UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

JAIME FERREIRA DE OLIVEIRA

UMA DISCUSSÃO DO MODELO CAROÇO-CASCA EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

VITÓRIA-ES
2014

JAIME FERREIRA DE OLIVEIRA

UMA DISCUSSÃO DO MODELO CAROÇO-CASCA EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

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

Orientador: *Prof. Dr. Edson Passamani Caetano*

VITÓRIA-ES

2014

JAIME FERREIRA DE OLIVEIRA

UMA DISCUSSÃO DO MODELO CAROÇO-CASCA EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

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

Vitória, 14 de março de 2014

Banca examinadora

_____

Prof Dr. Edson Passamani Caetano

_____

Prof. Dr. Valberto Predruzzi Nascimento

_____

Prof. Dr. Ricardo Lopes da Silva

VITÓRIA-ES

2014

Ao meu Avô, o primeiro cientista que conheci.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, pela constante preocupação com a minha formação e por ser um exemplo de pesquisador e pessoa, por todos os ensinamentos passados durante o período de iniciação científica, e todas as oportunidades que me propiciou.

Aos professores Armando Yoshihaki Takeuchi e Valberto Pedruzzi Nascimento, por todos os ensinamentos passados no laboratório.

Ao professor Ricardo Coelho de Berredo, por me apresentar a física com a qual trabalharei.

À minha mãe, por sempre estar ao meu lado mostrando-me os caminhos, mas sempre deixando que eu escolhesse.

Ao meu pai, que não me ensinou com palavras, mas com exemplos, a ter valores e princípios.

Agradeço à minha família pelo apoio, risadas e valores passados. Em especial à minha prima Ana Paula, pelos livros de ciências.

Ao meu amigo Victor, que me suportou durante esses 4 anos e dividiu comigo os melhores e piores momentos da graduação.

Aos meus amigos de graduação, com quem divido meus méritos. Não sei se me formar seria possível sem eles. Em especial a Sandro, Flávio, Ivan, Josué, Ramon e Victor, pelas noites na BC e por todos os momentos de diversão. À Polyana, por sempre me fazer refletir e ao Denilson por sempre ter a matéria precisamente copiada e organizada. À Amanda Ziviani por ser “jarrinha” da turma.

Aos meus amigos do LEMAG: Isabel, Tales, Jhone, Gustavo, Alisson, Tiago, Hamilton e Rafael pelas várias discussões e experiências trocadas no laboratório. E por todas as risadas e conversas dentro e fora do laboratório.

A toda a equipe do Show De Física, projeto que me ensinou muito. Em especial ao Prof. Dr Giuseppi, Nikolai, Estevão, Ana Paula, Mayene, Carlos e Matheus.

Aos meus amigos do “O Clan”, que mesmo longe estiveram muito presentes nesses 4 anos.

Ao meu amigo Syrios, por me apresentar ao jovem Marcelo Gleiser, ao

percussionista Feynman, e ao grande Carl Sagan, e por todas as horas de jogo juntos, viagens e as conversas sobre o universo a vida e tudo mais.

Aos meus amigos de escola, Melissa, Gabriel, Sofia, Stephanie, Pâmela, Isabela e Gabriela.

Aos meus amigos de UFES: Azul (Marlise), Rubia, Ludmila, Dedeu (Wanderson), Lorena, Carol, Geovana, Karen, Amanda Santos e Jaline. Que se fizeram presentes durante esses anos onde a UFES foi minha segunda casa.

Aos meus amigos de longa data: Diego, Charles, Jorge, Alessandro, Alemão (Flavio), Robson e Willians.

Agradeço a todos aqueles que indiretamente me ajudaram a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho de conclusão de curso de graduação, em um primeiro momento, discutirmos conceitos básicos de física de estado sólido, com o intuito de abordar os efeitos oriundos de tamanhos em sistemas de nanopartículas, ou seja, influência da quebra de simetria e mudança no número de coordenação sobre as propriedades magnéticas deste sistema. Discutimos também conceitos de interação de troca (ordem magnéticas) e anisotropias magnéticas encontradas em sólidos. Devido ao fato das nanopartículas serem tratadas com o modelo caroço-casca, com duas fases magnéticas distintas, discutimos o efeito de *Exchange Bias*, que ocorre da interação magnética das interfaces da caroço-casca. Num segundo momento, apresentamos a origem e as consequências do modelo caroço-casca para as propriedades magnéticas. Finalmente usando de dados simulados e resultados experimentais de propriedaes magnéticas, fizemos uma discussão e apresentamos uma proposta para descrever o magnetismo de sistema de nanopartículas.

Palavras chaves: caroço-casca, Materiais Magnéticos, Exchange Bias, Nanopartículas Magnéticas

ABSTRACT

In this undergraduation monograph, we first discuss basic concepts of solid state physics, with the intention of address the effects arising from the size of NPs, such as symmetry breaking and change in coordination number. In addtion, we also discuss the basic idea of the exchange interaction(magnetic order) and the influence of the crystal structure on magnetic anisotropies.

Based on the core-shell model, which usually can be assumed with two magnetic phases, the effect of Exchange Bias, also observed in nanoparticles, has been discussed. Secondly, we introduce the origin and consequences of core-shell model for the magnetic properties. Finally using simulated data and experimental results of magnetic propriedaes, we present a discussion and a proposal to describe the magnetism of nanoparticles system.

Sumário

AGRADECIMENTOS.....IV
RESUMO.....VI
ABSTRACT.....VII
LISTA DE FIGURAS.....IX
LISTA DE TABELAS.....XI
INTRODUÇÃO.....1
CAPÍTULO 1 - CONCEITOS BÁSICOS SOBRE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO.....3
1.1 ESTRUTURA CRISTALINA.....3
1.2 INTERAÇÃO DE TROCA.....7
1.3 ANISOTROPIA MAGNÉTICA.....12
1.4 ANISOTROPIA UNIDIRECIONAL – EFEITO DE EXCHANGE BIAS.....17
CAPÍTULO 2 - MODELO CAROÇO-CASCA.....25
INTRODUÇÃO.....25
1.1 MODELOS.....29
CAPÍTULO 3 – CONCLUSÕES.....38

LISTA DE FIGURAS

Índice de figuras

Figura 1: 3 vetores primitivos para rede cúbica de corpo centrado[6].....5
Figura 2: a)Dipolos magnéticos elementares no interior de um ímã de forma esférica; (b) "polos livres" na superfície da esfera devido aos dos polos descompensados desses dipolos[9]. 12
Figura 3: Dependência da magnetização com o campo magnético H, aplicado ao longo de diferentes direções cristalinas do Fe[9].....14
Figura 4: Esquematização de uma interface FM/AF. No primeiro caso (TN < T < TC), o FM encontra-se no estado saturado de magnetização, enquanto que a fase AF está no estado paramagnético. Um laço de histerese neste caso é o tradicional de um ferromagneto. No caso em que o efeito de EB é induzido pelo campo (T < TN), os spins das fases FM e AF estão magneticamente acoplados[15].....19
Figura 5: Diagrama da configuração dos spins na interface FM-AF congelada no protocolo FC. As configurações de spins correspondem a quatro situações distintas durante a obtenção do laço M(H) para T < TN e com anisotropia do AF relativamente alta [15].....22
Figura 6: Diagrama da configuração dos spins na interface FM-AF durante obtenção do laço de histerese M(H) para um T < TN e com uma anisotropia do AF baixa [15].....23
Figura 7: a) Configuração de spins para uma estrutura do tipo C-C e (b) Imagem de MET de uma NP de Co com a superfície oxidada [15].....27
Figura 8: Imagem de MET de alta resolução de uma unica particula C-C. Parte mais escurara representa o caroço formado por α-Fe, a casca aparece mais clara, formada por γ -Fe2O3/Fe3O4 [20].....27
Figura 9:(a), (b) Imagens de TEM (c), (d) Imagens de MEV para amostras de Fe3O4/m-silica dispersada em água desionizada [2] (e) Imagem de TEM de NPs do tipo caroço-casca, com Fe/γ-Fe2O3 [1].....28
Figura 10: laço de histerese M(H) obtido para os protocolos FC e ZFC. (a) Magnetização total normalizada ao longo da direção do campo (b) projeção da magnetização dos spins ao longo do eixo do campo (c) contribuição da magnetização normalizada dos spins da casca que estão na interface[8].....30
Figura 11: Variação do campo coercivo(hc) e campo de EB(hEB), com Jint < 0 (círculos aberto) e Jint > 0 (quadrados abertos) , Campo de EB calculado com a eq ?? para Jint<0 (triangulo para baixo) e Jint>0 (triangulo para cima)[8].....32

