $q$  quando a fração volumétrica  $x$  aumenta, evidenciando um aumento do volume das partículas. A região dos espectros relacionada com partículas de tamanhos entre  $1$  e  $100 \text{ nm}$  foi ajustada pelo doutorando Cristiano de Oliveira<sup>1</sup> utilizando a Equação (4.1), fornecendo as distribuições de tamanho apresentadas na Tabela 4.1. É interessante notar que os dados de SAXS só puderam ser ajustados com uma distribuição do tipo gaussiana, ao invés da distribuição log-normal que ajusta bem os histogramas obtidos através das imagens TEM.

<sup>1</sup>Cristiano de Oliveira é aluno de doutorado da Profa. Dra. Íris Torriani, do Grupo de Cristalografia Aplicada e Raio-X do IFGW/UNICAMP

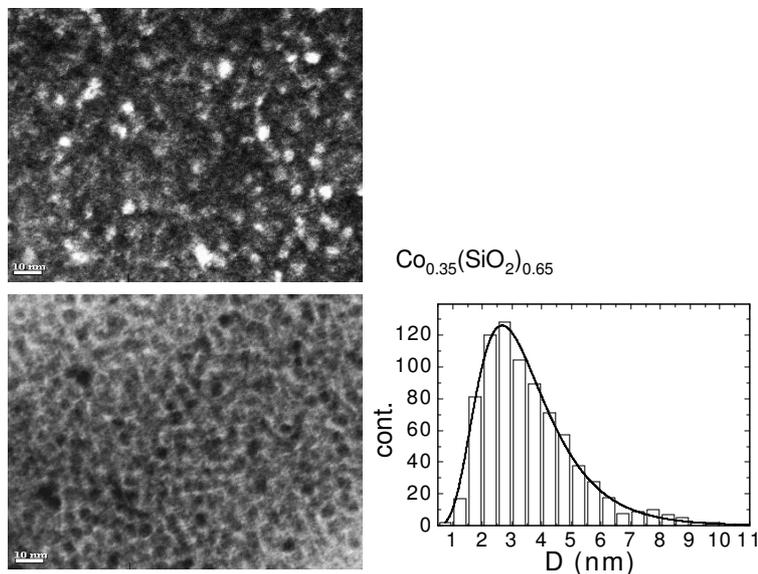


Figura 4.2: Imagens de TEM a campo claro (alto) e a campo escuro (baixo) da amostra de  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ . Histograma de tamanhos obtido de diversas imagens TEM a campo escuro, ajustadas com uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal, com  $D_0 = 3.2 \text{ nm}$  e  $\sigma_D = 0.43$  (à direita) [42].

$$I(q) = \int_0^\infty P(q, R, \Delta R, \Delta\rho) S(q, R_{HS}), \quad (4.1)$$

onde  $q$  é o vetor de espalhamento,  $P$  é o fator de forma,  $S$  é o fator de estrutura,  $R$  é o valor médio do raio de uma distribuição gaussiana de objetos espalhadores,  $\Delta R$  é a largura da distribuição,  $\Delta\rho$  é a densidade eletrônica e  $R_{HS}$  é o raio de interação entre estes objetos espalhadores.

A Figura 4.7 mostra o espectro SAXS da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  para valores do vetor de espalhamento  $q$  entre  $0.12 \text{ \AA}^{-1}$  e  $0.42 \text{ \AA}^{-1}$ . No destaque da Figura 4.7, vemos a distribuição de tamanhos obtida através do ajuste do espectro: uma função gaussiana centrada em  $D_0 = 2.1 \text{ nm}$  com largura  $\sigma = 0.3 \text{ nm}$  (linha contínua). A outra distribuição (linha tracejada) foi obtida a partir do ajuste das curvas de magnetização em função do campo, utilizando a Equação (2.5), como veremos na próxima seção.

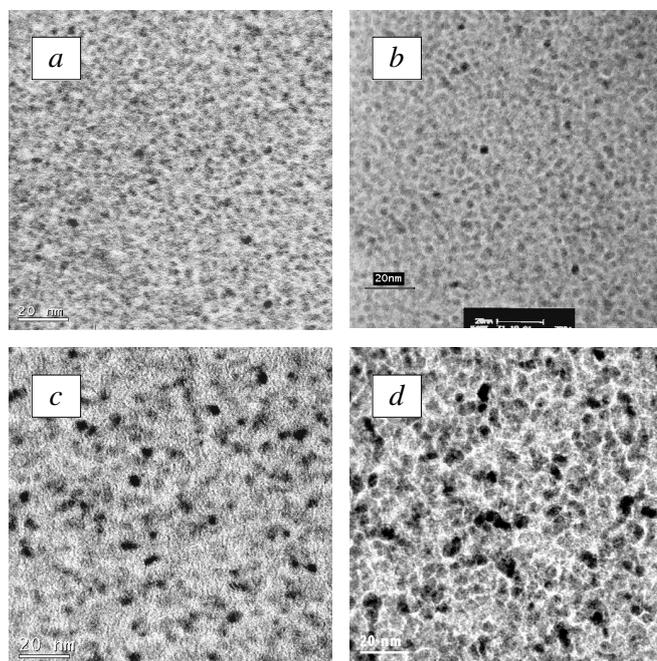


Figura 4.3: Imagens de TEM a campo claro das amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , onde  $x = 0.25$  em (a),  $x = 0.45$  em (b),  $x = 0.63$  em (c) e  $x = 0.71$  em (d).

## 4.4 Caracterização Magnética

As medidas magnéticas foram realizadas com amostras de  $\text{Co-SiO}_2$  depositadas sobre substrato de kapton. As amostras depositadas sobre substrato de vidro não puderam ser utilizadas pois descobrimos que esses substratos continham diversas impurezas: através de medidas EDS, verificamos que havia no vidro a presença de uma quantidade considerável de impurezas magnéticas, como ferro e níquel, impossibilitando seu uso em medidas magnéticas<sup>2</sup>. Infelizmente, foi gasto um tempo considerável até que se descobrisse isso. A Figura 4.8 mostra as curvas  $M(H)$  somente do substrato de vidro, medidas em várias temperaturas.

A normalização das medidas magnéticas pela massa ou pelo volume foi difícil de ser feita com precisão. A massa do filme granular depositado sobre kapton é difícil de determinar, pois para descontar a massa da fita kapton sempre havia um erro que representava uma fração

<sup>2</sup>Com o intuito de fabricar amostras de maneira mais controlada, utilizamos o aparelho de evaporação catódica do Laboratório de Materiais Magnéticos, na Universidade de São Paulo, para fabricar alguns filmes granulares de  $\text{Co-SiO}_2$ . Os filmes foram depositados sobre substratos de Si, os quais foram pesados antes das deposições. No entanto, os filmes obtidos apresentaram uma largura de distribuição de tamanhos bem maior que os filmes fabricados em Hong Kong e, além disso, não conseguimos uma boa espessura para os filmes.

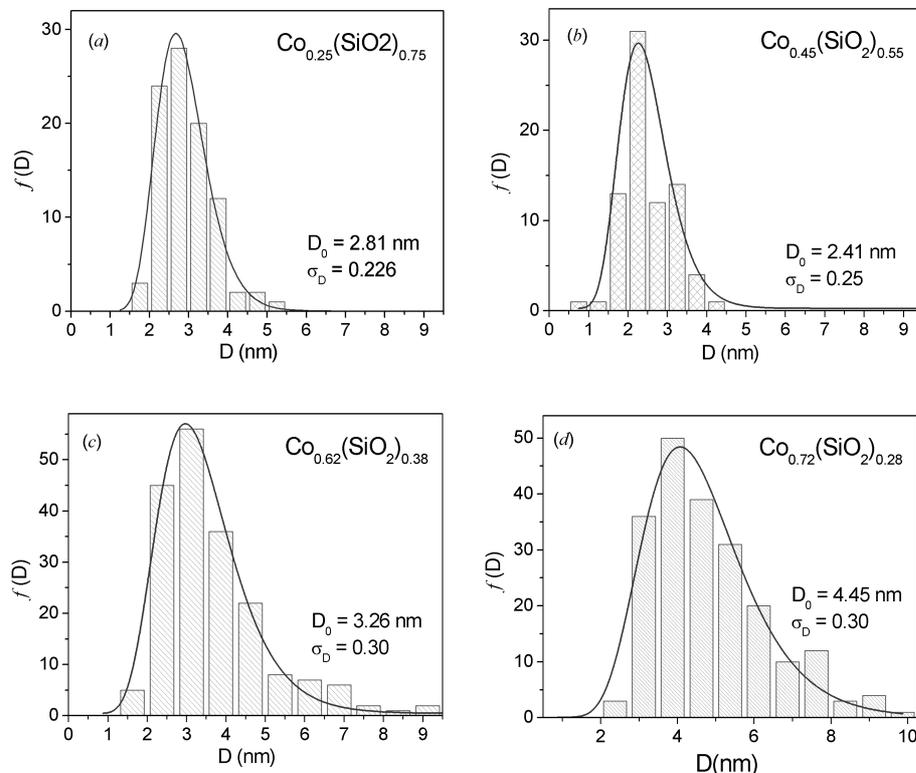


Figura 4.4: Histogramas dos diâmetros das partículas (barras) obtidos através da análise das imagens TEM a campo escuro, ajustados com uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal (linha sólida) para as amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , onde  $x = 0.25$  em (a),  $x = 0.45$  em (b),  $x = 0.62$  em (c) e  $x = 0.72$  em (d).

considerável da massa do filme granular<sup>3</sup>. O cálculo do volume do filme granular depende não somente da medição da área do filme, mas também da medição de sua espessura. Porém verificamos que as espessuras dos filmes, medidas com um equipamento *AlphaStep*, eram pouco homogêneas, impossibilitando um cálculo correto do volume do filme granular. Em alguns casos tentamos uma estimativa do volume do filme granular, no entanto os valores obtidos são incompatíveis com a fração volumétrica obtida por *EDS*, confirmando que cometíamos um erro considerável no cálculo do volume do filme granular. No caso das medidas de magnetização em função do campo, optamos por apresentar os resultados em termos de uma variável reduzida  $M/M_S$ .

<sup>3</sup>O correto seria medir a massa das fitas de *kapton* antes das deposições, mas isso não foi feito.

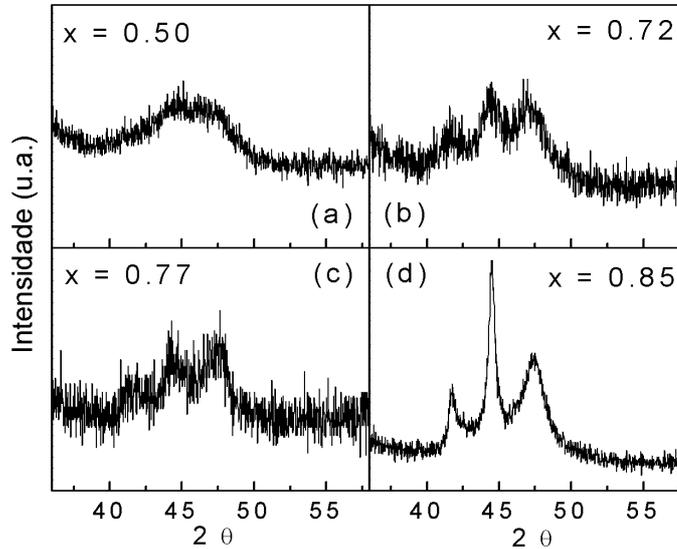


Figura 4.5: Difratogramas de RX de algumas amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ .

	TEM		SAXS	
	$D_0$	$\sigma_D$	$D_0$	$\sigma_D$
$\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$	2.8 nm	0.23	2.1 nm	0.3 nm
$\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$	3.2 nm	0.43	-	-
$\text{Co}_{0.50}(\text{SiO}_2)_{0.50}$	2.4 nm	0.25	2.15 nm	0.5 nm
$\text{Co}_{0.72}(\text{SiO}_2)_{0.28}$	4.5 nm	0.30	5.58 nm	0.8 nm

Tabela 4.1: Parâmetros morfológicos obtidos através de imagens TEM e espectros de SAXS

#### 4.4.1 Microscopia de Força Magnética (MFM)

Foram obtidas imagens de MFM de algumas amostras de  $\text{Co-SiO}_2$  (do 1º lote) no Laboratório de Nanoestruturas do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP, em colaboração com o Prof. Dr. Maurício U. Kleinke. A Figura 4.9 mostra as imagens de MFM das amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  com  $x = 0.35, 0.50$  e  $0.77$ . Podemos notar que com o aumento da concentração do material magnético, o tamanho dos domínios magnéticos também aumenta. A imagem MFM da amostra com fração volumétrica  $x = 0.35$  mostra a presença de domínios orientados em direções opostas, cujos tamanhos são maiores que os tamanhos obtidos por TEM. A amostra com  $x = 0.51$  revela a presença de domínios mais extensos, com um padrão do tipo espiral, indicando que o processo de percolação já se iniciou. De fato, medidas de resistência em função da temperatura mostram que o sistema  $\text{Co-SiO}_2$  apresenta uma transição

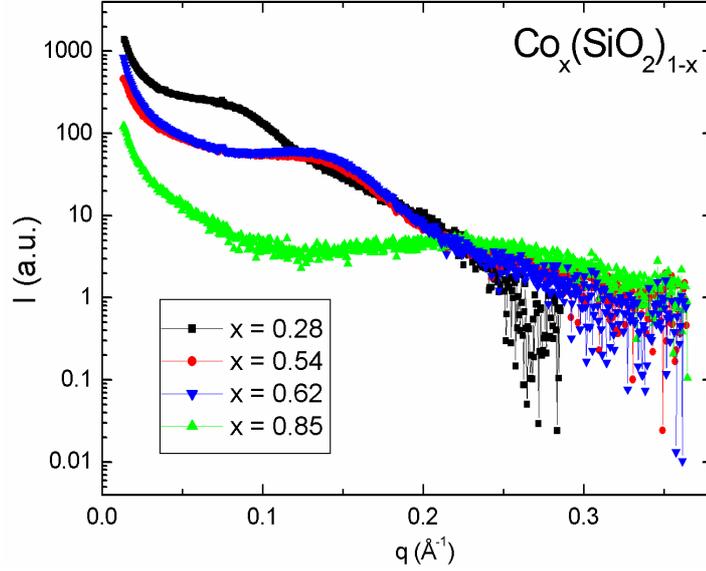


Figura 4.6: Espectros de SAXS das amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ .

metal-isolante nesta mesma concentração. A imagem MFM da amostra com  $x = 0.77$  mostra domínios que se estendem por toda amostra, característicos de sistemas percolados.

Para sistemas percolados, o perímetro dos domínios deve escalar com a sua área ( $P \sim A$ ) [63] e, para domínios pequenos, é esperada uma lei de escala proporcional a raiz quadrada da área ( $P \sim \sqrt{A}$ ). Uma transição morfológica para a percolação pode ser estimada pela intersecção dessas duas curvas.

A Figura 4.10 mostra o gráfico do perímetro dos domínios em função de sua área. Para a amostra com  $x = 0.77$ , temos um expoente de  $(0.94 \pm 0.03)$ , próximo do valor 1 esperado para estruturas percoladas, e a amostra com  $x = 0.35$  mostra um expoente próximo de 0.5, conforme esperado para estruturas de formato esférico. A intersecção das curvas que ajustam os resultados das amostras com  $x = 0.35$  e  $x = 0.77$  fornece uma estimativa da transição morfológica entre partículas isoladas e redes conectadas de partículas.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) revelam uma estrutura granular, mesmo para a concentração mais alta estudada ( $x = 0.77$ ). A Figura 4.11 mostra lado a lado a imagem de MFM e AFM da amostra com  $x = 0.77$ , onde podemos notar a diferença entre a estrutura morfológica e a estrutura magnética. Essa diferença entre as estruturas morfológica e magnética pode também estar se revelando na comparação entre os parâmetros morfológicos obtidos da análise das imagens TEM e na análise das medidas magnéticas de susceptibilidade ZFC/FC, magnetização termo-remanente e magnetização em função do campo, como veremos

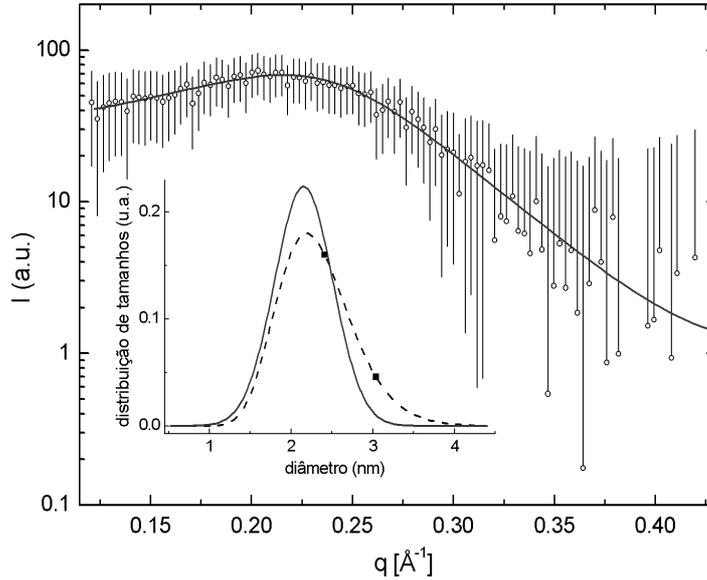


Figura 4.7: Espectro de SAXS da amostra de  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  (símbolos) e ajuste utilizando a Equação (4.1). No destaque: distribuição gaussiana, com  $D_0 = 2.1 \text{ nm}$  e  $\sigma = 0.3 \text{ nm}$ , obtida do ajuste do espectro de SAXS (linha contínua) e distribuição lognormal, com  $D_0 = 2.4 \text{ nm}$  e  $\sigma = 0.594$ , obtida extrapolação para valores altos de temperatura das curvas  $\mu_0(T)$  e  $\sigma(T)$ , obtidas dos ajustes das curvas  $M(H)$  com o modelo SP convencional (linha tracejada). Os dois pontos em destaque na distribuição lognormal correspondem a  $\langle \mu \rangle$  e  $2 \langle \mu \rangle$ .

nas próximas seções.

#### 4.4.2 Curvas ZFC/FC e TRM

As curvas de magnetização ZFC foram medidas da seguinte forma: 1) com campo magnético nulo, aumentávamos a temperatura da amostra até  $390 \text{ K}$ , que está bem acima da temperatura de bloqueio das amostras estudadas; 2) em seguida, a temperatura era reduzida até  $2 \text{ K}$  e um pequeno campo magnético de  $20 \text{ Oe}$  era aplicado; 3) a magnetização da amostra era medida para valores crescentes de temperatura até  $350\text{-}390 \text{ K}$ . As curvas de magnetização FC foram obtidas em sequência medindo a magnetização para temperaturas decrescentes, mantendo o mesmo campo de  $20 \text{ Oe}$ .

A Figura 4.12 mostra as curvas de susceptibilidade ZFC/FC das amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  com  $0.35 < x < 0.50$ . Os picos das curvas ZFC, associados com as temperaturas de bloqueio  $T_B$ , se deslocam para valores maiores de temperatura quando a concentração do material magnético aumenta, indicando um aumento do tamanho médio das partículas (vide Equação (1.17)). Podemos notar que a bifurcação das curvas ZFC e FC ocorre numa temperatura

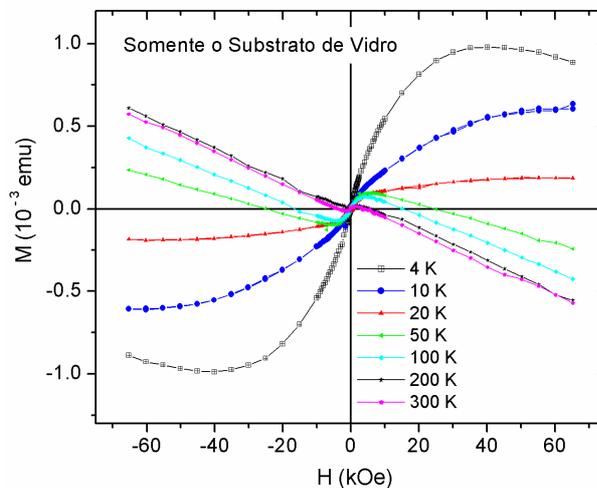


Figura 4.8: Curvas de magnetização em função do campo do substrato de vidro, medidas para diversas temperaturas, mostrando que era pouco recomendável utilizar os filmes depositados sobre vidro.

