

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Carlos Gentil Oro Lemos

**SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO PARA UMA
PARTÍCULA NANOMAGNÉTICA DO TIPO
NÚCLEO/CASCA**

Florianópolis(SC)

2013

Carlos Gentil Oro Lemos

**SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO PARA UMA
PARTÍCULA NANOMAGNÉTICA DO TIPO
NÚCLEO/CASCA**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Física para a
obtenção do Grau de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Wagner Figueiredo

Florianópolis(SC)

2013

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

A ficha catalográfica é confeccionada pela Biblioteca Central.

Tamanho: 7cm x 12 cm

Fonte: Times New Roman 9,5

Maiores informações em:

<http://www.bu.ufsc.br/design/Catalogacao.html>

Carlos Gentil Oro Lemos

**SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO PARA UMA
PARTÍCULA NANOMAGNÉTICA DO TIPO
NÚCLEO/CASCA**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre em Física”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis(SC), 22 de Março 2013.

Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
Coordenador

Banca Examinadora:

Dr. Wagner Figueiredo
Presidente

Dr. Wagner Figueiredo
Orientador

Dr. Márcio Santos

Dr. João Antônio Plascak

Dr. Evy Augusto Salcedo Torres

Dr. Joaquim Nestor Braga de Moraes

Dr. Alexandre da Cas Viegas

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à CAPES pela bolsa de mestrado concedida, permitindo total dedicação à pesquisa.

Agradeço a todos os professores que participaram da minha formação, em especial o professor Dr. Márcio Santos pela orientação desde a época de iniciação científica, além da colaboração ímpar para a conclusão deste trabalho. Também agradeço ao professor Dr. Wagner Figueiredo pela participação constante nas discussões e pelo auxílio nas soluções de problemas que surgiram no decorrer do desenvolvimento da dissertação. Por último, gostaria de agradecer ao professor Dr. Valderes Drago pelas boas discussões e a ajuda no melhor entendimento de trabalhos experimentais, além da oportunidade de fazer uma apresentação prévia de meu trabalho na sua disciplina.

Agradeço a todos aqueles que se colocaram a disposição para que o *cluster* Minerva, onde foram realizadas minhas simulações, funcionasse diariamente.

Agradeço também aos meus colegas da sala da Mecânica Estatística, que em diversos momentos ajudaram a descontraír seja tomando um café ou conversando sobre assuntos corriqueiros e de importância científica, além de prestar ajuda quando necessário.

Agradeço também aos colegas e amigos que fiz dentro da UFSC, em especial ao Diego Batista Leite, Rafael Brognoli Recco, André Gerent, Diego Emilio Zanellato, Rafael Bento Serpa e aos amigos que fiz ao longo da vida, em especial Diego Silveira, Willian do Nascimento, Abel Antônio Borges e Hélio José do Nascimento Jr., sendo que os dois últimos além de amigos, posso chamá-los de irmãos. Agradeço pela cordialidade, companheirismo e amizade nos momentos de alegria e necessidade.

E, principalmente, quero agradecer a minha família, a minha irmã Shiana Dadâmia Oro Lemos por quem tenho muito carinho e amor, ao meu pai Carlos Alberto Lemos, pois tem me apoiado em todas as minhas decisões e muito especialmente agradeço a minha mãe Ester Damaris Oro Lemos, que além de me dar o dom da vida, tem sido participativa e afetiva em todos os estágios da minha vida, tanto com seu apoio incondicional quanto pelo amor que sente por mim.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de um sistema magnético finito para modelar uma nanopartícula magnética formada por um número reduzido de momentos de dipolo magnético devido ao spin dos átomos. A nanopartícula é do tipo núcleo/casca, no qual a casca é formada por spins que interagem com outros spins da casca via interação de troca antiferromagnética enquanto para os spins do núcleo essa interação é ferromagnética. Na interface núcleo/casca a interação entre os spins do núcleo com spins da casca pode ser tanto ferro quanto antiferromagnética. Para descrever os possíveis estados de spin utilizamos o modelo XY para os spins, no qual os spins são considerados como variáveis contínuas, livres para apontar em qualquer direção do plano xy . Além da interação de troca, consideramos a anisotropia magnetocristalina, a anisotropia de troca e o efeito Zeeman. Nosso modelo foi estudado em uma rede com simetria quadrada, utilizando o método de Monte Carlo com a prescrição de Metropolis. Os resultados obtidos mostram que, na ausência de campo magnético externo, e da anisotropia de troca, o sistema passa continuamente de um estado ordenado para um estado desordenado em uma temperatura bem definida. Na presença de campos magnéticos externos o sistema apresenta o fenômeno do deslocamento dos ciclos de histerese apenas quando da introdução do termo de anisotropia de troca. Entretanto, tal deslocamento depende dos tamanhos do núcleo e da casca e também da intensidade do acoplamento entre os momentos da casca e do núcleo.

Palavras-chave: Sistemas magnéticos. Nanomagnetismo. Simulação de Monte Carlo. Algoritmo de Metropolis

ABSTRACT

In this work we studied the properties of a finite magnetic system for modeling a magnetic nanoparticle, which is formed by a reduced number of magnetic dipole moments due to the spin of the atoms. The nanoparticle is of the type core/shell wherein the shell is formed by spins interacting through an antiferromagnetic exchange interaction while for the spins belonging to core this interaction is ferromagnetic. The interaction between the spins at the interface core/shell can be either ferro or antiferromagnetic. To describe the states of the spins we used the XY model in which the spins are considered as continuous variables, free to point in any direction of the xy plane. Besides the exchange interaction, we also consider magnetocrystalline anisotropy, exchange anisotropy and the Zeeman effect. Our model has been studied in a lattice with square symmetry, using the Monte Carlo method along with the Metropolis prescription. The results show that in the absence of an external magnetic field and of the exchange anisotropy, the system continuously goes to a disordered state from an ordered state at a well defined temperature. In the presence of external magnetic fields the system displays the exchange bias phenomenon, that is, the displacement of the hysteresis loops, due to the introduction of the exchange anisotropy term. However, this displacement depends on the core and shell sizes, as well as, on the magnitude of the coupling between the shell and the core moments.

Keywords: Magnetic systems. Nanomagnetism. Monte Carlo simulation. Metropolis algorithm

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de vetores de momentos de dipolo magnético para um paramagneto.	27
Figura 2	Magnetização de um paramagneto <i>vs.</i> campo magnético para duas temperaturas diferentes com $T_1 < T_2$	28
Figura 3	Esquema de vetores de momentos de dipolo magnético para um ferromagneto.	30
Figura 4	Ciclo de histerese de um sistema ferromagnético; H_c é o campo coercivo, m_r a magnetização remanente e as setas indicam o sentido das curvas.	31
Figura 5	Domínios magnéticos de um ferromagneto (figura retirada de http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/056/htm/sec_4.htm).	32
Figura 6	Esquema de paredes de momentos de dipolo magnético para domínios magnéticos em um ferromagneto (figura retirada da referência (O'HANDLEY, 2000)).	33
Figura 7	Esquema de vetores de momentos de dipolo magnético para um antiferromagneto.	35
Figura 8	Curva esquemática de coercividade (H_{ci}) <i>vs.</i> tamanho da partícula ferromagnética (D), mostrando três regimes: <i>i</i>) Regime de monodomínio instável com $0 < D < D_p$ (superparamagnético); <i>ii</i>) Regime de monodomínio estável com $D_p < D < D_s$; <i>iii</i>) Regime multidomínio com $D > D_s$. (figura retirada da referência (CULLITY, 1972)).	38
Figura 9	Energia de uma partícula magnética monodomínio estável com anisotropia em presença de um campo H aplicado, em função do ângulo θ do campo com o eixo de anisotropia e para diferentes valores do campo. Note a mudança da forma da curva em	

função da intensidade de H (Figura retirada da referência (COEY, 1996)).	40
Figura 10 Estrutura cristalina mostrando os eixos de fácil e de difícil magnetização para $Fe(a)$, $Ni(b)$ e $Co(c)$. Curvas de magnetização respectivamente (figura retirada da referência (O'HANDLEY, 2000)).	44
Figura 11 Curvas de histerese a $77K$ para partículas Co/CoO . Curva cheia (1) ZFC, curva pontilhada (2) FC em $10000Oe$. (Figura retirada da referência (BEAN; MEIKLEJOHN, 1957)).	46
Figura 12 Diagrama esquemático para a configuração de spin de uma dupla camada FM-AFM nos diferentes estágios ($i - v$) para uma curva de histerese de um sistema que apresenta anisotropia de troca (figura retirada da referência (NOGUÉS; SCHULLER, 1999)).	48
Figura 13 Representação da nanopartícula na qual os pontos azuis pertencem a casca antiferromagnética e os losangos vermelhos pertencem ao núcleo ferromagnético.	50
Figura 14 Ampliação da figura 13 mostrando as interações entre spins da casca (J_c), spins do núcleo (J_n) e da interface (J_i).	51
Figura 15 Vetor de spin e suas componentes e campo magnético apontando em direção arbitrária e eixo de fácil magnetização.	52
Figura 16 Representação esquemática de duas subredes interpenetrantes para o cálculo da magnetização alternante. Os pontos vermelhos e pretos pertencem a subredes diferentes.	56
Figura 17 Esquema simplificado do algoritmo de Monte Carlo utilizando a prescrição de Metropolis.	59
Figura 18 (a) Curvas de magnetização total, do núcleo, da casca e alternante (b) magnetização total e das componentes x e y e (c) Susceptibilidade versus temperatura para $ j_c = j_i = d = 1, 0$ e $h = 0$.	63
Figura 19 Curvas de (a) magnetização total e (b) susceptibilidade	

versus temperatura para diferentes valores de d , $ j_c = j_i = 1,0$ e $h = 0$	64
Figura 20 Variação de d para obtenção dos valores das temperaturas pseudo-críticas (t_c). Sendo possível observa um comportamento linear de $t_c(d)$	65
Figura 21 Curvas de (a) magnetização total (b) magnetização alternante e (c) susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores de j_c , $j_i = d = 1,0$ e $h = 0$	66
Figura 22 Curvas de magnetização total versus temperatura para diferentes valores de j_c , $j_i = d = 1,0$ e $h = 0$	67
Figura 23 Curvas de magnetização total versus temperatura para diferentes valores de j_i , $ j_c = d = 1,0$ e $h = 0$	67
Figura 24 Curvas de magnetização total versus temperatura para diferentes valores de j_c e j_i , $d = 1,0$ e $h = 0$	68
Figura 25 Curvas de (a) magnetização da casca e (b) magnetização do núcleo versus temperatura para diferentes valores de j_c e j_i , $d = 1,0$ e $h = 0$	69
Figura 26 Curvas de susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores de j_c e j_i , $d = 1,0$ e $h = 0$	70
Figura 27 Curvas de (a) magnetização total, (b) magnetização alternante e (c) susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores de N_n , $ j_c = j_i = d = 1,0$ e $h = 0$	71
Figura 28 Curvas de (a) magnetização total, (b) magnetização da casca e (c) magnetização núcleo versus temperatura para diferentes valores de h e $ j_c = j_i = d = 1,0$	72
Figura 29 Curvas de susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores de h e $ j_c = j_i = d = 1,0$	73
Figura 30 Curvas de magnetização da componente x versus campo magnético para valores de t acima da t_c , $ j_c = j_i = d = 1,0$	74

Figura 31 Curvas de magnetização da componente x versus campo magnético para valores de t abaixo da t_c , $|j_c| = j_i = d = 1, 0, \dots$ 75

Figura 32 Curvas de magnetização da componente x versus campo magnético para diferentes valores de d , $|j_c| = j_i = 1, 0$ e $t = 0, 5, \dots$ 75

Figura 33 Curvas de (a) magnetização da componente x versus intensidade do campo magnético (b) magnetização da componente x versus componente x do campo magnético, (c) magnetização da componente y versus componente y do campo magnético para diferentes ângulos (ϕ) de h com o eixo fácil, $|j_c| = j_i = d = 1, 0$ e $t = 0, 5$. (d) Curvas da magnetização das componentes x e y versus componente x do campo magnético, para m_y foi usado um fator de escala de 4 vezes para melhor visualização dos ciclos de histerese. . 76

Figura 34 Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético com diferentes valores de d_{at} , $|j_c| = j_i = d = 1, 0$, $t = 0, 5$ e $L = 32$. h_c é valor do campo coercivo e h_e o valor do campo de troca ou campo de volta. 78

Figura 35 (a) Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de j_c , $j_i = d = d_{at} = 1, 0$, $t = 0, 5$ e $L = 32$ e (b) $|h_c/h_e|$ em função de $|j_c|$ 79

Figura 36 (a) Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de L , $|j_c| = j_i = d = d_{at} = 1, 0$ e $t = 0, 5$ e (b) $|h_c/h_e|$ em função de L 80

Figura 37 Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de N_n , $|j_c| = j_i = d = d_{at} = 1, 0$ e $t = 0, 5$ para tamanhos de rede (a) $L = 32$ e (b) $L = 24$ e (c) $|h_c/h_e|$ em função de N_n 81

Figura 38 (a) Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores

de j_i , $|j_c| = d = d_{at} = 1,0$, $t = 0,5$ e $L = 32$ e (b) $|h_c/h_e|$ em função de j_i 82

Figura 39 (a) Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de d_{at} e j_i , $|j_c| = d = 1,0$ e $t = 0,5$ e $L = 32$ 83

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 CARACTERÍSTICA DOS SISTEMAS MAGNÉTICOS	25
2.1 SISTEMAS MAGNÉTICOS	25
2.1.1 Paramagnetismo	26
2.1.2 Ferromagnetismo	29
2.1.3 Antiferromagnetismo	33
2.2 NANOMAGNETISMO	35
2.2.1 Dimensões da amostra e comprimentos caracterís- ticos	36
2.2.2 Quebra de simetria de translação	37
2.2.3 Magnetismo em partículas pequenas	39
2.3 HAMILTONIANA DE HEISENBERG	41
2.4 ANISOTROPIA MAGNÉTICA	43
3 MODELO E METODOLOGIA	49
3.1 MODELO	49
3.2 MÉTODO DE MONTE CARLO	52
3.3 ALGORITMO DE METROPOLIS	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 AUSÊNCIA DA ANISOTROPIA DE TROCA	61
4.2 O TERMO DE ANISOTROPIA DE TROCA	77
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	85
REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, a área que compreende o estudo de sistemas magnéticos está em crescente desenvolvimento. Isto ocorre, pois a sua riqueza fenomenológica vem permitindo um aumento gradativo em aplicações tecnológicas, compreendendo áreas tão díspares quanto biologia, geologia, engenharias, medicina e computação (EVANS; HELLER, 2003; SALEM; SEARSON; LEONG, 2003; WILTSCHKO; WILTSCHKO, 1995; WEL- LER; MCDANIEL, 2005).

As propriedades magnéticas dos materiais apresentam-se tão variadas e interessantes que, mesmo após dezenas de anos de estudo de sistemas magnéticos, ainda hoje elas são capazes de nos surpreender. De fato, desde a Grécia antiga o fenômeno da atração e repulsão entre materiais magnéticos era conhecido (ROCHA et al., 2002) e apesar do vasto conhecimento científico que foi sendo construído ao longo dos anos sobre este assunto, nos deparamos (principalmente a partir da década de sessenta) com alguns fenômenos completamente novos e desconhecidos, que só puderam ser descobertos graças a novas técnicas de produção de amostras em escala nanoscópica. É o caso, por exemplo, do superparamagnetismo, no qual um sistema contendo grãos magnéticos individuais torna-se magnetizado apenas na presença de um campo magnético externo (BROWN, 1963). Temos também o fenômeno da magnetoresistência gigante (GMR - giant magnetic resistance), no qual é observado uma variação substancial na resistência elétrica de multicamadas magnéticas intercaladas com camadas não magnéticas (BAIBICH et al., 1988). Como, em geral, estes novos fenômenos surgem em sistemas cuja escala é nanoscópica, eles foram classificados como fenômenos nanomagnéticos. Tais sistemas podem ser estudados através de técnicas experimentais, por uma abordagem analítica ou através de simulações computacionais.

Outro fenômeno interessante, que é alvo de estudo deste trabalho, é o comportamento de nanopartículas magnéticas do tipo núcleo/casca (*core/shell*) e filmes finos de multicamadas quando resfriadas. De fato, estes sistemas apresentam diferentes comportamentos se resfriados na presença (*FC: field cooling* - resfriamento a campo) ou não (*ZFC: zero field cooling* - resfriamento a campo nulo) de campos magnéticos externos. Observa-se que, nas curvas de histerese obtidas através do método FC, há um deslocamento da mesma devido ao surgimento de um novo tipo de anisotropia, que privilegia uma direção e um sentido para a magnetização, quebrando assim a simetria das curvas

de histerese. Os primeiros trabalhos a apresentarem observações sobre este fenômeno foram realizados por Meiklejohn e Bean (BEAN; MEIKLEJOHN, 1957), ainda na década de cinquenta, ao manipularem partículas de Co/CoO que possuem estrutura do tipo núcleo/casca. Outros arranjos experimentais foram então montados ($CoO/CoFe_2O_4$, NiO/Co , FeF_2/Fe , Fe_3/CoO , CoO /permalloy, NiO /permalloy etc, (KODAMA; MAKHLOUF; AL-ATTAR, 2008; LIMA et al., 2012; KLEM et al., 2007)) e também mostraram este fenômeno. Entretanto, abordagens analíticas e de simulações computacionais tornaram-se necessárias para uma melhor compreensão do fenômeno (NOGUÉS; SCHULLER, 1999; POLAT; YÜKSEL; VATANSEVER, 2012; ZAIM; KEROU; AMRAOUI, 2009).

Então, com o intuito de melhor compreender as propriedades físicas destes sistemas propomos, neste trabalho, o estudo de uma nanopartícula magnética formada por um número finito de spins através do modelo XY que interagem via interação de troca. Além disso, consideramos a interação spin-órbita, através da inclusão de um termo de anisotropia magnetocristalina, e levamos em conta o efeito Zeeman. Nossa partícula tem a peculiaridade de ser do tipo núcleo/casca, no qual spins do núcleo interagem de forma ferromagnética enquanto os spins da casca interagem de forma antiferromagnética. Através de análises das curvas de magnetização, susceptibilidade versus temperatura e magnetização versus campo magnético externo, que serão obtidas via método de simulação numérica de Monte Carlo, pretendemos determinar as características magnéticas da nanopartícula. A fim de atingir os objetivos deste trabalho, organizamos a dissertação da seguinte forma: no Capítulo 2 apresentamos uma visão geral sobre sistemas magnéticos e nanomagnéticos, com ênfase no modelo de spins de Heisenberg e no Capítulo 3 definimos o modelo para a partícula nanomagnética do tipo núcleo/casca, além de detalhar a metodologia que será utilizada (simulações de Monte Carlo com a prescrição de Metropolis). No Capítulo 4 são discutidos os resultados obtidos e, por último, no Capítulo 5 delineamos nossas conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

2 CARACTERÍSTICA DOS SISTEMAS MAGNÉTICOS

2.1 SISTEMAS MAGNÉTICOS

A habilidade de certos materiais em adquirir um valor alto e permanente para sua magnetização, como é o caso dos materiais constituídos por ferro, níquel e cobalto (OLIVEIRA, 2005), e assim gerar um campo magnético, sempre despertou o interesse no estudo dessa classe de materiais. A fim de poder classificar e explorar suas propriedades, estes materiais têm sido alvo de estudos desde o século XVI, apesar de conhecidos desde a Grécia Antiga. Entretanto, o primeiro cientista a propor um modelo adequado para compreender as propriedades dos materiais magnéticos foi André Marie Ampère por volta do século XIX (ROCHA et al., 2002). Ele propôs que um ímã natural nada mais era do que uma infinidade de pequeninas espiras de correntes capazes de gerar um momento magnético total e assim criar um campo magnético. Tal modelo possibilitou a introdução dos conceitos de magnetização e susceptibilidade magnética. Atualmente, o modelo, mesmo que ultrapassado, pode nos dar uma noção qualitativa das características dos materiais magnéticos. De fato, quando saímos do ponto de vista macroscópico e vamos para o microscópico, os materiais magnéticos são entendidos como um conjunto de momentos de dipolo magnético, interagentes ou não, que têm suas origens na natureza quântica da matéria. Quando os vetores momentos de dipolo magnético orientam-se preferencialmente ao longo de uma dada direção, sua densidade líquida, medida pela magnetização, é diferente de zero. Por outro lado, se os vetores momentos de dipolo magnético apontam aleatoriamente em todas as direções, a magnetização é nula.

