



Universidade Federal do Espírito Santo
Centro de Ciências Exatas – CCE
Departamento de Física – DFIS

Monografia de Final de Curso

Um estudo descritivo do efeito superparamagnético em nanopartículas

Autor: Victor Valim Valentim

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano

Vitória, ES

Março - 2014

Victor Valim Valentim

Um estudo descritivo do efeito superparamagnético em nanopartículas

Monografia apresentada ao curso de Física Bacharelado do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edson
Passamani Caetano

Vitória, ES

Março - 2014

Victor Valim Valentim

**Um estudo descritivo do efeito
superparamagnético em nanopartículas**

Monografia apresentada ao curso de Física Bacharelado do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de bacharel em Física.

Aprovado em 14 de Março de 2014

COMISSÃO EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano

Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Rodrigo Dias Pereira

Universidade Federal do Espírito Santo-
CEUNES

Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, ES

Março - 2014

“ O Senhor, com sabedoria fundou a terra; com entendimento preparou os céus. Pelo seu conhecimento se fenderam os abismos, e as nuvens destilam o orvalho “

Pv. 3:19,20

Agradecimentos

À Deus, como agradecer por tudo que me tens feito?

Aos meus pais e irmãs, que sempre me deram um bom exemplo e um local seguro, em paz, para retornar todos os dias. Pelo amor e repreensão que me acrescentaram valores inestimáveis. Também pelo chuveiro de 220V ligado em um circuito de 110V que Yasmim insiste em ficar ligando aleatoriamente no quente para fazer cair um fase e assim desligar o computador.

Ao Prof. Edson Passamani Caetano, pelo conhecimento transmitido e pelo tempo gasto em me orientar. Também por seu exemplo como profissional e pessoa.

Ao Prof. Rondineli Schulthais, por ser uma das primeiras pessoas a acreditar em mim, e mesmo eu não sabendo como retribuir, sempre me incentivou, me corrigiu e me ajudou sem querer nada em troca. Por ser um exemplo vivo em que me espelho e sempre me espelharei.

Ao Prof. Rodrigo Dias Pereira, pelo estímulo, direção e amizade. Certamente sem seu auxílio eu não chegaria aqui. Espero que um dia eu possa ser capaz de retribuir tantos favores.

À Jaime, pela amizade e sagacidade. Pela paciência e confiança durante todos esses anos. Por compartilhar os momentos de desespero e pelas inúmeras discussões sobre física e todo resto. Também por saber que, independente de como você é feio, e o quanto tempo ficemos sem nos falar eu sempre terei um irmão que eu escolhi.

À Wanderson, pela amizade desde os tempos do ensino médio e por ser um amigo inquestionável para qualquer situação. Também pelos momentos de atividades físicas que sempre ajudaram a compensar a pressão do curso.

Aos meus amigos Kleyton, Maylon, Gabriel, Jefferson e Francielly por serem minha segunda família e minha inspiração. Por nunca se importarem por qual curso eu fazia e me tratar como um ser normal. Por estarem presentes na maioria dos momentos mais importantes e divertidos de minha vida e não deixarem eu gastar meus finais de semana estudando fanáticamente.

Aos meus companheiros do LEMAG, pela ajuda e conhecimento trãnsmito. Também pelo sagrado futebol nas manhãs.

Aos meus amigos, colegas e professores de graduação, que de alguma forma fizeram com que o tempo passado aqui fosse mais divertido e menos estressante... não, menos estressante não. A Polyanna, pelas palavras sábias e determinação. A Sandro pela amizade instantânea e por ter me apresentado a filmes ridículos que seriam melhores se não fossem produzidos. A Estevão e Nickolay pelo companheirismo e parceria nas apresentações do Show de física. A Giussepe pelo ensinamento em mexer com burocracias e as conversas diversas. A Amanda por sempre mostrar que o desespero pode ser um forte aliado. A Geovanna pelos cookies e as boas conversas. A Karen e Mayene por suas loucuras e absurdas indecisões que fazem eu me sentir normal.

À todos que de alguma forma me ajudaram e torceram por mim...

RESUMO

Nanopartículas magnéticas, que possuem grande aplicação tecnológica têm despertado grande interesse na comunidade científica nas últimas cinco décadas, pelo menos. Estes materiais apresentam fascinantes fenômenos físicos que surgem devido aos efeitos de tamanho finito e/ou de superfícies, além de sua interação com o reservatório térmico. Um dos fenômenos mais relevantes quando se fala de nanopartículas magnéticas é o superparamagnetismo; efeito que tem reduzido o aumento da densidade de gravação magnética em sistemas contendo nanopartículas. Portanto, neste trabalho de conclusão de curso de graduação, discutiremos a base do superparamagnetismo, buscando entender a física que governa as propriedades magnéticas neste tipo de sistema. Para isto, fizemos uso de conceitos aprendidos durante o Curso de Graduação em Física. Iniciamos tratando o modelo superparamagnético desenvolvido por Bean e Livingston, em 1959. Em seguida, expandiremos a sua aplicação para um conjunto de partículas, onde estabelecemos alguns parâmetros para simplificar o sistema. Por fim, expomos alguns modelos que levam em conta as interações que ocorrem em sistemas reais formados por partículas pequenas de monodomínio e fizemos algumas sugestões para testar este modelos.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles, which possess great technological application have aroused great interest in the scientific community over the past five decades at least. These materials exhibit fascinating physical phenomena that arise due to the effects of finite size and / or surfaces, in addition to its interaction with the thermal reservoir. One of the most relevant phenomena when speaking of magnetic nanoparticles is the superparamagnetism; effect it has sometimes lowered the increase in density magnetic recording systems containing nanoparticles. Therefore, this work of completion of graduation, will discuss the basis of superparamagnetism , seeking to understand the physics that governs the magnetic properties of this type of system . For this, we use the concepts learned during the undergraduate course in Physics. We started treating the superparamagnetic model developed by Bean and Livingston in 1959. Then expanded its application to a set of particles, where we set some parameters to simplify the system. Finally, we expose some models that take into account the interactions that occur in real systems formed by small particles monodominio and made some suggestions to test this model.

Sumário

1 Introdução	1
2 Definições básicas sobre o Superparamagnetismo	3
2.1 Modelo de Stoner – Wohlfarth para Nanopartículas Magnéticas(NPM).....	5
2.2 Parâmetros importantes Nanopartículas Magnéticas.....	10
3 Conjunto de Nanopartículas Magnéticas(NPM)	14
3.1 Determinação da equação de Langevin para um conjunto de NPM monodomínio.....	16
3.2 Susceptibilidade magnética inicial de um sistema monodomínio.....	19
3.3 Comportamento do Campo Coercivo(H_c) em função do tamanho das Nanopartículas.....	23
3.4 Tempo de relaxação magnético de Nanopartículas.....	27
4 Interação em sistemas superparamagnéticos	29
4.1 Modelo de Superparamagnetismo Interagente(SPMI).....	31
4.2 Efeitos da interação do núcleo com a superfície.....	34
5 Conclusões	36
6 Referências bibliográficas	38

Lista de Figuras

1 Representação de partícula ferromagnética em (a) monodomínio e (b) multidomínios[3]....	7
2 Ilustração de (a) uma nanopartícula sobre a influência de campo externo e (b) representação dos mínimos de energia da nanopartícula sobre a influência de campo magnético externo (linha contínua) e sem campo externo aplicado (linha tracejada) [3].....	9
3 Temperaturas de ordem magnética versus inverso do raio de partículas esféricas de (γ - Fe_2O_3), obtidas por simulação Monte Carlo. A linha contínua é dada pela equação ($T_c(d) - T_c(\infty) \pm (R/R_0)^{-1/V}$) [2].....	10
4 Comportamento da magnetização reduzida em função da grandeza x ($\mu\text{B}/k_B T$) tomando como referência as função de Langevin (linha vermelha) e a função de Brillouin tomada no limite de altas temperaturas e baixos campos magnéticos ($x \ll 1$), que corresponde ao comportamento do tipo $\tanh(x/3)$ [16].	16
5 Curva de histerese magnética ($M(H)$) característica de um ferromagneto no estado ordenado. Esta também é a curva de NPM no estado bloqueado.....	24
6 Curvas ZFC-FC de medidas de magnetização de nanopartículas de magnetita de diferentes concentrações[36].	33

Capítulo 1

Introdução

O nanomagnetismo é a área da Física que estuda o comportamento magnético de objetos em escala nanoscópica (uma das dimensões da ordem de algumas dezenas de nanômetros - $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Essa área de pesquisa envolve tanto o estudo fundamental de propriedades magnéticas quanto às aplicações tecnológicas de nanopartículas, nanofios, filmes finos (materiais ditos nanoestruturados ou nanomateriais).

Com isto, o estudo do nanomagnetismo de materiais vem, ao longo das últimas décadas, se tornando cada vez mais relevante para o desenvolvimento tecnológico dos países, não só pela grande tendência a miniaturização de equipamentos, mas também pelos fenômenos físicos distintos, que são encontrados (muitas vezes ampliados quando comparados com materiais volumétricos) em materiais magnéticos nesta escala (nanomateriais). Como um bom exemplo de um fenômeno relevante no campo do nanomagnetismo, citamos o superparamagnetismo. Efeito este encontrado em sistemas magnéticos nanoscópicos formados ou por pequenos grãos cristalinos ou por aglomerados atômicos magnéticos. Logo, o fenômeno de superparamagnetismo pode ser observado em sólidos magnéticos de dimensões reduzidas, contendo uma distribuição nanométrica de grãos (sólidos granulares) e/ou em dispersões magnéticas em meios líquidos (magnetos fluidos ou ferrofluidos).