$T_{irr}$  muito próxima ao pico da ZFC ( $T_B$ ). Levando-se em conta o modelo não-interagente, a proximidade entre  $T_{irr}$  e  $T_B$  poderia ser atribuída à presença de uma distribuição estreita de temperaturas de bloqueio e, portanto, de tamanhos de partículas (vide Figura 2.3).

As medidas de TRM foram medidas da seguinte forma: 1) a amostra é resfriada com um forte campo magnético aplicado ( $65 \text{ kOe}$ ) até uma temperatura de  $2 \text{ K}$ ; 2) O campo magnético é desligado e após 100 segundos a magnetização remanente é medida; 3) o procedimento é repetido para valores crescentes de temperatura. A Figura 4.13 apresenta as medidas de magnetização termo-remanente, realizadas com o mesmo conjunto de amostras. Os pontos onde as curvas TRM se anulam correspondem à temperatura de bloqueio média de cada sistema, que aumenta para concentrações maiores do material magnético. Analisando as curvas ZFC/FC e as TRM notamos imediatamente que as temperaturas de bloqueio obtidas dessas duas medidas estão em discordância. Para tentar entender melhor esse comportamento, focalizamos nossa atenção nas curvas ZFC/FC e TRM da amostra com a menor concentração de cobalto do 1º lote de amostras ( $x = 0.35$ ), cujos resultados de TEM apontam para um sistema abaixo da percolação <sup>4</sup>.

### ***Resultados para a amostra $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ – modelo sem interações***

Utilizando o modelo para partículas não-interagentes, apresentado no Capítulo 2, foi

<sup>4</sup>No caso, o limite de percolação é definido como a concentração na qual formam-se redes conectadas de partículas.

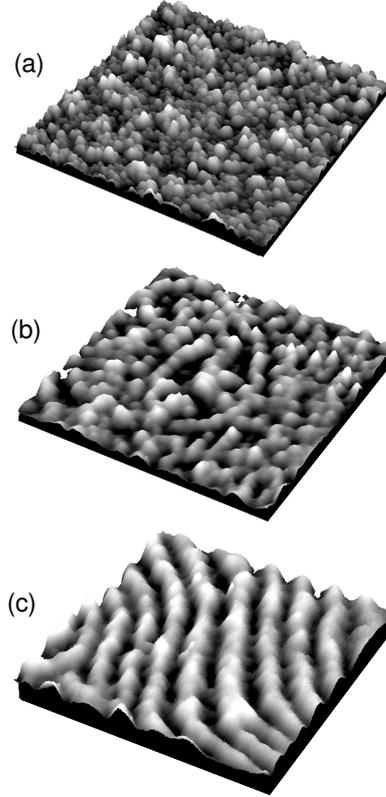


Figura 4.9: Imagens 3D de microscopia de força magnética (MFM) das amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . As dimensões são (a)  $x = 0.35$ ,  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 31.39 \text{ nm}$ ; (b)  $x = 0.51$ ,  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 6.8 \text{ nm}$ ; (c)  $x = 0.77$ ,  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 12.39 \text{ nm}$  [62].

possível ajustar individualmente as curvas ZFC/FC e TRM da amostra com  $x = 0.35$ . O resultado do ajuste para a curva ZFC/FC é apresentado na Figura 4.14. O melhor ajuste foi obtido com  $\langle T_B \rangle = 51.3 \text{ K}$  e  $\sigma = 0.25$ . Embora os ajustes não reproduzam perfeitamente as curvas experimentais, foram as melhores aproximações conseguidas.

A análise da Figuras 4.14 leva a uma largura de distribuição de temperaturas de bloqueio muito menor a largura da distribuição de volumes obtida dos dados de TEM ( $\sigma_V^{TEM} = 1.3$ ), lembrando que  $\sigma_V \equiv \sigma_{T_B}$ . Por outro lado, as temperaturas de bloqueio obtidas dos ajustes das curvas ZFC/FC ( $\langle T_B \rangle \approx 54 \text{ K}$ ) apresentam valores maiores que o valor obtido dos dados de TEM ( $T_B^{TEM} \approx 22.4 \text{ K}$ ) supondo uma densidade de energia de anisotropia uniaxial igual a do Co *hcp* massivo ( $K = 4.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ), um tempo característico  $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$  e um tempo de medida  $\tau_m = 100 \text{ s}$ .

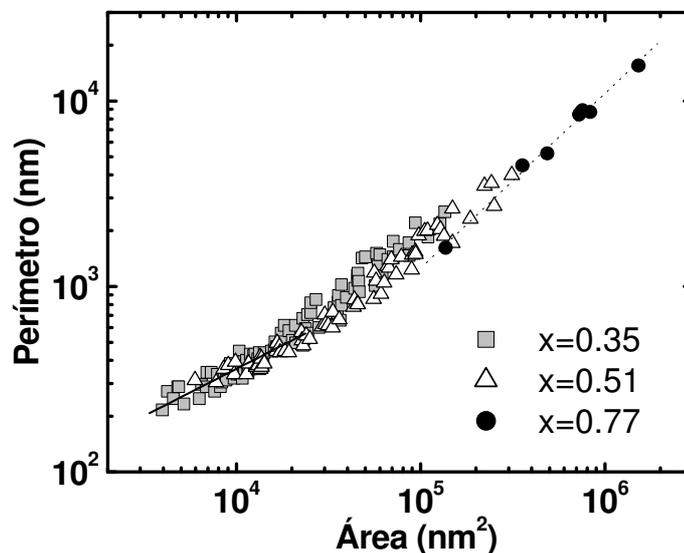


Figura 4.10: Gráfico log-log dos perímetros  $P$  dos domínios magnéticos em função de suas áreas  $A$ , obtidos das imagens MFM, para as amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com  $x = 0.35, 0.51, 0.77$ .

Podemos observar na Figura 4.14 que a curva ZFC/FC simulada com a distribuição de temperaturas de bloqueio estimada pelas imagens TEM (linha tracejada) está muito distante dos resultados experimentais. Em particular, vemos que a bifurcação das curvas ZFC/FC simuladas com uma temperatura de bloqueio mediana de  $22.4\text{ K}$  e largura de distribuição de  $1.3$  ocorre em uma temperatura bem maior que o máximo da curva ZFC, uma consequência da distribuição larga de volumes reais. A diferença entre a  $T_B^{TEM}$  e a  $T_B$  que ajusta melhor os dados experimentais poderia ser “consertada” por uma constante de anisotropia maior que  $K = 4.5 \times 10^6\text{ erg/cm}^3$ , o que pode ter origem efeitos de anisotropia superficial, por exemplo. No entanto, os valores bem menores da larguras de distribuição que ajustam os dados experimentais leva a crer que o modelo de partículas não-interagentes não seja, de fato, adequado.

A princípio supusemos que nessa amostra não houvesse contato entre as partículas magnéticas, pois as imagens de TEM não sugeriam isso. Nesse caso, estando as partículas imersas numa matriz isolante de  $\text{SiO}_2$ , a interação mais relevante seria a de origem dipolar. A existência de um acoplamento dipolar entre as partículas poderia ocasionar o aparecimento de regiões magneticamente correlacionadas, como exemplificado na Figura 4.15A, compostas por partículas reais de diferentes tamanhos<sup>5</sup>. Tais “superpartículas” magnéticas se comportariam

<sup>5</sup>Tal hipótese já havia sido sugerida anteriormente no estudo de partículas de hematita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [64] e

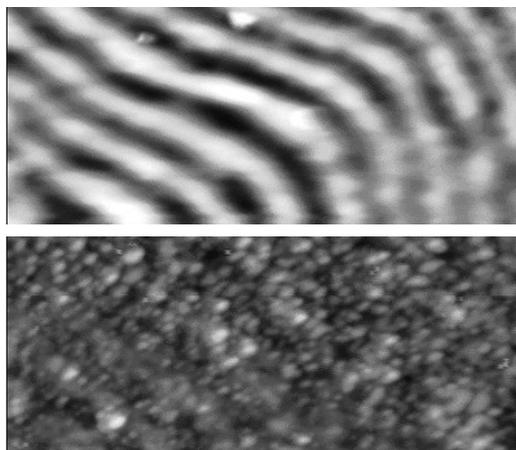


Figura 4.11: Imagem de microscopia força magnética (alto) e de microscopia de força atômica (baixo) da amostra  $\text{Co}_{0.77}(\text{SiO}_2)_{0.23}$ . [69]

como partículas reais (e maiores) do tipo monodomínio, de tamanho relativamente uniforme, em conformidade com a análise da curva de susceptibilidade ZFC/FC.

Para testar essa possibilidade, consideramos um comprimento de correlação  $\Lambda$ , tal que o volume  $\Lambda^3$  contenha  $N$  partículas. A teoria da probabilidade prevê que as flutuações de volume dessas “superpartículas” serão reduzidas proporcionalmente a  $\sqrt{N}$ . Da razão entre a dispersão experimental de  $T_B$  ( $\sigma_{T_B} \approx 0.25$ ) e da dispersão experimental de volumes de partículas ( $\sigma_V \approx 1.3$ ), obtemos que  $N = (\sigma_V/\sigma_{T_B})^2 \approx 25$ . Devíamos esperar, portanto, que o volume magnético médio das superpartículas fosse  $N$  vezes maior que o volume médio real das partículas. Isto implicaria numa temperatura de bloqueio 25 vezes maior que o valor esperado de  $22.4\text{ K}$ . As razões para essa aparente discordância podem ser de duas origens: 1) se as partículas são interagentes, não se deve comparar diretamente o valor observado de  $\langle T_B \rangle$  com o valor esperado para partículas livres, pois os tempos de relaxação podem ser bastante diferentes nos dois casos; 2) a presença de interações também pode modificar a anisotropia efetiva dos aglomerados e, portanto, a barreira de energia efetiva.

Considerando o modelo da anisotropia aleatória [41], a constante de anisotropia efetiva, num volume  $\Lambda^3$ , deve ser reduzida por um fator  $K_{eff}/K = x/\sqrt{N}$ , onde  $x$  é a fração volumétrica das partículas magnéticas. Assim, supondo que haja um comprimento de correlação  $\Lambda$ , espera-se que a barreira de energia média dos aglomerados seja  $K_{eff}\Lambda^3 = K(x\sqrt{N})$  ( $N \langle V \rangle / x$ ), ou seja, espera-se um *aumento* por um fator  $\sqrt{N}$  em relação ao caso de partículas isoladas, que, no presente caso, equivaleria a 5 ( $\sqrt{25}$ ).

---

mesmo no estudo do sistema Co-SiO<sub>2</sub> [29], caracterizando um regime conhecido como “superferromagnético”.

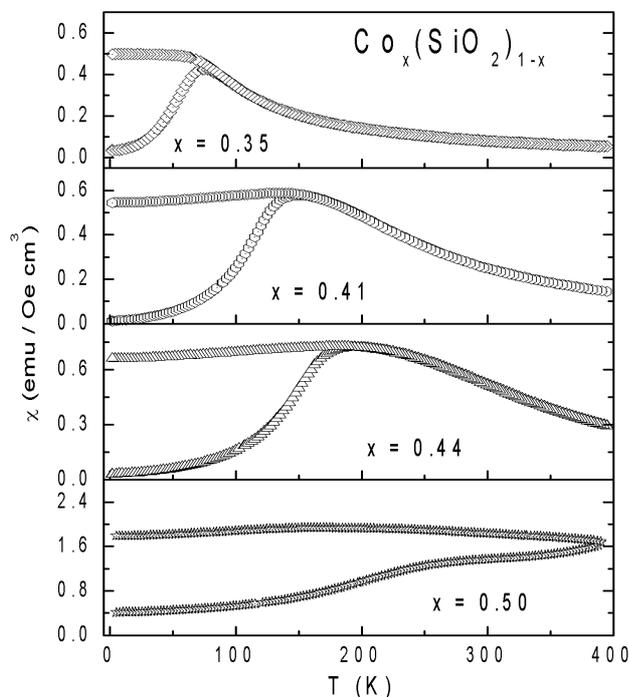


Figura 4.12: Curvas de susceptibilidade ZFC/FC medidas com um campo aplicado de 20 Oe das amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com  $0.35 < x < 0.50$  [42].

A Figura 4.16 mostra o inverso da susceptibilidade ZFC em função da temperatura. Seguindo a análise proposta por El-Hilo [30]<sup>6</sup>, é possível determinar uma temperatura de ordenamento aparente  $T_0$  através da extrapolação do ajuste linear da curva  $\chi$  vs.  $T$  para a região de altas temperaturas. Propõe-se que a magnitude de  $T_0$  forneça informação sobre as interações no sistema: no caso de um sistema não-interagente com distribuição de tamanhos de partículas é esperada uma temperatura  $T_0$  negativa, devido ao desbloqueio de partículas. O efeito de interações dipolares seria o de deslocar  $T_0$  para valores positivos. No caso da amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ , obtém-se uma temperatura  $T_0 = 81 \text{ K}$ , o que indicaria uma presença considerável de interações dipolares, no entanto a interpretação de  $T_0$  é bastante polêmica [65, 66].

A medida de TRM também aponta para efeitos de interações. Podemos notar na Figura 4.17 que a curva TRM começa a decrescer numa temperatura muito mais baixa do que o esperado pelo modelo simples apresentado acima. Ajustando esta curva com a Equação

<sup>6</sup>A susceptibilidade na região de altas temperaturas é interpretada com um expressão do tipo Curie-Weiss:  $\chi = C/(T - \theta)$

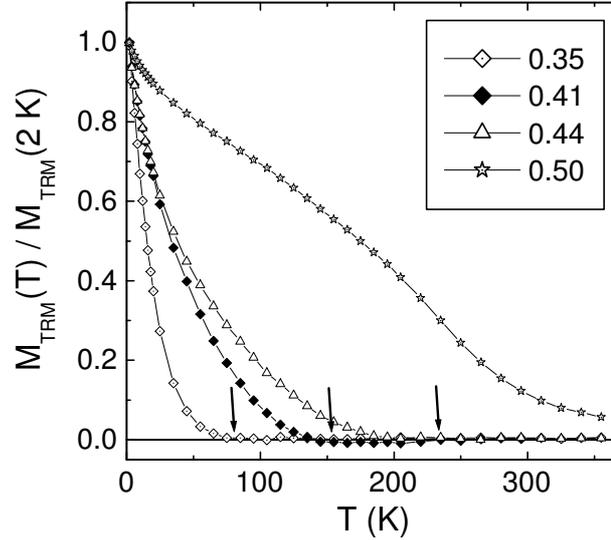


Figura 4.13: Curvas de magnetização termo-remanescente, normalizadas pelos valores obtidos a 2 K das amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com  $0.35 < x < 0.50$  [42].

(2.20), obtem-se  $\langle T_B \rangle = 15.8 \text{ K}$  e  $\sigma = 0.8$ . Portanto, ao contrário das curvas ZFC/FC, a curva TRM sugere uma temperatura de bloqueio menor do que o valor esperado através da análise TEM. A largura da distribuição obtida através do ajuste também é menor do que o valor esperado da análise TEM. No caso das medidas TRM, o sistema parte de um estado inicial com a magnetização saturada por um forte campo magnético, diferentemente do caso das medidas ZFC/FC. A aplicação deste campo magnético faz com que os momentos magnéticos dos possíveis aglomerados de partículas estejam todos saturados na direção do campo, ou seja, num estado tipo monodomínio. Quando o campo é retirado, ocorre uma relaxação magnética através de diferentes mecanismos, como resultado do efeito conjunto das interações magnéticas (que tende a formar aglomerados de partículas correlacionadas) e do desbloqueio de partículas. Esse processo de relaxação, afetado pelas interações, resultaria numa diminuição da magnetização remanescente.

O processo de desmagnetização térmica pode ser comparado ao processo de reversão da magnetização induzida por um campo magnético em baixas temperaturas. No caso de uma partícula monodomínio, o campo coercivo a 0 K é igual ao campo de saturação e ao campo de anisotropia. Para o Co *hcp* este campo coercivo é da ordem de 8 kOe ao longo do eixo de fácil magnetização e, para uma distribuição aleatória de eixos de anisotropia, cerca de 4.4 kOe.

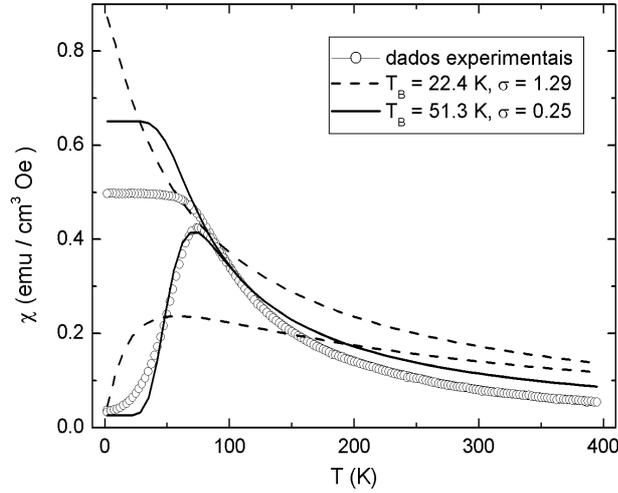


Figura 4.14: Curva experimental de susceptibilidade ZFC/FC da amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  (círculos abertos) e curva teórica obtida a partir dos dados de TEM, com  $\langle T_B \rangle = 22.4 \text{ K}$  e  $\sigma = 1.3$  (linha tracejada). A linha sólida é o melhor ajuste obtido com o modelo de partículas não interagentes, utilizando  $\langle T_B \rangle = 51.3 \text{ K}$  e  $\sigma = 0.25$  [42].

Na amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  o campo coercivo a  $2 \text{ K}$  é de aproximadamente  $2.2 \text{ KOe}$ , que corresponde a metade do valor esperado para o caso de uma distribuição aleatória de eixos de anisotropia, o que está de acordo com uma redução da temperatura de desmagnetização média, obtida através das medidas TRM, em relação a análise da TEM.

#### **Resultados para a amostra $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$**

A amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  é a de menor concentração do 2º lote de amostras Co-SiO<sub>2</sub> fabricadas no final de 2001, em Hong Kong. A temperatura de bloqueio mediana estimada a partir da análise das imagens de TEM é de  $15 \text{ K}$ , utilizando o diâmetro mediano  $D_0 = 2.8 \text{ nm}$ , uma largura de distribuição  $\sigma = 0.226$  e uma constante de anisotropia igual a constante de anisotropia magnetocristalina do cobalto massivo.

O pico da curva de susceptibilidade ZFC aponta uma temperatura de bloqueio de  $30 \text{ K}$ , enquanto que a curva de magnetização termo-remanente vai a zero em  $39 \text{ K}$ , como mostrado na Figura 4.18.

#### **4.4.3 Curvas de Susceptibilidade ac da amostra $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$**

Para estudar os tempos de relaxação e as barreiras de energia reais, foram realizadas medidas de susceptibilidade *ac*, para frequências entre  $10$  e  $10^4 \text{ Hz}$ . A Figura 4.19 mostra as compo-

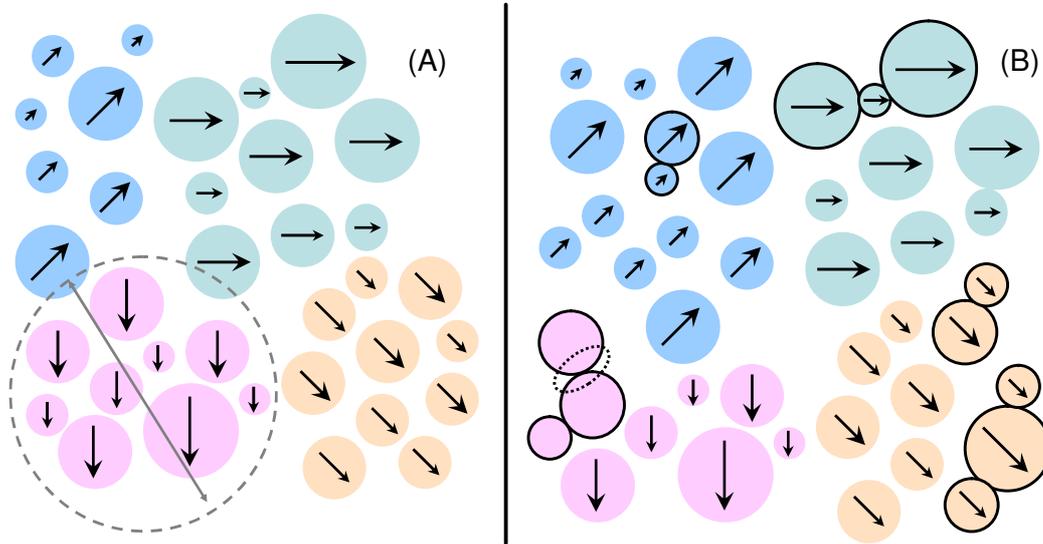


Figura 4.15: Esquema simplificado ilustrando a formação de “superpartículas” acopladas dentro do comprimento de correlação  $\Lambda$ , através de interação dipolar (A) e ilustrando o contato entre partículas, responsável por uma redução na barreira de anisotropia das partículas, através de interações de troca (B).

nentes (a) imaginária ( $\chi''$ ) e (b) real ( $\chi'$ ) da susceptibilidade  $ac$  em função da temperatura, para diferentes frequências. Podemos observar que os picos de  $\chi'(T)$  e  $\chi''(T)$  se deslocam para temperaturas maiores com o aumento da frequência do campo  $ac$ . A teoria da resposta linear e as relações de Kramers-Kronig prevêem que  $\chi''(\omega, T)$  terá um máximo quando  $\omega T = 1$ , sendo  $\omega = 2\pi f$ , onde  $f$  é a frequência do campo  $ac$ . Portanto, a dependência de  $\chi''$  com a frequência é comumente utilizada para estudar o tempo de relaxação e pode ser diretamente associada à temperatura de bloqueio  $T_B$  [67].