A orientação dos momentos de dipolo magnético individuais depende de cada material. De forma geral eles podem estar paralela ou antiparalelamente alinhados, ou ainda aleatoriamente distribuídos. Tal comportamento provê um meio de classificar os materiais magnéticos (O'HANDLEY, 2000). Assim, por exemplo, em materiais cristalinos definimos um material ferromagnético quando os momentos de dipolo magnético estão naturalmente alinhados ao longo de uma dada direção. Já nos materiais paramagnéticos, o alinhamento dos momentos de dipolo magnético é completamente aleatório. Entretanto, devido ao Efeito Zeeman, os momentos de dipolo magnético de um material paramagnético podem estar orientados ao longo da direção de aplicação do campo magnético externo. Um caso curioso é o dos materiais

antiferromagnéticos, pois apesar de suas magnetizações serem nulas, eles apresentam um ordenamento espacial entre os momentos de dipolo magnético. Neste caso, os momentos de dipolo magnético vizinhos estão na mesma direção, mas apontam em sentidos opostos. A tendência dos momentos de dipolo magnético orientarem-se ou não num dado material, está relacionado com a forma com que se dá a interação entre eles.

Além da dependência de um campo magnético externo e da interação existente, ou não, entre os momentos de dipolo magnético, os materiais magnéticos podem mudar de comportamento dependendo da temperatura em que se encontram. Em geral, acima de uma dada temperatura todos os materiais magnéticos que apresentam comportamento magnético abaixo dessa temperatura, perdem sua magnetização. Isto é, seus momentos de dipolo magnético apontam aleatoriamente em todas as direções e então o material é dito estar numa fase paramagnética. Dizemos, então, que o material magnético pode sofrer uma transição entre fases ferromagnética e paramagnética se ocorrer uma variação na sua temperatura.

Alguns outros materiais são chamados de ferrimagnetos. Neste caso, existe também certa interação entre os momentos magnéticos e abaixo de uma dada temperatura observa-se uma magnetização não nula. O que os diferencia dos ferromagnetos é que a interação se dá entre momentos magnéticos que possuem valores diferentes.

Além dos tipos de materiais magnéticos cristalinos acima citados, existem outras formas de magnetismo. De fato, ainda nos materiais cristalinos, podemos ter o helimagnetismo. Também para materiais amorfos existe uma classificação semelhante àquela dos materiais cristalinos. Por último, podemos citar também o efeito diamagnético, que aparece em todos os materiais e nos quais ocorre uma pequena resposta da amostra em relação ao campo magnético externo aplicado porém esta resposta magnética é oposta ao campo.

A seguir explicamos detalhadamente os tipos de magnetismo que serão considerados ao longo deste trabalho.

2.1.1 Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos apresentam um magnetismo fraco, pois só apresentam comportamento magnético na presença de um campo magnético externo. De fato, na ausência de campo magnético externo, seus momentos de dipolo magnético apontam aleatoriamente em todas

as direções. Tal comportamento pode ser observado na figura 1.

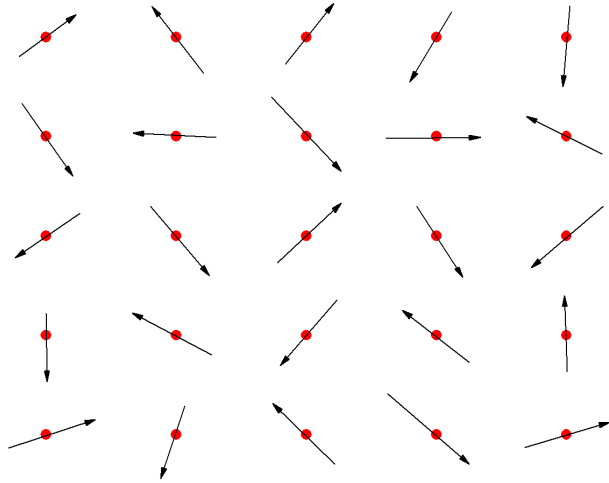


Figura 1: Esquema de vetores de momentos de dipolo magnético para um paramagneto.

Sob a ação de campos magnéticos de baixa intensidade, a resposta de um meio paramagnético é linear. Nesse caso é conveniente tratar os materiais paramagnéticos como meios lineares e escrever uma equação constitutiva relacionando a magnetização do meio (homogêneo e isotrópico) com o campo magnético aplicado através de

$$\vec{M} = \chi_0 \vec{H}, \quad (2.1)$$

sendo χ_0 a susceptibilidade magnética da amostra. Para os materiais paramagnéticos a susceptibilidade magnética, que é a capacidade do material de magnetizar-se sob a ação de um campo magnético externo, é sempre positiva, porém pequena. Para campos magnéticos relativamente altos perde-se o comportamento linear, pois ocorre a saturação da magnetização. Nessa situação todos os vetores momentos de dipolo magnético estarão apontando na direção (e sentido) do campo externo. Com isso, qualquer acréscimo na intensidade do campo não implica no aumento de magnetização do sistema. Na figura 2 é possível observar

o comportamento de uma amostra paramagnética na presença de um campo magnético externo para duas diferentes temperaturas. Vale salientar que o valor da susceptibilidade para paramagnetos é da ordem de 10^{-4} até 10^{-6} (adimensional no SI), isto é, para cada Tesla de campo magnético aplicado teremos da ordem de $10^{-5} A/m$ de magnetização para um material de susceptibilidade da mesma ordem, por isso ser classificado como um magneto fraco (O'HANDLEY, 2000).

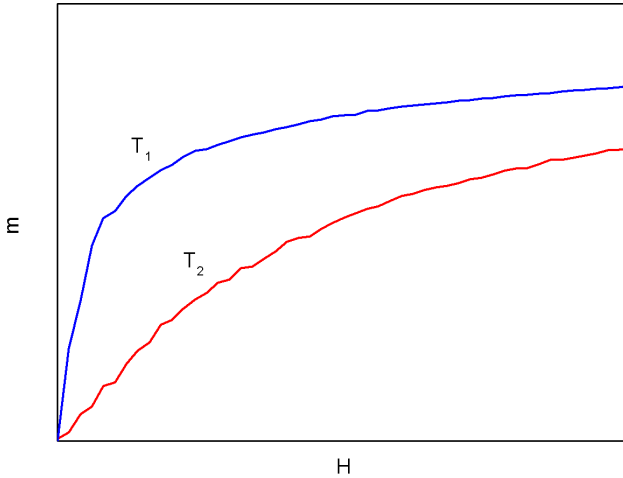


Figura 2: Magnetização de um paramagneto *vs.* campo magnético para duas temperaturas diferentes com $T_1 < T_2$.

A susceptibilidade magnética que é a variação da magnetização com relação a variação do campo magnético, também depende da temperatura da amostra, conforme pode ser visto na figura 2. Para paramagnetos ideais, isto é, materiais que são paramagnéticos a qualquer temperatura, a susceptibilidade magnética se comporta de acordo com a lei de Curie, isto é:

$$\chi_0 = \frac{C}{T}, \quad (2.2)$$

onde C uma constante positiva. Ambas as equações acima definem

um paramagneto numa visão macroscópica ou Termodinâmica. Entretanto, tratando o problema microscopicamente, com o auxílio da Mecânica Estatística, podemos dizer que os paramagnetos são materiais compostos de momentos de dipolo magnético microscópicos não interagentes entre si, pois a energia de interação entre os dipolo magnético é de intensidade muito menor que a energia térmica. Por outro lado, para materiais que não são paramagnetos ideais, mas possuem comportamento paramagnético acima de uma determinada temperatura, a susceptibilidade χ_0 se comporta de acordo com a lei de Curie-Weiss:

$$\chi_0 = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (2.3)$$

A constante Θ é negativa para materiais que sofrem transição de fase para uma fase antiferromagnética e positiva para uma fase ferromagnética (OLIVEIRA, 2005; O'HANDLEY, 2000) .

2.1.2 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é caracterizado pela existência de magnetização residual no material sem que haja campo magnético externo aplicado sobre ele. Tal comportamento decorre devido à interação existente entre os momentos de dipolo magnético que tendem a se alinhar entre si como mostra a figura 3. O alinhamento provoca uma magnetização diferente de zero, característica peculiar desses tipos de materiais. Entretanto, a magnetização é susceptível a mudança de valores em função de um campo magnético externo aplicado e também da temperatura. Mas, diferentemente da resposta dos materiais paramagnéticos a campos baixos, seu comportamento é não-linear.

Ademais, além do campo magnético aplicado e da temperatura, seu “histórico” magnético prévio é também muito importante. Para observar o comportamento típico de um ferromagneto construímos curvas num gráfico $M \times H$, denominadas curvas de histerese, e que podem ser observadas na figura 4 para uma dada temperatura (O'HANDLEY, 2000; GRIFFITHS, 2011).

Alguns pontos nas curvas de histerese devem ser definidos. O primeiro, o ponto H_c , conhecido como campo coercivo, é o campo magnético necessário para que a magnetização da amostra seja nula; o segundo ponto, m_r , representa o valor da magnetização a campo nulo e é denominada de magnetização remanente, como pode ser visto na figura 4. Outra característica muito importante é a largura do ciclo de

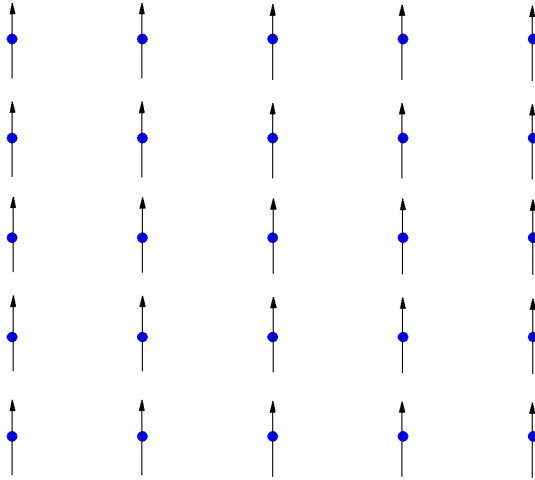


Figura 3: Esquema de vetores de momentos de dipolo magnético para um ferromagneto.

histerese. Ela define se o material é magneticamente mole ou duro. De fato, em se tratando de um sistema ferromagnético, quanto mais largo for o ciclo de histerese (ou o valor do campo coercivo), mais difícil de inverter o sentido da magnetização. Conseqüentemente, maior a dureza magnética do material. Contudo, a observação dos ciclos de histerese está diretamente relacionada com a temperatura do material, pois todos os materiais ferromagnéticos podem deixar de sê-lo, na ausência de campos magnéticos externos, tornando-se paramagnéticos, se sua temperatura for maior que certa temperatura característica. Portanto, os materiais ferromagnéticos podem apresentar duas fases: a ferromagnética e a paramagnética, sendo que a transição entre as fases pode ser contínua ou descontínua. A temperatura no qual ocorre uma transição contínua entre estes dois comportamentos é conhecida como temperatura crítica (T_c), e no caso dos materiais ferromagnéticos também de temperatura de Curie. Como mencionado a transição de fase entre as fases paramagnética e ferromagnética pode ocorrer de duas formas: a) partindo de temperaturas no qual o sistema está na fase ferromagnética,

a magnetização, com o aumento da temperatura, vai continuamente a zero em T_c e neste caso temos uma transição contínua, ou de segunda ordem e T_c é a temperatura crítica; b) partindo de temperaturas no qual o sistema está na fase ferromagnética, a magnetização sofre uma descontinuidade com o aumento da temperatura. Neste caso temos uma transição descontínua, ou de primeira ordem, mas a temperatura não é uma temperatura crítica (Fenômenos ditos críticos só ocorrem com transições de fase contínuas). Como a magnetização é o parâmetro utilizado para caracterizar a transição entre estas duas fases, dizemos que ela é o parâmetro de ordem do sistema (OLIVEIRA, 2005; GRIFFITHS, 2011; SALINAS, 2008).

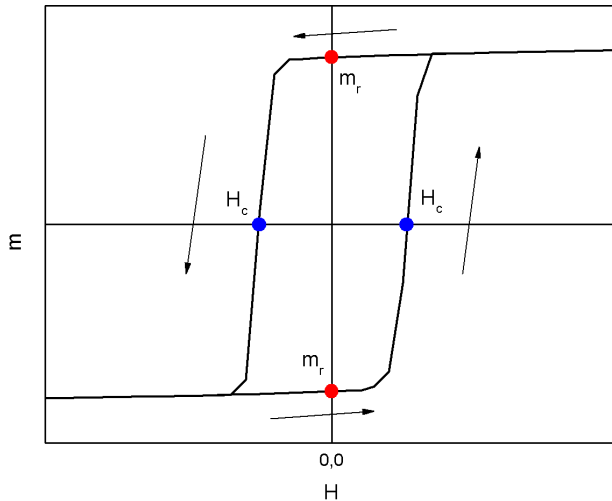


Figura 4: Ciclo de histerese de um sistema ferromagnético; H_c é o campo coercivo, m_r a magnetização remanente e as setas indicam o sentido das curvas.

Os meios ferromagnéticos são de uso comum na fabricação de transformadores, motores elétricos, componentes eletrônicos de armazenagem magnética de dados e etc., pois a resposta magnética do material é muito grande se comparado à de um material paramagnético, isto é, sua susceptibilidade magnética é muito alta, aproximadamente da ordem de 10^4 até 10^6 (adimensional no SI) para os materiais ferro-

magnéticos mais comuns (O'HANDLEY, 2000).

Nesse ponto é interessante observar que nem sempre um material ferromagnético apresenta magnetização diferente de zero abaixo da temperatura de Curie. Para entender este comportamento lembramos que os momentos de dipolo magnético têm sua origem no spin dos elétrons dos átomos magnéticos, em geral, a forte interação entre os momentos magnéticos aparece devido à interação coulombiana entre spins de átomos vizinhos. Portanto, este tipo de interação, conhecida como interação de troca, é de curto alcance, sendo relevante apenas nas vizinhanças de um dado momento de dipolo magnético. Com isso, podem ser formados regiões na amostra, ou domínios, em que os momentos de dipolo magnético ficam alinhados numa dada direção e sentido, dando origem a um supermomento de dipolo magnético. O mesmo pode ocorrer em diferentes regiões da amostra sem que a orientação dos supermomentos nos domínios magnéticos sejam as mesmas (figura 5). A introdução do conceito de domínio magnético é devida a Pierre Weiss (O'HANDLEY, 2000).

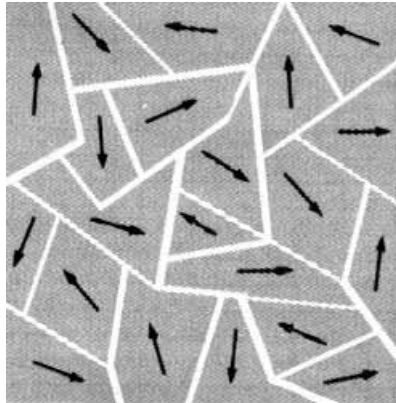


Figura 5: Domínios magnéticos de um ferromagneto (figura retirada de http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/056/htm/sec_4.htm).

Num domínio magnético os momentos de dipolo magnético tendem a ficar paralelos entre si fazendo com que haja magnetização natural em cada domínio magnético individual. Entretanto, um material de grandes dimensões irá possuir diversos domínios magnéticos, cujos momentos de dipolo totais, digamos m , interagem via a chamada interação dipolar, que também é de origem eletromagnética porém é de longo

alcance. A minimização dessa energia de interação dipolar faz com que os momentos magnéticos dos domínios apontem aleatoriamente, resultando numa magnetização nula para a amostra. Os domínios magnéticos são separados por paredes (linhas contínuas nas figuras 5 e 6), com espessura entre 10 e 100 nm, nas quais ocorre uma mudança abrupta dos momentos magnéticos entre dois domínios (figura 6). Quando reduzimos o tamanho das amostras, a ponto de seu tamanho ser da mesma ordem de grandeza dos domínios magnéticos, haverá um único domínio com magnetização natural em qualquer instante de tempo.

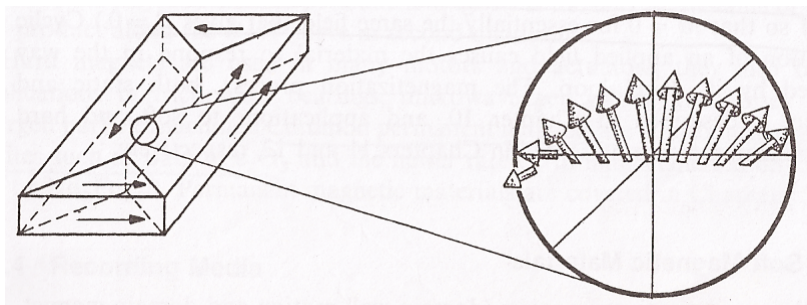


Figura 6: Esquema de paredes de momentos de dipolo magnético para domínios magnéticos em um ferromagneto (figura retirada da referência (O'HANDLEY, 2000)).

Assim, a diminuição do tamanho da amostra permite que a magnetização remanente possa existir devido a não formação de multidomínios. No entanto, para materiais com multidomínios apresentarem magnetização é necessário a aplicação de um campo magnético externo. Neste caso os momentos magnéticos dos domínios alinham-se ao campo e a amostra como um todo passa a ter um único domínio. Quando o campo magnético é desligado, observa-se que a magnetização remanente permanece por certo período de tempo até que ocorra novamente a formação dos multidomínios facilitada pela energia térmica (O'HANDLEY, 2000; OLIVEIRA, 2005).