As aplicações práticas do nanomagnetismo são diversas, da geologia e gravação magnética até a medicina[1]. Uma das principais aplicações do nanomagnetismo nas últimas décadas é, sem sobra de dúvidas, a gravação magnética. Esta aplicação tecnológica contribuiu fortemente para investimentos nesta área e proporcionou uma (r)evolução considerável das pesquisas científica nos últimos vinte (20) anos. Paralelamente a indústria de eletrônica onde há um aumento da densidade de circuitos eletrônicos nos “chips”, que dobra a cada dezoito meses (tendência conhecida como Lei de Moore); a

densidade de gravação magnética nos discos rígidos também evolui, mas com crescimento a cada dois meses [2]. Portanto, a fim de atingir densidade de gravações cada vez maiores, pesquisadores de diferentes instituições de pesquisas ao redor do mundo envidam grandes esforços para caracterizar e controlar propriedades magnéticas de nanopartículas e de estruturas de filmes finos. Esta redução de tamanho nos materiais magnéticos perpassa pelo fenômeno de superparamagnetismo que, por sua vez, deve ser compreendido na sua íntegra de forma a se controlar a produção de novos materiais, conseqüentemente suas aplicações (partículas no estado superparamagnético não favorecem a gravação magnética, pois se encontram no estado dinâmico da magnetização – gravação deve ser feita no estado estático).

Tendo explicitado algumas aplicações práticas e fenômenos característicos relativos ao estudo das nanopartículas magnéticas, este trabalho de conclusão de curso de graduação, pretende desenvolver, através da descrição do modelo superparamagnetismo, um estudo sobre as nanopartículas magnéticas e características de nanopartículas. Evidentemente, os sistemas nanoscópicos reais (várias nanopartículas, por exemplo) são mais complexos de entender do que as propriedades de uma única partícula (Capítulo 2), pois teremos que considerar as contribuições de inúmeras partículas, seus formatos, além de suas interações magnéticas.

Organizamos este trabalho tal que no Capítulo 2 aprofundamos os conceitos de nanopartículas magnéticas e o modelo superparamagnético, levando em conta o processo histórico envolvido. No Capítulo 3, introduzimos alguns conceitos sobre um conjunto de partículas, ressaltando sempre que possível, as principais características que podem ser determinadas experimentalmente. O Capítulo 4 abrange as interações entre partículas, suas principais influências nas propriedades magnéticas. Por fim, no Capítulo 5 apresentamos as conclusões e perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2

Definições Básicas Sobre o Superparamagnetismo

As tentativas para a produção de pequenas dispersões de materiais magnéticos (partículas magnéticas) em matrizes metálicas ou isolantes têm sido buscadas desde a década de 30. Um dos primeiros modelos físicos para descrever comportamentos magnéticos de partículas de tamanho nanométrico (dimensões de algumas dezenas de 10^{-9} m, nanopartículas magnéticas - NPM) foi aparentemente sugerido por Kittel em 1946 [2,4]. Em geral, os modelos da época consideravam sempre que o momento magnético da partícula deveria ter um comportamento tipo Lei de Arrhenius (comportamento exponencial decrescente), com um tempo de relaxação característico τ (vide abaixo a definição de τ).

Uma descrição mais aceitável fisicamente do estado superparamagnético de NPM foi sugerida por Néel, em 1949 [4]. Néel supôs que cada NPM era constituída de um spin resultante (spins rigidamente alinhados) e as NPM eram não interagentes magneticamente (partículas isoladas). Assim, cada NPM teria seu spin resultante revertendo à magnetização coerentemente. Ele ainda assumiu que a anisotropia magnética da partícula era do tipo uniaxial (ex: partículas de Co, com estrutura hexagonal). No modelo de Néel, há uma competição entre as energias de anisotropia magnética (KV , onde K é a anisotropia magnética da partícula e V seu volume) e a energia térmica $k_B T$, sendo T a temperatura do banho térmico do sistema de NPM e k_B a constante de Boltzmann. Então, para que houvesse uma reversão da magnetização de um estado qualquer (definido pelo campo magnético, por exemplo) para outro de sentido oposto, havia necessidade de que a energia térmica vencesse a barreira de energia de anisotropia, que direcionava a magnetização do sistema em um dado sentido particular do espaço. Seu modelo teve como base o funcionamento de um sistema do tipo giroscópico, conseqüentemente permitiu-lhe derivar uma expressão para a constante de magnetostricção longitudinal, o módulo de Young, a barreira de energia de anisotropia e o mais importante, ele pode estimar o tempo de

relaxação característico de aproximadamente 10^{-10} s, que estava em concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura [5].

De fato, no modelo de Néel há um tamanho característico para que as NPM, de um material ordinário ferromagnético (spins alinhado pela interação de troca), possam desenvolver um estado de monodomínio magnético. Em outras palavras, quando o tamanho de uma partícula magnética é suficientemente pequeno, a energia para formação de multidomínios magnéticos (se dividir em domínios magnéticos) é maior do que a energia necessária manter-se como um único domínio magnético, ou monodomínio. A partir de agora, nesta monografia, descreve-se o comportamento magnético esperado para um conjunto de NPM de monodomínios, objetivando descrever o estado e a teoria básica do superparamagnetismo.

O estado superparamagnético (SPM) foi definido tomando-se como base o estado paramagnético (PM) de spins de átomos em uma rede cristalina. Assim, o estado SPM é similar ao estado PM onde as interações magnéticas de troca são praticamente nulas quando comparadas com a energia térmica [4,6]. Então, no estado SPM as partículas isoladas possuem momentos magnéticos resultantes, mas estes, por sua vez, encontram-se flutuando no tempo devido aos efeitos térmicos.

Um dos primeiros pressupostos assumidos na teoria do superparamagnetismo é considerar que os momentos magnéticos individuais dos átomos no interior de cada partícula direcionam-se coerentemente. Neste caso, como temos a soma de vários momentos magnéticos individuais produzindo um momento resultante, pode-se pensar que estamos no limite clássico (cada momento magnético individual μ e momento angular J acoplados antiparalelamente resultando em um J total grande (= limite clássico), conseqüentemente em um μ total também grande). O momento magnético total de uma partícula será, então, definido basicamente como:

$$\vec{\mu} = N\vec{\mu}_{at}$$

onde $\vec{\mu}_{\text{at}}$ é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos que compõe uma dada NPM. Ainda neste modelo, desconsidera-se qualquer interação magnética entre as NPM, fazendo com que cada partícula se torne isolada e sujeita individualmente a presença de fatores externos, tais como campos magnéticos, temperatura e tensão.

2.1 Modelo de Stoner–Wohfarth para Nanopartículas Magnéticas (NPM)

Para descrever processos de reversão da magnetização de NPM, toma-se com base o modelo de Stoner–Wohfarth [3,7], que considera a magnetização $M(r)$ estática ou quasi-estática. Para tal estudo, assumindo um sistema magnético clássico, há necessidade de minimizar a energia livre magnética. O hamiltoniano proposto por Stoner–Wohfarth para descrição do processo de reversão da magnetização de NPM tem os seguintes termos[4,24]: $H = E_j + E_k + E_H + E_d$, onde o primeiro termo corresponde à energia magnética de troca em cada partícula. A segunda contribuição, E_K , corresponde ao termo da energia de anisotropia magnética, enquanto que a terceira contribuição deve-se à energia Zeeman (acoplamento com campos magnéticos externos). O último termo corresponde à energia de interação dipolar entre os momentos individuais dentro da partícula (acoplamento dipolar entre todos os spins a uma distância r_{ij}). Matematicamente, estes termos podem ser reescritos como:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - K \sum_i (\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{S}_i)^2 + g\mu_B\mu_o \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i + \frac{(g\mu_B)^2\mu_o}{4\pi} \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right\} \quad Eq. (1)$$

Onde S_i 's são os spins dos átomos, K a constante de anisotropia magnética, g o fator giromagnético atômico de Landé, H o campo magnético aplicado e μ_B o

magnéton de Bohr. Por um lado, cabe dizer que em um sistema real (partículas de tamanhos e formatos distintos), tanto a integral de troca J quanto a constante de anisotropia magnética variam (contribuições distintas de superfície e de volume). Por outro lado, o que nos interessa é descrever o comportamento da reversão da magnetização do sistema, conseqüentemente, em primeira aproximação, adota-se um único valor para a integral de troca e uma única anisotropia do tipo uniaxial com constante anisotropia ao longo do eixo k . O vetor spin \mathbf{S}_i é considerado adimensional e tem, por exemplo, as seguintes componentes $\mathbf{S}_i = (0, 0, \pm 1/2)$, conforme sugere o modelo de Ising [7,8].

Sabe-se que o termo dipolar [último termo da Eq. (1)] é o responsável pela formação dos domínios magnéticos, uma vez que ele cria, em conjunto com o campo de desmagnetização, domínios no interior do material magnético [7,8,9]. Em outras palavras, se o material for de monodomínio haverá, em princípio, perda considerável de energia fora da região física do material (linhas de campos devem se fechar, $\text{div}.\mathbf{B} = \text{zero}$). Então, o material favorece a fragmentação em domínios (multidomínios), minimizando assim sua energia magnetostática.

A representação descrita acima pode ser vista na Figura 1, onde se apresentam dois exemplos de estruturas de spins para o caso de uma partícula esférica ferromagnética (FM). Em (a) apenas um domínio (estado de monodomínio), e em (b), uma partícula com dois domínios reduzindo assim os campos/energias perdidos/as. A parede de domínio é marcada pela linha contínua (esta não é uma linha física e sim uma região de transição da orientação dos spins no caso de domínios de 180° , como é o caso).

