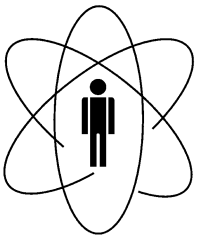
ISSN 0101-7468



CBPF - CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

Monografia

CBPF-MO-002/06

dezembro 2006

Introdução ao Nanomagnetismo

A.P. Guimarães

Ministério da Ciência e Tecnologia

BRASIL UM PAÍS DE TODOS GOVERNO FEDERAL

INTRODUÇÃO AO NANOMAGNETISMO

A.P. Guimarães

2006

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Sumário

1 A Base do Nanomagnetismo **1**
1.1 A Importância do Nanomagnetismo 1
1.2 A Origem do Comportamento Nanomagnético 2
1.2.1 Dimensões de Amostras e Comprimentos Característicos 3
1.2.2 Quebra de Simetria de Translação 3
1.2.3 Amostras Nanoscópicas e Inversão da Magnetização 11

2 Magnetismo de Pequenas Partículas **15**
2.1 Introdução 15
2.2 Superparamagnetismo 18
2.2.1 Superparamagnetismo: a Função de Langevin 25
2.3 O Modelo Stoner-Wohlfarth 25
2.4 Magnetização Inomogênea 31
2.5 Efeitos de Superfície 32
2.6 Interação entre Partículas 34

3 Filmes Finos e Multicamadas **39**
3.1 Introdução 39
3.1.1 Filmes Finos: Sistemas Planares 41
3.1.2 Filmes Finos: Sistemas Lateralmente Estruturados 43
3.2 Polarização de Troca ('Exchange Bias') 46
3.3 Interação de Troca entre Camadas 50

4 Outros Sistemas de Baixa Dimensionalidade **55**
4.1 Introdução 55
4.2 Nanomagnetos Moleculares 55
4.3 Anéis 56
4.4 Nanofios 58

Lista de Tabelas

1.I Comprimentos relevantes no magnetismo 3
1.II Diâmetro crítico de monodomínio para diferentes materiais 4
1.III Comprimentos característicos magnéticos para metais 3d 4
1.IV Momentos magnéticos de Ni e Fe dimensionalidade 10

2.I Diâmetro de nanopartículas e tempos de relaxação a temperatura ambiente . . . 20
2.II Temperatura de interação T^* no sistema granular $Co_{90}Cu_{10}$ 37

3.I Valores da constante de anisotropia de interface K_s 40
3.II Energia livre γ de alguns materiais 41
3.III Valores da intensidade de acoplamento intercamadas e períodos de oscilação . . . 53

4.I Propriedades magnéticas de nanofios de Fe, Co e Ni 62

Lista de Figuras

1.1 Evolução da gravação magnética: variação da densidade de área 2
1.2 Densidade de estados D(E) em função da energia para diferentes dimensionalidades 6
1.3 Densidades de estados para um gás de elétrons com diferentes dimensionalidades 9
1.4 Densidades de estados para Fe, Co e Ni nos metais macroscópicos e em uma superfície (100) 10
1.5 Diferentes números de coordenação de átomos em filme fino 11
1.6 Densidade de cargas na superfície (001) do Fe 12

2.1 T_c versus inverso do diâmetro de partículas de maghemita 15
2.2 Esquema de energia de uma partícula magnética em um campo H 16
2.3 Partícula de Co de 3nm 17
2.4 Curva esquemática de coercividade vs. tamanho da partícula magnética 18
2.5 Coercividade magnética versus tamanho de partículas magnéticas 19
2.6 Tempo de relaxação versus temperatura de bloqueio para nanopartículas de Fe_3O_4 21
2.7 Efeito de escala da magnetização para partículas de FeC 21
2.8 Distribuição log-normal 22
2.9 Probabilidade de que uma partícula de Co de 20 nm não tenha invertido sua magnetização após um tempo t 23
2.10 Decaimento da magnetização de partículas de FePt 24
2.11 Distribuição de barreiras de energia 24
2.12 Função de Langevin 26
2.13 Curvas de magnetização para um superparamagneto 26
2.14 Grãos de Fe^{+3} no bico de um pombo 27
2.15 Partícula monodomínio elipsoidal 28
2.16 Curvas de histerese no modelo Stoner-Wohfarth 28
2.17 Curva de histerese de Stoner-Wohlfarth para partículas com todos os valores possíveis de θ 29
2.18 Dependência angular de H_c no modelo Stoner-Wohlfarth 30

2.19 Curvas de campo de comutação versus ângulo (astróides), para uma nanopartícula de Co a diferentes temperaturas 31
2.20 Imagem de microscopia de força magnética (MFM) de nanopontos de Co 31
2.21 Processos coerentes e incoerentes de inversão da magnetização 32
2.22 Campos críticos associados a processos coerentes e incoerentes de inversão da magnetização 32
2.23 Configuração calculada de spins em nanopartícula de $NiFe_2O_4$ 33
2.24 Anisotropia na superfície de uma partícula 34
2.25 Anisotropia vs. diâmetro de grãos de Co em ligas CoCu medidas com RFM . . . 34
2.26 Gráfico de $\log_{10}\tau$ versus $1/T_B$ para partículas de Fe em uma matriz de alumina . 36

3.1 Seção de um disco rígido magnético mostrando as diferentes camadas 39
3.2 Formas de crescimento de filmes para diferentes energias livres relativas 42
3.3 Espaçamento atômico de filmes versus espaçamento em amostras macroscópicas . 43
3.4 Momento magnético dos átomos de Ni em filme com 8 camadas do metal 43
3.5 T_c vs. espessura em filmes ultra-finos ferromagnéticos 44
3.6 Anisotropia efetiva de filmes finos de Co vs. espessura 44
3.7 Anisotropia de superfície e direção de magnetização versus espessura de um filme de Cu/Ni/Cu/Si 45
3.8 Circuito lógico operado com o movimento de paredes de domínios 45
3.9 Portas lógicas operadas com o movimento de paredes de domínios e seus equivalentes eletrônicos 46
3.10 Porta lógica 'majoritária' criada com pontos quânticos monodomínios de permalloy 47
3.11 Curva de histerese para FeF_2 exibindo a polarização de troca ('exchange bias') . 47
3.12 Curva de histerese mostrando polarização de troca ('exchange bias') 48
3.13 Tipos de interface FM/AFM: a) compensadas e b) não-compensadas 48
3.14 Esquema de polarização de troca 49
3.15 Curvas de magnetização por torque e histerese rotacional 50
3.16 H_E e H_c vs. espessura t_F na multicamada NiCr/FeMn/NiFe 51
3.17 Oscilações no acoplamento de multicamadas de CoCu 51
3.18 Acoplamento oscilatório através de um espaçador de Cr em forma de cunha . . . 54

4.1 Nanomagneto molecular ou ímã molecular de acetato Mn12 56
4.2 Curva de histerese do ímã molecular de acetato Mn12 56
4.3 Níveis de energia do ímã molecular de acetato Mn12 em um campo magnético . . 57
4.4 Anéis de cobalto de 1 μm de diâmetro 57
4.5 Anel magnético exibindo estados 'cebola' e 'vórtice' 57
4.6 Curvas de histerese de anéis de cobalto de raio sub-micron 58
4.7 Matriz porosa de alumina empregada para a deposição de nanofios 59

4.8 Nanofios de cobalto preparados por via eletroquímica 59
4.9 Dependência de T_C com o diâmetro de um nanofio de níquel 60
4.10 Gráfico da razão E_B/kT de nanofios de Ni em função do raio, para diferentes comprimentos 60
4.11 Campo coercivo H_C e volume de ativação V^* de nanofios de cobalto em função do comprimento e do diâmetro 61
4.12 Imagem de microscopia de força magnética (MFM) de um nanofio de Co 62

Capítulo 1

A Base do Nanomagnetismo

1.1 A Importância do Nanomagnetismo

O nanomagnetismo é a área de pesquisa em Física que trata das propriedades magnéticas dos objetos na escala nanoscópica e mesoscópica. O nanomagnetismo engloba o estudo das propriedades e aplicações do magnetismo de nanopartículas isoladas, nanofios, filmes finos e multicamadas, e amostras magnéticas volumosas que incorporam partículas nanoscópicas. Materiais que contêm partículas, filmes e outras estruturas em escala nanoscópica são freqüentemente classificados como materiais nanoestruturados.

O nanomagnetismo tem muitas aplicações práticas, da geologia à gravação magnética, dos ferrofluidos até o transporte de drogas que podem ser direcionadas a órgãos ou tecidos específicos (Salem et al. (2003)).

As nanopartículas magnéticas estão presentes em muitas rochas, e o alinhamento dos seus momentos magnéticos sob a influência do campo geomagnético permite estudar a evolução do magnetismo da Terra e a datação dessas rochas; esse alinhamento pode informar ainda sobre atividades antrópicas passadas (Evans e Heller (2003)).

As nanopartículas magnéticas ocorrem também em seres vivos; talvez o exemplo mais bem estudado seja o das bactérias magnetotáticas, as quais, graças a grãos de dimensão nanométrica, em geral de magnetita, se orientam no campo magnético da Terra. Esses grãos são sintetizados pelas próprias bactérias, em um processo chamado biomineralização. Os nanomagnetos têm sido também encontrados em insetos, pássaros e outras criaturas (Wiltschko e Wiltschko (1995)).

Finalmente, a aplicação mais bem sucedida do nanomagnetismo tem sido à gravação magnética, o que levou esta tecnologia à uma evolução vertiginosa nas últimas cinco décadas (Fig. 1.1)(ex., Weller e McDaniel (2005)). Paralelamente ao rápido aumento da densidade de circuitos eletrônicos nos chips, que dobra a cada dezoito meses (tendência conhecida como Lei de Moore), a densidade de gravação magnética nos discos rígidos disponíveis no mercado evolui ainda mais rapidamente, duplicando a cada dois meses.

A fim de se atingir densidades de gravação cada vez maiores, foi realizado um grande esforço para estudar as propriedades magnéticas das pequenas partículas, e também das estruturas de

filmes finos que são parte constituinte dos discos rígidos e cabeças de leitura magnética.

A aplicação aos dispositivos, especialmente dispositivos de spintrônica, representa uma outra fronteira em rápida expansão (ex., Freitas et al. (2005)).

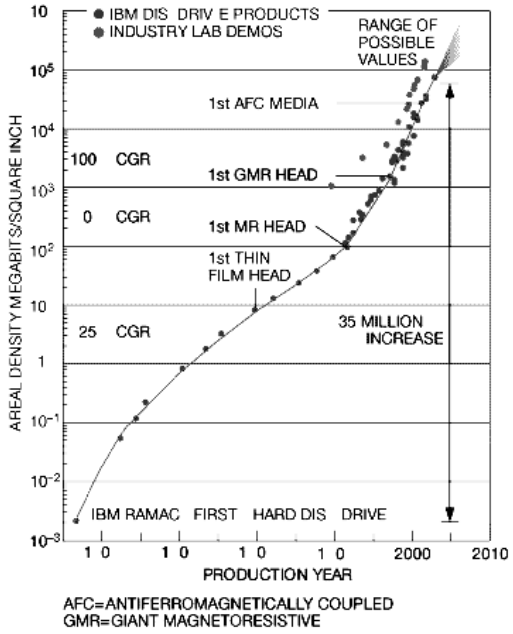


Figura 1.1 – Evolução da gravação magnética: variação da densidade de área, em Megabits por polegada quadrada, em função do ano em que os equipamentos tornaram-se disponíveis no mercado (IBM 2005).

1.2 A Origem do Comportamento Nanomagnético

A emergência dos novos fenômenos que são objeto do nanomagnetismo tem sua origem no fato de que o magnetismo de amostras de tamanho mesoscópico ou nanoscópico apresenta importantes diferenças comparativamente ao magnetismo de amostras macroscópicas. Poderíamos apresentar tais diferenças, de modo simplificado, como surgindo do fato de que os sistemas magnéticos de escala nanoscópica ou mesoscópica apresentam a) dimensões comparáveis a comprimentos característicos, por exemplo, o tamanho limite de monodomínios magnéticos; b) quebra de simetria de translação, que resulta em c) sítios com número de coordenação reduzido, e d) maior proporção de átomos superficiais.

Outro fator que modifica as propriedades magnéticas dos nanoobjetos é que esses objetos estão em geral em contato próximo com outros sistemas físicos, por exemplo com um substrato ou uma camada protetora, no caso da maior parte dos filmes finos e multicamadas. As nanopartículas podem estar imersas em matrizes sólidas, ou contidas num recipiente; em ambos os casos

Tabela 1.I – Alguns comprimentos relevantes no magnetismo e suas magnitudes características (baseado em Dennis et al. (2002)).

Símbolo	Comprimento	Valor típico (nm)
d_a	Distância interatômica (Fe)	$2{,}5\times10^{-1}$
d_{tr}	Alcance da interação de troca	$\sim 10^{-1} - \sim 1$
d_{RKKY}	Alcance da interação de RKKY	$\sim 10^{-1} - \sim 10$
D_{crit}	Tamanho máximo de domínio	$10 - 10^4$
δ	Largura de 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_{lcm}	Livre caminho médio	$\sim 1 - 10^2$
ζ	Comprimento de coerência	$\sim 1 - 10^2$
λ_F	Comprimento de onda de Fermi/metal	$\sim 0,1$
λ_F	Comprimento de onda de Fermi/semicondutor	$\sim 10^2$

pode haver forte interação com o meio.

O comportamento dinâmico dos objetos magnéticos de escala nanométrica também difere do comportamento dos objetos macroscópicos. A principal causa dessa diferença é a maior importância relativa das flutuações térmicas, sob as condições experimentais usuais. Por exemplo, no fenômeno do superparamagnetismo, observado em partículas magnéticas nanoscópicas, a energia térmica kT é comparável ou maior do que a energia de anisotropia das partículas (veja Capítulo 3).

1.2.1 Dimensões de Amostras e Comprimentos Característicos

O exemplo mais simples do efeito dos comprimentos característicos é o caso dos objetos magnéticos que têm uma ou mais dimensões comparáveis ao tamanho crítico de domínio magnético do material constituinte. Alguns desses comprimentos característicos, que incluem o alcance da interação de troca, a largura das paredes de domínios, o comprimento de difusão de spin, estão relacionados na Tabela 1.I, com seus valores típicos.

O tamanho crítico para domínios magnéticos D_{crit}, que é o maior tamanho que uma partícula ferromagnética pode apresentar, além do qual esta se divide em mais de um domínio, varia de material para material. Esse tamanho varia de cerca de 10 nm a alguns milhares de nanômetros; alguns valores deste comprimento para partículas esféricas são dados na Tabela 1.II.

1.2.2 Quebra de Simetria de Translação

Qualquer cristal finito tem fronteiras nas quais a simetria de translação não se mantém, ou é quebrada. Em sólidos de tamanho nanométrico uma proporção significativa dos átomos

Tabela 1.II – Diâmetro crítico de monodomínio D_{crit} de partículas esféricas, e energia da parede de domínio por unidade de volume para diferentes materiais (Kronmüller (1990)).

Material	Energia específica da parede $\gamma(10^{-3}\mathrm{J/m^2})$	D_{crit}(nm)
Co	10	70
Fe	3	14
Ni	1	55
MnBi	12	480
Fe_3O_4	2	128
γ-Fe_2O_3	2	166
CrO_2	2	200
$SmCo_5$	80	1600
$Nd_2Fe_{14}B$	24	200

Tabela 1.III – Comprimentos característicos magnéticos para metais 3d: largura de parede de domínio δ e comprimento de troca d_{tr} (Bonet (1999)).

Elemento	δ (nm)	d_{tr} (nm)
Fe	15	6
Co	5	7
Ni	50	20

estão sobre ou próximos a essas fronteiras. A ausência de simetria de translação traz várias conseqüências importantes para as propriedades físicas desses sistemas.

Três aspectos do problema da quebra de simetria serão discutidos: a) a relação entre as propriedades físicas das amostras e a sua dimensionalidade (amostra com dimensão zero, unidimensional, bidimensional ou tridimensional); b) a mudança na coordenação dos átomos na interface, e c) o efeito do aumento na proporção de átomos de superfície (ou interface) em amostras nanoscópicas.

1.2.2.1 Dimensionalidade e Densidade de Estados Eletrônicos

A estrutura eletrônica dos sólidos depende da sua dimensionalidade. Isto pode ser exemplificado na descrição mais simples de um sólido condutor, o modelo de elétrons livres, no qual os elétrons são tratados como um gás sujeito apenas aos potenciais infinitos nas paredes do recipiente. Um gás de elétrons em uma região espacial limitada exibirá uma disponibilidade de estados eletrônicos (medida por sua densidade de estados eletrônicos $D(E)$) diferente, dependendo da dimensionalidade desta região: se ele estiver em um espaço com uma dimensão ou duas dimensões, $D(E)$ diferirá do caso tridimensional. Os efeitos da diferença em dimensionalidade podem ser mostrados através da diferença em $D(E)$, e estão resumidos na Fig. 1.2.

Vamos examinar inicialmente um gás de Fermi em três dimensões; desejamos obter a forma da densidade de estados $D(E)$. Precisamos encontrar o número de estados disponíveis no intervalo dE, dado por $D(E)dE$. Da expressão da energia cinética do elétron de vetor de onda k,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \tag{1.1}$$

onde m é a massa do elétron, obtemos

$$dk = \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2}dE \tag{1.2}$$

O número de estados por unidade de volume no espaço $\vec{k}$ é dado por

$$D(E) = N(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^p}\Delta\vec{k} \tag{1.3}$$

onde p é a dimensionalidade (p=1, 2, 3) e $\Delta\vec{k}$ é o elemento de volume do espaço $\vec{k}$. Nas diferentes dimensões, $\Delta\vec{k}$ é igual a $2dk$ (p=1), $2\pi dk$ (p=2) e $4\pi k^2 dk$ (p=3) (ex., Poole, Jr. e Owens (2003)). Substituindo, resulta $D(E)$, nas diferentes dimensionalidades.

Em três dimensões:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \tag{1.4}$$

Em duas dimensões,

$$D(E) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \tag{1.5}$$

Note que neste caso a densidade de estados não depende da energia, é constante.
E, finalmente, em uma dimensão,

$$D(E) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} \tag{1.6}$$

Estas expressões das densidades de estado para diferentes dimensões estão representadas nos gráficos da Fig. 1.2.

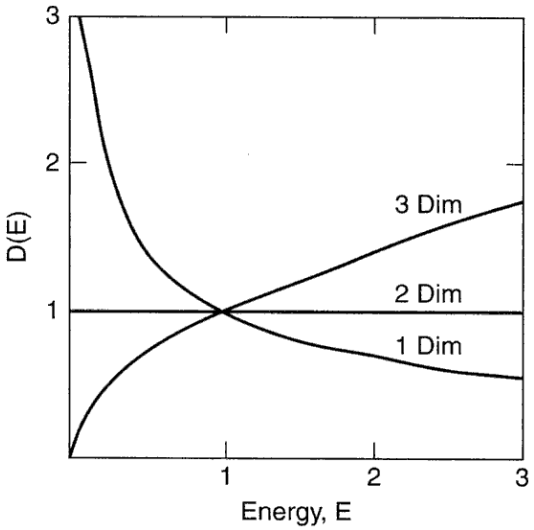


Figura 1.2 – Densidade de estados D(E) em função da energia para diferentes dimensionalidades (Poole, Jr. e Owens (2003)).

Vamos considerar agora o que acontece se o objeto que contém os elétrons é um sólido de dimensões nanométricas. Haverá confinamento quântico em qualquer caso em que uma ou mais dimensões do volume que contém o gás de elétrons forem comparáveis ao comprimento de onda de Fermi λ_F do elétron.