Figura 12: Modelo esquemático das NPs do modelo proposto por Vasilakaki e Trohidou [23] 33
Figura 13: Dependência de HEB e HC com o campo de resfriamento[23].....36
Figura 14: Dependência de HEB, HC e DM com a espessura da camada FI [23](Modificada). 36
Figura 15: Deslocamento vertical relativo em função do campo de resfriamento.....39
Figura 16: Comportamento do campo de Exchange Bias HEB, em função do campo de resfriamento, pontos experimentais obtidos a 4,2 K[25].....39
Figura 17: Representação das amostras do trabalho de mestrado de Marques [25].....40
Figura 18: Representação da interação dipolar entre duas NPs, Onde apenas o caroço tem magnetização liquida diferente de zero.....41

LISTA DE TABELAS

Índice de tabelas

Tabela 1: Redes de Bravais [7].....4

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o estudo de materiais nanométricos (10^{-9}m) tem se intensificado devido às suas novas aplicações tecnológicas [1]. O entendimento dos fenômenos físicos desses novos materiais é de suma importância para o desenvolvimento de novas tecnologias. Como exemplos citamos: novos catalisadores, fármacos mais eficientes e sensores químicos e biológicos[1-3].

Dentre os materiais nanométricos, destacamos as nanopartículas (NP) e seus efeitos de superfície (para partículas pequenas, os átomos da superfície podem representar até 70% do número de átomos), que apresentam grandes influências em suas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e de transportes.

Dentre as Nps, existe uma classe que pode ser descrita segundo o modelo caroço-casca, onde o caroço é formado por átomos que possuem uma certa periodicidade atômica de longo alcance, envoltos por uma casca, onde a periodicidade é quebrada devido a efeitos de borda. Para o estudo das propriedades magnéticas desses sistemas pode ser utilizar o modelo caroço-casca (C-C), que leva em conta essa configuração para descrever as NPs.

Para descrever esse sistema, com o auxílio do modelo de C-C do ponto de vista magnético, é fundamental ter conhecimento da estrutura atômica das NPs estudadas. São essas estruturas que vão ter grande influência nas propriedades magnéticas do sistema. A primeira interação que devemos levar em conta é interação de troca, que surge devido a interação entre elétrons, oriunda da simetria da função de onda, que leva elétrons com spins paralelos a estarem mais distantes do que aqueles com spins antiparalelos (efeito puramente quântico). Porém quando se trata de um sistema onde as distâncias interatômicas mudam, devido à quebra de simetria, estados de spins não colineares podem estar presentes. A quebra de simetria na interface das NPs, produz uma distribuição complexa dos spins, a casca com uma desordem de spins que pode ser comparada a uma estrutura de vidro de spin, ou seja, uma desordem estocástica na fase magnética, com flutuações FM e AF. E podendo ter outras configurações de spins. Além da interação de troca, temos

a anisotropia magnética que vai depender fortemente da estrutura cristalina e assim o caroço vai ter anisotropia magnética diferente da casca. Essa diferença de anisotropia propicia o efeito Exchange Bias.

No Capítulo 1 é apresentada uma revisão de conceitos de física do estado sólido, expondo os conceitos de estrutura cristalina, força de troca, anisotropia magnética e efeito de *Exchange Bias*. A revisão do ponto de vista estrutural foi realizada com o intuito de desenvolver as diferenças entre os materiais volumétricos e nanométrico. Além disso, nesta revisão, buscamos apresentar a origem física da força de troca, anisotropia magnética e o efeito de *Exchange Bias*.

No Capítulo 2 é introduzido o modelo caroço-casca (do inglês *core-shell*), mostrando as principais considerações do modelo. Apresentamos resultados de simulações reportadas na literatura (método de Monde Carlos) para discutirmos as propriedades magnéticas deste sistema e ao mesmo tempo confrontar com resultados experimentais do Grupo do LEMAG-UFES (LEMAG = Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria).

No Capítulo 3, apresentamos as conclusões, e a comparação dos resultados teóricos obtidos através de simulação Monte Carlos e os resultados experimentais. E propomos um novo termo na hamiltoniana do sistema.

CAPÍTULO 1 - CONCEITOS BÁSICOS SOBRE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

1.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Ao abordar o problema de nanopartículas (NPs), dentro do modelo caroço-casca, tem-se primeiramente que fazer uma definição genérica sobre sólidos cristalinos.

Na Física Atômica e Molecular, o problema da determinação das energias dos elétrons nos átomos e moléculas vem sendo tradado desde a década de 50. Para um conjunto grande de átomos fortemente ligados, passa-se de moléculas para um sólido quando a densidade atômica for da ordem de 10^{23} átomos por centímetro cúbico [4]. Entende-se, portanto um sólido cristalino como sendo caraterizado por um arranjo atômico quimicamente ligado e respeitando, pelo menos, periodicidade de translação entre átomos equivalentes da base. Esta periodicidade pode ser de um único átomo ou de um aglomerado/conjunto de átomos e deve satisfazer propriedades de simetria (translação e/ou reflexão e/ou inversão, etc) do cristal.

A repetição de átomos ou grupo de átomos recebe o nome de base, enquanto o conjunto de pontos aos quais essa base está associada dá origem à rede cristalina que, por sua vez, está determinada por três vetores primitivos $\boldsymbol{a_1}$, $\boldsymbol{a_2}$ e $\boldsymbol{a_3}$ (a combinação linear destes vetores gera, no espaço, a rede cristalina – veja definição abaixo). A base e a rede cristalina dão origem às estruturas cristalinas.

Em se tratando de uma discussão de sólidos, um conceito fundamental que se deve trazer em tela é a questão das redes de Bravais, que é definida como um arranjo infinito de pontos, disposto regularmente no espaço, de forma que qualquer ponto da rede pode ser localizado por um vetor da forma de:

$$\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + u_1 \boldsymbol{a_1} + u_2 \boldsymbol{a_2} + u_3 \boldsymbol{a_3} \tag{1}$$

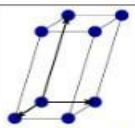
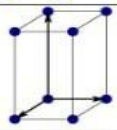
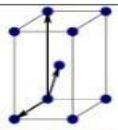
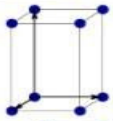
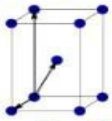
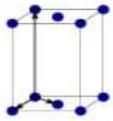
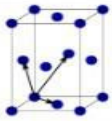
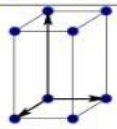
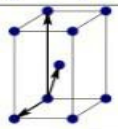
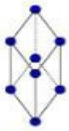
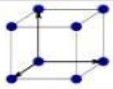
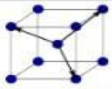
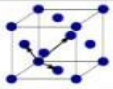
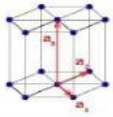
Os vetores $\boldsymbol{a_1}$, $\boldsymbol{a_2}$ e $\boldsymbol{a_3}$ são aqueles que não estejam no mesmo plano e u_1, u_2 e u_3 são números inteiros quaisquer [5]. Os vetores da rede de Bravais devem ser

escolhidos tal que produza um volume mínimo e são designados por vetores primitivos e sua respectiva célula é dita de rede cristalina primitiva. Desta forma, o arranjo dos átomos pode ser visto da mesma maneira de um ponto ***r*** ou de outro ponto ***r'*** transladado do primeiro de múltiplos inteiros do vetor ***R***:

$$\boldsymbol{R} = u_1 \boldsymbol{a_1} + u_2 \boldsymbol{a_2} + u_3 \boldsymbol{a_3} \tag{2}$$

É importante mencionar que: (i) o conjunto de vetores unitários não é único [6] e (ii) as redes de Bravais são dividas em 14 tipos diferentes, conforme se apresenta na Tabela 1.