2.1.3 Antiferromagnetismo

Assim como materiais paramagnéticos, os materiais antiferromagnéticos são materiais no qual a magnetização é igual ou muito próxima de zero. No entanto, diferentemente do caso paramagnético, onde

os momentos de dipolo magnético apontam aleatoriamente no espaço, os momentos de dipolo magnético em materiais antiferromagnéticos tendem a certo ordenamento, abaixo de uma dada temperatura. O fato da magnetização ser zero é porque seus momentos de dipolo magnético estão orientados antiparalelamente e sua soma vetorial se anula como pode ser visto na figura 7. Para entender o comportamento de um antiferromagneto podemos pensar na formação de sub-redes nos quais os momentos de dipolo magnético (de spin) são localizados de acordo com sua orientação. Então, por exemplo, para uma situação na qual os momentos de dipolo apontam numa única direção, dois sentidos são possíveis. Neste caso colocamos os momentos que apontam num mesmo sentido numa sub-rede e os que apontam em sentido oposto em outra sub-rede. Agora as magnetizações em cada sub-rede são diferentes de zero, que ao serem somadas levam a um valor nulo. Por outro lado, se as magnetizações das sub-redes são subtraídas, obtêm-se um valor diferente de zero e próximo ao valor de saturação. Tal parâmetro é conhecido como magnetização alternante (*staggered*), que é útil para diferenciar uma fase antiferromagnética de uma fase paramagnética. De fato, na fase paramagnética, no qual os momentos magnéticos estão aleatoriamente distribuídos, a magnetização alternante também será nula, pois as magnetizações das sub-redes serão nulas. Partindo de um estado ordenado antiferromagneticamente podemos atingir um estado paramagnético através do aumento da temperatura do sistema. Neste caso, semelhante à transição ferro-paramagnética, observamos uma transição entre as fases antiferro e paramagnética, porém o parâmetro de ordem passa a ser a magnetização alternante. Se a transição de fase for contínua, a temperatura crítica em que ocorre a transição entre as duas fases é chamada de temperatura de Néel (T_n).

Em um material antiferromagnético cristalino, é a sua estrutura que define como os momentos magnéticos serão arrançados. O arranjo pode ser simples, complexo, alternante, espiral entre outros (OLIVEIRA, 2005). No caso de uma estrutura simples pode-se ter uma rede tetragonal de corpo centrado ou uma rede cúbica simples formando duas sub-redes equivalentes e interpenetrantes, nas quais os momentos de dipolo magnético vizinhos pertencem a sub-redes diferentes favorecendo o ordenamento em sentidos opostos.

O grande problema de materiais antiferromagnéticos é que possuem limitada aplicação tecnológica, pois como sua magnetização é nula, não produz campo magnético. Além disso, a interação entre seus momentos de dipolo magnético são fortes de forma que os momentos de dipolo são pouco afetados por campos externos (O'HANDLEY, 2000).

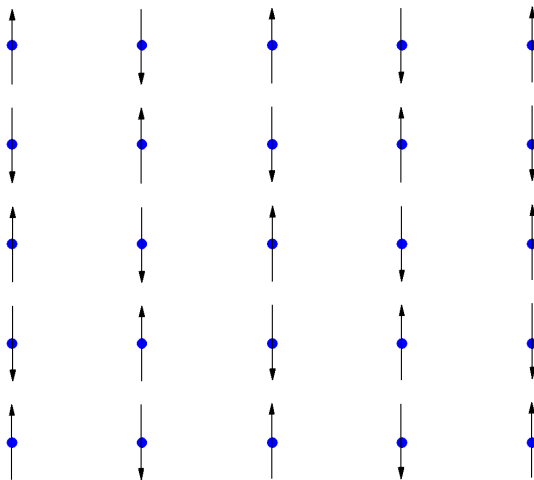


Figura 7: Esquema de vetores de momentos de dipolo magnético para um antiferromagneto.

2.2 NANOMAGNETISMO

Como citado anteriormente, o estudo do magnetismo sempre provocou interesse em cientistas. De forma geral houve, com o passar do tempo, a melhoria nas técnicas de manipulação e caracterização de sistemas magnéticos permitiu avanços na mensuração dos efeitos e propriedades magnéticas de tais sistemas. Com o avanço da tecnologia, estudos experimentais de partículas cada vez menores puderam ser realizados, e assim como as propriedades magnéticas, outras propriedades de interesse, como a elétrica e a mecânica, foram sendo descobertas. Quando uma propriedade qualquer é dependente do tamanho do material dizemos que a propriedade exibe um efeito de tamanho (CULLITY, 1972). Um exemplo, é a mudança no valor do limite de elasticidade de um pequeno filete de ferro de diâmetro de 50 microns, que é mil vezes maior que o mesmo ferro na forma de uma haste monocristalina de diâmetro de um centímetro.

As propriedades magnéticas de um determinado material que

possui escala nanoscópica ou mesoscópica são estudadas em uma área da Física conhecida como nanomagnetismo. Ela abrange o estudo das propriedades, efeitos e aplicações do magnetismo de nanopartículas isoladas, nanofios, filmes finos e multicamadas, ou mesmo amostras magnéticas volumosas que incorporam partículas nanoscópicas.

O nanomagnetismo tem muitas aplicações práticas, perpassando áreas como da Geologia, Farmacologia e Biologia, além de estar presente na construção de dispositivos eletrônicos, na gravação magnética e em ferrofluidos (EVANS; HELLER, 2003; SALEM; SEARSON; LEONG, 2003; KLEM et al., 2007).

O comportamento diferenciado de materiais de escalas nanoscópicas, em relação aos mesmos materiais na escala macroscópica, tem sua origem justamente no tamanho do material. Propriedades e fenômenos antes atenuados pelo grande tamanho das amostras agora podem ser observados. Assim, algumas diferenças entre amostras nanoscópicas e macroscópicas podem ser citadas. Entre eles temos as dimensões comparáveis a comprimentos característicos, como por exemplo, o tamanho limite de monodomínios magnéticos e quebra de simetria de translação, que resulta em sítios com número de coordenação reduzido e uma maior proporção de átomos superficiais (GUIMARAES, 2006).

2.2.1 Dimensões da amostra e comprimentos característicos

Em nanomagnetismo um exemplo simples e importante é o caso de materiais magnéticos no qual seus comprimentos, em uma ou mais dimensões, são comparáveis ao tamanho crítico de domínio magnético do material. Entretanto, existem outros comprimentos característicos. Entre eles estão o alcance da interação de troca, o comprimento de difusão de spin, a largura das paredes de domínio. Alguns valores destes comprimentos estão destacados na tabela 1.

O tamanho da partícula magnética, se comparado ao tamanho crítico de seu domínio magnético, é uma das características mais importantes do nanomagnetismo, pois uma partícula nanomagnética possui dois limites de tamanho que determinam seu comportamento magnético conforme podemos observar na figura 8. Sendo assim para qualquer partícula que tenha seu tamanho acima do limite superior, esta se encontrará numa região de multidomínios e então seu campo coercivo será cada vez menor com o aumento de tamanho da partícula. Por outro lado, se a partícula possui tamanho menor que o limite inferior, ela estará na região de monodomínio. Porém será uma partícula com

Símbolo	Comprimento	Valor típico (nm)
d_a	Distancia interatômica (<i>Fe</i>)	$2,5 \cdot 10^{-1}$
a_{tr}	Alcance da interação de troca	$\sim 10^{-1} - \sim 1$
d_{RKKY}	Alcance da interação RKKY	$\sim 10^{-1} - \sim 10$
D_{crit}	Tamanho máximo de domínio	$10 - 10^4$
δ	Largura da parede de domínio	$\sim 1 - \sim 10^2$
d_{tr}	Comprimento de troca	$\sim 1 - \sim 10^2$
d_{ds}	Comprimento de difusão de spin	$\sim 10 - 10^2$
l_{cm}	Livre caminho médio	$\sim 1 - 10^2$
ζ	Comprimento de coerência	$\sim 1 - 10^2$
λ_F	Comprimento de onda de Fermi/metálico	$\sim 0,1$
λ_F	Comprimento de onda de Fermi/semicondutor	$\sim 10^2$

Tabela 1: Alguns comprimentos relevantes no magnetismo e suas magnitudes características (tabela retirada da referência (GUIMARAES, 2006) baseada na referência (DENNIS et al., 2002)).

comportamento magnético instável e com campo coercivo nulo. Tal regime é conhecido como superparamagnetismo e, neste caso, o comportamento magnético é análogo ao paramagnetismo. A diferença entre eles é que a orientação do momento de dipolo total é que é de forma aleatória. Na região de tamanho intermediário entre esses dois limites, a partícula é de domínio único e magneticamente estável.

2.2.2 Quebra de simetria de translação

Se pudesse existir um cristal de tamanho infinito, as propriedades periódicas do cristal se manteriam por todo o corpo dele. No entanto, para cristais de tamanho finito isso não ocorre, pois o cristal pode perder parcialmente sua cristalinidade na borda, ou mesmo se tornando totalmente amorfo em sua fronteira, e assim quebrando sua simetria de translação. Além disso, em sistemas nanoscópicos, uma proporção significativa de átomos se encontra na fronteira e as contribuições superficiais que antes eram atenuados, agora começam a ter importância para o sistema. Portanto, a ausência de simetria de translação no sistema traz várias consequências importantes para as propriedades físicas deste tipo de sistema.

Alguns outros pontos importantes com relação a quebra de simetria do sistema devem ser discutidos: o vínculo entre dimensionalidade e as propriedades físicas do sistema; Mudança no número de coordenação dos átomos na interface entre multicamadas e também na superfície; e

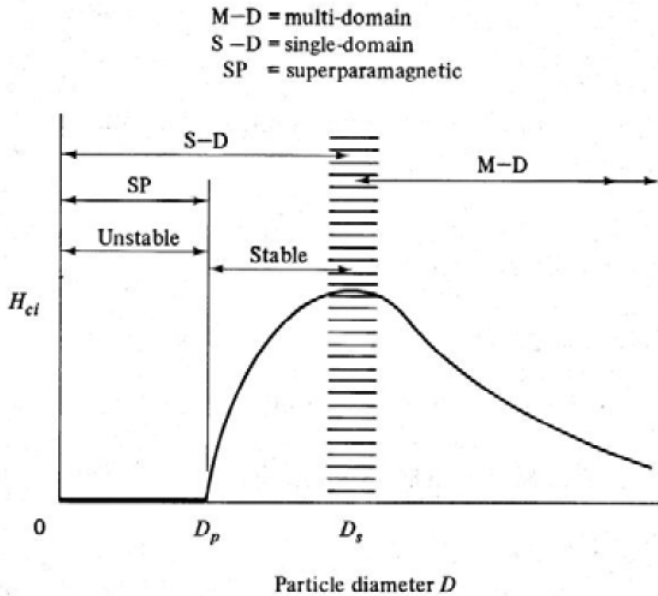


Figura 8: Curva esquemática de coercividade (H_{ci}) *vs.* tamanho da partícula ferromagnética (D), mostrando três regimes: *i*) Regime de monodomínio instável com $0 < D < D_p$ (superparamagnético); *ii*) Regime de monodomínio estável com $D_p < D < D_s$; *iii*) Regime multidomínio com $D > D_s$. (figura retirada da referência (CULLITY, 1972)).

o aumento da proporção entre átomos da superfície e/ou interface em relação ao volume.

Em qualquer sistema o número de vizinhos de um determinado átomo no volume de um material é sempre maior que os átomos que compõem a superfície. Num sistema contendo dois tipos diferentes de espécies atômicas, por exemplo, na forma de camadas, sendo que entre eles há uma interface, os elementos que estão presentes no interior do material têm número de vizinhos diferente dos que compõem a interface. Já na superfície, além de seu número reduzido de vizinhos, estes átomos podem estar em superfícies planas, vértices de degraus ou no interior do degrau, modificando assim sua dimensionalidade e densidade de estados eletrônicos, que por consequência modifica a banda de energia eletrônica (BUSCHOW, 2006).

Então, de forma geral, a estrutura eletrônica do interior do ma-

terial e de sua superfície apresentam diferenças devido às diferenças no número de coordenação. Com isso é de se esperar que com o aumento ou a diminuição de partículas na vizinhança de superfícies, fenômenos físicos tendem a se modificar, levando a crer que a proporção de átomos superficiais é um fator importante. De fato, sistemas nos quais os átomos da superfície são responsáveis por parte do processo envolvido, como no caso de catalisadores, quanto maior é a superfície do material maior é a área de contato, permitindo um aumento na quantidade de reações. Para sistemas esféricos, por exemplo, onde o volume é diminuído, o número de átomos na superfície diminui a uma razão de r^2 , enquanto no volume diminui numa razão de r^3 , e a relação superfície-volume aumenta a uma razão r^{-1} . Para o caso de um material não ser uma partícula, mas sim um filme fino composto por poucas camadas de átomos, sua superfície será formada por todos, ou quase todos os átomos do volume, aumentando ainda mais a importância da camada de átomos superficiais.

2.2.3 Magnetismo em partículas pequenas

Em geral, a forma dos materiais que apresentam comportamentos nanomagnéticos são duas: filmes finos ou partículas pequenas (grãos). Como o objeto de estudo deste trabalho é a investigação de partículas pequenas não será discutido a fenomenologia de filmes finos. Portanto, será necessário discutir apenas os fatores externos e internos que influenciam nas propriedades magnéticas das nanopartículas. Primeiro é importante conhecer o tamanho da partícula, pois como já comentado anteriormente, propriedades magnéticas são dependentes do tamanho. Assim, por exemplo, a temperatura de ordenamento magnético, a magnetização de saturação, a remanência e o campo coercivo são propriedades que devem ser estudadas em sistemas nanoscópicos.

Um caso curioso é a inversão da magnetização em partículas de monodomínio estável, isto é, partículas que possuem volume maior que o volume crítico do superparamagnetismo. De fato, a magnetização nestas pequenas partículas aponta em uma dada direção devido a anisotropia espacial da partícula. Ou seja, ela é indiferente quanto ao sentido. Por isso quando a magnetização da partícula se encontra numa determinada direção e sentido, sua inversão de sentido se dá apenas pela competição entre a energia térmica e a energia de anisotropia, na ausência de campo magnético externo. Assim para inverter a magnetização é necessário transpor, via energia térmica, a barreira de energia

representada pela energia de anisotropia. Quando um campo magnético é aplicado, esta simetria é distorcida, privilegiando o sentido em que o campo magnético aponta. Um esquema simples sobre este caso pode ser visto na figura 9.

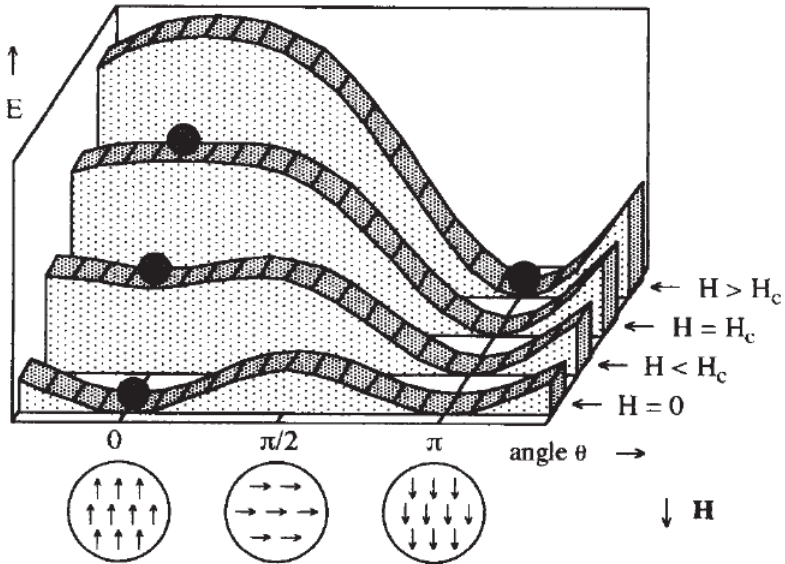


Figura 9: Energia de uma partícula magnética monodomínio estável com anisotropia em presença de um campo H aplicado, em função do ângulo θ do campo com o eixo de anisotropia e para diferentes valores do campo. Note a mudança da forma da curva em função da intensidade de H (Figura retirada da referência (COEY, 1996)).

Como vamos estudar uma partícula mista em que existem spins interagindo ferromagneticamente ou antiferromagneticamente, não é conveniente usarmos uma partícula muito grande, pois a partícula não estaria em um único domínio, mas sim em multidomínios. E também não convém a partícula ser muito pequena, isto é, abaixo do tamanho crítico, pois se comportaria como um superparamagneto.

2.3 HAMILTONIANA DE HEISENBERG

Quando tratamos de sistemas magnéticos alguns parâmetros são importantes para mensurar o comportamento dos sistemas. Dentre elas tem-se a interação de troca, que é responsável pela interação magnética entre os átomos. Sua origem vem da solução da equação de Schrödinger para elétrons localizados num poço de potencial do tipo coulombiano associado ao princípio de exclusão de Pauli, que assegura não ser permitido mais de um elétron ocupar o mesmo estado quântico discreto no mesmo instante de tempo. Diferentemente da interação entre átomos em sólidos, a interação de troca descreve quão forte os momentos magnéticos estão acoplados e como se dá o acoplamento. O acoplamento entre os momentos magnéticos vizinhos dentro de um material magnético define qual será sua característica magnética. Se o acoplamento for tal que os momentos magnéticos fiquem alinhados paralelamente tem-se um material ferromagnético; caso se acoplem de forma a ficarem antiparalelamente alinhados tem-se um material anti-ferromagnético. Por outro lado esse ordenamento pode ser facilmente destruído no caso da energia térmica do sistema ser muito alta, levando o sistema para um estado paramagnético (O'HANDLEY, 2000; YOSIDA, 1998; MANOUSAKIS, 1991).

Em 1923 Dirac mostrou que para os casos de elétrons localizados em orbitais ortogonais o efeito do princípio de exclusão de Pauli era equivalente à introdução do termo

$$-\sum_{i<j} J_{ij} \left[\frac{1}{2} + 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right], \quad (2.4)$$

no operador hamiltoniano de um par de elétrons, o qual considera os efeitos da interação de Coulomb sobre os estados dos dois elétrons. Nessa equação J_{ij} representa a interação de troca entre os spins e os sub-índices são referentes aos spins localizados em diferentes sítios atômicos com a soma se estendendo sob todos os possíveis pares (i, j) de spins, tal que $i < j$. Esse resultado sugere que a energia dependente do spin decorre do princípio de exclusão de Pauli, podendo ser modelado com a interação entre spins num modelo de vetores:

$$H_{heis} = -2 \sum_{i<j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.5)$$

Esse modelo é universalmente conhecido como Hamiltoniana de Heisenberg. Observamos que $J_{ij} > 0$ favorece o alinhamento paralelo,

$J_{ij} < 0$ favorece o alinhamento antiparalelo e a interação de troca é isotrópica em relação ao espaço. Entretanto, a isotropia pode ser quebrada caso um campo magnético externo seja aplicado ao sistema ou no caso do sistema estar sujeito a contribuições anisotrópicas devido à sua forma ou da estrutura de rede.