Para obter as densidades de estado em sistemas confinados, temos que tomar em consideração as condições de contorno. Os elétrons podem ser confinados nas três dimensões, isto é, eles podem ser contidos em um objeto que é nanoscópico nas três dimensões – este é o caso de um ponto quântico. Se os elétrons estão confinados em duas dimensões, isto é, se a terceira dimensão do objeto é macroscópica, temos um fio quântico, ou um nanofio. Se os elétrons são confinados em uma dimensão, com duas dimensões macroscópicas, temos um poço quântico, ou um filme quântico. Se os elétrons não são confinados em nenhuma dimensão, são livres para se mover em três dimensões, temos um objeto macroscópico.

1) Objeto confinado em três dimensões (ponto quântico):

Os valores permitidos da energia para os elétrons são dados pela equação 1.1. As energias dos diferentes níveis dependem de k_x, k_y e k_z. A condição de paredes de potencial infinito implica $k_x = n_x\pi/L_x$, $k_y = n_y\pi/L_y$ e $k_z = n_z\pi/L_z$, onde L_x, L_y e L_z são as dimensões da caixa onde estão contidos os elétrons.

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}) \tag{1.7}$$

A separação entre os níveis de energia é dada por dE_k/dn_i. Se supusermos para simplificar $L_x = L_y = L_z = L$, então $n_x = n_y = n_z = n$. Para um sólido nanoscópico com $L = 1$ nm, os níveis de energia são separados por $dE_k/dn = \hbar^2\pi^2/mL^2 \sim 1$ eV. Portanto, o espectro de energia é formado de níveis discretos, semelhantes aos níveis atômicos, com energia dada por

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2 \tag{1.8}$$

A curva densidade de estados $D(E)$ é formada de uma série de funções delta nas energias E_n.

2) Objeto confinado em duas dimensões, e livre em uma dimensão (fio quântico, ou nanofio):

Vamos supor que o objeto é macroscópico na direção z, e as dimensões $L_x = L_y$ são nanoscópicas.

Da Eq. 1.7, tomando $L_z = L$ e $n_z = n$ obtém-se

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n^2}{L^2}) \tag{1.9}$$

Neste caso a separação entre as energias rotuladas por n_x e n_y permanece grande, da ordem de eV. A separação dos níveis correspondentes a n é muito menor, pois L é um número tipicamente $10^7 - 10^9$ vezes maior que as dimensões x e y. Podemos considerar esses níveis como ocupando um contínuo. $E(k)$ é então dada por parábolas deslocadas de $\hbar^2\pi^2/2mL^2$.

A curva de densidade de estados $D(E)$ é formada de uma série de picos nos valores de E_n; acima de cada pico existe uma região com dependência contínua com E.

3) Objeto confinado em uma dimensão, e livre em duas dimensões (filme quântico ou poço quântico):

Se o confinamento é limitado ao eixo x, os elétrons estão livres para se mover nas direções do plano (eixos y e z) e os níveis de energia são dados (para $L_y = L_z = L$) por

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}(\frac{n_x^2}{L_x^2} + 2\frac{n^2}{L^2}) \tag{1.10}$$

Da mesma forma que no caso precedente, a separação entre os níveis rotulados por n é muito pequena, e as energias rotuladas por n_x exibem uma grande separação. E versus k_x e k_y é dado por superfícies parabólicas deslocadas de $\hbar^2\pi^2/2mL^2$. A curva de densidade de estados $D(E)$ é formada de uma série de degraus, dentro de uma envoltória parabólica.

4) Objeto sem confinamento, elétrons livres para se mover nas três direções (objeto macroscópico):

Tomando as fronteiras definidas por $L_x = L_y = L_z = L$ como comprimentos macroscópicos, as energias são dadas por

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}(3\frac{n^2}{L^2}) \tag{1.11}$$

Os níveis de energia permitidos agora se distribuem sobre um contínuo de estados, como mostrado na Fig. 1.3. O gráfico de E_k é representada por uma superfície parabólica e a curva de densidade de estados $D(E)$ é a familiar parábola mostrada na Fig. 1.3.

Uma simples análise visual das curvas de densidade de estados $D(E)$ exibidas na Fig. 1.3 revela importantes diferenças nesta função. A aparência de $D(E)$ para amostra 0D é semelhante à mesma função para átomos: $D(E)$ tem picos estreitos, correspondentes a valores bem definidos da energia cinética dos elétrons de condução.

A curva $D(E)$ para fios quânticos também tem picos estreitos, mas neste caso há estados eletrônicos que podem ser ocupados para valores intermediários da energia E. A curva para um nano-sistema bidimensional mostra degraus bem definidos, e novamente existe um quase contínuo de estados que podem ser ocupados em toda a faixa de energia. O resultado de $D(E)$ para um sistema macroscópico na aproximação de elétrons livres é a bem conhecida parábola, que se aplica na descrição eletrônica mais simples dos metais.

Muitas propriedades físicas de um sólido podem ser relacionadas diretamente à densidade de estados eletrônicos $D(E)$, tais como a suscetibilidade de Pauli, a contribuição dos elétrons de condução ao calor específico, e assim por diante.

A suscetibilidade de Pauli, que mede a resposta do gás de elétrons a um campo aplicado, é dada por

$$\chi = \mu_B^2 D(E_F) \tag{1.12}$$

onde $D(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi.

Uma circunstância adicional que modifica as propriedades magnéticas dos sistemas nanoscópicos é a relevância usual do seu contato próximo com outros sistemas. Por exemplo, as propriedades das multicamadas magnéticas são afetadas pela presença dos seus substratos e também das camadas protetoras.

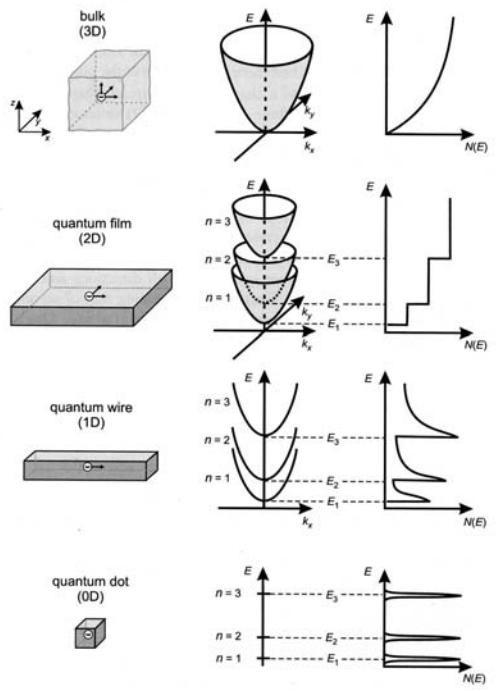


Figura 1.3 – Energia em função do vetor de onda $E(k)$ e densidade de estados eletrônicos em função da energia N(E) para um gás de elétrons livres em uma dimensão, duas dimensões e três dimensões (Borisenko e Ossicini (2004)).

Os momentos magnéticos dos elementos de transição também dependem da dimensionalidade das estruturas em que se encontram; os momentos magnéticos do Ni e Fe calculados para diferentes dimensionalidades estão mostrados na tabela 1.IV.

1.2.2.2 Dimensionalidade e Número de Coordenação Reduzido

Um efeito relacionado com a quebra de simetria de translação nas superfícies é que os átomos nestas regiões têm um número reduzido de vizinhos em comparação com os átomos do interior da amostra. Numa interface entre elementos A e B o átomo A da amostra que está sendo estudado pode ter o mesmo número de vizinhos da amostra macroscópica, mas na interface, naturalmente, tem uma vizinhança diferente, de átomos A e B.

Os átomos na fronteira de uma amostra, por exemplo, na interface amostra-vácuo, estão cercados por um número menor de vizinhos: podem ter um vizinho a menos, dois a menos, etc. Estes átomos da superfície podem estar numa superfície plana, no vértice de um degrau, ou no interior de um degrau. Uma ilustração destas diferentes vizinhanças é dada na Fig. 1.5.

Em geral, a estrutura eletrônica dos átomos com menor número de coordenação é diferente daquela dos átomos do volume. Os cálculos de densidades de estados mostram que a redução no número de coordenação resulta em estreitamento das bandas eletrônicas (ex., Buschow (2006)).

Tabela 1.IV – Momentos magnéticos (em μ_B) calculados e dimensionalidade para amostras de Ni e Fe (Song e Ketterson (1991)).

Elemento	Zero	Uma	Duas	Três
Ni	2,0	1,1	0,68	0,56
Fe	4,0	3,3	2,96	2,27

Este efeito está ilustrado na Fig. 1.4.

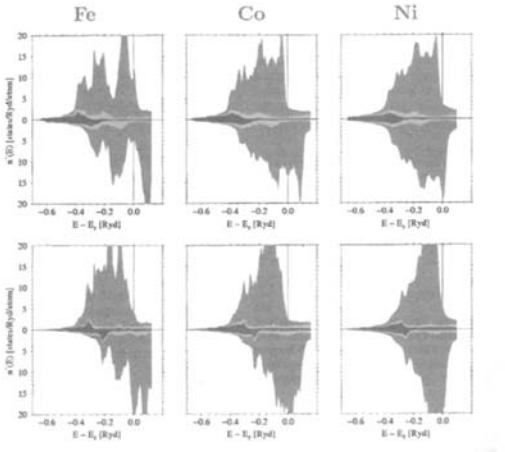


Figura 1.4 – Densidades de estados eletrônicos para Fe, Co e Ni nos metais macroscópicos (acima) e em uma superfície (100) (abaixo), mostrando o estreitamento das bandas neste último caso (Buschow (2006), pg. 1226).

Os átomos situados nas interfaces também têm reduzida a simetria pontual dos seus sítios, o que conduz a desdobramentos de níveis e diminui o magnetismo.

1.2.2.3 Amostras Nanoscópicas e Proporção de Átomos Superficiais

A importância dos átomos da superfície é amplamente utilizada em catálise. Os catalisadores são usualmente preparados sob a forma de pós finamente divididos, ou amostras porosas, pois sua atividade depende do contato das substâncias que participam da reação química com os átomos da sua superfície.

No estudo de amostras nanoscópicas a contribuição dos átomos da superfície às propriedades aumenta com a redução do tamanho das amostras. Isto é óbvio, pois a área da superfície da

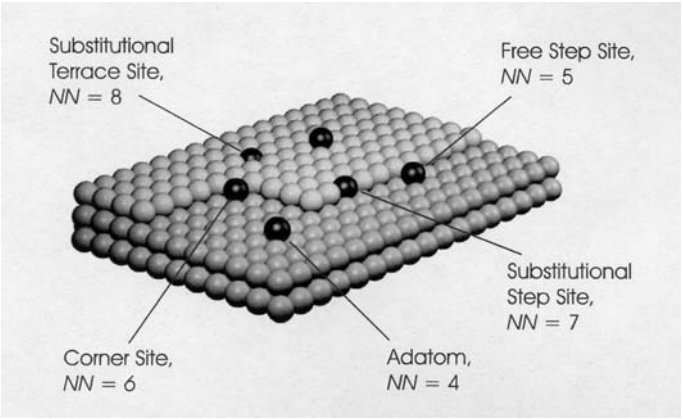


Figura 1.5 – Sítios em um filme fino mostrando os diferentes números de coordenação. Os números de vizinhos mais próximos dos átomos situados na superfície (adátomo, N=4), átomo próximo a um degrau (N=5), átomo no degrau (N=7) e finalmente átomo substitucional na superfície (N=8) (Prandolini (2006)).

amostra varia tipicamente com $\sim r^2$, enquanto o volume varia com $\sim r^3$. Conseqüentemente, a razão da superfície para o volume varia, aproximadamente como r^{-1}, aumentando, portanto, à medida que se reduz o tamanho da amostra.

Em alguns casos limite, como por exemplo, em um filme fino formado por apenas uma ou duas camadas atômicas, todos os átomos são átomos superficiais.

1.2.3 Amostras Nanoscópicas e Inversão da Magnetização

O comportamento dinâmico da magnetização dos nanomagnetos pode ser também muito diferente daquele dos objetos macroscópicos. Isto surge porque, sob condições experimentais usuais, as flutuações térmicas desempenham um papel mais importante. Por exemplo, em sistemas magnéticos nanoscópicos observou-se o fenômeno do superparamagnetismo: nestas partículas a magnetização se inverte espontaneamente, pois a energia térmica kT é comparável ou maior do que sua energia de anisotropia. Uma partícula magnética monodomínio pode inverter sua magnetização, isto é, sua direção pode mudar de $+z$ a $-z$, se sua temperatura estiver acima de uma certa temperatura de bloqueio T_B. Este efeito tem importantes implicações, pois se a magnetização dessas partículas for usada para o armazenamento de informação, acima de T_B a informação seria perdida (veja o Capítulo 2).

Leituras Gerais

S.D. Bader, 'Colloquium: opportunities in nanomagnetism', Rev. Mod. Phys. 78 (2006)

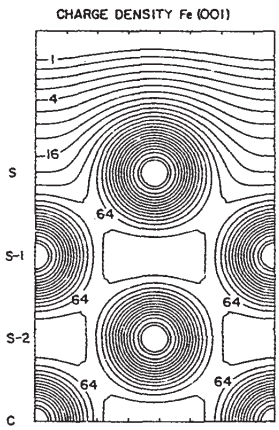


Figura 1.6 – Densidade de carga eletrônica calculada para os átomos da superfície de Fe(001). Note a extensão da densidade de carga para fora da superfície. (Onishi et al. (1983)).

1-15.

X. Batlle e A. Labarta, 'Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties', J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) R15-R42.

J.F. Bobo, L. Gabillet e M. Bibes, 'Recent advances in nanomagnetism and spin electronics', J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S471-S496.

C.L. Dennis, R.P. Borges, L.D. Buda, U. Ebels, J.F. Gregg, M. Hehn, E. Jouguelet, K. Ounadjela, I. Petej, I.L. Prejbeanu e M.J. Thornton, 'The defining length scales of mesomagnetism: a review', J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) R1175-R1262.

M.R. Fitzsimmons, S.D. Bader, J.A. Borchers, G.P. Felcher, J.K. Furdyna, A. Hoffmann, J.B. Kortright, I.K. Schuller, T.C. Schulthess, S.K. Sinha, M.F. Toney, D. Weller, e S. Wolf, 'Neutron scattering studies of nanomagnetism and artificially structured materials', J. Magn. Magn. Mat. 271 (2004) 103-146.

B. Heinrich, e J.A.C. Bland, editores, *Ultrathin Magnetic Structures*, volumes I-IV, Springer, Berlim.

C.P. Poole, Jr. e F.J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.

R. Skomski, 'Nanomagnetics', J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S841-R896.

Textos em Português

A.P. Guimarães, 'Propriedades magnéticas de sistemas granulares', Rev. Bras. Ensino Fís. 22 no. 3 (2000) 382-386.

M. Knobel, 'Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante', Rev. Bras. Ensino Fís. 22 no. 3 (2000) 387-395.

M. Knobel, 'Os superpoderes dos nanomagnetos', Ciência Hoje no. 159, 27 (2000) 32.

C.P. Melo e M. Pimenta, 'Nanociências e nanotecnologia', Parcerias Estratégicas, agosto de 2004, 9-21.

Capítulo 2

Magnetismo de Pequenas Partículas

2.1 Introdução

O comportamento magnético das partículas é, em geral, fortemente dependente das suas dimensões. Por exemplo, as partículas menores que se ordenam magneticamente tendem a ser monodomínios, e as maiores (acima de um certo diâmetro crítico D_{crit}) serão multidomínios. As partículas também têm outras propriedades que dependem das suas dimensões. Por exemplo, a temperatura de ordenamento magnético de nanopartículas depende de uma maneira regular com o diâmetro. Isto pode ser visto no comportamento de nanopartículas de maghemita (γ-Fe_2O_3) (Fig. 2.1).

Neste capítulo discutiremos as propriedades magnéticas de nanopartículas, especialmente a sua coercividade, a forma da curva de magnetização versus campo e os processos de inversão da magnetização sob a ação de um campo magnético aplicado no sentido contrário à magnetização inicial.

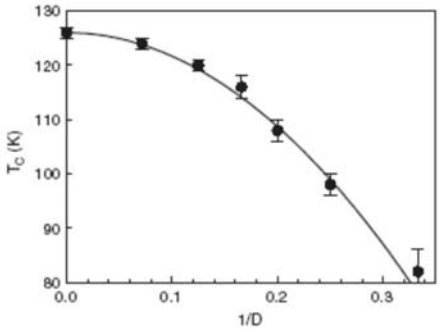


Figura 2.1 – Temperaturas de ordem magnética versus inverso do diâmetro de partículas esféricas de maghemita (γ-Fe_2O_3), obtidas por simulação Monte Carlo. A linha contínua é dada pela equação $(T_c(d) - T_c(\infty))/(T_c(\infty)) = \pm(d/d_0)^{-1/\nu}$ (Iglesias e Labarta (2001)).

Vamos considerar um conjunto de pequenas partículas magnéticas sob a influência de um campo magnético aplicado antiparalelo à direção inicial de magnetização. A magnetização aponta originalmente ao longo do eixo de anisotropia ($\theta = 0$) e neste caso a energia de anisotropia é mínima. Existe um outro mínimo da energia de anisotropia na configuração em que a magnetização aponta no sentido oposto ($\theta = \pi$); esses dois mínimos são separados por uma barreira de potencial. Para $H = 0$, a altura da barreira é $E_B = KV$, onde K é a constante de anisotropia efetiva e V é o volume da partícula (veja Fig. 2.2).

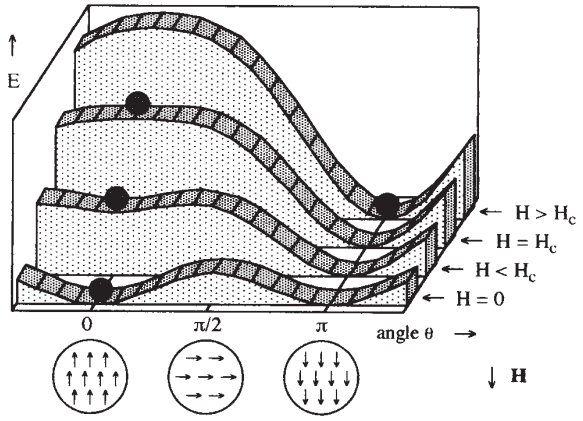


Figura 2.2 – Energia de uma partícula magnética monodomínio com anisotropia em presença de um campo H aplicado, em função do ângulo θ do campo com o eixo de anisotropia, para diferentes valores do campo. Note a mudança da forma da curva em função da intensidade de H (Coey (1996)).

Se as partículas monodomínio tiverem um volume menor do que um dado volume crítico V_{crit} a energia térmica (kT) será maior do que altura da barreira de potencial E_B. Neste caso as partículas irão se comportar como superparamagnetos, a orientação dos seus momentos magnéticos não será estável e o seu comportamento magnético será descrito pela função de Langevin, o limite clássico da função de Brillouin (Sub-seção 2.2.1).

As partículas com volumes muito maiores do que V_{crit} (mas ainda monodomínios) terão uma magnetização com orientação estável, ou estacionária, e sua curva de magnetização será descrita pelo modelo Stoner-Wohlfarth (Seção 2.3). No regime Stoner-Wohlfarth, os momentos atômicos individuais giram de forma homogênea ou coerente, sob a ação do campo aplicado H, de tal modo que os momentos locais permanecem paralelos durante a rotação. Essa rotação normal da magnetização é chamada *rotação de Néel*. Por outro lado, em pequenas partículas que têm liberdade para girar como um todo, podemos observar rotação mecânica, no que se chama freqüentemente de *rotação de Brown*. Este último fenômeno é importante, por exemplo, em sistemas de partículas magnéticas em suspensão, os *ferrofluidos*.

À medida que o tamanho das partículas aumenta, a inversão da sua magnetização não pode mais ser homogênea, e sua rotação se dá através de processos conhecidos como *enrolamento*

('curling'), *dobramento* ('buckling') e ainda *dominó* (Seção 2.4). Cada um desses processos exibe uma configuração característica de spins individuais, ou da magnetização local $\mathbf{M}(\mathbf{r})$. Um outro mecanismo de rotação é um comportamento coletivo envolvendo várias partículas homogeneamente magnetizadas que se chama acoplamento em leque (em inglês 'fanning').