Tabela 1: Redes de Bravais [7]

Redes de Bravais	Parâmetros	Simples (p)	Centrado no volume (I)	Centrado na base(C)	Centrado na face (F)
Triclínica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Ortorrômbica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$ $\alpha_{12} \neq 90°$				
Monoclínica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120°$				
Cúbica	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120°$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				

Na natureza, apenas o elemento químico polônio (Po) se cristaliza, à pressão atmosférica, na estrutura cúbica simples. Todos os outros sólidos monoatômicos possuem estruturas cristalinas (rede + base) mais complexas, ou seja, do tipo cúbica de face centrada (cfc) ou cúbica de corpo centrado (ccc) ou hexagonal compacta

(hcp)[4].

Na Figura 1, apresenta-se um exemplo de uma rede de Bravais tridimensional (rede ccc), com a escolha de um conjunto de vetores primitivos, dos muitos possíveis.

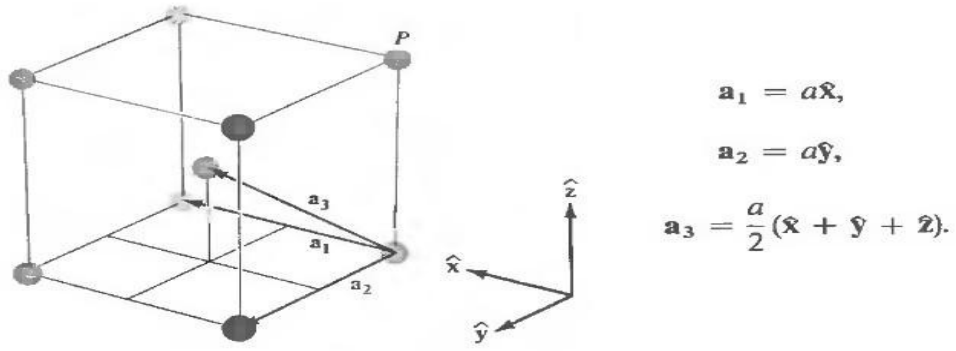


Figura 1: 3 vetores primitivos para rede cúbica de corpo centrado [6]

Por um lado, dado um ponto da rede de Bravais, os pontos mais próximos, desse ponto de referência, recebem o nome de primeiros vizinhos (ou número de coordenação). Por outro lado, devido à natureza periódica da rede de Bravais, cada ponto terá o mesmo número de vizinhos mais próximos, consequentemente um dado átomo (ou conjunto de átomos da base) também terá esta propriedade. Como há um número finito de matéria para ocupar a rede, um sólido terá seu tamanho primeiramente limitado pelo conjunto de pontos matemáticos, com simetrias propostas pelas redes de Bravais, mais a base atômica disponível. Na natureza em geral, encontra-se que o tamanho dos sólidos é sempre grande quando comparado com as distâncias interatômicas. Por este motivo que quando se fala das propriedades dos sólidos não se preocupa com seus efeitos de superfície/bordas, pois a quantidade de átomos que existe na região de borda é muito menor do que aquela quantidade de átomos que se encontra no interior do cristal; em geral, esta última contribuição governa as propriedades dos sólidos e definem-se como propriedades volumétricas.

Além disso, os átomos do interior do cristal possuem (devido a seu número de coordenação) distâncias interatômicas ligeiramente diferentes daqueles encontradas para os átomos das superfícies/bordas[8]. O efeito de borda leva à modificação as

distâncias interatômicas, quebra de simetrias de longo alcance, quebra no arranjo atômico, leva mudanças na orientação das ligações químicas, pois o potencial cristalino (gerado pelos íons da rede) “sentido” pelos átomos do interior do cristal é bastante diferente do potencial cristalino “sentido” pelos átomos da região de borda. Assim, quando se faz uma redução no tamanho do cristal ou um processo químico de fabricação ou por um processo físico de preparação (exemplo moagem em altas energias) provoca-se um aumento no número de átomos da superfície relativamente ao número de átomos que se encontra no volume. Desta forma, efeitos de superfícies começam a se tornar mensuráveis, podendo governar as propriedades dos sólidos.

Consequentemente, os átomos das superfícies dos cristais, devido à quebra de simetria, a propriedade de rede de Bravais é quebrada e os campos eletromagnéticos são distintos daqueles encontrados nos átomos localizados no interior do cristal. Esta nova classe de sólidos, que possuem, pelo menos, uma de suas dimensões na escala manométricas, são definidos como nanomateriais. Um exemplo típico deste tipo de material são as nanopartículas (NPs), que podem ser pensadas como sendo formadas por uma região onde certa ordem cristalina de longo alcance pode ser mantida e, portanto podendo manter as propriedades físicas encontradas em materiais volumétricos e uma região de superfície, onde não há ordem cristalina e que tem propriedades físicas completamente diferentes daquelas encontradas nos materiais volumétricos. Um bom exemplo do efeito da dimensionalidade sobre as propriedades dos sólidos é a modificação na estrutura de banda eletrônica de sistemas nanoscópicos quando a mudança no número de coordenação é levada em conta [9].

Logo, em sistemas nanoscópicos (ex: NPs) pode-se pensar em um modelo caroço-casca, onde o caroço tem propriedades similares às encontradas nos materiais volumétricos e a casca possui propriedades drasticamente modificadas pela quebra de simetria. Neste trabalho, discute-se o modelo caroço-casca aplicado para nanopartículas magnéticas (NPM), buscando entender suas contribuições ao magnetismo.

1.2 INTERAÇÃO DE TROCA

Do ponto de vista da Mecânica Quântica (MQ), um átomo com dois elétrons (ex: He) pode ser resolvido inicialmente desconsiderando a interação Coulombiana entre os elétrons, além de se considerar o núcleo atômico com massa infinita e os elétrons com massa reduzida. Conforme prevê o princípio de exclusão de Pauli, estes dois elétrons devem ser descritos com função de onda total ψ (r1, r2) antissimétrica. Esta autofunção, por sua vez, é um produto de duas autofunções: uma espacial e a outra de spins dos elétrons, onde cada uma delas tem paridade definida pela troca das partículas. Ou seja, quando a autofunção espacial for par (invariante pela troca dos elétrons) obrigatoriamente a parte de spins tem que ser antissimétrica e vice-versa. De fato, representam-se estas autofunções para os dois elétrons nos itens A e B, abaixo:

$$\text{Iten A)} \quad \Box(r_1, r_2) = [\phi_a(r_1, r_2) - \phi_b(r_{2,r1})] \text{ x } \begin{matrix} [\Box(1\uparrow, 2\uparrow)] \\ ou \\ [\Box(1\downarrow, 2\uparrow) + \Box(2\downarrow, 1\uparrow)] \\ ou \\ [\Box(1\downarrow, 2\downarrow)] \end{matrix} \tag{3}$$

$$\text{Iten B)} \quad \Box(r_1, r_2) = [\phi_a(r_1, r_2) + \phi_b(r_{2,r1})] \text{ x } [\Box(1\downarrow, 2\uparrow) - \Box(2\downarrow, 1\uparrow)] \tag{4}$$

Os sub-índices a e b representam os três números quânticos espaciais de cada um dos elétrons e ↑ ou ↓ correspondem aos seus respectivos estados de spins.

Por um lado, a autofunção de spins do item (A) tem três configurações diferentes (3 estados de spins) e dá origem ao estado tripleto, onde os elétrons devem se combinar para ter orientações paralelas. Por outro lado, a configuração de spins para o item (B) é única e dá origem ao estado singleto, com configuração de spins antiparalelos.

Do ponto de vista da parte espacial da autofunção de onda, é fácil observar que quando os elétrons se aproximam de uma mesma região do espaço (mesmos números quânticos, ou seja, a = b), a parte espacial relativa ao item (A) tem sua

densidade de probabilidade nula, enquanto que para o item (B) a densidade de probabilidade espacial tende a um valor significativo. Este efeito que vem da simetria da função de onda total dá origem a um efeito quântico que se chama de força de troca magnética entre os spins, ou seja, quando os elétrons têm seus spins paralelos tendem a ficar mais afastados um do outro, enquanto que no caso de spins antiparalelos tendem a se aproximar. É bom salientar que este efeito não tem relação com a repulsão Coulombiana entre os elétrons, que sempre tende a afastá-los devido suas cargas iguais.