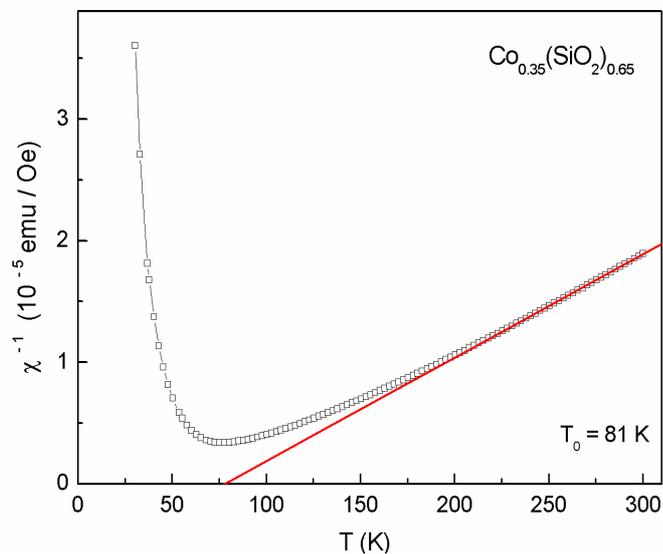


Figura 4.16: Inverso da susceptibilidade ZFC em função da temperatura (símbolos). A linha contínua é um ajuste linear da região de alta temperatura, cuja extrapolação fornece uma temperatura de ordenamento aparente  $T_0 = 81$  K [42].

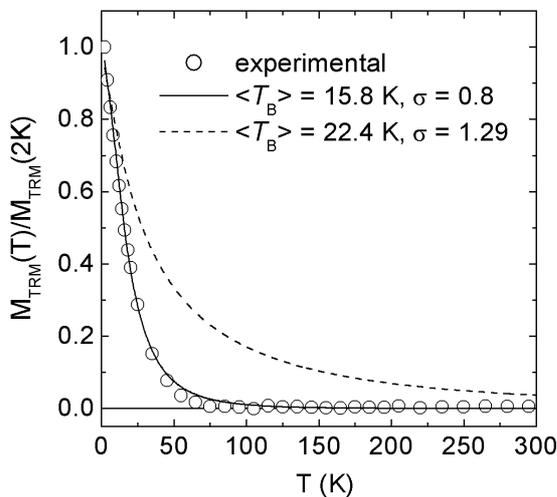


Figura 4.17: Curva TRM experimental para o  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  (símbolos), curva teórica assumindo a distribuição log-normal com  $\langle T_B \rangle = 22.4$  K e  $\sigma = 1.3$  (linha pontilhada) obtida das imagens de TEM. A linha sólida é o melhor ajuste obtido com o modelo de partículas não interagentes, utilizando  $\langle T_B \rangle = 15.8$  K e  $\sigma = 0.8$ .

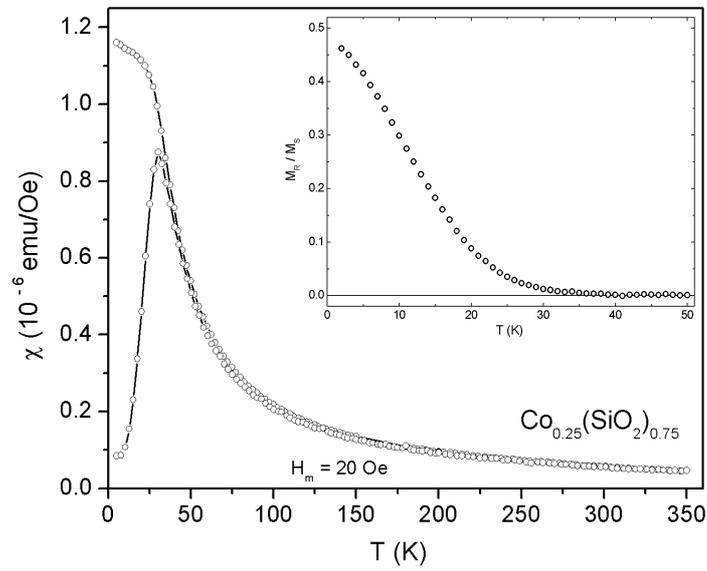


Figura 4.18: Curva de susceptibilidade ZFC/FC da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  medida com um campo de 20 Oe. No destaque, curva da de magnetização termo-remanente da mesma amostra.

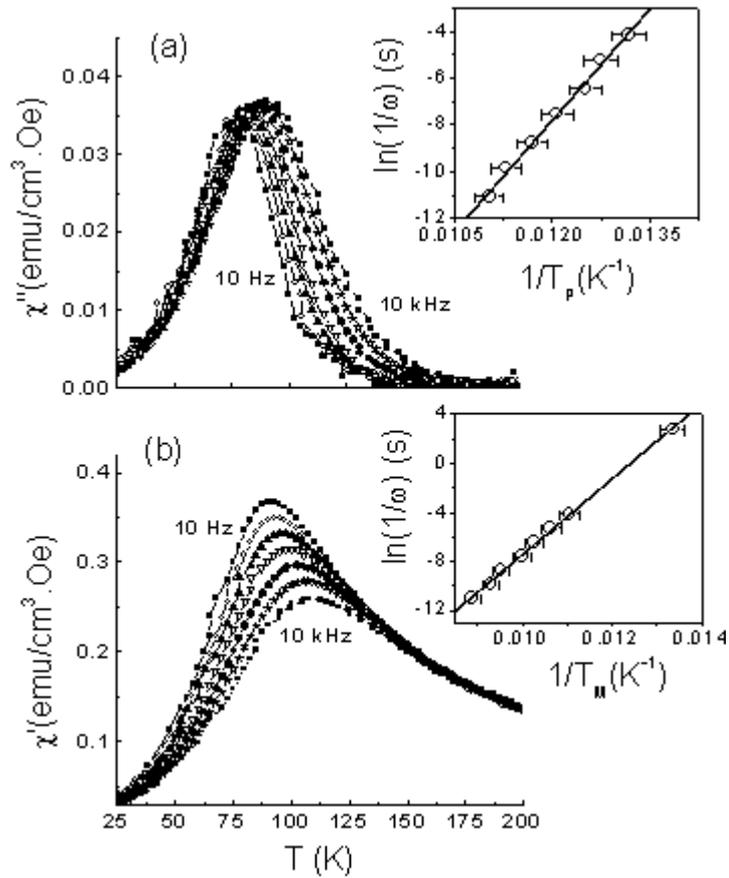


Figura 4.19: Dependência da susceptibilidade AC com a temperatura para as frequências de 10, 30, 100, 300, 1000, 3000 and 10000 Hz: (a) parte imaginária  $\chi''(T)$  e (b) parte real  $\chi'(T)$ . Destaques: (a)  $\ln[1/(\omega)]$  vs.  $1/T_P$  para  $\chi''(T)$  (símbolos) e o ajuste linear dos dados (linha sólida), e (b)  $\ln[t_m]$  vs.  $1/T_M$  (símbolos), incluindo o ponto DC para  $t_m = 100$ s, e o ajuste linear dos dados (linha sólida).

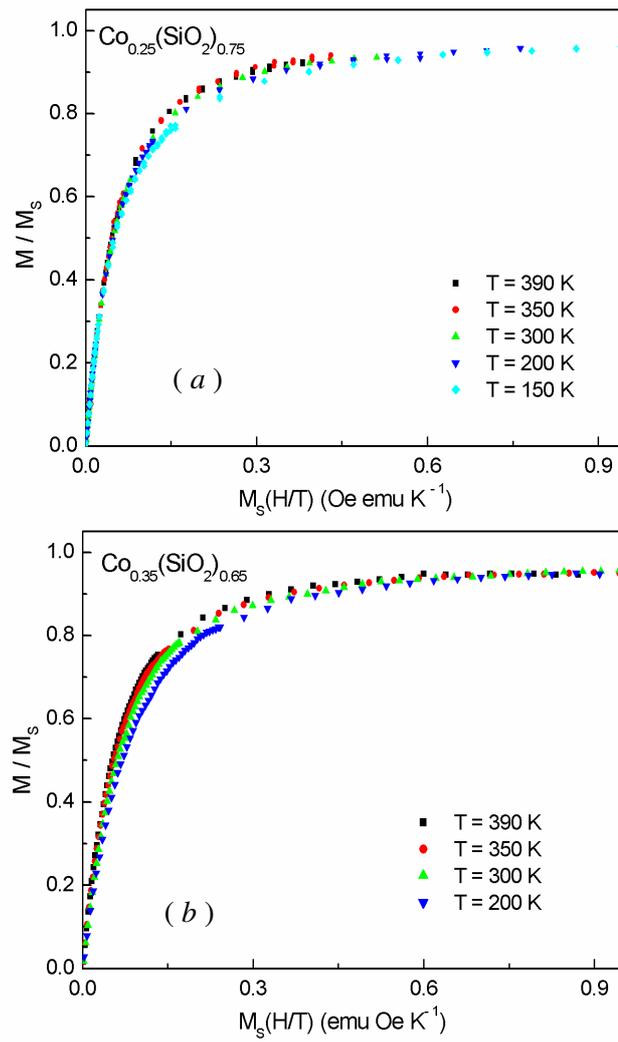


Figura 4.20: Curvas  $M/M_S$  vs.  $M_S H/T$  para as amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ .

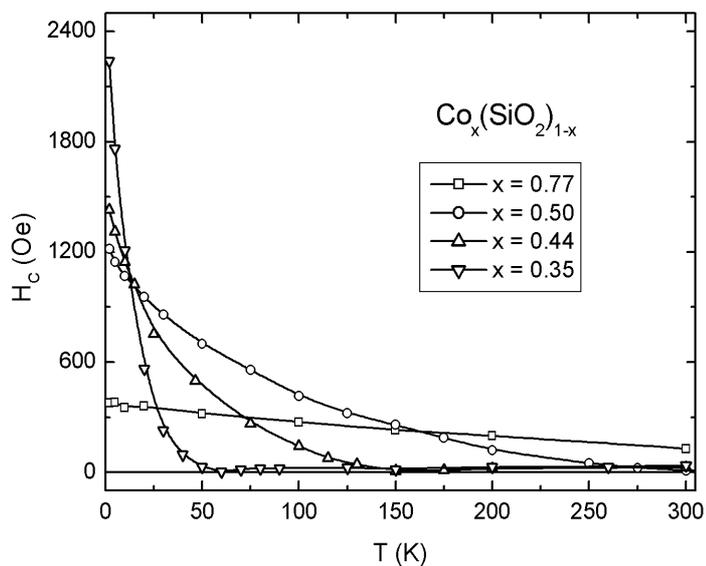


Figura 4.21: Curvas de coercividade em função da temperatura para as amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com  $x = 0.35, 0.44, 0.50$  e  $0.77$ , para temperaturas entre 5 e 300 K.

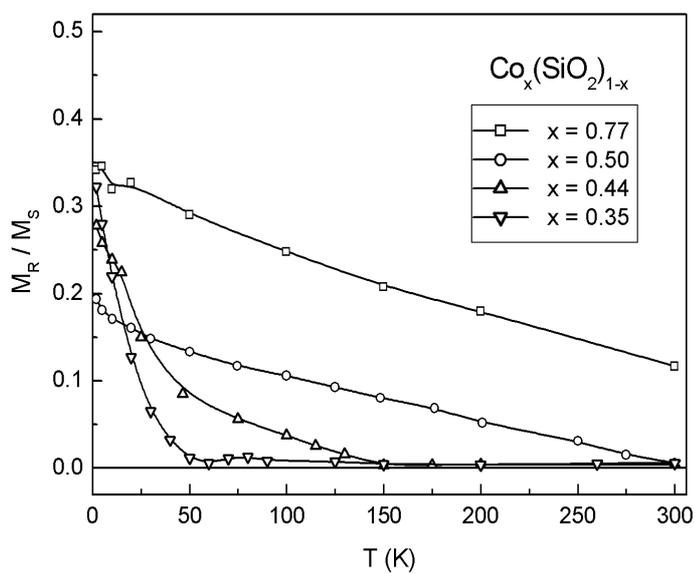


Figura 4.22: Curvas de magnetização remanente reduzida em função da temperatura para as amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com  $x=0.35, 0.44, 0.50$  e  $0.77$  (símbolos).

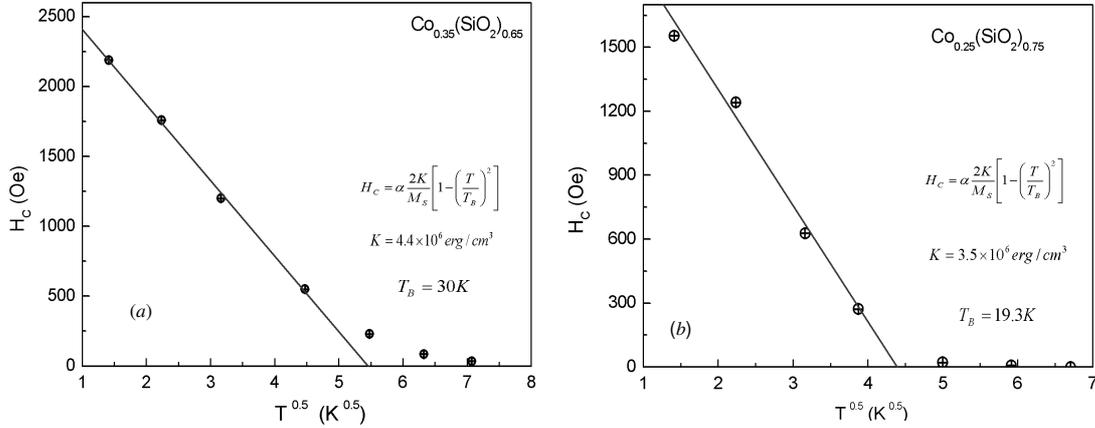


Figura 4.23: Curvas de coercividade em função da raiz quadrada da temperatura para as amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  (a) e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  (b) (símbolos). As linhas contínuas são os ajustes obtidos com a expressão  $H_C(T) = 0.48(2K/M_S)(1 - (T/T_B)^{0.5})$  [23]. Os valores obtidos de temperatura de bloqueio são compatíveis com os valores estimados a partir das imagens de TEM e as constantes de anisotropia obtidas são menores dos que o valor da constante de anisotropia magnetocristalina  $K_1$  do cobalto massivo [17].

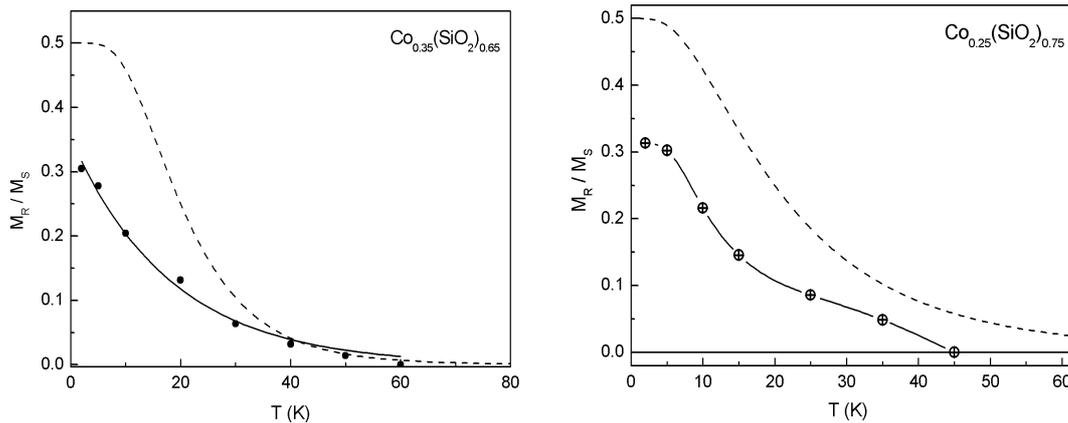


Figura 4.24: Curvas de magnetização remanente reduzida em função da temperatura para as amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  (símbolos). As linhas tracejadas correspondem aos ajustes com a Equação (4.3), utilizando a temperatura de bloqueio estimada a partir das imagens de TEM.

O destaque da Figura 4.19(a) mostra a dependência de  $\ln(1/\omega)$  com  $1/T_P$  onde  $T_P$ , obtida através de um ajuste com uma função Gaussiana, é o máximo de  $\chi''$  para cada frequência. O gráfico mostra que as temperaturas de bloqueio obedecem a uma lei exponencial, que indica um processo de ativação térmica. No entanto, um ajuste linear dos dados fornece uma frequência tentativa  $1/\tau_0$  de aproximadamente  $10^{20} s^{-1}$ , um valor sem significado físico considerando um sistema de partículas não-interagentes [67]. O valor excessivamente grande de  $1/\tau_0$  é outra indicação de que o papel das interações possa ser relevante neste sistema [68].

Embora a parte real da susceptibilidade  $ac$  não tenha um pico exatamente em  $T_B$  [16], analisamos a dependência da temperatura do máximo da curva ( $T_M$ ) com a frequência, como mostrado na Figura 4.19(b). O gráfico  $\ln(1/\omega)$  com  $1/T_M$  mostra que o comportamento exponencial ainda é obedecido.

A inclinação dos gráficos  $\ln[1/(\omega)]$  vs.  $1/T_P$  e  $\ln[t_m]$  vs.  $1/T_M$  é a mesma e permite inferir uma barreira de energia  $\Delta E/k_B$  de aproximadamente  $3300 K$ . Esse valor é cerca de 4.2 vezes maior do que o valor obtido com o volume médio  $\langle V \rangle_{TEM}$ , que é  $K \langle V \rangle / k_B = 780 K$ , em boa concordância com o valor 5 previsto no item anterior ( $\sqrt{N}$ ), considerando o modelo de anisotropia aleatória.

Podemos notar que se não houvesse informação estrutural sobre as amostras estudadas, as curvas ZFC/FC e de TRM poderiam ser interpretadas de maneira errônea como um sistema de partículas não-interagentes, com um diâmetro médio e uma largura de distribuição bem diferentes dos valores reais, estimados através da análise TEM. As medidas de susceptibilidade também apontam para a presença de interações, pelo valor excessivamente alto da frequência característica  $1/\tau_0$ .

#### 4.4.4 Ajustes das curvas $M(H)$ – modelo sem interações

O comportamento da magnetização em função do campo magnético foi estudado no intervalo de temperaturas entre 2 e  $390 K$ , com campos magnéticos de até  $65 KOe$ .