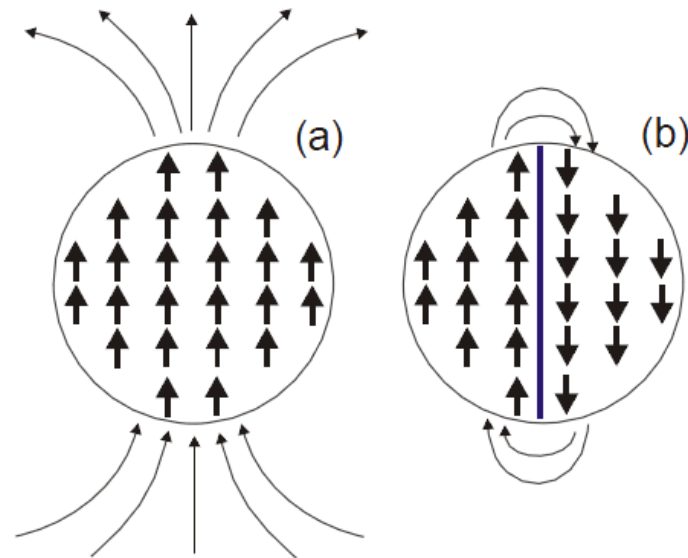


FIGURA 1: Representação de partícula ferromagnética em (a) monodomínio e (b) multidomínios [3]

Para a formação das paredes de domínios deve-se considerar uma densidade de energia de superfície da ordem de $A K$, onde K é a constante de anisotropia e a grandeza A é proporcional a integral de troca J e mede a “dureza” de troca do material [9,10.]. Desta forma, calcula-se um *raio crítico* de uma partícula esférica conforme prevê a Eq. (2). Este é o raio crítico para se ter um monodomínio, ou seja, o ganho na redução nas linhas de campos fora do material é menor que o custo da introdução de uma parede de domínio.

$$R_c = \frac{36\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad \text{Eq. (2)}$$

Em resumo, uma partícula com raio $r < R_c$ preferirá ficar no estado de monodomínio, conforme sugere Figura 1(a). Os valores de R_c são da ordem de algumas dezenas de nanômetros ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Como exemplos, citam-se os raios críticos para os casos de NPM de Co, $R_c(\text{Co}) = 34\text{ nm}$ e de ferrita de Fe $R_c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 49\text{ nm}$.

Definido a formação de monodomínio em NPM, discute-se a questão da reversão da magnetização usando o modelo de Stoner–Wohlfarth. De fato, quando se tenta inverter a magnetização de uma partícula com monodomínio, depara-se com três situações distintas: reversão por (i) ondulação (onda de

spin), (ii) deformação ou (iii) rotação coerente. O terceiro processo descreve a rotação simultânea de todos os momentos da NPM de forma idêntica. Este é um caso mais conveniente e simples para um sistema de NPM com grandes momentos magnéticos ($|\mathbf{m}_{NPM}| \sim M_s V$). Devido a estes grandes valores de momentos experimentalmente encontrados (ex: $|\mathbf{m}_{NPM}| \sim 1000\mu_B$), refere-se a eles como sendo um sistema de “super-spin”. Assim, a Eq. (1) pode ser reescrita com os seguintes termos [8,11]:

$$E_{sw} = -KV(\hat{k} \cdot \hat{m}_{NPM})^2 - \mu_0 M_s V (\mathbf{H} \cdot \hat{m}_{NPM}) \quad Eq.(3)$$

Onde K é a anisotropia uniaxial efetiva (ou seja, inclui as contribuições de anisotropia magnetocristalina, de desmagnetização e de superfície), \hat{k} o vetor unitário da direção do eixo de anisotropia, \hat{m}_{NPM} o vetor unitário do momento magnético da NPM, M_s a magnetização de saturação e V o volume da NPM. Ao se considerar rotações simétricas, esta expressão pode ser simplificada e reescrita como:

$$E_{sw} = KV (\sin \varphi)^2 - \mu_0 M_s V \cos(\theta - \varphi) \quad Eq.(4)$$

Sendo φ o ângulo entre o momento magnético e o eixo de anisotropia e Θ o ângulo entre o campo aplicado e o eixo de anisotropia. Então, a Eq. (4) é à base do modelo de Stoner-Wohlfarth[24] e está graficamente representada na Fig. 2.

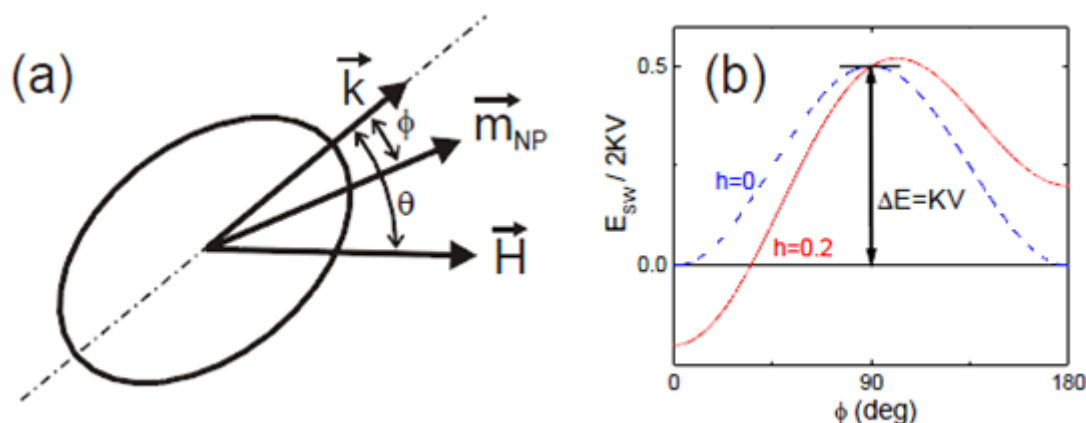


FIGURA 2: Ilustração de (a) uma nanopartícula sobre a influência de campo externo e (b) representação dos mínimos de energia da nanopartícula sobre a influência de campo magnético externo (linha contínua) e sem campo externo aplicado (linha tracejada) [3]

Na Figura 2 (a), ilustra-se um caso onde a principal anisotropia é a de forma (anisotropia de superfície é desprezada). Para este modelo simples, na ausência de campos magnéticos externos, conforme é mostrado na Figura 2(b), há dois mínimos de energia magnética para o sistema; ou seja, em 0° e 180° . Quando um campo magnético é aplicado, os mínimos de energias são deslocados verticalmente de forma que a curva de energia magnética versus o ângulo ϕ de anisotropia apresenta um mínimo local com energias positivas (180°) e um mínimo absoluto com energias negativas (0°), definindo direções preferenciais do momento magnético ao longo do campo magnético. Assim, quando $H = 0$ (curva tracejada), os dois mínimos são separados por uma barreira de energia $\Delta E = KV$. Se $KV \gg k_B T$ (energia térmica), o momento da NPM não muda espontaneamente; estado bloqueado magneticamente (estado estático). Por outro lado, se a energia $KV \sim k_B T$ ou menor que este valor, a mudança espontânea da direção da magnetização pode naturalmente ocorrer (estado desbloqueado – estado dinâmico). Nesse caso, temos NPM no estado superparamagnético (SPM)[12,24].

2.2 Parâmetros Importantes para Nanopartículas Magnéticas

Das discussões preliminares dadas acima, infere-se que o comportamento magnético de NPM é fortemente dependente das suas dimensões, dos materiais que as constituem, de seu formato, etc. Como dito acima, partículas muito pequenas tendem a se ordenar magneticamente em monodomínios, que podem estar bloqueadas no tempo (ordenado magneticamente) ou desbloqueados. Acima de certos limites de tamanhos (valores maiores do que os raios críticos R_c) as NPM serão multidomínios.

Além disso, deve-se ressaltar que o tamanho das NPM afeta diretamente outras propriedades magnéticas, por exemplo, a temperatura crítica de ordenamento magnético (T_C). Na Figura 3 dá-se um exemplo da dependência de T_C de NPM de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em função do inverso seu tamanho (D), assumindo partículas esféricas, obtida por simulação Monte Carlo[2].

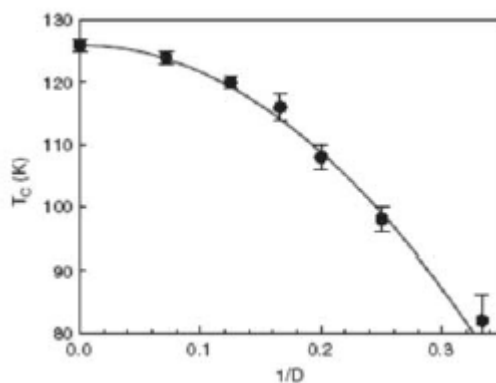


FIGURA 3 : Temperaturas de ordem magnética versus inverso do raio de partículas esféricas de ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), obtidas por simulação Monte Carlo. A linha contínua é dada pela equação $(T_c(d) - T_c(\infty))/\pm(R/R_0)^{-1/\nu}$ [2]

Considerando o que se discutiu acima para NPM de monodomínio magnético, espera-se que a magnetização evolua na medida em que as transições/reversões da magnetização sejam ativadas termicamente entre os dois mínimos descritos pela Eq. (2). Desta forma, espera-se que a magnetização do sistema tenha um comportamento do tipo [12]:

$$M(t) = M_0 \exp\{-t/\tau\} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde M_0 é a magnetização inicial e τ o tempo de relaxação característico. A expressão quantitativa para τ é dada pelo modelo de Néel–Brown [12] que, por sua vez, segue um comportamento do tipo Lei de Arrhenius dado pela Eq. (6).

