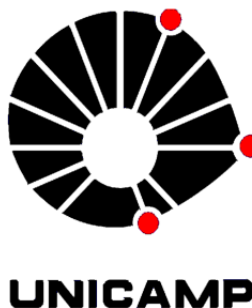


Caracterização magnética de nanopartículas de níquel com alto grau de desordem estrutural

Alvaro Augusto León Vanegas
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Knobel



Dissertação submetida ao Instituto de Física Gleb Wataghin, da
Universidade Estadual de Campinas
para o título de Mestre em Física

IFGW, UNICAMP,
Campinas, SP, Brasil.

Novembro de 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

L554c León Vanegas, Alvaro Augusto
Caracterização magnética de nanopartículas de níquel com
alto grau de desordem estrutural / Alvaro Augusto León
Vanegas. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008.

Orientador: Marcelo Knobel.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Superparamagnetismo.
3. Simulação de Monte Carlo. I. Knobel, Marcelo.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Magnetic characterization of nickel nanoparticles with high structural disorder
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Magnetic nanoparticles
 - 2. Superparamagnetism
 - 3. Monte Carlo simulation
- **Área de Concentração:** Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Marcelo Knobel
 - Prof. João Paulo Sinnecker
 - Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz
- **Data da Defesa:** 24/11/2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ÁLVARO AUGUSTO LEÓN VANEGAS** – RA 066856 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 24 / 11 / 2008.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Marcelo Knobel - Presidente da Comissão Julgadora
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. João Paulo Sinnecker – IF/UFRJ

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz - DFMC/IFGW/UNICAMP

*A meus pais, Alvaro León Lesmes e Blanca Ruth Vanegas.
A meus irmãos, Fernando, Valentina e David e a toda minha
família.*

Agradecimentos

Agradeço:

Ao Professor Dr. Marcelo Knobel, pela orientação, paciência e ajuda recebida durante o mestrado.

Ao Dr. Emilio De Biasi por sua imensa colaboração ao longo do trabalho.

A Tatiana Alves Midori pela amostra usada neste projeto.

A todos os colegas do Laboratório de Materiais e Baixas temperaturas: Cristiano, Wallace, Gerivaldo, Lenina, Surrender.

A Angela por seu carinho imenso, sua paciência e apoio durante o mestrado.

Aos todos os amigos do IFGW especialmente: Hamilton, Fidel, Carlos, Diego, Mayer e Miguel pela amizade.

A todos os amigos da Unicamp.

A toda a galera do Jacareção pelo futebol das sextas

Aos professores do IFGW pela formação recebida.

Finalmente à CNPq pelo financiamento.

Resumo

Neste trabalho estudamos o comportamento magnético de uma amostra de nanopartículas de níquel com alto grau de desordem estrutural com uma distribuição estreita de diâmetros. Encontramos que o sistema apresenta duas fases magnéticas, uma paramagnética, que segue uma lei tipo Curie-Weiss com constante de Curie $C = 3,36 \times 10^{-3}$ emuK/gOe e temperatura crítica de $T_C = 8,5$ K e outra ferromagnética que não segue o comportamento superparamagnético clássico a altas temperaturas e provavelmente é originada pela formação de pequenos *clusters* que são os responsáveis pela irreversibilidade observada por baixo dos 23 K nos dados de magnetização FC-ZFC a 50 Oe. Os dados obtidos de Magnetização FC mostram um aumento abrupto da magnetização em 23 K relacionada com o crescimento e criação de novos *clusters* e estes, devido a interações de tipo dipolar e de troca e a uma forte anisotropia superficial, geram estados frustrados tipo vidro de spin que se refletem na queda na magnetização em 17 K. Em 7 K os restantes spins superficiais que não haviam se incorporado aos *clusters* ferromagnéticos da partícula tentam-se ordenar. Os dados dos ciclos de histereses confirmam a forte anisotropia superficial e a presença de uma grande porcentagem de spins não ordenados na superfície.

Abstract

We have studied the magnetic behavior of amorphous nickel nanoparticles sample with size narrow distributions. We find that the system have two magnetic phases, one paramagnetic, that follows the Curie-Weiss law with $C = 3.36 \times 10^{-3}$ emuK/gOe and $T_C = 8.5$ K and other ferromagnetic that not follows the classic superparamagnetic behavior to high temperatures and is probably result of small clusters formation, who are the responsables of observed irreversibility in the Field Cooled magnetization data with magnetic field of 50 Oe. The obtained data of M-FC shows a strong increase in the magnetization in 23 K related with the growth and the appearance of new clusters, and these, due to dipolar and exchange interactions and strong surface anisotropy, generates frustrate spin-glass-like states that lead up to a decrease in magnetization at 17 K . At 7 K the system begins to order the remaining superficial spins that are outside the ferromagnetic part of the particle. The histeresis data confirm a strong surface anisotropy and a considerable part of no ordered spins on the surface.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	4
2.1	Introdução	4
2.1.1	Diamagnetismo e Paramagnetismo.	4
2.1.2	Ferromagnetismo	7
2.2	Anisotropias magnéticas e domínios magnéticos	11
2.2.1	Anisotropias magnéticas.	11
2.2.2	Domínios magnéticos	14
2.3	Partículas monodomínio	16
2.3.1	Modelo de Stoner-Wohlfarth.	17
2.4	Superparamagnetismo.	20
2.4.1	Magnetização no regime superparamagnético	22
2.4.2	Medidas de magnetização <i>Field Cooled</i> e <i>Zero Field Cooled</i> (FC-ZFC).	23
3	Amostra e medidas experimentais	28
3.1	Amostra	28
3.2	Medidas de Magnetização.	30
4	Resultados experimentais e discussão	31
4.1	Magnetização FC-ZFC	31
4.2	Magnetização em função do campo magnético	32
4.3	Magnetização em função da temperatura	36
4.4	Ciclos de histereses	42
4.5	Resumo dos resultados	45
5	Simulações	48
5.1	Método de Monte Carlo	48
5.1.1	Algoritmo de Metropolis e testes prévios	49
5.2	Modelo proposto	53

5.3	Resultados das simulações	57
6	Conclusões	60

Lista de Figuras

1.1	Campo coercivo em função do tamanho do cristal	2
2.1	Inverso da susceptibilidade $1/\chi$ em função da temperatura da fase paramagnética típica de materiais com interações: ferromagnética, antiferromagnética e sem interações. A linha continua indica o comportamento da fase paramagnética. Para o caso ferro e anti-ferro a fase paramagnética é acima de T_C e T_N respectivamente .	9
2.2	Configuração ferromagnética e antiferromagnético	10
2.3	Ciclo de histereses típico de um material ferromagnético com M_S magnetização de saturação, M_r magnetização remanente e H_C campo coercivo	10
2.4	Magnetização em diferentes direções cristalinas	11
2.5	Anisotropia devida à forma do material	12
2.6	Esquema representando os efeitos da anisotropia superficial em uma pequena partícula esférica.	13
2.7	Configuração em domínios magnéticos	14
2.8	diminuição das linhas de campo ao dividir um material em domínios magnéticos	15
2.9	esquema simplificado de uma parede de domínio	15
2.10	Energia de um cristal monodomínio e outro multidomínio em função do tamanho	16
2.11	Partícula monodomínio ideal com anisotropia uniaxial	17
2.12	Curvas de energia em função do ângulo θ com $\theta_H = 0$ para diferentes valores de $h = M_S H / 2KV$	18
2.13	Histereses no modelo de Stoner Wolhfarth	19
2.14	Energia em função do ângulo do vetor de magnetização	20
2.15	Configurações de populações nos protocolos ZFC e FC para $T \ll T_B$. (a) configuração depois do esfriado sem campo. (b) configuração ZFC quando se aplica campo magnético. (c) e (d) Configurações depois do esfriado com campo	24

2.16	Magnetização ZFC-FC para um <i>ensemble</i> de partículas idênticas. As flechas indicam que as medidas são feitas subindo a temperatura.	25
2.17	simulação da magnetização FC e ZFC de um <i>ensemble</i> de partículas com distribuição de diâmetros gaussiana	27
3.1	Imagem TEM da amostra de nanopartículas de Níquel	29
3.2	Distribuição de diâmetros obtida da amostra de nanopartículas de Níquel	29
4.1	Medidas de magnetização FC e ZFC com campo magnético de 50 Oe feitas na amostra de nanopartículas de níquel	32
4.2	Dados obtidos de magnetização em função do campo magnético para diferentes temperaturas. Medidas feitas até 10 kOe.	33
4.3	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura. O dado de 250 K foi desconsiderado devido a que a medida nesta temperatura apresentava muito ruído e era pouco confiável	33
4.4	Magnetização em função do campo magnético para 25 K em escala logarítmica. Pode-se observar que para baixos campos o comportamento linear se perde.	35
4.5	Função de Langevin e sua aproximação linear	35
4.6	Escalamento dos dados de MH e MT em função de $H/(T - T_C)$. .	36
4.7	Dados de magnetização FC em função de $H/(T - T_C)$ em escala logarítmica	37
4.8	Dados de magnetização FC dividida pelo campo magnético aplicado	38
4.9	Dados de magnetização FC dividida entre o campo magnético em escala logarítmica	39
4.10	Dados de magnetização FC dividido entre o campo magnético e multiplicados pela temperatura	40
4.11	Esquema dos <i>clusters</i> dentro das partículas para (a) temperatura alta (b) temperatura baixa	42
4.12	Dados obtidos dos ciclos de histereses medidos entre 2K e 20K . .	43
4.13	Dados obtidos dos ciclos de histereses entre 2K e 8K	43
4.14	Dados de campo coercivo em função da temperatura.	44
4.15	Dados de magnetização remanente em função da temperatura. . .	44
4.16	Imagem TEM e HRTEM da amostra de Ni caracterizada por Nunes <i>et al.</i> com diâmetro médio de $\phi = 11,7 \pm 0,5$ nm.	46
4.17	Curvas de magnetização ZFC e FC de nanopartículas de Ni para diferentes valores de campo magnético aplicado obtidas por Nunes <i>et al.</i>	47
4.18	Dados de magnetização em função do campo para 2 K esfriando sem campo aplicado obtidos por Nunes <i>et al.</i>	47

5.1	Simulação de MC da magnetização ZFC FC de um <i>ensemble</i> de partículas tipo SW.	51
5.2	Simulação de MC da curva $M(H)$ para diferentes temperaturas de um <i>ensemble</i> de partículas tipo SW.	51
5.3	Simulação de MC da magnetização ZFC em função da constante de anisotropia K_A com o mesmo campo magnético aplicado para cada curva	52
5.4	Temperatura de bloqueio em função da constate de anisotropia e ajuste linear indicando o caráter linear entre T e K	52
5.5	Simulação de MC de ciclos de histereses abaixo da temperatura de bloqueio.	53
5.6	Campo coercivo calculado em função de $T^{1/2}$ e ajuste linear feito para indicar o carater linear entre H_c e $T^{-1/2}$	53
5.7	Plano $X = 0$ da partícula unicamente com interação de troca ($J = 2 \times 10^{-16}$ erg) para diferentes temperaturas	55
5.8	Planos $X = 0$, $Y = 0$ e $Z = 0$ da partícula com interação de troca $J = 2 \times 10^{-16}$ erg e interação dipolar a temperatura baixa (T=0.1)	56
5.9	Planos $X = 2$, $Y = 0$ e $Z = -2$ da partícula com todas as interações indicando a formação de <i>clusters</i>	56
5.10	Magnetização FC e ZFC simulada utilizando o hamiltoniano 5.2, com campo magnético de $H = 100$ Oe, constantes de troca $J_1 = 2 \times 10^{-17}$ erg e $J_2 = 4 \times 10^{-17}$ erg, constante de anisotropia superficial $K_s = 6 \times 10^{-17}$ erg, momento magnético de $3,2\mu_B$ e comprimento da rede de 0,2 nm. As unidades de temperatura equivalem a 13,8 K	57
5.11	Ciclo de histerese simulado a $T = 0,1$ uT (1 uT= 13,8 K) utilizando o hamiltoniano 5.2, com constantes de troca $J_1 = 2 \times 10^{-17}$ erg e $J_2 = 4 \times 10^{-17}$ erg, constante de anisotropia superficial $K_s = 6 \times 10^{-17}$ erg, momento magnético de $3,2\mu_B$ e comprimento da rede de 0,2 nm	58

Lista de Tabelas

- 2.1 Valores da susceptibilidade molar ($\chi_{mol} = M\chi/\rho$ onde M é a massa molar e ρ é a densidade) de alguns elementos diamagnéticos [29] . 5

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos o interesse pelo estudo de partículas magnéticas tem tido um grande aumento dentro da comunidade científica tanto na pesquisa básica, devido a seu comportamento magnético inusual, que difere fortemente do comportamento que apresentam os materiais tipo *bulk*, pois os efeitos de tamanho são muito importantes nesta escala, quanto nas aplicações tecnológicas devido a seu grande potencial em campos tão diversos como armazenamento de informação[1], spintrônica, biofísica [2][3][4], etc. O comportamento magnético de um material depende fortemente das dimensões deste e podemos encontrar, por exemplo, materiais com configurações magnéticas multidomínio quando o tamanho do sistema é suficientemente grande (maior que 10^2 - 10^3 nm). Reduzindo o tamanho deste mesmo material até uma dimensão crítica sua configuração magnética pode mudar a monodomínio, e se seu tamanho é ainda mais reduzido podemos encontrar superparamagnetismo, que ocorre quando partículas monodomínio começam a flutuar termicamente. Esta dependência da configuração magnética com o tamanho do grão pode ser resumido na figura 1.1 onde temos o campo coercivo em função do tamanho do grão [5]. No caso específico de nanopartículas, as propriedades magnéticas dependem sensivelmente, além do tamanho, da forma, da estrutura cristalina e em geral da morfologia das partículas. Então dependendo de todos estes fatores podemos encontrar nanopartículas não interagentes que seguem o comportamento superparamagnético clássico ou sistemas com fortes interações. Podemos também encontrar sistemas com fortes anisotropias superficiais onde, devido à redução do número de coordenação dos átomos superficiais, observamos uma redução na temperatura de ordem magnética destas pequenas partículas [6]. Também podemos encontrar configurações tipo *core-shell* onde os átomos superficiais têm momentos magnéticos desalinhados com relação aos momentos magnéticos dos átomos do núcleo que apontam na mesma direção[7]. Portanto o conhecimento das características morfológicas das nanopartículas é fundamental

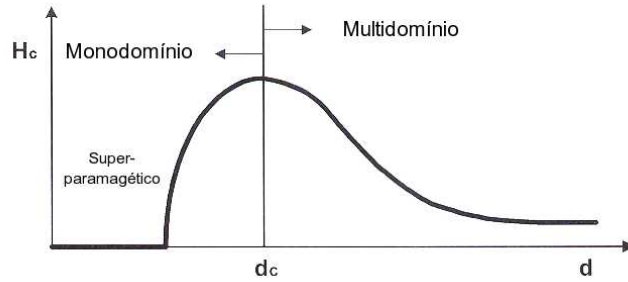


Figura 1.1: Campo coercivo em função do tamanho do cristal

para a compreensão das propriedades magnéticas exibidas pelo material e a morfologia das partículas depende fortemente do método utilizado para sintetizá-las.

Em este sentido, nanopartículas magnéticas têm sido sintetizadas com uma grande variedade de composições e fases, incluindo óxidos como Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8][9][10], metais puros como Fe, Co, Ni [11][12], ferromagnetos tipo spinel como MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 [13][14] assim como também ligas como CoPt_3 e FePt [15][16]. Especificamente partículas de níquel têm sido feitas utilizando diferentes métodos de síntese, mas a maioria dos trabalhos reportados mostra nanopartículas monodispersas de níquel cristalino com estruturas fcc [17][18] ou cúbica simples [19] as quais mostraram basicamente um comportamento superparamagnético. Entretanto, nos últimos anos temos tido algumas publicações que reportam nanopartículas monodispersas de níquel amorfo [20] ou ligas de Fe-Ni-B e Co-Ni-B também amorfo [21][22][23] onde sugerem a presença de uma forte anisotropia superficial que gera configurações tipo *core-shell*. Recentemente, o trabalho de H. Winnischofer *et al.* [24] reporta a síntese de varias amostras de nanopartículas de níquel com alto grau de desordem estrutural. Uma destas amostras, com um diâmetro médio de $11,7 \pm 0,5$ nm, foi utilizada para estudar seu comportamento magnético no trabalho de Nunes *et al.* [26] encontrando propriedades interessantes como a possível presença de *clusters* dentro de cada partícula, que apresentam um comportamento superparamagnético a altas temperaturas, uma temperatura de ordem de 20 K, associada ao acoplamento ferromagnético entre os *clusters*, seguida por uma transição de estado ferromagnético a um estado tipo vidro de spin devida à frustração destes *clusters*. Nunes *et al.* também encontraram um aumento na magnetização a temperaturas muito baixas (inferior à temperatura da transição vidro de spin) que eles atribuíram ao possível crescimento de *clusters* superficiais devido à redução dos efeitos térmicos.

As Medidas de $M(H)$ esfriando sem campo até 2 K mostraram uma frustração dos clusters superficiais, além disto se observou que a amostra está longe de apresentar um ordenamento ferromagnético completo, pois o momento magnético por átomo de Ni é muito menor que o encontrado no Ni *bulk* incluso para o máximo campo magnético aplicado. Nesta dissertação vamos a estudar as propriedades magnéticas de uma amostra de níquel muito similar à utilizada no trabalho de Nunes *et al.* mais esta amostra é muito menor, diâmetro médio de 5,2 nm, o que significa que a porcentagem de átomos superficiais é maior e, portanto se espera que os efeitos da anisotropia superficial sejam importantes.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Introdução

2.1.1 Diamagnetismo e Paramagnetismo.

Quando estudamos materiais magnéticos estamos interessados principalmente em conhecer o grau de magnetização de um material quando aplicamos um campo magnético nele e suas possíveis variações com a temperatura. É precisamente a susceptibilidade magnética χ que contém esta informação, a qual é definida como:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}. \quad (2.1)$$

Entre os materiais que apresentam um comportamento linear deste tipo encontramos os diamagnéticos e os paramagnéticos (na maioria dos casos práticos, pois a saturação dificilmente é atingida num material paramagnético). O diamagnetismo é caracterizado por uma susceptibilidade negativa muito pequena, da ordem de 10^{-5} (χ é adimensional em unidades CGS), e independente da temperatura. Isto quer dizer que um material diamagnético gera uma magnetização pequena na direção oposta ao campo aplicado. Por outro lado, os materiais que apresentam paramagnetismo têm susceptibilidade positiva, e dependendo da origem, esta pode depender ou não da temperatura. No caso de paramagnetismo devido a íons magnéticos (localizados) a susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura e é da ordem de 10^{-2} e 10^{-3} . No caso de paramagnetismo devido a elétrons de condução (paramagnetismo de Pauli) a susceptibilidade é praticamente independente da temperatura e é centos de vezes menor que a susceptibilidade devida a íons magnéticos [29].

Fisicamente, o diamagnetismo é um fenômeno presente em todos os materiais e é devido à lei de Lenz (conservação do fluxo magnético). Por isto quando

aplicamos um campo magnético em um material qualquer existe um pequeno momento magnético induzido que se opõe ao campo aplicado para tentar conservar o fluxo de campo magnético. O diamagnetismo é mais fácil de ser observado em materiais que apresentam supercondutividade e materiais cujos átomos estão com todas as camadas completas como os gases nobres que não têm momento magnético líquido como se pode ver na tabela 2.1. O paramagnetismo é devido

Elemento	χ (10^{-6} cm ³ /mol)
He	-1.9
Ne	-7.2
Ar	-19.4
Xe	-43

Tabela 2.1: Valores da susceptibilidade molar ($\chi_{mol} = M\chi/\rho$ onde M é a massa molar e ρ é a densidade) de alguns elementos diamagnéticos [29]

fundamentalmente à interação entre os momentos magnéticos de cada átomo e o campo magnético aplicado (interação Zeeman). Existem muitos materiais cujos átomos têm suas camadas não completas e portanto apresentam um momento magnético líquido. Em ausência de campo estes momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente devido a os efeitos térmicos, mas quando o campo é aplicado os momentos interagem com este e tendem a ficar na mesma direção do campo. Então é de se esperar que a susceptibilidade de um material paramagnético seja dependente da temperatura.