A lei de escala clássica do superparamagnetismo prevê que, num sistema de partículas não-interagentes e com anisotropia desprezível, as curvas de magnetização reduzida ( $M/M_S$ , onde  $M_S$  é a magnetização de saturação da amostra<sup>7</sup>) obtidas em diferentes temperaturas se sobreponham quando graficadas em função de  $M_S(H/T)$ . A Figura 4.20 mostra as curvas  $M_{RED}$  em função de  $M_S(H/T)$  para as amostras com as menores frações volumétricas disponíveis, uma do primeiro lote de amostras ( $x=0.35$ ) e outra do segundo lote ( $x=0.25$ ). Utilizando os diâmetros medianos obtidos da análise das imagens de TEM, obtem-se uma

---

<sup>7</sup>A magnetização de saturação foi determinada através de um ajuste linear da curva  $M$  versus  $(1/H)$  para a região onde  $H \rightarrow \infty$  [17].

temperatura de bloqueio  $T_B$  de 22.4 K para a amostra com fração volumétrica de 0.35 e de 20 K, para a amostra com 0.25. Notamos que as curvas  $M/M_S$  vs.  $M_S H/T$  não se sobrepõem nem mesmo para temperaturas bem acima dessas temperaturas de bloqueio, sugerindo a presença de interações magnéticas ou efeitos de anisotropia.

As curvas de coercividade em função da temperatura ( $H_C(T)$ ) das amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  com  $x = 0.35, 0.44, 0.50$  e  $0.77$  são apresentadas na Figura 4.21. As curvas  $H_C(T)$  das amostras com  $x = 0.25$  e  $x = 0.35$  puderam ser ajustadas na região de baixas temperaturas com a Equação (4.2), onde considera-se um sistema de partículas não-interagentes com eixos de anisotropia uniaxiais orientados aleatoriamente, sendo que o valor da temperatura de bloqueio é o valor médio de  $T_B$  no caso de um sistema com distribuição de tamanhos. Os ajustes fornecem valores de temperatura de bloqueio compatíveis com aqueles obtidos da análise das imagens de TEM, como podemos ver na Figura 4.23. O valor da constante de anisotropia da amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  é muito próximo ao valor da constante de anisotropia magneto-cristalina  $K_1$  do cobalto massivo:  $4.4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . Já a amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  apresenta uma constante de anisotropia um pouco menor, de  $3.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , algo sem muito sentido, pois as partículas dessa amostra possuem diâmetros menores<sup>8</sup> que os da amostra com  $x = 0.35$ .

$$H_C(T) = 0.48 \left( \frac{2K}{M_S} \right) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{0.5} \right] \quad (4.2)$$

As curvas  $M_R(T)$  das amostras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  com  $x = 0.35, 0.44, 0.50$  e  $0.77$  não podem ser bem ajustadas com o modelo que considera um conjunto de partículas não-interagentes [16]. A Figura 4.24 mostra as curvas de remanência reduzida ( $M_R/M_S$ ) em função da temperatura para as amostras de  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . As linhas contínuas são simulações feitas utilizando a Equação (4.3), com valores de temperatura de bloqueio mediana e largura de distribuição estimados a partir das imagens de TEM.

$$M_R/M_S = 0.5 \int_T^\infty f(t_B) dt_B, \quad (4.3)$$

onde  $M_S$  é a magnetização de saturação da amostra, 0.5 é o fator de proporcionalidade obtido quando há uma distribuição aleatória de orientação dos eixos fáceis das partículas,  $t_B = T/\langle T_B \rangle$  é a temperatura normalizada pela temperatura de bloqueio mediana do sistema e  $f(t_B)$  é uma distribuição de temperaturas de bloqueio do tipo lognormal.

<sup>8</sup>Se fosse considerada uma magnetização de saturação maior (devido ao número proporcionalmente menor de átomos na superfície da partícula), a constante de anisotropia obtida seria menor ainda.

As curvas anisteréticas<sup>9</sup>  $M(H)$  das amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  foram ajustadas considerando uma integral de funções de Langevin devidamente pesadas por uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal<sup>10</sup>. Consideramos curvas  $M(H)$  medidas em temperaturas acima da temperatura de irreversibilidade das curvas de susceptibilidade ZFC/FC, a fim de que não tivéssemos mais a presença de partículas bloqueadas. Haviam três parâmetros livres durante os ajustes: a densidade de partículas  $N$ , o momento mediano  $\mu_0$  e a largura da distribuição log-normal  $\sigma_\mu$ . A partir desses ajustes, obtivemos uma distribuição de momentos magnéticos para cada temperatura. A Figura 4.25 mostra os resultados desses ajustes convencionais para as duas amostras estudadas. A Figura 4.26 mostra os parâmetros  $\langle\mu\rangle$ ,  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$  em função da temperatura para as duas amostras. O comportamento do momento magnético médio em função da temperatura não é coerente: quando a temperatura diminui, seu valor tende a zero, como se o momento magnético das partículas desaparecesse para temperaturas suficientemente baixas<sup>11</sup>. Sendo que as curvas  $M(H)$  foram medidas em temperaturas de, no máximo, 390 K, e lembrando que a temperatura de Curie do cobalto é de 1404 K [17], não há motivos para variações tão grandes do momento magnético das partículas, pois a magnetização de saturação se mantém praticamente constante no intervalo de temperatura estudado. A largura da distribuição de tamanhos também varia com a temperatura, aumentando para temperaturas próximas da temperatura de bloqueio, um comportamento também sem significado físico.

Considerando partículas esféricas e a magnetização de saturação do cobalto massivo na expressão  $\mu_0 = M_S(\frac{\pi}{6}d_0^3)$ , é possível transformar uma distribuição de momentos magnéticos, obtida do ajuste das curva de magnetização, em uma distribuição de diâmetros<sup>12</sup>. A Figura 4.27 mostra as diferentes distribuições lognormais  $f(D)$  obtidas para as amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . Podemos notar que as distribuições da TEM apresentam um diâmetro médio maior e são mais largas do que as distribuições obtidas dos dados magnéticos<sup>13</sup>, em-

<sup>9</sup>De um modo geral, as curvas de magnetização ajustadas não apresentavam nenhuma histerese, pois procurávamos estudar o sistema no estado superparamagnético.

<sup>10</sup>O programa de ajuste foi escrito em linguagem Fortran, utilizando a rotina de integração QDAG e a rotina de minimização RNLIN, que pertencem a biblioteca interna do programa *Compaq Visual Fortran*<sup>®</sup> (*IMSL Fortran 90 MP Library*)

<sup>11</sup>Tal comportamento já havia sido verificado anteriormente, confirmando a inadequação do modelo superparamagnético clássico na interpretação de diversos dados experimentais, como os de CuCo apresentados por Allia e colaboradores [36].

<sup>12</sup>É importante lembrar que a largura da distribuição de momentos é o triplo da largura da distribuição de diâmetros,  $\sigma_\mu = 3\sigma_D$ .

<sup>13</sup>O modelo superparamagnético clássico deveria funcionar nesse caso, pois estamos numa temperatura bem maior do que a temperatura de bloqueio prevista através da análise das imagens de TEM e, portanto, os efeitos de anisotropia deveriam ser pequenos ( $KV/k_B T \leq 2$ ) [39]

bora as tais diferenças sejam menores no caso da amostra com  $x = 0.25$ . As diferenças observadas poderiam ser explicadas de duas formas: (1) devido aos problemas relacionados à análise das imagens TEM <sup>14</sup>, a distribuição obtida da análise da TEM poderia estar deslocada para valores maiores de diâmetros, (2) possíveis efeitos de interações magnéticas poderiam impossibilitar o uso do modelo superparamagnético clássico, desta forma não seria correto comparar as distribuições obtidas da TEM e da curva de magnetização.

Para temperaturas mais baixas, mas ainda acima da temperatura de bloqueio do sistema, os desvios podem ser atribuídos tanto a efeitos de interações quanto a efeitos de anisotropia, ambos desconsiderados no modelo SP clássico. Dando continuidade à idéia proposta na análise das curvas de susceptibilidade ZFC/FC, supusemos que os efeitos de redução dos momentos magnéticos com a diminuição da temperatura fossem devidos a efeitos de interações. O efeito das interações dipolares seria o de alterar a altura das barreiras de energia que têm de ser vencidas para que ocorra a reversão da magnetização das partículas. No próximo item, utilizamos o modelo superparamagnético interagente [36] para tentar explicar o comportamento dos momentos magnéticos em função da temperatura. Esse estudo foi um dos pontos centrais do trabalho de pesquisa realizado durante este projeto. Apesar de termos realizado avanços significativos, ainda não conseguimos explicar satisfatoriamente todos os aspectos dos resultados experimentais estudados, e novos modelos estão sendo desenvolvidos atualmente.

#### 4.4.5 Ajustes das curvas $M(H)$ – modelo superparamagnético interagente

Utilizando o modelo superparamagnético interagente [36], tentamos interpretar os resultados obtidos para as amostras com as menores concentrações de cobalto, seguindo o procedimento descrito no Item 2.3. Foram seguidos os seguintes passos:

- (1) Ajuste convencional das curvas  $M(H)$ , medidas em diversas temperaturas  $T$  acima da temperatura de bloqueio  $T_B$  estimada para a amostra em questão. A expressão utilizada nos ajustes foi a Equação (2.5). Obtivemos, para cada valor de  $T$ , três parâmetros:  $N$ ,  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$ ;
- (2) Cálculo dos valores de  $\langle \mu \rangle^2$  e  $\langle \mu^2 \rangle$  para cada temperatura, a fim de obter o parâmetro  $\rho = \langle \mu^2 \rangle / \langle \mu \rangle^2$  que entra na curva  $\rho/\chi$  vs.  $T/M_S^2$ ;
- (3) Traçar o gráfico  $\rho/\chi$  vs.  $T/M_S^2$ , onde  $\chi$  é a susceptibilidade medida a baixo campo e

---

<sup>14</sup>Conforme mencionado no Item 3.2, a técnica de microscopia eletrônica tem dificuldade em “enxergar” as partículas menores e, além disso, o processo de análise das imagens de TEM também pode deslocar a distribuição para valores maiores.

$M_S$  é a magnetização de saturação da amostra <sup>15</sup>. Fazer o ajuste linear desta curva, utilizando a Equação (2.37), a fim de obter os valores de  $\alpha$  e  $N$ .

(4) Com os valores de  $\alpha$  e  $N$ , é possível calcular o valor de  $T^* = \alpha M_S^2 / k_B N$  e, utilizando a Equação (2.32), recalculando o momento médio aparente, obtendo assim o seu valor “real”.

A Figura 4.28 mostra o exemplo de uma curva  $\rho/\chi$  vs.  $T/M_S^2$ , obtida para a amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ . Para as temperaturas mais próximas da temperatura de bloqueio média do sistema (estimada pelo pico da curva de susceptibilidade resfriada sem campo) ocorre um desvio considerável do comportamento linear observado para as temperaturas mais altas, muito embora a temperatura de bloqueio estimada pela análise das imagens TEM seja bem menor ( $T_B^{TEM} = 22.4 \text{ K}$ ). Com os valores de  $\alpha$  e  $N$  obtidos do ajuste linear, calcula-se uma temperatura  $T^* = 211 \text{ K}$  para  $T = 300 \text{ K}$ .

A Figura 4.29 mostra as curvas  $T^*/T$  vs.  $T$  obtidas para as amostras de  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . O valor  $T^*/T = 1$  corresponde à transição entre o regime superparamagnético convencional (SP) e o regime superparamagnético interagente (ISP), enquanto o valor  $T^*/T = 25$  à transição entre o regime ISP e um regime de bloqueio coletivo, devido aos efeitos das interações dipolares. No caso da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ , todos os pontos se concentram na região superparamagnética ( $T^* \approx 30 \text{ K}$ ), enquanto que no caso da amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  temos também pontos na região superparamagnética interagente ( $T^* = 211 \text{ K}$ ).

A Figura 4.30 mostra os resultados da aplicação do modelo ISP às amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . Os círculos são os valores dos momentos magnéticos médios aparentes, obtidos utilizando o modelo SP convencional. Os triângulos são os valores recalculados (valores “reais”) utilizando o modelo ISP. A linha tracejada corresponde ao valor obtido através da análise das imagens TEM, supondo que as partículas sejam esféricas e que a magnetização de saturação seja a mesma do cobalto massivo. Podemos notar que os valores dos momentos magnéticos médios recalculados são mais bem-comportados (não tendendo a zero quando a temperatura é reduzida), porém ainda não se observa uma concordância marcante com as estimativas obtidas através das medidas estruturais. Se tivéssemos obtido da análise da TEM um diâmetro mediano de  $2.76 \text{ nm}$  para a amostra com  $x = 0.35$  e de  $2.48 \text{ nm}$  para a amostra com  $x = 0.25$ , haveria uma concordância bem maior entre os resultados obtidos a partir das medidas magnéticas e das medidas estruturais, como indicado pela linhas contínuas dos gráficos da Figura 4.30.

A princípio, esses resultados apontam para a inadequação do modelo ISP na descrição

<sup>15</sup>A magnetização de saturação foi obtida da extrapolação da curva  $M(1/H)$  para  $H \rightarrow \infty$  [17].

das curvas  $M(H)$ , porém as discrepâncias observadas podem estar relacionadas a falhas na análise das medidas estruturais: sem que haja uma confiança muito grande nas distribuições de tamanho obtidas da análise de TEM, não é possível afirmar que o modelo é ou não adequado. Além disso, a suposição de que a magnetização de saturação das nanopartículas seja a mesma do cobalto massivo pode estar errada.

Utilizando o valor de  $T^*$  obtido na análise das curvas  $\rho/\chi$  vs.  $T/M_S^2$ , é possível visualizar como é a curva  $M(H)$  recalculada com o modelo ISP (Equação (2.30)). A Figura 4.31 mostra uma simulação da curva  $M(H)$  da amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  com o valor de  $T^*$  (211 K) obtido a 300 K, mantendo fixa a distribuição de tamanhos, calculada a partir da análise das imagens de TEM. Verificamos que, para valores intermediários de campo magnético, existem diferenças marcantes entre os dados experimentais e a simulação.

Uma outra possível causa das discrepâncias observadas poderia ser a forma da expressão para  $T^*$ : na sua dedução supõe-se que a energia dipolar  $\varepsilon_D$  seja proporcional a  $\alpha \langle \mu \rangle^2 / d^3$ , onde  $\langle \mu \rangle$  é o valor médio dos momentos magnéticos, o que pode não ser a melhor descrição da energia dipolar. Para testar esta hipótese foi feito o ajuste das curvas de magnetização diretamente com a Equação (2.30), mantendo a distribuição de momentos fixa e igual àquela obtida a partir das medidas de TEM ou de SAXS. Foram consideradas duas expressões para  $T^*$ :

$$T^* = (\alpha N/k_B) \begin{cases} \mu \langle \mu \rangle \\ \mu^2. \end{cases} \quad (4.4)$$

A expressão com  $\mu \langle \mu \rangle$  considera a interação do momento  $\mu$  com um campo médio gerado pelos demais momentos e que é proporcional a  $\langle \mu \rangle$ . Para a última expressão, com  $\mu^2$ , é difícil encontrar uma explicação plausível: seria como se cada momento interagisse com o seu próprio campo ou como se houvesse um acoplamento preferencial entre momentos de tamanho parecido, algo estranho de se pensar.

A Figura 4.32(a) mostra os ajustes das curvas  $M(H)$  com duas formas diferentes para  $T^*$ , mantendo fixa a distribuição de tamanhos obtida a partir das medidas de TEM. Embora os resultados pareçam melhores para o caso de  $T^* \propto \langle \mu \rangle \mu$ , podemos notar na Figura 4.32(b) que, para a região de baixos campos, os ajustes com  $T^* \propto \mu^2$  são melhores. De uma maneira geral, as simulações com formas diferentes para  $T^*$  não apresentam uma melhora marcante dos ajustes das curvas  $M(H)$ , embora sejam ajustes melhores do que os feitos supondo que  $T^* \propto \langle \mu \rangle^2$ .

#### 4.4.6 Ajustes das curvas $M(H)$ - modelo com anisotropia

A tentativa de aplicar o modelo ISP para ajustar as curvas  $M(H)$  não foi de todo frustrada, mas foi, de certa forma, inconclusiva. Para comprovar, de fato, a sua adequação seria preciso obter uma distribuição de tamanhos bastante confiável, o que não foi o caso das distribuições obtidas a partir da análise das imagens de TEM das amostras Co-SiO<sub>2</sub>.

Com o objetivo de analisar os efeitos da anisotropia sobre as curvas  $M(H)$ , seguimos o procedimento descrito por Cregg e Bessais [46]. Para iniciar nosso estudo, tentamos simular a curva  $M(H)$  da amostra Co<sub>0.25</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.75</sub>, medida a 50 K, como mostrado na Figura 4.33. A simulação foi realizada supondo que todas as partículas tivessem o valor máximo de anisotropia, compatível com a  $T_B = 39 K$  ( $K = 25k_B T_B M_S / \mu$ ) obtida da medida de magnetização termo-remanente (Figura 4.18). Podemos notar que a simulação só ajusta a curva experimental para valores de campo maiores que 30 *KOe*.

Uma maneira de entender o por quê dessa discrepância é olhar para a diferença entre a distribuição obtida do ajuste do espectro de SAXS e a distribuição obtida do ajuste da curva  $M(H)$  a 300 K. A Figura 4.34 mostra duas distribuições de tamanhos da amostra Co<sub>0.25</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.75</sub>: uma gaussiana, obtida do ajuste do espectro de SAXS, e outra lognormal, obtida do ajuste das curvas  $M(H)$ . Notamos que a distribuição lognormal está bastante próxima da distribuição gaussiana até valores menores ou iguais ao valor de pico de ambas as distribuições, se desconsiderarmos os fatores de normalização. Sugerimos que a distribuição obtida pela análise dos dados magnéticos seja mais larga porque as partículas de cobalto estariam se tocando, formando aglomerados que seriam “enxergados” como partículas maiores nas medidas magnéticas, como ilustrado na Figura 4.15B.

De fato, Binns e colaboradores [37] sugerem que, dependendo do método de fabricação dos sistemas granulares, as partículas podem ou não ficar isoladas. Em alguns métodos de fabricação, as partículas ficam cobertas por uma camada não magnética, noutros ocorre o contato direto entre partículas. No último caso, as interações de troca são bastante relevantes e não devem ser desprezadas.

No caso das amostras do sistema Co-SiO<sub>2</sub> as imagens de TEM, mesmo de alta resolução, não excluem a possibilidade de haver contato entre as partículas. Ou seja, a princípio, não temos como afirmar categoricamente que as partículas se tocam ou não, mas pela análise da Figura 4.34, seria razoável supor que sim.

O método de fabricação dessas amostras (evaporação catódica) pode ou não produzir partículas isoladas pela matriz isolante e amorfa de SiO<sub>2</sub>, dependendo das condições da deposição. Supondo que no caso do sistema Co-SiO<sub>2</sub> as partículas magnéticas não sejam cobertas por uma camada de material não-magnético, bastaria que as partículas entrassem

em contato para que houvessem efeitos de interações de troca.

Adicionalmente, simulações numéricas de arranjos aleatórios de partículas dentro de uma caixa mostram que, para frações volumétricas acima de 0.1, já existe um número considerável de partículas se tocando [37]. Portanto no caso da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  teríamos um número considerável de partículas em contato e muito provavelmente acopladas através de interações de troca. E no caso das curvas  $M(H)$ , esses aglomerados de partículas em contato seriam vistos como partículas maiores, daí a diferença entre a distribuição obtida dos espectros de SAXS e a distribuição obtida do ajuste da curva  $M(H)$ .

Voltando ao ajuste da curva  $M(H)$  a 50 K, vimos na Figura 4.33 que o modelo que considera somente o efeito de anisotropia não fornece um bom ajuste dos dados experimentais para campos menores que 30 KOe, o que nos indicaria que a barreira de anisotropia das partículas maiores foi superestimada. Com base na diferença entre as distribuições obtidas da análise dos espectros de SAXS e do ajuste convencional das curvas  $M(H)$ , supusemos que a barreira de anisotropia das partículas maiores (na verdade, os aglomerados) seria menor que a barreira das partículas isoladas. Essa redução da barreira de anisotropia ocorreria devido à interação de troca entre as partículas em contato: na interface entre duas partículas, haveria uma quebra dos eixos de anisotropia de cada partícula em diversos outros eixos, reduzindo desta forma a barreira de anisotropia efetiva desses aglomerados.

A Figura 4.35 mostra a simulação de curvas  $M(H)$  considerando um conjunto de 1000 de aglomerados de 7 partículas iguais com momento magnético  $\mu$ , onde o eixo de anisotropia de cada partícula é quebrado em 8, 12 ou 20 novos eixos de anisotropia devido ao contato entre partículas. Podemos notar que conforme aumenta o número de eixos de cada partícula, a curva simulada se aproxima mais de uma curva Langevin convencional (linha contínua). A constante de densidade de anisotropia efetiva pode ser estimada pela Equação (2.3), onde ao invés de  $N$  partículas dentro do volume de correlação  $\Lambda^3$ , temos  $N$  novos eixos dentro da partícula.