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{E_B/k_B T\right\} = \tau_0 \exp\left\{KV/k_B T\right\} \quad \text{Eq. (6)}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e τ_0 é inversamente proporcional a frequência de tentativas de saltos do momento magnético da partícula entre direções opostas do fácil eixo de magnetização. Os valores de τ_0 são determinados experimentalmente, apesar de previstos teoricamente, sendo da ordem de $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s.

Em sistemas granulares, o comportamento magnético observado depende fortemente do tempo de medida característico (τ_m) da técnica experimental utilizada em relação ao tempo de relaxação intrínseco do sistema, associado à barreira de energia. Esses valores de tempo de medida variam entre 100 segundos obtidos em técnicas de magnetização DC a 10^{-8} segundos obtidos com a técnica de Espectroscopia Mössbauer.

Se $\tau_m \gg \tau$, o tempo de relaxação é mais rápido que a orientação de magnetização observada no mesmo intervalo de tempo, permitindo que as partículas atinjam o equilíbrio termodinâmico (regime SPM). Porém, se $\tau \gg \tau_m$, a relaxação do sistema procede de maneira muito lenta, e observa as propriedades magnéticas quase estaticamente (estado bloqueado magneticamente). A temperatura que separa os dois regimes é chamada de temperatura de bloqueio T_B , e é definida quando $\tau_m = \tau$. Então é possível executar medições da grandeza T_B tomando, por exemplo, espectros Mössbauer em diferentes temperaturas para o caso de NPM dispersas num polímero (interação entre partículas torna-se insignificante). Neste caso, é possível comprovar que o comportamento previsto na Eq.(5), assumindo a

magnetização (M) da partícula e o campo magnético hiperfino (B_{hf}), medido do espectro Mössbauer, são proporcionais.

Além disso, pode-se determinar o volume crítico V_{crit} para uma temperatura constante T_0 . Usando, por exemplo, a técnica de magnetização DC ($\tau_m = 100$ s) e considerando um tempo característico $\tau_0 = 10^{-8}$ s, ao aplicar o logaritmo natural na Eq. (6), chega-se a seguinte expressão:

$$10^2 = 10^{-10} \exp\left\{KVc/k_B T_0\right\}$$

$$\ln(10^{12}) = KVc/k_B T_0$$

$$24,8 = KVc/k_B T_0$$

$$Vc \sim 25 \frac{k_B T}{K}$$

Para um dado tempo de medida, é possível medir a temperatura de bloqueio T_B . Para isto, assume-se um volume V_0 constante e tomando medidas de magnetização DC ($\tau_m = 100$ s) e considerando, como colocado acima que T_B é definida quando $\tau_m = \tau$, reescreve-se a Eq. (6) como:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{KV_0}{k_B T_B}$$

Similarmente, a T_B pode ser estimada conhecendo K e V_0 ou inversamente pode-se calcular o volume V_0 medindo-se o valor de T_B .

$$T_B \sim \frac{KV_0}{25k_B} \quad \text{Eq. (7)}$$

Da Eq. (7), nota-se que o volume crítico é diretamente proporcional à T_B . Assim, para um sistema granular de tamanhos variados (distribuição de tamanhos de partículas) pode-se dizer, por um lado, que algumas partículas

(que têm dimensões inferiores ao tamanho crítico) estão no estado SPM a uma dada temperatura $T > T_B$ daquele conjunto. Por outro lado, à medida que a temperatura é aumentada cada vez mais partículas, que estavam inicialmente bloqueadas, transitam para o estado SPM. O efeito conjulgado é um alargamento da dependência, por exemplo, da variação da magnetização em função da temperatura.

Obtém-se conclusão similar quando analisa-se a T_B e considera-se que: (i) T_B é diretamente proporcional ao volume das partículas e (ii) a constante de anisotropia magnética é conhecida. Ou seja, as partículas se tornam mais superparamagnéticas a temperaturas mais elevadas.

Capítulo 3

Conjunto de Nanopartículas Magnéticas(NPM)

Embora aparentemente simples, a complexidade de estudar um conjunto de NPM faz que as soluções exatas só existam para alguns casos específicos: (i) $T = 0$ K e com as partículas totalmente bloqueadas, ou (ii) $T \gg T_B$ (sistema no estado SPM). A dificuldade aumenta quando se considera as interações entre as partículas, que é o que acontece na maioria dos casos reais. Como diferentes técnicas têm tempos de medidas característicos diferentes, os resultados são bastante conflitantes. [13, 14]

Existem muitos modelos de simulação [13] que usam diferentes abordagens para tratar este problema, e a literatura está cheia de resultados inconclusivos. Todavia, entre estes resultados reportados na literatura há uma concordância no fato em que as interações magnéticas entre as NPM provocam um aumento em T_B , conforme sugerem os resultados experimentais reportados[12,15].

Para verificar se o sistema se comporta como um SPM ideal, inicialmente analisa-se três aspectos que devem ser observados quando se realiza medidas de magnetização:

- i) Se a magnetização reduzida M/M_s em função da variável H/T resulta em curvas superpostas e universal conhecidas como “curva de Langevin”(grandes momentos magnéticos);
- ii) Se as isotermas da magnetização não possuem histereses. Caso haja histerese é um indicativo de interação entre as partículas ou a reversão da magnetização que existe no interior da NPM(que pode ter multidomínios);
- iii) Se a distribuição de tamanho é independente da temperatura.

É importante dizer que para um sistema discreto de momentos magnéticos, a magnetização é proporcional à função de Brillouin [$B_J(x)$] definida por: [4,16]

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad Eq. (8)$$

Em $B_J(x)$, " x " é uma variável real (campo e temperatura), enquanto " J " é um número inteiro ou semi-inteiro positivo. Esta função varia de -1 a +1, sendo próxima de +1 quando " x " tende a $+\infty$ e próxima de -1 quando " x " tende a $-\infty$. Além disso, quando " J " tende para valores grandes (∞), a função de Brillouin quântica se converte para a função de Langevin, $L(x)$, de um ensemble de momentos clássicos.

Ou seja, a dependência da magnetização M com o campo magnético aplicado B e o momento angular total J de um conjunto de momentos magnéticos microscópicos é dada por:

$$M = Ng\mu_B J \cdot B_J(x) \quad [4]$$

e quando tratamos de um conjunto de NPM (J grande), ao invés de $B_J(x)$, usamos a função $L(x)$. Na Figura 4 apresentam-se os comportamentos da magnetização reduzida M/M_s ($M_s = NgJ\mu_B$) em função da grandeza x para a função $L(x)$ e $B_J(x)$ no limite em que $x \ll 1$ (altas temperaturas). Como se pode notar, a função $L(x)$ não atinge a saturação da magnetização, enquanto que a função $B_J(x)$ aproximada pode atingir o valor máximo igual a 1.

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad Eq. (9)$$

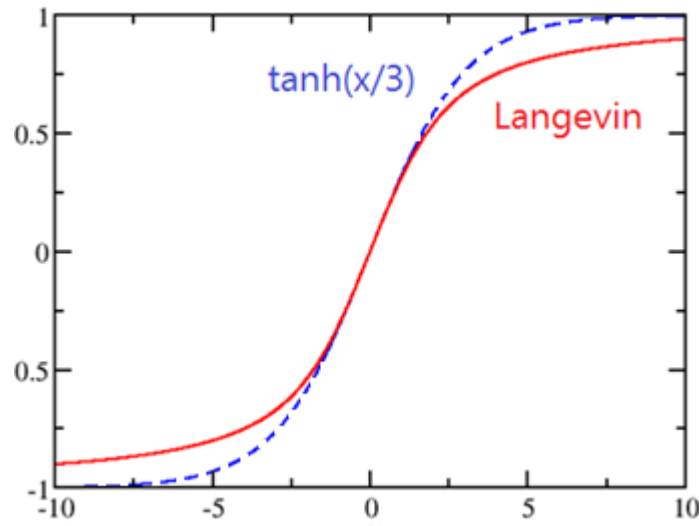


FIGURA 4: Comportamento da magnetização reduzida em função da grandeza x ($\mu_B/k_B T$) tomando como referência as função de Langevin (linha contínua) e a função de Brillouin tomada no limite de altas temperaturas e baixos campos magnéticos ($x \ll 1$), que corresponde ao comportamento do tipo $\tanh(x/3)$ (linha tracejada)[16].