Do ponto de vista clássico cada momento magnético pode estar orientado em qualquer direção. Então, suponhamos que temos n momentos magnéticos $\vec{\mu}$ não interagentes por unidade de volume. Cada um destes momentos pode-se representar por um vetor localizado no centro de uma esfera de raio unitário. Estamos interessados em conhecer o número de momentos magnéticos dn entre θ e $\theta + d\theta$ quando aplicamos um campo magnético. Então, em ausência de campo estes momentos terão direções aleatórias e o número de momentos dn é proporcional à área da superfície que determinam θ e $\theta + d\theta$, a qual é $2\pi \sin \theta d\theta$. Mas quando aplicamos um campo magnético externo $\vec{H}$, temos uma energia E por cada partícula:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta, \quad (2.2)$$

assim, a probabilidade de que um momento magnético esteja entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional ao fator de Boltzmann ($\exp(-E/k_B T)$ onde k_B é a constante de Boltzmann) e o número de momentos entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional à área dA

multiplicada por este fator.

$$dn = 2\pi K \exp(-\mu H \cos \theta / k_B T) \sin \theta d\theta. \quad (2.3)$$

A constante de proporcionalidade K pode ser calculada pelo fato de:

$$\int_0^\pi dn = n. \quad (2.4)$$

Fazendo isto encontramos:

$$K = \frac{n}{2\pi \int_0^\pi \exp(-\mu H \cos \theta / k_B T) \sin \theta d\theta}. \quad (2.5)$$

A magnetização numa área compreendida entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional ao número de momentos magnéticos multiplicados pela projeção do momento na direção do campo, ou seja:

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(-\mu H \cos \theta / k_B T) \sin \theta \cos \theta d\theta}{2\pi \int_0^\pi \exp(-\mu H \cos \theta / k_B T) \sin \theta d\theta}, \quad (2.6)$$

integrando obtemos a seguinte expressão para a magnetização:

$$M = n\mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (2.7)$$

Onde a função $\mathcal{L}(x)$ é a função de Langevin:

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (2.8)$$

Podemos achar uma expressão mais simples para a magnetização quando temos baixos campos magnéticos e a altas temperaturas ($\frac{\mu H}{k_B T} \rightarrow 0$):

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T}. \quad (2.9)$$

Se calcularmos a susceptibilidade encontrarmos a lei de Curie:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T}. \quad (2.10)$$

No caso quântico, o momento magnético é restringido e não pode ter qualquer orientação. Supomos que temos n momentos magnéticos não interagentes, cada um deles com momento magnético: $\mu = g\mu_B J$, onde g é o fator giromagnético,

μ_B é o magneton de Bohr e J é o número quântico do momento magnético total. A projeção de cada um deles na direção do campo é restrita aos valores: $\mu_H = -g\mu_B J, g\mu_B(J-1), g\mu_B(J-2), \dots, g\mu_B(J-2), g\mu_B(J-1), g\mu_B J$. Neste caso a magnetização é dada por [29]:

$$M = ng\mu_B J \mathcal{B}_J \left(\frac{g\mu_B J H}{k_B T} \right), \quad (2.11)$$

onde $\mathcal{B}_J(x)$ é a função de Brillouin:

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right). \quad (2.12)$$

A magnetização quântica descrita pela função de Brillouin tende à função clássica de Langevin quando as projeções do momento magnético tomam valores contínuos e isto se consegue quando J tende a infinito e $\hbar$ tende a zero ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \rightarrow 0$), de forma que o momento magnético total $\mu = g\mu_B J$ seja constante.

Da mesma forma que no caso clássico, podemos calcular o limite para baixos campos e altas temperaturas e obtemos também a lei de Curie:

$$\chi = \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (2.13)$$

Ainda que as duas funções descritas anteriormente, a de Langevin e a Brillouin, conduzam à lei de Curie para valores pequenos de H/T , a função de Brillouin descreve satisfatoriamente os resultados experimentais, pois o paramagnetismo é um fenômeno essencialmente quântico. No entanto, a expressão de magnetização da função de Langevin descreve muito bem alguns sistemas físicos com momentos magnéticos grandes tais como o superparamagnetismo do qual falaremos mais adiante.

2.1.2 Ferromagnetismo

As expressões acima foram obtidas para um material com momentos magnéticos não interagentes. No entanto muitos materiais paramagnéticos apresentam uma susceptibilidade que é descrita por uma lei mais geral, chamada lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)} \quad (2.14)$$

Onde C é a constante de Curie e T_C é a temperatura de Curie. Pode se mostrar que esta lei é obtida quando supomos um campo interno proporcional à magnetização que ajuda a ordenar os momentos magnéticos paralelamente [27]. Neste

caso, acima da temperatura de Curie o material tem um comportamento paramagnético, ou seja, a magnetização é uma função lineal do campo. Mas sob esta temperatura temos um ordenamento dos momentos magnéticos devido ao campo interno e portanto observamos uma magnetização espontânea. Este ordenamento de spins paralelos é o que denominamos fase ferromagnética de um material. Entre as diferenças que há entre estas duas fases temos as seguintes:

- Normalmente a curva de magnetização em função do campo magnético experimental é linear para um material paramagnético (pois é preciso um campo magnético enorme, da ordem de cem milhões de oersteds a temperatura ambiente, para alcançar a magnetização de saturação [27]) enquanto a curva de um material ferromagnético é não linear.
- Em muitos casos é possível alcançar a magnetização de saturação em um material ferromagnético com campos relativamente baixos, ao contrário de um material paramagnético.
- Ao saturar um material em uma fase ferromagnética, que está inicialmente desmagnetizado, este não volta a seu estado inicial ao retirar o campo magnético com o qual foi saturado. Isto é o que denominamos histerese. Um material numa fase paramagnética não tem histerese.

Além deste tipo de fase ordenada também existe outro tipo de ordenamento magnético chamado antiferromagnetismo, mas neste caso os momentos magnéticos tentam-se orientar antiparalelamente de forma que não apresentam magnetização espontânea ou esta é muito baixa. Neste caso a susceptibilidade da fase paramagnética é da forma $\chi = C/(T + \theta)$ e a temperatura da transição de fase e chamada temperatura de Néel [27]. O comportamento da fase paramagnética de um material que apresenta interações entre momentos magnéticos é resumido no gráfico 2.1 que mostra o inverso da susceptibilidade em função da temperatura e as respectivas temperaturas de Curie e de Néel. A suposição de um campo interno explica muito bem o comportamento da fase paramagnética de muitos materiais. Entretanto, ainda não discutimos nada sobre a origem deste campo interno. Alguns cálculos feitos a partir de resultados experimentais em materiais ferromagnéticos [27] mostram que o campo interno que ajuda manter os spins ordenados sem campo magnético externo não é de origem magnético, pois o campo interno calculado para alguns materiais em fase ferromagnética é da ordem de 10^6 Oe, o qual é um campo enorme, e o campo magnético que sentiria um spin devido à presença dos outros spins é de apenas da ordem de 10^3 Oe.

A resposta de esta questão só foi possível com o advento da mecânica quântica e graças aos trabalhos de Werner Heisenberg. Graças a ele agora sabemos que

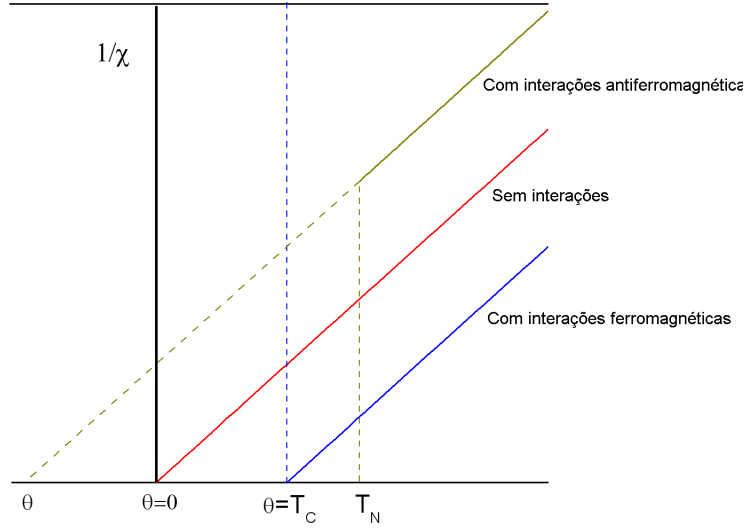


Figura 2.1: Inverso da susceptibilidade $1/\chi$ em função da temperatura da fase paramagnética típica de materiais com interações: ferromagnética, antiferromagnética e sem interações. A linha continua indica o comportamento da fase paramagnética. Para o caso ferro e antiferro a fase paramagnética é acima de T_C e T_N respectivamente

a origem física do campo interno que ajuda a manter os momentos magnéticos ordenados na fase ferromagnética é uma interação eletrostática de origem quântica de curto alcance chamada interação de troca, que depende da orientação relativa entre spins. Esta interação que é devida ao princípio de exclusão de Pauli [29], pode se escrever em termos da energia de troca:

$$E_{tr} = -J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.15)$$

Onde a constante J é a constante de troca, a qual é positiva se o material é ferromagnético (favorece a configuração de spins paralelos), ou é negativa se o material é antiferromagnético (favorece a configuração de spins antiparalelos). No gráfico 2.2 pode se ver um esquema que representa um material na fase ferromagnética e outro na fase antiferromagnética. Esta interação de troca explica a magnetização espontânea que se apresenta numa fase ferromagnética, mas geralmente estes materiais estão desmagnetizados e só adquirem uma magnetização líquida se previamente é aplicado um campo magnético suficientemente alto e depois é retirado. Quando aplicamos um campo magnético alto podemos chegar à magnetização de saturação, que é a máxima magnetização que o material pode alcançar, pois todos os spins ficam alinhados. A magnetização que fica depois de

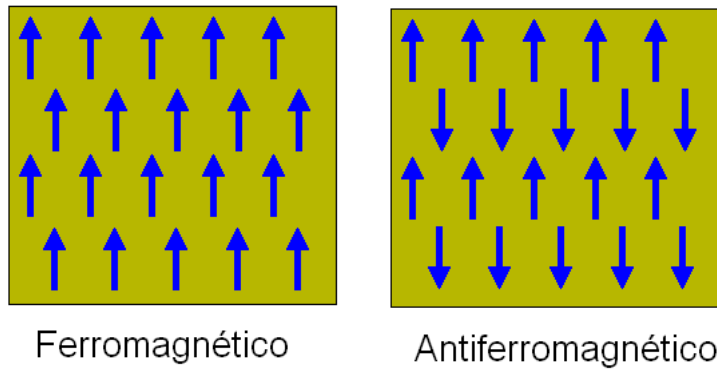


Figura 2.2: Configuração ferromagnética e antiferromagnético

retirar o campo magnético é denominada magnetização remanente M_r , e o campo em sentido inverso a esta magnetização necessário para anulá-la é chamado de campo coercivo H_c . O ciclo que segue a magnetização quando variamos o campo magnético aplicado em uma direção é denominado ciclo de histerese. A figura 2.3 mostra a forma de um ciclo de histerese típico de um material numa fase ferromagnética com os respectivos valores de M_r e H_c .

A forma de um ciclo de histerese e os valores de magnetização remanente e campo

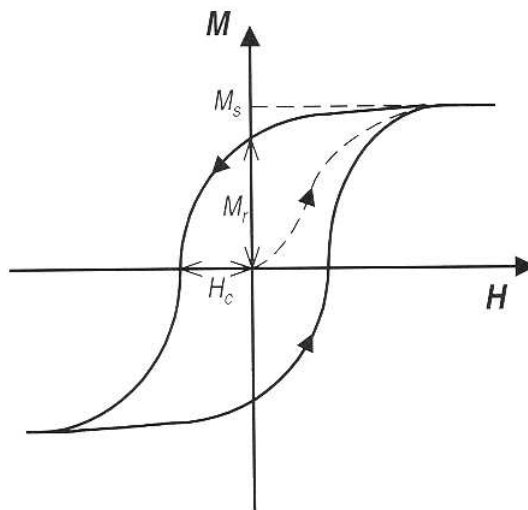


Figura 2.3: Ciclo de histereses típico de um material ferromagnético com M_S magnetização de saturação, M_r magnetização remanente e H_C campo coercivo

coercivo, e em geral, a forma da curva de magnetização até alcançar o valor de saturação (o qual é uma constante do material) em um material específico, dependem de algumas características dos materiais como: seu tamanho, sua forma ou sua estrutura cristalina. Todos estes efeitos podem ser descritos em termos do que chamamos anisotropias magnéticas e estas anisotropias, junto com a interação de troca, explicam a formação de domínios (ver seção 2.2.2) que é a razão pela qual um material ferromagnético que apresenta magnetização espontânea pode ter magnetização líquida nula.

2.2 Anisotropias magnéticas e domínios magnéticos

2.2.1 Anisotropias magnéticas.

O termo anisotropia magnética se refere ao fato de um material apresentar diferentes valores de magnetização com o mesmo campo aplicado se esta é medida ao longo de diferentes direções. Entre as anisotropias magnéticas mais importantes temos:

1. Anisotropia magnetocristalina.

Esta anisotropia é devida à estrutura cristalina do material. Então o grau de magnetização alcançado quando é aplicado um campo magnético é diferente se o campo é aplicado em uma ou outra direção cristalográfica. A figura 2.4 apresenta os dados de magnetização em função do campo aplicado para duas direções cristalinas diferentes da magnetita. A origem física

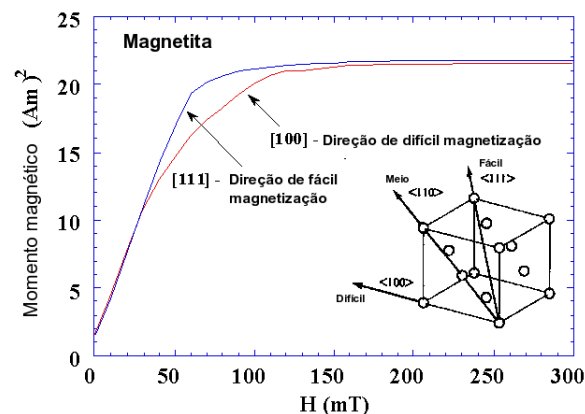


Figura 2.4: Magnetização em diferentes direções cristalinas

desta anisotropia está na interação spin-órbita, pois os orbitais eletrônicos estão fortemente acoplados à rede cristalina (fato que explica a blindagem do momento magnético orbital [29]). Assim a interação spin-órbita ajuda a orientar o spin na direção dos orbitais eletrônicos e portanto nas direções da rede. Quando aplicamos um campo magnético, este tenta mudar a direção do spin e portanto do orbital, mas como este último está fortemente acoplado à rede, o spin resiste a mudar de direção. A energia necessária para mudar a direção do spin é denominada constante de anisotropia K e esta energia é precisamente a energia para ultrapassar o acoplamento spin-órbita o qual é relativamente fraco, pois um campo de algumas centenas de Oersteds é suficiente para mudar a direção do spin.

2. Anisotropia de forma.

Esta anisotropia é devida à forma específica do material. Suponhamos um material amorfo, portanto não tem anisotropia magnetocristalina, dependendo da forma do material é mais fácil magnetizá-lo numa direção que em outra, isto pelo fato de que o campo desmagnetizante ser mais forte ao longo de um eixo curto do que ao longo de um eixo comprido, sendo então necessário um maior campo magnético no eixo curto para produzir a mesma magnetização que no eixo longo (ver figura 2.5). O campo demag-

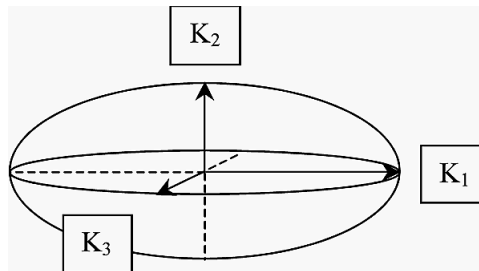


Figura 2.5: Anisotropia devida à forma do material

netizante é um campo que se opõe à magnetização quando aplicamos um campo magnético num material e é devido à presença de pólos magnéticos (que interagem via interação dipolar) na superfície do material quando este está sendo magnetizado. Por esta razão, ao longo de um eixo curto estes pólos interagem mais fortemente (pois ficam mais perto) e o campo desmagnetizante é mais forte que ao longo de um eixo comprido.

3. Anisotropia superficial.

É devida à descontinuidade originada pela superfície numa amostra, pois

esta descontinuidade modifica de forma substancial as funções de onda dos átomos da superfície em relação aos átomos do interior da amostra, e esta modificação pode ser descrita em termos de uma anisotropia. Esta anisotropia é fortemente local e depende das características microscópicas de cada região na superfície e chega a ser de grande importância em sistemas cujas dimensões são da ordem de nanômetros. Por exemplo, em uma partícula de 3 nm de diâmetro aproximadamente 70% dos átomos que a compõem são átomos superficiais[23]. A figura 2.6 mostra um esquema simplificado dos efeitos da anisotropia superficial na configuração de spins de uma pequena partícula. Em sistemas com alta anisotropia superficial podemos encontrar efeitos interessantes como redução da temperatura de Curie, configurações tipo *core-shell* ou *exchange bias* devido à interação entre o núcleo ferromagnético e a superfície antiferromagnética.

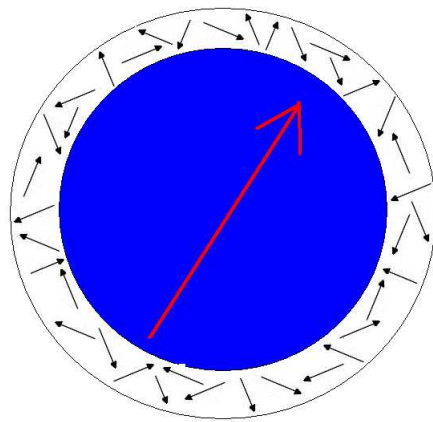


Figura 2.6: Esquema representando os efeitos da anisotropia superficial em uma pequena partícula esférica.

4. Anisotropia magnetoelástica.

Esta anisotropia tem relação com a propriedade dos materiais de mudar sua forma quando é aplicado um campo magnético em uma direção ou de mudar sua magnetização quando é aplicada uma tensão no material. Esta anisotropia tem sua origem física também na interação spin-órbita. Podemos pensar esta anisotropia simplificada da seguinte forma: ao estarem acoplados o spin e a órbita do elétron, um campo magnético poderia mudar a orientação da nuvem eletrônica e assim produzir uma distorção na

rede.

2.2.2 Domínios magnéticos

Como foi mencionado, um material ferromagnético se caracteriza por ter uma magnetização espontânea. Porém, sabemos pela prática que existem materiais ferromagnéticos que apresentam magnetização nula. Então, como um material que apresenta magnetização espontânea pode ter magnetização nula? A resposta é que estes materiais têm uma configuração em domínios magnéticos ou pequenas regiões magnetizadas numa certa direção de forma que a magnetização líquida deste tipo de configuração é nula em ausência de campo aplicado (ver figura 2.7). Mas qual é a origem física da formação de domínios em um material? A

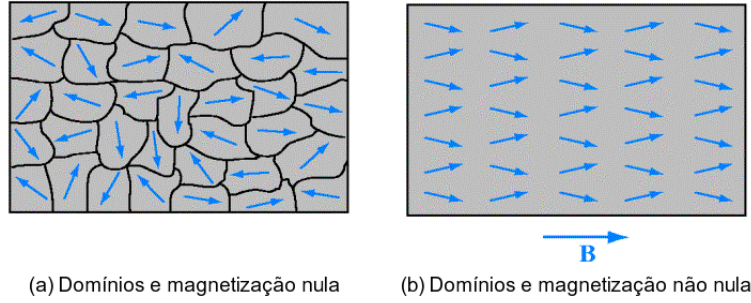


Figura 2.7: Configuração em domínios magnéticos

resposta é que estes se formam para minimizar a energia magnética do sistema. A formação de domínios implica a existência de interfaces entre domínios, as quais têm uma energia associada. No entanto, esta configuração diminui a energia magnetostática E_{ms} , já que esta pode-se calcular como:

$$E_{ms} = \frac{1}{8\pi} \int H^2 dv, \quad (2.16)$$

onde dv é o elemento de volume e H é o campo magnético. A integral é feita sobre todo o espaço. Então uma configuração de monodomínio apresenta uma energia magnetostática alta, devido à extensão espacial das linhas de campo, enquanto uma configuração de multidomínio apresenta uma energia magnetostática baixa, pois esta reduz a extensão das linhas porque junta os pólos magnéticos e pode chegar a anulá-la se a configuração é de domínio fechado onde não tem linhas de campo magnético H (ver Figura 2.8). Assim, um material tende a se dividir em domínios até que a energia para formar uma nova interface que separe dois

domínios seja maior que a energia magnetostática reduzida pela formação deste novo domínio. Em relação à energia de formação de paredes de domínio, podemos

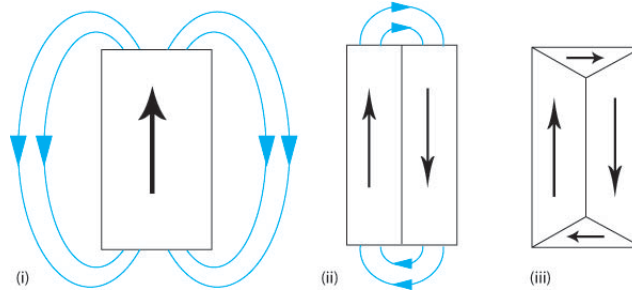


Figura 2.8: diminuição das linhas de campo ao dividir um material em domínios magnéticos

pensar que se esta interface entre domínios fosse abrupta, a energia de troca entre dois spins vizinhos seria máxima, por esta razão, esta região deve ter uma largura determinada, de forma que, os spins dentro desta região mudam sua direção gradualmente (ver Figura 2.9) e esta interface é chamada parede de domínio. A largura da parede depende da energia de troca que tenta manter os spins paralelos e alguma energia que tenta mudar sua direção, como por exemplo, a presença de alguma anisotropia magnética que favoreça uma ou mais orientações do momento magnético. Então a largura da parede é também consequência da minimização da energia magnética do material.