No modelo de Heisenberg os vetores de spins podem apontar para qualquer direção no espaço. Entretanto, em uma versão simplificada do modelo, no qual o spin dos elétrons podem assumir apenas dois valores, os vetores de spins apontam em uma única direção no espaço. Neste caso o modelo é conhecido como modelo de Ising e as variáveis de spin podem assumir valores $+1$ ou -1 , indicando o sentido do vetor e quebrando assim a isotropia do sistema (o que é equivalente dizer que o sistema tem anisotropia infinita em uma direção). Apesar de sua simplicidade, o modelo de Ising consegue dar uma visão ampla de sistemas magnéticos, principalmente quando tratamos de transições de fase, pois prevê qualitativamente a existência das transições e determina os pontos críticos. No entanto, como a magnetização de um material é livre para apontar para qualquer direção o modelo de Heisenberg se torna mais adequado para observar o comportamento magnético como um todo de uma nanopartícula (SALINAS, 2008; TOMÉ; OLIVEIRA, 2001).

A interação de troca é uma interação de curto alcance por isso é válido considerar que as interações são de primeiros vizinhos, reduzindo assim a complexidade do problema. Portanto, podemos assumir que a energia de troca do átomo do sítio i é dada por:

$$E_{troca}^i = -J\vec{S}_i \cdot \sum_j \vec{S}_j, \quad (2.6)$$

onde a soma se estende apenas aos primeiros vizinhos. Para o material inteiro a energia de troca será:

$$E_{troca} = \frac{1}{2} \sum_i E_{troca}^i. \quad (2.7)$$

Além da interação spin-spin podemos ter também um termo que reflete o efeito Zeeman, isto é, a interação spin-campo magnético externo, sendo dado por

$$-g\mu_B \sum_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i. \quad (2.8)$$

Aqui g representa o fator giromagnético do spin, μ_B é o magnéton de Bohr e \vec{H} o campo magnético externo. Assim a Hamiltoniana completa

pode ser escrita como (YOSIDA, 1998)

$$H_{heis} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B \sum_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i. \quad (2.9)$$

Vale ressaltar, ainda, que para modelos mais realistas é adicionado um terceiro termo para representar a anisotropia magnética. Este termo será discutido em maiores detalhes na seção a seguir.

2.4 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Se determinada propriedade física de um material apresenta dependência em função da direção, diz-se que esta propriedade exibe anisotropia. Assim, quando destacamos que a magnetização possui preferência numa direção particular, a amostra apresenta anisotropia magnética. As principais origens da anisotropia magnética estão relacionadas com o formato da amostra, com a simetria do cristal, e/ou com o *stress* (tensão) e ela pode ser uniaxial ou cúbica, dependendo da geometria da superfície de energia de anisotropia. O tipo de anisotropia a ser considerada neste trabalho será a magnetocristalina uniaxial. A introdução deste termo em nosso trabalho tem como motivação a classificação dos sistemas magnéticos como duros ou moles, pois é a intensidade da anisotropia magnética que faz com que o material seja assim classificado.

A fim de determinar a anisotropia magnetocristalina é necessário conhecer a estrutura cristalina do material, pois é ela que define tanto a intensidade da interação quanto as direções preferenciais, ou os chamados eixos fáceis, de magnetização da amostra. Se determinada direção não é priorizada temos um eixo de difícil magnetização. Exemplos clássicos de materiais que exibem magnetização forte são o *Fe*, *Ni* e *Co*. Na figura 10, mostra-se as células unitárias destes materiais e a magnetização, em função do campo magnético externo, ao longo dos eixos cristalinos.

No caso do *Fe*, sua célula unitária na rede cristalina é do tipo BCC (cúbica de corpo centrado), seu eixo de fácil magnetização é o $\langle 100 \rangle$ e o eixo de magnetização difícil é o $\langle 111 \rangle$. Por outro lado, o *Ni* apresenta uma célula unitária do tipo FCC (cúbica de face centrada) e, ao contrário do *Fe*, seu eixo fácil é o $\langle 111 \rangle$ e o eixo difícil é o $\langle 100 \rangle$. Diferentemente de ambos, a rede do *Co* é do tipo Hcp (Hexagonal) onde o eixo fácil é o $\langle 0001 \rangle$ e o eixo difícil é o $\langle 1000 \rangle$. Todos estes casos mostram que, a menos que haja um campo magnético

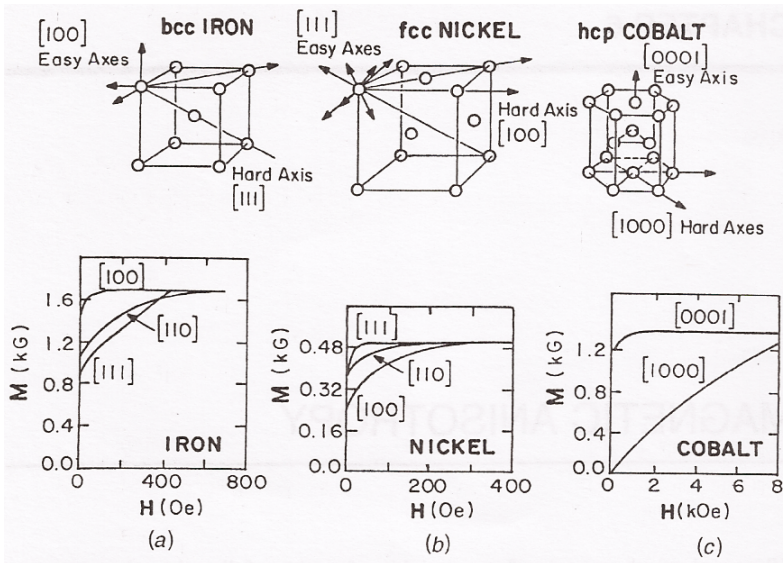


Figura 10: Estrutura cristalina mostrando os eixos de fácil e de difícil magnetização para *Fe*(a), *Ni*(b) e *Co*(c). Curvas de magnetização respectivamente (figura retirada da referência (O'HANDLEY, 2000)).

externo que possa alinhar os momentos magnéticos na direção de difícil magnetização, o próprio material tentará, naturalmente, direcionar sua magnetização para o eixo de fácil magnetização. Além disso, será muito mais fácil magnetizar uma amostra através da aplicação de um campo magnético externo ao longo da direção do eixo de fácil magnetização.

Para mensurar a anisotropia magnética é utilizado o conceito de energia de anisotropia que, no caso da magnetocristalina, tem sua origem no acoplamento spin-órbita ou na interação atômica dipolo-dipolo magnético. Uma expressão para a energia de anisotropia uniaxial pode ser obtida por meio de uma expansão de funções trigonométricas do tipo (O'HANDLEY, 2000):

$$u_{anis} = \frac{U_0}{V_0} = - \sum_n K_n \cos^{2n} \theta, \quad (2.10)$$

onde u_{anis} é a energia por unidade de volume, $n = 0, 1, 2, \dots$, θ é o ângulo entre a magnetização da amostra e o eixo de fácil magnetização e K_n é o termo de densidade de energia de anisotropia. Para reduzir

a complexidade do problema pode-se desconsiderar o termo de ordem zero, pois é apenas uma constante, e também os termos com $n > 1$, pois são desprezíveis em relação ao termo de ordem 1 (CULLITY, 1972). Isto é, pode-se considerar que:

$$u_{anis} = -K \cos^2 \theta, \quad (2.11)$$

de forma que a anisotropia magnética utilizada neste trabalho define um único eixo de fácil magnetização. É interessante observar que o sentido do vetor magnetização pode ser tanto o sentido positivo quanto o negativo do eixo fácil.

Um tipo diferente de anisotropia magnética foi introduzido para tentar explicar o fenômeno do deslocamento das curvas de histerese (*exchange bias*) que pode ocorrer em sistemas magnéticos compostos de diferentes tipos de partículas e em arranjos específicos, como por exemplo, em ligas e em sistemas magnéticos de multicamadas (NOGUÉS; SCHULLER, 1999). Nesse tipo de sistema, camadas ferromagnéticas são intercaladas com camadas antiferromagnéticas, podendo haver uma fina camada não magnética entre elas. Quando a amostra é resfriada para temperaturas abaixo da temperatura de Néel e na presença de um campo magnético externo da alta intensidade, observa-se que a curva de histerese é assimétrica conforme se pode observar na curva cheia (1) da figura 11. Caso a amostra seja resfriada sem a presença do campo magnético a curva de histerese é simétrica e totalmente normal (curva pontilhada (2) da figura 11). Para explicar este fenômeno considera-se a existência de um acoplamento na interface entre as camadas, devido à chamada anisotropia de troca ou polarização de troca, que é induzida pelo campo magnético externo no momento do resfriamento da amostra. A característica principal desta anisotropia induzida reside no fato de ter um sentido bem definido, tendendo sempre a apontar na direção e sentido do campo de resfriamento. Portanto, a energia de anisotropia associada à anisotropia de troca pode ser escrita como

$$u_{at} = -K_{at} \cos \beta, \quad (2.12)$$

onde K_{at} é a constante de anisotropia (em unidades de densidade de energia) e β é o ângulo entre a direção da magnetização da amostra e a direção do campo magnético de resfriamento. No volume de cada camada observa-se a anisotropia magnética usual.

Um dos primeiros a estudar sistema que apresenta anisotropia de troca foram Bean e Meiklejohn. Eles utilizaram partículas de Co (ferromagnética, FM) e CoO (antiferromagnética, AFM), e procederam

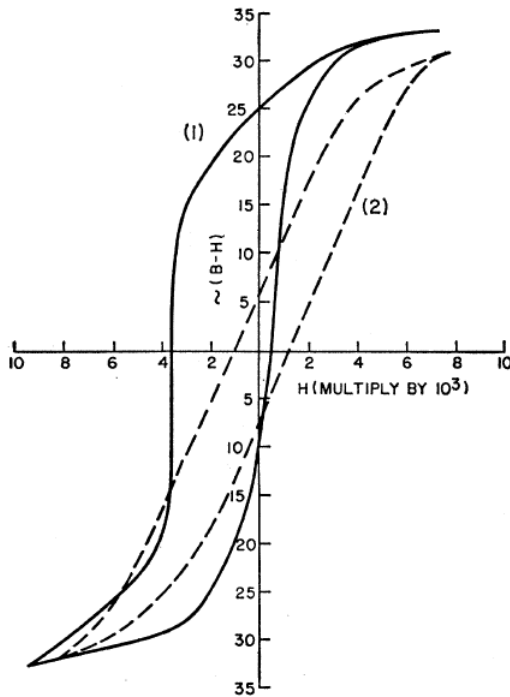


Figura 11: Curvas de histerese a $77K$ para partículas Co/CoO . Curva cheia (1) ZFC, curva pontilhada (2) FC em $10000Oe$. (Figura retirada da referência (BEAN; MEIKLEJOHN, 1957)).

com essas partículas de duas formas, uma amostra sendo resfriada sem a aplicação de um campo magnético externo, e uma segunda amostra sendo resfriada na presença de campo magnético. Ao realizarem as curvas de histerese na amostra com resfriamento sem campo, não notaram nenhuma “anomalia”, porém ao realizar as curvas de histerese na amostra resfriada a campo, observaram que há o deslocamento das curvas de histerese para a esquerda, quebrando assim a simetria de tais curvas.

A anisotropia de troca é apenas observada em determinadas condições, pois quando temos uma amostra com temperatura acima da temperatura de Néel (AFM), porém abaixo da temperatura de Curie (FM), os momentos magnéticos do AFM estão desordenados, impossibilitando o acoplamento entre ambas as camadas e não permitindo a

observação da anisotropia de troca (figura 12*i*). No entanto ao atingir temperaturas abaixo da temperatura de Néel os átomos AFM se alinham ferromagneticamente com os átomos FM na interface (figura 12*ii*), assim quando um momento FM tenta se inverter o momento magnético do átomo AFM faz uma força restaurada para que este fique na direção original (figura 12*iii*). A força restauradora tem direção e sentido definido pelo campo magnético quando resfriado, o que gera uma anisotropia unidirecional que é proporcional ao cosseno do ângulo entre os momentos AFM da interface com a direção do campo magnético. Por isso, a anisotropia de troca possui direção (como a anisotropia convencional também possui) e sentido, permitindo a quebra na simetria geralmente encontrada nas curvas de histerese, pois torna mais fácil para a magnetização voltar ao seu valor inicial do refriamento (figura 12*iv* e 12*v*) (BEAN; MEIKLEJOHN, 1957; NOGUÉS; SCHULLER, 1999).

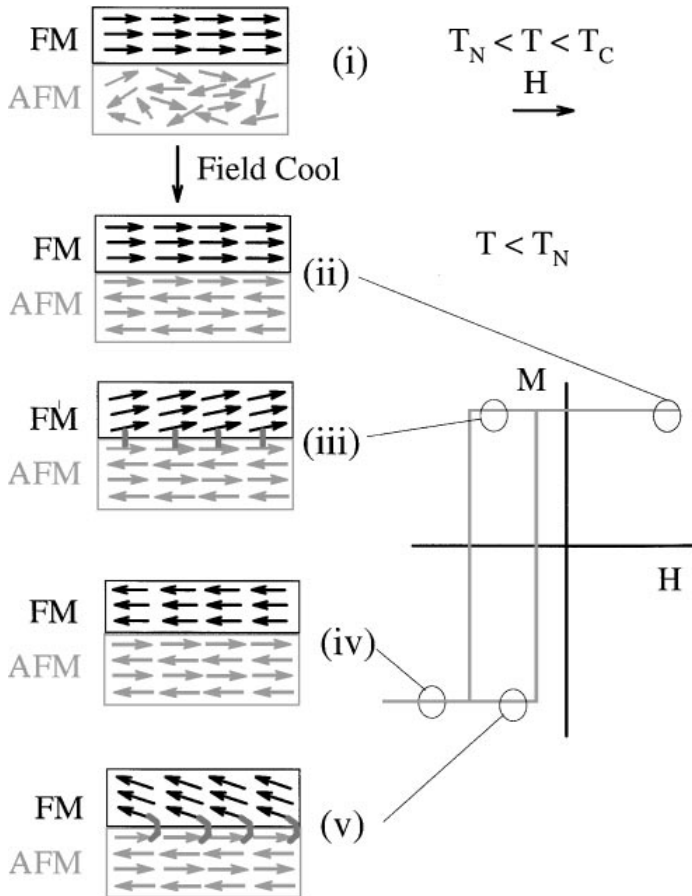


Figura 12: Diagrama esquemático para a configuração de spin de uma dupla camada FM-AFM nos diferentes estágios ($i - v$) para uma curva de histerese de um sistema que apresenta anisotropia de troca (figura retirada da referência (NOGUÉS; SCHULLER, 1999)).

3 MODELO E METODOLOGIA

3.1 MODELO

O modelo que consideramos para a partícula magnética monodômínio consiste em um arranjo bidimensional de spins, dispostos sobre os sítios de uma rede quadrada, e que interagem entre si através de interações de troca de curto alcance (apenas entre primeiros vizinhos). A fim de considerar uma nanopartícula (finita) utilizamos condições de fronteira abertas e assim o número de coordenação de um spin depende de sua localização na rede. Além disso, podemos considerar diferentes valores para a relação entre a quantidade de spins no núcleo e na casca. Os spins que formam a nanopartícula podem ser dois tipos, formando um sistema do tipo núcleo/casca (*core/shell*), conforme pode ser visualizado na figura 13. O núcleo é constituído por spins que interagem de forma ferromagnética, enquanto a casca é constituída por spins que interagem antiferromagneticamente. E temos ainda a interação de troca na interface núcleo/casca.

Portanto, em nosso modelo, a interação de troca entre spins vizinhos se apresenta de três formas distintas: a) interação ferromagnética entre spins do núcleo; b) interação entre spins da interface, que pode ser do tipo ferro ou antiferromagnético; e c) interação antiferromagnética entre spins da casca. Na figura 14 temos uma representação da situação proposta.

As variáveis de spin da nanopartícula são caracterizadas pelo modelo XY , onde os spins são contínuos e de módulo igual a um, podendo então apontar livremente em qualquer direção no plano xy . Entretanto, como o modelo XY é isotrópico em relação a orientação dos spins, consideramos também um termo de anisotropia, igual para todos os spins, a fim de considerar a existência de um eixo de fácil magnetização (no caso, o eixo x). Por último, temos também a introdução de um termo relativo a um campo magnético externo que atua sobre os spins e que, a princípio, pode apontar em qualquer direção no plano xy . Na figura 15 estão representados os vetores de spin, de anisotropia e de campo magnético.

O hamiltoniano do nosso modelo para uma nanopartícula do tipo núcleo/casca será dado então por

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j - D \sum_i (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{e}_x)^2 - \sum_i \vec{H} \cdot \vec{\sigma}_i, \quad (3.1)$$

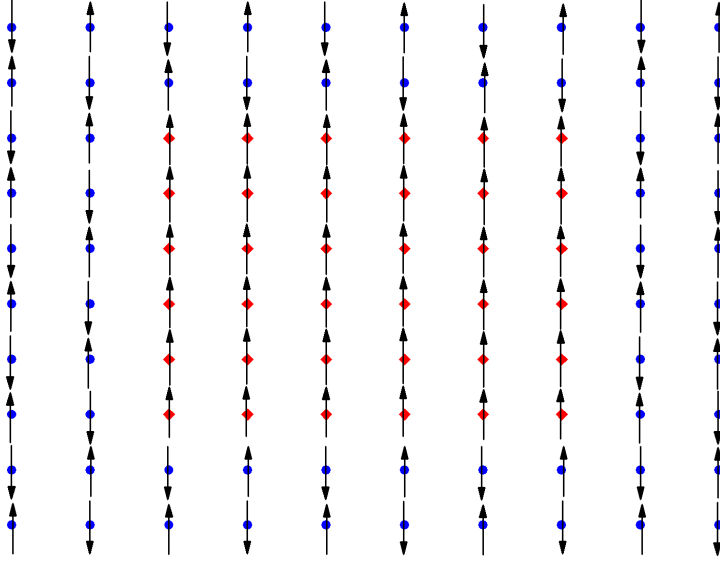


Figura 13: Representação da nanopartícula na qual os pontos azuis pertencem a casca antiferromagnética e os losangos vermelhos pertencem ao núcleo ferromagnético.

onde J_{ij} é a intensidade da interação de troca, sendo positiva ($J_n = J_{ij} > 0$) no núcleo e negativa ($J_c = J_{ij} < 0$) na casca. Na interface a interação de troca pode assumir tanto valores positivos quanto negativos. Entretanto, e por motivos que ficarão claros no próximo Capítulo, assumiremos que a interação de troca entre spins da interface será do tipo ferromagnética, isto é $J_i = J_{ij} > 0$. A soma dupla no primeiro termo é sobre todos os pares de spins primeiros vizinhos, considerando as diferentes formas de interação e a soma no segundo e no terceiro termo é sobre todos os spins do sistema. $\vec{\sigma} = \sigma_x \vec{i} + \sigma_y \vec{j}$ são as variáveis de spin, tanto do núcleo quanto da casca e da interface, com $\sigma_x = \cos(\theta)$ e $\sigma_y = \sin(\theta)$ as projeções do vetor de spin ao longo das direções x e y , respectivamente. Os ângulos θ e ϕ medem as inclinações dos vetores do spin $\vec{\sigma}$ e do campo magnético externo \vec{H} em relação ao eixo de fácil magnetização e_x . A constante anisotrópica é representada por D .