Como inicialmente se despreza a interação Coulombiana (U) entre os elétrons, calculam-se as correções de energia da interação Coulombiana eletrônica (efeito de perturbação para a interação Coulombina elétron-núcleo) tomando em conta as funções de ondas do estado não interagente descritos pelas autofunções explicitadas nos itens (A) e (B) acima. Então, tomando a interação Coulombiana entre os elétrons como:

$$U\left(r_1, r_2\right) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{5}$$

Com $r_{12} = \left(r_1 - r_2\right)$.

Utilizando a função de onda espacial, pois a interação Coulombiana independe do spin do elétron (apenas a parte espacial da função contribui efetivamente), calcula-se o valor médio de U ($\langle U \rangle$) através das definições da MQ para grandezas mensuráveis:

$$\langle U \rangle = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi^*\left(r_1, r_2\right) \frac{1}{r_{12}} \psi\left(r_1, r_2\right) d^3 r_1 \, d^3 r_2 \tag{6}$$

Sendo, $\psi\left(r_1, r_2\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\ \Phi_\alpha\left(r_1\right)\Phi_\beta\left(r_2\right) \pm \Phi_\alpha\left(r_2\right)\Phi_\beta\left(r_1\right)\ \right]$,onde o fator $1/\sqrt{2}$ é proveniente da normalização da autofunção e os índices α, β representa a combinação dos quatro números quânticos (3 espaciais e um de spin). Desta forma, ao substituir esta autofunção, a energia potencial média de interação dos elétrons $\langle U \rangle$ dá origem a dois termos de energia. Um puramente Coulombiano, representado pela letra E [Eq. (7)], onde as integrais individuais só dependem de

termos de um elétron e o outro termo de energia, representado pela letra j_{troca} [Eq. (8)], claramente mostra que a média é feita com os elétrons com estados quânticos espaciais distintos (troca dos estados). Ambos os termos [Eqs. (7 e 8)] têm dependência com o inverso das distâncias entre os elétrons.

$$E=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \Phi_\alpha^*(r_1)\Phi_\beta^*(r_2)\frac{1}{r_{12}}\Phi_\alpha(r_1)\Phi_\beta(r_2)d^3r_1d^3r_2 \tag{7}$$

$$j_{\text{troca}}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \Phi_\alpha^*(r_1)\Phi_\beta^*(r_2)\frac{1}{r_{12}}\Phi_\alpha(r_2)\Phi_\beta(r_1)d^3r_1d^3r_2 \tag{8}$$

O termo E (sempre maior do que zero – coulombiana repulsiva) refere-se à energia Coulombiana média dos elétrons. Esta é uma quantidade que é encontrada clássica e quanticamente. O segundo termo J_{troca} (pode ser positivo ou negativo, dependendo do estado de spins dos elétrons) só aparece na MQ e deve-se ao Princípio de Exclusão de Pauli (PEP), ou melhor, este termo está ligado à simetria da autofunção de onda dos elétrons, que são férmions (antissimétrica como assumida acima). O termo de troca (J_{troca}) assume valores negativos (spins antiparalelos) ou positivos (spins paralelos). Em resumo, pode-se reescrever a energia de interação média dos dois elétrons $\langle U \rangle$ como sendo:

$$\langle U \rangle = E \pm 4\mathrm{J}_{\text{troca}}\boldsymbol{S}_1.\boldsymbol{S}_2 \tag{9}$$

Como discutido acima, o primeiro termo é positivo e independe do estado de spins dos elétrons, enquanto que o segundo termo é fortemente dependente do estado de spins. Esta maneira de reescrever a energia média, levando em conta os estados de spins dos elétrons, foi proposta em 1928 por Werner Heisenberg [10]. Basicamente, o que está por detrás da Eq. 9 é o fato de que quando os spins dos elétrons estiverem paralelos $S_1.\ S_2$ =1/4, a autofunção espacial será antissimétrica e a de spins simétrica (ferromagnetismo, que corresponde ao sinal +, ou seja, $J_{troca} > 0$). Por outro lado, quando os spins estiverem antiparalelos $S_1.\ S_2$ =-1/4, a autofunção espacial é simétrica e a de spins antissimétrica (antiferromagnetismo que se deve ao sinal –, logo $J_{troca} < 0$). De um modo geral, o estado ferromagnético (spins paralelos)

deveria ser mais estável do que o antiferromagnético (AF = spins iguais acoplados antiparalelamente), já que este último apresenta energia média, de interações entre os elétrons, maior do que a energia para o estado ferromagnético (FM).

Especificamente, a interação de troca de Heisenberg entre elétrons do mesmo átomo tem também sido usada, desde então, para descrever o magnetismo da matéria. Sua forma genérica para dois spins é dada por:

$$H = -2\mathrm{J}_{\mathrm{troca}}\, \boldsymbol{S_1} . \boldsymbol{S_2} = 2\mathrm{J}_{\mathrm{troca}}\, S_1 S_2 \cos\theta \qquad (10)$$

Onde J_{troca} é a integral de troca entre os spins de átomos distintos ou não. Para o caso de sólidos, ou seja, um sistema com muitos átomos têm que estender esta expressão e levar em consideração uma soma sobre diferentes vizinhos. Assim, reescreve-se a hamiltoniana de Heisenberg como:

$$H = -2\sum_{i<j} J_{ij}\, \boldsymbol{S}_i . \boldsymbol{S}_j \qquad (11)$$

Onde a soma é realizada sobre cada par de átomos i e j e J_{ij} é o parâmetro efetivo de troca [9]. Foi graças à força de troca que o conceito do campo molecular pode ser explicado.

A força de troca tem um papel fundamental para algumas moléculas e a ligação covalente em alguns sólidos. Heisenberg mostrou que a força de troca é fundamental para o ferromagnetismo [11]. Se j_{troca} for positivo, tem-se um mínimo para a energia de troca quando os spins estiverem paralelos (se $j_{troca} < 0$, a energia de troca é mínima vai ser para os spins antiparalelos). Desta forma, para existir o estado ferromagnético (FM) é fundamental que $j_{troca} > 0$.

Por exemplo, de uma molécula de hidrogênio (dois elétrons de átomos diferentes interagindo) para um cristal de ferro (muitos elétrons da camada incompleta de um dado átomo interagindo com os eletrons de um átomo similares vizinho), há uma grande diferença devido a este grande número de elétrons no caso dos elementos 3d. Este problema se torna difícil de ser resolvido (devido ao grande número de corpos envolvidos) e buscam-se aproximações para descrever o sistema. A maneira

mais simples é levar em conta apenas átomos vizinhos mais próximos; uma boa aproximação já que o alcance da força de troca é da ordem de ~ $10^{-1\ nm}$ até ~1 nm [11]. Mesmo assumindo tal aproximação, não há solução exata do problema. Até hoje não foi possível prever que o ferro é ferromagnético a partir de primeiros princípios, ou seja, a partir do conhecimento que o ferro é o elemento com número atômico 26 na Tabela periódica [11]. Em uma segunda aproximação, toma-se sobre um átomo de referência a média dos campos gerados pelos vizinhos mais próximos, levando ao conceito de Teoria de Campo Médio.

Se existir uma magnetização espontânea, com magnetização **M,** podemos supor, a presença de um campo que atua sobre os momentos magnéticos de cada íon. Onde que na aproximação de campo médio, esse campo tem intensidade λ_m**M**, que é proporcional ao momento médio $\langle J \rangle$:

$$B_m = \lambda_m \boldsymbol{M} = \lambda_m n \langle \mu \rangle = \lambda_m n \mu_B \langle \boldsymbol{J} \rangle_T \qquad (12)$$

Onde n é o número de momento magnético por unidade de volume e $\langle \boldsymbol{J} \rangle_T$ é a media térmica de **J.** Para aplicar o conceito de campo médio é preciso que amplitude de variação do campo magnético que age sobre os momentos atômicos não for muito grande[12].

Se reescrevemos a Hamiltoniana de Heisenberg, em termos da projeção de **S** na direção do momento angular total **J,** e aproximando a interação do íon i, como uma soma feita sobre os z primeiros vizinhos ficamos com:

$$\mathrm{H}_i = -2 J_{tr} (g-1)^2 z \langle J \rangle_T . \boldsymbol{J_i} \qquad (13)$$

Onde estamos considerando a energia de troca J_{tr} constante.