3.1 Determinação da equação de Langevin para um conjunto de NPM monodomínio

Em primeiro lugar, assume-se um “ensemble” de NPM monodomínios com momento magnético resultante μ e baixa anisotropia magnética. Desta forma, podemos aplicar a formulação clássica do paramagnetismo, mas agora para NPM com momentos magnéticos resultados grandes, ou seja, $\sim 10^4 \mu_B$. Para a condição em que o sistema de NPM esteja em equilíbrio termodinâmico com o reservatório térmico a uma temperatura T e sofrendo ação de um campo magnético externo H e que ainda as NPM estejam no estado SPM ($KV \ll K_B T$), cada momento magnético resultante tem sua energia potencial E_B dada por:

$$E_B = -\mu H \cos \theta \quad \text{Eq. (10)}$$

Consideramos uma esfera de raio unitário que cobre todas as NPM e que na ausência de campo, o número de vetores que passam por unidade de área na superfície da esfera é o mesmo em todos os pontos na mesma. Sendo assim, o

número de vetores (n) é proporcional à área (A). Logo, dn é proporcional a $dA = 2\pi \sin(\theta) d\theta$ multiplicado pelo fato de Boltzmann, então:

$$dn = C \exp\left\{-\frac{E_B}{k_B T}\right\} dA = 2\pi C \exp\left\{-\frac{E_B}{k_B T}\right\} \sin \theta d\theta$$

$$dn = 2\pi C \exp\left\{-\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}\right\} \sin \theta d\theta \quad \text{Eq.(11)}$$

O valor de C pode ser encontrado integrando os dois lados da equação de 0 a n e de 0 a π , respectivamente.

$$\int_0^n dn = 2\pi C \int_0^\pi \exp\{a \cos \theta\} \sin \theta d\theta$$

Onde $a = \frac{\mu H}{k_B T}$,

$$n = 2\pi C \int_0^\pi \exp\{a \cos \theta\} \sin \theta d\theta$$

$$C = \frac{n}{2\pi C \int_0^\pi \exp\{a \cos \theta\} \sin \theta d\theta} \quad \text{Eq.(12)}$$

Conseqüentemente, obtemos a magnetização total M ao multiplicarmos o número de momentos magnéticos dn e a contribuição de cada momento $\mu \cos(\theta)$ e integrando em torno do número total de momentos magnéticos.

$$M = \int_0^\pi \mu \cos \theta dn$$

Usando a Eq.(11), temos :

$$M = 2\pi C\mu \int_0^\pi \exp\{a \cos \theta\} \sin \theta \cos \theta d\theta$$

Substituindo o valor para C (Eq. 12), tem-se:

$$M = \frac{2\pi n\mu \int_0^\pi \exp\{a \cos \theta\} \sin \theta \cos \theta d\theta}{2\pi \int_0^\pi \exp\{a \cos \theta\} \sin \theta d\theta}$$

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp\{a \cos \theta\} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\{a \cos \theta\} \sin \theta d\theta}$$

$$M = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad \text{Eq. (13)}$$

Sendo que $n\mu$ corresponde ao alinhamento perfeito de todos os momentos magnéticos com o campo externo, ou seja, o valor máximo de magnetização que o sistema pode atingir conhecida como magnetização de saturação $M_s = n\mu$. Portanto,

$$\frac{M}{M_s} = \coth \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde L é a função de Langevin. Através da última equação é possível verificar se um sistema está no estado SPM ideal ou não quando se realiza medidas de magnetização em função da temperatura, por exemplo. Para isto, deve-se, após as medidas, montar um gráfico de curvas de $\frac{M}{M_s}$ versus $\frac{H}{T}$ e verificar se todas convergem a uma única curva universal (Curva de Langevin – Figura 4), sendo a temperatura de medida maior que a de irreversibilidade.

Em sistemas reais, várias razões contribuem para a não convergência das curvas. Dentre os fatores mais usuais reportados na literatura ressaltamos: (i) a distribuição do tamanho de grão, (ii) a distribuição aleatória do eixo de anisotropia, (iii) a contribuição distinta da anisotropia de superfície e a mais comum de todas (iv) a interação magnética entre as NPM (dificuldade de ter um sistema de NPM não interagentes).

Se a energia térmica do sistema for alta o suficiente, esses fatores podem ser enfraquecidos e o sistema pode se comportar como um SPM ideal. Entretanto, há alguns casos, mesmo em um sistema quase ideal de NPM, em que a energia térmica é muito maior que a anisotropia total da NPM, mas a lei proposta não funciona adequadamente devido ao fato de que a inversão da magnetização não envolve rotação coerente da partícula [16,17].

Nos sistemas reais, mesmo com bom ajuste da curva de magnetização usando a função de Langevin, os resultados encontrados são fortemente inconsistentes, levando dificuldades na interpretação física do problema.

3.2 Susceptibilidade magnética inicial de um sistema monodomínio

Estamos tratando o sistema de NPM sobre a influência de um campo magnético externo, o que naturalmente nos leva a considerar/definir a grandeza física denominada de susceptibilidade magnética (χ_m). Para paramagnetos ou diamagnetos, sob a ação de um campo estimulante não

muito intenso, a magnetização é proporcional ao campo magnético aplicado, sendo que qualquer valor desse estímulo some ao remover o campo estimulante. O coeficiente de proporcionalidade entre a magnetização gerada e o campo aplicado é designado por susceptibilidade magnética, ou χ_m [17,18]

$$M_i = \chi_m H$$

$$\chi_m = \frac{M_i}{H} \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde M_i é a magnetização induzida e H o campo aplicado. Quando $\chi_m > 0$, diz-se que o material é paramagnético, enquanto que se $\chi_m < 0$, o material é um diamagnético. É válido ainda mencionar que a obtenção de χ_m nos permite determinar a permeabilidade magnética do meio, sendo esta última a constante de proporcionalidade que relaciona o campo magnético total \mathbf{B} resultante tanto do estímulo quanto da magnetização induzida por \mathbf{H} .

Portanto, a susceptibilidade inicial de uma NPM monodomínio com volume V , anisotropia uniaxial K e magnetização de saturação M_s tem que ser analisada quando a temperatura T do material está acima e abaixo da temperatura de bloqueio T_B , tal que:

- i) $T > T_B$: a partícula se encontra no estado SPM e a magnetização pode ser descrita pela função de Langevin [Eq. (14)]. Para pequenos valores de campo magnético e altas temperaturas, tem-se que:

$$x = \frac{\mu H}{k_B T} \rightarrow 0$$

Sendo assim, a função de Langevin pode ser expandida na série de Taylor,

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} - \frac{x^7}{4725} + \dots \quad \text{Eq. (16)}$$

Contudo, para $x \rightarrow 0$, a função de Langevin pode ser descrita só pelo primeiro termo (o mais significativo) e portanto, pode ser escrita como:

$$L(x) \sim \frac{x}{3}$$

Usando a Eq.(14), a magnetização da NPM é dada por:

$$\frac{M}{M_s} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \sim \frac{\mu H}{3k_B T}$$

Mas, como vimos, $M_s = n\mu$.

$$M(H, T) = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad \text{Eq. (17)}$$

Comparando a última equação com $\chi_m = \frac{M_i}{H}$, temos a susceptibilidade magnética para uma partícula SPM descrita como:

$$\chi_{sp} = \frac{n\mu^2}{3k_B T}$$

Tendo um sistema em que a densidade de partículas por unidade de volume $n = 1/V$ resulta em

$$M_s = \frac{1}{V} \mu \rightarrow \mu = M_s V$$

Portanto,

$$\chi_{sp} = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{1}{V} \frac{M_s^2 V^2}{3k_B T}$$

$$\chi_{sp} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T} \quad Eq. (18)$$

Esta é a lei conhecida como de Curie, que sugere que a susceptibilidade magnética χ_m é inversamente proporcional a temperatura T. Assumindo a Lei de Curie para NPM, conclui-se que um aumento no valor do campo magnético provoca crescimento na magnetização, enquanto que o efeito da temperatura é reduzir o efeito do campo aplicado, conseqüentemente reduzir a magnetização do sistema. Esta Lei não prevê a saturação (quando a maioria dos dipolos magnéticos está alinhados), pois a magnetização será a máxima possível e continuará a crescer com o aumento do campo magnético ou da diminuição da temperatura[4,18,19].

- ii) $T < T_B$: A NPM encontra-se no estado bloqueado e sua magnetização orienta-se a fim de diminuir sua energia (Seção 2). Quando o momento magnético está orientado aleatoriamente, a magnetização inicial pode ser calculada minimizando-se a Eq. (4) e produz:

$$\chi_{bl} = \frac{2 M_s}{3 H_a}$$

Assumindo que o campo de anisotropia $H_a = \frac{2K}{M_s}$ [19, 20], tem-se:

$$\chi_{bl} = \frac{M_s^2}{3K} \quad Eq. (19)$$

Além de medidas de susceptibilidade magnética AC (baixos campos), existem também medidas de magnetização DC, em baixos campos de prova aplicados, que nos fornece informações a respeito da interação entre as NPM. Para isto, devem-se fazer medidas de magnetização tomando dois protocolos distintos e observar o ponto de irreversibilidade das curvas de magnetização em função da temperatura. Para realizar esta medidas, tomam-se os seguintes procedimentos: a amostra é levada ao estado de “desmagnetização”, ou seja, a uma temperatura maior do que a de bloqueio, $T > T_B$ (onde todos os momentos

das partículas estão orientados de forma aleatória). Depois, a mesma é resfriada até temperaturas menores do que T_B , para então aplicar um pequeno campo H_B . Ao medir a magnetização durante o subsequente aumento de temperatura, obtém-se a curva de $M(T)$ definida como *zero-field-cooling (ZFC)*. Uma curva complementar, fazendo o mesmo processo, mas resfriando a amostra com um campo aplicado, é chamada curva $M(T)$ *field-cooling (FC)*. Ambas as curvas, além da susceptibilidade inicial, fornecem informações valiosas sobre as propriedades e interações magnéticas de sistemas de NPM [4,19].

3.3 Comportamento do Campo Coercivo (H_C) em função do tamanho das Nanopartículas

Sabe-se que coercividade, ou campo coercivo (H_C), corresponde a intensidade de campo magnético aplicado necessário para reduzir a magnetização do material a zero após a magnetização da amostra ter sido conduzida até a saturação. Ou seja, coercividade mede a resistência de um material ferromagnético para se tornar desmagnetizado. Assim, os materiais ferromagnéticos se dividem em dois grupos, relativos à coercividade: (i) os magneticamente duros, que são aqueles com elevada coercividade e (ii) os magneticamente macios, que são os de baixa coercividade.

Normalmente a coercividade de um material ferromagnético é determinada pela medição do laço (ou ciclo) de histerese, também chamada de curva $M(H)$, conforme apresentada na Figura 5 [21].