As partículas maiores, por sua vez, são multidomínios e mudam sua magnetização rearranjando sua estrutura de domínios; em outras palavras, a magnetização varia devido ao movimento das paredes de domínios, ou por mudanças na topologia dos domínios.

Uma grandeza importante no magnetismo e que varia com o tamanho das partículas é o campo coercivo H_c, que pode portanto ser usado para caracterizar os diferentes regimes magnéticos. Isto está mostrado esquematicamente na Fig. 2.4 (Cullity (1972)), na qual H_c está desenhado em função do diâmetro da partícula.

Campo coercivo e coercividade são sinônimos; também se emprega a expressão força coerciva, para a medida que se obtém quando se tenta medir o campo coercivo a partir de uma curva de magnetização na qual não se atinge a saturação (ex., Guimarães (1998)). O campo coercivo é usualmente definido como o campo na direção oposta à magnetização, para o qual $M = 0$. Em uma definição mais precisa seria o campo magnético para o qual a maioria das partículas invertem a sua magnetização (Givord e Rossignol (1996) p. 219). O campo nesta condição é equivalente ao campo para o qual se verifica $dM^{irr}/dH = \chi^{irr} = max$, onde M^{irr} e χ^{irr} são as partes irreversíveis da magnetização e da suscetibilidade.

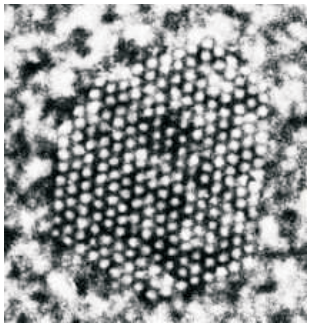


Figura 2.3 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma partícula de cobalto de 3 nm (Wernsdorfer).

Como foi dito acima, a coercividade ou o campo coercivo variam em função do tamanho das partículas magnéticas. Esta dependência está mostrada de forma esquemática na Fig. 2.4. Três regiões podem ser identificadas no gráfico: 1) para diâmetros muito pequenos, o momento magnético não é estável, e portanto $H_c = 0$ (tipicamente abaixo de $D \approx 3$ nm); 2) para um diâmetro intermediário (tipicamente para 3 nm$< D < 10$ nm), o momento é estável e a coercividade cresce com D, e finalmente, 3) para diâmetros maiores, (tipicamente acima de vários μm), o regime é de multidomínio e a coercividade cai com o aumento de D.

Um exemplo de dependência do campo coercivo com o tamanho é dado pelo comportamento magnético das partículas de Fe, Co, e $CoOFe_2O_3$ mostrado na Fig. 2.5 (Luborsky (1961)).

A coercividade de um elipsóide de um material magnético homogêneo de volume V é limitada,

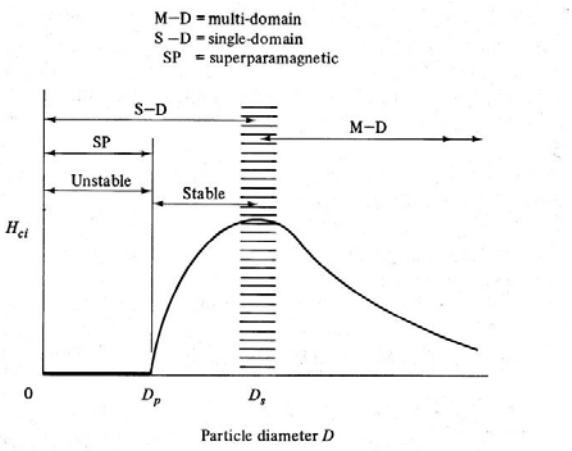


Figura 2.4 – Curva esquemática de coercividade versus tamanho da partícula magnética, mostrando dois regimes: a) monodominio superparamagnético para $0 < D < D_{crit}$, b) monodomínio e multidomínio ferromagnéticos para $D > D_{crit}$ (Cullity (1972)).

e este limite foi derivado por Brown:

$$H_c \geq \frac{2K_1V}{\mu_0 M_s} - NM_s \tag{2.1}$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo, K_1 é a constante de anisotropia, M_s é a magnetização de saturação e N é o fator de desmagnetização.

O termo mais importante nesta equação é o campo de anisotropia (o primeiro termo); o termo NM_s, o campo de desmagnetização, é menor, pois o fator de desmagnetização N é um número igual ou menor que um, e $\mu_0 M_s \sim 1$ T. Esta expressão, portanto, prevê que a coercividade deve ser comparável ao campo de anisotropia. Essa relação não é observada experimentalmente e essa discrepância (conhecida na literatura como o *paradoxo de Brown*) tem uma explicação simples: em amostras magnéticas reais existem sempre imperfeições que favorecem a nucleação de domínios de magnetização oposta, reduzindo em conseqüência a coercividade.

Vamos supor que aplicamos a uma partícula um campo magnético que é suficiente para saturá-la magneticamente; se agora passarmos a reduzir a amplitude do campo até que este começa a crescer no sentido oposto, existirá um certo ponto além do qual a magnetização salta para um valor não-saturado. O campo magnético neste ponto é o *campo de nucleação*. O *campo de inversão* é o campo para o qual a magnetização satura com o campo no sentido oposto (negativo).

2.2 Superparamagnetismo

Como vimos acima, uma partícula magnética com energia de anisotropia KV tem dois mí-

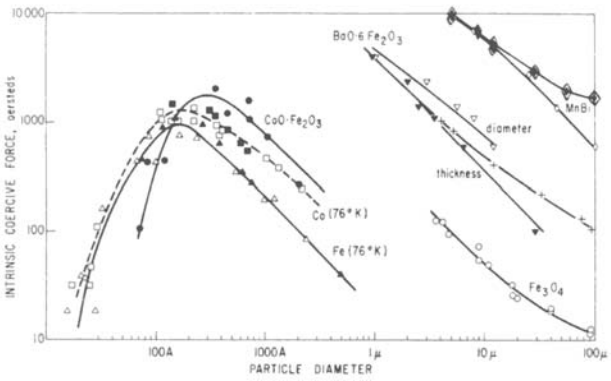


Figura 2.5 – Dependência da coercividade magnética com o tamanho da partícula (Luborsky (1961)).

nimos de energia, separados por uma barreira de altura igual a $E_B = KV$. A transição de um mínimo para outro pode ser ativada termicamente, se a energia térmica kT for comparável ou maior do que KV.

Se tomarmos um conjunto de partículas magnetizadas e tivermos $H = 0$ para $t = 0$, a magnetização evolui, na medida em que as transições são ativadas termicamente entre os dois mínimos, da forma

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{E_B}{kT}} = \frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{KV}{kT}} \frac{M}{\tau} \tag{2.2}$$

O tempo de relaxação τ_0 é usualmente tomado como igual a 10^{-9} s. A freqüência de inversão da magnetização (ou chaveamento) é dada por

$$\nu = \tau_0^{-1} e^{-\frac{KV}{kT}} \tag{2.3}$$

O tempo de relaxação é dado por uma equação da forma

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_B}{kT}} \tag{2.4}$$

conhecida como Lei de Néel-Arrhenius.

No caso em discussão, $E_B = KV$; note que τ depende exponencialmente tanto de V como de T.

O comportamento magnético observado de uma partícula magnética depende da escala de tempo da medida. Para técnicas espectroscópicas o tempo de medida é tomado como $t_m = 100$ s. Se o tempo de relaxação τ for mais curto do que t_m a magnetização medida é zero, e diz-se que a partícula está no regime superparamagnético. Se o oposto acontece (isto é, $\tau > t_m$) a partícula está num regime bloqueado, e uma magnetização não-nula é observada.

Portanto, dependendo da relação entre o tempo de relaxação τ e o tempo de medida t_m temos:

Tabela 2.I – Diâmetro de nanopartículas e tempos de relaxação a temperatura ambiente. Note a enorme variação de τ para uma mudança de menos de 50% do diâmetro (Cullity (1972)).

Diâmetro (nm)	τ (s)
6,8	10^{-1}
9,0	$3{,}2 \times 10^{9}$=100 anos

$$\begin{cases} \text{Para} \quad \tau < t_m \quad \rightarrow \quad \text{regime superparamagnético} \\ \text{Para} \quad \tau > t_m \quad \rightarrow \quad \text{regime bloqueado (ferromagnético)} \end{cases}$$

Como, da Eq. 2.4,

$$ln\ \tau = ln\ \tau_0 + \frac{KV}{kT} \tag{2.5}$$

podemos obter o volume crítico V_{crit} para uma temperatura T, usando $t_m = 100$ s e $\tau_0 = 10^{-9}$ s:

$$V_{crit} \approx \frac{25kT}{K} \tag{2.6}$$

Ou o diâmetro crítico,

$$D_{crit} = \left(\frac{6}{\pi} V_{crit}\right)^{1/3} \tag{2.7}$$

O volume crítico V_{crit} representa o volume abaixo do qual, a uma dada temperatura, um experimento detecta a amostra em regime superparamagnético.

A temperatura de bloqueio é dada (de 2.6) por

$$T_B \approx \frac{KV}{25k} \tag{2.8}$$

Usando

$$ln\ \tau = ln\ \tau_0 + \frac{KV}{kT} \tag{2.9}$$

e notando que $KV = E$ é a altura da barreira, obtém-se:

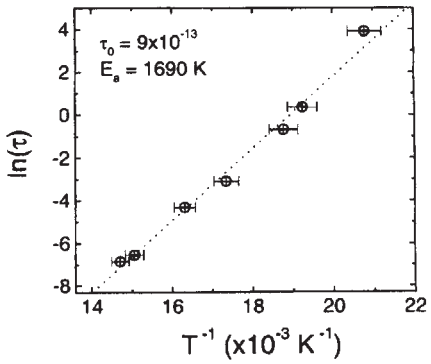


Figura 2.6 – Tempo de relaxação versus inverso da temperatura de bloqueio para nanopartículas de Fe_3O_4 de diâmetro médio de 5 nm (Goya et al. (2003)).

$$E(t,T) = kT\ ln\ \frac{t}{\tau_0} \tag{2.10}$$

Desta equação segue-se que as inversões da magnetização que ocorrem com barreiras de energia em torno de E_c podem ser induzidas ou pela variação da temperatura ou do tempo.

Portanto, uma medida da relaxação a uma dada temperatura é equivalente a um experimento realizado a uma temperatura diferente T, com a janela de tempo deslocada de acordo com a relação acima. Isto pode ser ilustrado fazendo o gráfico da magnetização medida a diferentes temperaturas em função da variável $Tln\ (t/\tau_0)$, com $\tau_0 = 3.5 \times 10^{-11}$ s (Fig. 2.7).

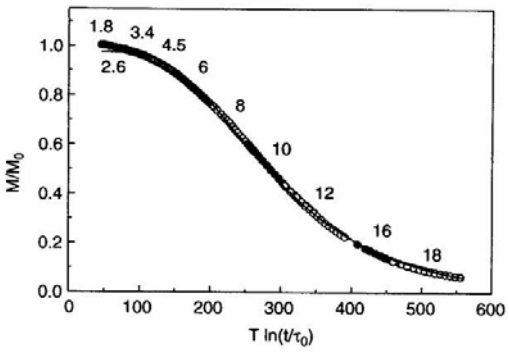


Figura 2.7 – Efeito de escala da magnetização para partículas de FeC versus $Tln(t/\tau_0)$ (Batlle e Labarta (2002)).

A temperaturas muito baixas a probabilidade de inversão se afasta da dependência implícita na Eq. 2.2. Este efeito surge do fato de que existe uma probabilidade finita de tunelamento

através da barreira de potencial, ou *tunelamento quântico macroscópico* (TQM). Quando isto acontece, a partícula salta espontaneamente de uma configuração para outra. Este processo não requer excitação térmica.

A taxa ou freqüência de inversão da magnetização via tunelamento é (Dennis et al. (2002)):

$$\nu = A(T)\ e^{-\frac{E_B}{kT_{esc}(T)}} \tag{2.11}$$

onde E_B é altura da barreira e $T_{esc}(T)$ é a temperatura de 'escape'. A altas temperaturas $T_{esc}(T) = T$ e recaímos na freqüência de excitação térmica clássica (Eq. 2.3).

A uma temperatura T' os dois mecanismos de inversão, a ativação térmica e o tunelamento, são igualmente prováveis.

Em amostras polidispersivas, isto é, formadas de partículas com uma distribuição de tamanhos, podem existir a uma dada temperatura partículas que estão bloqueadas e partículas que estão no regime superparamagnético. Uma distribuição de tamanhos de partícula que é comum é a distribuição log-normal (Fig. 2.8), definida por

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma V}} exp^{[-ln^2 \frac{(V/V_0)}{2\sigma^2}]} \tag{2.12}$$

onde σ é o desvio médio quadrático de V e V_0 é o volume médio.

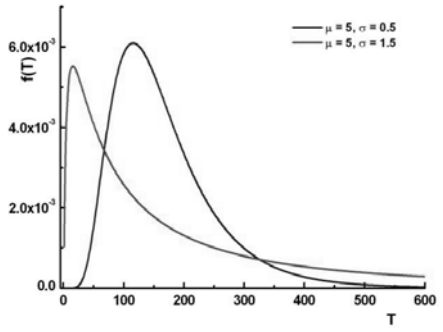


Figura 2.8 – Distribuição log-normal, para dois valores do desvio médio quadrático σ.

Se tomarmos um conjunto de partículas magnetizadas até a saturação e aplicarmos em um dado instante um campo no sentido oposto, a fração de partículas que permanecem sem inverter a magnetização depois de um tempo t, ou, o que é equivalente, a probabilidade de que uma partícula não inverta a sua magnetização é

$$P(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{2.13}$$

Se as barreiras de energia das diferentes partículas não tiverem a mesma altura, a relaxação da magnetização fora do equilíbrio neste caso pode ser caracterizada pela dependência de τ com a energia:

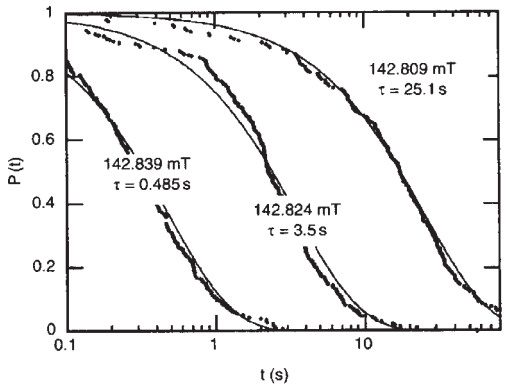


Figura 2.9 – Probabilidade de que uma partícula de Co a 0,5 K de 20 nm de diâmetro não tenha invertido sua magnetização M após um tempo t, versus t. As linhas são ajustes de mínimos quadrados à função $P(t)$, para diferentes valores do tempo de relaxação τ (Batlle e Labarta (2002)).

$$\tau = \tau(E) \tag{2.14}$$

A relaxação da magnetização total é dada por uma soma feita sobre as diferentes regiões com diferentes $\tau(E)$:

$$M(t) = M_1(0)e^{\frac{1}{\tau(E_1)}} + M_2(0)e^{\frac{1}{\tau(E_2)}} + \ldots =$$

$$= \sum M_i(0)e^{\frac{1}{\tau(E_i)}} = M(0)\sum f(E_i)e^{\frac{1}{\tau(E_i)}} \tag{2.15}$$

onde $f(E_i)$ é a fração da magnetização que corresponde a uma barreira de energia E_i:

$$f(E_i) = \frac{M_i(0)}{M(0)} \tag{2.16}$$

No limite contínuo,

$$M(t) = M(0)\int_0^\infty f(E)e^{\frac{1}{\tau(E)}}dE \tag{2.17}$$

A integral acima pode ser aproximada (Batlle e Labarta (2002)) por

$$M(t) \approx M(0)\left[1 - kTf(E_C)ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)\right] \tag{2.18}$$

onde E_C é a energia de barreira média relevante para a janela experimental.

O fenômeno da viscosidade magnética consiste na variação da magnetização, sob a ação de um campo magnético constante. A grandeza viscosidade magnética S é definida como

$$S = -\frac{1}{M(0)}\frac{\partial M}{\partial(ln\ t)} \tag{2.19}$$

A viscosidade magnética é medida magnetizando-se o sistema que está sendo estudado, mantendo-se o campo magnético constante e observando-se o decaimento da magnetização (ex. Fig 2.10).

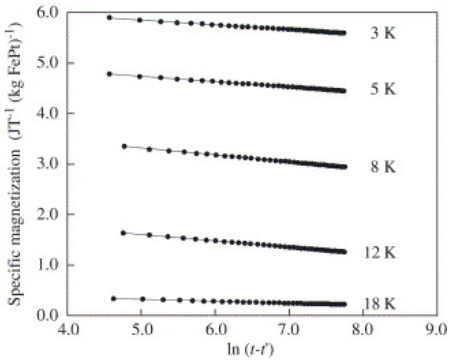


Figura 2.10 – Decaimento da magnetização de nanopartículas de FePt em função de $ln\ t$, para diferentes temperaturas (Gorham et al. (2005)).

Da definição de S e a expressão aproximada para $M(t)$ obtém-se

$$S = -\frac{1}{M(0)}\frac{\partial M}{\partial(ln\ t)} = f(E_C)kT \tag{2.20}$$

Podemos ler a equação acima como uma descrição do fato de que à medida que E_C varia, a medida da viscosidade magnética mapeia a distribuição de barreiras de energia.

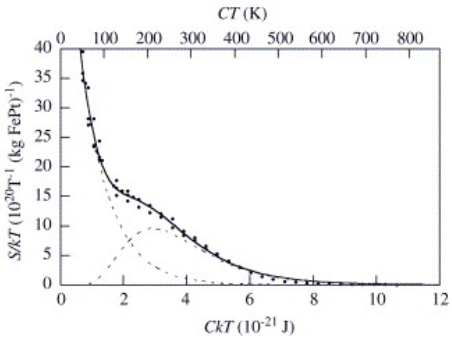


Figura 2.11 – Distribuição aparente de barreiras de energia dada pelo gráfico de S/kT versus kT para partículas de FePt com peso dado por sua magnetização (Gorham et al. (2005)).

2.2.1 Superparamagnetismo: a Função de Langevin

A dependência com a temperatura da magnetização de um conjunto de partículas no regime superparamagnético é dada pela *função de Langevin*. Sua derivação segue os mesmos passos usados para obter a expressão da magnetização de um conjunto de átomos (ex., Guimarães (1998)). Diferentemente do caso da magnetização dos átomos, em cuja derivação tem que ser levada em consideração a quantização do momento angular, aqui esta grandeza não é quantizada. Se, diferentemente do caso quântico, os momentos angulares puderem variar continuamente, qualquer valor de μ^z entre 0 e μ será permitido, e os momentos magnéticos poderão apontar para qualquer direção em relação à direção do campo magnético externo $\mathbf{B}$.

A projeção do momento magnético ao longo da direção z no caso clássico é dada por

$$\mu^z = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{k} = \mu \cos \theta \tag{2.21}$$

onde θ pode tomar qualquer valor entre 0 e π.

Fazendo a média sobre θ, chega-se, após um pouco de álgebra, (demonstre!) à expressão para a projeção na direção z do momento magnético:

$$< \mu^z >_T = \mu L(x) \tag{2.22}$$

onde $x = \mu B/kT$ e $L(x)$ é a função de Langevin, dada por

$$L(x) = cotgh\ x - \frac{1}{x} \tag{2.23}$$

A função de Langevin $L(x)$ é portanto o análogo clássico da função de Brillouin. Esta função descreve bem a magnetização de pequenas partículas formadas de grandes agregados de átomos, em sistemas superparamagnéticos. Nos superparamagnetos os momentos efetivos são muito grandes comparados com um momento atômico, com $10^3 - 10^5$ magnetons de Bohr, por exemplo, e por esta razão, sua magnetização é bem descrita por um modelo clássico com o de Langevin (Fig. 2.12).