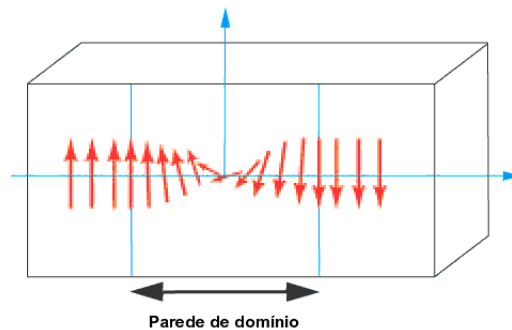


Figura 2.9: esquema simplificado de uma parede de domínio

2.3 Partículas monodomínio

O fato que uma configuração multidomínio seja preferencial, energeticamente falando, que uma monodomínio depende muito do tamanho do material, pois a energia magnetostática é proporcional ao volume, enquanto a energia de formação de paredes de domínio é proporcional à área. Portanto para materiais com dimensões grandes tipo *bulk* é muito melhor uma configuração multidomínio já que a energia magnetostática é dominante e é melhor reduzi-la para minimizar a energia total. O contrário acontece num material pequeno (nanométrico) onde pode acontecer que uma configuração em domínios é muito custosa em termos energéticos, pois neste caso a energia de formação de um domínio que é proporcional à área é maior que a energia magnetostática que é proporcional ao volume. A figura 2.10 mostra como seria a dependência da energia magnética de um cristal monodomínio e outro multidomínio com o tamanho do cristal [27], pode-se ver que existe um tamanho crítico abaixo do qual a melhor configuração é monodomínio. Por esta razão, partículas com diâmetros da ordem de nanômetros geralmente

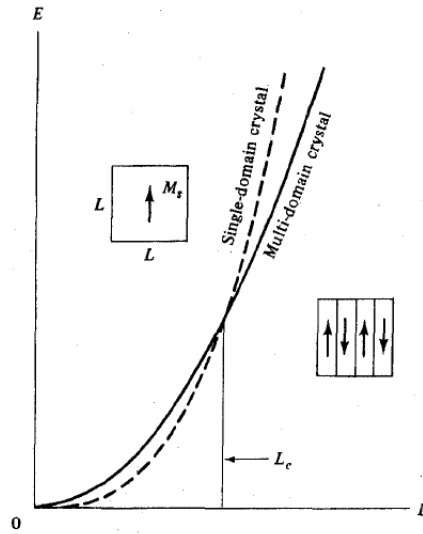


Figura 2.10: Energia de um cristal monodomínio e outro multidomínio em função do tamanho

apresentam uma configuração monodomínio mostrando propriedades muito interessantes e bem diferentes das propriedades que teria o material *bulk*. Então para começar a entender estas propriedades podemos estudar o que acontece em uma partícula monodomínio quando é aplicado um campo magnético. Para isto podemos estudar o modelo de Stoner-Wohlfarth [28], o qual foi idealizado para

uma partícula monodomínio ideal a temperatura zero.

2.3.1 Modelo de Stoner-Wolhfarth.

Este modelo considera uma partícula elipsoidal monodomínio ideal, ou seja, uma partícula onde todos os momentos magnéticos que a compõem giram coerentemente, com uma anisotropia uniaxial submetida a um campo magnético. A figura

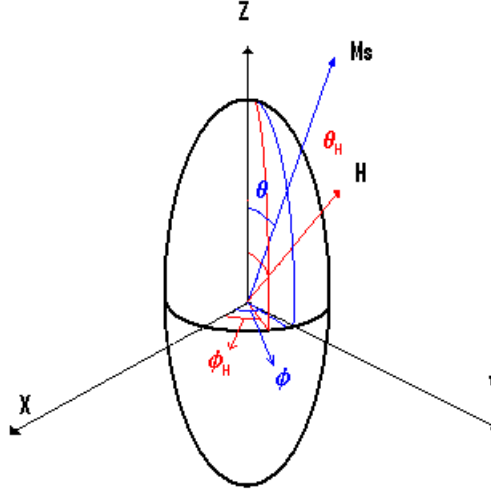


Figura 2.11: Partícula monodomínio ideal com anisotropia uniaxial

2.11 mostra a partícula com o eixo de fácil magnetização na direção z , o vetor magnetização dado pelas coordenadas esféricas θ e ϕ e o vetor campo magnético H dado pelas coordenadas θ_H e ϕ_H . Neste caso a energia e a magnetização são dadas por:

$$E = -M_s H [\sin \theta \sin \theta_H \cos(\theta - \theta_H) + \cos \theta \cos \theta_H] - KV \cos^2 \theta \quad (2.17)$$

$$M = M_s [\sin \theta \sin \theta_H \cos(\theta - \theta_H) + \cos \theta \cos \theta_H] \quad (2.18)$$

Onde o primeiro termo é a energia Zeeman e o segundo termo é a anisotropia na direção z . A idéia do modelo é calcular os valores de θ e ϕ para os quais a energia é mínima em função da magnitude e direção do campo magnético H . Para isto calculamos as derivadas da energia com relação a θ e a ϕ e as igualamos a zero. Quando fazemos este cálculo para ϕ encontramos que $\phi = \phi_H$, isto é, o vetor magnetização está no plano definido pelos vetores $\vec{H}$ e $\hat{z}$ (direção de fácil

magnetização). As equações 2.17 e 2.18 ficam:

$$E = -M_s H \cos(\theta - \theta_H) - KV \cos^2 \theta \quad (2.19)$$

$$M = M_s \cos(\theta_H - \theta) \quad (2.20)$$

Então, estamos interessados em calcular o θ para o qual a energia é um mínimo local quando fixamos os valores de H e θ_H e com este valor calcular a magnetização. De esta forma podemos estudar o comportamento da magnetização em função do campo aplicado em diferentes direções. Na figura 2.12 se podem ver as curvas de energia em função do ângulo θ para diferentes valores de $h = M_s H / 2KV$ quando o campo está na direção do eixo z . Neste caso, quando H é grande e $\theta_H = 0$

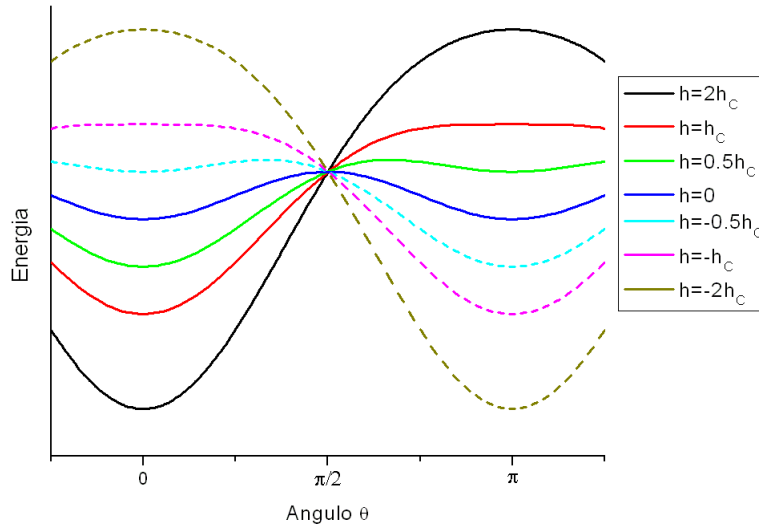


Figura 2.12: Curvas de energia em função do ângulo θ com $\theta_H = 0$ para diferentes valores de $h = M_s H / 2KV$

o único mínimo de energia fica em $\theta = 0$ e a magnetização é M_s . Diminuindo a magnitude do campo H vamos encontrar um campo crítico H_c sob o qual vamos ter dois mínimos na curva de energia, neste caso quando estamos abaixo de H_c a magnetização ainda será M_s , pois a partícula não tem energia suficiente para pular até o outro mínimo (pois estamos em $T = 0$) devido à barreira de energia. Podemos seguir descendo o campo e a magnetização vai se manter na direção $\theta = 0$ até que o campo inverta sua direção, $\theta_H = \pi$, e chega a ser novamente H_c , pois neste ponto o primeiro mínimo de energia vai desaparecer e só vai ficar o outro mínimo, $\theta = \pi$ e portanto a partícula inverte sua magnetização ($M = -M_s$). Da mesma forma acontece quando aumentamos o campo até chegar

novamente ao campo inicial. Assim é que se explica a histerese em um sistema tipo Stoner-Wolfarth.

Analiticamente pode-se calcular o campo critico H_c em função do ângulo θ_H . Para isto definimos as variáveis $h = M_S H / 2KV$ e $m = M/M_S$. Sabemos que um ponto crítico é mínimo quando a segunda derivada nesse ponto é positiva e é máximo quando é negativa, então o campo critico é obtido justamente no ponto onde um mínimo vira máximo e este ponto é quando sua segunda derivada é zero. Portanto, igualando a primeira e a segunda derivada a zero obtemos um sistema de equações que podem ser resolvidas facilmente. O resultado deste sistema de equações é:

$$\tan^3 \theta_c = -\tan \theta_H \quad (2.21)$$

$$h_c^2 = 1 - \frac{3}{4} \sin^2(2\theta_c) \quad (2.22)$$

A figura 2.13 mostra o calculo numérico de ciclos de histereses para diferentes direções do campo aplicado. Pode ser ver que o campo coercivo é maior para $\theta_H = 0$ e este vai diminuindo a medida que o θ_H se afasta do eixo de fácil magnetização até que para $\theta_H = \pi/2$ não temos histerese.

Toda esta análise é feita para uma partícula ferromagnética ideal sem considerar

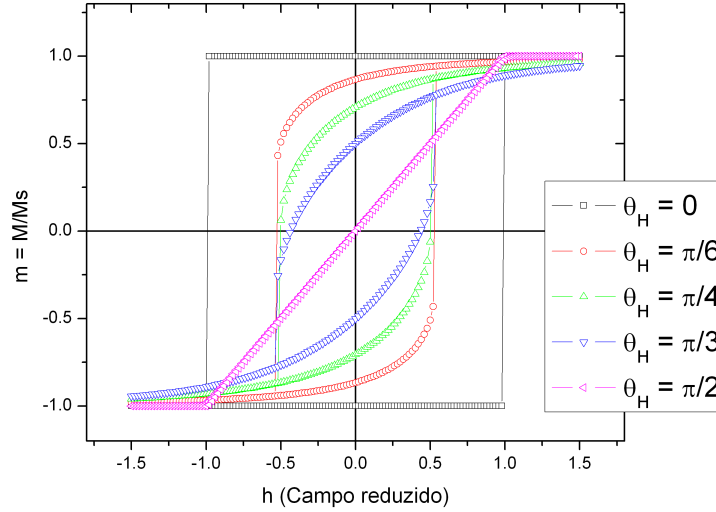


Figura 2.13: Histereses no modelo de Stoner Wolfarth

efeitos de temperatura. Quando incluímos temperatura em um sistema deste tipo temos fenômenos mais complicados. Por exemplo, a temperatura pode fazer que

a partícula pule de um mínimo de energia para outro se a energia térmica for da ordem da energia da barreira e o sistema se comportaria como um material paramagnético, mas com um momento magnético muito grande, o fenômeno é denominado de superparamagnetismo.

2.4 Superparamagnetismo.

O superparamagnetismo é um fenômeno que acontece em materiais ferromagnéticos com dimensões reduzidas, da ordem de nanômetros, onde a energia térmica é da ordem da energia necessária para mudar a direção do momento magnético da partícula (energia de anisotropia) e como resultado, o momento magnético apresenta flutuações na sua direção, desta forma o material só apresenta magnetização líquida se é aplicado um campo magnético ao igual que acontece em um material paramagnético. A figura 2.14 mostra a curva de energia em função do ângulo da magnetização em relação ao eixo fácil de uma partícula ferromagnética com anisotropia uniaxial. Esta tem dois estados de equilíbrio separados por uma barreira de energia (E_B) que é proporcional ao volume da partícula. Por esta razão, se a partícula for suficientemente pequena pode acontecer que

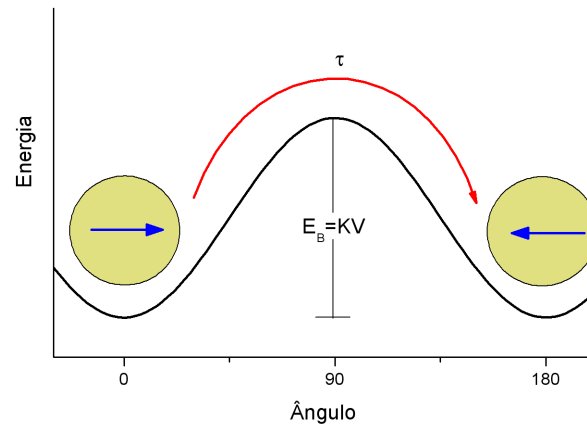


Figura 2.14: Energia em função do ângulo do vetor de magnetização

as flutuações térmicas sejam maiores que a barreira de energia e desta forma o momento magnético da partícula pularia de um mínimo para outro como se fosse paramagnética, com a diferença de que seu momento magnético seria grande, por esta razão este fenômeno se denomina superparamagnetismo.

Para saber como é o processo de inversão de magnetização, vamos supor que temos um *ensemble* de partículas com anisotropia uniaxial a uma temperatura T , com um campo aplicado H e magnetização M_i . Se no tempo $t = 0$ retiramos o campo a magnetização do ensemble diminui. A razão de diminuição da magnetização é proporcional à magnetização existente multiplicada pelo fator de Boltzmann, $\exp(-E_B/k_B T)$, já que este é a probabilidade de que uma partícula com energia térmica $k_B T$ supere a barreira de energia E_B e reverta sua magnetização. Portanto podemos escrever:

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M \exp(-E_B/k_B T) = (1/\tau)M, \quad (2.23)$$

onde a constante de proporcionalidade f_0 é chamada fator de frequência. Integrando a equação diferencial entre M_i e M_r (magnetização remanente) obtemos:

$$M_r = M_i \exp(-t/\tau). \quad (2.24)$$

Portanto, a constante τ é o tempo necessário para que a magnetização diminua $1/e$ ou 37 por cento de seu valor inicial. Usando a equação 2.23 podemos escrever o tempo de relaxação como uma lei tipo Arrhenius:

$$\tau = (1/f_0) \exp(E_B/k_B T) \quad (2.25)$$

Este tempo é fortemente dependente da energia da barreira e portanto do volume da partícula e da temperatura. Devido a isto as propriedades magnéticas observadas dependerão também do tempo de medição τ_m dependente da técnica experimental escolhida para estudar o sistema. Se τ_m é muito maior que τ as partículas invertem sua magnetização tão rapidamente que chegam ao equilíbrio termodinâmico rapidamente e o sistema está no regime superparamagnético SP. Pelo contrario se τ_m é muito menor que τ as partículas parecerão estáticas, quase "congeladas" sem mudar sua magnetização durante a medida. Este regime é denominado regime bloqueado. Quando τ_m é igual a τ estamos no ponto crítico que separa os dois regimes e podemos calcular utilizando a equação 2.25, por exemplo, o volume crítico em função da temperatura por cima do qual estamos no regime bloqueado. Neste caso temos que:

$$V_C = \frac{\ln(\tau_m/\tau_0)k_B T}{K} = \frac{\eta k_B T}{K}. \quad (2.26)$$

Ou também podemos calcular, para um volume fixo, a temperatura por baixo da qual temos o regime bloqueado:

$$T_B = \frac{E_B}{k_B \eta} = \frac{KV}{k_B \eta}. \quad (2.27)$$

Onde $\eta = \ln(\tau_m/\tau_0) \approx 25$ para medidas usando um magnetômetro convencional. Também podemos ver o efeito do campo magnético quando estamos no regime bloqueado. Para isto vamos supor que temos um *ensemble* de partículas no regime bloqueado com magnetização M_r sem a presença de campo magnético. Queremos saber qual é o campo magnético necessário para modificar a altura da barreira de energia e ativar termicamente as partículas. Então da equação 2.19 com $\theta_H = \pi$ calculamos a diferença do máximo e o mínimo de energia:

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{M_S H}{2KV} \right)^2, \quad (2.28)$$

o campo para o qual temos ativação térmica é o campo coercivo e é obtido quando a barreira de energia é reduzida até o valor crítico $\eta k_B T$ ou seja:

$$KV \left(1 - \frac{M_S H_C}{2KV} \right)^2 = \eta k_B T. \quad (2.29)$$

Com isto e utilizando a equação 2.27 obtemos uma expressão para o campo coercivo quando o campo é aplicado na direção de fácil magnetização:

$$H_C = \frac{2KV}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (2.30)$$

A qual é conhecida como lei de Bloch.

2.4.1 Magnetização no regime superparamagnético

Estamos interessados em conhecer o comportamento da magnetização no regime superparamagnético. Para isto teríamos que calculá-la a partir do Hamiltoniano da equação 2.19 através da função de partição clássica, mas isto não é uma tarefa fácil. No entanto sabemos que se o sistema tivesse anisotropia nula a magnetização seria descrita pela função de Langevin (2.7). E se tivéssemos anisotropia finita, mas com o campo aplicado e os momentos orientados na direção de fácil magnetização então a magnetização ficaria:

$$M = M_0 \tanh(x). \quad (2.31)$$

Que é um caso especial da função de Brillouin. No entanto, um caso intermediário de partículas não alinhadas e com K finito nenhuma das duas funções descreve exatamente o sistema. No entanto um sistema superparamagnético ideal sempre cumpre estas duas características.

1. Curvas medidas a diferentes temperaturas ou a diferentes campos se superpõem quando fazemos o gráfico de M/M_s em função de H/T .
2. Não apresenta histerese.

Na maioria dos casos a anisotropia é pequena e para temperaturas por cima da temperatura de bloqueio temos que $KV \ll kT$ e podemos desprezar este último termo de modo que a magnetização fica bem descrita pela função de Langevin.

2.4.2 Medidas de magnetização *Field Cooled* e *Zero Field Cooled* (FC-ZFC).

Para obter informação sobre a barreira de energia e a temperatura de bloqueio de um sistema de partículas magnéticas é muito útil fazer medidas de magnetização nos protocolos FC e ZFC. Nos dois protocolos é muito importante começar com uma temperatura alta, muito maior que a temperatura de bloqueio, de tal forma que sistema se encontre no regime reversível. No caso do *Field Cooled* (FC) esfriamos a amostra aplicando um pequeno campo magnético até uma temperatura muito baixa, estando nesse ponto aquecemos a amostra mantendo o campo magnético e medindo magnetização em função da temperatura. No caso das medidas *Zero Field Cooled* (ZFC) esfriamos a amostra sem aplicar campo magnético até uma temperatura muito baixa. Estando ali aplicamos o campo magnético (o mesmo do caso FC) e medimos magnetização enquanto subimos a temperatura.