A Figura 4.36 mostra a curva  $M(H)$  medida a 50 K da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  (símbolos). A linha contínua é o melhor ajuste obtido considerando o modelo com efeito de anisotropia (Equação (2.41)) com duas barreiras de anisotropia  $KV = 25k_B T_B$ : uma com  $T_B = 39$  K para as partículas isoladas (que é a temperatura de bloqueio obtida da curva de magnetização termo-remanente) e outra com  $T_B = 19$  K, obtida considerando que as partículas dos aglomerados têm os eixos de anisotropia “quebrados” em 20 novos eixos devido ao contato. O ajuste para a temperatura de 50 K é muito bom, agora estamos tentando reproduzir esses ajustes para outras temperaturas.

## 4.5 Conclusões

Nesse Capítulo foram apresentadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raio-x (RX), espalhamento de raio-x a baixo ângulo (SAXS), susceptibilidade ZFC/FC, magnetização termo-remanente (TRM) e magnetização em função do campo (M(H)), das amostras de Co-SiO<sub>2</sub>, fabricadas por evaporação catódica na Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong, na China.

A interpretação das medidas magnéticas se concentrou nos resultados das amostras com as menores frações volumétricas de cobalto, uma do 1<sup>o</sup> lote de amostras ( $x = 0.35$ ) e outra do 2<sup>o</sup> lote ( $x = 0.25$ ), os sistemas menos interagentes que dispúnhamos. Apesar das concentrações dessas amostras estarem abaixo do limite de percolação elétrica [67]<sup>16</sup>, é bastante provável que houvesse partículas em contato, pois simulações numéricas prevêm que, para frações volumétricas acima de 0.1, já ocorra o aglomeramento de partículas. Se essas partículas não estiverem recobertas por alguma camada não-magnética, devemos considerar o acoplamento de troca entre as partículas que constituem os aglomerados.

Os histogramas de diâmetros obtidos das imagens de TEM das amostras Co<sub>0.25</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.75</sub> e Co<sub>0.35</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.65</sub> podem ser bem ajustados com distribuições do tipo lognormal. As imagens de TEM não permitem concluir se as partículas formam ou não aglomerados. E, além disso, limitações relacionadas à técnica e à análise das imagens de TEM podem levar a distribuições de tamanho deslocadas para diâmetros maiores, o que dificultaria a comparação com as distribuições de tamanhos obtidas das medidas magnéticas.

No caso dos difratogramas de raio-x, só é possível utilizar a fórmula de Scherrer [58] para estimar os diâmetros médios das amostras com concentrações volumétricas acima de 0.5, pois para concentrações menores, os picos cristalinos não são bem definidos. Desta forma, não foi possível estimar diâmetros médios das amostras Co<sub>0.25</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.75</sub> e Co<sub>0.35</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.65</sub> a partir dos difratogramas de raio-x.

Foram obtidos espectros de SAXS somente da amostra Co<sub>0.25</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.75</sub>, pois a amostra de Co<sub>0.35</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.65</sub> era muito pequena e já apresentava sinais de oxidação na superfície do filme granular. É interessante mencionar que os espectros de SAXS das amostras de Co-SiO<sub>2</sub> só podem ser bem ajustados com uma distribuição de tamanhos do tipo gaussiana. De um modo geral, as distribuições obtidas através da análise dos espectros de SAXS apresentam diâmetros médios menores do que os obtidos a partir das imagens de TEM. Isso poderia ser um indício de que as distribuições de TEM são, de fato, deslocadas para diâmetros maiores.

A imagem de microscopia de força magnética (MFM) da amostra Co<sub>0.35</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.65</sub> mostra

---

<sup>16</sup>A percolação elétrica para as amostras de Co-SiO<sub>2</sub> foi estimado em torno de  $x=0.5$ , a partir das medidas de resistividade em função da temperatura [69].

regiões de correlação magnética maiores que o diâmetro estimado por TEM, porém a resolução desta técnica não nos permite dizer que haja, de fato, regiões onde as partículas estão acopladas magneticamente, formando domínios. Crendo que esses domínios existam, as interações podem ser de origem dipolar [29] ou por acoplamento de troca, supondo que ocorra o contato entre partículas [37].

A análise das curvas de susceptibilidade ZFC/FC, considerando a presença de uma distribuição lognormal de tamanhos, fornece temperaturas de bloqueio maiores do que as estimadas através das imagens de TEM e dos espectros de SAXS, o que indica a presença de interações magnéticas. Já a análise das curvas de TRM, também considerando a presença de uma distribuição lognormal de tamanhos, fornece temperaturas de bloqueio menores do que as obtidas da análise de TEM. Existem diferenças consideráveis entre esses dois tipos de medidas: enquanto as curvas ZFC/FC são feitas com um pequeno campo magnético aplicado - o que não destruiria os efeitos das interações entre as partículas, as medidas de TRM partem de um estado saturado, onde as correlações magnéticas seriam destruídas pelo forte campo magnético aplicado. Desta forma, a relaxação magnética observada na curva de ZFC seria afetada não só pelo desbloqueio progressivo de partículas, mas também pelos efeitos de interações, resultando numa temperatura de bloqueio maior.

Os ajustes das curvas  $M(H)$ , utilizando uma integral de funções de Langevin ponderada por uma distribuição lognormal, fornecem resultados muito bons, como podemos notar na Figura 4.25. No entanto, o momento magnético médio ( $\langle\mu\rangle$ ) em função da temperatura apresenta um comportamento sem significado físico, decrescendo exponencialmente quando a temperatura diminui, e mantendo valores menores que os estimados a partir das imagens de TEM (vide Figura 4.26). O comportamento da largura da distribuição ( $\sigma$ ) com a temperatura também é sem sentido físico, pois observamos valores que crescem exponencialmente com a diminuição da temperatura (vide Figura 4.26).

Nossa primeira suposição foi de que o sistema estivesse sofrendo efeitos de interações, como o indicado pelas curvas de susceptibilidade ZFC/FC e de TRM. O modelo superparamagnético interagente (ISP) [36] justamente propunha que efeitos fracos de interações dipolares poderiam ser considerados através de uma modificação no modelo superparamagnético, acrescentando uma temperatura adicional  $T^*$  à temperatura real do sistema.

O modelo ISP foi utilizado para recalculamos os momentos magnéticos médios obtidos dos ajustes convencionais das curvas  $M(H)$  das amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . Os momentos magnéticos recalculados apresentam um comportamento bem melhor, praticamente constante com a temperatura, o que é de se esperar pois as temperaturas estudadas são bem menores que a temperatura de Curie do cobalto ( $T_C = 1404 \text{ K}$ ). Utilizando o

diâmetro médio obtido da análise das imagens de TEM, é possível estimar qual é o momento magnético médio do sistema, supondo que sejam partículas esféricas (o que é comprovado pelas imagens de TEM de alta resolução) e que a magnetização de saturação das partículas seja a mesma que a do cobalto massivo ( $M_S = 1422 \text{ emu/cm}^3$ )<sup>17</sup>. Verificamos que o momento magnético médio estimado a partir da TEM é maior do que o recalculado a partir do modelo ISP para ambas as amostras. Nesse ponto, vale lembrar que os diâmetros obtidos a partir da análise das imagens de TEM podem ser maiores do que os reais, pois podemos estar vendo partículas sobrepostas nas imagens ou ignorando as partículas menores na hora de obter os histogramas de tamanho.

A Tabela 4.2 mostra valores de diâmetros medianos e temperaturas de bloqueio medianas para a amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ , obtidos através de diferentes medidas experimentais.

	TEM	ZFC/FC	$M(H)_{SP}$	$M(H)_{ISP}$
$T_{B0} \text{ (K)}$	22.4	51.3	17.9	14.2
$D_0 \text{ (nm)}$	3.2	4.22	2.97	2.75

Tabela 4.2: Temperaturas de bloqueio ( $T_{B0}$ ) e diâmetros ( $D_0$ ) medianos obtidos a partir de análise de imagens de TEM, curvas ZFC/FC e de ajustes de curvas  $M(H)$  de para a amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ . Foram consideradas partículas esféricas, com constante de anisotropia igual a constante de anisotropia magneto-cristalina do cobalto massivo,  $4.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ .

A distribuição gaussiana de tamanhos obtida da análise do espectro de SAXS da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  apresenta um diâmetro médio menor do que o estimado a partir da TEM. Neste caso, os valores recalculados com o modelo ISP ficam acima do valor obtido do espectro de SAXS. Mas como são dois tipos de distribuições diferentes, uma gaussiana e outra log-normal, é um pouco difícil esses parâmetros, principalmente porque a largura de distribuição utilizada para a estimativa do diâmetro médio foi a mesma que a obtida do ajuste convencional das curvas  $M(H)$ , o que pode aumentar o erro da estimativa. Uma outra hipótese é a de que a distribuição obtida do espectro de SAXS esteja um pouco deslocada para valores menores de diâmetro, mas ainda estamos verificando isso.

Com o objetivo de estudar os efeitos de anisotropia, tentamos ajustar as curvas  $M(H)$  medidas a baixa temperatura utilizando o modelo proposto por Cregg e Bessais [46], onde a curva de magnetização é calculada com base nos valores de  $\alpha = KV/k_B T = 25T_B/T$  e

<sup>17</sup>Como os diâmetros médios são bem menores que os diâmetros estimados para um estado monodomínio, a única dúvida pode ser quanto ao fato das partículas serem pequenas demais: desta forma, o número relativamente alto de átomos na superfície das partículas seria responsável por uma redução na magnetização de saturação das nanopartículas de cobalto

	SAXS	TEM	$M(H)_{SP}$	$M(H)_{ISP}$
$T_{B0}$ (K)	6.3	15.0	8.1	8.3
$D_0$ (nm)	2.10	2.8	2.28	2.31

Tabela 4.3: Temperaturas de bloqueio ( $T_{B0}$ ) e diâmetros medianos ( $D_0$ ) obtidos a partir de análise de imagens de TEM, espectros de SAXS e de ajustes de curvas  $M(H)$  para a amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ .

$\beta = \mu H / k_B T$  (para maiores detalhes, veja a Seção 2.4). Utilizando uma mesma constante de anisotropia para todas as partículas e uma temperatura de bloqueio de 39 K, estimada a partir da curva de magnetização termo-remanente, não é possível conseguir um bom ajuste das curvas de magnetização, como mostrado na Figura 4.33 para a temperatura de 50 K. Utilizando duas temperaturas de bloqueio diferentes (uma de 39 K para as partículas com  $\mu < \langle \mu \rangle$  e outra de 19 K para as partículas com  $\mu > \langle \mu \rangle$ ) foi possível ajustar muito bem a curva  $M(H)$  medida a 50 K. A explicação porposta para o uso dessas duas temperaturas é a seguinte: existiriam aglomerados de partículas, interagindo através de interações de troca, dentro da amostra. Esses aglomerados teriam uma barreira de anisotropia menor do que as partículas isoladas, por isso o uso de  $T_B = 19$  K para esses aglomerados. A *redução* da barreira de anisotropia não é prevista no modelo de anisotropia aleatória [41], porque embora a constante de densidade de energia de anisotropia diminua, o volume efetivo aumenta, de tal forma que é previsto um aumento com  $\sqrt{N}$  da barreira de energia de anisotropia. No caso da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  temos uma redução dessa barreira, devido a quebra dos eixos individuais de anisotropia de cada partícula do aglomerado em outros novos eixos, como decorrência do contato entre as partículas, acopladas através de interações de troca. Para testar a adequação do modelo proposto estamos tratando de ajustar as curvas  $M(H)$  da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  para as outras temperaturas e utilizar o modelo proposto para tentar explicar o comportamento de outras medidas magnéticas.

A relevância das interações dipolares está sendo estudada com maiores detalhes através de simulações Monte Carlo, pois passamos de um modelo que considerava interações dipolares fracas num sistema de partículas isoladas sem efeitos de anisotropia (modelo superparamagnético interagente), para um modelo que considera a formação de aglomerados de partículas acopladas por interação de troca, com efeitos de anisotropia e sem interações dipolares. É possível fazer uma estimativa da energia de interação dipolar entre os momentos magnéticos através da expressão  $\epsilon_D D = \alpha \langle \mu \rangle^2 / d^3$ , onde  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade da ordem de 1 [45],  $\mu$  é o momento magnético médio da partícula e  $d$  é a distância entre as partículas. Considerando partículas com um momento magnético médio de 2200  $\mu_B$  (aproximadamente o momento magnético médio da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ , obtido a partir da

distribuição de tamanhos da TEM e com uma magnetização de saturação igual a do cobalto massivo) e distantes 5 *nm* umas das outras (estimativas iniciais a partir da análise dos espectros de SAXS), obtem-se uma interação dipolar da ordem de 24 K, ou seja, para temperaturas muito acima desse valor, já não teríamos efeitos de acoplamento dipolar entre os momentos magnéticos.

De um modo geral, a interpretação das medidas magnéticas dessas duas amostras de Co-SiO<sub>2</sub> é bastante difícil: temos misturados efeitos de distribuições de tamanhos, interações magnéticas e, dependendo do intervalo de temperatura estudado, efeitos de anisotropia. Para estudar de maneira quantitativa essas diferentes contribuições às medidas magnéticas, seria preciso dispor de um sistema de partículas com uma distribuição de tamanhos bastante estreita, onde se pudesse variar somente a diluição dessas partículas magnéticas em algum meio, como parafina por exemplo, de forma a estudar melhor os efeitos de interações. Além disso, seria possível estudar somente os efeitos de anisotropia utilizando um sistema bem diluído. Os métodos químicos têm produzido amostras bem controladas, parecendo ser essa uma técnica de produção de amostras bastante indicada para o estudo mais quantitativo dos efeitos de anisotropia e de interações.

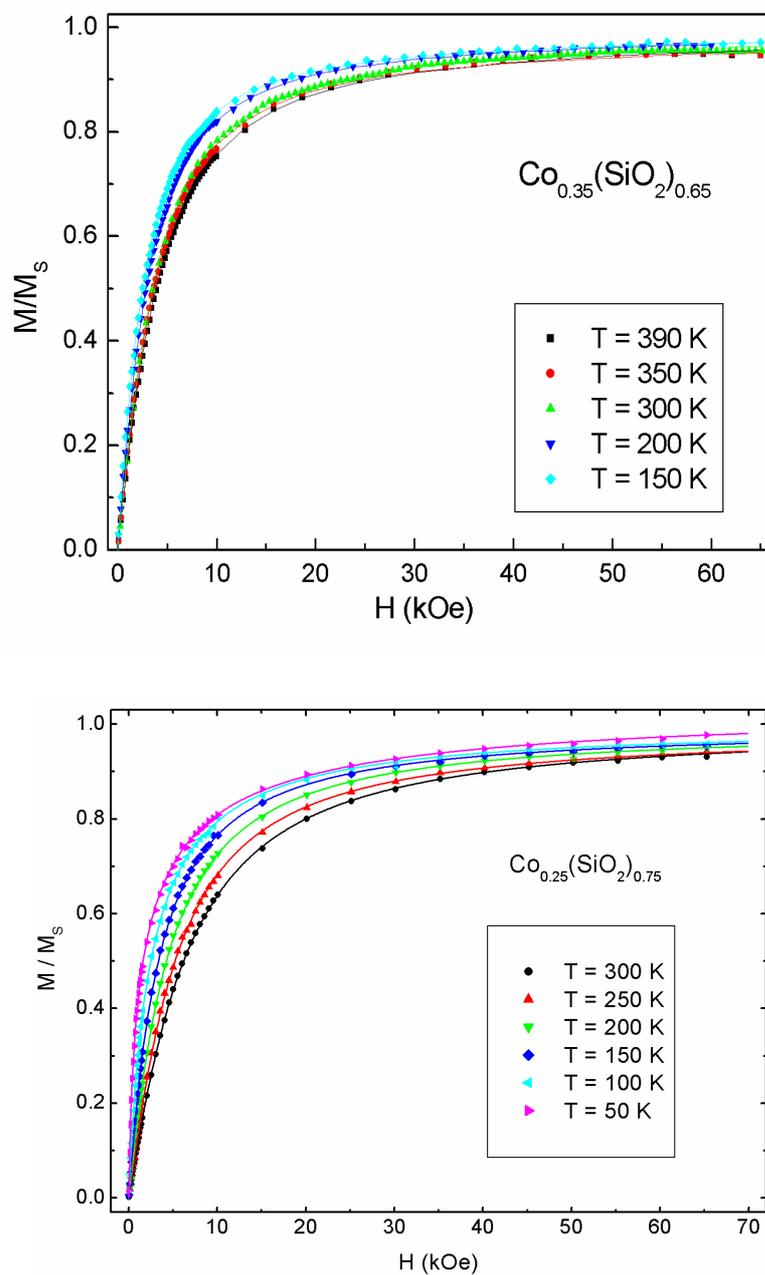


Figura 4.25: Curvas anisotéricas de magnetização em função do campo medidas em diferentes temperaturas com campos de até 65  $\text{kOe}$  (símbolos), das amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ . As linhas sólidas são os ajustes convencionais, considerando uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição de tamanhos tipo log-normal.

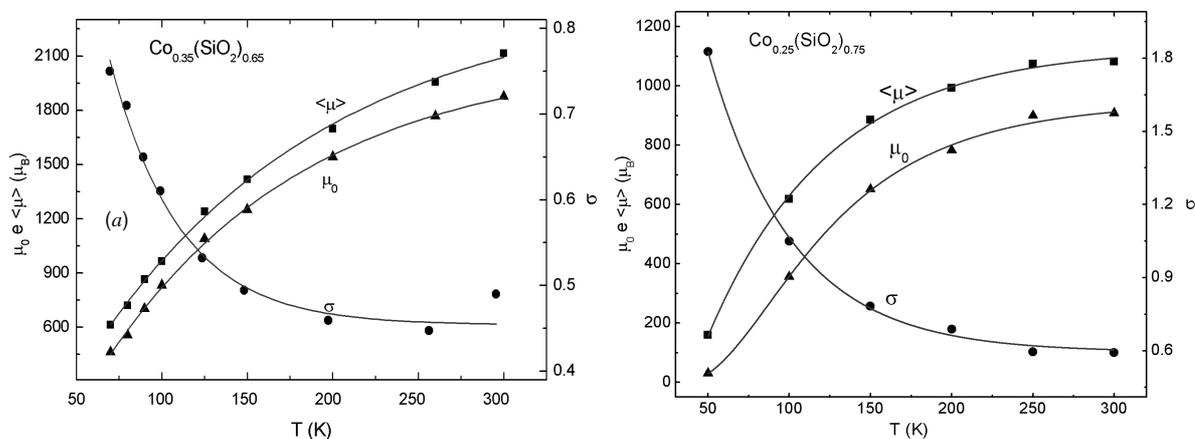


Figura 4.26: Momentos magnéticos médios  $\langle \mu \rangle$  e medianos  $\mu_0$  e largura de distribuição  $\sigma$  em função da temperatura para as amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  (a) e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  (b), obtidos dos ajustes das curvas de magnetização em função do campo utilizando a Equação (2.5).

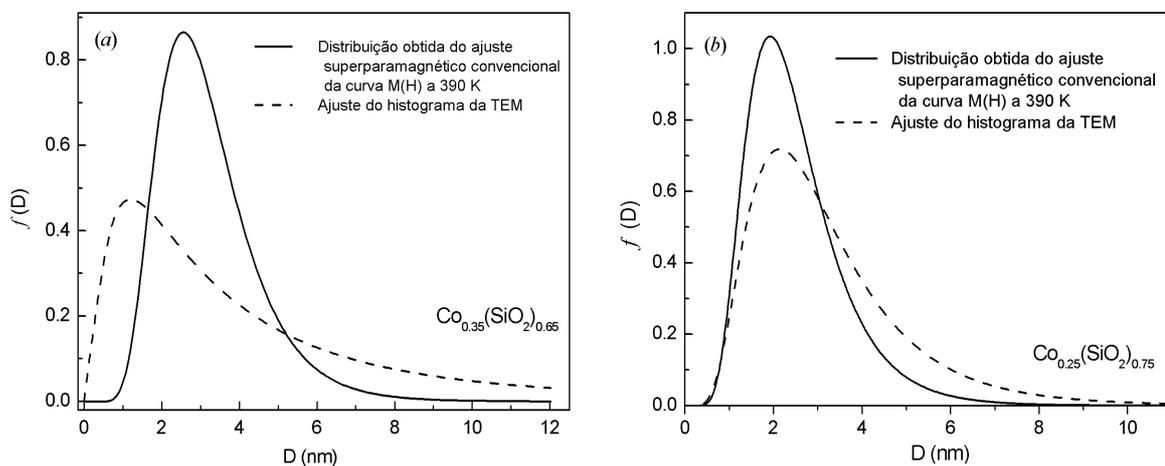


Figura 4.27: (a) Comparação entre a distribuição lognormal de diâmetros obtida através das análise das imagens de TEM ( $D_0 = 3.2$  nm e  $\sigma = 0.43$ ) e do ajuste da curva de magnetização a  $T = 390$  K com o modelo SP convencional ( $D_0 = 2.97$  nm e  $\sigma = 0.167$ ) para a amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ ; (b) Comparação entre a distribuição lognormal de diâmetros obtida através das análise das imagens de TEM ( $D_0 = 2.81$  nm e  $\sigma = 0.226$ ) e do ajuste da curva de magnetização a  $T = 390$  K com o modelo SP convencional ( $D_0 = 2.3$  nm e  $\sigma = 0.2$ ) para a amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ .

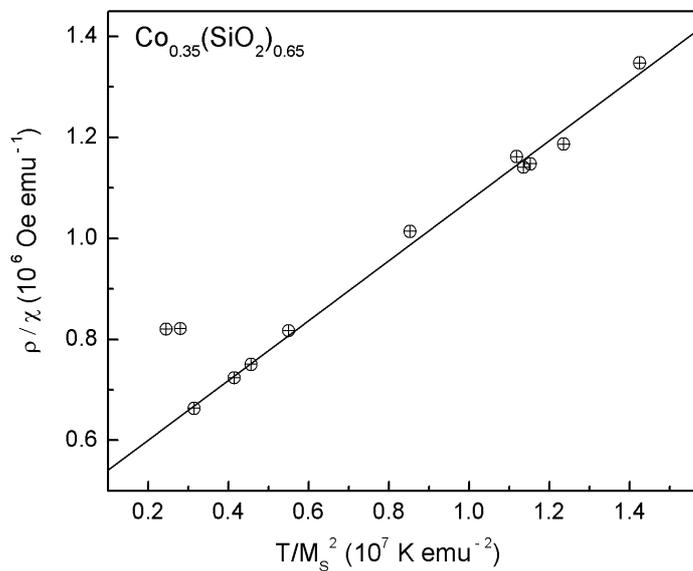


Figura 4.28: Curva  $\rho/\chi$  vs.  $T/M_S^2$  da amostra  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ , de onde se obtém os valores de  $\alpha$  e  $N$ , que permitem calcular  $T^*$ . Verificamos que para as duas menores temperaturas (70 e 80 K) ocorre um desvio considerável do comportamento linear.

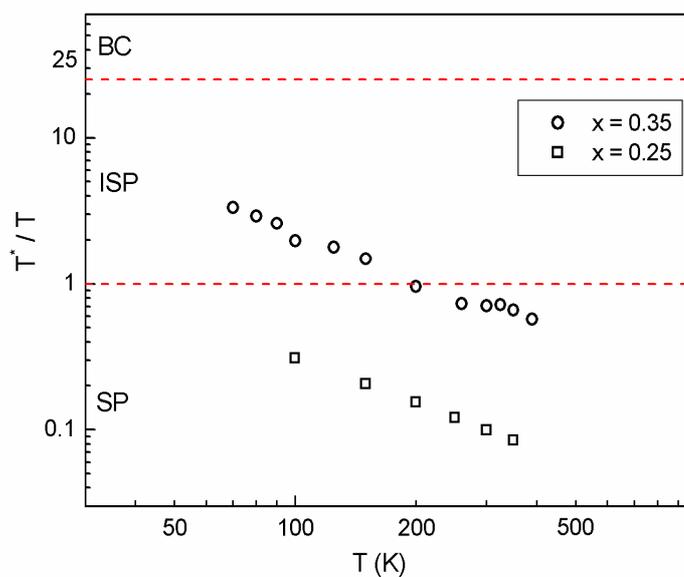


Figura 4.29: Curva  $T^*/T$  vs.  $T$  das amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ .

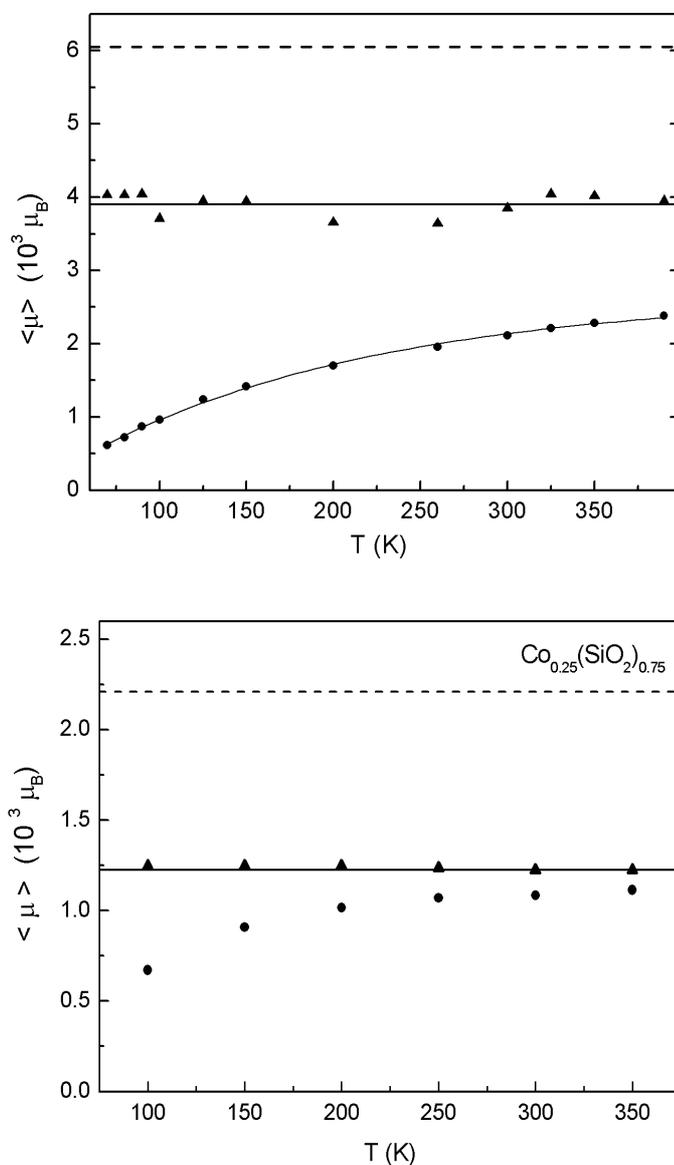


Figura 4.30: Momentos magnéticos médios aparentes (círculos) e momentos magnéticos médios recalculados a partir do modelo ISP (triângulos) para as amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  (a) e  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  (b). As linhas tracejadas correspondem aos valores dos momentos magnéticos médios estimados a partir das medidas de TEM, com  $D_0 = 3.2 \text{ nm}$  e  $\sigma_D = 0.43$  para a amostra com  $x = 0.35$  e com  $D_0 = 2.81 \text{ nm}$  e  $\sigma_D = 0.226$  para a amostra com  $x = 0.25$ , utilizando a magnetização de saturação  $M_S$  do cobalto massivo. As linhas contínuas correspondem aos momentos magnéticos médios de uma distribuição de tamanhos com diâmetro mediano de  $2.76 \text{ nm}$  para a amostra com  $x = 0.35$  e de  $2.48 \text{ nm}$  para a amostra com  $x = 0.25$ , mantendo fixa a largura de distribuição da TEM e utilizando a magnetização de saturação igual ao do cobalto massivo.

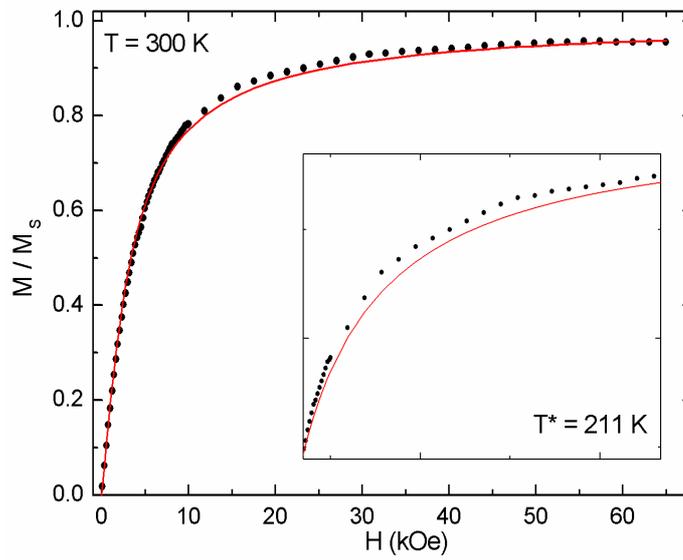


Figura 4.31: Curvas  $M(H)$  da amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  (símbolos) e ajuste utilizando o modelo ISP (linha contínuas). O destaque mostra a distância entre os pontos experimentais e os simulados para a região de valores intermediários de campo.

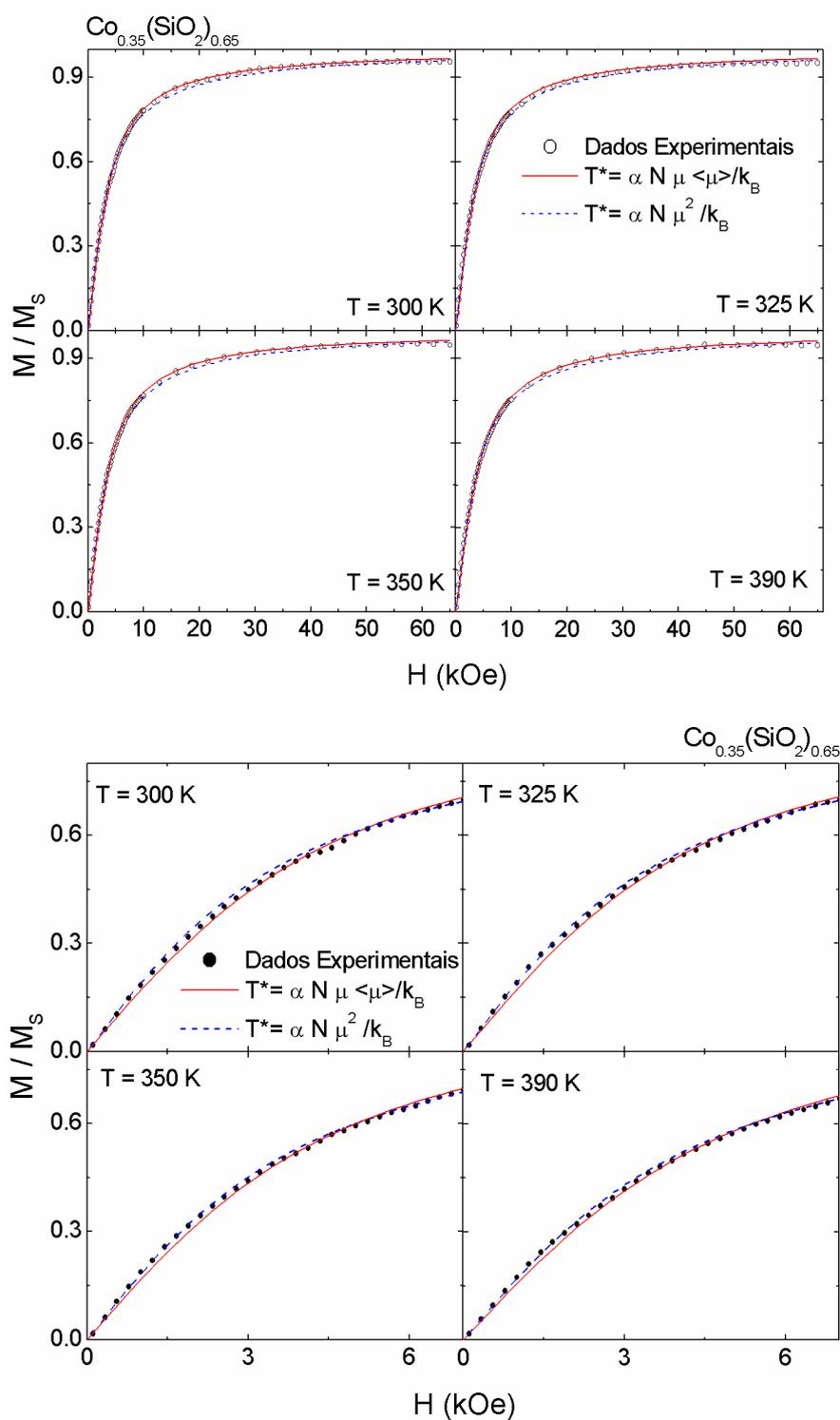


Figura 4.32: Curvas  $M(H)$  das amostras  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$  (símbolos). As linhas tracejadas são os ajustes utilizando o modelo ISP com  $T^* = \alpha N \mu^2 / k_B$  e as linhas contínuas, com  $T^* = \alpha N \langle \mu \rangle \mu / k_B$ . Aparentemente a expressão para  $T^* \propto \langle \mu \rangle \mu$  ajusta melhor os resultados experimentais (a), porém olhando a região de pequenos campos magnéticos (b), a expressão  $T^* \propto \mu^2$  parece reproduzir melhor os resultados experimentais.

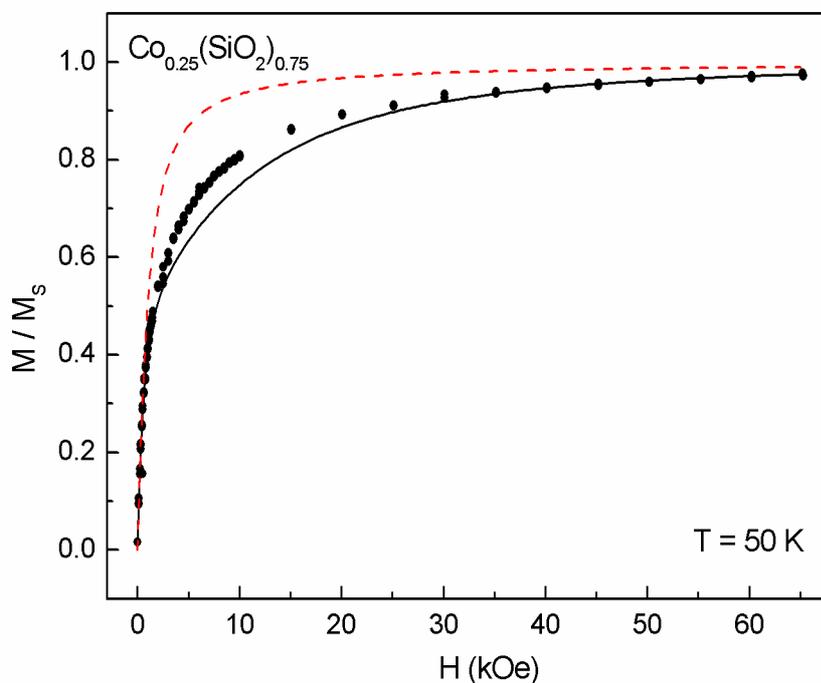


Figura 4.33: Curva de magnetização da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ , medida a  $50 \text{ K}$  (círculos). A linha contínua é uma simulação utilizando a Equação (2.41), supondo que todas as partículas tivessem o valor máximo de anisotropia compatível com  $T_B = 39 \text{ K}$ . A linha tracejada é uma simulação utilizando o modelo superparamagnético clássico, com os parâmetros da distribuição de tamanhos obtidos do ajuste da curva  $M(H)$  medida a  $300 \text{ K}$ .

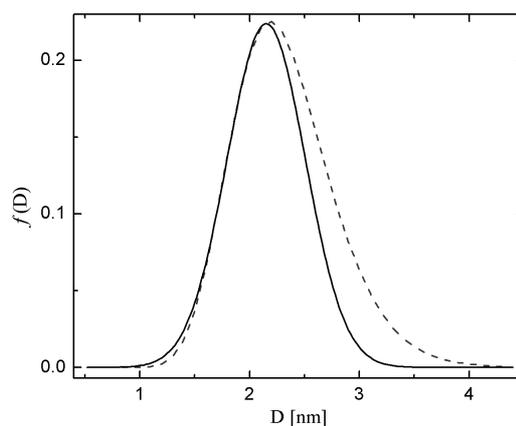


Figura 4.34: Duas distribuições de tamanhos para a amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ : uma gaussiana, obtida do ajuste do espectro de SAXS (linha contínua), e outra lognormal, obtida do ajuste das curvas  $M(H)$  (linha tracejada). Não foram incluídos os fatores de normalização das distribuições.

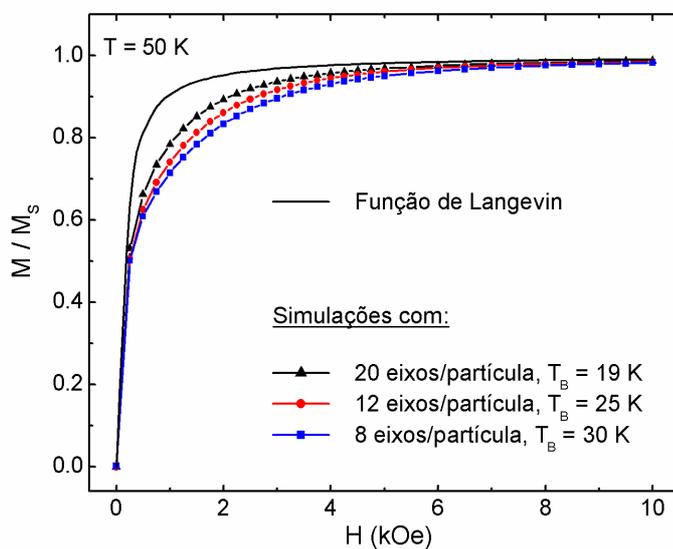


Figura 4.35: Curvas  $M(H)$  simuladas a  $T = 50$  K, considerando 1000 aglomerados de 7 partículas iguais cada uma com momento  $\mu$ , tal que os eixos de anisotropia das partículas que compõem esses aglomerados se “quebram” em 8, 12 ou 20 novos eixos devido ao contato (símbolos), modificando assim a temperatura de bloqueio do sistema. A linha contínua corresponde a uma função de Langevin a 50 K, com o momento de  $7\mu$  e  $T_B = 39$  K.

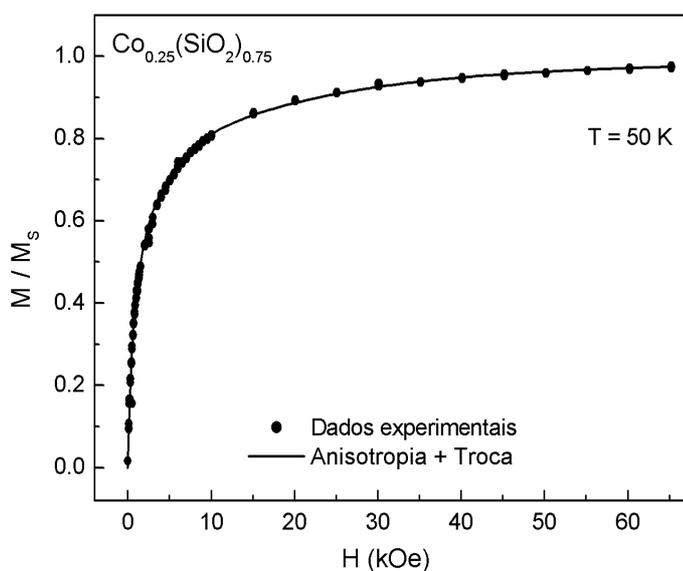


Figura 4.36: Curva  $M(H)$  da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$  medida a  $T = 50$  K (símbolos). O ajuste foi feito considerando duas barreiras de anisotropia, uma relativa a  $T_B = 39$  K (partículas isoladas) e outra relativa a  $T_B = 19$  K (aglomerados).