Se igualarmos com a Eq. 11 e com $\mu = -g \mu_b \boldsymbol{J}$ ficamos com :

$$j_{tr} = \left(\frac{n g^2 \mu_b^2}{2 z (g-1)^2} \right) \lambda_m$$

Como T_c depende de λ_m [4], desta forma T_c vai ser proporcional a integral de troca.

1.3 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

A magnetização de um material depende de vários fatores; um deles é a anisotropia magnética, que, por sua vez, tem duas fontes: (i) uma de caráter intrínseco e (ii) a outra extrínseca.

A principal fonte de anisotropia intrínseca é a magnetocristalina, ou seja, um dado íon magnético em uma rede cristalina específica “sente” um campo elétrico cristalino dos íons vizinhos. Então, na interação eletrostática entre o potencial gerado pelos íons vizinhos e a distribuição de carga não esférica (orbital magnético) do átomo sonda, há uma direção que faz com que a energia eletrostática desta interação seja mínima para uma dada simetria da rede e dos íons que a compõem. Como a interação spin-órbita é conservada nesta interação, o momento angular (momento magnético, por consequência) é rotacionado para uma posição de mínima energia, que se define como eixo de fácil magnetização do material.

As contribuições extrínsecas para a anisotropia estão relacionadas com a forma e/ou estado de tensão nos sólidos. A anisotropia de forma depende do campo de desmagnetização, que tem origem no surgimento de “polos livres”. Estes polos aparecem na descontinuidade da magnetização na superfície do material, já que no interior os polos, em princípio, eles se compensam mutuamente [9], conforme sugere o esquema disposto na Figura 2.

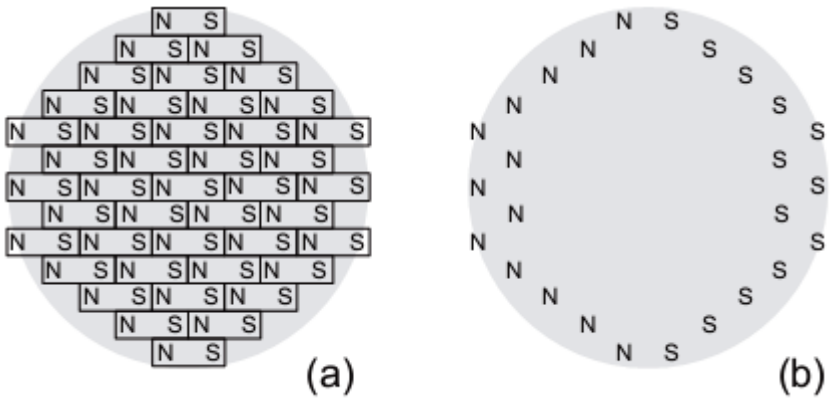


Figura 2: a)Dipolos magnéticos elementares no interior de um ímã de forma esférica; (b) “polos livres” na superfície da esfera devido aos dos polos descompensados desses dipolos[9].

Este problema é análogo ao do dielétrico em um capacitor, consequentemente os polos livres, no material magnético, criarão um campo ($\mathbf{H_d}$) de sentido oposto a magnetização **M** do material. Na presença de um campo magnético externo $\mathbf{H_0}$, no interior do material a intensidade do magnético **H** é dado por:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_d \tag{14}$$

onde o campo desmagnetizante $\mathbf{H_d}$ depende da forma do corpo.

Particularmente para corpos esféricos tipo NPs, a magnetização aponta em todas as direções (isotrópica), logo esta fonte de anisotropia é considerada nula ou muitas vezes desprezada em comparação com a anisotropia magnetocristalina, por exemplo. Assim geralmente, a principal fonte de anisotropia magnética em NPs esféricas, pelo menos na parte relativa ao caroço da partícula, é a contribuição magnetocristalina.

Pode-se então notar, Através da Fig. 3, que os valores de magnetização de saturação(Ms) são obtidos para campos magnéticos internos distintos dependendo da direção que se aplicar o campo relativamente ao eixo cristalino do sólido monocristalino. Existe uma direção particular onde se aplica o campo e para valores baixos deste campo se atinge a saturação da magnetização. Este é definido como eixo de fácil magnetização do material, enquanto aquela direção onde à saturação é obtida para altos campos é chamada de direção de difícil magnetização(vide Figura 3 para o Fe).

Cabe primeiramente mencionar que a interação magnética de troca é isotrópica. Logo, ela não pode ser a responsável por este efeito e como se explicou acima a origem deste fenômeno vem da interação do momento atômico orbital com as cargas da rede. Portanto, quando se aplica um campo magnético, os momentos tentam rotacionar para direção do campo, mas estão fortemente ligados a rede e se gasta mais energia quando se aplica o campo em uma direção fora do eixo fácil.

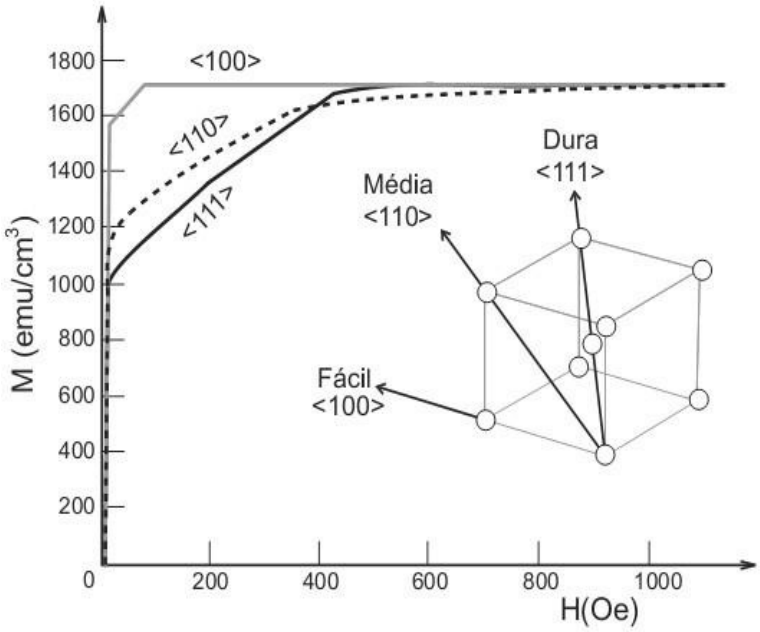


Figura 3: Dependência da magnetização com o campo magnético H, aplicado ao longo de diferentes direções cristalinas do Fe[9].

Em geral, a energia de anisotropia magnética pode ser escrita em função dos cossenos diretores definidos a partir dos eixos cristalográficos nos casos de cristais cúbicos[12]. Ou seja, a energia magnética do sistema será uma função apenas do ângulo com o eixo de fácil magnetização, sendo indiferente o sentido em que se aplica o campo. Então para um cristal cúbico, a energia magnética pode ser escrita como:

$$E_k = K_0 + K_1\left(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2\right) + K_2\left(\alpha_1\alpha_2\alpha_3\right)^2 + \ldots \qquad (15)$$

Onde as escolhas dos cossenos diretores são feitas de forma que se trocarmos os sinais dos cossenos, a energia permanece constante. Por esta razão, potências ímpares não aparecem nesta forma empírica da energia. Além disso, a permutação de cossenos diretores deve deixar a energia magnética E_k invariante.

Assim, se substituirmos, em E_k, os cossenos diretores das direções [100], [110] e [111], em um sistema cúbico, tem-se as seguintes contribuições:

$$E_{100}=K_0 \qquad E_{110}=K_0+\frac{K_1}{3}+\frac{K_2}{27} \qquad E_{110}=K_0+\frac{K_1}{4}$$

Em geral, as constantes K_0, K_1 e K_2 (K_i tem unidades no SI em joules por metros cúbicos) são determinadas usando as áreas das curvas de magnetização versus campo magnético, ou seja, quando curvas de magnetização M(H) são obtidas aplicando o campo em diferentes direções dos eixos cristalinos da amostra monocristalina (a área entre a curva de magnetização versus campo e o eixo M corresponde à energia E_k, de cada direção).