A diferença física entre estes dois protocolos é a seguinte: Suponhamos um *ensemble* de partículas idênticas. No caso ZFC, começamos a uma temperatura por cima da T_B e não temos campo magnético aplicado, então o sistema está em equilíbrio termodinâmico e a magnetização é nula. Se esfriarmos até uma temperatura por baixo da T_B e aplicamos um pequeno campo magnético H_a , então a forma da curva de energia é modificada suavemente (como vimos no modelo de Stoner Wolhfarth na seção 2.3.1) e vamos a seguir tendo magnetização nula só que agora fora do equilíbrio termodinâmico. A figura 2.15 mostra a configuração da população quando esfriamos sem campo aplicado (a) e como é modificada a curva quando é aplicado o campo magnético (b). Este esquema vai se manter até que superemos a temperatura de bloqueio e o sistema consiga chegar ao equilíbrio termodinâmico desta nova configuração onde o sistema tem uma magnetização não nula.

No caso de esfriamento com campo magnético, vamos a ter uma magnetização não nula enquanto descemos a temperatura. A magnetização vai aumentando

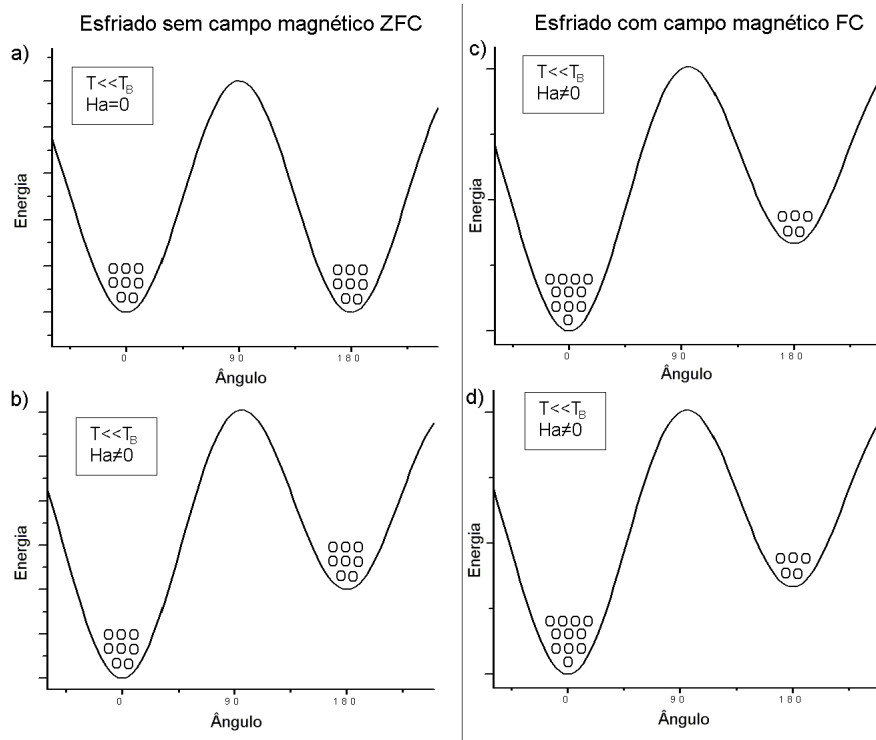


Figura 2.15: Configurações de populações nos protocolos ZFC e FC para $T \ll T_B$. (a) configuração depois do esfriado sem campo. (b) configuração ZFC quando se aplica campo magnético. (c) e (d) Configurações depois do esfriado com campo

até que chegamos à temperatura de bloqueio, onde o sistema fica fora do equilíbrio e a magnetização fica num valor constante. A figura 2.15(c) e (d) mostra a configuração da população quando esfriamos com campo aplicado e começamos a medir. Quando subimos a temperatura vamos ter esta magnetização constante até a temperatura de bloqueio, onde a partir dali o sistema estará novamente em equilíbrio termodinâmico e a magnetização diminuirá com o aumento da temperatura como no regime SP. A figura 2.16 mostra como seria a magnetização de um *ensemble* de partículas ideal do mesmo tamanho no protocolo FC e ZFC.

Quando tratamos um sistema com uma distribuição de diâmetros, as curvas FC e ZFC são diferentes e não apresentam as descontinuidades que mostra a figura 2.16. Para ver isto, podemos fazer o cálculo numérico da magnetização FC e ZFC para um ensemble de partículas com uma distribuição de diâmetros gaussiana $f(\phi, \sigma)$, onde ϕ é o diâmetro e σ é o desvio padrão, supondo que o regime SP seja descrito por uma lei tipo Curie e que as partículas bloqueadas fiquem com mag-

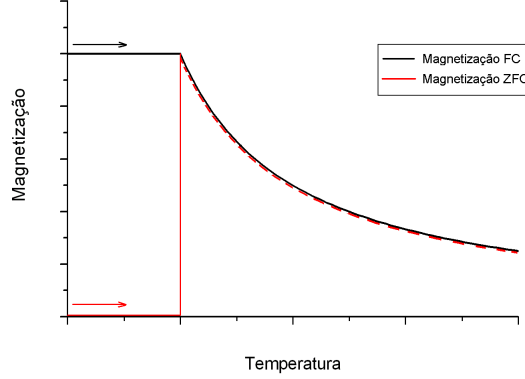


Figura 2.16: Magnetização ZFC-FC para um *ensemble* de partículas idênticas. As flechas indicam que as medidas são feitas subindo a temperatura.

netização constante (que depende de seu tamanho) para FC e magnetização zero para ZFC, portanto podemos escrever a magnetização de cada partícula como:

$$\mu_{FC} = \begin{cases} \frac{\mu^2 H}{3k_B T} & \text{para } T > T_B \\ \frac{\mu^2 H}{3k_B T_B} & \text{para } T < T_B \end{cases} \quad (2.32)$$

$$\mu_{ZFC} = \begin{cases} \frac{\mu^2 H}{3k_B T} & \text{para } T > T_B \\ 0 & \text{para } T < T_B \end{cases} \quad (2.33)$$

O momento magnético depende do volume da partícula: $\mu = \mu_0(\phi/\phi_0)^3$ onde μ_0 e ϕ_0 são o momento magnético médio e o diâmetro médio, respectivamente. A temperatura de bloqueio também depende do volume da partícula assim: $T_B = \frac{\pi K}{6k_B \eta} \phi^3 = T_{B0} \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^3$ onde T_{B0} é a temperatura de bloqueio para as partículas com diâmetro igual ao diâmetro médio ϕ_0 . Para calcular a magnetização FC e ZFC somamos as contribuições de cada uma das partículas para um valor fixo de temperatura. Para facilitar o cálculo numérico vamos estabelecer limites de integração (ϕ_{min}, ϕ_{max}), determinados pela função de distribuição, de forma que para valores de ϕ fora desse intervalo o valor de $f(\phi, \sigma)$ seja menor a um valor $\epsilon \ll 1$ (Neste caso fizemos $\epsilon = 0,01$). Fazendo isto encontramos:

$$\phi_{min} = \phi_0 + \sqrt{-2\sigma^2 \ln(\epsilon)} \quad (2.34)$$

$$\phi_{max} = \phi_0 - \sqrt{-2\sigma^2 \ln(\epsilon)}. \quad (2.35)$$

Este intervalo de diâmetros também define um intervalo de temperaturas de bloqueio T_{Bmin} e T_{Bmax} (pois $T_B = T_{B0} \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^3$). Com isto podemos calcular a magnetização FC e ZFC da seguinte forma:

Para $T > T_{Bmax}$:

$$M_{FC}(T) = M_{ZFC}(T) = \frac{\mu_0^2 H}{3k_B T} \int_{\phi_{min}}^{\phi_{max}} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^6 f(\phi, \sigma) d\phi \quad (2.36)$$

para $T_{Bmin} < T < T_{Bmax}$:

$$M_{FC}(T) = \frac{\mu_0^2 H}{3k_B T} \int_{\phi_{min}}^{\phi_c(T)} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^6 f(\phi, \sigma) d\phi + \frac{\mu_0^2 H}{3k_B T_{B0}} \int_{\phi_c(T)}^{\phi_{max}} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^2 f(\phi, \sigma) d\phi \quad (2.37)$$

$$M_{ZFC}(T) = \frac{\mu_0^2 H}{3k_B T} \int_{\phi_{min}}^{\phi_c(T)} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^6 f(\phi, \sigma) d\phi \quad (2.38)$$

Para $T < T_{Bmin}$:

$$M_{FC}(T) = \frac{\mu_0^2 H}{3k_B T_{B0}} \int_{\phi_{min}}^{\phi_{max}} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^2 f(\phi, \sigma) d\phi \quad (2.39)$$

$$M_{ZFC}(T) = 0 \quad (2.40)$$

Onde $\phi_c(T) = (\eta k_B / K)T$. Os resultados do cálculo são mostrados na figura 2.17. Neste caso não temos uma temperatura de bloqueio única, mas podemos calcular uma temperatura de bloqueio média $\langle T_B \rangle$ e a temperatura onde as duas curvas FC-ZFC se separam é chamada de temperatura de irreversibilidade T_{irr} .

Embora este modelo considere a distribuição de diâmetros, ele segue sendo um modelo de partículas ferromagnéticas ideais sem interações e portanto está longe de descrever sistemas reais. Na prática encontramos partículas com fortes anisotropias superficiais e com interações entre elas, que modificam substancialmente o comportamento ideal descrito nesta seção.

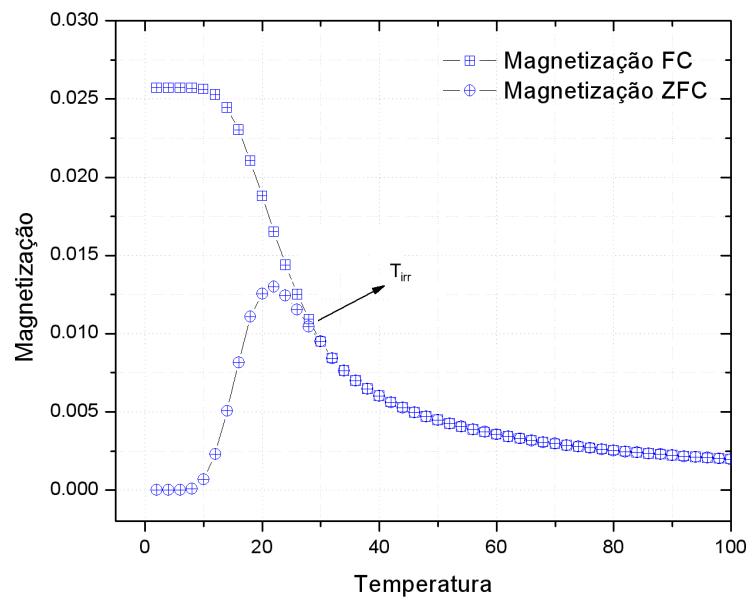


Figura 2.17: simulação da magnetização FC e ZFC de um *ensemble* de partículas com distribuição de diâmetros gaussiana

Capítulo 3

Amostra e medidas experimentais

3.1 Amostra

O procedimento para sintetizar a amostra feita no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizada neste trabalho é descrito detalhadamente no artigo de H. Winnischofer *et al.*[24] no qual adapta o trabalho prévio descrito por Murray *et al.*[30] para sintetizar partículas monodispersas. Em resumo a técnica consiste em uma redução química de sal de níquel ($Ni(CH_3COO)_2$ ou $Ni(acac)_2$ ($acac=acetylacetonate$)) com 2,5X excesso de 1,2-dodecanodiol na presença de ácido oléico, trialquilamina e trialquifosfina em feniléter a 250 °C, sob atmosfera de N_2 .

Como resultado, Winnischofer *et al.* obtiveram uma amostra em pó que foi caracterizada estruturalmente utilizando medidas de microscopia de transmissão de elétrons (TEM e HRTEM), difração de raios X (XRD), dispersão de raios X em pequenos ângulos (SAXS), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), as quais mostraram que esta técnica pode produzir partículas de níquel entre 4 nm e 16 nm com uma distribuição de diâmetros estreita e com um alto grau de desordem estrutural.

Neste trabalho estudamos o comportamento magnético de uma amostra de nanopartículas de níquel com as mesmas características estruturais das partículas obtidas por Winnischofer *et al.*, elaborada por Tatiana Midori Martins ¹ do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT), durante seu mestrado.

A figura 3.1 mostra uma imagem de microscopia de transmissão de elétrons (TEM) da amostra estudada. Na imagem pode se apreciar um conjunto de nanopartículas de níquel com um tamanho praticamente uniforme. A partir da imagem calculamos a distribuição de diâmetros das nanopartículas, Figura 3.2.

¹lattes.cnpq.br/2345418607711306

A média do diâmetro calculado foi de 5,2 nm e o desvio padrão foi de 0,4 nm.

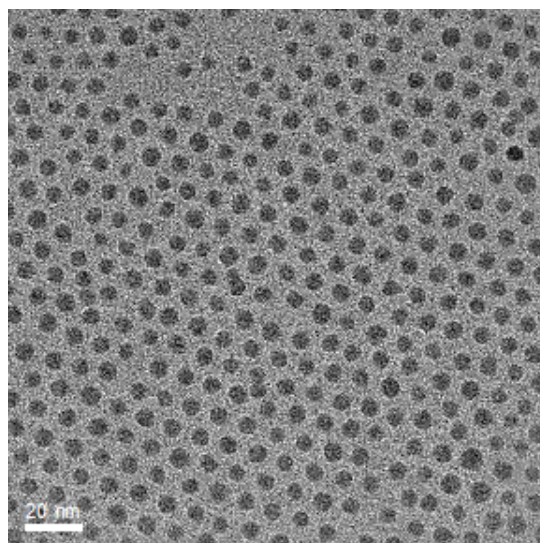


Figura 3.1: Imagem TEM da amostra de nanopartículas de Níquel

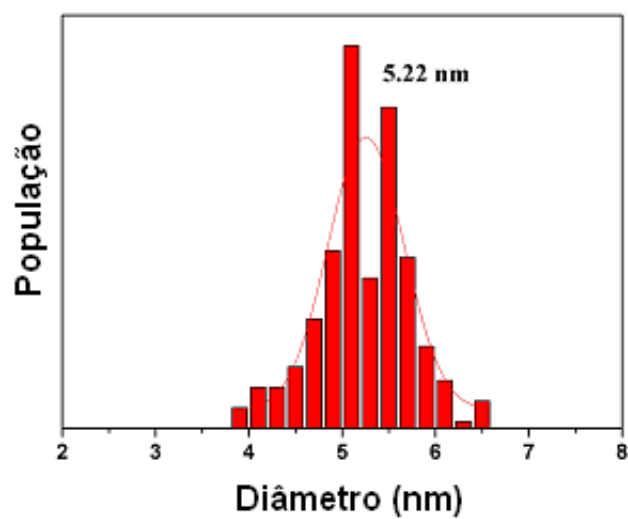


Figura 3.2: Distribuição de diâmetros obtida da amostra de nanopartículas de Níquel

3.2 Medidas de Magnetização.

As medidas de magnetização da amostra foram feitas num magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) MPMS XL7 da Quantum Design.

O magnetômetro SQUID consiste em dois supercondutores separados por uma pequena camada de material isolante para formar duas junções Josephson paralelas. Quando mantemos uma corrente através deste circuito, a voltagem medida oscila com a mudança na fase das duas junções que depende da mudança no fluxo magnético. Desta forma pequenas mudanças no fluxo magnético são detectadas como mudanças na fase da voltagem.

Com relação à amostra (em pó), esta foi colocada numa cápsula de plástico e introduzida dentro de um canudo ajustado no extremo da vareta do SQUID, a qual é colocada dentro do aparelho de acordo com o protocolo padrão do magnetômetro. Previamente, foi medida a magnetização do sistema cápsula-canudo sem amostra em função do campo aplicado para verificar alguma possível contribuição na magnetização, mas os resultados mostraram que este sistema é diamagnético com uma susceptibilidade de $\chi_c = -5,46 \times 10^{-7}$ emu/g Oe, a qual é suficientemente baixa e podemos desprezá-la na análise dos dados obtidos.

Fizemos medidas de Magnetização FC e ZFC (ver Cap 2) a 50 Oe, de magnetização em função do campo magnético ($M(H)$) para temperaturas entre 25 K e 250 K variando o campo magnético entre 0 Oe e 60 kOe, magnetização em função da temperatura ($M(T)$) para campos aplicados entre 50 Oe e 60 kOe e ciclos de histereses para temperaturas entre 2 K e 20 K.

Capítulo 4

Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo serão mostrados os resultados das diferentes medidas experimentais feitas na amostra de nanopartículas níquel e a respectiva discussão. Na primeira seção são mostrados os dados de magnetização FC e ZFC que mostra os regimes reversível e irreversível. Na seção seguinte são mostrados os resultados das medidas de magnetização em função do campo magnético e a estimativa do momento magnético envolvido nestas medidas. Na terceira seção são mostrados os resultados de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos, na quarta os dados obtidos dos ciclos de histereses. Por último é dado um resumo da discussão feita ao longo de todas as seções.

4.1 Magnetização FC-ZFC

Para estudar o comportamento magnético da amostra iniciamos os estudos com uma medida de magnetização FC-ZFC a 50 Oe. Os dados obtidos são mostrados na figura 4.1. A forma da curva obtida diverge da forma da curva FC-ZFC que calculamos teoricamente no capítulo 2, isto é devido a que no cálculo teórico não foram considerados efeitos superficiais, os quais podem gerar aumento na magnetização por baixo da temperatura de irreversibilidade. Observamos que as magnetizações FC e ZFC coincidem para temperaturas altas e que aumentam monotonicamente quando descemos a temperatura com um incremento abrupto em aproximadamente 23 K (Ver o gráfico inserido na figura). Abaixo desta temperatura as duas magnetizações se separam e incrementam a uma razão menor, mas a M-FC aumenta mais rapidamente que a M-ZFC e aproximadamente em 7 K as duas apresentam novamente um incremento abrupto. Este tipo de comportamento na magnetização FC e ZFC é próprio de sistemas que apresentam irreversibilidade,

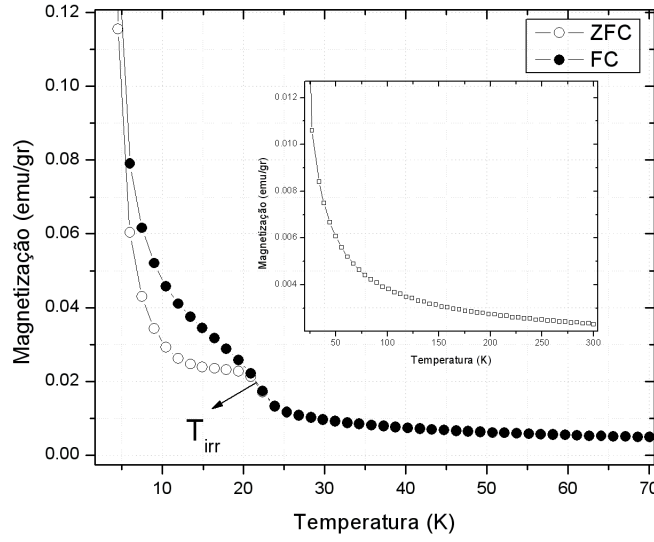


Figura 4.1: Medidas de magnetização FC e ZFC com campo magnético de 50 Oe feitas na amostra de nanopartículas de níquel

pois a temperaturas altas o fato que as duas curvas coincidam indica que o sistema está em equilíbrio termodinâmico, enquanto que para temperaturas baixas a diferença nas curvas indica que o sistema está fora do equilíbrio termodinâmico ou está num regime irreversível. A temperatura que divide as duas regiões, reversível e irreversível, é chamada de temperatura de irreversibilidade ($T_{irr} = 23K$). Na interface (temperaturas próximas a T_{irr}) vemos um aumento substancial na magnetização, de forma que entre 25 K e 21 K observamos um incremento de aproximadamente 80 por cento na magnetização.

4.2 Magnetização em função do campo magnético

Primeiramente vamos analisar o comportamento magnético para temperaturas maiores que T_{irr} , já que neste intervalo de temperatura podemos ter superparamagnetismo. Para isto, utilizamos as medidas de $M(H)$. A figura 4.2 mostra os resultados obtidos.