2.3 O Modelo Stoner-Wohlfarth

O primeiro modelo empregado para descrever o magnetismo de pequenas partículas foi desenvolvido por Stoner e Wohlfarth (1948), e é usado ainda hoje. Neste tratamento, as partículas são consideradas elipsóides monodomínio homogêneos. O modelo de Stoner-Wohlfarth corresponde à abordagem micromagnética mais simples, que despreza o termo de troca na função energia total.

Consideremos uma partícula monodomínio com a forma de um elipsóide alongado, com magnetização homogênea e eixo fácil de magnetização na direção z. Sua energia na presença de um campo magnético H cuja direção forma um ângulo ψ com a direção de magnetização fácil,

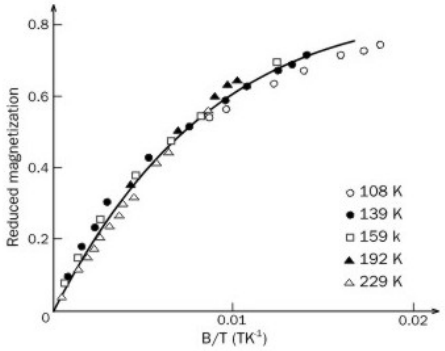


Figura 2.12 – Variação experimental da magnetização reduzida (M_T/M_0) de partículas superparamagnéticas obtida a diferentes temperaturas, versus B/T; a linha contínua é a função de Langevin (Guimarães 1998).

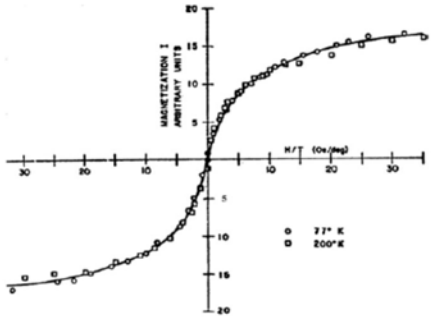


Figura 2.13 – Curvas de magnetização para uma superparamagneto obtidas a duas temperaturas diferentes, mostrando que as curvas coincidem quando desenhadas versus H/T (Dennis et al. (2002)).

e um ângulo θ com a magnetização (com **H** no plano yz e **M** não no mesmo plano, Fig. 2.15) é dada por

$$E = K_1 V sen^2\ \theta - \mu_0 M_s H(\cos\theta\cos\psi + sen\ \theta\ sen\psi\ \cos\ \varphi) \tag{2.24}$$

onde K_1 é a primeira constante de anisotropia, V é o volume da partícula e M_s é a magnetização de saturação. O eixo de anisotropia aqui coincide com o eixo maior do elipsóide. O mecanismo físico que dá origem à anisotropia pode ser a interação dipolar (anisotropia de forma) ou um efeito combinado da anisotropia cristalina e a anisotropia de forma, ao longo do mesmo eixo. φ é o ângulo que a projeção de **M** forma com o eixo y.

Com $H = 0$, a magnetização aponta ao longo do eixo de anisotropia; com um campo magnético não-nulo, a magnetização gira e o problema é reduzido a uma configuração planar ($\varphi = \pi/2$):

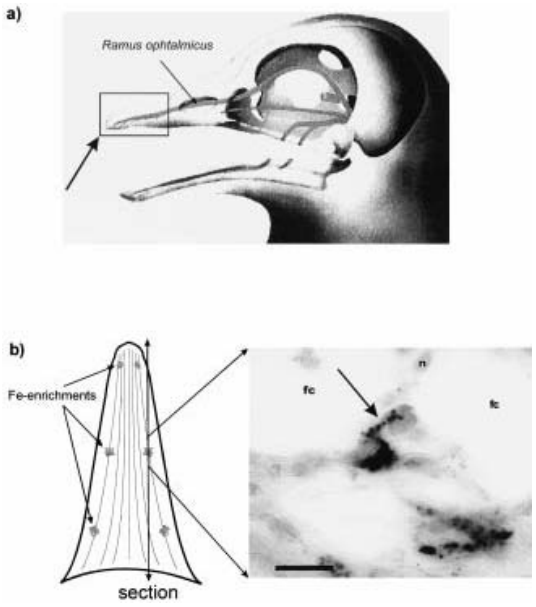


Figura 2.14 – a) Esquema de um crânio de pombo; b) Posições de grãos de Fe^{+3} no bico de um pombo; c) Seção mostrando grãos de 1μm - 3 μm (Hanzlik et al. (2000)).

$$E = K_1 V sen^2\ \theta - \mu_0 M_s H(\cos\ \theta\ \cos\ \psi + sen\ \theta\ sen\ \psi) =$$

$$K_1 V sen^2\ \theta - \mu_0 M_s H(\cos\ (\psi - \theta)) \tag{2.25}$$

Minimizando a energia em função de θ, obtemos a magnetização em função de H, para cada valor de θ. Isto é mostrado na Fig. 2.16, para diferentes valores de θ.

Stoner e Wohlfarth também consideraram um conjunto de tais partículas com todos os valores do ângulo; somando as magnetizações dessas partículas, obtém-se uma curva de histerese que tem (a $T = 0$ K) uma remanência magnética de $\frac{1}{2}M_s$ e uma coercividade $H_c = 0,48\ h$, onde h é o campo magnético reduzido $h = H/H_a = \mu_0 H M_s/2K_1 V$ (Fig. 2.17).

Para minimizar a energia, calculamos $\partial E(\theta)/\partial\theta = 0$:

$$2K_1 V sen\ \theta \cos\ \theta - \mu_0 M_s H(sen\ (\psi - \theta)) = 0 \tag{2.26}$$

$$sen\ 2\theta = -\frac{\mu_0 M_s H}{K_1 V} sen\ (\theta - \psi) \tag{2.27}$$

No caso mais simples, no qual o campo magnético **H** é aplicado ao longo do eixo de anisotropia (portanto $\psi = 0$), temos (demonstre!) dois mínimos no gráfico de energia total versus ângulo, para campos menores do que

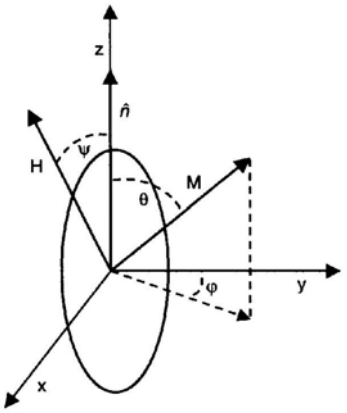


Figura 2.15 – Partícula monodomínio elipsoidal em um campo magnético $\mathbf{H}$, mostrando os ângulos relevantes entre o campo, o eixo de anisotropia e a magnetização (Batlle e Labarta (2002)).

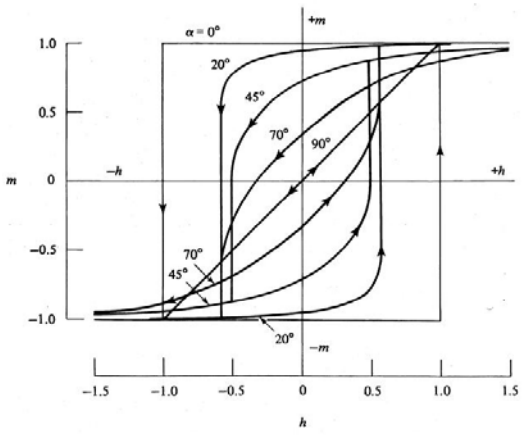


Figura 2.16 – Curvas de histerese da magnetização reduzida (M/M_s) de elipsóides homogeneamente magnetizados, versus campo magnético reduzido, para diferentes ângulos θ (α na figura), no modelo Stoner-Wohlfarth (Cullity (1972)).

$$H_k = \frac{2K_1V}{\mu_0 M_s} \tag{2.28}$$

Isto é mostrado na Fig. 2.2. Um campo magnético que tem exatamente este valor é apenas suficiente para girar a magnetização, e portanto é igual ao campo coercivo.

Se incluirmos o campo de desmagnetização, a expressão acima se torna

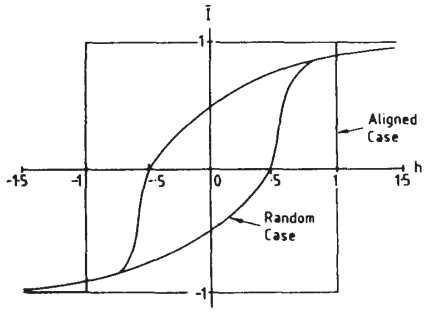


Figura 2.17 – Curva de histerese de Stoner-Wohlfarth para um conjunto de partículas com todos os valores possíveis de θ e curva para $\theta = 0^o$.

$$H_k = \frac{2K_1V}{\mu_0 M_s} - N_{ef}M_s \tag{2.29}$$

onde N_{ef} é o fator de desmagnetização efetivo da partícula na direção de **M**.

A altura da barreira pode ser calculada resolvendo $\partial E(\theta)/\partial\theta = 0$. Para $\psi = 0$, existem três soluções: $\theta = 0$, $\theta = arc\ \cos(-\mu_0 M_s H/(2K_1V))$ e $\theta = \pi$. A segunda solução corresponde à posição do máximo da barreira, com energia E_{max}. Como cos $(\mu_0 M_s H/(2K_1V)) \leq 1$, esta expressão dá o campo mínimo que permite (a $T = 0$ K) a inversão da magnetização, que é H_k na ausência do campo de desmagnetização:

$$H_k = \frac{2K_1V}{\mu_0 M_s} \tag{2.30}$$

A partir da posição dos mínimos pode-se derivar a altura da barreira, que corresponde a $\Delta E = E_{max} - E(\theta = 0)$. Depois de algumas manipulações algébricas (demonstre!) chegamos a:

$$\Delta E = K_1V\left(1 - \frac{H}{H_k}\right)^2 \tag{2.31}$$

O campo de *comutação* ou chaveamento (em inglês 'switching') é o campo que produz uma inversão na direção de magnetização da partícula. Quando um campo de intensidade dada pela expressão acima (2.30) é aplicado no sentido oposto ao da magnetização (ainda ao longo do eixo de anisotropia), **M** gira, e neste caso o campo de comutação H_{com} é igual ao campo de anisotropia H_k.

A anisotropia da partícula pode ser caracterizada através da curva de H_{com} versus ângulo ψ entre **H** e o eixo de anisotropia.

A condição de equilíbrio estável é obtida calculando $\partial^2 E(\theta)/\partial\theta^2$ e igualando a zero:

$$2K_1V\cos\ 2\theta + \mu_0 M_s H(\cos\ (\psi - \theta)) = 0 \tag{2.32}$$

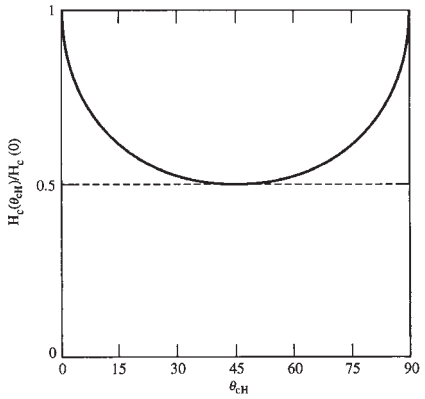


Figura 2.18 – Dependência angular do campo coercivo H_c no modelo Stoner-Wohlfarth. O gráfico mostra que H_c é máximo para $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, isto é, ao longo do eixo fácil de magnetização (Givord e Rossignol (1996)).

$$\cos\ 2\theta = -\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V} \cos\ (\theta - \psi) \tag{2.33}$$

Dividindo a Eq. 2.27 pela Eq. 2.33 obtemos:

$$\tan\ 2\theta = 2\ \tan\ (\theta - \psi) \tag{2.34}$$

O que leva a

$$\tan\ \theta = -2\ \tan^{1/3}\ \psi \tag{2.35}$$

Elevando ao quadrado e somando a Eq. 2.27 e a Eq. 2.33, obtemos, após uma breve operação (demonstre!) o campo magnético H_{com} que satisfaz a condição de comutação da magnetização. Este é descrito por uma curva conhecida como *astróide*, dada por

$$H_{com} = \frac{H_k}{(sen^{2/3}\psi + cos^{2/3}\psi)^{3/2}} \tag{2.36}$$

com

$$H_k = \frac{2K_1 V}{\mu_0 M_s} \tag{2.37}$$

o campo de anisotropia.

A curva de H_{com}/H_k, para os valores do ângulo ψ de 0 a 2π é obtida medindo-se o campo de comutação em função do ângulo para uma única partícula. Medidas de campos de comutação com uma única partícula usando micro-SQUIDs dão esta forma de dependência, como mostrado na Fig. 2.19.

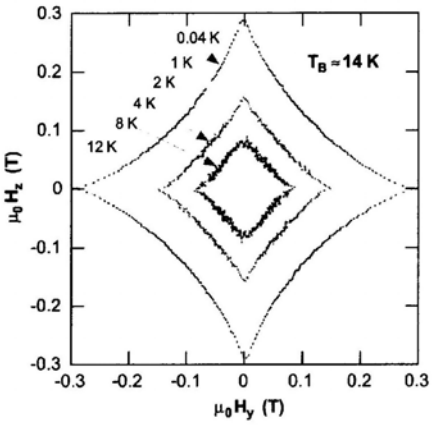


Figura 2.19 – Curvas de campo de comutação versus ângulo (astróides), para uma nanopartícula de Co a diferentes temperaturas (Thirion et al. (2002)).

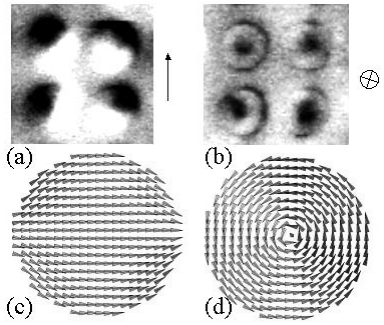


Figura 2.20 – Imagem de microscopia de força magnética (MFM) de quatro discos de Co (001) de 200 nm de diâmetro, a) como monodomínios, e d b) como vórtices. c) e d) são os gráficos de vetores da magnetização obtidos por simulação micromagnética tridimensional de um único disco de Co (Dennis et al. (2002)).

2.4 Magnetização Inomogênea

A inversão inomogênea da magnetização é um fenômeno intrinsicamente mais complexo do que o processo homogêneo. Conseqüentemente, a sua descrição teórica tem sido em geral limitada a sistemas com forma simples, em circunstâncias físicas restritas (veja Coey (1996), pg. 43, Aharoni (1966)).

As principais formas de inversão incoerente da magnetização são o enrolamento ('curling') e dobramento ('buckling'). Nestes modos a magnetização não permanece paralela em cada ponto da amostra, à medida que o campo aplicado força o momento magnético total a mudar de direção

(Fig. 2.21).

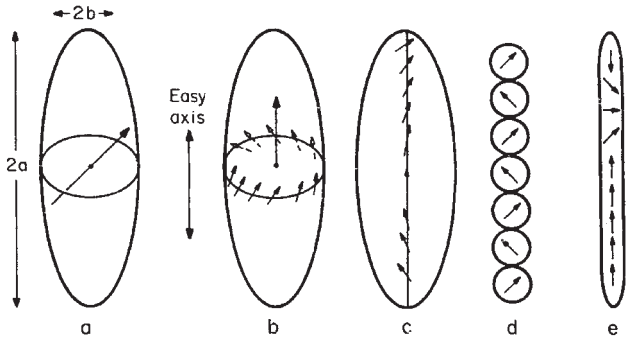


Figura 2.21 – Processos coerentes e incoerentes de inversão da magnetização: a) coerente; b) enrolamento ('curling'); c) dobramento ('buckling'); d) em leque ('fanning'); e) dominó (O'Handley (2000)).

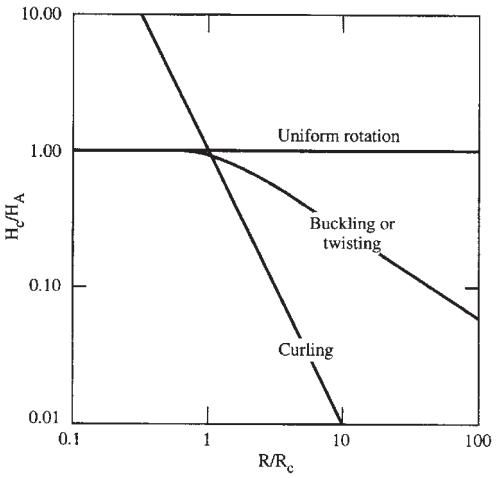


Figura 2.22 – Campos críticos associados a processos coerentes e incoerentes de inversão da magnetização: coerente, enrolamento ('curling') e dobramento ('buckling'). O gráfico mostra que acima de um certo tamanho de partícula ($R = R_c$) um campo menor do que o campo de anisotropia H_k (H_A no gráfico) é suficiente para girar a magnetização através de um dos mecanismos incoerentes (Givord e Rossignol (1996)).

2.5 Efeitos de Superfície

A quebra de simetria de translação que se observa na superfície de pequenas partículas ou agregados ('clusters') magnéticos conduz a uma complexa distribuição de direções dos spins. A

imagem que se tem da superfície das partículas é uma região com desordem de spins, semelhante a um vidro de spins, acoplada magneticamente ao caroço ordenado da partícula. Estão associados a essa desordem na superfície comportamentos irreversíveis, fenômenos dependentes do tempo e uma dureza magnética aumentada (Kodama (1999)).

A estrutura desordenada de spins na superfície de uma partícula magnética pode ser ilustrada com uma configuração de spins calculada usando o método de Monte Carlo, aplicado a uma partícula de $NiFe_2O_4$ com 400 nm de diâmetro (Fig. 2.23).

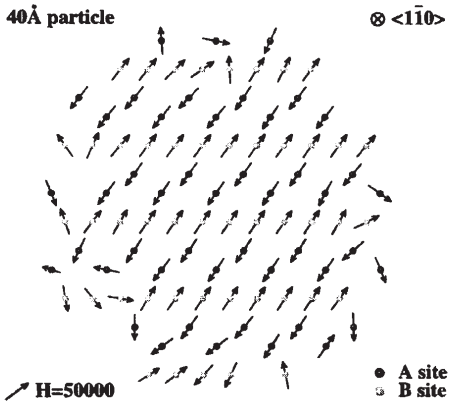


Figura 2.23 – Configuração calculada de spins em nanopartícula de 400 nm de $NiFe_2O_4$, mostrando a desordem de spins na superfície da partícula (Kodama e Berkowitz (1999)).

Usualmente o efeito de quebra de simetria na superfície de um sólido magnético leva ao surgimento de um termo a mais na anisotropia, da forma

$$\mathcal{H} = K_s S_\perp^2 \tag{2.38}$$

onde $S_\perp$ é a componente perpendicular do spin. A constante de anisotropia K_s pode ser positiva ou negativa: no primeiro caso a superfície se torna um plano fácil, no segundo sua normal torna-se uma direção fácil. Este termo de anisotropia pode ser dominante para os átomos superficiais.

A anisotropia efetiva para pequenas partículas esféricas usualmente apresenta a seguinte dependência com o diâmetro d das partículas (ex., Gradmann (1993)):

$$K_{ef} = K_{vol} + \frac{6}{d} K_s \tag{2.39}$$

onde K_{vol} é a constante de anisotropia de uma amostra macroscópica, e K_s é dada em unidades de energia por área. A rigor, tomar na equação K_{vol} como idêntica à constante de anisotropia de um sistema macroscópico é uma aproximação.

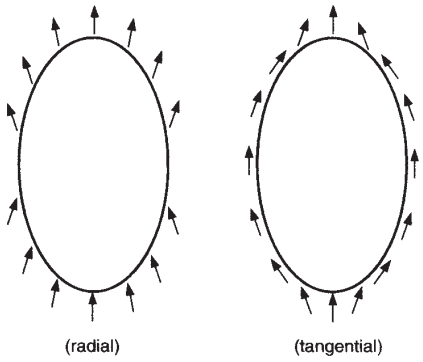


Figura 2.24 – Representação esquemática da anisotropia na superfície de uma partícula da forma $S_{\perp}^{2}$ em dois casos: a) K<0 (radial) e b) K>0 (tangencial) (Batlle e Labarta (2002)).