# Capítulo 5

## Outros Sistemas Estudados

---

Neste Capítulo apresentamos algumas medidas de caracterização estrutural e magnética dos filmes granulares de Ni-SiO<sub>2</sub> e Fe-SiO<sub>2</sub>. As amostras de Ni-SiO<sub>2</sub> e Fe-SiO<sub>2</sub> foram fabricadas por evaporação catódica na Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong/China, pelo ex-aluno de doutorado do LMBT, Juliano C. Denardin [69]. As amostras com Ni apresentam concentrações volumétricas entre 0.25 e 0.85, e as de Fe, entre 0.30 e 0.87. A interpretação é apenas parcial, pois tivemos várias dificuldades para realizar as medidas magnéticas, principalmente no caso das amostras com baixas concentrações de material magnético, que eram as que nos interessavam mais.

Como no caso dos filmes granulares de Co-SiO<sub>2</sub>, os filmes de Fe-SiO<sub>2</sub> e Ni-SiO<sub>2</sub> são constituídos de partículas ferromagnéticas de ferro ou níquel dispersas numa matriz amorfa e isolante de SiO<sub>2</sub>.

A Figura 5.1 mostra as imagens de TEM a campo claro das amostras de Ni-SiO<sub>2</sub>. Foram obtidos histogramas de diâmetros de partículas, os quais foram ajustados com distribuições de tamanho do tipo log-normal, conforme apresentado na Figura 5.2. Não foram obtidas imagens de TEM das amostras de Fe-SiO<sub>2</sub>, devido a dificuldades experimentais.

A Figura 5.3 mostra os difratogramas de raio-x de algumas amostras de Ni-SiO<sub>2</sub> e de Fe-SiO<sub>2</sub>. Observa-se a existência uma fase amorfa, relativa ao SiO<sub>2</sub>, e outra cristalina, pertencente ao Ni *fcc* ou ao Fe *fcc*.

Os espectros de SAXS das amostras de Fe-SiO<sub>2</sub> e de Ni-SiO<sub>2</sub> apresentam características similares: uma queda de intensidade com o aumento de  $q$ , um pico largo e achatado entre 0.02 e 0.09 Å<sup>-1</sup> e um pico arredondado que se desloca para valores mais baixos de  $q$  quando a fração volumétrica  $x$  aumenta, evidenciando um aumento do volume das partículas, conforme

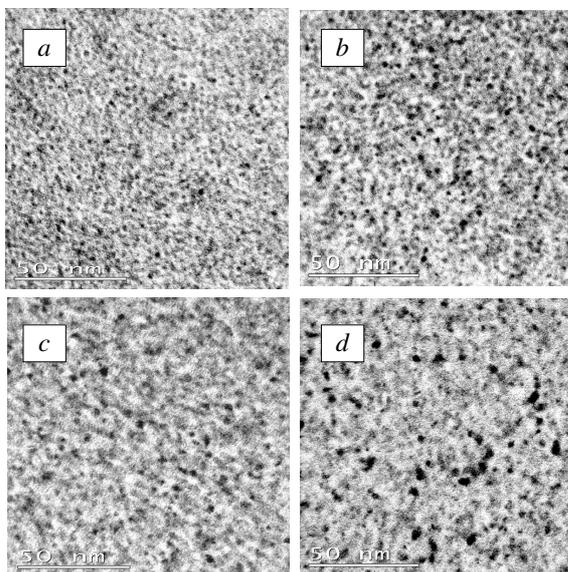


Figura 5.1: Imagens de TEM a campo claro das amostras de  $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , onde  $x = 0.34$  em (a),  $x = 0.40$  em (b),  $x = 0.49$  em (c) e  $x = 0.60$  em (d) [69].

apresentado nas Figuras 5.4. Alguns desses espectros estão sendo ajustados pelo doutorando Cristiano de Oliveira <sup>1</sup> utilizando a Equação (4.1).

A Figura 5.5 mostra as curvas de susceptibilidade ZFC/FC em função da temperatura para algumas amostras Fe-SiO<sub>2</sub> e Ni-SiO<sub>2</sub>, onde podemos notar que as temperaturas do pico das curvas ZFC aumentam conforme a concentração do material magnético aumenta.

A Figura 5.6 mostra as curvas  $M/M_S$  vs.  $M_S(H/T)$  para as amostras  $\text{Ni}_{0.45}(\text{SiO}_2)_{0.55}$  e  $\text{Fe}_{0.30}(\text{SiO}_2)_{0.70}$ . As curvas também não se sobrepõem, como no caso dos filmes de Co-SiO<sub>2</sub>, indicando possíveis efeitos de interações.

A Figura 5.7 mostra as curvas  $M(H)$ , medidas em diferentes temperaturas, da amostra  $\text{Fe}_{0.30}(\text{SiO}_2)_{0.70}$  (símbolos), onde as linhas contínuas são os ajustes com uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal. Apesar dos ajustes ficarem muito bons, os parâmetros  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$  apresentam comportamento sem significado físico, como no caso do Co-SiO<sub>2</sub>. Utilizando o modelo ISP, recalculamos os valores dos momentos magnéticos médios, que passam a ter um comportamento melhor (Figura 5.8), diminuindo com o aumento da temperatura, devido a redução da magnetização de saturação. Resta agora fazer a comparação desses resultados com os obtidos a partir dos ajustes de SAXS que estão sendo

<sup>1</sup>Cristiano de Oliveira é aluno de doutorado da Profa. Dra. Íris Torriani, do Grupo de Cristalografia Aplicada e Raio-X do IFGW/UNICAMP

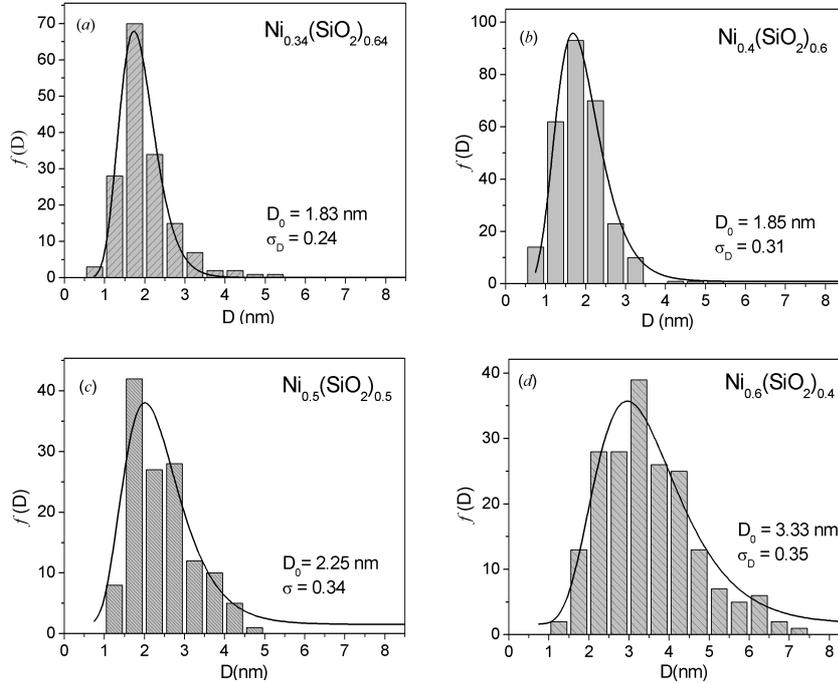


Figura 5.2: Histogramas dos diâmetros das partículas (barras) obtidos através da análise das imagens TEM a campo escuro, ajustados com uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal (linha sólida) para as amostras de  $\text{Ni}_{0.34}(\text{SiO}_2)_{0.66}$ ,  $\text{Ni}_{0.4}(\text{SiO}_2)_{0.6}$ ,  $\text{Ni}_{0.5}(\text{SiO}_2)_{0.5}$  e  $\text{Ni}_{0.6}(\text{SiO}_2)_{0.4}$ .

feitos.

A Figura 5.9 mostra as curvas  $M(H)$ , medidas em diferentes temperaturas, da amostra  $\text{Ni}_{0.45}(\text{SiO}_2)_{0.55}$  (símbolos), onde as linhas contínuas são os ajustes com uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal. Os ajustes obtidos são bons, no entanto, os parâmetros  $\mu_0$  e  $\sigma$  obtidos apresentam um comportamento diferente do observado nos filmes de  $\text{Co-SiO}_2$  e diferente do comportamento esperado pelo modelo ISP [36] e pelas simulações dos efeitos de anisotropia (Seção 2.4), como podemos ver na Figura 5.10. No caso dessa amostra os momentos magnéticos médios diminuem com o aumento da temperatura, enquanto a largura de distribuição aumenta. Apesar da redução do momento magnético médio com o aumento ser esperada devido a redução da magnetização de saturação quando a temperatura se aproxima da temperatura de Curie do material magnético, o aumento da largura de distribuição com a temperatura gera certa desconfiança sobre esses resultados. Como as medidas magnéticas foram muito difíceis de se obter, pois a amostra apresenta um sinal magnético muito pequeno, decidimos tentar novas medidas, para confirmar esse

resultado antes prosseguirmos na sua análise.

A idéia de estudar essas amostras com Fe e Ni surgiu do nosso interesse em comparar, mesmo que qualitativamente, os resultados da caracterização estrutural e magnética dos sistemas Co-SiO<sub>2</sub>, Fe-SiO<sub>2</sub> e Ni-SiO<sub>2</sub>, porém as amostras desses dois últimos sistemas não forneceram bons resultados, principalmente no caso das amostras com as menores concentrações magnéticas, tendo sido perdido um tempo enorme para obter os dados magnéticos apresentados acima.

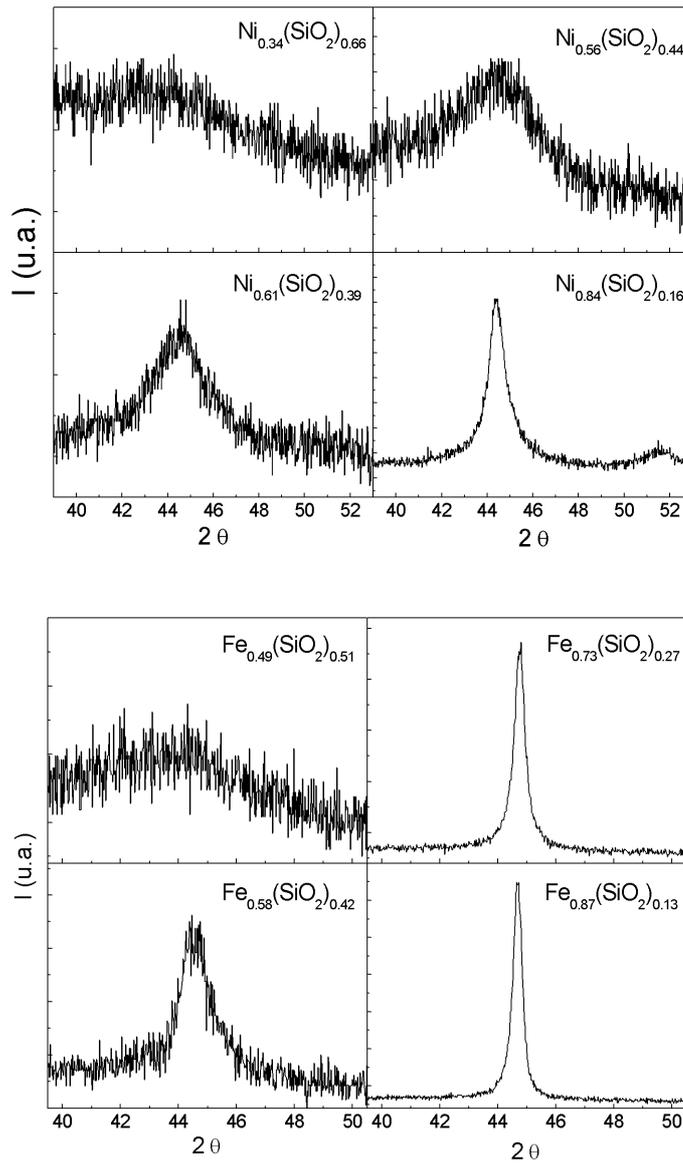


Figura 5.3: Difratoogramas de raio-x de algumas amostras de  $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  e  $\text{Fe}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  [49].

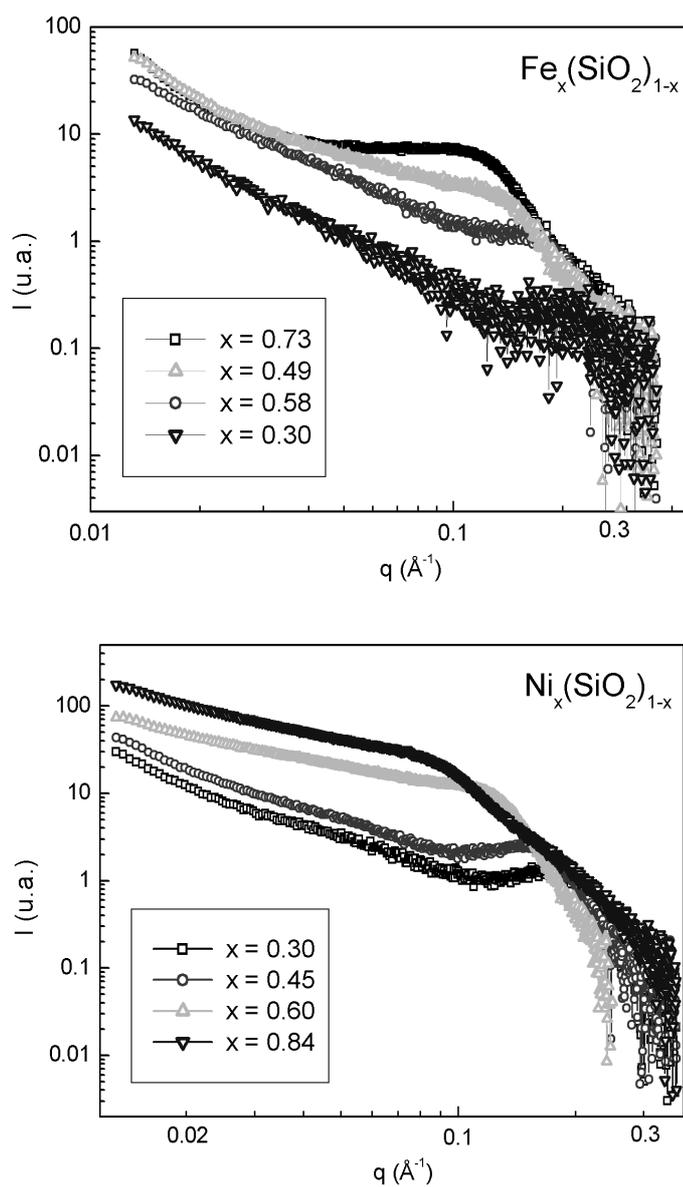


Figura 5.4: Espectros de SAXS das amostras de  $\text{Fe}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  e  $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ .

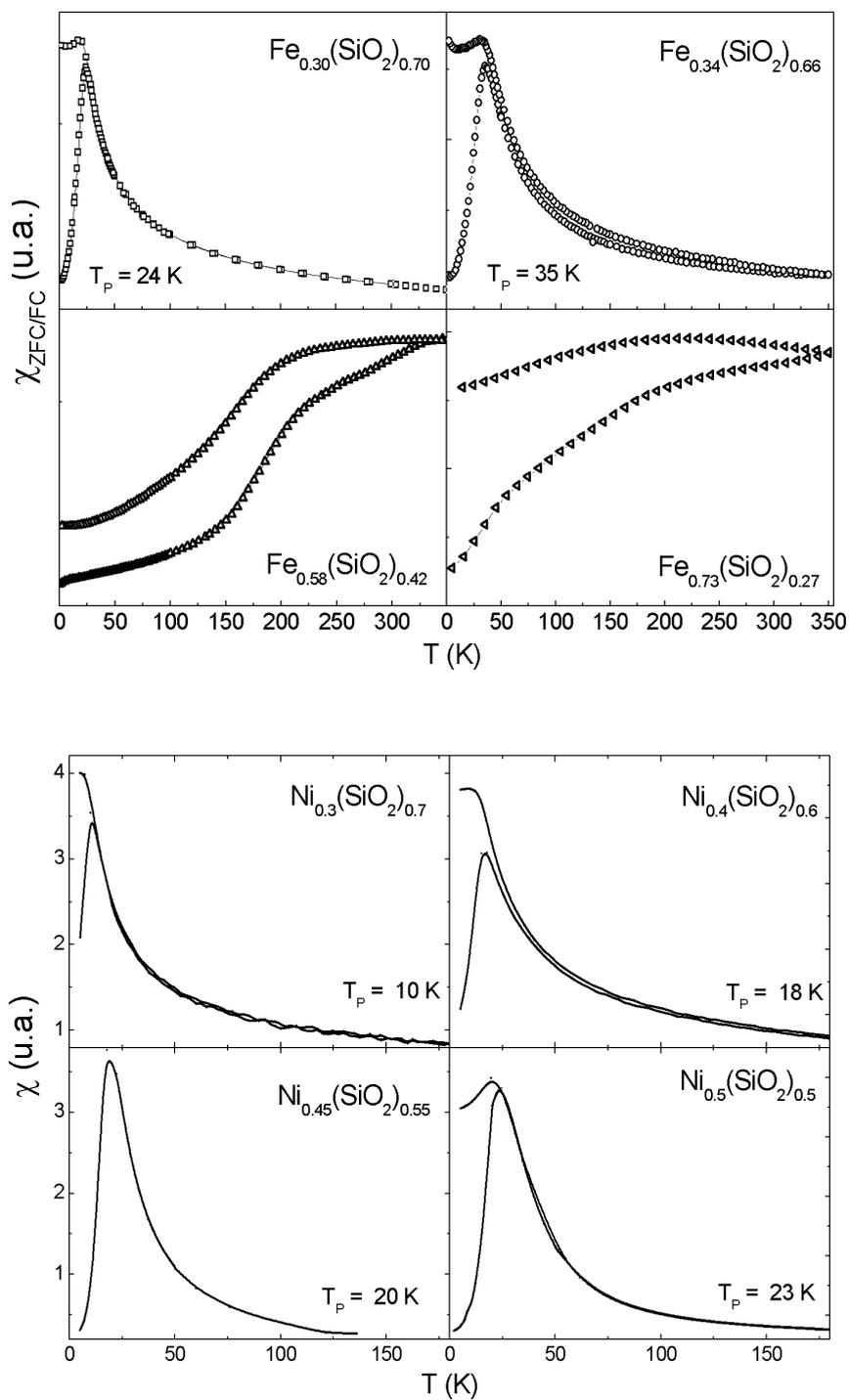


Figura 5.5: Curvas de susceptibilidade ZFC/FC de algumas amostras de Fe-SiO<sub>2</sub> e Ni-SiO<sub>2</sub>, medidas com campo aplicado de 20 Oe.

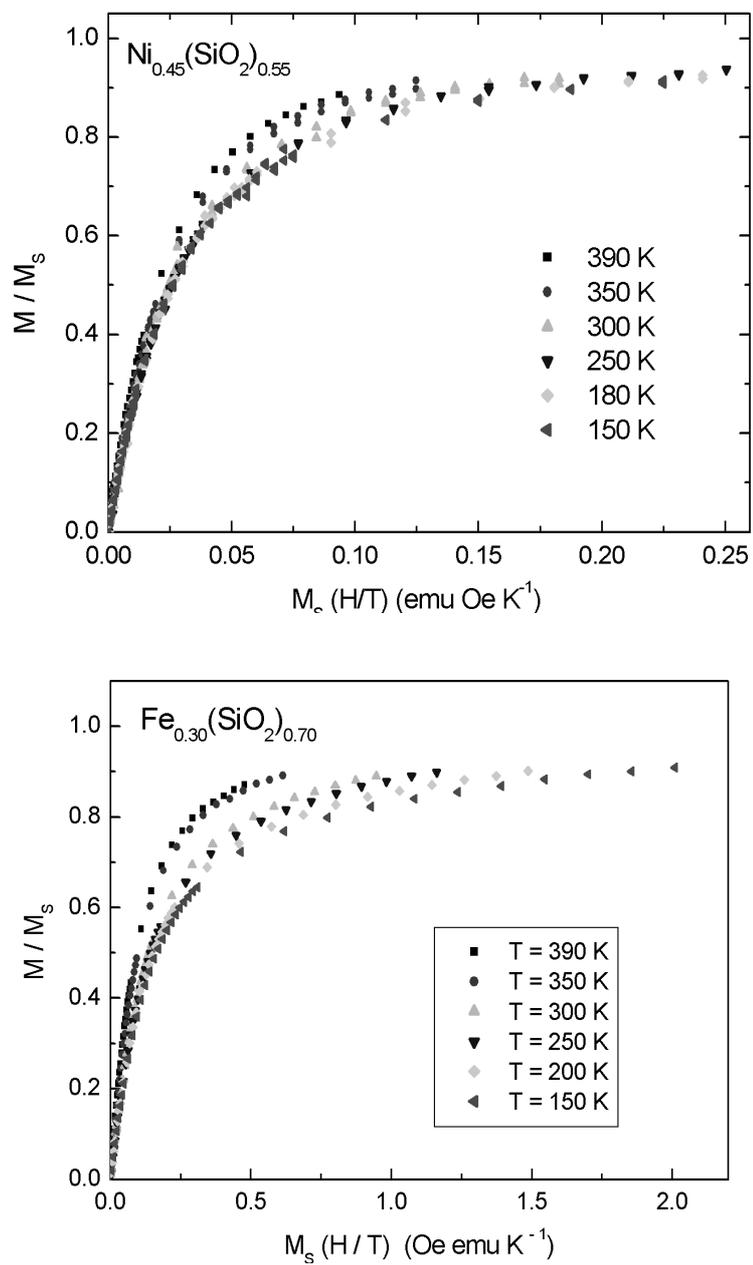


Figura 5.6: Curvas  $M/M_S$  vs.  $M_S H/T$  das amostras  $\text{Ni}_{0.45}(\text{SiO}_2)_{0.55}$  e  $\text{Fe}_{0.30}(\text{SiO}_2)_{0.70}$ .