Podemos observar que a magnetização tem uma dependência praticamente linear com o campo magnético para este intervalo de temperaturas. Um ajuste linear de cada uma das curvas foi feito, onde a inclinação obtida de cada linha ajustada é a susceptibilidade (χ). Com este procedimento obtivemos dados de χ em função da temperatura, cujo inverso é mostrado na figura 4.3. Os dados indicam que

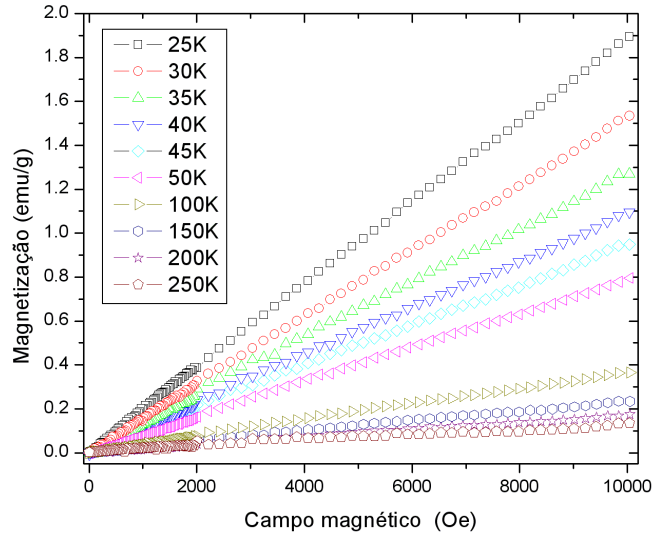


Figura 4.2: Dados obtidos de magnetização em função do campo magnético para diferentes temperaturas. Medidas feitas até 10 kOe.

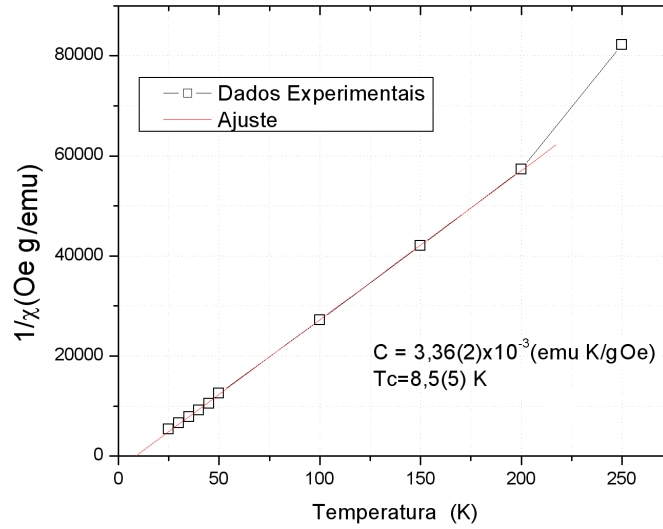


Figura 4.3: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura. O dado de 250 K foi desconsiderado devido a que a medida nesta temperatura apresentava muito ruído e era pouco confiável

χ segue uma dependência tipo Curie-Weiss (2.14) ($\chi = \frac{C}{T-T_C}$) com parâmetros $C = 3,36 \times 10^{-3}$ emuK/gOe e $T_C = 8,5(5)$ K.

Embora os resultados mostrem que a magnetização segue uma lei tipo Curie-Weiss para $T > T_{irr}$, não sabemos se este sinal é de natureza paramagnética ou superparamagnética. Para determinar isto devemos estimar o valor do momento magnético envolvido nestas medidas, pois se o momento magnético fosse da ordem de alguns magnetons de Bohr o sistema seria paramagnético enquanto que se o momento magnético fosse da ordem de 10^3 ou mais magnetons de Bohr o sistema seria superparamagnético.

Isto pode ser feito observando qual das duas funções, Langevin (2.7) ou Brillouin (2.11), pode-se ajustar melhor aos dados. No entanto, devido ao carácter linear destes, podemos ajustar praticamente qualquer das duas e com qualquer parâmetro inicial que escolhamos, já que o outro parâmetro fica determinado pela constante de curie C ($C = n\mu^2/3k_B T$ para a função de Langevin ou $C = n\mu_{eff}^2/k_B T$ para a função de Brillouin onde $\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$). Como não foi possível estimar o momento magnético ajustando alguma destas duas funções podemos pelo menos tentar estimar uma cota superior do momento magnético. Para isto vamos supor que o sistema é superparamagnético (a magnetização segue a função de Langevin) e aproveitando o carácter linear dos dados de magnetização em função do campo podemos calcular o máximo momento magnético que o sistema pode ter para que a magnetização ainda seja linear com o maior campo magnético e a menor temperatura (mas $T > T_{irr}$) utilizadas. Então o primeiro que fizemos é observar se o comportamento quase linear na magnetização se mantém para altos campos magnéticos e uma temperatura baixa (mas superior a 23 K, pois abaixo desta temperatura temos irreversibilidade). Utilizamos os dados $M(H)$ a 25 K com campo magnético aplicado até 60 kOe. A figura 4.4 mostra os dados analisados em escala logarítmica, onde a linha ajustada tem uma inclinação de 0,982, confirmando portanto, o carácter praticamente linear dos dados obtidos. É possível observar também que a linearidade se perde para baixos campos magnéticos, mostrando uma magnetização maior da que teria se fosse totalmente linear.

Devemos agora determinar o valor da variável $x = \frac{\mu H}{k_B(T-T_C)}$ da função de Langevin $L(x)$ a partir do qual esta função deixa de ser linear (x_c). Podemos utilizar a curva $L(x)$ e sua aproximação linear ($x/3$) para calcular o valor de x_c . A figura 4.5 mostra a função $L(x)$ e a função $x/3$ em escala logarítmica e o valor de x crítico ($x_c = 0,9786$) o qual foi calculado graficamente de forma que a diferença entre $x/3$ e a função Langevin fosse menor que 0,02. Portanto o valor da variável x com $H = 60,3$ kOe e $T = 25$ K tem que ser menor que x_c , então:

$$x = \frac{\mu(60kOe)}{k_B(25 - 8,5)} < x_c = 0,9786. \quad (4.1)$$

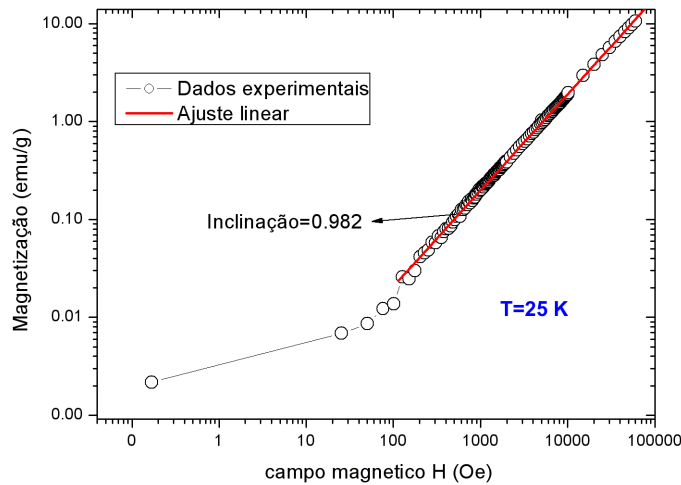


Figura 4.4: Magnetização em função do campo magnético para 25 K em escala logarítmica. Pode-se observar que para baixos campos o comportamento linear se perde.

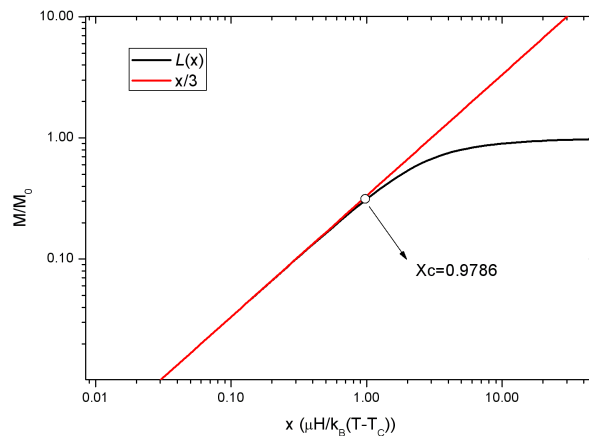


Figura 4.5: Função de Langevin e sua aproximação linear

Assim, o momento magnético deve ser menor que $3,7\mu_B$, que é muito pequeno para que o sistema seja superparamagnético. Assim, podemos concluir que a principal contribuição à magnetização é paramagnética. É interessante notar que este resultado é coerente com o fato de que as partículas estão compostas de níquel (II) o qual apresenta um momento magnético efetivo de $3,2\mu_B$ [31].

4.3 Magnetização em função da temperatura

A figura 4.6 mostra as curvas $M(H)$ e $M(T)$ (ou FC) de 50 Oe até 5 kOe (para $T > 25$ K) junto com a curva Curie-Weiss ajustada anteriormente (CW), em função de $H/(T - T_C)$, indicando que a principal contribuição à magnetização é paramagnética pois observamos que todos os dados convergem à curva CW.

No entanto, o sistema não pode ser somente paramagnético, pois a curva FC-ZFC mostra que o sistema apresenta irreversibilidade abaixo de 23 K enquanto a contribuição paramagnética mostra uma temperatura de ordem de 8,5 K. Portanto, esta última contribuição não explica o aumento abrupto em 23 K e a irreversibilidade abaixo desta temperatura. Poderíamos pensar que há um pequeno sinal (provavelmente ferromagnético) que possa explicar isto, mas este teria que ser desprezível em comparação ao sinal paramagnético para altos campos magnéticos.

Outra evidência desta pequena contribuição é mostrada na figura 4.4 ($M(H)$

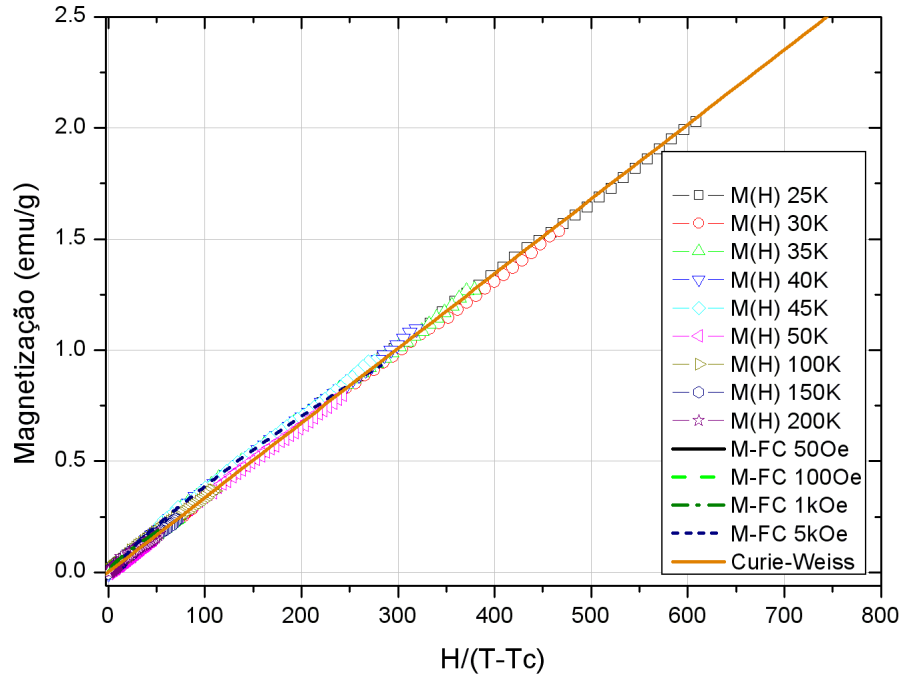


Figura 4.6: Escalamento dos dados de MH e MT em função de $H/(T - T_C)$

25K) onde se observa que para baixos campos o comportamento linear da curva

se perde e a curva apresenta uma magnetização maior da que teria se fosse totalmente linear. Aliás, as curvas $M(T)$ a baixos campos apresentam também uma magnetização maior que a curva CW como pode se ver na figura 4.7, que mostra magnetização em função de $H/(T - T_C)$ em escala logarítmica. Isto é razoável no sentido que, na região de baixos campos magnéticos, a contribuição paramagnética não é muito grande devido a que esta é proporcional ao campo, enquanto a contribuição ferromagnética é não linear e pode chegar a ser comparável à paramagnética.

Para estudar esta pequena contribuição ferromagnética a baixos campos pode-

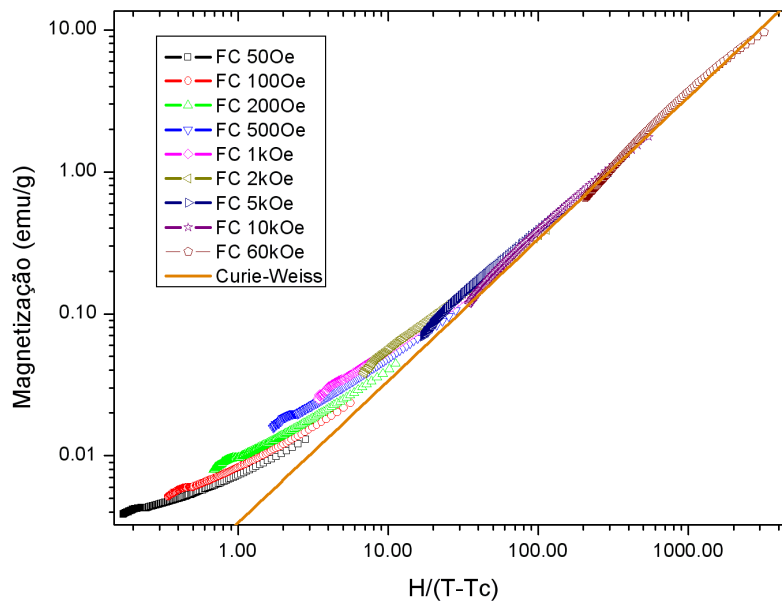


Figura 4.7: Dados de magnetização FC em função de $H/(T - T_c)$ em escala logarítmica

mos analisar os dados de $M(T)$ na figura 4.8, que mostra M/H em função da temperatura (de 300 K até 2 K). A linha continua é a curva CW. Observamos que a curva medida com o campo mais baixo apresenta uma diferença maior (quase constante) com a curva CW e que as outras vão convergindo à medida que aumentamos o campo aplicado, indicando efetivamente que existe uma pequena contribuição à magnetização, e que esta é maior para baixos campos magnéticos, sendo possivelmente a responsável da irreversibilidade observada abaixo de 23 K. É importante esclarecer que não é possível escrever a magnetização como uma soma da parte paramagnética e da parte ferromagnética (ou pelo menos não é possível para todo o intervalo de temperaturas medido) pois, como se pode ver

na figura 4.9 há uma temperatura abaixo da qual a magnetização é menor que a contribuição paramagnética. Aliás, a temperatura na qual a curva CW supera a curva de magnetização FC depende do campo magnético aplicado, e esta varia de 12 K para a curva medida a 50 Oe até 36 K para a curva medida a 60 kOe indicando que o sistema está perdendo parte de seu sinal paramagnético e que esta perda é mais forte quando o campo magnético é maior.

Poderíamos pensar que a contribuição ferromagnética se comporta como uma

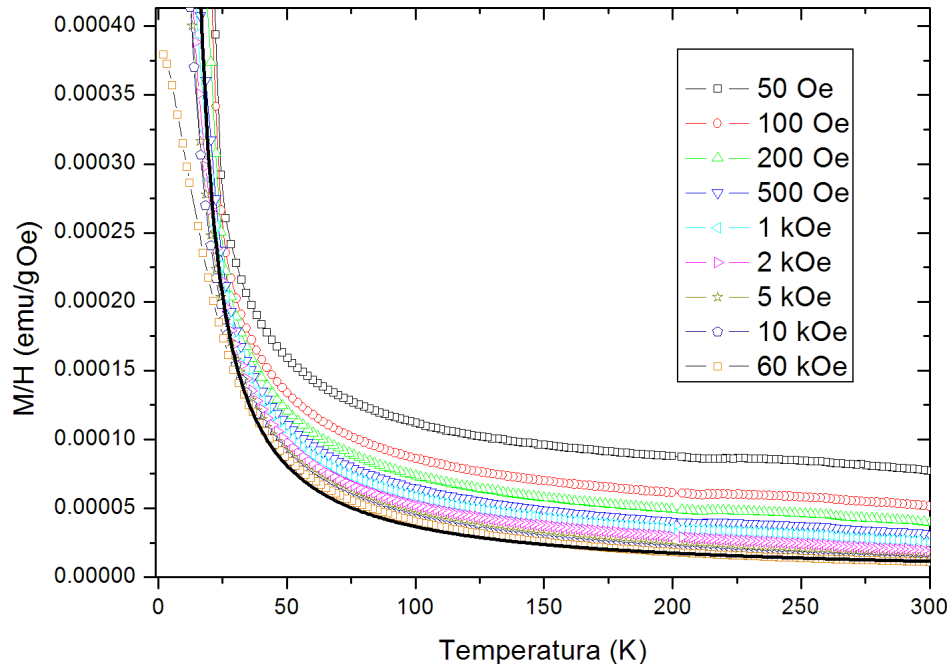


Figura 4.8: Dados de magnetização FC dividida pelo campo magnético aplicado

pequena partícula superparamagnética em alguma região acima da temperatura de corte mais alta (36 K), mas as tentativas de fazer um ajuste de uma função tipo Curie-Weiss que dê conta da parte paramagnética, somada com uma função Langevin que descreva o comportamento da parte ferromagnética (supondo *clusters* superparamagnéticos) não funcionaram em nenhum intervalo de temperatura, mesmo considerando a distribuição de diâmetros das partículas.

Este sinal ferromagnético possivelmente está associado à existência de pequenas regiões com um grau de ordenamento magnético (mesmo que as partículas apresentem alta desordem estrutural[24]) que chamaremos de *clusters*. Estes *clusters* aumentam seu tamanho quando a temperatura diminui e podem interagir

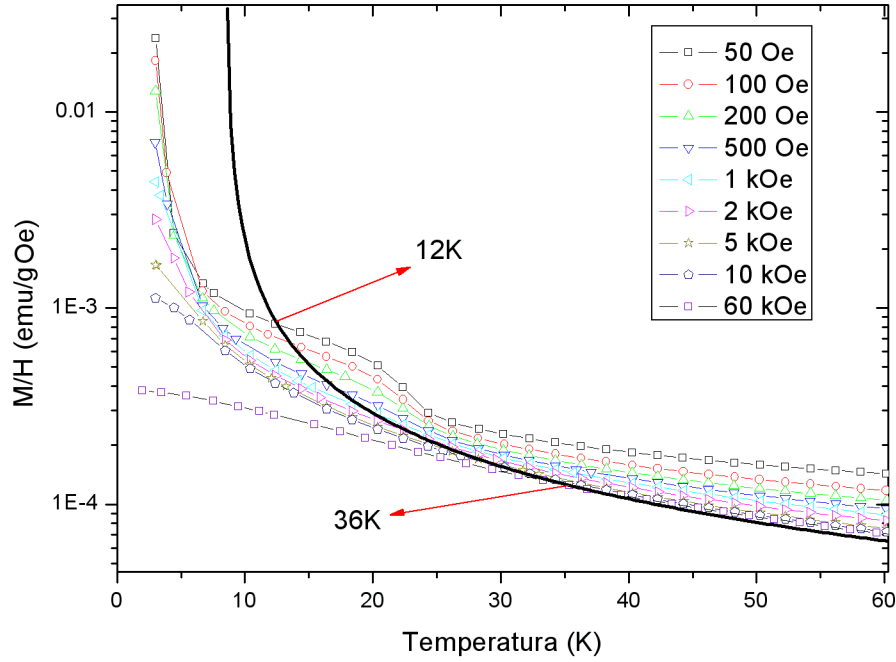


Figura 4.9: Dados de magnetização FC dividida entre o campo magnético em escala logarítmica

entre si via interação dipolar [32]. Isto somado a uma forte anisotropia superficial levaria o sistema a um estado frustrado tipo vidro de spin [25] que impediria que o sistema obtenha a magnetização esperada no sinal paramagnético.

O fato de que a temperatura de corte da curva CW com as curvas FC seja diferente para cada curva com diferente campo aplicado, e que esta temperatura aumente com o campo reforça a idéia anterior, pois um campo magnético maior ajuda aos *clusters* a crescerem mais facilmente. Estes *clusters* maiores interagem mais fortemente entre si, o que ajuda a gerar estados frustrados devido à competição entre as diferentes interações envolvidas [25]. Além disto, clusters maiores implicam diminuição no número de spins que contribuem no sinal paramagnético, por esta razão um campo maior ajuda a formar estados frustrados a temperaturas maiores e se observa uma diminuição na magnetização esperada, como acontece neste caso. Isto explicaria a dificuldade para fazer um ajuste nos dados com duas funções que dê conta das duas contribuições, pois elas estariam fortemente correlacionadas devido a sua dependência com as variáveis: número de spins (N_s), número de *clusters* (N_c) e momento magnético dos *clusters* (μ_c), envolvidas nes-

tas funções.