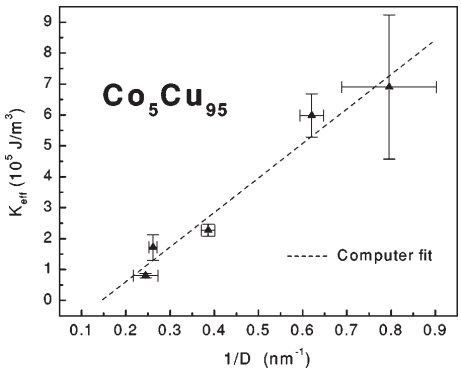


Figura 2.25 – Anisotropia versus diâmetro de grãos de Co em ligas CoCu medidas com Ressonância Ferromagnética (RFM) (Pujada et al. (2003)).

2.6 Interação entre Partículas

Um conjunto de nanopartículas magnéticas pode interagir, dependendo da distância entre elas, através da interação dipolar, da interação de troca, e da interação RKKY, no caso de partículas em um meio condutor. Essas interações modificam o magnetismo do sistema, e a descrição de suas propriedades magnéticas, como por exemplo os parâmetros que caracterizam sua curva de histerese, não pode mais ser feita com um modelo simples como o modelo Stoner-Wohlfarth.

Um sistema de partículas magnéticas pode ser desmagnetizado por um processo que conduz a uma configuração na qual a probabilidade de uma partícula ter magnetização ao longo de qualquer direção é igual à probabilidade da magnetização na direção oposta. Isto leva a que em um sistema sem interações, a curva de magnetização virgem m_{vir} fique exatamente na média

entre o ramo superior da curva de histerese m_{sup} e o ramo inferior m_{inf} (Thamm e Hesse (1996), Thamm e Hesse (1998)):

$$\Delta m = m_{vir} - \frac{1}{2}(m_{sup} - m_{inf}) = 0 \tag{2.40}$$

Quando estão presentes interações, por outro lado, há um desvio na magnetização, e este desvio é uma medida da intensidade das interações:

$$\Delta m_{exp} = (m_{vir})_{exp} - \frac{1}{2}(m_{sup} - m_{inf})_{exp} \tag{2.41}$$

Outro aspecto importante do magnetismo de um sistema de partículas é a dependência da sua magnetização com o campo magnético aplicado. Como vimos acima, um sistema de partículas idênticas supermagnéticas tem a sua magnetização versus H bem descrita por uma função de Langevin:

$$M = N\mu \; L\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \tag{2.42}$$

Simulações numéricas mostram que o efeito das interações dipolares sobre a magnetização pode ser estimado mantendo a magnetização sob a forma acima, apenas introduzindo uma temperatura aparente $T_a > T$, que substitui T no denominador do argumento da função de Langevin (Allia et al. (2001)). Isto pode ser justificado se pensarmos que um campo dipolar aleatório, devido às outras partículas, variando com uma freqüência elevada ($\approx 10^9$ Hz), tem o efeito de reduzir a ordem devida a um campo externo.

A temperatura T_a se relaciona a T através da relação $T_a = T + T^*$, onde T^* é dada pela relação com a energia dipolar ϵ_D:

$$kT^* = \epsilon_D = \frac{\alpha\mu^2}{d^3} \tag{2.43}$$

onde d é a distância média entre as partículas e α é uma constante de proporcionalidade que resulta da soma dipolar.

Alguns resultados experimentais para a grandeza T^* que mede a intensidade da interação entre partículas são mostrados na Tabela 2.6.

Os processos de relaxação das pequenas partículas magnéticas também são afetados pela interação entre elas. Na presença de interações, a imagem de uma única barreira de energia entre duas configurações ($\theta = 0$, $\theta = \pi$) a que nos referimos na Subseção 2.2.1 perde a validade, e o processo de inversão da magnetização passa a envolver uma paisagem complexa com muitos mínimos locais, analogamente ao caso dos vidros de spin. A inversão da magnetização de um única partícula modifica toda essa paisagem.

No modelo mais simples, a temperatura de bloqueio e o tempo de relaxação são relacionados através de uma equação tipo Vogel-Fulcher (Shtrikman e Wohlfarth (1981)):

$$\tau = \tau_0 \; exp\Big(\frac{E_B}{k(T_B - T_0)}\Big) \tag{2.44}$$

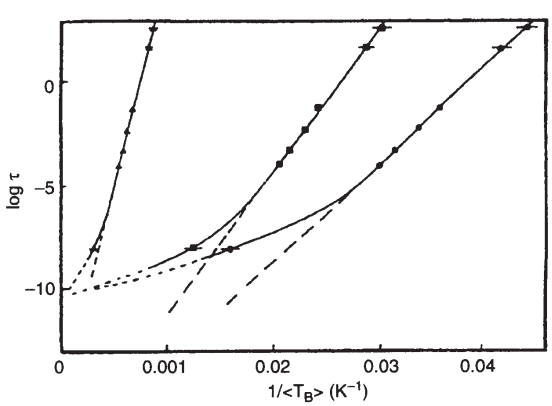


Figura 2.26 – Gráfico de $\log_{10}\tau$ versus inverso da temperatura de bloqueio para partículas de Fe em uma matriz de alumina. As diferentes curvas correspondem a amostras com diferentes intensidades da interação entre as partículas (Dormann et al. (1998)).

Na equação acima, T_0 é uma medida da intensidade da interação, e tem dimensão de temperatura

O efeito das interações dipolares pode ser visto no gráfico da Fig. 2.26 no qual se representa $ln\ \tau$ versus $1/T_B$. As diferentes curvas correspondem a diferentes intensidades de interação entre as partículas (obtidas variando as distâncias inter-partículas); cada curva corresponde a um valor de T_0 (Dormann et al. (1998)).

Um estudo realizado em um sistema formado por grãos magnéticos monodomínio de diferentes diâmetros (polidispersivo) mostrou que as interações entre estes levam, a baixas temperaturas, a uma redução da coercividade e da remanência (El-Hilo et al. (1998)). Neste estudo, realizado por simulações utilizando a técnica de Monte Carlo, foram consideradas interações dipolares e de troca entre as partículas. Dependendo do seu diâmetro, as partículas se encontram ou bloqueadas ou no estado superparamagnético. O campo agindo sobre cada partícula é dado por:

$$H_T = H_a\hat{z} + \sum_{i\neq j}\left(\frac{3(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\mathbf{r}_{ij})\mathbf{r}_{ij}}{d_{ij}} - \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{d_{ij}^3}\right) + C^*\sum_{i\neq j}\boldsymbol{\mu}_j \tag{2.45}$$

Nesta expressão, H_a é o campo aplicado; o segundo termo é o campo dipolar e o terceiro termo o campo de troca. O campo dipolar é tomado como resultante da interação de partículas compreendidas a uma distância de até três vezes o diâmetro mediano das partículas, e o campo de troca devido apenas às partículas mais próximas. C^* é um parâmetro que mede a intensidade do campo de troca.

A energia total é a soma da energia de anisotropia com a energia de interação com o campo H_T:

$$E_T = KV\ sen^2\alpha - \mu_0\mu H_T\ cos\beta \tag{2.46}$$

Um estudo supondo apenas interação dipolar entre as partículas, também realizado com a técnica de simulação Monte Carlo, encontrou um máximo para a coercividade em função da concentração de partículas, ou em função do inverso da distância entre elas (Kechrakos e Trohidou (1998)). Esse máximo é nítido no caso de anisotropia zero, e desaparece quando a anisotropia aumenta.

Tabela 2.II – Temperatura $T^* = T_a - T$ que caracteriza a intensidade da interação entre grãos no sistema $Co_{90}Cu_{10}$, e raio equivalente dos grãos. T_a é a temperatura aparente (Allia et al. (2001)).

<R> (nm)	T^* [300 K]
4,2	3310
5,3	5960
2,6	1170
1,4	210^a
1,5	55^b
2,2	215
2,4	270
2,4	325

a: T=251 K; b: T=244 K.

Leituras gerais

X. Batlle e A. Labarta,'Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties', J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) R15-R42.

G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press, San Diego, 1998.

R.W. Chantrell e K. O'Grady, 'The Magnetic Properties of Fine Particles', in *Applied Magnetism*, Eds. R. Gerber, C.C. Wright, e G. Asti, Kluwer Academic, Dordrecht, 1994, p. 113-164.

B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Reading, 1972.

A.B. Denison, L.J. Hope-Weeks, R.W. Meulenberg, 'Quantum Dots', in *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Eds. M. di Ventra, S. Evoy e J.R. Heflein, Jr., Springer, Nova York, 2004, p. 183.

C.L. Dennis, R.P. Borges, L.D. Buda, U. Ebels, J.F. Gregg, M. Hehn, E. Jouguelet, K. Ounadjela, I. Petej, I.L. Prejbeanu e M.J. Thornton,'The defining length scales of mesomagnetism: a review', J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) R1175-R1262.

D. Fiorani, Ed., *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer, Nova York, 2005.

W. Wernsdorfer, 'Magnetic Anisotropy and Magnetization Reversal Studied in Individual Particles', In D. Fiorani, Ed., *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer, Nova York, 2005, p. 263.

E.P. Wohlfarth, 'Fine Particle Magnetism', em *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems*, Eds. L. Falicov e J. Moran-Lopez, Springer Verlag, Berlim, 1986, p. 13-138.

Simulação das curvas de histeresse de Stoner-Wohlfarth: www.student.uni-kl.de/ mewes/magnet.e.html

Capítulo 3

Filmes Finos e Multicamadas

3.1 Introdução

Os filmes finos e multicamadas têm sido, dentre os sistemas que apresentam propriedades nanomagnéticas, aqueles mais intensamente estudados. A aplicação mais importante do nanomagnetismo, isto é, a gravação magnética, envolve ler e gravar, com cabeças de gravação e leitura feitas com multicamadas de espessura nanométrica, a informação armazenada em discos e mídia flexível que são cobertos com filmes finos magnéticos (Fig. 3.1).

O campo da Spintrônica, ou eletrônica de spin, requer a operação com correntes de elétrons com spin polarizado. Como essa polarização se perde se forem percorridas trajetórias com comprimento acima de algumas dezenas de nanômetros, os dispositivos de Spintrônica também usam componentes de dimensões nanoscópicas, especialmente filmes finos.

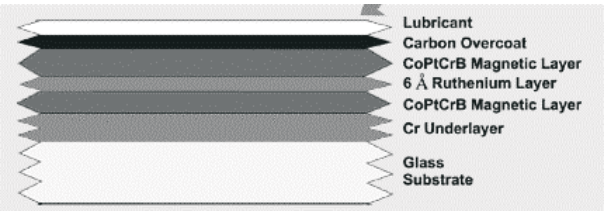


Figura 3.1 – Seção de um disco rígido magnético mostrando as diferentes camadas: substrato de vidro, camada básica de Cr, camada magnética de CoPtCrB, camada de Ru, camada de CoPtCrB, cobertura de carbono e lubrificante (Hitachi).

Podemos distinguir dois tipos de filmes finos ou multicamadas relevantes no nanomagnetismo: aqueles que são planares, com espessura nanométrica (Seção 3.1.1), e aqueles que além disto, têm estruturas com dimensões laterais nesta escala (Seção 3.1.2). Esses sistemas lateralmente estruturados podem ser preparados ou a partir da deposição de filmes finos num substrato estruturado, ou criando-se um padrão em um filme através da litografia. Dependendo dos detalhes das estruturas laterais, suas propriedades magnéticas são próximas àquelas das nanopartículas

Tabela 3.I – Valores da constante de anisotropia de interface K_s para diferentes interfaces (/UHV corresponde à superfície livre) (Grünberg (2001)).

Interface	K_s (mJ/m^2)
Co/Pd	-0,92
Co/Pt	-1,15
Co/Ni	-0,42
Co/Au	-1,28
Ni/UHV	0,48
Ni/Cu	0,22
Fe/Ag	-0,79
Fe/Au	-0,54
Fe/UHV	-0,89

(estudadas no Capítulo 2), ou dos anéis e nanofios (Capítulo 4).

Em filmes finos existe uma contribuição à anisotropia que surge da quebra de simetria de translação na interface, a anisotropia de superfície ou interface (Néel (1954)). É representada na expressão da energia de anisotropia por unidade de área por um termo

$$\sigma = K_s \cos^2\theta \tag{3.1}$$

onde θ é o ângulo da direção com a normal à superfície. Isto corresponde a uma energia por volume

$$E_s = \frac{1}{d} K_s \cos^2\theta \tag{3.2}$$

Nesta expressão K_s é a constante de anisotropia superficial para fora do plano, e d é a espessura do filme (Gradmann (1993)); $|K_s|$ está na faixa $0.1 - 1.0 \times 10^{-3}$ J m^{-2}.

Para superfícies de simetria mais baixa, por exemplo, Fe (110), outro termo precisa ser acrescentado à Eq. 3.1, da forma $K_{sp} sen^2\theta cos^2\phi$ (Gradmann (1993)). A anisotropia de superfície é responsável em muitos sistemas de filmes finos pela ocorrência da magnetização perpendicular, efeito interessante e que tem aplicações à gravação magnética. À medida que a espessura t aumenta, os efeitos do campo de desmagnetização tendem a dominar, pois a densidade de energia de um filme no campo de desmagnetização é $0,5\mu_0 M^2 t$, de modo que e a magnetização passa a ficar paralela ao plano (Fig. 3.7).

No caso de um filme fino de Fe sobre Au, uma camada monoatômica tem anisotropia perpendicular, e a anisotropia muda para planar com espessuras maiores. Uma forma de aumentar o campo de anisotropia perpendicular é através da criação de várias interfaces Fe\Au, o que é obtido depositando uma multicamada de forma $(\text{Fe}\backslash\text{Au})_n$ (Grünberg (2001)).

Muitas técnicas diferentes são empregadas para preparar filmes finos, entre elas a deposição por vapor, a pulverização catódica ('sputtering') por magnetron, a epitaxia por feixe molecu-

Tabela 3.II – Energia livre γ de alguns materiais (Himpsel et al. (1998)).

Metal magnético	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Gd				
γ(J m^{-2})	2,1	1,4	2,9	2,7	2,5	0,9				
Metal de transição	Ti	V	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ta	W	Pt
γ(J m^{-2})	2,6	2,9	3,0	2,9	3,4	2,8	2,0	3,0	3,5	2,7
Metal simples ou nobre	Al		Cu		Ag		Au			
γ(J m^{-2})	1,1		1,9		1,3		1,6			
Semicondutor	Diamante		Si		Ge		GaP		GaAs	
γ(J m^{-2})	1,7		1,2		1,1		1,9		0,9	
Isolante	LiF		NaCl		CaF_2		MgO		Al_2O_3	
γ(J m^{-2})	0,34		0,3		0,45		1,2		1,4	

lar (EFM, ou 'MBE', em inglês), eletrodeposição, deposição química. Algumas destas foram desenvolvidas para a fabricação de circuitos integrados, tais como a pulverização catódica por magnetron e a EFM.

Como foi discutido no Capítulo 1, átomos superficiais apresentam estruturas eletrônicas que diferem daquelas dos átomos do interior do material, devido à quebra de simetria de translação nos sítios superficiais. Isto tem importantes conseqüências para as propriedades físicas desses átomos, inclusive para as propriedades estruturais e magnéticas.

3.1.1 Filmes Finos: Sistemas Planares

A morfologia do depósito de um átomo A sobre um substrato do elemento B depende das energias livres das superfícies de A e B, assim como da energia da interface AB (veja Himpsel et al. (1998)). Quanto mais alta a energia de superfície do substrato, maior a tendência de o elemento depositado molhar a superfície, em outras palavras, espalhar-se ou formar uma película homogênea. Os metais magnéticos que são elementos de transição d tendem a ter energias de superfície mais elevadas. As energias livres de alguns materiais são mostradas na Tabela 3.II.

A condição favorável para a formação de um filme uniforme é dada portanto por

$$\gamma_{substrato} > \gamma_{camada\ depositada} + \gamma_{interface}. \tag{3.3}$$

Uma vez que uma primeira camada de átomos A é formada, a morfologia da segunda camada é definida sob condições energéticas modificadas, pois agora a nova interface é formada entre duas camadas de átomos A. À medida que a espessura da camada depositada aumenta, a energia mecânica devida ao desajuste ('misfit') dos parâmetros de rede entre as camadas e o substrato aumenta, e este efeito atua contra a deposição camada a camada. Tipicamente, um desajuste de parâmetro de rede de 1-2% leva ao fim do crescimento de camada a camada a partir de umas dez camadas atômicas.

Se a relação entre as energias for oposta àquela mostrada acima, o material depositado tende a formar ilhas tridimensionais desde o início do processo.

Existem dois regimes de crescimento de filmes: o regime de equilíbrio e o regime de não-equilíbrio. No primeiro caso, a temperatura e a taxa de crescimento são tais que os átomos não relaxam para as posições correspondentes aos mínimos de energia potencial. Os tipos de crescimento nestes dois regimes, dependendo das energias livres relativas são ilustrados na Fig. 3.2. Quando se deseja depositar um filme homogêneo de um elemento que por considerações de energia tende a formar ilhas tridimensionais, faz-se recurso à deposição no regime de não-equilíbrio, usando baixas temperaturas e/ou altas taxas de deposição, para impedir a formação dessas ilhas.

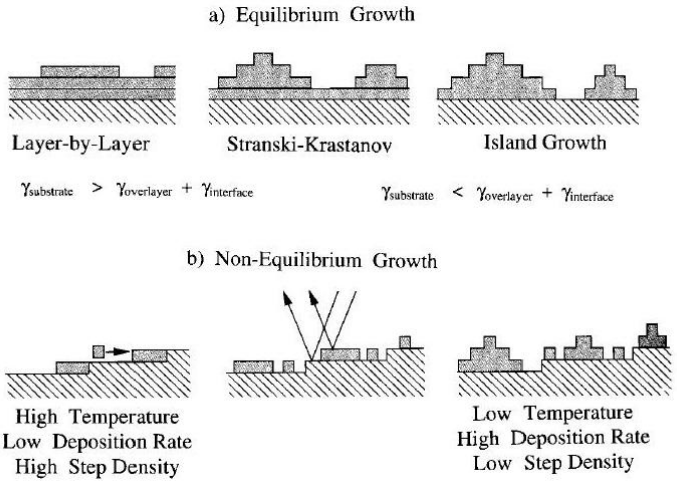


Figura 3.2 – Formas de crescimento de filmes para diferentes energias livres relativas em dois regimes: a) equilíbrio e b) não-equilíbrio (Himpsel et al. (1998)).

Os elementos que apresentam grande miscibilidade têm uma grande força atrativa, e portanto uma energia de interface aumentada. Este é o caso, por exemplo, de Fe em Cr.

As propriedades estruturais dos átomos em um filme fino de dimensões nanométricas mudam em relação ao comportamento de amostras volumosas, e isto se reflete, por exemplo, no parâmetro de rede das camadas superficiais. Isto é ilustrado na Fig. 3.3, na qual se vê que o espaçamento atômico de filmes finos varia em comparação com a separação em amostras espessas.

Os filmes finos sofrem tensão ou compressão quando depositados sobre substratos que apresentam diferentes coeficientes de dilatação térmica. As tensões também surgem devido ao desajuste dos parâmetros de rede. Um filme mais fino pode acomodar este último tipo de tensão, mas à medida que sua espessura aumenta, é mais favorável energeticamente o surgimento de deslocações (O'Handley (2000), Cap. 16).