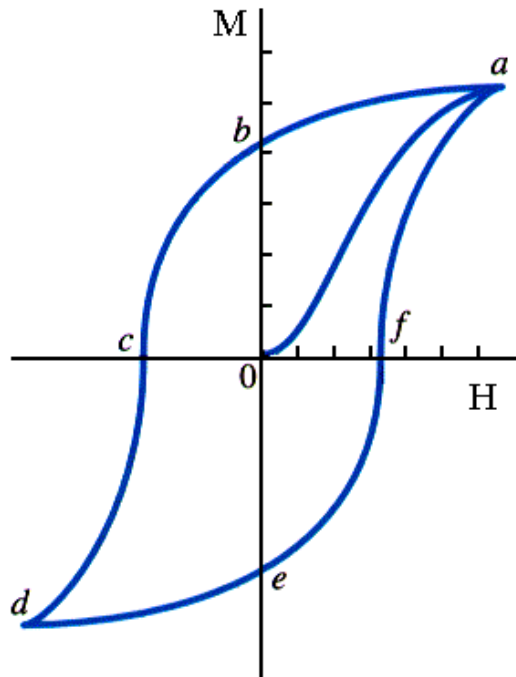


FIGURA 5: Curva de histerese magnética (M(H)) característica de um ferromagneto no estado ordenado. Esta também é a curva de NPM no estado bloqueado.

Consideramos que inicialmente nossa amostra encontra-se desmagnetizada e que a intensidade magnética inicial também é zero. Partindo do ponto **O**, onde $H = M = 0$, aumentamos a intensidade do campo magnético para valores positivos. Os momentos magnéticos se alinham com o campo, causando um aumento em M . Para valores baixos de H , este aumento é praticamente linear, região onde se define a susceptibilidade inicial (tanto para um ferromagneto como para um paramagneto). Para valores maiores de campo, a linearidade é perdida e o sistema tende a entrar no estado de saturação (alinhamento magnético total), ou seja, magnetização constante com aumento do valor do campo. Portanto, o processo é realizado ao longo da reta **Oa**, sendo que em **a** assume que a magnetização satura. Depois de pararmos no ponto **a**, se reduzirmos o campo gradualmente, a magnetização não retrocede na curva **Oa**, mas segue uma trajetória tipo a da linha **ab**. Quando $H=0$, o ponto **b** é atingido, embora a intensidade do campo magnético seja zero, uma grande proporção dos dipolos atômicos retém seu primeiro alinhamento. Este ponto se define a magnetização remanente M_r do sistema. Neste momento, invertemos o sentido da intensidade magnética H , que anulará o alinhamento magnético da amostra. Portanto no ponto **c**, define-se o campo coercivo (H_c), ou seja, é o

campo onde a magnetização é completamente removida (a amostra novamente torna-se desmagnetizada). Para valores negativos maiores de H , a magnetização torna-se negativa e se processa ao longo da linha **cd**, alcançando **d**, quando o campo H é igual e oposto em relação ao que era em **a**. Aumentando H agora a curva **defa** será traçada até que finalmente, quando o campo H voltar ao seu primeiro valor máximo, o ponto será recuperado, formando assim um ciclo. A área dentro deste laço reflete as perdas devido a mudanças nas estruturas de spins do sistema.

Este fenômeno ilustra claramente o fato de que a magnetização depende não apenas da intensidade magnética, mas também da história magnética anterior do material. Este efeito é denominado por histerese magnética e é exibido em algum grau por todas substâncias ordenadas magneticamente.[6, 22, 23.]

Particularmente para um sistema de NPM, a curva de magnetização no estado bloqueado é calculada pelo modelo de Stoner e Wohlfarth [7,8,12,24]. Eles consideram as seguintes suposições para executar o cálculo da coercividade desses materiais:

- i) Sistema de NPM é monodisperso com anisotropia uniaxial,
- ii) Distribuição aleatória do eixo de fácil magnetização das NPM,
- iii) Reversão coerente dos momentos magnéticos das NPM

Feito o processo anterior para obtenção da curva de magnetização, percebe-se para um sistema de NPM o valor da remanência é igual à metade de M_s , $M_r = \frac{M_s}{2}$, e o campo coercivo é dado por [25] :

$$H_c = 0,48 \frac{2K}{M_s} \quad Eq.(20)$$

O efeito de reversão das partículas pela temperatura foi apresentado por Bean e Livingston para uma única partícula de volume V . Eles consideraram que a reversão da magnetização é ativada termicamente a uma determinada temperatura. Desta forma, a barreira máxima de anisotropia para a ativação

térmica magnética de troca tem o valor de $25k_B T$. Assim quando $T < T_B$, a partícula pode ter reversão da magnetização, sendo necessário aplicarmos um campo externo para reduzir a barreira de energia abaixo de $25k_B T$ (o efeito do campo na barreira de energia foi previamente comentado e mostrado na Figura 2). O valor do campo que diminui a barreira é [26]:

$$KV \left(1 - \frac{H_{C1} M_s}{2K} \right)^2 = 25k_B T$$

Onde H_{C1} é o valor do campo coercivo em campos negativos (lado esquerdo);

$$\left(1 - \frac{H_{C1} M_s}{2K} \right)^2 = \frac{25k_B T}{KV}$$

Utilizando a Eq. (7),

$$\left(1 - \frac{H_{C1} M_s}{2K} \right)^2 = \frac{T}{T_B}$$

$$1 - \frac{H_{C1} M_s}{2K} = \sqrt{\frac{T}{T_B}}$$

$$H_{C1} = \frac{2K}{M_s} \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^2 \right) \quad \text{Eq. (21)}$$

Encontramos assim a expressão do campo coercivo H_C , considerando uma única NPM com volume V . Consequentemente, o H_C de um ensemble de NPM pode ser obtido tomando o fator 0,48 definido no modelo de Stoner-Wohlfarth (Eq. 20)

$$H_C = 0,48 \frac{2K}{M_s} \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^2 \right) \quad \text{Eq. (22)}$$

Essa é a expressão para o campo coercivo para um sistema de NPM. Embora essa equação não considere a distribuição de tamanho de grão, ela é amplamente utilizada nos estudos das propriedades magnéticas das NPM. A incorporação da contribuição de distribuição de tamanho de partículas na dependência dos valores de H_C com a temperatura, $H_C(T)$, não é fácil de ser tratada, pois H_C deixa de ser uma simples superposição de partículas coercivas individuais[26].

3.4 Tempo de relaxação magnética de Nanopartículas

Podemos agora analisar com mais clareza a dinâmica de relaxação de sistemas de NPM em diferentes temperaturas fazendo isso da Eq. (5). Essa equação nos mostra que a dependência temporal da magnetização de um sistema de NPM(monodomínios, não interagentes e monodispersas com inversão coerente de magnetização)deve seguir uma lei tipo de Arrhenius. Adicionalmente, temos ainda que considerar o fato de existir uma distribuição (estreita ou alargada) de tamanho de partículas, além dos outros pressupostos mencionados acima. Como a inversão da magnetização ocorre por processos termicamente ativados, haverá uma expressão universal, $M(t)$, para diferentes temperaturas, que traz informações do tempo de relaxação característico do sistema estudado.

Existem duas maneiras mais utilizadas para a obtenção desta quantidade. Na primeira, realizam-se, a partir do estado superparamagnético, curva de $M(t)$ no protocolo ZFC(explicado acima). Em altas temperaturas temos a probabilidade da reversão da magnetização de cada partícula na direção do campo depende do seu tempo característico que, por sua vez está relacionado com sua barreira de energia. Assim, a resposta total de magnetização de partículas também está relacionada com a função distribuição de tamanho. A segunda forma é esfriando a amostra com um campo magnético aplicado(FC). Logo, a expressão do tempo de relaxação [Eq.(6)] deve ser modificada para:

$$\tau = \tau_0 \int f(V) \exp\left\{\frac{KV}{k_B T}\right\} dV$$

Onde $f(V)$ é a função de distribuição de volume. Entretanto, se o tempo de medida não é grande o suficiente e a distribuição é estreita, a função exponencial será diferente de zero em somente um pequeno intervalo, fazendo com que KV fique entre $26k_B T$ e $33k_B T$, aproximadamente [27]. Considerando o caso do protocolo FC, após desligar o campo, temos:

$$M(t, T) = C(T) - S(T, t) M_0 \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \quad Eq.(23)$$

C é uma constante que depende da temperatura e do campo aplicado utilizados no processo FC e S é a viscosidade magnética. Nota-se facilmente que quando $t = \tau_0$, a magnetização do sistema é C . Ou seja, o valor de $M(\tau_0, T)$ está diretamente associado a magnetização do sistema logo após o procedimento FC. Este procedimento contabiliza as contribuições das partículas que estão no estado bloqueado na temperatura em que a medida FC é realizada. Como regra geral a magnetização, medida pelo processo FC apresenta um comportamento monotônico e suave como uma função da temperatura, fazendo com que a Eq (23) corresponda a lei universal[27,28].

Capítulo 4

Interação em sistemas superparamagnéticos

Até agora tratamos apenas com modelos onde desprezamos os efeitos de interações entre nanopartículas, sendo eles amplamente utilizados para o tratamento de dados em relação ao modelo SPM. No entanto, pode-se perceber através de resultados experimentais[28,29,30] que, em sistemas bastante concentrado, as propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são afetadas, ou seja, as nanopartículas estão próximas o suficiente para que as interações entre elas se tornem relevantes. Embora progressos consideráveis tenham sido alcançados, um dos maiores desafios atuais é compreender o papel e a influência das interações dipolares entre NPM sobre as propriedades magnéticas e de magnetotransporte desses sistemas[29,30].