Mencionamos na introdução desta dissertação que um fenômeno curioso ocorre em sistemas nanomagnéticos que possuem interface in-

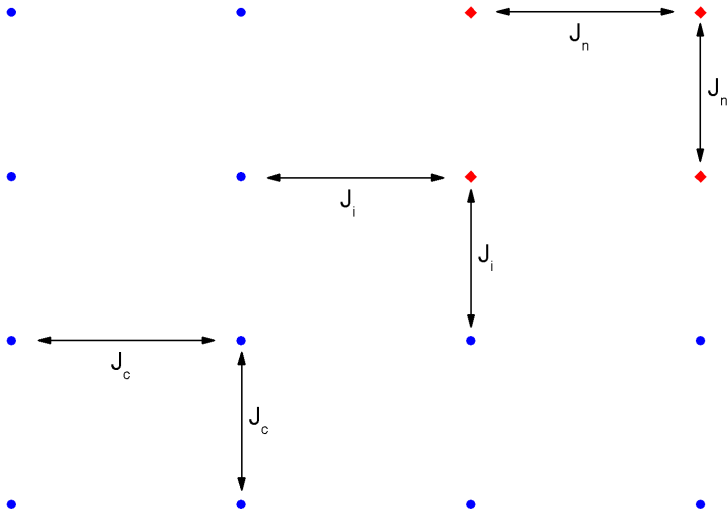


Figura 14: Ampliação da figura 13 mostrando as interações entre spins da casca (J_c), spins do núcleo (J_n) e da interface (J_i).

terna, quando o mesmo é resfriado na presença de um campo magnético externo. Trata-se do deslocamento da curva de histerese (*exchange bias*). Uma possível explicação para o fenômeno é o surgimento de um termo de anisotropia especial, denominado anisotropia de troca, no qual a orientação dos vetores de spin da interface procuram se orientar ao longo da direção e do sentido da anisotropia de troca. Assim, para melhor compreender como este termo influencia o comportamento magnético de uma nanopartícula, incorporamos um termo adicional na hamiltoniana 3.2. Como se trata de um termo de anisotropia que, além de orientar o vetor de spin ao longo do eixo fácil, também faz com que o sentido do vetor magnetização procure apontar no sentido positivo do eixo de fácil magnetização, o termo a ser incorporado deve ter a seguinte forma:

$$-D_{at} \sum_{\langle interface \rangle} \vec{\sigma}_c \cdot \vec{e}_k, \quad (3.2)$$

sendo D_{at} o valor da (suposta) constante de anisotropia de troca, \vec{e}_k o sentido da anisotropia de troca e a soma se realiza somente sobre os

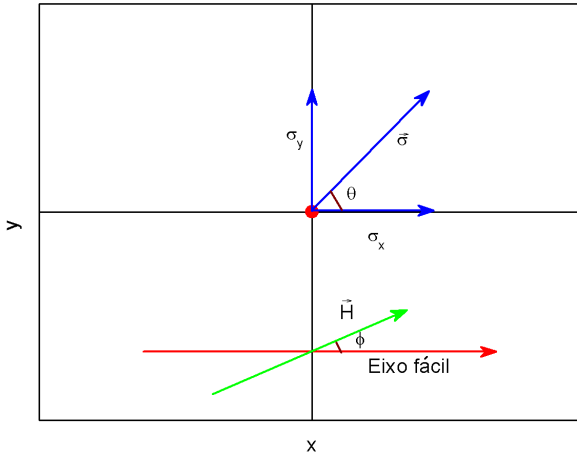


Figura 15: Vetor de spin e suas componentes e campo magnético apontando em direção arbitrária e eixo de fácil magnetização.

spins da interface que pertencem à casca, porém localizados na casca.

3.2 MÉTODO DE MONTE CARLO

O método de Monte Carlo (MMC) é um método estatístico utilizado para realizar simulações numéricas de caráter estocástico Markoviano no qual a evolução do sistema, ou seja, a busca por novas configurações se dá apenas em relação ao estado anteriormente obtido. Para entendermos melhor o MMC utilizamos conceitos da Mecânica Estatística. De acordo com esses conceitos, as propriedades físicas de sistemas em equilíbrio termodinâmico são obtidas a partir de uma distribuição de probabilidade $P(s)$, conhecida a *priori*, sendo possível acessar todos os estados microscópicos do sistema em situações de equilíbrio caracterizados pelos estados (s). Portanto, dada uma propriedade genérica $f(s)$, isto é uma função de estado, a média $\langle f \rangle$ é obtida através dos valores de $f(s)$ associados à cada um dos microestados s :

$$\langle f \rangle = \sum_s f(s)P(s), \quad (3.3)$$

onde

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(s)}, \quad (3.4)$$

e Z é a função de partição canônica

$$Z = \sum_s e^{-\beta H(s)}, \quad (3.5)$$

com

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.6)$$

sendo T a temperatura, k_B a constante de Boltzmann e H a hamiltoniana do sistema.

No método de Monte Carlo são escolhidos, através de algoritmos específicos, aqueles microestados que são relevantes ao estado de equilíbrio e que, além disso, são mais prováveis. Neste caso, para cada microestado s_i ($i = 1, 2..M$) é determinada a função estado $f(s_i)$ e o valor médio da função estado é determinado pela média aritmética desses valores. Assim, sendo M o número de microestados gerados a média aritmética será

$$\langle f \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(s_i). \quad (3.7)$$

Como em qualquer análise estatística, quanto maior for o número de microestados (configurações) gerados, melhor será a estimativa da função estado. Dentre as prescrições utilizadas para a obtenção dos microestados relevantes ao sistema podemos citar os algoritmos de Metropolis, de Glauber, de Kawasaki, Wang-Landau, e etc. Neste trabalho vamos nos ater ao algoritmo de Metropolis. A escolha pela utilização deste algoritmo se deu devido a complexidade do modelo proposto. Na seção a seguir o algoritmo é apresentado em detalhes.

A fim de implementar o método de Monte Carlo, geramos, para o modelo de spin contínuo proposto neste trabalho, uma rede $L \times L$ em cujos sítios são colocados as variáveis de spin $\sigma = \sigma_x \vec{i} + \sigma_y \vec{j}$. Então, para cada sítio é associado, aleatoriamente, um ângulo θ tal que $\sigma_x = \cos(\theta)$ e $\sigma_y = \sin(\theta)$. Esse microestado representa a configuração

inicial do sistema. Novas configurações são obtidas da seguinte forma: a) um sítio da rede é escolhido aleatoriamente; b) é realizada uma tentativa de atualização do estado do spin escolhido através da prescrição de Metropolis. Esta atualização consiste em tentar modificar a orientação do vetor do spin escolhido, através de um incremento $\delta\theta_{max} = \pi/9$ no ângulo θ . Este procedimento é realizado $N = L^2$ vezes, o que define a unidade de tempo como um passo de Monte Carlo (MCs - Monte Carlo step); c) Calculamos as grandezas físicas de interesse (magnetizações, susceptibilidade, etc); d) os passos b e c são repetidos até que o sistema atinja o estado de equilíbrio, no qual as grandezas de interesse apresentam uma pequena flutuação em torno de um valor médio; e) após o processo de termalização os passos b e c são repetidos um certo número de vezes e uma média das grandezas físicas de interesse é calculada. Como em nosso modelo estamos tratando com uma nanopartícula magnética, utilizamos condições de fronteiras abertas, isto é, os sítios da fronteira externa da casca só possuem vizinhos laterais e internos.

O método de Monte Carlo aqui utilizado procura minimizar a energia livre do sistema, descrito pelo hamiltoniano 3.1 e pelo termo 3.2. É necessário, então, fixar os valores dos parâmetros de controle que aparecem na hamiltoniana ($J_n, J_c, J_i, H, D, D_{at}$), além da temperatura em que o sistema se encontra. O processo de minimização é iterativo e ocorre após os passos necessários para a termalização, quando o sistema atinge o estado de equilíbrio. Nessas condições podemos calcular os valores médios de interesse a fim de caracterizar o sistema. Isto é, podemos calcular a magnetização total da partícula, ou mesmo, as magnetizações individuais do núcleo e da casca. Tal cálculo é realizado por meio da determinação do valor médio das variáveis de spin condizentes com o microestado naquele passo de Monte Carlo. Podemos, ainda, calcular as projeções destas grandezas ao longo das direções x e y . De fato, tais grandezas, quando calculadas ao longo da direção x são dadas, respectivamente, ao fim de cada passo de Monte Carlo, por

$$m_{n,x} = \frac{1}{N_n} \sum_i \sigma_{n,x}^i, \quad (3.8)$$

$$m_{c,x} = \frac{1}{N_c} \sum_i \sigma_{c,x}^i, \quad (3.9)$$

$$m_x = \frac{N_n m_{n,x} + N_c m_{c,x}}{N_n + N_c}, \quad (3.10)$$

onde $\sigma_{n,x}^i$ e $\sigma_{c,x}^i$ são a componente x do vetor de spin i no núcleo (casca) e N_n (N_c) é o número de spins no núcleo (casca). Expressões semelhantes são obtidas para as mesmas grandezas ao longo da direção y , bastando trocar x por y nas equações acima. Desta forma podemos calcular a magnetização total da partícula, assim como as do núcleo e da casca:

$$m_n = \sqrt{m_{n,x}^2 + m_{n,y}^2}, \quad (3.11)$$

$$m_c = \sqrt{m_{c,x}^2 + m_{c,y}^2}, \quad (3.12)$$

$$m = \sqrt{m_x^2 + m_y^2}. \quad (3.13)$$

Outra grandeza física que pode ser diretamente determinada é a energia do sistema. Neste caso, devemos calcular o valor médio do hamiltoniano dado pelas equações 3.1 e 3.2, utilizando a mesma sequência de configurações geradas após a termalização. Além disso, grandezas físicas derivadas da magnetização, como a susceptibilidade magnética, e da energia, como o calor específico, podem ser obtidas através do cálculo da flutuação destas grandezas em torno do seu valor médio. Isto é:

$$\chi = \frac{1}{K_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2), \quad (3.14)$$

$$C = \frac{1}{K_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2), \quad (3.15)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética, C o calor específico, $\langle m \rangle$ o valor médio da magnetização total da nanopartícula, $\langle E \rangle$ o médio da energia, $\langle m^2 \rangle$ o valor médio do quadrado da magnetização e $\langle E^2 \rangle$ o valor médio do quadrado da energia.

Além do cálculo da magnetização total do sistema, é necessário estabelecer um outro parâmetro de ordem a fim de mensurar o comportamento antiferromagnético do sistema, a magnetização alternante ou *staggered*. No caso de uma rede quadrada, podemos dividi-la em duas subredes (figura 16), e em cada subrede é realizado o cálculo da magnetização na direção de x (subrede vermelha equação 3.16 e subrede preta equação 3.17). Depois disso determinamos o módulo da diferença entre as magnetizações das subredes na equação 3.18 para calcular a magnetização alternante na direção de x .

$$m_{ver,x} = \frac{1}{N_{ver}} \sum_i \sigma_{ver,x}^i, \quad (3.16)$$

$$m_{pre,x} = \frac{1}{N_{pre}} \sum_i \sigma_{pre,x}^i, \quad (3.17)$$

$$m_{a,x} = |m_{ver,x} - m_{pre,x}|, \quad (3.18)$$

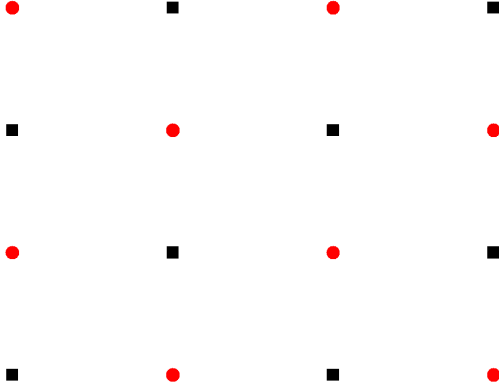


Figura 16: Representação esquemática de duas subredes interpenetrantes para o cálculo da magnetização alternante. Os pontos vermelhos e pretos pertencem a subredes diferentes.

De forma análoga podemos determinar a magnetização alternante na direção y . Assim, também podemos separar as magnetizações alternante da casca e do núcleo, como realizado para a obtenção da magnetização total. A expressão para a magnetização alternante total é dada pela equação 3.19.

$$m_a = \sqrt{m_{a,x}^2 + m_{a,y}^2}. \quad (3.19)$$

Como mencionamos acima, o cálculo das grandezas físicas de in-

teresse é realizado em cada MCs. O valor mais provável para estas grandezas é obtido através do cálculo do valor médio destas mesmas grandezas sobre certo número de microestados, que são as configurações obtidas em cada MCs, após a termalização. Para caracterizar fisicamente o sistema devemos proceder ao processo de minimização da energia para diversos valores dos parâmetros de controle do modelo. Nesse caso, as grandezas de interesse (magnetizações, energia e etc) podem ser obtidas como funções dos parâmetros de controle do modelo.

3.3 ALGORITMO DE METROPOLIS

O algoritmo de Metropolis é uma das técnicas mais utilizada em simulações numéricas para a obtenção de microestados de sistemas físicos. De forma geral, esta técnica tenta buscar uma nova configuração, a partir da configuração atual, através da minimização da energia e da utilização do fator de Boltzmann. Portanto, ele é implementado como um processo de Markov. A fim de determinar explicitamente uma expressão para a taxa de transição entre dois microestados, definindo assim a dinâmica do algoritmo de Metropolis, consideramos, inicialmente, a equação mestra:

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = - \sum_{m \neq n} [P_n(t)W_{n \rightarrow m} - P_m(t)W_{m \rightarrow n}], \quad (3.20)$$

onde $P_n(t)$ é a probabilidade do sistema estar no estado n no tempo t , $W_{n \rightarrow m}$ é a taxa de transição do sistema sair do estado n para entrar no estado m e a soma é realizada sobre todos os possíveis estados m . Quando o sistema atinge o estado estacionário de equilíbrio, o lado esquerdo da equação mestra se anula. Nesta situação o lado direito da equação mestra também é nulo, e uma das possibilidades para que esta situação ocorra é que os termos da soma se anulem par a par. Portanto, se tomarmos a condição:

$$P_n(t)W_{n \rightarrow m} = P_m(t)W_{m \rightarrow n}, \quad (3.21)$$

conhecida como condição do balanço detalhado, podemos obter a razão entre as taxas de transição como uma razão entre as probabilidades de encontrar o sistema num dado estado no tempo t . De fato, temos:

$$\frac{W_{n \rightarrow m}}{W_{m \rightarrow n}} = \frac{P_m(t)}{P_n(t)}. \quad (3.22)$$

Entretanto, a probabilidade de encontrar o sistema num dado estado no tempo t não é conhecida. Para remediar a situação devemos nos lembrar de que esta razão também deve valer quando o sistema atinge o estado de equilíbrio e, neste caso, a probabilidade de encontrar o sistema num dado estado é proporcional ao fator de Boltzmann. Portanto:

$$\frac{W_{n \rightarrow m}}{W_{m \rightarrow n}} = \frac{P_m(eq)}{P_n(eq)} = \frac{e^{-\beta E_m}/Z}{e^{-\beta E_n}/Z} = e^{-\beta(E_m - E_n)}, \quad (3.23)$$

e a razão entre as probabilidades depende somente da temperatura e da diferença de energia, $\Delta E = E_m - E_n$, entre os dois microestados, onde $P_n(eq)$ é a probabilidade de encontrar o estado n no equilíbrio. Com isso, a escolha de uma expressão para a taxa de transição entre dois estados é apenas uma questão de conveniência, desde que a razão acima seja satisfeita. A proposta de Metropolis e colaboradores (TOMÉ; OLIVEIRA, 2001) é bastante simples e dada por:

$$W_{n \rightarrow m} = \tau_0 e^{-\beta \Delta E}, \quad \Delta E > 0, \quad (3.24)$$

$$W_{n \rightarrow m} = \tau_0, \quad \Delta E \leq 0, \quad (3.25)$$

onde τ_0 é o tempo necessário para tentar mudar o estado do sistema. Comumente toma-se como uma unidade de tempo, como neste trabalho.

Abaixo segue um esquema simplificado do algoritmo de Monte Carlo utilizando a prescrição de Metropolis.

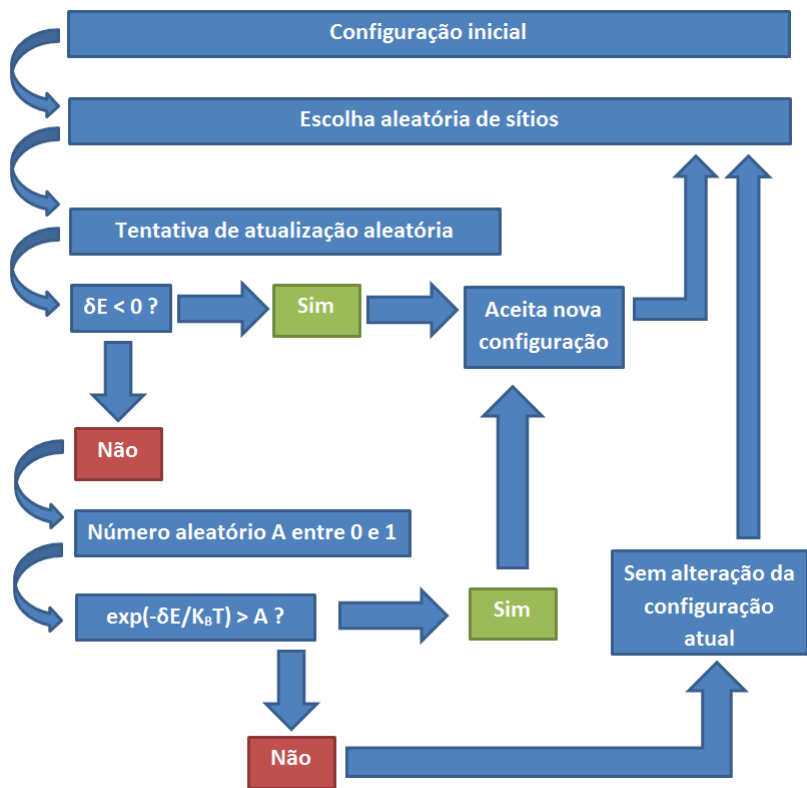


Figura 17: Esquema simplificado do algoritmo de Monte Carlo utilizando a prescrição de Metropolis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados foi dividida em duas seções: na primeira seção são apresentados os estudos do comportamento de uma nanopartícula do tipo núcleo/casca na ausência do termo de anisotropia de troca enquanto na segunda seção este termo é levado em conta. Em ambos os casos, analisa-se o comportamento físico das grandezas que caracterizam um sistema ferromagnético (magnetização, magnetização alternante (*staggered*) e susceptibilidade magnética e curvas de histerese) em função dos diversos parâmetros que controlam o sistema: intensidade e orientação do campo magnético externo, temperatura, intensidade das interações de troca antiferromagnética na casca e ferromagnética na interface, relativamente a interação ferromagnética do núcleo, e intensidade da anisotropia magnética, também relativa a interação ferromagnética. Além disso, consideramos diferentes tamanhos para a partícula, assim como diferentes razões entre o número de spins no núcleo e na casca a fim de considerar diferentes proporções entre a quantidade de spins que interagem ferromagneticamente daqueles que interagem antiferromagneticamente.