Voltando à figura 4.8, é nítido que a diferença entre os dados de magnetização FC com diferente H é quase constante para altas temperaturas e começa a mudar abruptamente quando diminuimos a temperatura abaixo dos 23 K. Para analisar melhor o comportamento da fase ferromagnética, e em particular o comportamento em torno e abaixo de 23 K, vamos estudar os dados de M-FC na figura 4.10, que mostra MT/H em função da temperatura.

A linha continua é a curva CW. Os dados de M-FC com baixo campo apresentam

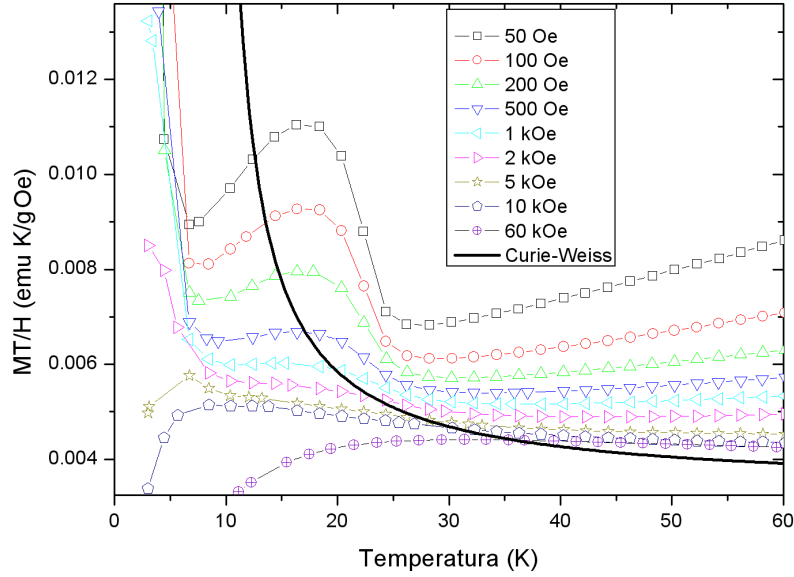


Figura 4.10: Dados de magnetização FC dividido entre o campo magnético e multiplicados pela temperatura

um comportamento linear e crescente para altas temperaturas o que confirma que o sistema não segue um comportamento superparamagnético, pois se este fosse o caso a variável MT/H convergiria à constante de Curie superparamagnética C_{SP} ($MT/H \approx C_{SP}(1 + T_{SP}/T)$, onde T_{SP} seria a temperatura de ordem superparamagnética). Vemos também uma mudança muito forte quando a temperatura é menor que 23 K. Entretanto, para altos campos a magnetização é quase constante e parece tender à curva CW, a qual neste gráfico converge à constante de Curie quando a temperatura é alta. A diferença entre os dados medidos abaixo e acima de 5 kOe é muito mais evidente quando a temperatura desce abaixo de T_{irr} . Para campos menores que 5 kOe as curvas FC apresentam um mínimo em 23 K ($\approx T_{irr}$) e um pico aproximadamente em 17 K, que diminui quando aumentamos

o campo aplicado e desaparece por completo justamente em 5 kOe (ver figura 4.10). Para campos superiores vemos que o valor de MT/H aumenta lentamente quando diminuimos a temperatura, apresentando um pequeno máximo em torno aos 7 K e diminuindo para temperaturas menores, exceto para a curva medida a 60 kOe, que corta a curva CW quase em 40 K e a partir deste ponto MT/H diminui rapidamente. Em contraste, as curvas de baixo campo têm um mínimo justamente em 7 K e à medida que diminui a temperatura o valor de MT/H começa a aumentar rapidamente, fato que está relacionado com o ordenamento magnético da fase paramagnética em 8,5 K.

Estes dados podem ser interpretados considerando os resultados obtidos na caracterização estrutural, que mostra que há um ordenamento cristalino em pequenas regiões [24] ainda que a totalidade da partícula possa ser considerada altamente desordenada. Estas pequenas regiões favorecem a existência de *clusters* com uma ordem ferromagnética (ver figura 4.11), como tínhamos dito antes. Possivelmente, para temperatura ambiente temos uma nanopartícula dentro da qual há pequenos *clusters* enquanto os outros spins que compõem a partícula permanecem em uma fase paramagnética. Estes *clusters*, devido às curtas distâncias que os separam, podem estar interagindo entre eles para temperaturas superiores aos 23 K, e por esta razão não seguem o comportamento superparamagnético clássico. Além disso, é muito provável que a inversão dos spins devido à presença de um campo magnético não seja coerente dentro de cada partícula e portanto o modelo superparamagnético não seja válido.

Provavelmente perto dos 23 K novos *clusters* começam a aparecer apresentando um crescimento rápido e interagindo fortemente, fato que se reflete no rápido aumento da magnetização nesta temperatura. Também é possível que alguns spins paramagnéticos estejam envolvidos neste processo, pois sabemos que a magnetização chega a ser menor que a magnetização esperada pelo sinal paramagnético. Este processo de crescimento dos *clusters* e a aparição de novos geram um aumento da anisotropia superficial. Isto somado à interação de troca e à interação dipolar faz com que o sistema chegue a um estado fortemente frustrado tipo vidro de spin [25] e por conseguinte a magnetização não aumenta, como se esperaria por conta do processo de crescimento dos *clusters*. Assim, vemos um aumento rápido em 23 K e um máximo local em 17 K e logo vemos um decréscimo da magnetização até 7 K, originada provavelmente pela formação deste estado tipo vidro de spin. Para temperaturas menores que 7 K vemos um incremento abrupto na magnetização, provavelmente devido ao ordenamento dos spins paramagnéticos restantes. Quando o campo magnético é alto, os *clusters* começam a crescer a temperaturas superiores de forma que a frustração aparece acima dos 17 K, e por esta razão vemos que a magnetização é muito mais baixa que a esperada.

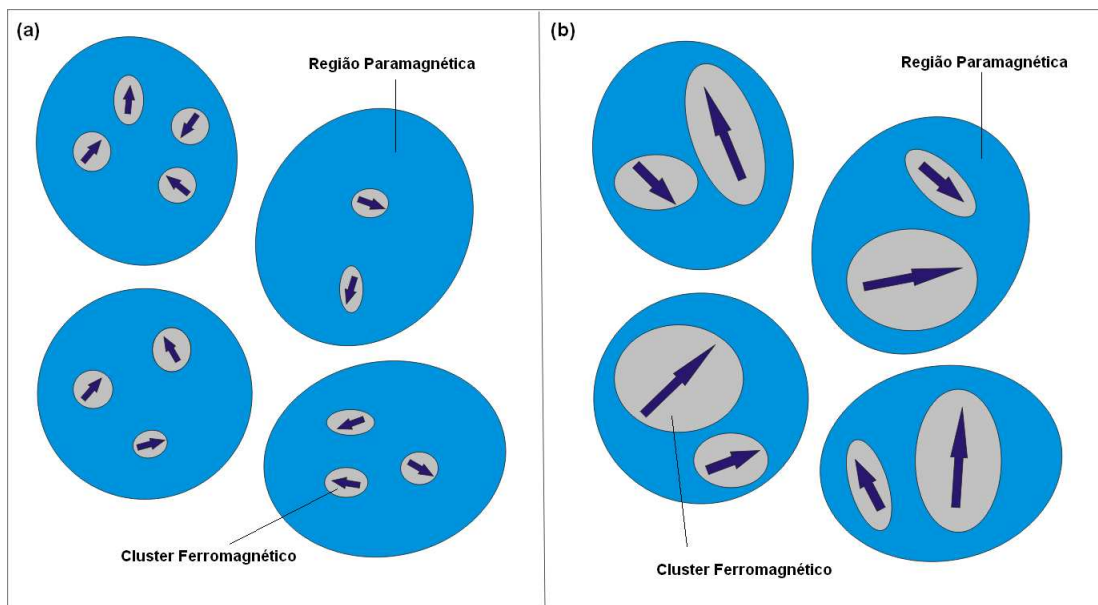


Figura 4.11: Esquema dos *clusters* dentro das partículas para (a) temperatura alta
(b) temperatura baixa

4.4 Ciclos de histereses

Finalmente, foram feitas medidas de histerese entre 20 K e 2 K, apresentadas na figura 4.12. Observamos claramente que as curvas estão muito longe de alcançar a magnetização de saturação, pois, inclusive em baixas temperaturas e altos campos, a dependência da magnetização é quase linear com o campo magnético.

Além disto, vemos que os valores de magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_C) são baixos para quase todas as temperaturas, e só apresentam um valor considerável para temperaturas menores que 8 K, como podemos ver na figura 4.13. Os valores de campo coercivo e magnetização remanente foram compilados nas figuras 4.14 e 4.15, onde observamos que M_r e H_C não têm um comportamento totalmente decrescente com a temperatura como se esperaria em um sistema com rotação coerente de seus spins [27], mas que apresentam um mínimo em torno aos 4 K, comportamento típico de sistema com alto grau de anisotropia superficial [23], concordando com a interpretação dada aos resultados das curvas de $M(T)$. Também pode-se observar que o sistema está muito longe da saturação, pois neste caso a máxima magnetização que o sistema alcança é próxima a 8 emu/g, valor muito baixo comparado com a magnetização de saturação do níquel cristalino reportado na literatura de 55 emu/g [33]. Isto sugere

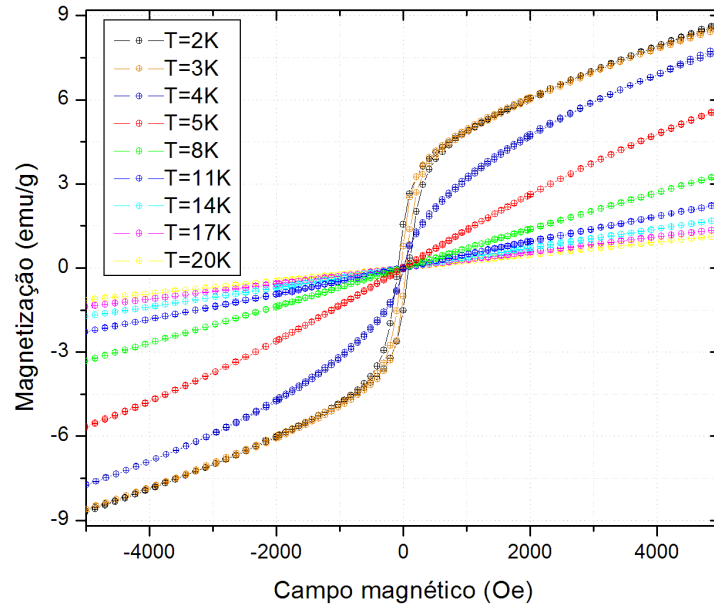


Figura 4.12: Dados obtidos dos ciclos de histereses medidos entre 2K e 20K

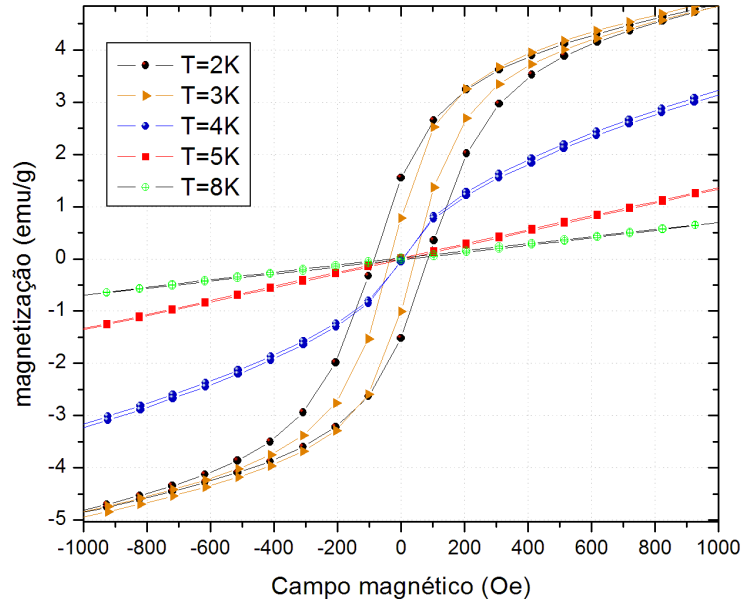


Figura 4.13: Dados obtidos dos ciclos de histereses entre 2K e 8K

que inclusive em baixas temperaturas há uma grande parte de spins superficiais paramagnéticos que ainda não se incorporam à parte ordenada da partícula.

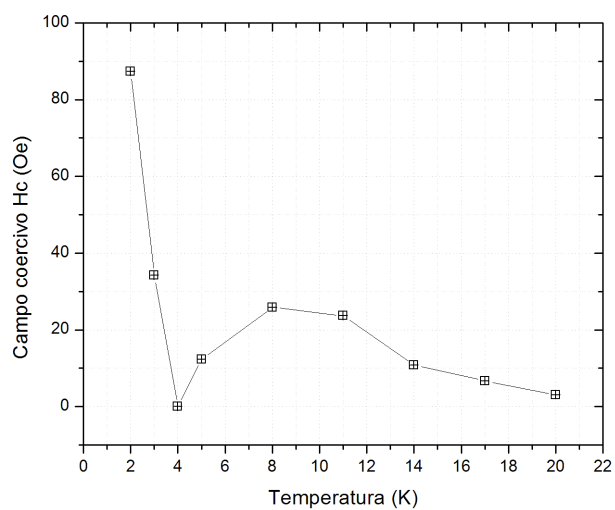


Figura 4.14: Dados de campo coercivo em função da temperatura.

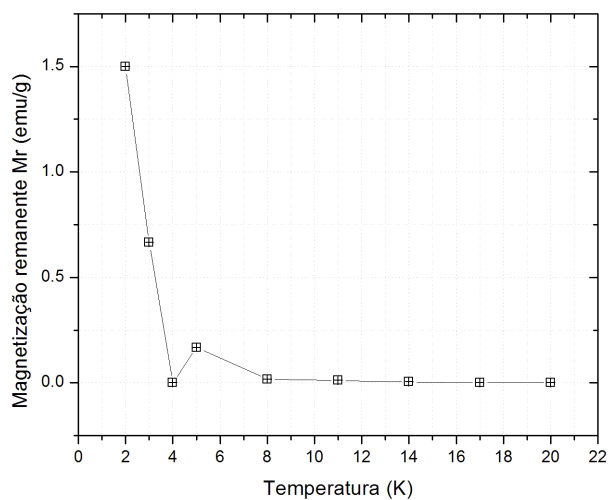


Figura 4.15: Dados de magnetização remanente em função da temperatura.

4.5 Resumo dos resultados

Em resumo, de acordo com as evidências experimentais, encontramos que a amostra de nanopartículas de níquel estudada tem um comportamento principalmente paramagnético, e que devido à alta desordem estrutural apresenta pequenos *clusters* ferromagnéticos dentro das partículas, os quais ao interagir entre si não seguem o comportamento superparamagnético clássico a altas temperaturas. Estes clusters mudam seu tamanho com o decréscimo da temperatura e, em torno aos 23 K, crescem abruptamente, aumentando assim a magnetização. Para temperaturas menores estes clusters geram estados fortemente frustrados [25], provavelmente devido a alta anisotropia superficial e as fortes interações de tipo dipolar e de troca entre eles, e portanto a magnetização não aumenta como se esperaria por conta do crescimento dos *clusters* e por conta da parte da partícula que permanece na fase paramagnética. Ao descer ainda mais a temperatura vemos um rápido ordenamento aproximadamente em 7 K mas, uma grande parte dos spins permanece na fase paramagnética e não se incorporam aos clusters, inclusive quando a temperatura desce até os 2 K o que confirma a alta anisotropia superficial que apresentam as partículas.

Estes resultados experimentais concordam com os resultados obtidos por Nunes *et al.* [26], onde se mostra um comportamento magnético complexo em nanopartículas de níquel com desordem estrutural bastante similar ao obtido neste trabalho. Especificamente, Nunes *et al.* obtém uma amostra de nanopartículas de níquel com diâmetro médio de $11,7 \pm 0,5$ nm as quais apresentam uma estrutura bastante complexa e desordenada com a presença de pequenos domínios (*clusters*) ordenados (ver figura 4.16).

Nessa amostra foi observada uma temperatura de ordem ferromagnética em 20 K seguida por um frustramento dos *clusters* que leva a um estado como vidro de *clusters*. A figura 4.17 mostra os dados de magnetização FC-ZFC com cinco campos magnéticos diferentes y a respectivas derivadas. O incremento abrupto aproximadamente em 20 K que se observa em todos os dados corresponde a um ordenamento ferromagnético dos *clusters*, pois se fosse consequência do processo de bloqueio este seria dependente do campo e este não é o caso. O pico da Magnetização ZFC, que é fortemente dependente do campo, corresponde ao frustramento dos *clusters* gerando um estado tipo vidro de spin muito similar ao obtido na nossa amostra. Segundo Nunes *et al.* o aumento na magnetização observado para temperaturas menores é devido possivelmente ao crescimento de clusters superficiais, efeito também observado na amostra trabalhada nesta dissertação. Nunes *et al.* não observam saturação nas medidas de magnetização em função do campo magnético, esfriando até 2 K sem campo magnético (ZFC),

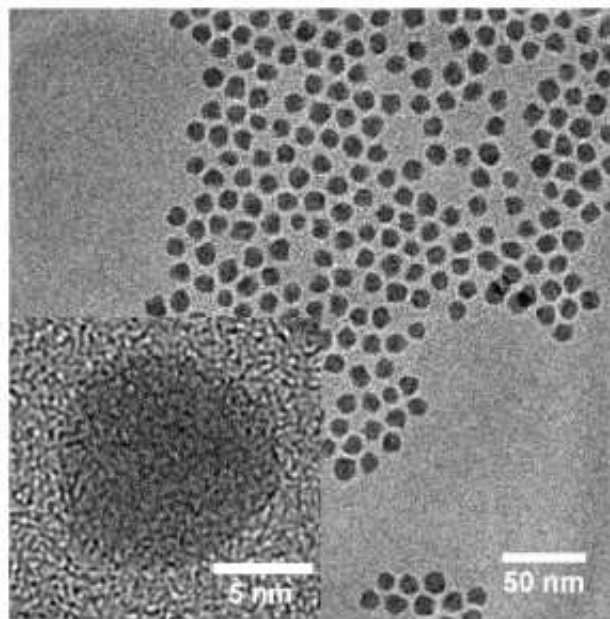


Figura 4.16: Imagem TEM e HRTEM da amostra de Ni caracterizada por Nunes *et al.* com diâmetro médio de $\phi = 11,7 \pm 0,5$ nm.

para campo magnético até 65 kOe (ver figura 4.18) o que confirma a existência de *clusters* dentro da partícula e a frustração dos *clusters* superficiais, mostrando que o momento magnético médio por átomo de níquel é muito menor ao valor encontrado no níquel *bulk* ao igual que é observado na nossa amostra.

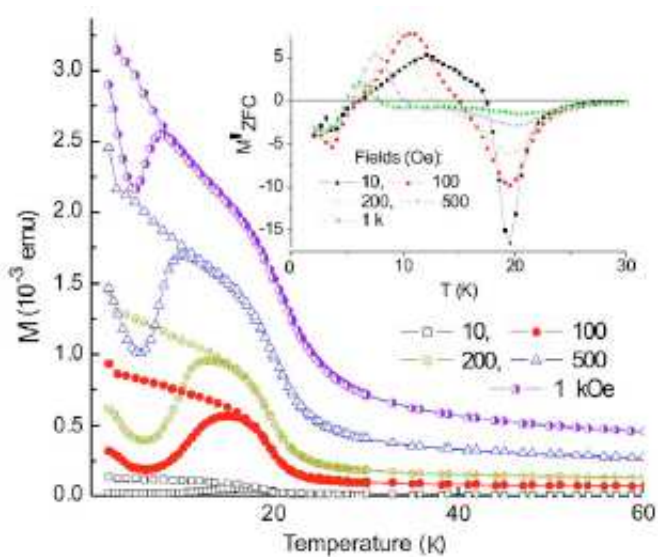


Figura 4.17: Curvas de magnetização ZFC e FC de nanopartículas de Ni para diferentes valores de campo magnético aplicado obtidas por Nunes *et al.*.