Alguns estudos experimentais atuais vêm evidenciando o papel crucial das interações magnéticas sobre as propriedades físicas macroscópicas. Entre os principais resultados sugerimos: (i) a ocorrência do comportamento spin-glass[31], (ii) mudança na temperatura de bloqueio[32,33], (iii) existência de histerese magnética em sistemas totalmente superparamagnéticos [34],(iv) mudança da coercitividade com a concentração das NPM [29,30 35], (V) além de assinaturas específicas sobre a dependência e da magnetização da magnetorresistência gigante[13].

Considerando um sistema de NPM em contato direto ou via uma matriz, as interações entre as partículas podem ser do tipo: RKKY (presente quando a matriz é metálica), dipolar, troca direta ou supertroca [36]. Em geral, testar os modelos teóricos em sistemas reais é extremamente difícil já que é necessário conhecer a forma das NPM, sua distribuição de tamanhos, seus eixos de anisotropias e os efeitos combinados das interações, sem mencionar os efeitos de superfícies e as interações core-shell [37,38].

Em sistemas de NPM muito concentrados, há algumas discrepâncias reportadas nas grandezas medidas[39,41]. Dois modelos se destacaram nos últimos anos: O denominado modelo de Hansen-Morup e o modelo de Dormann-Bessais-Fiorani.

No modelo de Hansen-Morup considera-se uma aproximação de campo médio para descrever os efeitos das interações. Neste caso, quando o sistema de NPM é altamente concentrado, há um bom acordo com os dados experimentais[39,40]. Já no modelo de Dormann-Nessais-Fiorani, os efeitos de interações são tratados introduzindo barreiras de energia afetando as partículas individualmente. Desta forma, é possível reproduzir corretamente a variação da temperatura de bloqueio em função do tempo de observação da experiência[42]. Mas essa abordagem apenas simplifica a situação física substituindo o verdadeiro efeito de muitos corpos por uma descrição de uma única partícula.

No início dos anos 2000, uma nova abordagem foi feita, conhecida como modelo de SPM interagente (ISP - inglês) [34,43]. Vale mencionar que recentemente foi proposto o modelo de anisotropia aleatória que leva em conta a concentração e o tamanho das nanopartículas. Com este modelo é possível escrever uma expressão analítica, de forma quantitativa, para as propriedades individuais e coletivas das NPM para diferentes concentrações (este modelo gerou resultados satisfatórios em muitos sistemas de nanopartículas diferentes)[24,29].

Desta maneira, independente das abordagens (modelos) teóricas empregadas, o confronto entre teoria e experimento se dá na grande dificuldade experimental em controlar parâmetros tais como, estrutura cristalina, forma, concentração, distribuição do tamanho e composição química das NPM e, por fim, da matriz que as comporta[44].

Discutiremos alguns parâmetros físicos mensuráveis em sistemas de NPM interagentes. Escolhemos então o modelo de superparamagnetismo interagente (SPMI)

4.1 Modelo de Superparamagnetismo Interagente(SPMI)

O modelo SPMI busca descrever a interação dipolo-dipolo em sistemas magnéticos granulares orientados aleatoriamente.

Partimos de um pressuposto campo médio causado pela presença das partículas magnéticas vizinhas, que dependendo do processo de aplicação do campo, acabam atuando como campo de magnetização que geraria uma histerese ou, em outros casos, adicionando uma temperatura fenomenológica T^* , a temperatura real, gerando temperatura aparente[34,43]

$$T_a = T + T^*$$

A temperatura T^* introduz uma desordem nos momentos magnéticos, causada pelo campo dipolar aleatório agindo em cada dipolo, mudando de direção, sinal e magnitude a uma taxa extremamente alta ($\sim 10^9 \text{ Hz}$). Assim, T^* não é arbitrária, mas sim relacionada a energia dipolar ε_D através da relação

$$\varepsilon_D = k_B T^*$$

Mas, $\varepsilon_D = \alpha \mu^2 / d^3$, com d sendo a distância média entre partículas e α uma constante derivada a partir da soma de todas as contribuições de energia dipolar[4,45]. Portanto,

$$\alpha \mu^2 / d^3 = k_B T^*$$

Usamos $Nd^3 = 1$, onde N é o número de partículas por unidade de massa e que a magnetização das NPM é dada por:

$$M_s = N\mu$$

Finalmente, podemos reescrever T^* da seguinte forma

$$T^* = \frac{\alpha\mu^2}{k_B d^3} = \frac{\alpha\mu^2 N}{k_B} = \frac{\alpha\mu^2 N^2}{k_B N}$$

$$T^* = \frac{\alpha M_s^2}{k_B N} \quad \text{eq. (24)}$$

Com a temperatura fenomenológica definida passamos para a suposição do modelo de SPMI. Neste modelo, as interações dipolares são consideradas como perturbações no regime superparamagnético. Neste caso, estas interações dipolares são levadas em conta adicionando a temperatura fenomenológica a temperatura real na função de Langevin, tal que :

$$M(H, T) = N \int_0^{\infty} \mu L\left\{\frac{\mu H}{k_B(T + T^*)}\right\} f(\mu) d\mu \quad \text{Eq. (25)}$$

Devido aos ciclos de histerese poderem ser usualmente ajustados usando uma função de Langevin convencional, podemos relacionar os parâmetros obtidos (chamados de aparentes) com os reais, μ e N , através das expressões abaixo:

$$\mu_{ap} = \left(\frac{1}{1 + T^*/T} \right) \mu \quad \text{Eq. (26)}$$

$$N_{ap} = \left(1 + \frac{T^*}{T} \right) N \quad \text{Eq. (27)}$$

Os valores de α e N podem ser determinados pela susceptibilidade magnética na forma:

$$\chi(T) = \frac{\partial M(H,T)}{\partial H} \quad \text{Eq. (28)}$$

Seguindo esse processo obtemos uma relação do momento magnético em função da temperatura[43].

Uma das maiores consequências dessa abordagem é o esclarecimento de uma região magnética específica de interação entre as NPM, dita regime SMP interagente(SPMI).

Um sistema de NPM incorporados em um polímero não magnético tornou-se uma estrutura interessante para se analisar sistematicamente os efeitos da interação dipolar através da variação da concentração das nanopartículas[12,46,47.]. Seguindo essa ideia segue a Figura 6 onde foi objetivado estudar a resposta magnética de nanopartículas de magnetita revestidas por moléculas dispersas em parafina em diferentes concentrações, com diluição utilizada de 0.05, 0.5, 5 e 45 chamadas respectivamente de C005, C05, C5 e C45 e também uma amostra apenas de pó de magnetita.

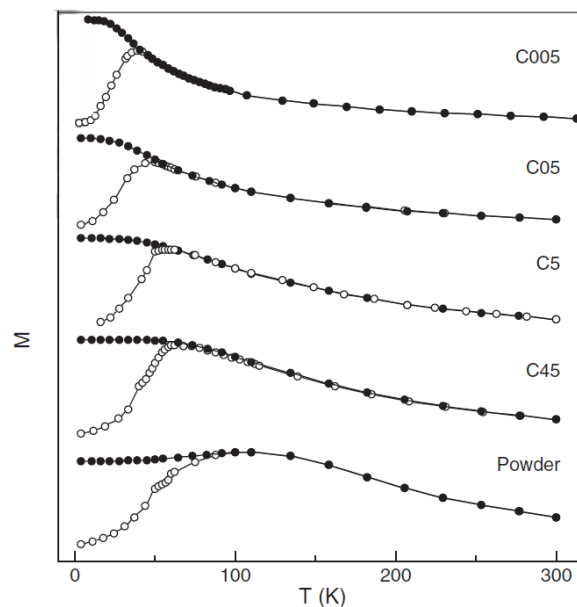


FIGURA 6: Curvas ZFC-FC de medidas de magnetização de nanopartículas de magnetita de diferentes concentrações[36].

Vemos claramente na Fig.6 que há um aumento na temperatura de bloqueio quanto maior for a concentração de nanopartículas, e também que a curva FC na região de irreversibilidade mostra qualitativamente a intensidade de interação entre as partículas. Todas as amostras mostram bons resultados, mas como visto anteriormente, encontrar bons ajustes através da função de Langevin não supreende, porém muitas vezes, apesar de corresponder a função de Langevin, os parâmetros de distribuição de tamanho obtido são bem diferentes dos obtidos pelos estudos estruturais. Contudo, usando o modelo ISP os resultados das montagem dos dados concordaram bastante com os parâmetros estruturais previstos.[36,46,47]

4.2 Efeitos da interação com a superfície

Nota-se a importância em falar dos efeitos de superfície pois, como já visto, em certos casos essas interações podem ser muito importantes para o sistema de nanopartículas considerado. Seguindo o processo de diminuição do tamanho da partícula, é suposto que ao diminuirmos o tamanho das partículas a fração de átomos que se estabelecem próximos a superfície aumenta tornando o efeito de superfície cada vez mais relevante. Por exemplo, para uma partícula de 3nm de diâmetro, 80% dos átomos são átomos de superfície[42,48]. Esses efeitos de interação com a superfície surgem, basicamente, da quebra de simetria da estrutura cristalina da partícula na superfície, que leva uma anisotropia de superfície específica a partir das taxas de ligações quebradas[37,49]. A ordenação na superfície da partícula afeta o comportamento magnético na mesma podendo se propagar para dentro da partícula. Essa influência pode se manifestar fortemente ou fracamente, devido a diversos parâmetros onde o principal é a temperatura em que a amostra está imersa [49]. Alguns experimentos têm mostrado que a temperatura de Curie decrise quando diminuimos o tamanho da partícula então, a magnetização na superfície da partícula é mais baixa do que no núcleo da partícula[50]. Isso já nos mostra que a relação núcleo e superfície em alguns casos, para certas temperaturas, torna-se importante em ser considerado.