Na segunda seção deste Capítulo é introduzido o termo de anisotropia de troca na interface núcleo/casca e realizadas análises semelhantes àquelas da primeira seção.

4.1 AUSÊNCIA DA ANISOTROPIA DE TROCA

Consideremos, inicialmente, o comportamento magnético da partícula na ausência de campo magnético externo. A partícula possui dois tipos de spins: os spins localizados sobre sítios do núcleo interagem entre si através de um acoplamento de troca ferromagnético (J_n) enquanto aqueles localizados na casca o acoplamento é antiferromagnético (J_c). A interação de troca entre os spins localizados na interface (J_i), separando o núcleo da casca, será tomada como ferromagnética por motivos que ficarão claros na próxima seção.

Os spins de sistemas magnéticos, quando mantidos em baixas temperaturas, tendem a se alinhar de acordo com suas respectivas interações. Conseqüentemente, apresentam magnetização diferente de zero em sistemas ferromagnéticos e nula para sistemas antiferromagnéticos. Como o sistema em estudo contém ambos os tipos de interação entre spins é de se esperar que, na condição de baixa temperatura, a magne-

tização seja diferente de zero. Entretanto, a magnetização média por partícula será dependente da proporção de spins no núcleo em relação à quantidade de spins na casca.

Nosso modelo possui vários parâmetros de controle: as interações de troca no núcleo (J_n), na casca (J_c) e na interface (J_i); a anisotropia magnetocristalina (D), suposta a mesma para a casca e o núcleo; a intensidade do campo magnético (H) e a temperatura (T). Além disso, como estamos utilizando simulações numéricas de Monte Carlo também consideramos o tamanho da rede (N) e o número de spins no núcleo (N_n). São, portanto, oito parâmetros de controle para cada simulação, tornando o modelo relativamente complexo. Entretanto, podemos reduzir em um o número de parâmetros se escrevermos alguns dos oito parâmetros em unidades de um parâmetro escolhido. Escolhendo o parâmetro J_n (a interação ferromagnética entre spins do núcleo) podemos definir os seguintes parâmetros reduzidos: $j_c = J_c/J_n$, $j_i = J_i/J_n$, $d = D/J_n$, $h = H/J_n$ e $t = T/J_n$. Portanto, quando citarmos determinado parâmetro estaremos nos referindo ao seu respectivo valor reduzido.

Como já exposto acima, iniciamos o estudo do nosso sistema a campo magnético nulo ($h = 0$). Além disso, devido ao número elevado de parâmetros de controle do modelo, tomamos as grandezas $|j_c|$, j_i e d como unitários e avaliamos o comportamento do sistema em função da temperatura para uma rede $L \times L$ com $L = 64$ e considerando que 66% dos spins pertençam ao núcleo (obviamente, 34% pertencem à casca). Para a obtenção das curvas de magnetização foram realizadas médias sobre $2 \cdot 10^4$ configurações, após termalização de $8 \cdot 10^4$ MCs e realizadas, ainda, média sobre 12 amostras independentes. Em situações de equilíbrio, observamos que as magnetizações do núcleo e total, e a magnetização alternante da casca, possuem diferentes valores dependendo do valor fixado para a temperatura, conforme pode ser visto na figura 18. De fato, para temperaturas maiores que aproximadamente 1,4 o sistema se encontra num estado desordenado (paramagnético), pois tanto a magnetização do núcleo quanto a magnetização alternante da casca são iguais a zero. Por outro lado, abaixo, mas próximo desse valor, o núcleo está parcialmente ordenado e a casca ainda desordenada. Em temperaturas menores ainda, ambos os subsistemas (casca e núcleo) estão num estado ordenado. Portanto, nosso modelo apresenta uma transição de fase.

Ao observarmos a figura 18(a) na região de baixas temperaturas, notamos que o valor da magnetização por partícula é da ordem de $m = 0,66$, que é o percentual de sítios do núcleo. Isso mostra clara-

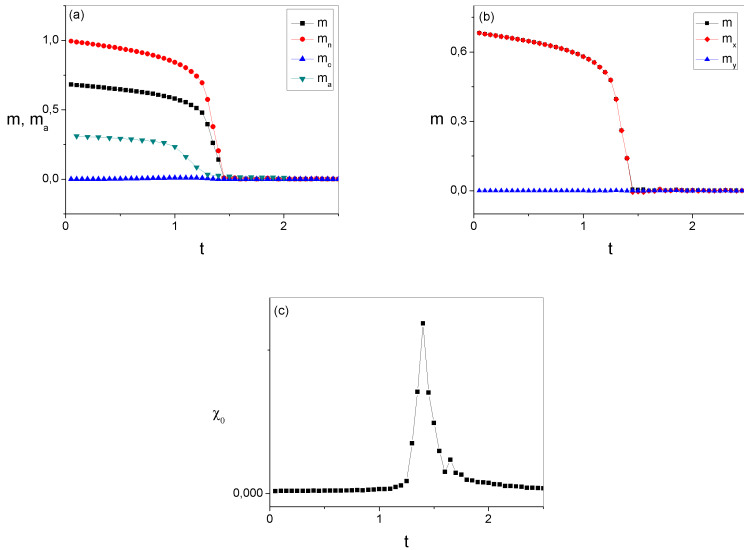


Figura 18: (a) Curvas de magnetização total, do núcleo, da casca e alternante (b) magnetização total e das componentes x e y e (c) Susceptibilidade versus temperatura para $|j_c| = j_i = d = 1, 0$ e $h = 0$.

mente que o papel do núcleo é muito mais acentuado que o da casca. Esse resultado depende da razão entre o número de partículas do núcleo e da casca, mas a temperatura pseudo-crítica não, como veremos mais adiante. Outro resultado curioso é apresentado na figura 18(b), na qual são apresentados os valores de m , m_x e m_y em função da temperatura. Notamos que o comportamento de m é semelhante ao de m_x , pois uma curva se sobrepõe a outra. Tal semelhança ocorre devido ao fato da magnetização tender a apontar ao longo da direção do eixo de fácil magnetização. Vale ainda salientar que a temperatura no qual ocorre a mudança de comportamento entre as fases ferro e paramagnética, é na verdade, uma temperatura pseudo-crítica. Conceitualmente um sistema finito não apresenta nenhum tipo de singularidade em suas propriedades físicas. No entanto, podemos associar uma temperatura pseudo-crítica ao valor da temperatura no valor máximo do calor específico e/ou da susceptibilidade magnética (PLISCHKE; BERGERSEN, 1994), no caso de sistema magnético.

Os resultados mostrados na figura 18 servem como ponto de par-

tida para mensurar a importância de cada parâmetro de controle. Inicialmente vamos considerar situações no qual o termo de energia de anisotropia (d) é variado, pois ele é o responsável por manter a magnetização na direção do eixo fácil. Então, na figura 19 são mostradas curvas de magnetização e susceptibilidade magnética, em função da temperatura, para vários valores de d .

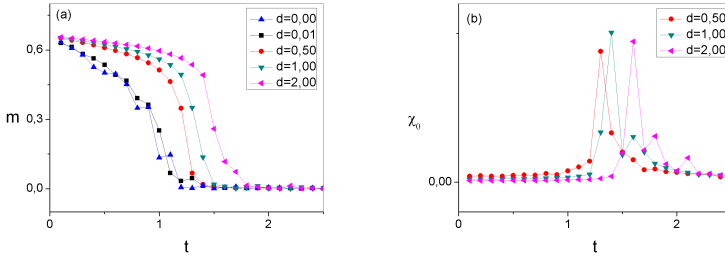


Figura 19: Curvas de (a) magnetização total e (b) susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores de d , $|j_c| = j_i = 1,0$ e $h = 0$.

O comportamento da magnetização para diferente valores da energia de anisotropia é observado na figura 19(a). Observa-se aqui o mesmo padrão da figura 18, mas com o aumento de d as temperaturas pseudo-críticas apresentam valores crescentes. Para valores da constante de anisotropia algumas ordens de grandeza abaixo de um, o comportamento é semelhante ao de uma partícula sem anisotropia, como podemos observar nas curvas em que $d = 0,00$ e $0,01$. Estas curvas são quase coincidentes, e assim a temperatura pseudo-crítica é difícil de ser estimada. De fato, na figura 19(b), no qual apresentamos as curvas de susceptibilidade magnética, notamos uma forte flutuação nos seus valores de equilíbrio e, por isso algumas curvas foram omitidas. O pequeno valor da constante de anisotropia não consegue dar uma direção bem definida para o vetor de magnetização. Por outro lado, é possível observar, aproximadamente, o comportamento da temperatura pseudo-crítica como função do parâmetro de anisotropia (figura 20).

Como podemos observar, a temperatura pseudo-crítica apresenta dependência linear em função de d . Através do método dos mínimos quadrados podemos estimar a função como $t_c = 1,13 + 0,19d$, sendo, então, possível prever o valor de t_c para pequenos valores de d . Nosso foco, neste trabalho, não é o estudo das transições de fase (pseudo-críticas) do modelo em sí. Entretanto, é necessário conhecermos os

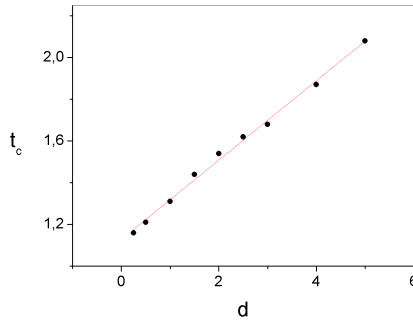


Figura 20: Variação de d para obtenção dos valores das temperaturas pseudo-críticas (t_c). Sendo possível observa um comportamento linear de $t_c(d)$.

valores das temperaturas pseudo-críticas a fim de construirmos as curvas de histerese. Para continuarmos a análise do modelo em função de outros parâmetros de controle consideraremos que $d = 1, 0$.

Sendo assim, vamos verificar o comportamento do modelo em função da intensidade de interação de troca entre os spins da casca (j_c). Esperamos, nesse caso, que somente a magnetização alternante mude apreciavelmente de valor em função da temperatura. De fato, na figura 21, no qual são construídas as curvas das magnetizações total e alternante em função da temperatura, além da susceptibilidade, podemos observar que as temperaturas em que a casca deixa de estar ordenada mudam consideravelmente, enquanto a temperatura pseudo-crítica do núcleo permanece sendo a mesma para todos os valores de j_c .

Observamos que, para diferentes valores da interação de troca entre os spins da casca, não há mudança na temperatura pseudo-crítica. No entanto, ao analisar a magnetização alternante podemos notar que, acima de uma determinada temperatura (Néel), a casca se encontra numa fase paramagnética, mesmo estando o núcleo numa fase ferromagnética. Além disso, com o aumento do valor de j_c , a temperatura no qual se obtém o comportamento paramagnético da casca aumenta. Esse resultado é importante, pois a casca, mesmo estando ordenada antiferromagneticamente, pode influenciar no valor da magnetização do sistema. O fato de, mesmo para valores muito altos de j_c , como mostrado na figura 22, a temperatura pseudo-crítica não se alterar, indica

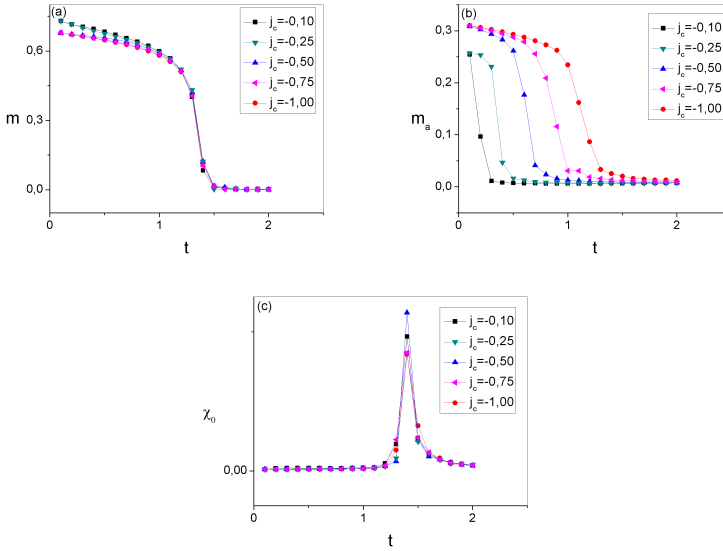


Figura 21: Curvas de (a) magnetização total (b) magnetização alter-
nante e (c) susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores
de j_c , $j_i = d = 1, 0$ e $h = 0$.

o papel relevante do núcleo. Observamos, ainda nessa figura, que a magnetização do sistema é maior para $j_c = 0, 1$. Isso ocorre porque a interação de troca na casca é muito fraca em relação ao núcleo e à interface, fazendo com que a casca possua uma magnetização diferente de zero, influenciada pelo núcleo.

Da mesma forma, e apesar da interação de troca entre os spins localizados na interface j_i ter um papel fundamental no modelo, pois ele é o responsável pelo acoplamento entre a casca e o núcleo, sua variação também não modifica o valor da temperatura pseudo-crítica. Na figura 23 são mostradas curvas da magnetização (para $j_c = 1, 0$) em função da temperatura para três valores de j_i , variando em até 100 vezes e, como visto, as curvas são quase idênticas, mesmo próximo da transição.

Nessa figura, os valores das interações de troca entre spins do núcleo e da casca são iguais e, por mais fraco ou forte que seja o acoplamento entre os dois subsistemas, não há interferência desse acoplamento na magnetização da partícula para a região de temperatura considerada. Entretanto, quando esses valores são distintos, temos uma

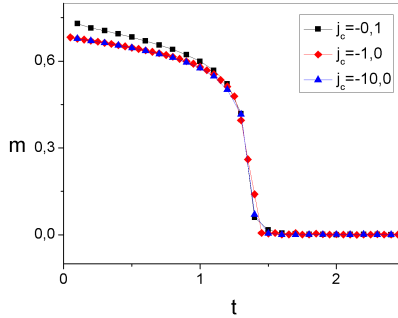


Figura 22: Curvas de magnetização total versus temperatura para diferentes valores de j_c , $j_i = d = 1, 0$ e $h = 0$.

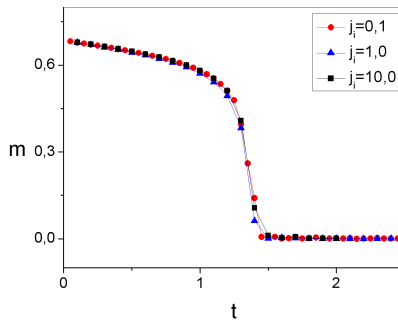


Figura 23: Curvas de magnetização total versus temperatura para diferentes valores de j_i , $|j_c| = d = 1, 0$ e $h = 0$.

situação diferente, como observado acima na análise da figura 22. Para um melhor entendimento dessa situação, construímos a figura 24 que mostra algumas curvas de magnetização, em função da temperatura, para vários valores das interações de troca reduzidas da casca e da interface. Novamente, mesmo com até 100 vezes na variação nos valores desses parâmetros, a temperatura pseudo-crítica não se altera. Porém, a magnetização do sistema parece ser influenciada pela magnetização da casca.

Portanto, é conveniente observar as magnetizações das regiões da casca e do núcleo separadamente, para o mesmo conjunto de valores

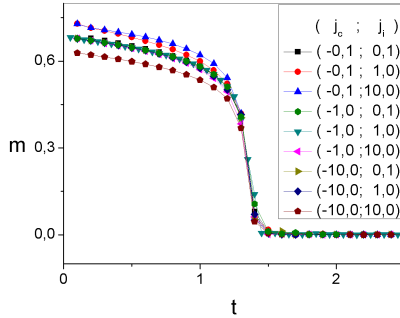


Figura 24: Curvas de magnetização total versus temperatura para diferentes valores de j_c e j_i , $d = 1, 0$ e $h = 0$.

das interações de troca da casca e da interface. A figura 25 mostra exatamente essas curvas. Enquanto a figura 25(a) representa a magnetização por partícula da casca, a figura 25(b) representa a magnetização do núcleo. Primeiramente, notamos que, em ambas as figuras, a transição entre as fases desordenada e aquela que possui algum ordenamento, ocorre para a mesma temperatura pseudo-crítica. Além disso, para uma temperatura fixa, abaixo da pseudo-crítica, os valores obtidos para as magnetizações dependem dos valores utilizados para as interações de troca. A seguir, vamos fazer uma análise de cada conjunto de pares $(j_c; j_i)$ para uma temperatura fixa, também abaixo da temperatura pseudo-crítica. Assim, para $j_c = -10, 0$, o que significa um forte acoplamento entre os spins da casca, temos três curvas com $j_i = 0, 1, 1, 0$ e $10, 0$. Nesse caso, a magnetização da casca é sempre zero, pois seus spins tendem a estar antiparalelamente alinhados. No entanto, a magnetização do núcleo diminui a medida que o valor do parâmetro j_i aumenta. Como a interação entre spins da casca é muito maior que a interação entre spins do núcleo, aqueles spins da casca que se encontram na interface e apontam no sentido oposto da magnetização do núcleo, interagem com os spins do núcleo forçando-os para que invertam seu sentido e, portanto, diminuindo a magnetização do núcleo. Quanto mais forte a interação na interface, maior esse decréscimo.

Para o conjunto de curvas no qual $j_c = -1, 0$, e para os mesmos valores de j_i usados anteriormente, temos uma situação um pouco diferente. De fato, se $j_i = 0, 1$ a magnetização da casca é nula para todo o intervalo de temperatura. Mas, nesse caso, por uma razão diferente

dos casos anteriores. Por mais que as interações da casca e do núcleo sejam de mesma intensidade o acoplamento entre eles é muito baixo (dez vezes menor), de forma que ambas as partes praticamente não interagem entre si. É como se tivéssemos dois sistemas distintos. Já para $j_i = 1, 0$, a magnetização da casca é nula em baixas temperaturas, indicando que os spins da casca estão arranjados num ordenamento antiferromagnético. Com o aumento da temperatura, observamos um aumento na magnetização da casca. Nesse caso, a energia térmica é suficiente para permitir que os spins da casca, que pertençam à interface, invertam seu sentido devido à interação que possuem com os spins da interface pertencentes ao núcleo. Aumentando ainda mais a temperatura, a magnetização da casca vai a zero. Agora, os spins da casca passam a se orientar aleatoriamente. Considerando um valor dez vezes maior para j_i , observamos que a magnetização da casca é diferente de zero mesmo para baixas temperaturas e diminui de valor à medida que a temperatura aumenta até atingir o ponto de transição para o estado desordenado. Ainda para estes valores de j_i e j_c notamos que a magnetização do núcleo é um pouco menor que o valor da magnetização de saturação do núcleo. Para explicar tanto a existência de magnetização na casca, quanto o valor menor de magnetização no núcleo, lembramos que as interações de troca no núcleo e na casca possuem a mesma intensidade e que a interação de troca na interface é muito alta. Com isso, há uma competição entre um ordenamento ferro e antiferro na interface. Entretanto, é preciso lembrar também que o núcleo é maior (em número de spins) do que a casca. Com isso, sua influência sobre o sistema como um todo é maior.