Obviamente, os valores de K_i dependem de variáveis externas como a temperatura, pressão, etc. No caso, do parâmetro temperatura, espera-se que K_i tenda a zero perto da temperatura de transição magnética (T_C, que é proporcional a integral de troca magnética J_{troca} usando o modelo de campo médio[9]) de um ferromagneto [11]. Na maioria dos casos de metais com estrutura cúbica, K_2 é relativamente menor do que K_1 [9], podendo, portanto ser desprezado frente ao K_1.

Além das estruturas cúbicas, é também bastante comum encontrar NPs com o caroço tendo estrutura cristalina do tipo hexagonal (hcp) [1,13]. Para estruturas do tipo hcp, a energia de anisotropia pode ser reescrita em função do ângulo θ; ângulo este definido entre o eixo cristalino c e a direção de magnetização. Reescreve-se então a energia E_k como:

$$E_k=K_0+K_1 sen^2\theta+K_2 sen^4\theta+\ldots \qquad (16)$$

Na maioria dos casos de materiais com estruturas tipo hcp (hexagonais), $K_1 > 0$ e $K_2 > K_1$, onde a energia de anisotropia vai ser mínima para θ = 0 (o eixo de fácil magnetização está na direção do eixo c). Neste caso, a anisotropia recebe o nome de uniaxial, pois não depende do ângulo com as direções do plano basal da rede hexagonal [9].

Retornando ao caso de NPs descritas pelo modelo caroço-casca, espera-se que o caroço tenha propriedades encontradas em seus respectivos sólidos volumétricos,

logo as anisotropias das partículas têm o termo de volume definida pela energia magnetocristalina descrita acima ou para as simetrias cúbica ou para hexagonal, dependendo do material da amostra. Por outro lado, para os átomos magnéticos na região da casca, há uma quebra da simetria da rede, com redução no número de vizinhos, modificação das distâncias e, portanto, mudança no campo cristalino que atua sobre o íon magnético. Com isto, para os íons magnéticos da região da casca, os valores das constantes K_i são distintos daqueles encontrados na contribuição do caroço. Assim, devido a esta consequência, para a superfície de NPs (ou nanoestruturas com número reduzido de vizinhos) define-se uma anisotropia chamada de superfície, fazendo com que a anisotropia efetiva encontrada em NPs (ou filmes finos) possa ser reescrita como:

$$K_{ef} = K_{caroço} + K_{casca} \tag{17}$$

Com $K_{casca} \approx \frac{K_{superficie}}{t}$ com t sendo a espessura da casca;

Sendo que está última contribuição pode, algumas vezes, ser mais relevantes do que a primeira $K_{caroço,}$, principalmente quando se reduz consideravelmente o tamanho do material [12].

1.4 ANISOTROPIA UNIDIRECIONAL – EFEITO DE *EXCHANGE BIAS*

O efeito de *Exchange Bias* (EB) foi descoberto por Meiklejohn and Bean em 1956 [14], quando estudavam NPs de Co que tiveram suas superfícies acidentalmente oxidadas, dando origem ao sistema Co/CoO (FM/AF). Eles constataram que ao realizar medidas de magnetização versus campo magnético aplicado [curva M(H)] sob determinadas condições experimentais, o laço de histerese magnética M(H) era deslocado da origem ao longo do eixo do campo magnético. Em outras palavras, o laço M(H) tomado em processo de resfriamento da amostra sem aplicação de campos magnéticos (protocolo definido como *Zero-Field-Cooling* – ZFC) era centrado na origem da curva M(H) (laço centrado em campo nulo e magnetização nula). Todavia, quando um campo magnético era aplicado e a amostra resfriada na presença deste campo (protocolo *Field-Cooling* - FC), o laço M(H) era deslocado da origem ao longo do eixo do campo H. Este efeito foi explicado assumindo uma interação entre as interfaces FM do Co e AF do CoO, conforme discutiremos abaixo.

Cabe ressaltar que o estudo do efeito de EB, nas últimas cinco décadas, foi bastante explorado tanto em amostras em forma de filmes finos como em sistemas de NPs. Por um lado, os filmes inicialmente têm uma preferência da comunidade científica, pois atualmente possuem grandes facilidades experimentais para sua produção e também devido à possibilidade de um maior controle das interfaces de materiais com diferentes estados magnéticos(responsáveis pelo aparecimento do efeito de EB). Por outro lado, graças aos avanços na produção de NPs magnéticas e a necessidades da indústria de produzir dispositivos cada vez menores, o estudo do efeito de EB tem se intensificado também neste sistema físico [15]

Como dito acima, para que o efeito de EB possa acontecer o sistema físico deve possuir, pelo menos, uma interface formada de duas fases magnéticas distintas (interfaces tipo: FM/AF; FM/FI (FI = spins diferentes acoplados antiparalelamente); FI/AF, etc). Para o caso mais simples, considera-se uma interface FM/AF, como no sistema estudado por Meiklejohn and Bean em 1956 [14]. Desta forma, o efeito de EB tem sua origem física explicada em termos do acoplamento dos spins interfaciais

da camada AF com os spins interfaciais da camada FM através de uma interação de troca induzida no protocolo FC. Conforme prevê o esquema apresentado na Figura 4 abaixo, este acoplamento magnético interfacial trava os spins interfaciais da fase FM de modo que a rotação dos spins FM seja diferente daquela rotação de quando os mesmos estão desacoplados da interface (FM/estado paramagnético da fase AF). Na configuração de spins na interface FM/AF, induzida pelo campo de resfriamento (protocolo FC), há uma necessidade maior de energia para rotacionar os spins da fase FM, portanto, o campo aplicado é maior do que no caso da interface obtida no protocolo ZFC [15]. Este termo adicional de campo magnético é denominado de campo de Exchange Bias (H_{EB}) e está diretamente ligada a interação FM/AF de troca induzidas nos spins da interface durante o protocolo de FC.

O fenômeno de EB pode ocorrer em duas situações distintas produzindo efeitos diferentes quando medidos via laços de histereses. No caso da interface FM/AF, quando a anisotropia da fase AF for muito grande, acontecerá o efeito tradicional com o deslocamento no laço de histerese M(H). Por outro lado, no caso em que a anisotropia da fase AF é baixa ou da ordem daquela da fase FM, o fenômeno de EB pode acontecer, mas se manifesta através de um aumento no valor do campo coercivo (campo magnético no qual a magnetização é nula no interior da amostra) no protocolo FC quando comparado com o caso obtido no protocolo ZFC. Em geral, observam-se ambos os casos, devido aos defeitos interfaciais e/ou as distribuições nos tamanhos das NPs que, por sua vez, podem provocar uma variação local nas anisotropias do AF.

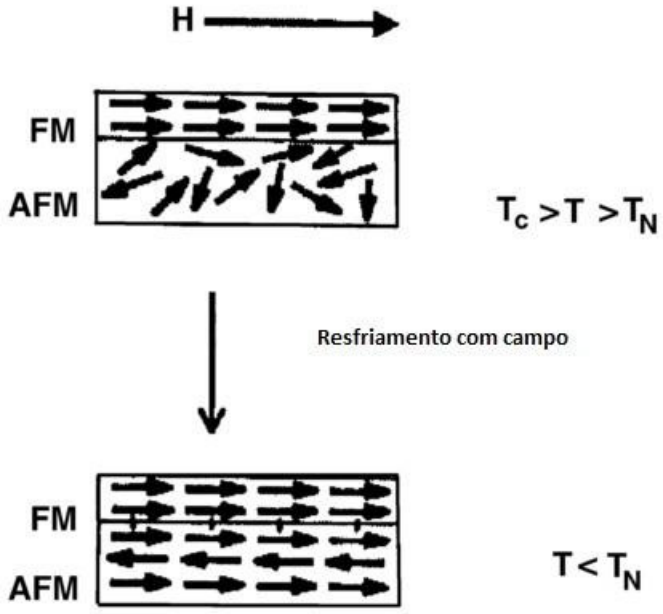


Figura 4: Esquematização de uma interface FM/AF. No primeiro caso ($T_N < T < T_C$), o FM encontra-se no estado saturado de magnetização, enquanto que a fase AF está no estado paramagnético. Um laço de histerese neste caso é o tradicional de um ferromagneto. No caso em que o efeito de EB é induzido pelo campo ($T < T_N$), os spins das fases FM e AF estão magneticamente acoplados[15].