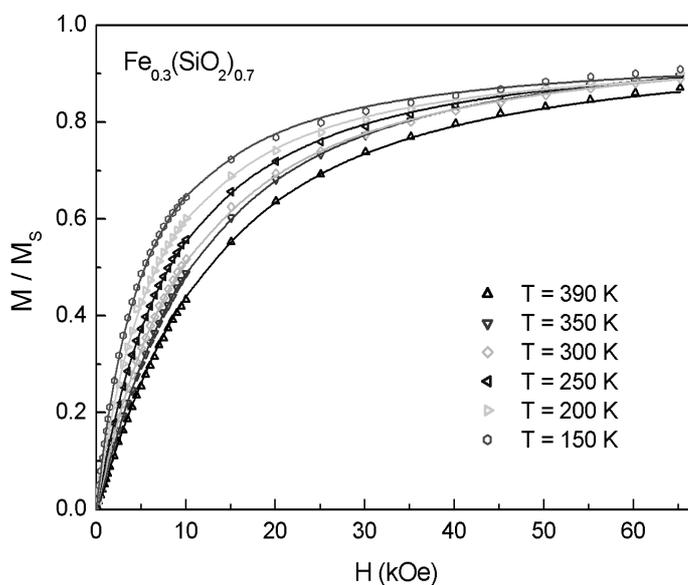


Figura 5.7: Curvas  $M/M_S$  vs.  $T$  a amostra  $Fe_{0.3}(SiO_2)_{0.7}$  (símbolos) e ajustes com uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição lognormal (linhas contínuas).

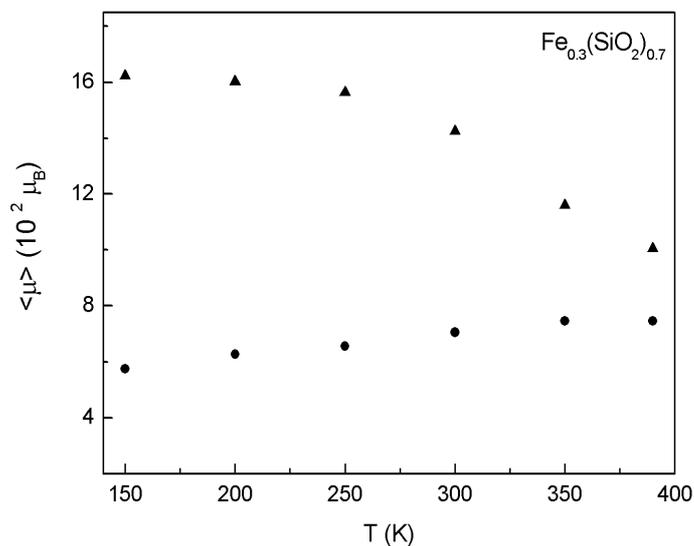


Figura 5.8: Modelo ISP aplicado a amostra  $Fe_{0.3}(SiO_2)_{0.7}$

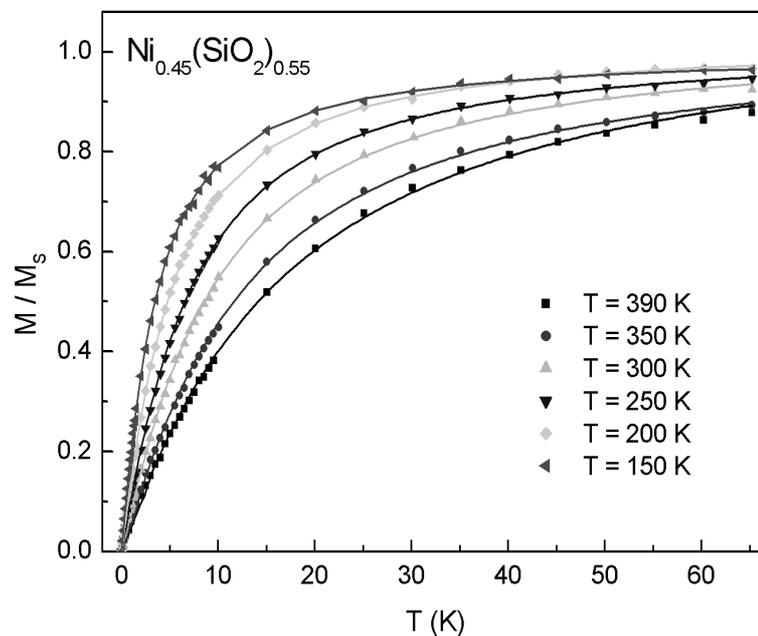


Figura 5.9: Curvas  $M/M_S$  vs.  $T$  da amostra  $\text{Ni}_{0.45}(\text{SiO}_2)_{0.55}$  (símbolos) e ajustes convencionais, utilizando uma integral de funções de Langevin pesadas por uma distribuição log-normal (linhas contínuas).

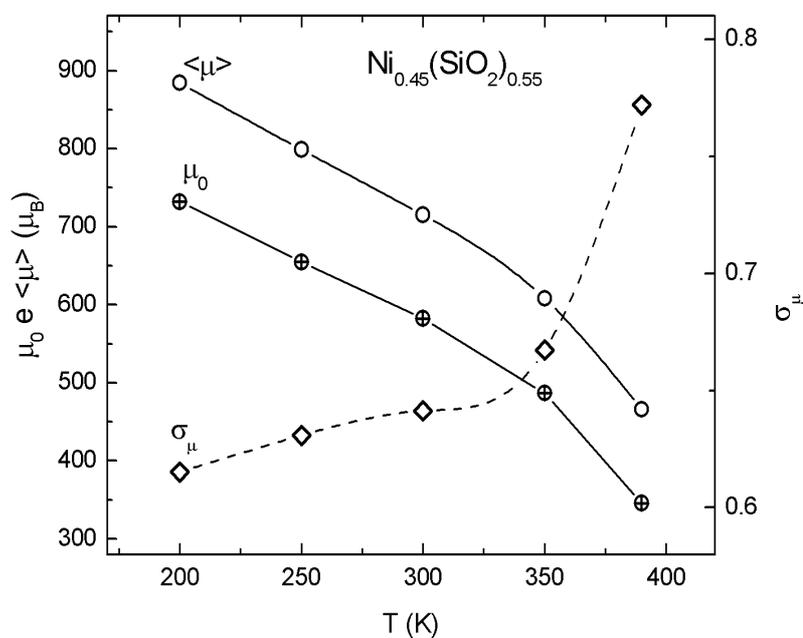


Figura 5.10: Momentos magnéticos médios  $\langle \mu \rangle$  e medianos  $\mu_0$  e largura de distribuição  $\sigma$  em função da temperatura para a amostra  $\text{Ni}_{0.45}(\text{SiO}_2)_{0.55}$ , obtidos dos ajustes das curvas de magnetização em função do campo utilizando a Equação (2.5).

# Capítulo 6

## Conclusões Gerais e Perspectivas

---

Os principais resultados experimentais apresentados nesta tese foram obtidos em filmes granulares de Co-SiO<sub>2</sub>. Apesar da caracterização estrutural e magnética ter sido realizada com amostras de diversas concentrações volumétricas entre 0.25 e 0.85, demos ênfase à interpretação dos resultados dos sistemas com as menores frações volumétricas de material ferromagnético, ou seja, aqueles com os menores efeitos de interações.

O modelo superparamagnético (SP) clássico tem limites estritos de validade, tendo sido deduzido para um conjunto de partículas idênticas monodomínio, não-interagentes, cujas barreiras de energia de anisotropia são bem menores que a energia térmica do sistema. Estudamos como a presença de uma distribuição de tamanhos, de interações magnéticas e de efeitos de anisotropia podem afetar as medidas magnéticas.

Vimos que a presença de uma distribuição de tamanhos pode afetar as curvas de susceptibilidade ZFC/FC, magnetização termo-remanente e curvas de magnetização em função do campo. No entanto, somente a inclusão de uma distribuição de tamanhos não é suficiente para uma interpretação coerente dos resultados magnéticos, pois devemos considerar a presença de interações magnéticas e, dependendo do intervalo de temperatura estudado, de efeitos de anisotropia, ambos desprezados no modelo SP clássico.

Para tratar possíveis efeitos de interação, utilizamos o modelo superparamagnético interagente (ISP) [36]. Embora os resultados tenham sido positivos, não foi possível uma comparação confiável com medidas estruturais, pois as imagens de TEM das amostras de Co-SiO<sub>2</sub> são difíceis de analisar. Comparações com os parâmetros estruturais obtidos da análise dos espectros de SAXS começaram a ser feitas nos últimos meses, porém ainda não temos um resultado fechado.

Pudemos ajustar curvas  $M(H)$  da amostra  $\text{Co}_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ , medidas em temperaturas não muito mais altas do que a temperatura de bloqueio dos sistemas, utilizando um modelo que considera efeitos de anisotropia e a formação de aglomerados de partículas que interagem através de interação de troca. Estamos aplicando esse modelo a amostras  $\text{Co-SiO}_2$  com outras concentrações e a outros sistemas ( $\text{Fe-SiO}_2$  e  $\text{Ni-SiO}_2$ ).

Além dos resultados experimentais apresentados aqui, estamos estudando outros aspectos dos sistemas  $\text{TM-SiO}_2$ , como por exemplo os efeitos de tratamento térmicos [70], curvas de magneto-resistência em função da magnetização e curvas de susceptibilidade ZFC/FC sob o efeito de diferentes campos magnéticos aplicados.

O efeito conjunto da presença de uma distribuição de tamanhos, de anisotropia magnética e de interações magnéticas torna bastante complicado o entendimento dos resultados experimentais de sistemas granulares. Apesar das dificuldades enfrentadas, obtivemos um avanço considerável no entendimento dos sistemas metal-isolante  $\text{TM-SiO}_2$  ( $\text{TM} = \text{Co}, \text{Fe}$  e  $\text{Ni}$ ), indo desde as etapas de fabricação das amostras, passando pela caracterização estrutural e magnética e finalizando com a interpretação dos resultados obtidos para esses sistemas.

# Apêndice A

## Artigos Publicados

1. *Reduction in the magnetic anisotropy energy of exchange coupled nanometric particles*, E.F. Ferrari, A. L. Brandl, R. Piccin, J. C. Denardin, L. M. Socolovsky, M. Knobel. (submetido)
2. *Study of anhysteretic magnetization loops of  $Co_{0.35}(SiO_2)_{0.65}$  granular film*, A. L. Brandl, J. C. Denardin, L. M. Socolovsky, M. Knobel, P. Allia, *J. Magn. Mag. Mat.* (2004). (aceito)
3. *Blocking phenomena in granular magnetic alloys through magnetization, Hall effect, and magnetoresistance experiments*, J.C. Denardin, A. B. Pakhomov, A. L. Brandl, L.M. Socolovsky, M.Knobel, X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 763 (2003).
4. *Modifying the Nanostructure of  $Co[SiO_2]$  Samples by Controlled Annealing*, J.C. Denardin, M.Knobel, L.M. Socolovsky, A.L. Brandl, X.X. Zhang, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 2767 (2003).
5. *Structural And Magnetic Properties Of  $TM-SiO_2$  ( $TM = Fe, Co, Ni$ ) Films*, L. M. Socolovsky; J. C. Denardin; A. L. Brandl; M. Knobel; J. C. Cezar; H. C. N. Tolentino, X. X. Zhang, *J. Magn. Mag. Mat.* **262**, 102 (2003).
6. *Cluster glass-like behavior in a 2D bimetallic molecule-based magnet*, C. L. M. Pereira, E.F. Pedroso, M. A. Novak, A. L. Brandl, M. Knobel, H. O. Stumpf, *Polyhedron* **22**, 2387 (2003).

7. *Magnetotransport, magnetic and structural properties of TM-SiO<sub>2</sub> (TM=Fe, Co, Ni) granular alloys*, L.M. Socolovsky, J.C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, *Mater. Charact.* **50**, 117 (2003).
8. *Magnetic and Magnetotransport Properties of Nanostructured Magnetic Materials*, M. Knobel, J. C. Denardin, A. L. Brandl, *Mater. Sci. Forum* **403**, 117 (2002).
9. *Study of interactions in Co-SiO<sub>2</sub> granular films by means of MFM and magnetization measurements*, A. L. Brandl, J.C. Denardin, M. Knobel, M.E.R. Dotto, M.U. Kleinke, *Phys. B: Phys. Cond. Mat.* **320**, 213 (2002).
10. *Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of Co(SiO<sub>2</sub>) granular films*, J.C. Denardin, A.L.Brandl, M.Knobel, P.Panissod, A.B.Pakhomov, H.Liu, X.X.Zhang, *Phys. Rev. B* **65**, 64422 (2002).

# Bibliografia

- [1] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [2] J.Q. Xiao, J.S. Jiang, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- [3] S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 919 (1998).
- [4] A.B. Pakhomov, X. Yan, Y. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
- [5] S. Morup, E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3278 (1994).
- [6] J.García-Otero, A.J. García-Bastida, J.Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).
- [7] C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* **69**, 5267 (1991).
- [8] A. Hütten, G. Thomas, *Ultramicroscopy* **52**, 581 (1993).
- [9] A. Lopez, F.J. Lazaro, R. Von Helmolt, J.L. Garcia-Palacios, J. Wecker, H. Cerva, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, 221 (1998).
- [10] J.L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguhs, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc and J.P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, L139 (1998).
- [11] J.R. Childress e C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **43**, 8089 (1991).
- [12] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3475 (1991).
- [13] C.P.Bean and J.D.Livingston, *J.Appl. Phys.* **30**, 120 (1959).
- [14] J. Frenkel e J. Dorfman, *Nature* **126**, 274 (1930).
- [15] *Magnetic Domains*, R.S. Tebble, Ed. Methuen, 1969.
- [16] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem Phys.* **98**, 283 (1997).
- [17] *Introduction to Magnetic Materials*, B.D. Cullity, Addison-Wesley Publ., Massachusetts (1972).
- [18] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **57**, 2925 (1998).
- [19] F. Bodker, S. Morup, S. Linderorth, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).

- [20] F. Luis, J.M. Torres, L.M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, J.-L. Maurice, A. Vaurès, *Phys. Rev. B* **65**, 094409 (2002).
- [21] X. Batlle e A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R15 (2002).
- [22] L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
- [23] J. García-Otero, A.J. García-Bastida, J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).
- [24] *Magnetism and Metalurgy*, editado por A.E. Berkowitz e E. Kneller, Academic Press (1969).
- [25] E.F. Ferrari, W.C. Nunes, M.A. Novak, *J. Appl. Phys.* **86**, 3010 (1999).
- [26] J.V. Wonterghem, S. Mørup, S.W. Charles, S. Wells, *J. Colloid Interface Sci.* **121**, 558 (1988).
- [27] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva e M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, 6086 (1997).
- [28] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52**, 15398 (1995).
- [29] S. Sankar, A.E. Berkowitz, D.J. Smith, *Phys. Rev. B* **62**, 14273 (2000).
- [30] M. El-Hilo, R.W. Chantrell, K. O'Grady, *J. Appl. Phys.* **84**, 5114 (1998).
- [31] S. Shtrikman, E.P. Wohlfarth, *Phys. Lett.* **85A**, 457 (1981).
- [32] J.L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, *J. Phys. C* **21**, 2015 (1988).
- [33] M.F. Hansen, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 262 (1998).
- [34] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, *Phys. Rev. B* **60**, 12207 (1999).
- [35] D. Kechrakos, K.N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **62**, 3941 (2000).
- [36] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M.A. Novak, W.C. Nunes, *Phys. Rev. B* **64** 144420 (2001).
- [37] C. Binns, M.J. Maher, Q.A. Pankhurst, D. Kechrakos, K.N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **66**, 184413 (2002).
- [38] P. Tartaj, T. González-Carreño, O. Bomatí-Miguel, C.J. Serna, P. Bonville, *Phys. Rev. B* **69**, 94401 (2004).
- [39] M. Respaud, *J. Appl. Phys.* **86**, 556 (1999).
- [40] R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi, *J. Appl. Phys.* **49**, 1653 (1978).
- [41] G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.* **112**, 258 (1992).
- [42] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **65**, 064422 (2002).
- [43] R.W. Chantrell, M. El-Hilo, K. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3570 (1991).

- [44] F.H. Kaatz, G.M. Chow, A.S. Edelstein, *J. Mater. Res.* **8**, 995 (1993).
- [45] *Introduction to Solid State Physics*, C. Kittel, Wiley, New York (1966).
- [46] P.J. Cregg, L. Bessais, *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 554 (1999).
- [47] *Handbook of Mathematical Functions*, M. Abramowitz e I.A. Stegun, Ed. Dover, New York, 1965.
- [48] H. Mamiya, I. Nakatani, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 1126 (1998).
- [49] L.M. Socolovsky, F.H. Sánchez, P.H. Shingu, *Physica B* **320**, 149 (2002).
- [50] L.C.C.M. Nagamine, A. Chamberod. P. Auric, S. Auffret, L. Chaffron, *J. Mag. Magn. Mater.* **174**, 309 (1997).
- [51] L. Dimesso, H. Hahn, *J. Appl. Phys.* **84**, 953 (1998).
- [52] P. Allia, C. Beatrice, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, *J. Appl. Phys.* **76**, 6817 (1994).
- [53] J. Bernardi, A. Hutten, G. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.* **158**, 153 (1996).
- [54] V. Madurga, R.J. Ortega, J. Vergara, S. Palacios, E. Azcoiti, K.V. Rao, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 945 (1998).
- [55] S.H. Liou, C.L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 512 (1988).
- [56] M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodriguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, *J. Mag. Magn. Mater.* **185**, 331 (1998).
- [57] P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1053 (1993).
- [58] *Elements of X-Ray Diffraction*, B.D. Cullity, 2<sup>nd</sup>. Ed., Addison Wesley, Cap. 9 (1978).
- [59] *Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data*, ASTM (1950).
- [60] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 407 (1975).
- [61] J.C. Denardin, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 680 (2001).
- [62] A. L. Brandl, J.C. Denardin, M. Knobel, M.E.R. Dotto, M.U. Kleinke, *Phys. B: Phys. Cond. Mat.* **320**, 213 (2002).
- [63] R.F. Voss, R.B. Laibowitz, E.I. Alessandrini, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1441 (1982).
- [64] M. Hansen, C.B. Koch, S. Mørup, *Phys. Rev. B* **62**, 1124 (2000).
- [65] J.I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **9**, 3891 (1974).
- [66] F. Söffge e E. Schmidbauer, *J. Magn. Magn. Mater.* **24**, 54 (1981).
- [67] X.X. Zhang, G. Gu, H. Huang, S. Yang, Y. Du, *J. Phys.: Condens. Mater.* **13**, 3913 (2001).

- [68] J.L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J.P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, M. Nogues, *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).
- [69] Propriedades de Magneto-Transporte Gigante em Sistemas Granulares, Tese de Doutorado, Autor: Juliano Casagrande Denardin, Orientador: Dr. Marcelo Knobel, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas (2002).
- [70] J.C. Denardin, M.Knobel, L.M. Socolovsky, A.L. Brandl, X.X. Zhang, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 2767 (2003).