O momento magnético dos átomos superficiais também difere dos momentos dos átomos no

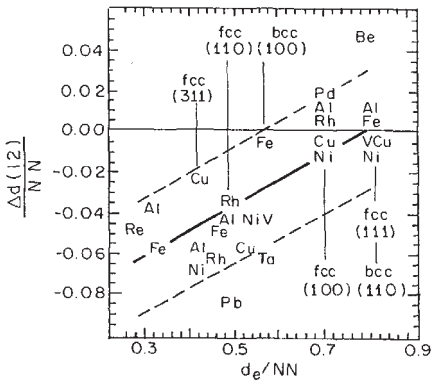


Figura 3.3 – Variação do espaçamento interplanar entre as duas primeiras camadas $d(1-2)$ dividido pelo número de vizinhos mais próximos em filmes, versus espaçamento de equilíbrio em amostras macroscópicas (Davis et al. (1992)).

interior do material, o que resulta das mudanças na estrutura eletrônica desses átomos. Isto é exemplificado com a variação dos momentos magnéticos dos átomos de Ni calculados em cada uma das oito camadas atômicas de um filme ultra-fino (Fig.3.4).

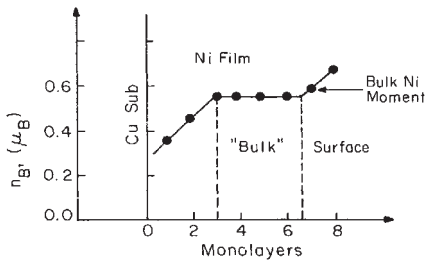


Figura 3.4 – Momento magnético calculado dos átomos de Ni em filme com 8 camadas do metal depositado sobre cobre. O momento de Ni é reduzido em relação ao seu valor no metal macroscópico na interface com o Cu (esquerda), e é aumentado na superfície livre (direita) (O'Handley (2000)).

A temperatura de ordenamento magnético também é diferente em filmes finos, em comparação com o valor da mesma grandeza nas amostras macroscópicas. Pode-se ver este efeito na Fig. 3.5, na qual fica evidente a queda da temperatura de ordenamento magnético para filmes finos ferromagnéticos com espessura de apenas algumas camadas atômicas.

3.1.2 Filmes Finos: Sistemas Lateralmente Estruturados

Como mencionado na introdução, sistemas lateralmente estruturados de dimensões nanoscópicas podem ser preparados ou através do depósito de filmes sobre um substrato estruturado ou pelo estabelecimento de padrões sobre filmes através de técnicas de litografia.

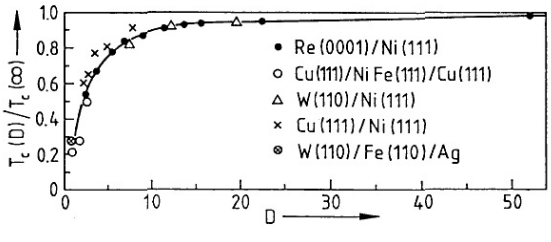


Figura 3.5 – Razão entre a temperatura de ordenamento magnético (T_C – temperatura de Curie) de filmes metálicos ultrafinos e T_C dos correspondentes materiais volumosos, em função da espessura medida em número de monocamadas atômicas (Gradmann (1993)).

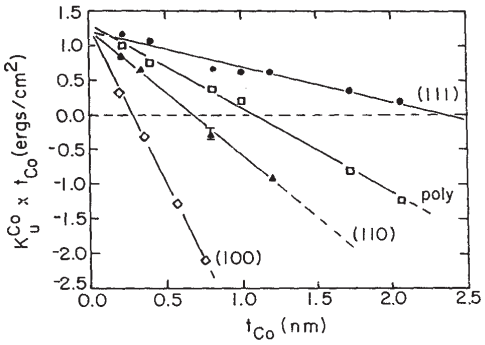


Figura 3.6 – Anisotropia efetiva vezes espessura de filmes de Co sobre Si versus espessura t_{Co} para diferentes filmes epitaxiais e para um filme policristalino (Engel et al. (1991)).

Nanofios magnéticos, nanopilares ou nanotiras, por exemplo, podem ser preparadas depositando elementos magnéticos ou ligas sobre uma superfície de monocristais com degraus. Isto foi feito, por exemplo, depositando Fe sobre uma superfície (110) de um monocristal de tungstênio.

Através da irradiação com um feixe de íons podem-se produzir localmente mudanças na coercividade ou na temperatura de ordem magnética de um filme fino. As técnicas que usam esta idéia são a técnica de feixe de íons focalizados ('FIB' em inglês), implantação iônica, etc. Elas permitem modificar o magnetismo dos filmes sem mudanças na sua topografia (Fassbender et al. (2004)).

Alguns exemplos de estruturas com padrões criados por litografia ou técnicas correlatas são as redes de pontos sub-micron elípticos de permalloy (Cowburn e Welland (2000)) ou o padrão tipo tabuleiro de xadrez produzido por técnicas de feixes de íons focalizados (FIB) (Hrabovsky et al. (2002)). Ou ainda trilhas magnéticas empregadas para construir dispositivos lógicos que operam através do movimento das paredes de domínio (Fig. 3.9).

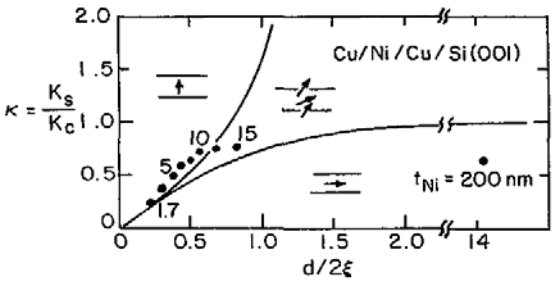


Figura 3.7 – Diagrama de fase de um filme de Cu/Ni/Cu/Si ($t_{Ni} = 200$ nm) no gráfico de anisotropia de superfície versus espessura (em unidades de comprimento de troca). Para pequenos valores de $d/2\xi$ e grandes valores de κ, a magnetização é perpendicular; para grande $d/2\xi$ e pequeno κ, a magnetização é paralela. No meio, a magnetização aponta ao longo de uma direção intermediária (O'Handley (2000)).

Outros dispositivos lógicos foram projetados com estruturas nanoscópicas elípticas monodomínio de permalloy que interagem através de campos dipolares. Pode ser fabricado um dispositivo com uma porta 'majoritária' que simula qualquer porta lógica (Fig. 3.10 Imre et al. (2006)). Através da aplicação de campos magnéticos externos, podem ser realizadas operações lógicas com uma freqüência de 100 MHz e baixa dissipação de energia (10^{10} portas dissipariam apenas 0,1 W). Esta abordagem é promissora, pois a mesma tecnologia de estruturas nanoscópicas poderia ser empregada para armazenar informação ou para processá-la através das portas lógicas.

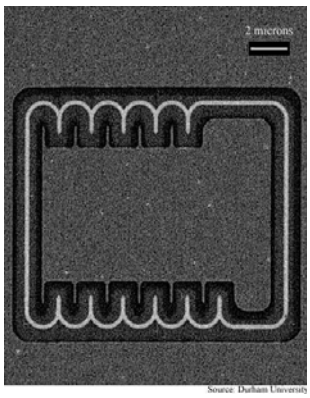


Figura 3.8 – Circuito lógico construído de uma trilha magnética, operado com o movimento de paredes de domínios (R.P. Cowburn).

Algumas propriedades magnéticas destas estruturas são discutidas no Capítulo 2 (nanomagnetismo de partículas) e Capítulo 4 (fios e anéis).

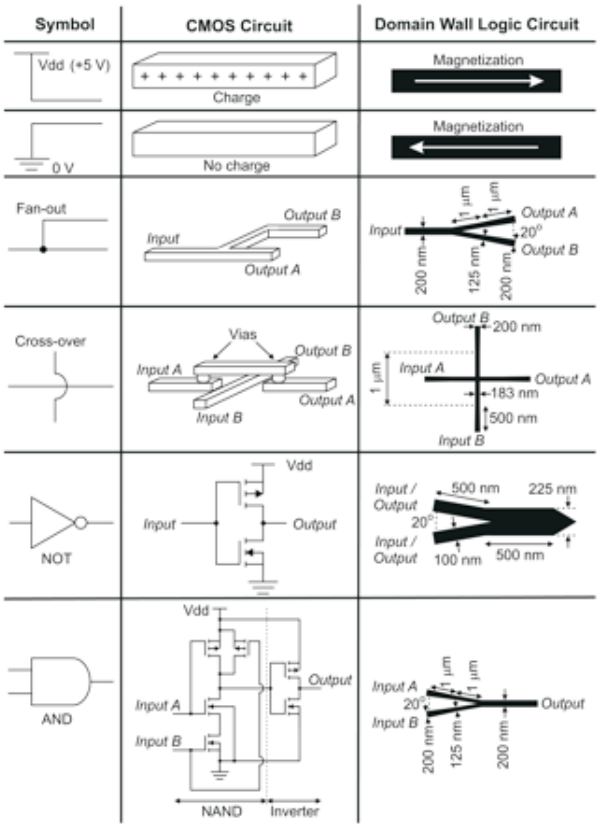


Figura 3.9 – Portas lógicas construídas de trilhas magnéticas, operadas com o movimento de paredes de domínios e seus equivalentes eletrônicos (Allwood et al. (2005)).

3.2 Polarização de Troca ('Exchange Bias')

O fenômeno da polarização de troca se origina da interação através da interface entre um ferromagneto (FM) e um antiferromagneto (AFM), ou um ferrimagneto; ou ainda entre um antiferromagneto e um ferrimagneto. Em termos simples, esta interação age como um campo efetivo que muda o comportamento do ferromagneto sob um campo magnético aplicado. A marca do fenômeno de polarização de troca é o deslocamento da curva de histerese para campos mais baixos ou mais altos (Fig. 3.11).

Este efeito foi primeiro observado por Meiklejohn e Bean (1956) em estudos de partículas de Co oxidadas resfriadas em campo (RC ou 'FC', em inglês). Neste caso a interface relevante é aquela entre os grãos de Co (ferromagnéticos) e uma camada de óxido (CoO) (antiferromagnético). A polarização de troca pode ainda ser observada quando existe um filme fino não-magnético entre as camadas antiferromagnética e ferromagnética (Fig. 3.12).

O lado antiferromagnético da interface pode ser compensado ou não-compensado. No caso

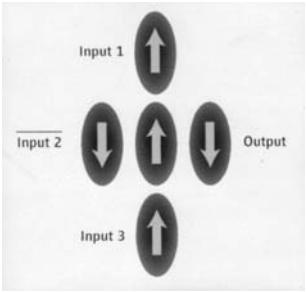


Figura 3.10 – Porta lógica 'majoritária' criada com pontos quânticos monodomínios de permalloy. A nanoestrutura no centro do conjunto se alinha, por efeito dos campos dipolares, de acordo com a maioria das três entradas. A saída se alinha ao contrário desta (Imre et al. (2006)).

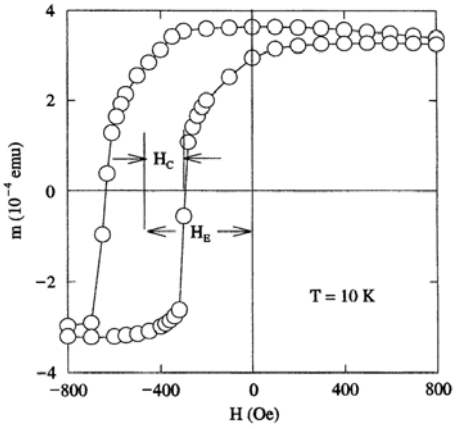


Figura 3.11 – Curva de histerese a 10 K para FeF_2 resfriado no campo exibindo a polarização de troca ('exchange bias'). O campo de troca H_E e a coercividade H_c estão indicados na figura. A curva também mostra a falta de simetria comumente encontrada na histerese neste tipo de amostra (Nogués e Schuller (1999)).

compensado, a primeira camada AFM contém momentos que apontam em ambas as direções, de tal modo que a magnetização total dessa camada é nula. A camada AFM é não-compensada quando os momentos opostos estão na camada seguinte, e o momento total da primeira camada é não-nulo.

Se o resfriamento no campo é feito a temperatura acima de T_N do antiferromagneto (porém abaixo de T_C do ferromagneto) os momentos magnéticos dos átomos AFM estão nesta etapa desordenados. No momento em que T_N é atingida, os átomos AFM da interface se alinham ferromagneticamente aos momentos FM. Quando o campo é invertido, os momentos FM começam a girar, mas os átomos AFM exercem uma força restauradora (Fig. 3.14).

Como os átomos AFM exercem um torque girando os momentos FM para a direção original, eles dão origem a uma *anisotropia unidirecional*, com energia de anisotropia $\propto sen\theta$ que difere da

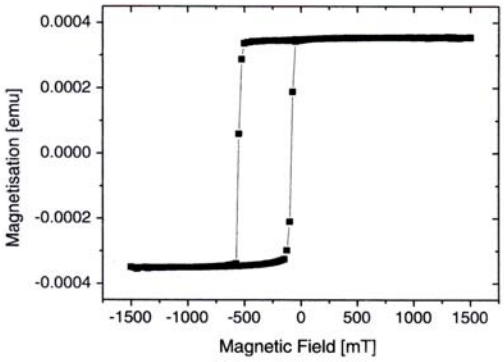


Figura 3.12 – Curva de histerese mostrando polarização de troca ('exchange bias') no sistema Co/Au/CoO, obtida com um magnetômetro de SQUID. Note que o efeito da polarização persiste mesmo neste caso em que um filme não magnético é depositado entre as camadas FM e AFM (Prandolini (2006)).

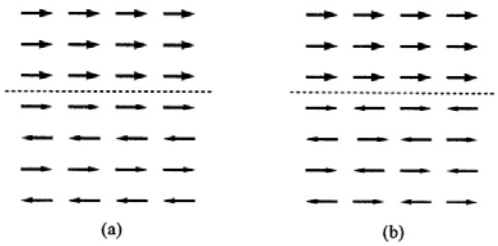


Figura 3.13 – Tipos de interface FM/AFM: a) compensadas e b) não-compensadas (Kiwi (2001)).

anisotropia usual (uniaxial) ($\propto sen^2\theta$). O gráfico da energia de anisotropia portanto, em lugar de dois mínimos idênticos, como se observa no caso uniaxial, mostra um mínimo absoluto (Fig. 3.15). As curvas aqui estão desenhadas contra θ, o ângulo entre o campo magnético aplicado e a direção de campo aplicado durante o processo de resfriamento. Esta anisotropia unidirecional é portanto a base do fenômeno da polarização de troca.

Neste modelo simples a energia por área é (Meiklejohn (1962)):

$$E = -HM_{FM}t_{FM}cos(\theta - \beta) + K_{AFM}t_{AFM}sen^2\alpha - J_{int}cos(\beta - \alpha) \tag{3.4}$$

Nesta expressão J_{int} é a constante de acoplamento efetivo, α, β e θ são, respectivamente, os ângulos entre a magnetização da camada antiferromagnética (M_{AFM}) e o eixo de anisotropia AFM, a magnetização FM e o eixo de anisotropia FM, e o ângulo entre o campo aplicado e o eixo de anisotropia FM. Supõe-se que os eixos de anisotropia AFM e FM são colineares, e que a rotação dos momentos é coerente.

Minimizando a energia em relação a α e β, o deslocamento da curva de histerese pode ser

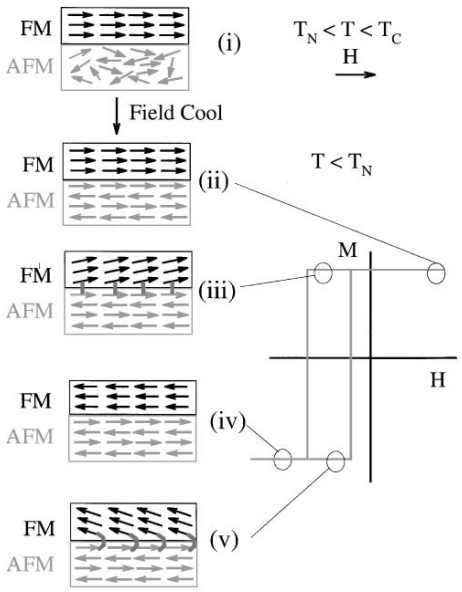


Figura 3.14 – Esquema de polarização de troca, mostrando: i) os filmes antes da aplicação do campo magnético H; ii) com H, na saturação; iii) com H na direção oposta, antes de inverter a magnetização; iv) a camada FM inverteu; v) com H aumentando imediatamente antes da camada FM girar para a direção original (Nogués e Schuller (1999)).

obtido (Meiklejohn (1962)):

$$H_E = \frac{J_{int}}{M_{FM} t_{FM}} \tag{3.5}$$

Um requisito para este efeito ocorrer é a condição $K_{AFM} t_{AFM} \geq J_{int}$; se esta condição não for satisfeita, a magnetização AFM segue o movimento dos spins da camada FM e o efeito desaparece.

Outra importante característica do fenômeno de polarização de troca é o aumento do campo coercivo. O efeito pode ser entendido no caso de uma interface FM/AFM. A coercividade da camada FM aumenta, pois à medida que a magnetização gira, ela tem que superar a anisotropia AFM. Se esta última anisotropia é grande, o acoplamento dos momentos FM é menos eficaz, e a magnetização FM gira mais facilmente, reduzindo a coercividade.

Outro fenômeno observado em sistemas que apresentam polarização de troca é o *efeito de treinamento*, o fato de H_E depender do número de medidas realizadas, decrescendo à medida que este número aumenta. Isto parece ser devido a mudanças nos domínios AFM, cada vez que a magnetização FM gira sob a influência do campo magnético.

É ainda observado um *efeito memória*, que consiste no fato de a amostra reter a informação das temperaturas do ciclo de resfriamento com campo aplicado.

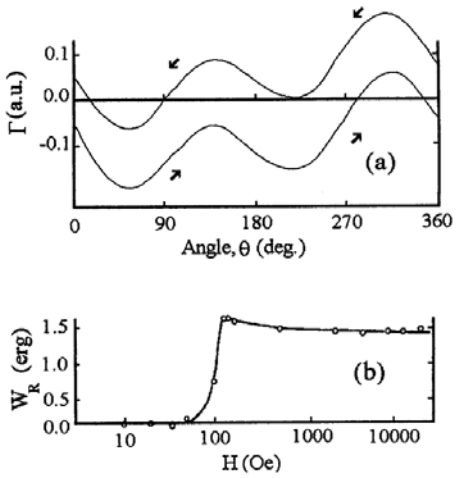


Figura 3.15 – a) Curvas de magnetização por torque e histerese rotacional mostrando um mínimo absoluto na energia de anisotropia Γ e b) histerese rotacional, medida pela área entre as duas curvas, para uma amostra de CoO a 77 K, em função do campo magnético aplicado (Takahashi:1980 in Nogués e Schuller (1999)).

A polarização de troca não ocorre acima de uma certa temperatura, usualmente chamada de *temperatura de bloqueio*.

Uma revisão dos modelos teóricos empregados para descrever a polarização de troca pode ser encontrada em Kiwi (2001); estes incluem o modelo da rotação coerente (Meiklejohn (1962)), o modelo dos spins inclinados ('canted') (Koon (1997)), o modelo da rugosidade da interface (Malozemoff (1987)) e o modelo de domínios AFM (Mauri et al. (1987)).

A polarização de troca tem sido estudada em uma grande variedade de sistemas físicos (partículas, filmes finos) em diferentes condições experimentais, variando-se a rugosidade, cristalinidade e tamanho de grão na interface; a espessura da camada ferromagnética, interfaces AFM compensadas e não-compensadas, etc.

As principais aplicações práticas do efeito de polarização de troca derivam da possibilidade de observação da magneto-resistência gigante (MRG ou 'GMR', em inglês) a campos magnéticos mais baixos do que aqueles necessários com sistemas de multicamadas usuais. A polarização de troca pode ainda ser usada para estabilizar a magnetização em cabeças de gravação baseadas na magneto-resistência anisotrópica.