Como dito acima, na Figura 4 tem-se um esquema da configuração de spins no FM e no AF antes ($T_N < T < T_C$) e depois ($T < T_N$) do protocolo FC. Em suma, para induzir o fenômeno de EB é necessário que o campo H seja aplicado em uma temperatura T que satisfaça a seguinte condição: $T_N < T < T_C$, com T_N sendo a temperatura de Néel do AF e T_C a temperatura de Curie da fase FM, e com um campo magnético suficientemente alto para saturar a magnetização da fase FM[15].

Em temperaturas $T > T_N$, os spins do AF ficam com uma orientação aleatória (estado paramagnético) e se um laço M(H) for obtido para uma amostra de duas fases FM/paramagnética, nestas condições, tem-se uma curva M(H) centrada na origem. Por outro lado, ao resfriar a amostra a partir $T > T_N$ com o campo aplicado, os spins interfaciais da fase AF vão se alinhar (anti)paralelamente com os spins do FM, devido a interação de troca; esta última interação de troca é diferente daquela que ocorre nas fases individuais FM e AF. Logo, terá temperatura crítica de acoplamento magnético diferente das encontradas na fase FM(T_c) e AF(T_N) individualmente; esta

nova quantidade se define como temperatura de bloqueio (T_B) do efeito de EB.

Segundo o modelo de Meiklejohn e Bean [14], que considera a magnetização rodando de forma coerente e os eixos de fácil magnetização do FM e AF são paralelos, a energia por unidade de área da interface FM-AF pode ser escrita como:

$$\frac{E}{S} = -HM_{FM} t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{FM} t_{FM} sen^2(\beta) + K_{AF} t_{AF} sen^2(\alpha) - J_{int} \cos(\alpha - \beta) \qquad (18)$$

Onde *H* é o campo externo, M_{FM} é a magnetização de saturação do FM, t_{FM} e t_{AF} são as espessuras das camadas FM e AF(somente os spins interfaciais contribuem para es espessura), respectivamente e K_{FM} e K_{AF} são as constantes de anisotropias do FM e do AF e J_{int} é a constante de troca da interface. O ângulo α é ângulo entre os spins do AF com o eixo de fácil magnetização do AF, β ângulo entre os spins do FM com o eixo de fácil magnetização do FM eo ângulo θ é o ângulo entre o campo e o eixo fácil do FM.

O primeiro termo trata-se do termo de interação Zeeman (energia magnética do FM com o campo externo). O segundo e terceiro termos são as contribuições de energias provenientes das anisotropias magnetocristalinas das fases FM e AF e finalmente o quarto termo é representa a contribuição de energia do acoplamento de troca na interface. Para valores altos de anisotropias para o AF, os spins da camada AF estarão travados e com isso α = 0. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{E}{S} = -HM_{FM} t_{FM} \cos(-\theta) + K_{FM} t_{FM} sen^2(\beta) - J_{int} \cos(\theta)$$

$$\frac{E}{S} = -\left(H + \frac{J_{int}}{M_{FM} t_{FM}}\right) M_{FM} t_{FMcos}(-\theta) + K_{FM} t_{FM} sen^2(\beta) \qquad (19)$$

Esta maneira de reescrever a energia magnética do sistema é equivalente à definição da energia magnetocristalina de um sistema com anisotropia uniaxial e

tendo um laço de histerese deslocado por um valor $H_{EB} = \frac{J_{\text{int}}}{M_{FM} t_{FM}}$ ao longo do eixo do campo [15].

Nestas condições, este campo é inversamente proporcional à espessura da camada FM, ou seja, o campo H_{EB} é dado por $H_{EB} \propto \frac{1}{t_{FM}}$ [15].

Para explicar qualitativamente a origem do deslocamento do laço M(H) em um protocolo FC de uma interface FM/AF, usam-se as configurações de spins representadas na Figura 5. Para campos de resfriamentos relativamente baixos (< 5 Tesla), os spins interfaciais das fases FM e AF se acoplarão paralelamente com a direção de saturação da fase FM [Figura 5(a)]. Este estado sugere configuração de saturação da magnetização. À medida que a magnitude do campo magnético vai reduzindo e inverte de sinal/sentido do campo aplicado (no caso em que a anisotropia da fase AF for suficientemente alta) surge um torque microscópico devido ao acoplamento interfacial, que tende a manter os spins da fase FM na configuração inicial, ou seja, há um retardo em valores de campos magnéticos no processo de rotação dos spins da fase FM, quando comparado com o caso em que não há este acoplamento [Figura 5(b)]. Um aumento dos valores de H leva novamente ao estado saturado inverso [Figura 5(c)]. Finalmente, ao reduzir os valores de campo H (de valores negativos) e invertendo novamente seu sinal para valores positivos crescentes, observa-se que o campo no qual a magnetização é nula (sentido positivo de H) é menor do que aquele para o sentido negativo de H [Figura 5(d)]. Esta assimetria em torno da origem da curva M(H) leva ao deslocamento do laço de histerese ao longo do eixo do campo H.

Em outras palavras, no sistema FM/AF resfriado no protocolo FC, o campo H necessário para rotacionar os spins do FM partindo de valores de H positivos para negativos é maior do que aquele que rotaciona em sentido contrário (valores negativos para positivos de H), provocando um laço deslocado da origem, enquanto que este sistema resfriado na ausência de campo aplicado (protocolo ZFC) produz um laço M(H) centrado na origem. O campo magnético definido a partir do novo

centro de gravidade do laço M(H), deslocado da origem é denominado de campo de Exchange-bias (H_{EB}). Esta grandeza, por sua vez, esta diretamente correlacionada com a interação de troca interfacial induzida pelo resfriamento com campo entre os spins das fases FM e AF. O valor de $H_{EB,}$ definido a partir de laços M(H) deslocado é dado pela seguinte expressão [15]:

$$H_{EB}=\frac{H_{c1}+H_{c2}}{2} \tag{20}$$

Onde H_{C1} e H_{C2} são valores de campos magnéticos obtidos para magnetizações nulas nos lados negativos e positivos do eixo de campo magnético aplicado.

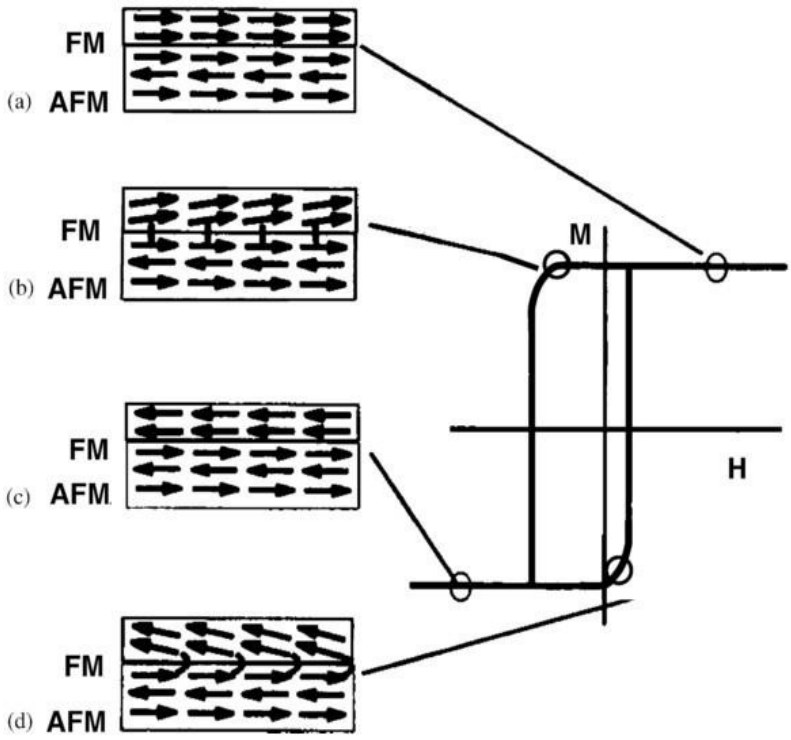


Figura 5: Diagrama da configuração dos spins na interface FM-AF congelada no protocolo FC. As configurações de spins correspondem a quatro situações distintas durante a obtenção do laço M(H) para $T < T_N$ e com anisotropia do AF relativamente alta [15].