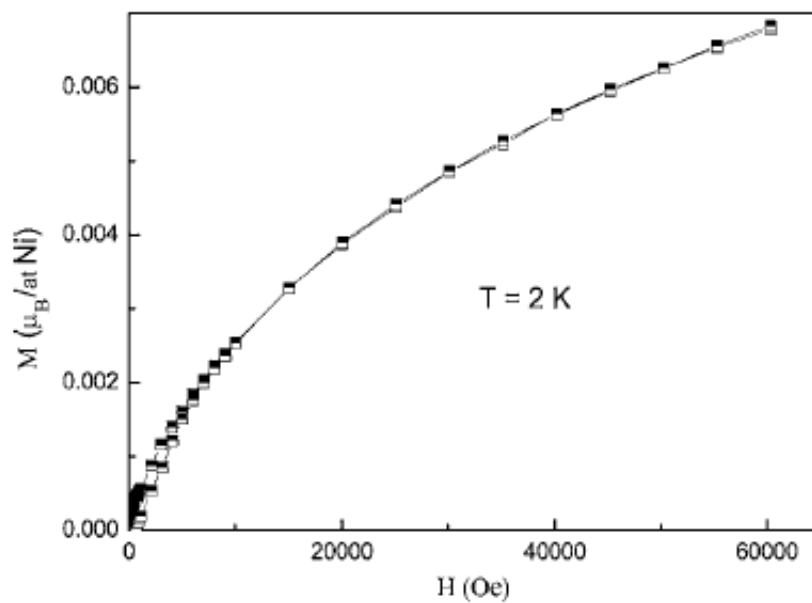


Figura 4.18: Dados de magnetização em função do campo para 2 K esfriando sem campo aplicado obtidos por Nunes *et al.*.

Capítulo 5

Simulações

Devido à complexidade das propriedades magnéticas que exhibe nossa amostra de nanopartículas de níquel não foi possível explicá-las quantitativamente utilizando um modelo matemático simples. Tentamos fazer ajustes de funções de Brillouin e Langevin com campo médio para descrever o comportamento magnético da fase paramagnética e da fase ferromagnética, mas estes cálculos não deram resultados satisfatórios. Por esta razão decidimos tentar utilizar outra técnica matemática para explicar o modelo fenomenológico descrito no capítulo anterior.

O método de simulação que decidimos utilizar foi o método de Monte Carlo usando o algoritmo de Metropolis [34]. Assim, neste capítulo primeiramente será explicado em que consiste o método de MC e o algoritmo utilizado, para depois comentar algumas simulações feitas. Por último será fornecida uma lista das possíveis rotinas que faltariam para simular completamente o modelo proposto.

5.1 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MC) é um método de simulação que consiste basicamente em usar um gerador de números aleatórios para fazer algum tipo de cálculo, que de outra forma seria muito complexo. É muito utilizado em simulação de sistema com um comportamento estocástico. Em particular para simular as propriedades magnéticas de um material o método de MC é usado para fazer uma amostragem no espaço de fase para calcular observáveis de interesse, garantindo que todos os pontos neste espaço têm uma probabilidade não nula de serem atingidos.

5.1.1 Algoritmo de Metropolis e testes prévios

Vamos supor que temos uma rede cristalina qualquer e cada um dos sítios da rede têm um momento magnético efetivo. Com este algoritmo é possível encontrar uma configuração de equilíbrio termodinâmico considerando qualquer tipo de interação entre momentos magnéticos. O algoritmo de Metropolis consiste no seguinte procedimento:

1. Escolher uma configuração inicial (orientação inicial de cada um dos spins).
2. Escolher uma posição aleatória na rede (suponhamos i).
3. Gerar um vetor $\hat{n}$ apontando numa direção aleatória.
4. Calcular a mudança da energia ΔE quando muda-se a direção do spin i na direção do vetor $\hat{n}$.
5. Gerar um numero aleatório r entre 0 e 1.
6. Se $r < \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ muda-se a direção do spin.
7. Ir de novo ao passo 2.

A simulação começa gerando N vetores orientados em direções aleatórias na etapa chamada inicialização. Depois com os valores dados de temperatura e campo magnético fazemos um Passo de Monte Carlo (PMC) que consiste em fazer os passos enumerados no algoritmo de Metropolis para cada um dos spins do sistema (em uma ordem aleatória) e medir a energia. Primeiramente temos que determinar o número de vezes que temos que repetir PMC para que o sistema chegue ao equilíbrio termodinâmico. Isto se faz fazendo um gráfico de energia em função dos PMC e observando o número de PMC necessários para que a energia seja estável (N_e). Para medir os observáveis de interesse (magnetização, energia etc.) fazemos N_e PMC e depois fazemos M PMC a mais para fazer as médias de cada observável que se queira calcular.

Utilizando este algoritmo não é possível simular estados bloqueados, porque o vetor $\hat{n}$ pode ter uma direção aleatória então o spin pode também mudar sua orientação em qualquer direção, e em um regime bloqueado isto não pode acontecer, ainda que o novo estado seja de menor energia, pois há uma barreira de energia que separa estes dois estados. Vários autores têm tentado técnicas diversas para solucionar este problema, por exemplo, U. Nowak *et al.* propuseram quantificar os passos de Monte Carlo em termos da dinâmica de Langevin [35] e recentemente, na mesma direção, X. Z. Cheng *et al.* propuseram um método geral para

usar a equação de Fokker-Plank para ligar MC e a dinâmica de Langevin [36]. Outra proposta interessante foi feita por J. García-Otero *et al.*, eles propuseram restringir a variação dos estados percorridos a uma região determinada [37]. Nós escolhemos, por ser mais simples de implementar, a última proposta. Assim de esta forma geramos o vetor $\hat{n}$ aleatoriamente dentro de um cone centrado no spin selecionado (i) e de abertura angular 14,7 graus, de forma que a mudança na direção do spin não é abrupta, e assim pode ser gerado um regime bloqueado (ver capítulo 4).

Para verificar que este cone pode simular o processo de relaxação da magnetização de uma partícula ferromagnética (rotação coerente dos momentos magnéticos), descrita por uma lei tipo Arrhenius (ver equação 2.25), fizemos inicialmente uma simulação de um sistema tipo Stoner-Wohlfarth [28]. Neste modelo utilizamos um Hamiltoniano simples com duas contribuições, Zeemann e anisotropia de forma (uniaxial).

$$\mathbf{H} = - \sum_i^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} - \sum_i^N K_A (\vec{\mu}_i \cdot \hat{z})^2 \quad (5.1)$$

Onde μ é o momento magnético de cada partícula, H o campo magnético aplicado, K_A a constante de anisotropia de forma e N o número de partículas do *ensemble*. Fizemos uma simulação da magnetização ZFC FC com campo magnético de 50 Oe e constante de anisotropia de 5×10^{-16} erg. A figura 5.1 mostra o comportamento esperado de um sistema com um regime superparamagnético e um bloqueado. Na região superparamagnética simulamos magnetização em função do campo para diferentes temperaturas e observamos que estas seguem uma função tipo Langevin (ver figura 5.2). Também simulamos magnetização ZFC mudando a constante de anisotropia (figura 5.3) e calculamos a temperatura de bloqueio em função desta constante. A figura 5.4 mostra a dependência linear de T_B com K_A , comportamento próprio de sistemas cuja relaxação magnética é descrita por uma lei tipo Arrhenius (equação 2.25). Todas as simulações foram feitas usando 5000 PMC para estabilização e 1000 para medir os observáveis.

Também realizamos simulação de ciclos de histerese abaixo da temperatura de bloqueio (figura 5.5) e calculamos o campo coercivo em função da temperatura. Na figura 5.6 observamos que o campo coercivo tem uma dependência linear com $T^{1/2}$, tal como prediz a teoria de um sistema SW com relaxação tipo Arrhenius e com campo aplicado na direção de fácil magnetização. (ver equação 2.30).

Os resultados desta simulação mostraram que a introdução deste cone de fato simula corretamente a relaxação magnética tipo Arrhenius e portanto podemos

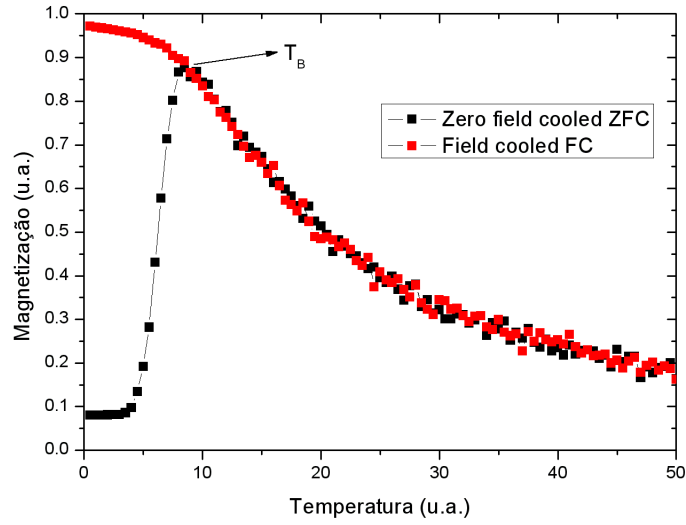


Figura 5.1: Simulação de MC da magnetização ZFC FC de um *ensemble* de partículas tipo SW.

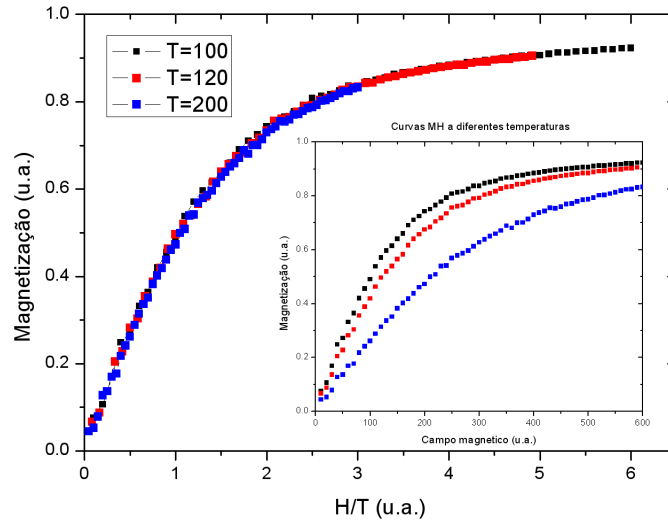


Figura 5.2: Simulação de MC da curva $M(H)$ para diferentes temperaturas de um *ensemble* de partículas tipo SW.

tentar fazer uma simulação utilizando um modelo de partícula mais realista.

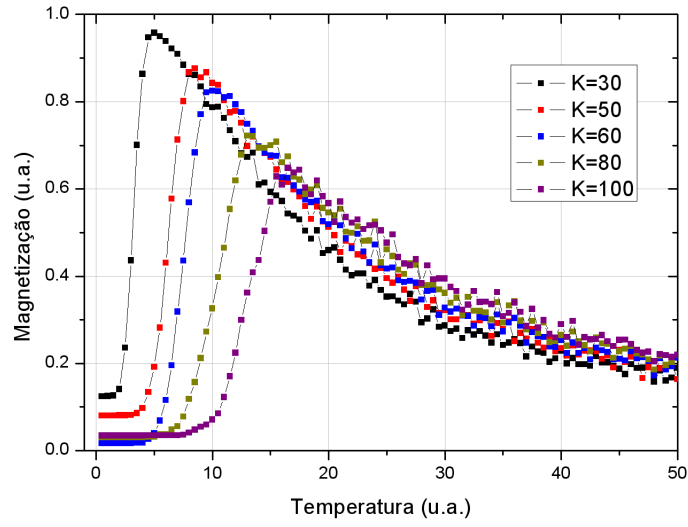


Figura 5.3: Simulação de MC da magnetização ZFC em função da constante de anisotropia K_A com o mesmo campo magnético aplicado para cada curva

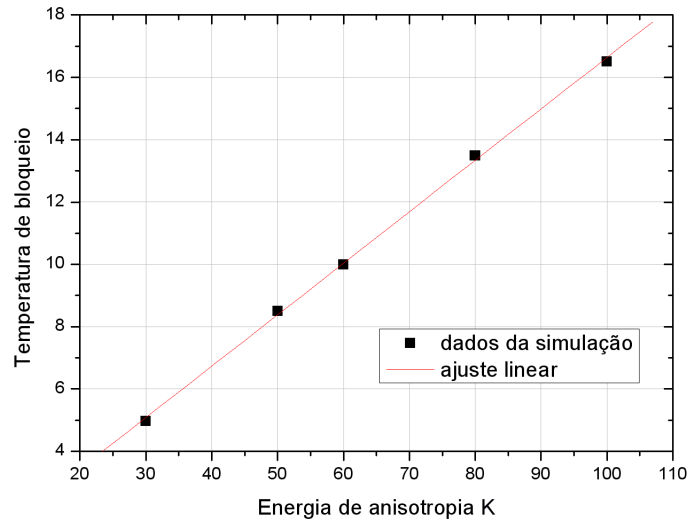


Figura 5.4: Temperatura de bloqueio em função da constate de anisotropia e ajuste linear indicando o caráter linear entre T e K

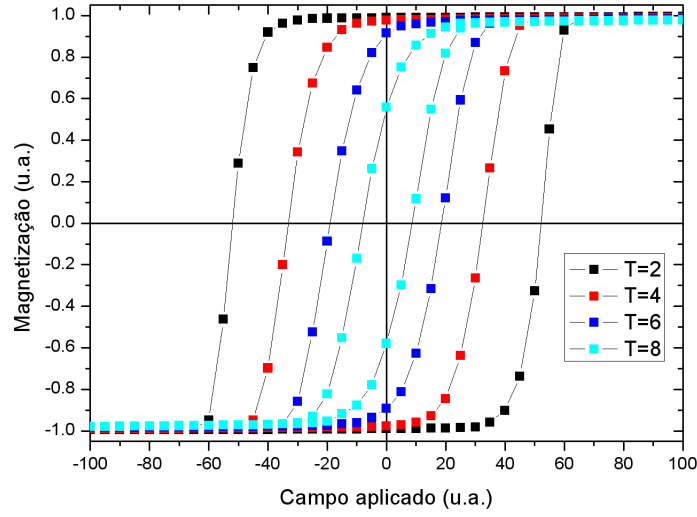


Figura 5.5: Simulação de MC de ciclos de histereses abaixo da temperatura de bloqueio.

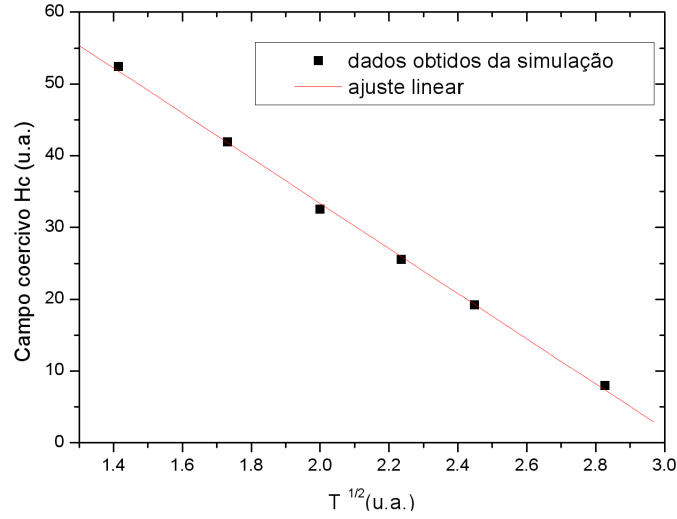


Figura 5.6: Campo coercivo calculado em função de $T^{1/2}$ e ajuste linear feito para indicar o caráter linear entre H_c e $T^{-1/2}$.

5.2 Modelo proposto

De acordo com o concluído da análise das medidas experimentais, devemos simular uma nanopartícula com estrutura desordenada com alguns *clusters* no seu interior,

com uma forte anisotropia superficial e interações tipo troca e dipolar entre os spins. Em nosso modelo vamos assumir que as interações entre partículas são desprezíveis de forma que simulando só uma partícula podemos simular todo o *ensemble*. Então vamos assumir que uma partícula é descrita pelo hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & - \sum_i^N \vec{s}_i \cdot \vec{H} - \sum_{ij} J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - \sum_{ij} J_{cl} \vec{s}_i^c \cdot \vec{s}_j^c - \sum_i K_s (\vec{s}_i^s \cdot \hat{n}_s)^2 \\ & - \sum_{ij} \frac{(\vec{s}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) - \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j}{r_{ij}^3} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Onde o primeiro termo é a interação Zeemann de cada spin que compõe a partícula, $\vec{s}_i$ é o spin da posição i e $\vec{H}$ é o campo magnético, o segundo e terceiro termo são a interação de troca com primeiros vizinhos para spins fora e dentro do *cluster* respectivamente, onde J e J_{cl} são as constantes de troca fora e dentro dos clusters. O quarto termo é a anisotropia superficial, onde a somatória só inclui os spins que definimos como superficiais, K_s é a constante de anisotropia superficial, que é positiva se a anisotropia tende a orientar os spins perpendiculares à superfície e é negativa se tende a orientá-los tangentes à superfície. O último termo é a interação dipolar.

Notar que o Hamiltoniano é bastante complexo e é praticamente impossível calcular observáveis analiticamente. Além disto, ele apresenta uma interação de curto alcance (interação de troca) e outra interação de longo alcance (interação dipolar) e a competição entre estas duas pode gerar estados base não únicos complexos. Por esta razão foi escolhido o método de MC para estudar este sistema.

Para a simulação foram gerados $N \approx 8000$ vetores (cada um representa um spin) em uma rede ordenada que formam uma partícula de forma elipsoidal com excentricidade 0,625, cada um deles interagindo de acordo com o hamiltoniano (5.2). Se assumimos que um átomo de níquel tem um diâmetro médio de 0,2 nm, então uma partícula esférica de diâmetro 5,2 nm teria aproximadamente 17000 átomos, que é aproximadamente o duplo dos spins que estamos assumindo em esta simulação (A simulação com mais spins não foi realizada devido as limitações computacionais) por tanto, esta é uma das limitações desta simulação, já que estamos simulando uma partícula menor que a estudada experimentalmente. Cada uma das interações foi testada fazendo a simulação até $N_e = 5000$ PMC, quando graficamos as seções transversais da partícula com as direções e sentidos dos spins.

A figura 5.7 mostra a seção transversal $X = 0$ da partícula em três temperaturas diferentes, unicamente com interação de troca, onde vemos que os spins se ordenam à medida que a temperatura desce, como seria esperado. A figura 5.8 mostra as seções transversais $X = 0$ $Y = 0$ $Z = 0$ da partícula a $T = 0,1$ uT (em unidades onde $k_B = 1$, ou seja $T = 1$ uT equivale a $T = 13,8$ K) com interações de troca e dipolar. Observamos que a introdução da interação dipolar induz uma pequena desordem na partícula, parecendo que tentam se formar domínios magnéticos, o qual seria razoável, pois sabemos que a interação dipolar origina anisotropia de forma e esta, competindo com a interação de troca, pode gerar domínios magnéticos dependendo do tamanho da partícula. Por último fizemos um teste utilizando todas as interações e incluindo dois *clusters*. As seções transversais obtidas são mostradas na figura 5.9, onde são indicadas as posições dos *clusters* com círculos vermelhos e azuis. Vemos que nestas regiões (com uma interação de troca maior) há um leve aumento no ordenamento dos spins, fato que indica que efetivamente estão se formado *clusters* dentro da partícula. Em resumo, estes testes preliminares indicaram que as rotinas feitas para simular as diferentes interações entre spins e a introdução dos *clusters* funcionam corretamente.