3.3 Interação de Troca entre Camadas

Duas camadas ferromagnéticas que façam parte de um mesmo sistema físico mostram em geral um acoplamento magnético efetivo. Néel previu que uma interface rugosa entre duas camadas conduziria a pólos não-compensados ('efeito de casca de laranja') que acoplaria essas camadas através de campos dipolares (Grünberg (2001)).

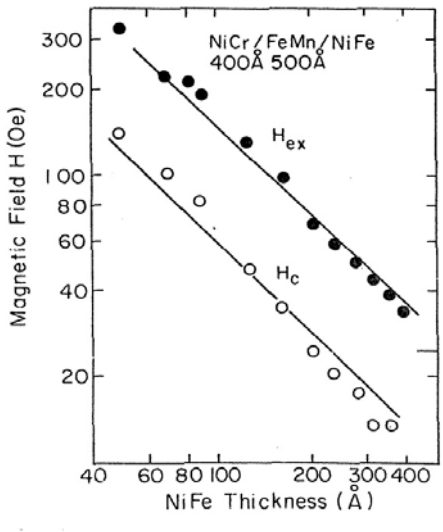


Figura 3.16 – Campo de troca e coercividade versus espessura t_F da camada ferromagnética de NiFe na multicamada NiCr/FeMn/NiFe (O'Handley (2000), segundo Mauri et al. (1987)).

Para duas camadas ferromagnéticas de momentos magnéticos μ_1 e μ_2, separadas por uma camada metálica fina não-magnética (paramagnética), a energia deste acoplamento será:

$$E = -J_1 \ \mu_1\mu_2 \ cos\theta \tag{3.6}$$

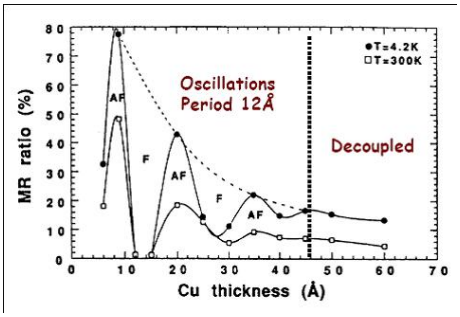


Figura 3.17 – Oscilações no acoplamento de multicamadas de CoCu, medidas pela variação da magneto-resistência em função da espessura das camadas de Cu (Mosca et al. (1991)).

Esse acoplamento é chamado *acoplamento bilinear*. Outro termo de forma $-J_1\mu_1\mu_2 cos^2\theta$ pode também ser importante (chamado acoplamento biquadrático); este termo é usualmente atribuído a efeitos extrínsicos, tais como a rugosidade da interface (Stiles (1999)).

A intensidade do acoplamento é caracterizada pelas constantes de acoplamento J_1 e J_2. A

constante J_1 geralmente varia de modo oscilatório com a espessura do espaçador (Fig. 3.17). Este efeito lembra a interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) observada no acoplamento entre duas impurezas magnéticas em uma matriz metálica. No caso das camadas magnéticas, a interferência entre os elétrons que chegam e os elétrons que são espalhados pela interface dá origem às oscilações nas densidades de probabilidade para cada elétron (Stiles (1999)). Todas as oscilações se cancelam, exceto aquelas dos elétrons no nível de Fermi, onde ocorre uma separação entre os estados ocupados e não-ocupados. A segunda camada amostra essas oscilações de spin, e a intensidade de acoplamento dos momentos também oscila.

O acoplamento entre as duas camadas FM depende da estrutura eletrônica do material do espaçador. A constante de acoplamento J_1 depende da espessura t do espaçador de forma quadrática inversa: $\propto 1/t^2$.

Os períodos das oscilações estão relacionados aos vetores críticos de abarcamento ('spanning'), vetores no espaço recíproco que conectam duas folhas paralelas da superfície de Fermi. Normalmente, os vetores considerados são aqueles da superfície de Fermi do material em forma macroscópica.

A descrição mais simples do acoplamento oscilatório é dada pelo modelo RKKY, adequado no caso de impurezas em sistemas de terras raras, e o modelo de elétrons livres, relacionado a modelos usados para descrever metais de transição. Outras descrições são baseadas no modelo de confinamento quântico e no modelo de interface. Uma comparação das previsões destas diferentes abordagens teóricas foi dada por Stiles (1999). Nas diferentes teorias, para espessuras maiores de espaçador t, o acoplamento é dado por uma soma de termos da forma

$$J_1(t) = \sum_{\alpha} \frac{J^{\alpha}}{t^2} sen\left(\frac{2\pi}{L^{\alpha}} t + \phi^{\alpha}\right) \tag{3.7}$$

A variável α rotula cada ponto crítico, com período $L^{\alpha} = 2\pi/q_{\perp}^{\alpha}$, onde $q_{\perp}^{\alpha}$ é o vetor de abarcamento, a intensidade do acoplamento é J^{α} e a fase ϕ^{α}.

O acoplamento oscilatório entre dois ferromagnetos é também ilustrado na Fig. 3.18, onde eles estão separados por um espaçador não-magnético em forma de cunha. A direção de magnetização do filme superior - para cima ou para baixo - aparece como faixas pretas ou brancas na imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com polarização de spin (MEVPS ou 'SEMPA'), técnica na qual se mede a polarização de spin dos elétrons secundários, determinando desta forma a direção da magnetização.

Tabela 3.III – Valores da intensidade de acoplamento intercamadas e períodos de oscilação (em número de camadas atômicas e nanômetros) para diferentes multicamadas metálicas (Grünberg (2001)).

Amostra	Intensidade máxima em mJ/m^2 a (espessura) em nm	Período em ML e (nm)
Co/Cu/Co (100)	0,4 (1,2)	2,6 (0,47), 8 (1,45)
Co/Cu/Co (110)	0,7 (0,85)	9,8 (1,25)
Co/Cu/Co (111)	1,1 (0,85)	5,5 (1,15)
Fe/Au/Fe (100)	0,85 (0,82)	2,5 (0,51), 8,6 (1,75)
Fe/Cr/Fe (100)	>1,5 (1,3)	2,1 (0,3), 12 (1,73)
Fe/Mn/Fe (100)	0,14 (1,32)	2 (0,33)
Co/Ru (0001)	6 (0,6)	5,1 (1,1)
Co/Rh/Co (111)	34 (0,48)	2,7 (0,6)
Co/Os (111-c/textura)	0,55 (0,9)	7 (1,5)
Co/Ir (111)	2,05 (0,5)	4,5 (1,0)

Leituras Gerais

U. Gradmann, 'Magnetism in ultrathin transition metal films', in *Handbook of Magnetic Materials*, Ed. K.H.J. Buschow, North Holland, Amsterdã, 1993, p. 1.

P. Grünberg, 'Layered magnetic structures: history, facts and figures', J. Magn. Magn. Mat. 226 (2001) 1688-1693.

J.C. Lodder, 'Patterned Nanomagnetic Films', in *Advanced Magnetic Nanostructures*, Eds. D. Sellmyer e R. Skomski, Springer, Nova York, pg. 295-324, 2005.

J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz and M.D. Baró, 'Exchange bias in nanostructures', Phys. Repts., 422 (2005) 65-117.

R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Nova York, 2000, Cap. 16.

M.D. Stiles, 'Interlayer exchange coupling', J. Magn. Magn. Mat. 200 (1999) 322-337.

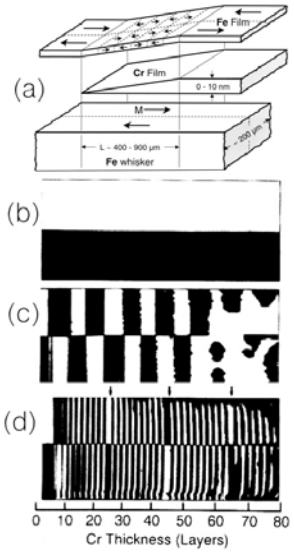


Figura 3.18 – Ilustração do acoplamento de duas camadas FM através de um filme não-magnético em forma de cunha: a) estrutura de camadas de Fe/Cr/Fe; b) imagens de microscopia eletrônica de varredura com polarização de spin (MEVPS ou 'SEMPA') de domínios em um fio monocristalino ('whisker') de Fe; domínios para o filme superior tratado a c) 30 C e d) 350 C. As regiões em branco e em preto são domínios com direções de magnetização opostas (Unguris et al. (1991)).

Capítulo 4

Outros Sistemas de Baixa Dimensionalidade

4.1 Introdução

Além dos sistemas nanoscópicos que podem ser classificados como quase-bidimensionais ou quase-monodimensionais, outras estruturas construídas nesta mesma escala têm tido suas propriedades magnéticas investigadas. Vamos abordar brevemente aqui alguns desses sistemas: moléculas magnéticas ou ímãs moleculares, nanofios e anéis.

4.2 Nanomagnetos Moleculares

Nas últimas décadas surgiu uma vasta literatura sobre uma nova classe de moléculas orgânicas que apresentam interessantes propriedades magnéticas (Gatteschi e Sessoli (2004), Wernsdorfer (2005)). Mostrou-se que moléculas orgânicas associadas com radicais inorgânicos, exibem, sob a forma de amostras macroscópicas, ordem magnética a baixas temperaturas. As moléculas magnéticas são alguns dos menores nanomagnetos, e são também notáveis pelo fato de serem partículas rigorosamente monodispersivas, isto é, de mesmo tamanho. Seu tamanho muito pequeno permite ainda a observação de muitos fenômenos quânticos.

Dois ímãs moleculares que têm sido muito estudados são o ferro octonuclear ou Fe_8, de fórmula $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ (tacn=1,4,7– triazaciclononano) e o acetato de manganês, ou Mn12Ac, de fórmula $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4].4H_2O.CH_3COOH$ (Fig. 4.1) e ainda os sistemas derivados destas moléculas. Em ambos compostos os spins das camadas incompletas dos metais de transição (Fe e Mn, respectivamente) se combinam para produzir um spin total S=10. A curva de magnetização de um monocristal de Mn12Ac exibe degraus característicos (Fig. 4.2) que são devidos ao tunelamento quântico ressonante.

Os degraus podem ser explicados inspecionando os níveis de energia da molécula, na Fig. 4.3. À medida que o campo magnético H é variado para obter a curva de histerese, os níveis de energia de spin para cima e spin para baixo são deslocados uns em relação aos outros. Quando

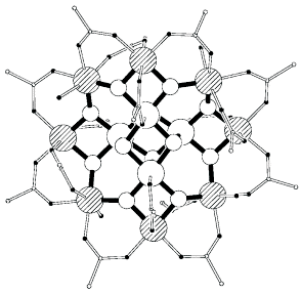


Figura 4.1 – Nanomagneto molecular ou ímã molecular de acetato Mn12. As esferas hachuradas representam os íons Mn(III), as esferas brancas grandes são os íons Mn(IV) e as esferas brancas, átomos de oxigênio (Gatteschi e Sessoli (2004)).

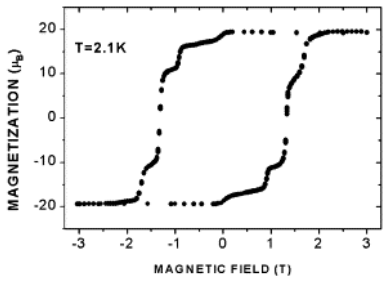


Figura 4.2 – Curva de histerese de monocristais do ímã molecular acetato Mn12 a baixa temperatura (2,1 K), mostrando os degraus que resultam do tunelamento quântico ressonante (Gatteschi e Sessoli (2004)).

um nível de spin para cima passa por um nível de spin para baixo, o tunelamento é aumentado (tunelamento ressonante)(por exemplo, as moléculas passam de M=8 para M=-9). Isto conduz a uma rápida mudança na magnetização, e linhas verticais aparecem na curva de histerese: as regiões horizontais, por outro lado, correspondem a processos lentos de relaxação, nos quais a relaxação térmica é dominante.

Observou-se que o tempo de relaxação das moléculas de Mn12Ac varia exponencialmente com a temperatura, e que a 1,5 K este é da ordem de 50 anos, o que tornaria o sistema viável para emprego como meio de gravação magnética.

4.3 Anéis

Um tipo de estrutura bidimensional que tem sido muito estudada são os anéis magnéticos nanométricos ou sub-micrométricos (Fig. 4.4). Esses anéis de material magnético têm espessura muito inferior ao seu diâmetro e são usualmente depositados sobre um substrato não-magnético. Apresentam interessantes propriedades magnéticas estáticas e dinâmicas (isto é, na inversão da magnetização). Seu estudo tem ainda relevância para o desenvolvimento das tecnologias de

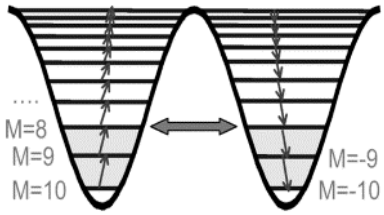


Figura 4.3 – Níveis de energia do ímã molecular de acetato Mn12 (spin S=10) em um campo magnético. À esquerda estão os níveis de spin para cima, e à direita os níveis spin para baixo. Para os valores de H que tornam os níveis para cima e para baixo degenerados, o tunelamento é reforçado, a magnetização muda rapidamente, e isso aparece como um segmento vertical na curva de histerese (Gatteschi e Sessoli (2004)).

gravação magnética, pois os anéis poderiam ser empregados como unidades de gravação, na gravação com padrões ('patterned') onde armazenariam um bit de informação cada.

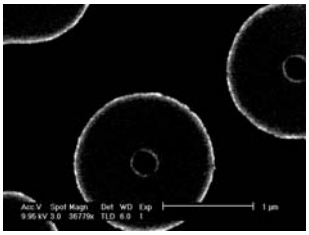


Figura 4.4 – Anéis de cobalto de 1 μm de diâmetro (J.A.C. Bland).

Os anéis magnéticos são em geral magnetizados ao longo do plano do substrato: seus estados magnéticos mais comuns são a) vórtice, no qual a magnetização em cada ponto do anel é tangencial ao mesmo, e tem o mesmo sentido em todos os pontos, e b) 'cebola', no qual o anel se divide em dois domínios, com magnetizações orientadas tangencialmente em dois sentidos opostos (Fig. 4.5).

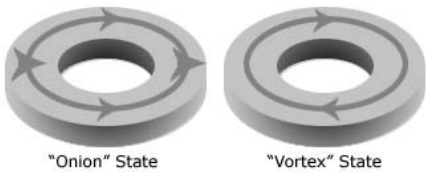


Figura 4.5 – Anel magnético exibindo estados 'cebola' e 'vórtice' (Cambridge Univ.).

Nos anéis mais largos, isto é, naqueles com diâmetro interno muito menor do que o diâmetro externo, pode ocorrer uma superposição dos dois estados magnéticos relacionados acima. Nos

anéis mais estreitos isto em geral não ocorre.

Na Fig. 4.6 estão mostradas curvas de histerese de anéis de cobalto para diferentes temperaturas. A estrutura mais complexa encontrada na curva medida a 300 K é explicada (vide esquemas *a*, *b*, *c* e *d*) pelo fato de os anéis passarem de uma magnetização tipo 'cebola' para outra, através de configurações intermediárias que incluem um único vórtice, e 'cebola' associada a um vórtice menor (Kläui et al. (2004)).

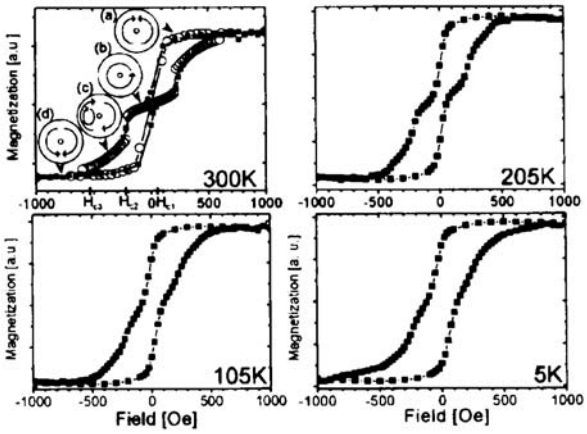


Figura 4.6 – Curvas de histerese de anéis de cobalto de raio sub-micron, mostrando, na curva a 300 K, três estados: a) estado 'cebola', b) estado vórtice, c) estado intermediário, combinação de vórtice e 'cebola' (Kläui et al. (2004)).

4.4 Nanofios

Os sistemas magnéticos nanoscópicos quase-unidimensionais têm sido muito estudados. Quando estes têm uma razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) elevada são chamados nanofios ou fios quânticos, nos outros casos pilares ou nanopilares. Podem ser preparados ou por deposição de materiais magnéticos sobre degraus em cristais, por litografia de um filme magnético ou por deposição eletroquímica. Na deposição eletroquímica o material magnético é depositado no interior de poros em uma matriz, usualmente de alumina (Fig. 4.7).

A forma dos nanofios favorece o alinhamento da magnetização ao longo do seu comprimento, devido à anisotropia de forma. No entanto, dependendo da intensidade da anisotropia cristalina do material constituinte, a anisotropia resultante pode apontar em outra direção, por exemplo, perpendicularmente ao eixo. Foi mostrado no caso de nanofios de cobalto que as condições de preparação por via eletroquímica podem favorecer uma ou outra direção da anisotropia final (Darques et al. (2004)). Aparentemente, os microcristais que se juntam para formar o nanofio podem manter os eixos de simetria hexagonal perpendiculares à direção longitudinal, de tal forma que a anisotropia cristalina favorece o alinhamento perpendicular, prevalecendo sobre a

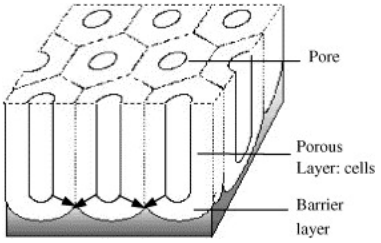


Figura 4.7 – Matriz porosa de alumina empregada para a deposição de nanofios (Ono et al. (2005)).

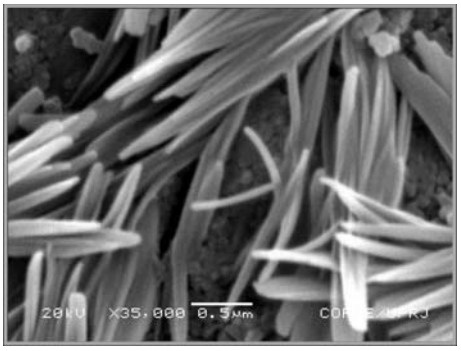


Figura 4.8 – Nanofios de cobalto preparados por via eletroquímica (Caffarena et al. (2006)).

anisotropia de forma. Nanofios de cobalto de seção retangular, feitos a partir da deposição do metal por feixe molecular sobre MgO também apresentam em geral anisotropia perpendicular ao seu eixo (Dennis et al. (2002)).

Analogamente ao que ocorre com as partículas de material magnético, os nanofios apresentam um comportamento magnético que depende das suas dimensões. Isto é exemplificado pela dependência da temperatura de ordem magnética (T_C) de nanofios de níquel com o seu diâmetro (Fig. 4.9 (Sun et al. (2005))). A dependência da temperatura de Curie com o diâmetro do nanofio obedece uma relação da forma (Sun et al. (2005))

$$\frac{T_c(\infty - T_c(d))}{T_c(\infty)} = \pm \left(\frac{\xi_0}{d}\right)^{\lambda} \tag{4.1}$$

onde ξ_0 é o comprimento de coerência e λ é o expoente de deslocamento. Os dados de nanofios de Ni da Fig. 4.9 são ajustados com $\xi_0 = 2,2$ nm e $\lambda = 0,94$.

Os nanofios que têm um diâmetro abaixo de um certo limiar apresentam comportamento superparamagnético. Na Fig. 4.10 são mostrados os valores da relação E_B/kT, onde E_B é a energia da barreira para inversão da magnetização, para fios de níquel em função do raio, para alguns comprimentos (Sun et al. (2005)). As curvas da figura foram calculadas supondo que a anisotropia dos fios é apenas a anisotropia de forma.