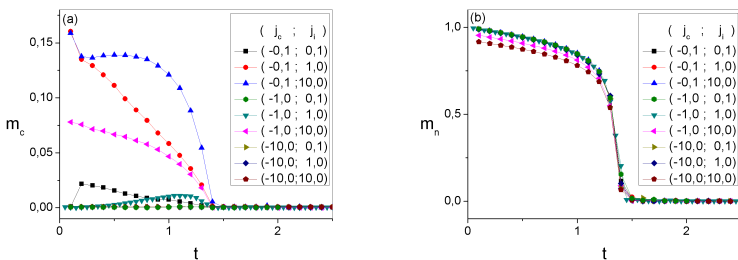


Figura 25: Curvas de (a) magnetização da casca e (b) magnetização do núcleo versus temperatura para diferentes valores de j_c e j_i , $d = 1, 0$ e $h = 0$.

Falta analisar, ainda, as curvas de magnetização para o conjunto

em que $j_c = -0,1$. Nessa configuração de parâmetros, a interação entre spins da casca é muito fraca frente à interação de troca entre os spins do núcleo. Esse, por sua vez, é maior que a casca. Portanto, sua influência na casca é grande, fazendo com que a magnetização da casca seja diferente de zero para todos os valores de temperatura, abaixo da pseudo-crítica. Além disso, essa influência é maior, quanto maior for o valor da interação de troca entre os spins da casca e do núcleo que estão na interface.

Para não deixar dúvidas quanto ao valor da temperatura pseudo-crítica ser a mesma para quaisquer valores do par j_c e j_i , construímos a figura 26 que mostra as curvas de susceptibilidade magnética versus temperatura para o mesmo conjunto de dados da figura 24. Todas as curvas mostradas apresentam máximo na mesma temperatura. Esse é um resultado interessante, pois é nítido que o núcleo ferromagnético é quem dita a temperatura pseudo-crítica do sistema como um todo, independente dos parâmetros de interação relativos à interface e à casca.

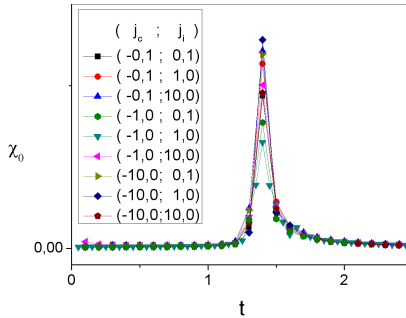


Figura 26: Curvas de susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores de j_c e j_i , $d = 1, 0$ e $h = 0$.

Podemos, agora, analisar a importância do percentual de sítios do núcleo e da casca. Assim, na figura 27 mostramos as curvas de magnetização, magnetização alternante e susceptibilidade versus temperatura para vários valores do número de spins pertencentes ao núcleo. Como podemos notar nas figuras 27(a) e (c) a temperatura pseudo-crítica é a mesma para todos os valores escolhidos da concentração de spins no núcleo. Entretanto, a magnetização da fase ordenada depende desse valor, sendo maior, quanto maior o núcleo. Na casca, a magnetização alternante é maior quanto menor o núcleo (ver figura 27(b)) e a

temperatura em que ela passa do estado ordenado para o estado desordenado também depende do tamanho do núcleo, diminuindo de valor com o aumento do núcleo. Este resultado é o esperado, pois a medida que o núcleo se torna menor, seus efeitos também são atenuados.

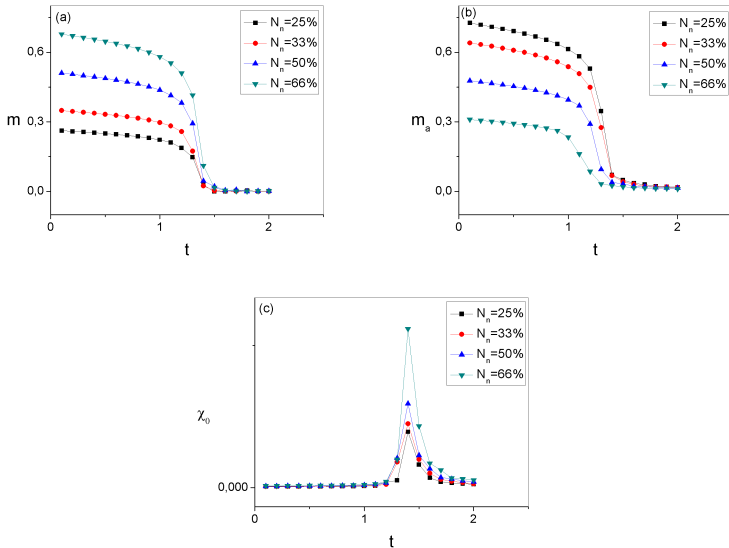


Figura 27: Curvas de (a) magnetização total, (b) magnetização alternante e (c) susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores de N_n , $|j_c| = j_i = d = 1$, 0 e $h = 0$.

Das análises acima, concluímos que o parâmetro de troca da interação entre os spins do núcleo e a intensidade de energia de anisotropia definem a temperatura pseudo-crítica do modelo (aproximadamente 1, 4) mas, os valores da magnetização da partícula na fase ordenada dependem das interações de troca da casca e da interface, da temperatura, da constante de anisotropia, assim como do tamanho do núcleo.

Vamos agora analisar o comportamento do nosso sistema quando um campo magnético externo (e constante) é aplicado sobre a nanopartícula, considerando diferentes valores para os parâmetros de controle do modelo. A aplicação de campos magnéticos em sistemas ferromagnéticos destrói a transição entre as fases ferro e paramagnética. Porém, num sistema antiferromagnético, isso não acontece e a transição entre a fase ordenada e a desordenada continua a existir, a não ser que o

campo seja muito alto (OLIVEIRA, 2005). Como nosso sistema é controlado pelo núcleo ferromagnético, a aplicação do campo magnético externo destrói a transição de fase entre os estados ordenado e desordenado, conforme pode ser visto nas figuras 28 e 29. Enquanto na figura 28 são mostradas as magnetizações da partícula, do núcleo e da casca, em função da temperatura, e para vários valores de intensidade do campo magnético, na figura 29, observa-se o comportamento da susceptibilidade magnética.

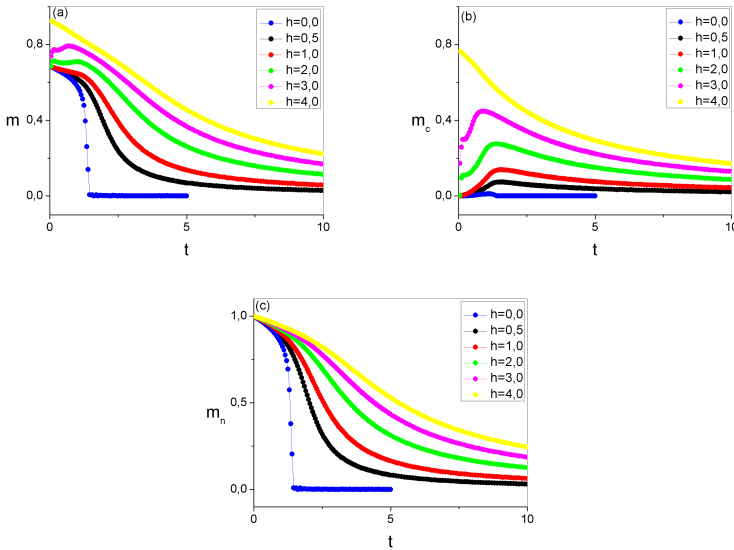


Figura 28: Curvas de (a) magnetização total, (b) magnetização da casca e (c) magnetização núcleo versus temperatura para diferentes valores de h e $|j_c| = j_i = d = 1, 0$.

Na figura 28(c) é visível o comportamento ferromagnético do núcleo, pois, para todos os campos magnéticos aplicados, sua magnetização tem valor máximo (de saturação) em $t = 0, 0$ e vai diminuindo com o aumento da temperatura. Por sua vez, a magnetização da casca apresenta um comportamento interessante, abaixo de um dado valor de campo magnético. De fato, em baixas temperaturas, a magnetização da casca apresenta um ponto de máximo. Em temperatura e campo nulos, os spins da casca estão ordenados antiparalelamente na direção do eixo fácil. Se um campo é aplicado ao longo desse eixo,

alguns spins conseguem inverter seu sentido, aumentando a magnetização correspondente. Ao aumentarmos a temperatura, o incremento de energia térmica no sistema é suficiente para liberar outros spins para também apontarem na direção e sentido do campo magnético, aumentando ainda mais a magnetização. Entretanto, ao atingir um determinado valor de temperatura, a contribuição da energia térmica torna-se maior que a contribuição devida ao efeito Zeeman e os spins tendem a apontar aleatoriamente, diminuindo gradativamente a magnetização da casca com o aumento da temperatura. Tal comportamento da magnetização da casca está refletido no comportamento da magnetização da partícula, nos picos observados na figura 28(a).

Na figura 29, que mostra o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura para vários valores do campo magnético, somente a curva para o qual o campo magnético é nulo, é observado o pico relativo à temperatura pseudo-crítica.

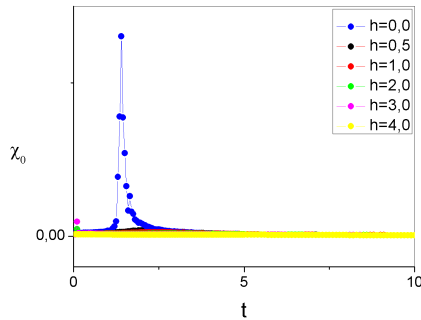


Figura 29: Curvas de susceptibilidade versus temperatura para diferentes valores de h e $|j_c| = j_i = d = 1, 0$.

Uma forma conveniente de analisar o comportamento de sistemas magnéticos na presença de campo magnético externo é construir as curvas de histerese, isto é, as curvas de magnetização versus campo magnético, mantendo os parâmetros de controle do modelo fixos. Depois, podemos observar como esses parâmetros influenciam nas propriedades dos sistemas. Antes de mostrarmos as curvas precisamos estar cientes que, da forma como definimos a magnetização da partícula, não será possível obter as curvas de histerese a partir da magnetização da partícula, mas sim, de suas componentes ao longo dos eixos x e y . Além disso, é importante lembrar que o eixo de fácil magneti-

zação está ao longo da direção x . Primeiramente, vamos considerar $|j_c| = j_i = d = 1,0$ a fim de construir curvas de histerese para vários valores da temperatura. Assim, na figura 30 são mostrados curvas de histerese da componente x da magnetização para dois valores de temperatura acima da temperatura pseudo-crítica $t > t_c = 1,4$. Nessa situação, tanto o núcleo quanto a casca estão no estado desordenado (paramagnético) e as curvas de histerese obtidas são semelhantes à que-las de materiais paramagnéticos, conforme esperado.

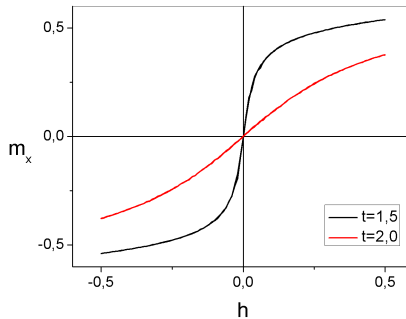


Figura 30: Curvas de magnetização da componente x versus campo magnético para valores de t acima da t_c , $|j_c| = j_i = d = 1,0$.

Para valores de temperaturas abaixo das temperaturas de ordenamento do núcleo e da casca, o ciclo de histerese observado é semelhante ao tradicional. De fato, na figura 31 são mostrados curvas de histerese da componente x da magnetização para temperaturas iguais a $t = 0,50$ e a $1,0$ (portanto, abaixo de t_c).

Nessas curvas observamos a saturação da magnetização para campos altos, assim como a inversão da magnetização no campo coercivo e a magnetização de remanência. Além disso, a largura do ciclo de histerese aumenta com a diminuição da temperatura. Entretanto, não é observado o deslocamento da curva de histerese, que será detalhado na próxima seção, mesmo quando variamos a intensidade da energia de anisotropia magnética, como pode ser visto na figura 32, na qual duas curvas de histerese são construídas para diferentes valores do parâmetro de anisotropia magnética. Qualquer variação no seu valor provoca o alargamento ou o estreitamento do ciclo de histerese, significando uma maior ou menor coercividade.

Para campos magnéticos que não apontam ao longo da direção do

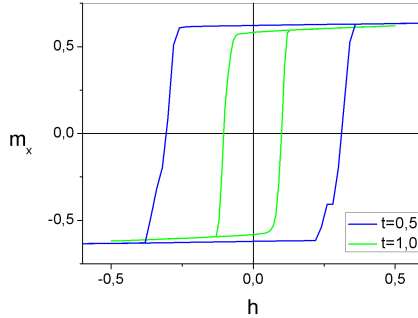


Figura 31: Curvas de magnetização da componente x versus campo magnético para valores de t abaixo da t_c , $|j_c| = j_i = d = 1, 0$.

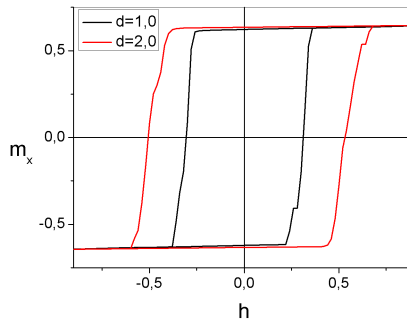


Figura 32: Curvas de magnetização da componente x versus campo magnético para diferentes valores de d , $|j_c| = j_i = 1, 0$ e $t = 0, 5$.

eixo fácil (eixo de anisotropia magnética) devemos considerar também a componente y da magnetização, pois também ela apresenta o fenômeno da histerese. Então, a fim de melhor compreender o comportamento das componentes da magnetização ao longo das direções x e y construímos os gráficos da figura 33. No gráfico (a) temos a curva de histerese da componente x da magnetização em função da intensidade do campo magnético, no (b) a curva de histerese da mesma componente, mas agora em função da componente x do campo magnético; no gráfico (c) temos a componente y da magnetização em função da componente y do campo magnético e, finalmente, no gráfico (d) são mostradas as curvas

de histerese das magnetizações m_x e m_y em função da componente x do campo magnético. Nos gráficos (a), (b) e (c), as várias curvas referem-se aos vários valores para a inclinação do vetor campo magnético em relação ao eixo de fácil magnetização, enquanto no gráfico (d) utilizamos apenas um ângulo igual a $\pi/4$. Além disso, a temperatura utilizada para fazer a figura foi de $t = 0,50$ e $d = 1,0$. Para determinar os valores das componentes x e y do campo magnético, a fim de construir os gráficos (b), (c) e (d), utilizamos os valores de campo magnético do gráfico (a) e os valores dos ângulos correspondentes a cada curva. Portanto, dado um h_x ou um h_y para dois ângulos diferentes, temos dois valores (diferentes) da intensidade do campo magnético.

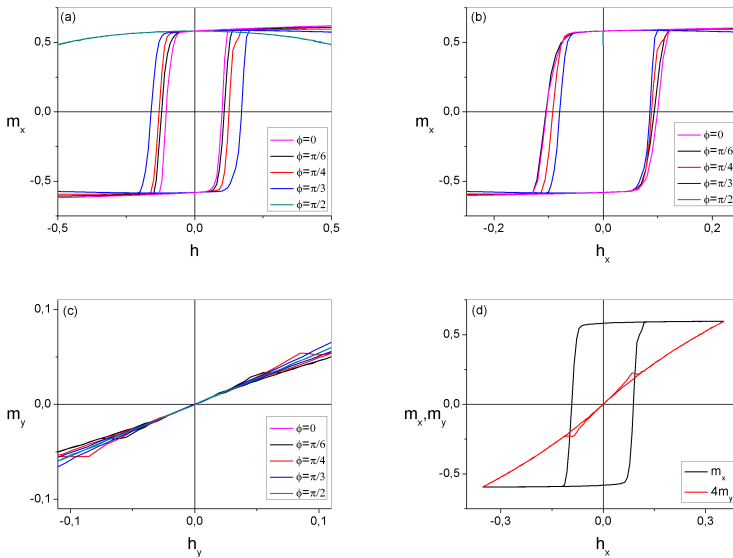


Figura 33: Curvas de (a) magnetização da componente x versus intensidade do campo magnético (b) magnetização da componente x versus componente x do campo magnético, (c) magnetização da componente y versus componente y do campo magnético para diferente ângulos (ϕ) de h com o eixo fácil, $|j_c| = j_i = d = 1,0$ e $t = 0,5$. (d) Curvas da magnetização das componentes x e y versus componente x do campo magnético, para m_y foi usado um fator de escala de 4 vezes para melhor visualização dos ciclos de histerese.

Observamos nos gráficos (a) que, quanto maior o ângulo entre o

campo magnético e o eixo de fácil magnetização, maior o valor da intensidade do campo coercivo para inverter os spins ao longo da direção x . Porém, para o ângulo igual $\pi/2$ a componente x da magnetização não inverte seu sentido. Isso ocorre pois a componente x do campo magnético é nula nessa situação e os spins tendem a continuar alinhados com o eixo de fácil magnetização. Por outro lado, se utilizarmos somente a componente x do campo magnético (gráfico (b)), podemos notar que, quanto maior o ângulo ϕ menor é o valor do campo h_x necessário para inverter a componente x da magnetização, com exceção de $\phi = \pi/2$, no qual não ocorre a inversão. Para explicar essa situação, lembramos que, para dois ângulos $\phi_1 > \phi_2$, com h_x o mesmo para os dois, as intensidades do campo magnético serão tais que $h_1 > h_2$ e $h_{1y} > h_{2y}$. Isso implica numa maior tendência de rotação para os spins, em direção ao sentido da componente y do campo magnético, que estão sujeitos aos maiores valores da componente y do campo. Portanto, o valor da componente x do campo será menor.

Além da histerese relacionada com a magnetização ao longo da direção x , também observamos pequenos ciclos de histerese para a componente y da magnetização quando o ângulo ϕ é diferente de zero e de $\pi/2$, como pode ser visto nos gráficos (c) e (d). Chamamos a atenção para o fato desses ciclos de histerese serem de caráter não convencional, apresentando um máximo, apesar de simétricos em relação à origem. E, além disso, os pontos de pico máximo nesses ciclos ocorrem quando se dá a inversão da magnetização ao longo da direção x .

4.2 O TERMO DE ANISOTROPIA DE TROCA

Na seção anterior analisamos o comportamento magnético do modelo levando em conta as interações de troca, a anisotropia magnética e o efeito Zeeman, além da temperatura. Os resultados obtidos, principalmente com relação às curvas de histerese, mostraram que o fenômeno da *exchange bias*, que é o deslocamento das curvas de histerese, não acontece no modelo, como observado experimentalmente nos sistemas nanomagnéticos do tipo núcleo/casca. Uma tentativa de observação e compreensão deste fenômeno pode ser realizada pela introdução de um termo *ad hoc* na hamiltoniana do modelo. Trata-se do termo de anisotropia de troca que surge quando amostras de sistemas magnéticos do tipo núcleo/casca são resfriados, para temperaturas abaixo daquela de ordenamento de ambos os subsistemas, na presença de campo magnético. Apenas após esta preparação inicial o sistema

magnético está pronto para ser analisado.