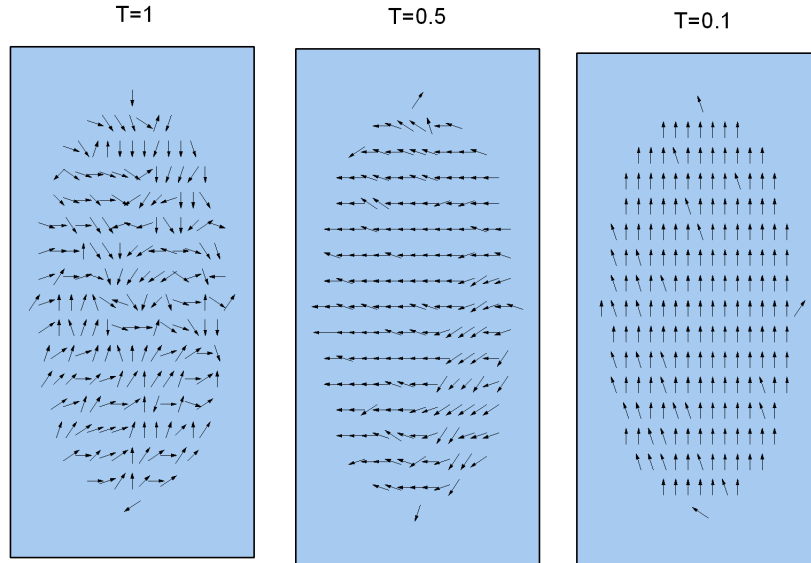


Figura 5.7: Plano $X = 0$ da partícula unicamente com interação de troca ($J = 2 \times 10^{-16}$ erg) para diferentes temperaturas

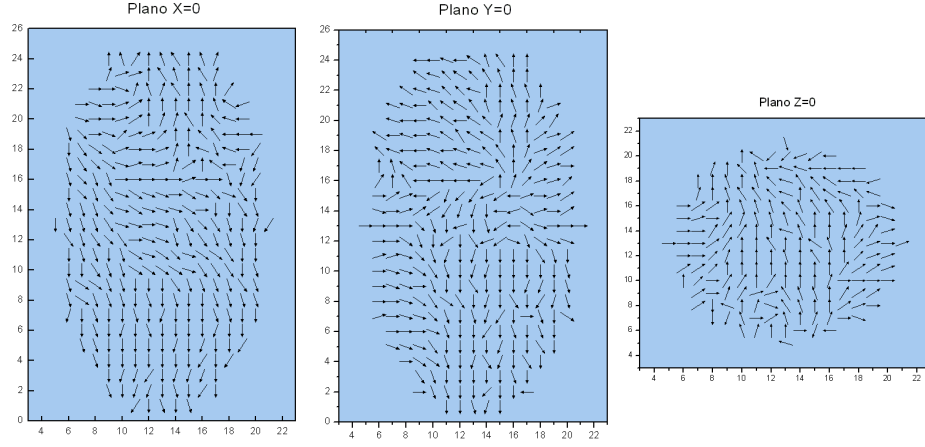


Figura 5.8: Planos $X = 0$, $Y = 0$ e $Z = 0$ da partícula com interação de troca $J = 2 \times 10^{-16}$ erg e interação dipolar a temperatura baixa ($T=0.1$)

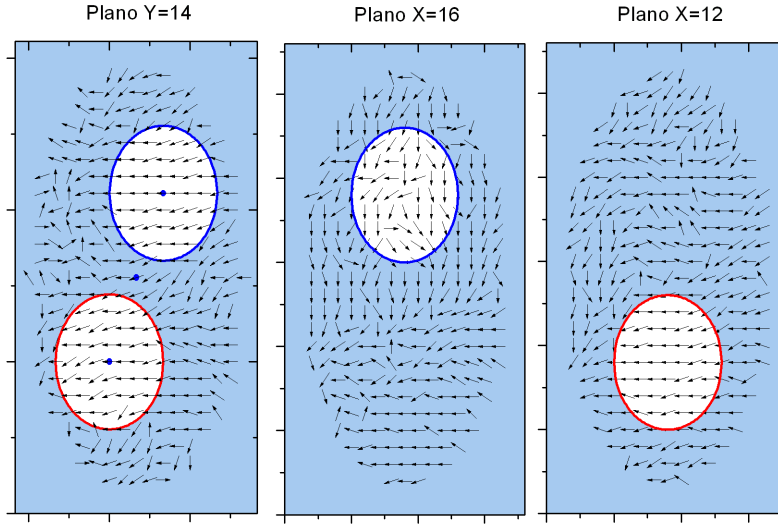


Figura 5.9: Planos $X = 2$, $Y = 0$ e $Z = -2$ da partícula com todas as interações indicando a formação de *clusters*

5.3 Resultados das simulações

A seção anterior mostrou que as rotinas que simulam as interações foram implementadas corretamente, então o seguinte passo foi simular uma partícula elipsoidal que contém aproximadamente 8000 spins com as interações descritas pelo hamiltoniano (5.2). Fizemos uma simulação de magnetização FC e ZFC e de um ciclo de histerese em baixa temperatura e obtivemos os dados das figuras 5.10 e 5.11 respectivamente. Observamos que a magnetização FC e ZFC têm um comportamento muito parecido ao comportamento experimental observado, pois a magnetização aumenta consideravelmente justamente na temperatura de irreversibilidade e vemos que este aumento se mantém para temperaturas menores, tal como acontece experimentalmente, ainda que o ombro observado nos dados experimentais não se reproduza nesta simulação. O ciclo de histerese simulado apresenta um baixo campo coercivo em baixas temperaturas ($T = 0, 1$ uT) similar ao observado experimentalmente mas vemos que na simulação o sistema atinge a saturação, coisa que não acontece experimentalmente.

Tendo em conta que na simulação ainda faltam alguns fatores importantes para

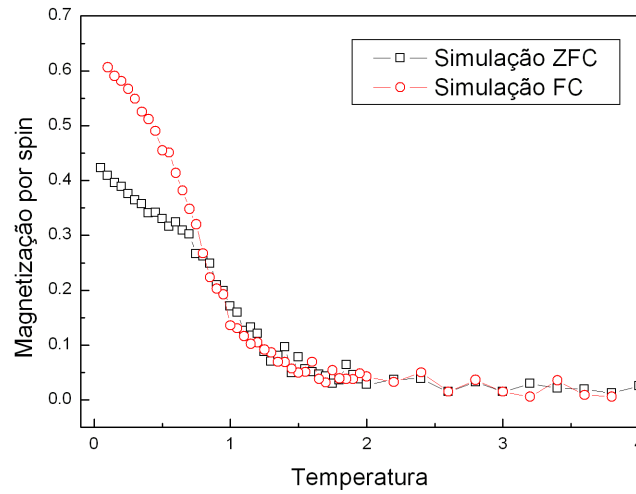


Figura 5.10: Magnetização FC e ZFC simulada utilizando o hamiltoniano 5.2, com campo magnético de $H = 100$ Oe, constantes de troca $J_1 = 2 \times 10^{-17}$ erg e $J_2 = 4 \times 10^{-17}$ erg, constante de anisotropia superficial $K_s = 6 \times 10^{-17}$ erg, momento magnético de $3,2\mu_B$ e comprimento da rede de $0,2$ nm. As unidades de temperatura equivalem a $13,8$ K

modelar a amostra, como a introdução de uma rotina para simular uma partícula com alto desordem estrutural (a simulação foi feita considerando uma rede cúbica

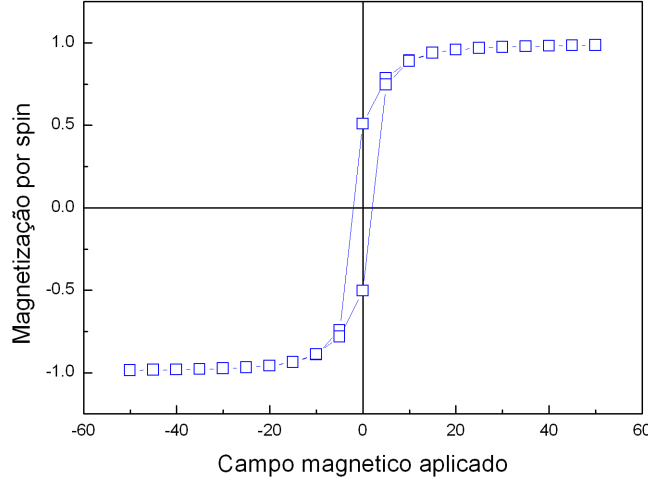


Figura 5.11: Ciclo de histerese simulado a $T = 0,1$ uT (1 uT = 13,8 K) utilizando o hamiltoniano 5.2, com constantes de troca $J_1 = 2 \times 10^{-17}$ erg e $J_2 = 4 \times 10^{-17}$ erg, constante de anisotropia superficial $K_s = 6 \times 10^{-17}$ erg, momento magnético de $3,2\mu_B$ e comprimento da rede de 0,2 nm

simples) e encontrar parâmetros apropriados para a distância entre spins, constantes de troca (dentro e fora dos *clusters*) e constante de anisotropia superficial, podemos dizer que os resultados parciais indicam que técnica de simulação utilizada tem um grande potencial para reproduzir, ao menos qualitativamente, os resultados experimentais observados nas medidas.

Uma simulação completa não foi realizada devido aos altos tempos de computação necessários, que se incrementam abruptamente com a introdução do termo de energia dipolar. Somente o cálculo do número de PMC para estabilizar a energia requereu uma grande quantidade de tempo de cálculo computacional, de entre 7 e 8 horas. Quando foi determinado este número, qualquer gráfico de magnetização em função da temperatura ou em função do campo que se queria simular demorava mais que o tempo de estabilização multiplicado pelo número de pontos do gráfico. Portanto devido ao pouco tempo disponível, decidimos não implementar a rotina da deformação da rede e não fazer os cálculos do Cumulante de Binder [34] ($U_4 = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2}$) que se usa para determinar se o sistema apresentava alguma transição de fase. Também não calculamos as respectivas flutuações da magnetização e da energia ($\langle \Delta M^2 \rangle = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2$ e $\langle \Delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$). Todo isto se pode fazer como parte de um trabalho futuro, no qual pode-se estudar como varia a curva de magnetização FC-ZFC quando se variam os diferentes

parâmetros incluídos no modelo como: o momento magnético, o parâmetro de rede (o parâmetro médio para uma rede desordenada), os valores das constantes de troca, as quais se podem introduzir como uma função dependendo da distância dos primeiros vizinhos, e da constante de anisotropia superficial.

Se fizermos este estudo detalhado, poderemos possivelmente simular quantitativamente as propriedades magnéticas observadas experimentalmente, mas para isto precisamos obter mais informação da nossa amostra para assim poder ter uma idéia dos valores destes parâmetros, pelo menos iniciais, que devemos utilizar na simulação.

Capítulo 6

Conclusões

Estudamos as propriedades magnéticas de uma amostra de nanopartículas de níquel com um alto grau de desordem estrutural e uma distribuição de diâmetros estreita com média 5,2 nm e desvio padrão 0,4 nm. Encontramos duas contribuições na magnetização destas partículas. Uma paramagnética e outra ferromagnética. A contribuição paramagnética segue uma lei tipo Curie-Weiss com constante de Curie de $3,36 \times 10^{-3}$ emuK/Oe.g e temperatura de ordem de $T_C = 8,5$ K e é a contribuição dominante, enquanto a contribuição ferromagnética é bem fraca e só pode ser observada quando o campo magnético é pequeno. Uma estimativa do momento magnético envolvido no sinal paramagnético, utilizando a curva de magnetização em função do campo para 25K, mostrou que este é menor que $3,7\mu_B$ o qual concorda com o momento magnético do níquel (II) presente na amostra, que segundo a literatura tem um momento magnético de $3,2\mu_B$.

Medidas de magnetização FC e ZFC com campo magnético de 50 Oe mostraram que abaixo de 23 K o sistema apresenta irreversibilidade provavelmente devida à presença de pequenos *clusters* ferromagnéticos, que são favorecidos por um pequeno ordenamento local dentro de cada partícula, e estes seriam os responsáveis pelo pequeno sinal ferromagnético observado. Em altas temperaturas o comportamento do sinal ferromagnético não segue o comportamento superparamagnético clássico provavelmente devido a que estes *clusters* não apresentam rotação coerente de seus momentos magnéticos, e às interações entre eles de tipo dipolar e troca.

Os dados obtidos de magnetização FC revelam que o sinal ferromagnético é praticamente constante para altas temperaturas e em 23 K o sistema sofre um aumento abrupto na magnetização, provavelmente devido ao um aumento no tamanho dos *clusters* ou à formação de novos. Já em 17 K observamos uma queda

na magnetização quando o sistema atinge um estado frustrado ocasionado pela competição entre as distintas interações (dipolar e troca) e à forte anisotropia superficial, e por esta razão a magnetização não é a esperada pelas contribuições paramagnética e ferromagnética. Esta queda se torna maior para temperaturas menores, até que a magnetização diminui por baixo da magnetização esperada para a contribuição paramagnética. Em 7 K os spins restantes de cada partícula que não estão incorporados aos *clusters* ordenam-se, de forma que observamos novamente um aumento abrupto na magnetização.

Os ciclos de histereses medidos abaixo de 20 K mostraram campos coercivos e magnetizações remanentes muito baixas. A máxima magnetização que o sistema atingiu a 2 K foi de 8 emu/g enquanto a magnetização de saturação do níquel cristalino reportado na literatura é de 55 emu/g o que indica que a maior parte dos spins permanecem em uma fase paramagnética. O comportamento da magnetização remanente e campo coercivo em função da temperatura apresentam o comportamento típico de um sistema com alta anisotropia superficial, o que concorda com os resultados observados nos dados de magnetização FC.

A simulações mostraram que o modelo proposto pode chegar a reproduzir quantitativamente os resultados experimentais obtidos. A curva simulada de ZFC e FC mostra que o modelo reproduz o incremento abrupto na magnetização abaixo da temperatura de irreversibilidade e o ciclo de histerese mostrou uma baixa coercividade a baixas temperaturas, típico de sistemas com alta anisotropia superficial. No entanto, não se conseguiu reproduzir com a simulação o ombro observado nas curvas ZFC e FC abaixo de 23 K e também não foi possível simular a baixa magnetização observada no ciclo de histerese a 2 K e 60 kOe, muito longe da saturação, a qual é atingida na simulação. Mas devemos considerar que esta foi uma simulação preliminar realizada utilizando todo o hamiltoniano (5.2) utilizando parâmetros a priori. Não foi possível evoluir mais devido a que o tempo de processamento foi muito grande. Primeiramente porque é necessário fazer varias simulações prévias para determinar o número de PMC que devem ser feitas para atingir o equilíbrio termodinâmico, e com o termo da energia dipolar este tempo se incrementa consideravelmente. Em segundo lugar, porque para calcular cada um dos observáveis com um valor fixo de temperatura e campo magnético (cada ponto nos gráficos simulados) é necessário fazer o número de PMC de equilíbrio e depois medir o observável, e isto precisa ainda mais tempo de computação.

Como perspectivas para um futuro trabalho, podemos propor a realização da simulação completa de uma partícula com spins localizados em uma rede desordenada com interações descritas pelo hamiltoniano (5.2). Esta simulação completa

inclui: cálculo de PMC de equilíbrio a altas temperaturas, cálculo dos cumulantes de Binder [34] para determinar possíveis transições de fase, cálculo da magnetização e energia com suas respectivas flutuações, além do estudo do efeito nas curvas de magnetização das variações nos diferentes parâmetros usados no hamiltoniano. Mas para isto devemos fazer um estudo experimental detalhado para poder ter uma idéia, pelo menos da ordem de magnitude, destes parâmetros e da dinâmica dos *clusters* pois, como vimos, estes são fundamentais no comportamento experimental observado. Também poderíamos estudar novas amostras com diferentes tamanhos e observar como mudam as propriedades magnéticas de estas com o diâmetro, assim como também se poderia fazer outro tipo de medidas experimentais, como por exemplo, medidas de ressonância magnética a diferentes temperaturas para estudar como muda o sinal ferromagnético com a temperatura e com o diâmetro da amostra.

Apesar das dificuldades encontradas ao longo de este trabalho, foi bastante motivante trabalhar com uma amostra da qual pouco se sabia, mas ainda assim conseguimos adquirir uma boa quantidade de informação que pode-nos ajudar a compreender melhor suas propriedades, mas também sabemos que ainda falta muito por entender sobre seu comportamento magnético, que é extremadamente sensível ao tamanho e ao grau de desordem estrutural e portanto é um bom tema para pesquisas futuras.

Bibliografia

- [1] Andreas Moser, Kentaro Takano, David T. Margulies, Manfred Albrecht, Yoshiaki Sonobe, Yoshihiro Ikeda, Shouheng Sun, Eric E. Fullerton, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) R157-R167
- [2] Q A Pankhurst, J Connolly, S K Jones and J Dobson, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) R167-R181
- [3] Pedro Tartaj, María del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Tere-sita González-Carreño, Carlos J. Serna, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) R182-R197
- [4] Jae-Hyun Lee, Yong-Min Huh, Young-wook Jun, Jung-wook Seo, Jung-tak Jang, Ho-Taek Song, Sungjun Kim, Eun-Jin Cho, Ho-Geun Yoon, Jin-Suck Suh, Jinwoo Cheon, *Nature Medicine*. vol 13, N 1, January 2007.
- [5] Gunter Schmid, *Nanoparticles, from theory to applications*. Wiley-VCH, Germany, 2004.
- [6] S. Sako, K. Ohshima, M. Sakai, S. Bandow, *Surf. Rev. Lett.* 3, 109 (1996)
- [7] R. H. Kodama, A. E. Berkovitz, 3, 109 (1996)
- [8] S. Neveu, A. Bee, M. Robineu, D. Talbot. *J. Colloid Interface Sci.* (2002) 255,293.
- [9] F. Grasset, N. Labhserwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau, *Langmuir*. 2002, 18, 8209.
- [10] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8204.
- [11] S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2000, 8581.
- [12] V. F. Puentes, K. M. Krishan, A. P. Alivisatos, *Science* 291, 2001, 2115.

- [13] Q. Chen, A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos, Z. J. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 194, 1999, 1.
- [14] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J. -Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat Mater* 3, 2004, 891.
- [15] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* 287, 2000, 1989.
- [16] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Roagach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2002, 11480.
- [17] S. Sako, K. Ohshima, M. Sakai, S. Bandow, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15(4) Jul/Aug 1997.
- [18] Y. Sahoo, Y. He, T. Swihart, S. Wang, H. Luo, E. P. Furlani, P. N. Prasad, *J. Appl. Phys.* 98, 054308, (2005).
- [19] Yanglong Hou, Song Gao, *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 1510-1512.
- [20] Daniele Gozzi, Alessandro Latini, Gustavo Capannelli, Fabio Canepa, Myrta Napoletano, Maria Roberta Cimberle, Matteo Tropeano, *J. All. Comp.* 419, 2006, 32-39.
- [21] E. De Biasi, C. A. Ramos and R. D. Zysler, *Phys. Rev. B* 65, 144416 (2002).
- [22] R. D. Zysler, H. Romero, C. A. Ramos, E. De Biasi, D. Fiorani, *J. Magn. Magn. Mat.* 266, (2003), 233-242.
- [23] E. De Biasi, R. D. Zysler and C. A. Ramos, H. Romero, D. Fiorani, *Phys. Rev. B* 71, 104408 (2005).
- [24] Herber Winnischofer, Tulio C. R. Rocha, Wallace C. Nunes, Leandro M. Socolovsky, Marcelo Knobel, *ACS Nano* XXX, XX (2008).
- [25] *Spin Glasses*, K. H. Fisher, J. A. Hertz, Cambridge studies in magnetism, Cambridge university press, 1991.
- [26] W. C. Nunes, E. De Biasi, C. T. Meneses, M. Knobel, H. Winnischofer, T. C. R. Rocha, D. Zanchet, *Appl. Phys. Lett.* 92, 183113 (2008).
- [27] *Introduction to Magnetic Materials*, L. C. Cullity, Adison-Wesley, 1972.
- [28] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lon. A, Math and Phys. Sci.* 240, 826 (May 04 1948).

- [29] *Solid State Physics*. Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Saunders College Publishing, Harcourt College Publishers, 1976.
- [30] C. B. Murray, Shouheng Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. RES. & DEV.* 45, 1, Jan 2001.
- [31] *Introduction to Solid State Physics*, Charles Kittel, John Wiley & Sons, Inc. Chichester, Toronto, Singapore, 1996.
- [32] J. C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, X. X. Zhang, *Phys. Rev. B* 65, 064422, 2002.
- [33] Sahoo Y., He. Y. Swihart M. T., Wang S., Luo H., Furlani E. P., and Prasad P. N., *J. Appl. Phys.* 98, 054308(2005).
- [34] *A guide to Monte Carlo Simulation in statistical physics*, David P. Landau & Kurt Binder, Cambridge university press 2000.
- [35] U. Nowak, R. W. Chantrell, E. C. Kennedy, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1 (2000).
- [36] X. Z. Cheng, M. B. A. Jalil, Hwee Kuan Lee, Yutak Okabe, *Phys. Rev. Lett.* 96, 067208 (2006).
- [37] J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas, A. Bunde, *J. Magn. Magn. Matt.* 203, 268-270 (1999).