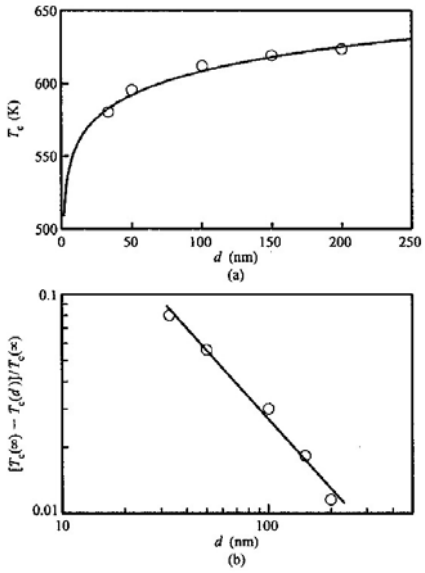


Figura 4.9 – Dependência da temperatura de Curie (T_C) com o diâmetro de um nanofio de níquel. $T_C(d)$ é o T_C de um fio de comprimento d e $T_C(\infty)$ é o T_C de uma amostra macroscópica de Ni (Sun et al. (2005)).

As curvas da Fig. 4.10 mostram, por exemplo, que para um nanofio de Ni de 100 nm de comprimento, a razão E_B/kT varia de aproximadamente 10, para um raio de 1 nm, até 500, para $r \approx 7$ nm. Para valores de $E_B/kT > 40$ a magnetização dos fios é estável, com tempo de relaxação superior a 10 anos.

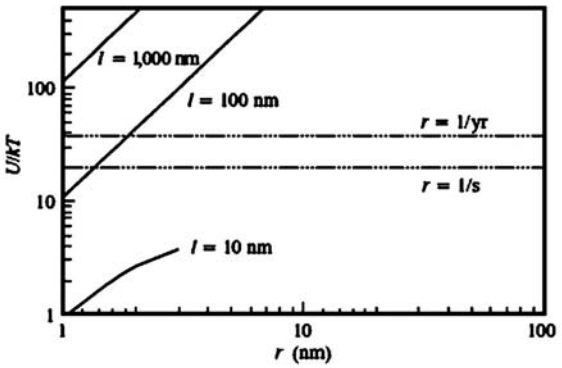


Figura 4.10 – Gráfico da razão $Energia\ da\ barreira/kT$ de nanofios de Ni em função do raio, para diferentes comprimentos. As duas linhas horizontais correspondem a tempos de relaxação de 1 s e 1 ano (Sun et al. (2005)).

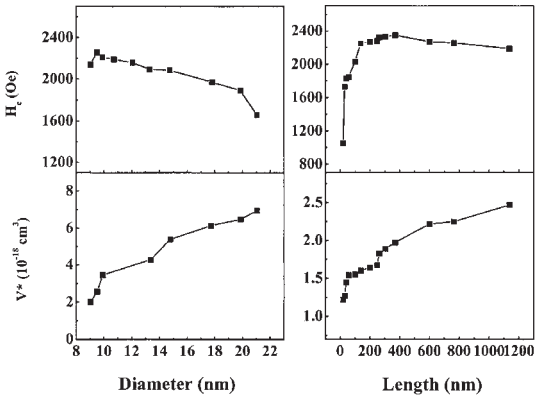


Figura 4.11 – Campo coercivo H_C e volume de ativação V^* de nanofios de cobalto em função do comprimento e do diâmetro (Sellmyer et al. (2001)).

A coercividade dos nanofios também varia com as suas dimensões, como se vê na Fig. 4.11. Na figura está mostrada também a dependência do *volume de ativação* V^* com o diâmetro do nanofio. V^* é dado por

$$V^* = \frac{m}{2}\left(\frac{25kT}{KV}\right)^{1/m} V \tag{4.2}$$

onde V é o volume geométrico.

Também têm sido fabricados por eletrodeposição nanofios heterogêneos, especialmente com estrutura de multicamadas, por exemplo com camadas de Co e Cu. Neste caso de uma estrutura com camadas de material magnético e não-magnético, podem-se obter anisotropias de forma perpendiculares ao eixo do fio, e ainda temperaturas de bloqueio menores do que as de um fio homogêneo.

Na Fig. 4.12 vemos duas imagens de um nanofio com direção de anisotropia cristalina ao longo do eixo, obtidas depois de exposição a um campo magnético de saturação apontando a) ao longo do eixo, e b) perpendicular ao eixo. Nas imagens obtidas com microscopia de força magnética (MFM) as regiões em preto e branco correspondem às 'cargas magnéticas' dos pólos dos domínios formados. No primeiro caso, após remoção do campo externo, o nanofio assume uma estrutura monodomínio. No segundo, formam-se vários domínios, notando-se domínios vizinhos com magnetizações opostas. As paredes de domínios estão em planos perpendiculares ao eixo do fio.

Agradecimentos

O autor gostaria de agradecer à FAPERJ e ao CNPq pelo apoio.

Tabela 4.I – Propriedades magnéticas de nanofios de Fe, Co e Ni. d_{coe} é o diâmetro crítico para a transição de rotação coerente para incoerente; V^* é o volume de ativação e TA=temperatura ambiente (Sellmyer et al. (2001)).

	Fe	Ni	Co	Unidade
M_s	1707	1400	485	emu cm^{-3}
$\delta_0 = \delta_w/\pi$	13	4	26	nm
d_{coe}	11	15	25	nm
$2\pi M_s$	10730	8800	3047	Oe
H_A	10000	7500	3000	Oe
$H_c(TA)$	3000	2600	950	Oe
H_c/H_A	0,30	0,35	0,32	–
M_r/M_s	0,93	0,91	0,90	–
$V^*(H_c, TA)$	1,5	2,1	6,0	$10^{-18}cm^3$

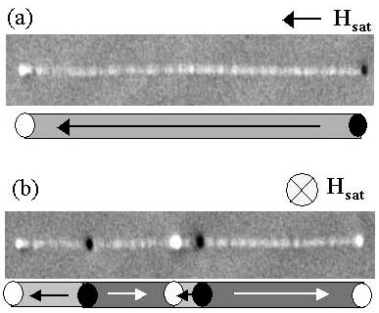


Figura 4.12 – Imagem de microscopia de força magnética (MFM) de um nanofio de Co cilíndrico de 35 nm de diâmetro para $H = 0$, após saturação em a) campo paralelo ao fio, e b) campo perpendicular ao fio, mostrando no primeiro caso a formação de um único domínio e no segundo caso quatro domínios, nos dois sentidos ao longo do eixo do nanofio (Dennis et al. (2002)).

Leituras Gerais

D. Gatteschi e R. Sessoli, 'Molecular nanomagnets: the first 10 years', J. Magn. Magn. Mat., 272–276, (2004) 1030-1036.

C.A. Ross, F.J. Castano, D. Morecroft, W. Jung, H.I. Smith, T.A. Moore, T.J. Hayward, J.A.C. Bland, T.J. Bromwich e A.K. Petford-Long, 'Mesoscopic thin-film magnetic rings', J. Appl. Phys. 99 (2006) 08S501-08S506.

D.J. Sellmyer, M. Zheng e R. Skomski, 'Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays', J. Phys. Condens. Matter, 13 (2001) R433-R460.

L. Sun, Y. Hao, C.L. Chien e P.C. Searson, 'Tuning the properties of magnetic nanowires', IBM J. of Res. Dev., 49 (2005) 79-102

T.L. Wade e J.E. Wegrowe, 'Template synthesis of nanomaterials', Eur. J. Appl. Phys., 29 (2005) 3-22.

W. Wernsdorfer, 'Molecular nanomagnets', In: *Advanced Magnetic Nanostructures*, Eds. D. Sellmyer e R. Skomski, Springer, Nova York, p. 147–181, 2005.

Referências

A. Aharoni. Magnetization curling. *Physica Status Solidi*, 16:3–8, 1966.

P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M.A. Novak, e W.C. Nunes. Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. *Phys. Rev. B*, 64:14420–12, 2001.

D.A. Allwood, G. Xiong, C.C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, e R.P. Cowburn. Magnetic domain-wall logic. *Science*, 309:688–692, 2005.

X. Batlle e A. Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35:R15–R42, 2002.

E. Bonet. *Thesis*. 1999.

V.E. Borisenko e S. Ossicini. *What is what in the nanoworld*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

K.H.J. Buschow, editor. *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*. Elsevier, Amsterdã, 2 edição, 2006.

V.R. Caffarena, W.S.D. Folly, J.L. Capitaneo, e A. P. Guimarães. Magnetic behavior of electrodeposited cobalt nanowires using different electrolitic bath acidities. 2006. Apresentado na ICM2006, Quioto.

J.M.D. Coey. Introduction. In J.M.D. Coey, editor, *Rare-earth Iron Permanent Magnets*, página 1. Clarendon Press, Oxford, 1996.

R.P. Cowburn e M.E. Welland. Room temperature magnetic quantum cellular automata. *Science*, 287:1466–1468, 2000.

B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley, Reading, 1972.

M. Darques, A. Encinas, L. Vila, e L. Piraux. Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposited Co nanowires induced by the solution pH. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37:1411–1416, 2004.

H.L. Davis, J.B. Hannon, K.B. Ray, e E.W. Plummer. Anomalous interplanar expansion at the (0001) surface of Be. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2632–2635, 1992.

C.L. Dennis, R.P. Borges, L.D. Buda, U. Ebels, J.F. Gregg, M. Hehn, E. Jouguelet, K. Ounadjela, I. Petej, I.L. Prejbeanu, e M.J. Thornton. The defining length scales of nanomagnetism: a review. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:R1175–R1262, 2002.

J.L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguès, L. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, e J.P. Olivet. From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in γ-Fe_2O_3 nanoparticle assemblies. *J. Magn. Magn. Mat.*, 187:L139–L144, 1998.

M. El-Hilo, R.W. Chantrell, e K. O'Grady. A model of interaction effects in granular magnetic solids. *J. Appl. Phys.*, 84:5114–5122, 1998.

B.N. Engel, C.D. England, R.A. Van Leeuwen, M.H. Wiedmann, e C.M. Falco. Interface magnetic anisotropy in epitaxial superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 67:1910–1913, 1991.

M.E. Evans e F. Heller. *Environmental Magnetism*. Academic Press, San Diego, 2003.

J. Fassbender, D. Ravelosona, e Y. Samson. Tailoring magnetism by light-ion irradiation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37:R179–R196, 2004.

P.P. Freitas, H. Ferreira, S. Cardoso, S. van Dijken, e J. Gregg. Nanostructures for spin electronics. In D. Sellmyer e R. Skomski, editores, *Advanced Magnetic Nanostructures*, páginas 403–460. Springer, Nova York, 2005.

D. Gatteschi e R. Sessoli. Molecular nanomagnets: the first 10 years. *J. Magn. Magn. Mat.*, 272–276:1030–1036, 2004.

D. Givord e M.F. Rossignol. Coercivity. In J.M.D. Coey, editor, *Rare-earth Iron Permanent Magnets*. Clarendon Press, Oxford, 1996.

N.T. Gorham, R.C. Woodward, T.G.St. Pierre, B.D. Terris, e S. Sun. Apparent magnetic energy-barrier distribution in FePt nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, 295:174–176, 2005.

G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, e M.P. Morales. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite particles. *J. Appl. Phys.*, 94:3520–3528, 2003.

U. Gradmann. Magnetism in ultrathin transition metal films. In K.H.J. Buschow, editor, *Handbook of Magnetic Materials*, páginas 1–96. North Holland, Amsterdã, 1993.

P. Grünberg. Layered magnetic structures: history, facts and figures. *J. Magn. Magn. Mat.*, 226:1688–1693, 2001.

A.P. Guimarães. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*. John Wiley & Sons, Nova York, 1998.

M. Hanzlik, C. Heunemann, E. Holtkamp-Rötzler, M. Winklhofer, N. Petersen, e G. Fleissner. Superparamagnetic magnetite in the upper-beak tissue of homing pigeon. *Biometals*, 13:325–331, 2000.

F.J. Himpsel, J.E. Ortega, G.J. Mankey, e R.F. Willis. Magnetic nanostructures. *Adv. Phys.*, 47:511–597, 1998.

D. Hrabovsky, D. Ciprian, J. Jaworowicz, M. Gmitra, D. Horvarth, I. Vavra, A.R. Fert, e J. Pistora. Magneto-optic observation on micron-sized periodic structure. *Trans. Magn. Soc. Japan*, 2:240–243, 2002.

O. Iglesias e A. Labarta. Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 63:184416–11, 2001.

A. Imre, G. Csaba, L. Ji, A. Orlov, G.H. Bernstein, e W. Porod. Majority logic gate for magnetic quantum-dot cellular automata. *Science*, 311:205–208, 2006.

D. Kechrakos e K.N. Trohidou. Effects of dipolar interactions on the magnetic properties of granular solids. *J. Magn. Magn. Mat.*, 177:943–944, 1998.

M. Kiwi. Exchange bias theory. *J. Magn. Magn. Mat.*, 234:584–595, 2001.

M. Kläui, C.A.F. Vaz, J.A.C. Bland, E.H.C.P. Sinnecker, A.P. Guimarães, W. Wernsdorfer, G. Faini, E. Cambril, L.J. Heyderman, e C. David. Switching processes and switching reproducibility in ferromagnetic ring structures. *Appl. Phys. Let.*, 84:951–953, 2004.

R.H. Kodama. Magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, 200:359–372, 1999.

R.H. Kodama e A.E. Berkowitz. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 59:6321–6336, 1999.

N.C. Koon. Calculations of exchange bias in thin films with ferromagnetic/antiferromagnetic interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4865–4868, 1997.

H. Kronmüller. Micromagnetic background of hard magnetic materials. In F. Grandjean e G.J. Long, editores, *Supermagnets, Hard Magnetic Materials*, página 461. Kluwer Academic, Amsterdã, 1990.

F.E. Luborsky. High coercive materials. *J. Appl. Phys.*, 32:171S–183S, 1961.

A.P. Malozemoff. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. *Phys. Rev. B*, 35:3679–3682, 1987.

D. Mauri, H.C. Siegmann, P.S. Bagus, e E. Kay. Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate. *J. Appl. Phys.*, 62:3047–3049, 1987.

W. H. Meiklejohn. Exchange anisotropy—a review. *J. Appl. Phys.*, 33:1328–1335, 1962.

W.H. Meiklejohn e C.P. Bean. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 102:1413–1414, 1956.

D.H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P.A. Schroeder, W.P. Pratt, Jr., e R. Laloee. Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mat.*, 94:L1–L5, 1991.

L. Néel. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. *J. Phys. Rad.*, 15:225–239, 1954.

J. Nogués e I.K. Schuller. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mat.*, 192:203–232, 1999.

R.C. O'Handley. *Modern Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Nova York, 2000.

S. Onishi, A.J. Freeman, e M. Weinert. Surface magnetism of Fe(001). *Phys. Rev. B*, 28:674–6748, 1983.

S. Ono, M. Saito, e H. Asoh. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochim. Acta*, 51:827–833, 2005.

C.P. Poole, Jr. e F.J. Owens. *Introduction to Nanotechnology*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.

M.J. Prandolini. Magnetic nanostructures: radioactive probes and recent developments. *Rep. Prog. Phys.*, 69:1235–1324, 2006.

B.R. Pujada, E.H.C.P. Sinnecker, A.M. Rossi, e A.P. Guimarães. Enhanced magnetic anisotropy in granular cobalt-copper alloys. *J. Appl. Phys.*, 93:7217–7219, 2003.

A.K. Salem, P.C. Searson, e K.W. Leong. Multifunctional nanorods for gene delivery. *Nature Mater.*, 2:668–671, 2003.

D.J. Sellmyer, M. Zheng, e R. Skomski. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *J. Phys. Condens. Matter*, 13:R433–R460, 2001.

S. Shtrikman e E.P. Wohlfarth. The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses. *Phys. Lett.*, A85:467, 1981.

S.N. Song e J. Ketterson. Ultrathin films and superlattices. In R. W. Cahn, P. Haasen, e E. J. Kramer, editores, *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, volume 3A. John Wiley & Sons, Nova York, 1991.

M.D. Stiles. Interlayer exchange coupling. *J. Magn. Magn. Mat.*, 200:322–337, 1999.

E.C. Stoner e E.P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A240:599–642, 1948. Reprinted in IEEE Trans. Magnetics 27 (1991) 3475.

L. Sun, Y. Hao, C.L. Chien, e P.C. Searson. Tuning the properties of magnetic nanowires. *IBM J. of Res. Dev.*, 49:79–102, 2005.

S. Thamm e J. Hesse. A simple plot indicating interactions between single-domain particles. *J. Magn. Magn. Mat.*, 154:254–262, 1996.

S. Thamm e J. Hesse. The remanence of a Stoner-Wohlfarth particle ensemble as function of a demagnetization process. *J. Magn. Magn. Mat.*, 184:245–255, 1998.

C. Thirion, W. Wernsdorfer, M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, e D. Mailly. Micro-SQUID technique for studying the temperature dependence of switching fields of single nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, 242-245:993–995, 2002.

J. Unguris, R.J. Celotta, e D.T. Pierce. Observation of two different oscillation periods in the exchange coupling of Fe/Cr/Fe(100). *Phys. Rev. Lett.*, 67:140–143, 1991.

D. Weller e T. McDaniel. Media for extremely high density recording. In D. Sellmyer e R. Skomski, editores, *Advanced Magnetic Nanostructures*, páginas 295–324. Springer, Nova York, 2005.

W. Wernsdorfer. Molecular nanomagnets. In D. Sellmyer e R. Skomski, editores, *Advanced Magnetic Nanostructures*, páginas 147–181. Springer, Nova York, 2005.

R. Wiltschko e W. Wiltschko. *Magnetic Orientation in Animals*. Springer, Berlim, 1995.

Índice Remissivo

acoplamento bilinear, 51
anisotropia de interface, 40
anisotropia de superfície, 40
anisotropia unidirecional, 47, 48
astróide, 30, 31

campo coercivo, 17
campo de anisotropia, 29, 30, 32
campo de comutação, 29–31
campo de inversão, 18
campo de nucleação, 18
casca de laranja
    efeito de, 50
cebola, 58
    estado, 57, 58
cebola, 57, 58
circuito lógico, 45
comprimento de onda de Fermi, 6
comprimentos característicos, 2–4
confinamento quântico, 6

densidade de estados, 5, 7–9
dispositivos lógicos, 44, 45
dobramento('buckling'), 17, 31, 32
dominó, 17

enrolamento('curling'), 16, 31, 32

Fe_8, 55
feixe de íons focalizados ('FIB'), 44
ferrofluidos, 1, 16
função de Langevin, 16, 25, 26, 35

gravação magnética, 1, 2, 39, 40, 57

leque ('fanning')
    acoplamento em, 17

magneto-resistência, 50
memória
    efeito, 49
Mn12, 56
Mn12Ac, 55, 56

Néel-Arrhenius
    Lei de, 19

paradoxo de Brown, 18
polarização de troca, 46–50
porta lógica, 45–47

regime de equilíbrio, 42
regime de não-equilíbrio, 42
rotação de Brown, 16
rotação de Néel, 16

spintrônica, 2, 39
Stoner-Wohlfarth, 29
    modelo, 16, 25, 28, 30, 34
    regime, 16
superfícies
    energias livres, 41
superparamagnético
    estado, 36
    regime, 19, 22, 25
superparamagnetismo, 3, 11, 18, 25

temperatura de 'escape', 22
temperatura de bloqueio, 20, 21, 35, 36, 50, 61

tempo de relaxação, 19–21, 23, 35, 56, 60
treinamento
    efeito, 49
tunelamento quântico macroscópico, 22
tunelamento quântico ressonante, 55, 56
tunelamento ressonante, 56

vórtice, 31, 57, 58
    estado, 58
viscosidade magnética, 23, 24
volume crítico V_{crit}, 16, 20
volume de ativação, 61, 62