O termo de anisotropia de troca age como uma espécie de campo efetivo e de forma bastante peculiar, pois atua somente nos spins que pertencem à casca e que estão na interface entre o núcleo e a casca. Além disso, ela é unidirecional, no sentido de favorecer o alinhamento destes spins ao longo de uma direção e um sentido que são definidos pela direção e sentido do campo magnético de resfriamento. Em nosso modelo estamos considerando que a direção e o sentido da anisotropia de troca estão ao longo do sentido positivo do eixo de fácil magnetização. Com isto, estamos evitando que haja competição entre os dois tipos de anisotropia. A fim de considerar este termo introduzimos o parâmetro reduzido $d_{at} = D_{at}/J_n$ para indicar sua intensidade.

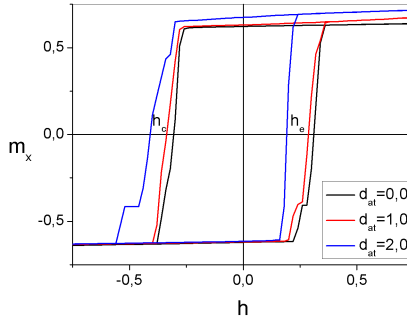


Figura 34: Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético com diferentes valores de d_{at} , $|j_c| = j_i = d = 1,0$, $t = 0,5$ e $L = 32$. h_c é valor do campo coercivo e h_e o valor do campo de troca ou campo de volta.

Inicialmente, temos utilizado valores unitários para os parâmetros relacionados com as interações de troca j_c e j_i , além dos parâmetros de anisotropia magnética e de troca (d e d_{at}). O comprimento da rede é $L = 32$ com 66% de spins pertencentes ao núcleo. Com estes dados construímos as curvas de histerese da figura 34 para uma temperatura igual à 0,5. Este valor foi escolhido para que ambos os subsistemas da nanopartícula, casca e núcleo, estejam abaixo de suas respectivas temperaturas de ordenamento, pois a anisotropia de troca só é observada nestas condições.

A observação da figura permite ver nitidamente um desvio à esquerda das curvas de histerese construídas levando em conta o termo de

anisotropia de troca. Quanto maior o valor deste termo, maior o deslocamento à esquerda. Como o campo coercivo deixa de ser simétrico em relação ao campo magnético nulo, definimos dois valores de campo magnético para caracterizar o deslocamento: h_c é o campo magnético de ida, no qual a magnetização ao longo da direção x é nula, e h_e é o campo magnético de troca ou campo de volta, no qual a componente x da magnetização volta a ser nula. Nesta figura, as magnetizações de remanência e saturação são as mesmas, e a diferença entre as curvas nos leva a procurar identificar quais fatores podem influenciar num deslocamento mais ou menos acentuado para as curvas de histerese. Assim, o primeiro parâmetro a ser variado foi a interação de troca entre spins da casca, isto é j_c , e no gráfico (a) da figura 35 são mostradas curvas de histerese para vários valores deste parâmetro para a mesma temperatura de 0,5 e com $d_{at} = 1,0$. Ao aumentarmos o módulo de j_c as curvas de histerese voltam a ficar simétricas em relação à origem. Isto ocorre pelo simples fato de existir uma competição entre a interação de troca entre os spins da casca com a anisotropia de troca. Quanto maior o módulo de j_c , maior a dificuldade dos spins da casca de alinharem-se com a direção do eixo fácil. Com o intuito de mensurar o deslocamento da curva de histerese em função dos parâmetros que podem ser variados, utilizamos o módulo da razão entre os campos h_c e h_e . Assim, no gráfico (b) da figura 35 observamos que, para valores de $|j_c| \geq 2,0$ a razão $|h_c/h_e|$ é igual à um. Isto quer dizer que, abaixo do valor desta razão há o deslocamento da curva de histerese e acima não.

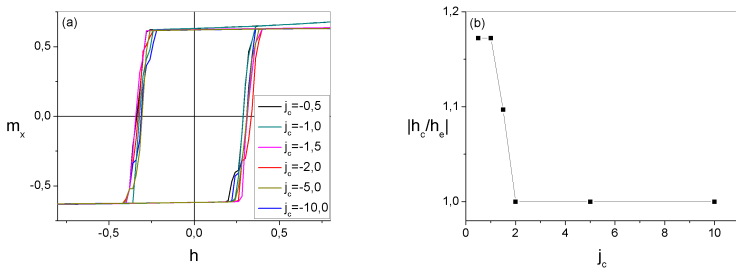


Figura 35: (a) Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de j_c , $j_i = d = d_{at} = 1,0$, $t = 0,5$ e $L = 32$ e (b) $|h_c/h_e|$ em função de $|j_c|$.

Como o fenômeno do deslocamento da curva de histerese só aparece em nanopartículas, é interessante ver de que forma ele ocorre (e

se ocorre) em função do tamanho da partícula, mantida a razão entre número de spins do núcleo e da casca constante. Entretanto, devemos lembrar que ao mudar o tamanho da partícula, mesmo mantendo a proporção entre os tamanhos do núcleo e da casca constante, o número de interações de troca na interface e o número de spins da casca susceptíveis a anisotropia de troca, mudam. Por exemplo, para uma partícula com $L = 32$ a proporção de interações de troca na interface, em relação a quantidade total de interações de troca é de 5,2% e a proporção de sítios que sofrem influência da anisotropia de troca, em relação ao número total de sítios é de 10,2%. Já para uma partícula com $L = 20$ a proporção de interações troca na interface é de 8,4% e a proporção de sítios que sofrem influência da anisotropia de troca é de 16,0%.

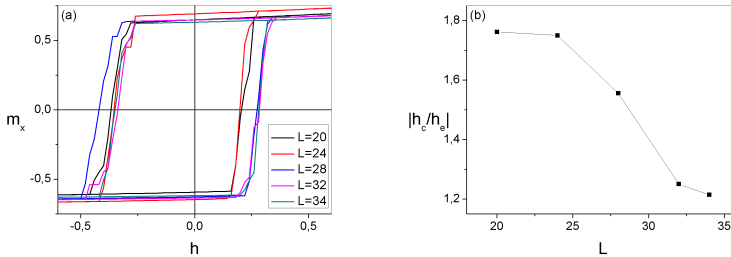


Figura 36: (a) Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de L , $|j_c| = j_i = d = d_{at} = 1,0$ e $t = 0,5$ e (b) $|h_c/h_e|$ em função de L .

Para ver se existe a dependência do deslocamento da curva de histerese com o tamanho da partícula confeccionamos curvas de histerese para vários tamanhos de L , para $t = 0,5$ e tomando o valor unitário para o restante dos parâmetros. Tais curvas são mostradas figura 36(a). Da observação direta desta figura concluímos que, com o aumento do tamanho da partícula, a efetividade do termo de anisotropia de troca diminui. Explicitamos melhor esta afirmação através da figura 36(b) na qual os valores da razão $|h_c/h_e|$, obtidos da figura (a), são mostrados em função de L . Em um sistema magnético que não leve em conta a anisotropia de troca (como na primeira seção deste Capítulo) esse valor é igual a um para todos os tamanhos de rede.

Além da dependência com o tamanho da partícula, a proporção entre o número de spins do núcleo e da casca também foi analisada, conforme podemos observar na figura 37 onde construímos curvas de

histerese para dois tamanhos de rede ($L = 32$ na figura 37(a) e $L = 24$ na figura 37(b)), com os mesmos valores para os parâmetros usados para construir a figura 36. Como esperado, os valores da remanência são diferentes para diferentes tamanhos do núcleo (ver seção 4.1) e novamente encontramos o deslocamento das curvas de histerese. A mensuração deste deslocamento está mostrada na figura 37(c).

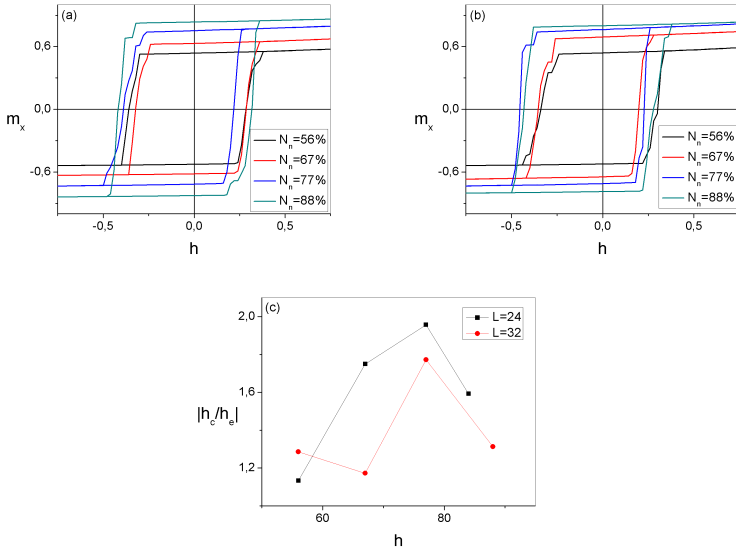


Figura 37: Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de N_n , $|j_c| = j_i = d = d_{at} = 1, 0$ e $t = 0, 5$ para tamanhos de rede (a) $L = 32$ e (b) $L = 24$ e (c) $|h_c/h_e|$ em função de N_n .

Podemos observar que ao aumentarmos o tamanho do núcleo até um dado valor, há um deslocamento mais acentuado das curvas de histerese. Isto ocorre devido ao aumento da proporção de sítios da casca que sofrem influência da anisotropia de troca. Por outro lado, ao aumentarmos ainda mais o número de sítios pertencentes ao núcleo, ocorre um menor deslocamento. Neste caso, os sítios mais internos do núcleo são mais difíceis de serem influenciados pelos spins da interface que pertencem a casca e que são susceptíveis à anisotropia de troca.

Já mencionamos ao longo desta dissertação que a interação de troca na interface (j_i) tem papel fundamental no modelo, pois é ela

quem associa o núcleo e a casca numa única partícula. Portanto, sua variação é importante para determinarmos as características magnéticas da nanopartícula. Neste ponto, podemos comentar sobre o fato de escolhermos $j_i > 0$. A anisotropia de troca tende a fazer com que os spins da interface, pertencentes à casca, apontem no sentido positivo do eixo de fácil magnetização. Assim, quanto maior o valor do acoplamento ferromagnético j_i entre os spins da interface da casca e do núcleo, maior será a influência da casca no núcleo na tentativa de fazer com que os spins do núcleo se alinhem ao longo do sentido positivo do eixo fácil. Se esta interação for do tipo antiferromagnética, a tendência dos spins do núcleo seria apontar no sentido oposto. Neste caso, ao invés de obtermos um deslocamento das curvas de histerese para a esquerda, teríamos um deslocamento para a direita, o que contradiz resultados experimentais.

Voltamos, então, a analisar o comportamento das curvas de histerese em função da variação dos valores de j_i . No gráfico (a) da figura 38 mostramos curvas de histerese para vários valores deste parâmetro, considerando $t = 0.5$ e todos os outros parâmetros iguais a unidade. Com o aumento de j_i fica evidente o papel da interação de troca da interface no deslocamento das curvas de histerese. De fato, o módulo da razão entre os campos h_c e h_e em função de j_i , mostrado no gráfico (b) da mesma figura, aumenta a medida que o acoplamento na interface se torna maior, até atingir um valor constante.

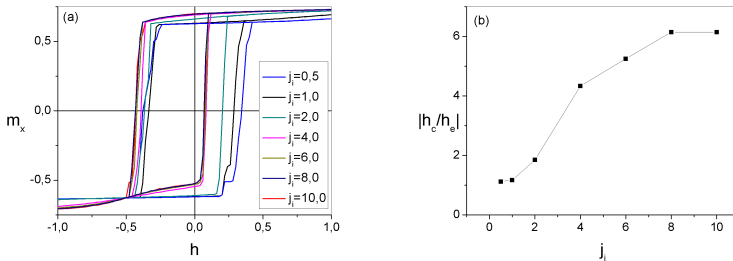


Figura 38: (a) Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de j_i , $|j_c| = d = d_{at} = 1, 0$, $t = 0, 5$ e $L = 32$ e (b) $|h_c/h_e|$ em função de j_i .

Por fim, é oportuno comentar que, nos deslocamentos das curvas de histerese mostrados até aqui, em nenhum momento observamos o deslocamento completo do ciclo de histerese para a região no qual

os campos magnéticos de inversão da magnetização possuem o mesmo sinal. Para se obter tal deslocamento é necessário que os valores da anisotropia de troca e da interação na interface (d_{at} e j_i) sejam simultaneamente altos conforme podemos ver na figura 39.

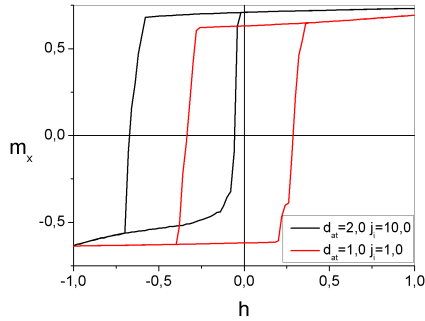


Figura 39: (a) Curvas de histerese da componente x da magnetização versus intensidade do campo magnético para diferentes valores de d_{at} e j_i , $|j_c| = d = 1,0$ e $t = 0,5$ e $L = 32$.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta dissertação consideramos um sistema magnético de spins através do modelo XY , a fim de modelar o comportamento magnético de uma nanopartícula bidimensional do tipo núcleo/casca. Entretanto, além da tradicional energia de troca da hamiltoniana e do efeito Zeeman, levamos em conta a existência da energia de anisotropia magnetocristalina e introduzimos um termo de anisotropia de troca. A fim de considerar uma partícula de dimensões nanoscópicas utilizamos condições de fronteira abertas. O modelo assim definido foi estudado através de simulações numéricas de Monte Carlo utilizando a prescrição de Metrópolis. Dos resultados obtidos, verificamos que, na ausência de campo magnético externo, a nanopartícula passa por uma transição entre estados ordenado e desordenado numa temperatura bem definida e independente dos parâmetros do modelo, com exceção da constante de anisotropia magnetocristalina. Em relação a este parâmetro, observamos que a temperatura da transição cresce linearmente com seu aumento. Entretanto, os valores da magnetização do sistema, abaixo da temperatura de transição, dependem dos valores usados para todos os parâmetros considerados na hamiltoniana do modelo, além da razão entre os tamanhos do núcleo e da casca.

Na presença de campo magnético externo, mas ainda sem a introdução do termo de anisotropia de troca, a transição ordem-desordem é destruída e curvas de histerese foram construídas para as componentes da magnetização ao longo das direções x e y . Os valores dos parâmetros relacionados ao modelo influenciam tanto na coercividade quanto nos valores da magnetização remanente.

Na segunda seção do Capítulo de resultados estudamos a incorporação do termo de anisotropia de troca. Entretanto, não foram construídas curvas do tipo $m \times t$, pois experimentalmente a anisotropia de troca ocorre apenas abaixo das temperaturas de Néel e de Curie. Portanto não há significado físico relevante na obtenção de tais curvas. Por outro lado, a introdução deste termo permitiu a observação de deslocamentos à esquerda dos ciclos de histerese, um fenômeno conhecido como *exchange bias*. Porém, somente a introdução deste termo não explica o fenômeno. De fato, como visto, o deslocamento das curvas de histerese, além de depender da constante de anisotropia de troca, também depende das intensidades de interações de troca entre spins da casca e entre spins da interface núcleo/casca. Além disso, também é dependente do tamanho da partícula e da razão entre o número de

spins do núcleo e da casca.

Os resultados obtidos para as características magnéticas da nanopartícula do tipo núcleo/casca estudada nesta dissertação, remete para a exploração de outras ideias. A primeira tem a ver com o arranjo das interações. Aqui, utilizamos uma rede bidimensional com estrutura quadrada para ambos os subsistemas. Poderíamos pensar em arranjos hexagonais ou ainda, considerar diferentes arranjos para a casca e o núcleo. Outra ideia seria replicar este trabalho para uma partícula em três dimensões. Seria interessante também a introdução de defeitos na superfície da casca e na interface núcleo/casca. Pois experimentalmente é difícil a obtenção de partículas com cristalinidade na superfície e na interface entre duas camadas diferentes. Ainda, poderíamos pensar em utilizar, ao invés de interações do tipo de troca entre spins, interações do tipo dipolares. Além também de trabalhar com spins de módulos diferentes no núcleo e na casca.

REFERÊNCIAS

- BAIBICH, M. N. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 61, p. 2472, 1988.
- BEAN, C. P.; MEIKLEJOHN, W. H. *Phys. Rev.*, v. 105, p. 904–913, 1957.
- BROWN, W. F. *Phys. Rev.*, v. 130, p. 1677, 1963.
- BUSCHOW, K. H. J. *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2006.
- COEY, J. M. D. *Materials Iron Permanent Magnets*. [S.l.]: Clarendon Press, 1996.
- CULLITY, B. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1972.
- DENNIS, C. L. et al. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 14, p. 1175, 2002.
- EVANS, M. E.; HELLER, F. *Envimaterials Magnetism*. [S.l.]: Academic Press, 2003.
- GRIFFITHS, D. J. *Eletrodinâmica*. [S.l.]: Pearson Addison Wesley, 2011.
- GUIMARAES, A. P. *Apostila de Introdução ao nanomagnetismo*. [S.l.]: CBPF, 2006.
- KLEM, M. T. et al. *Journal of American Chemical Society*, v. 129, p. 197–201, 2007.
- KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, S. A.; AL-ATTAR, H. *Solid State Communications*, v. 145, p. 1–4, 2008.
- LIMA, E. J. et al. *Chemistry of materials*, v. 24, p. 512–516, 2012.
- MANOUSAKIS, E. *Review of Modern Physics*, v. 63, p. 1, 1991.
- NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 192, p. 203–232, 1999.
- O’HANDLEY, R. C. *Modern Magnetic Materials*. [S.l.]: John Wiley e sons, INC., 2000.

OLIVEIRA, M. J. *Termodinâmica*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.

PLISCHKE, M.; BERGERSEN, B. *Equilibrium Statistical Physics*. [S.l.]: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1994.

POLAT, H.; YÜKSEL, Y.; VATANSEVER, E. *Journal of Physics: Condensed matter*, v. 24, p. 1–13, 2012.

ROCHA, J. F. et al. *Origem e Evolução das idéias da física*. [S.l.]: EDUFBA, 2002.

SALEM, A. K.; SEARSON, P. C.; LEONG, K. W. *Nature Publishing Group*, v. 2, p. 668–671, 2003.

SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. [S.l.]: EDUSP, 2008.

TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. [S.l.]: EDUSP, 2001.

WELLER, D.; MCDANIEL, T. *Advanced Magnetic Nanostructures*. [S.l.]: Springer, 2005.

WILTSCHKO, R.; WILTSCHKO, W. *Magnetic Orientation in Animals*. [S.l.]: Springer, 1995.

YOSIDA, K. *Theory of Magnetism*. [S.l.]: Springer, 1998.

ZAIM, A.; KEROUD, M.; AMRAOUI, Y. E. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, p. 1077–1083, 2009.