Muitos desses sistemas exibindo efeitos de interação com a superfície podem ser descritos por um modelo chamado caroço-casca(core-shell)[51].

Esse modelo considera uma partícula com um núcleo ordenado ferromagneticamente ou antiferromagneticamente descrito pelo modelo de relaxação de Stoner – Wohlfarth e uma casca de spins desordenados que interagem entre si e com o núcleo, descrevendo de forma satisfatória as características observadas na magnetização para sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos[51].

No caso das pequenas nanopartículas o efeito de superfície é considerado estimando uma anisotropia efetiva, K_{eff} . Contudo, mesmo para partículas maiores os efeitos de superfície podem se tornar importantes, sendo uma análise cuidadosa necessária para separar os efeitos de desordem estrutural, interações interpartículas e contribuições de superfície[51, 37].

Assim, para um sistema SPM vemos a diferença na abordagem quando analisamos a magnetização pelo modelo de Stoner-Wohlfarth onde consideramos uma anisotropia única para cada partícula pois é analisado apenas a magnetização no interior da partícula, o que corresponderia ao núcleo no modelo caroço-casca.

Capítulo 5

Conclusões

A fim de conservar energia as partículas tendem a criar paredes de domínios magnéticas. Entretanto, ao diminuímos as dimensões da partícula o custo para criar uma parede de domínio é inviável, fazendo com que a partícula assuma um monodomínio magnético. Então, estando a partícula no estado de monodomínio, sua energia térmica pode superar a energia de anisotropia, conseqüentemente seu momento magnético oscila no tempo entre dois mínimos de energia, de acordo com o modelo de Stoner-Wohlfarth, caracterizando assim um estado superparamagnético (partícula no estado não bloqueado magneticamente).

Apesar das aproximações utilizadas para caracterizar o estado superparamagnético (1959 – Bean e Livingston), os resultados experimentais reportados na literatura, em muitos casos, conseguem ser explicados usando os modelos propostos. Porém, em sistemas nanoscópicos, onde não se pode utilizar essas aproximações, novos parâmetros, tais como interação dipolar entre as partículas e mudanças de anisotropias magnéticas, devem ser considerados a fim de se entender o sistema como um todo.

Os maiores esforços para a compreensão dos sistemas nanomagnéticos, em especial superparamagnéticos, se concentram nos casos onde as interações entre as partículas não podem ser desconsideradas. De fato, ainda não se estabeleceu um modelo padrão para esses casos, mas atualmente existem dois modelos, o de Hansen-Morup e o de Dormann-Nessais-Fiorani, que têm sido utilizados para descrever sistemas de nanopartículas no estado superparamagnético com interação de troca entre as partículas.

Notamos assim que uma possível continuação desse trabalho seria a obtenção de uma amostra superparamagnética onde tentaríamos controlar os parâmetros de interação a fim de confrontarmos com um dos modelos propostos, objetivando sua confirmação. Nesta perspectiva, deveríamos buscar produzir amostras de nanopartículas magnéticas no estado superparamagnético, mas acoplada magneticamente via uma matriz de um

ferromagneto mole. Isto favoreceria partículas de tamanhos muito pequenos, mas com tempos de relaxação grandes. Esta busca poderia, por exemplo, ampliar a densidade de gravação mantendo partículas de monodomínio fora do estado superparamagnético.

Referências Bibliográficas

- [1]A.K.Salem, P.C.Searson, e K.W.Leong. Multifunctional nanorods for gene delivery. *Nature Mater.*, 2:668–671, 2003.
- [2]A.P.Guimarães, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, introdução ao nanomagnetismo, 2006.
- [3]O.Petracic, *Institute of Experimental Physics/Condensed Matter Physics, Ruhr-University Bochum, 44780*, Superparamagnetic nanoparticle ensembles.
- [4]C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.), 1968.
- [5]B.D.Terris and T.Thomson, *J.Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R199 , 2005.
- [6]J.D.Livingston. A review of coercivity mechanisms. *Journal of Applied Physics* **52** , 1981.
- [7]H.C.Siegmann, J.Stöhr, *Magnetism. From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, 2006.
- [8]O’Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley & Sons, 1999.
- [9]S.Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.
- [10]R.Skomski and J.M.D.Coey, *Permanent Magnetism*, Taylor & Francis, 1999.
- [11] D.Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Taylor & Francis, 1998.
- [12] M.Knobel, W.C.Nunes, L.M.Socolovsky , E.De Biasi , J.M.Vargas , and J. C. Denardin , Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems, 2008.
- [13]P.Allia, M.Knobel, P.Tiberto , and F.Vinai, *Phys. Rev. B* **52**, 15398 (1995).
- [14]J.L. Dormann, F.D’Orazio, F.Lucari, E.Tronc, P.Prenè, J.P. Jolivet, D.Fiorani, R.Cherkaoui, and M. Nogués, *Phys. Rev. B* **53**, 1996.
- [15]J.d’Albuquerque e Castro, D. Altbir , J.C. Retamal, and P. Vargas, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 2002.
- [16]M.I.Darby, Tables of the Brillouin function and of the related function for the spontaneous magnetization . *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 1967.
- [17]D.J.Griffiths, *Introduction to Electrodynamics* Third Edition, 1999.
- [18]D.Halliday , R. Resnick ; K. S. Krane, *Física 3* , 4ª edição.
- [19]N.W.Ashcroft and N. D Mermin, *Solid State Physics*, 1976.
- [20]J.D.Jackson, *Classical Electrodynamics*, 1999.
- [21]G.Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press, 1998.

- [22]E.F.Kneller, R. Hawig , *The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets*, 1991.
- [23]P.Gaunt , "Magnetic viscosity and thermal activation energy". *Journal of Applied Physics* , B **59**, 1986.
- [24]E.C.Stoner and E.P.Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 240, 1948; Reprinted by *IEEE Trans. Magn.* 27, 1991.
- [25]B.D.Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*,1972.
- [26]W.C.Nunes,W.S.D. Folly, J.P.Sinnecker, and M.A. Novak, *Phys. Rev. B* 70, 014419 (2004).
- [27]E.V incent, J.Hamman, P.Prené, and E.Tronc, *J. Phys. I France* 4, 273 (1994).
- [28]R.H.Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* , 200, 359 (1999).
- [29]W.C.Nunes, F.Cebollada, M.Knobel, and D.Zanchet, *J. Appl. Phys.* 99, 08N705 (2006).
- [30]M.El-Hilo, I.Bsoul, A.Rousan, and A.Hudeish, *J. Magn. Magn. Mater. (Part 1)* 272–276, 327 (2004).
- [31]T.Jonsson, J.Mattson, C.Djurberg, F.A.Khan, P.Nordlab, andP.Sv endlindh, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4138 (1995).
- [32]S.Mørup and E.Tronc, *Phys. Rev. Lett.* 72, 3278 (1994).
- [33]V.Skumryev, S.Stoyanov, Y.Zhang, G.Hadjipanayis, D.Givord, and J.Nogues, *Nature* 423, 19 (2003).
- [34]P.Allia, M.Coisson, M.Knobel, P.Tiberto, and F.V inai, *Phys. Rev. B* 60, 12207 (1999).
- [35]D.Kechrakos and K.N.Trohidou, *Phys. Rev. B* 62, 3941 (2000).
- [36]L.M.Socolovsky, C.L.P. de Oliveira, J.C.Denardin, M.Knobel, and I. L. Torriani, *Physical Review B* 72, 184423 (2005).
- [37] E.De Biasi, R.D.Zysler , C.A.Ramos, and H.Romero, *Physica B* 320, 203 (2002).
- [38]D.A.Garanin and H.Kachkachi, *Phys. Rev. Lett.* 90, 065504 (2003).
- [39]M.F.Hansen, C.B.Koch, and S.Mørup, *Phys. Rev. B* 62, 1124 (2000).
- [40]M.F.Hansen and S.Mørup, *J. Magn. Magn. Matter.* 184, 262 (1998).
- [41]J.C.Denardin, A.L.Brandl, M.Knobel, P.Panissod, A.B.Pakhomov, H.Liu, and X.X.Zhang, *Phys. Rev. B* 65, 64422 (2002).
- [42]J.L.Dormann, D.Fiorani, and E.Tronc, *Adv. Chem. Phys.* 98, 283 (1997).
- [43]P.Allia, M.Coisson, P.Tiberto, F.Vinai, M.Knobel, M.A.Novak, and W.C.Nunes, *Phys. Rev. B* 64, 144420 (2001).
- [44]P.Podar, T.Telem-Shafir, T.Fried, and G.Markovich, *Phys. Rev.B* 66, 60403 (2002).

- [45] A.H.Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, 1966.
- [46] J.M.Vargas, L.M.Socolovsky, M.Knobel, and D.Zanchet, *Nanotechnology* 16, 285 (2005).
- [47] M.Knobel, W.C.Nunes, A.L.Brandl, J.M.Vargas, L.M.Socolovsky, and D.Zanchet, *Physica B: Physics of Condensed Matter* 354, 80 (2004).
- [48] J.L.Dormann and D.Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, 1992.
- [49] R.D.Zysler, H.Romero, C.A.Ramos, E.De Biasi, and D.Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* 266, 233 (2003).
- [50] S.Sako and K.Ohshima, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 944 (1995).
- [51] E.De Biasi, C.A.Ramos, R.D.Zysler and H.Romero, *Phys. Rev. B* 71, 104408 (2005).