No caso de interfaces FM/AF e tendo a fase AF baixa anisotropia magnética, tem-se uma situação bastante distinta (Figura 6). Nesta condição, ao inverter o sentido de aplicação do campo (saindo de valores positivos para negativos), os spins do FM

começam a rotacionar para alinhar com o sentido do campo H, e como a anisotropia da fase AF é baixa ou similar ao da fase FM, seus spins são “arrastados” pelos da fase FM, já que se assume que a interação de troca na interface FM/AF é maior que a anisotropia da AF. Em resumo, a rotação pelo campo dos spins da fase FM provaca rotação coerente dos spins da fase AF [Figura 6(c)]. Neste caso, com uma viscosidade magnética (medida pelo valor de campo coercivo – H_C) ligeiramente maior do que aquela encontra para a interface FM/AF produzida em protocolo ZFC na mesma temperatura de medida. O efeito resultando em uma medida experimental de um laço M(H) é ter uma curva M(H) centrada na origem, mas com valor de campo coercivo (H_C) relativamente maior do que o encontrado para o processo ZFC do mesmo sistema.

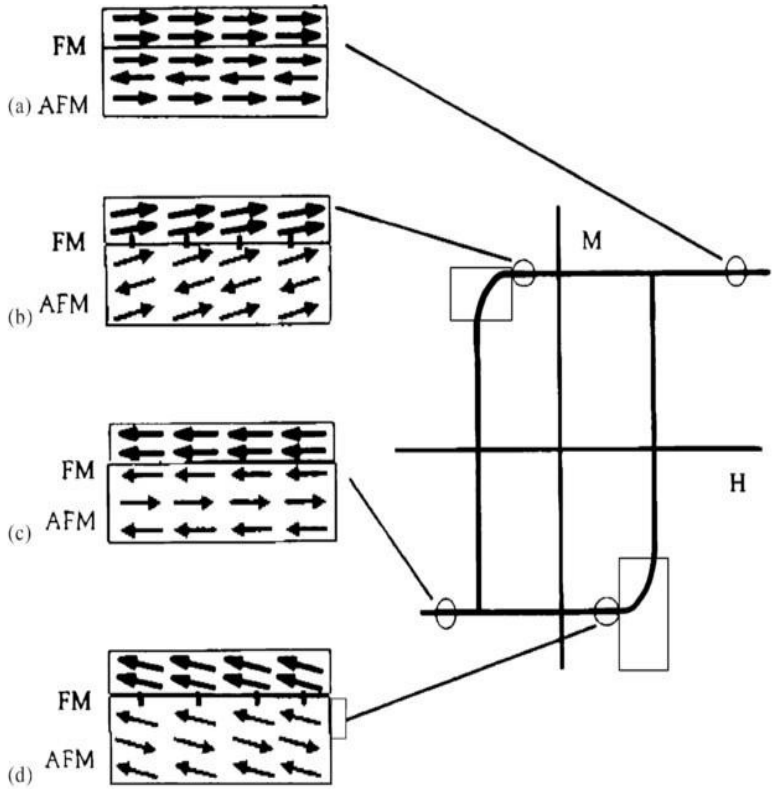


Figura 6: Diagrama da configuração dos spins na interface FM-AF durante obtenção do laço de histerese M(H) para um $T < T_N$ e com uma anisotropia do AF baixa [15]

Embora a discussão baseou-se em interface FM/AF, o fenômeno de EB, com dito acima, é encontrado entre várias interfaces de materiais magnéticos distintos [16] [17]. Particularmente, em sistemas de NPs devido ao efeito de tamanho finito, a contribuição da casca, de um modo geral, tem configuração magnética tipo vidro de

spins (VS). Assim, em NPs tem sido comumente encontrado o fenômeno de EB em interfaces FM/VS, AF/VS, FI/VS, entre outros **[15-17]**

Conforme prevê o modelo de Meiklejohn and Bean [14], o campo H_{EB} tem dependência com o inverso da espessura da camada FM (H_{EB} α t_{FM}^{-1}). Então para o caso das NPs espera-se que H_{EB} dependa diretamente do tamanho do caroço tal que $H_{EB} \approx 1/D_{caroço}$, onde $D_{caroço}$ é o diâmetro do caroço da NP. Consequentemente, existe um tamanho limite máximo para observação do fenômeno de EB, ou seja, como se trata de um efeito interfacial conjugado com propriedades magnéticas macroscópicas, se o diâmetro da NPs ferromagnética for muito alto, as propriedades magnéticas de volume podem mascarar o fenômeno de EB, já que o valor de H_{EB} decresce rapidamente com este diâmetro [18].

CAPÍTULO 2 - MODELO CAROÇO-CASCA

INTRODUÇÃO

Hoje em dia os físicos e principalmente os químicos dominam uma vasta gama de processos físicos e/ou químicos capazes de estabilizar NPs dos mais diversos tipos de materiais e tamanhos [1,3]

Em particular, se busca controlar a espessura e o tipo de material da casca, no caso de NPs comportando-se segundo o modelo caroço-casca. Em outras palavras, as NPs podem apresentar um caroço contendo átomos em uma dada configuração, envoltos por uma casca de átomos com outra configuração e as frações relativas destas fases podem ser parcialmente controladas experimentalmente.

Para o estudo de determinado tipo de Nps, podemos usar o modelo de caroço-casca do inglês *core-shell*. Nesse modelo trata-se as NPs constituídas por uma caroço(com a periodicidade atômica de longo alcance), envolto por uma região denominada casca, onde a periodicidade atômica é quebrada devido a efeitos de borda. Essa quebra de simetria faz com que os átomos apresentem mudanças nas distâncias interatômicas, número de coordenação e o ângulo das ligações químicas. Essas mudanças devido aos efeitos de borda, que são ignoradas para materiais volumétricos, passam a ser relevantes. Podemos ver isso considerando uma partícula esférica, de raio R, onde seu volume vai variar com R^3 e sua área superficial com R^2, tomando a razão entre eles ficamos com $Fr \approx 1/r$. Fazendo com que os átomos da superfície possuam uma grande relevância para o sistema. Nos próximos parágrafos vamos discutir alguns elementos do modelo e sua relevância do ponto de vista do magnetismo.

Especificamente há NPs onde a casca é obtida naturalmente contendo elementos similares ao do caroço, enquanto outros caroço-casca são constituídos de materiais

diferentes, por exemplo casca preparada por processo de oxidação controlado (preparação de NPs em atmosfera controlada de oxigênio). Um dos sistemas mais buscados é o caso de sólidos de metais 3d magnéticos (Co, Fe e Ni) tendo o caroço seu estado metálico respectivo e a casca de um óxido ou fase nitretada produzida em atmosfera controlada de oxigênio ou nitrogênio [1]. Nestas condições de preparação, as NPs comportaram-se segundo o modelo C-C (= caroço-casca), conforme nota-se da imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) [Figura 7(b)] realizada por Nogués e colaboradores em NPs de Co [15].

Do ponto de vista do magnetismo, o modelo C-C é muito interessante, pois propicia estudar interações magnéticas de troca entre átomos do caroço e com átomos da casca em sistemas com topologia bem definida que são as NPs [Figura 7(a, b)]. o modelo C-C se torna objeto importante de estudo, devido principalmente ao interesse tecnológico das NPs [1,2].

As primeiras NPs descritas usando o modelo C-C apresentavam um caroço FM e sua casca com estrutura de spins do tipo AF [Fig.Figura 7(a)]. Atualmente, a posição/ordem das fases magnéticas (FM/AF ou AF/FM) também já é bem controlada pelos cientistas. Este processo de inversão das configurações magnéticas pode ser obtido, por exemplo, tomando como base um material que tem uma ordem AF no estado volumétrico. Ao reduzir sua dimensão até que efeitos de tamanhos finitos (casca) tornam-se relevantes, espera-se que na superfície do material (estado AF no volume = magnetização líquida nula), possa ter uma magnetização líquida não nula, conforme reportado na literatura [19].

Em geral, a importância do modelo C-C está em ajudar a entender as interações que acontece na fronteira do caroço com a casca, onde se tem também uma quebra de simetria da estrutura magnética. É importante mencionar que como as NPs são da ordem de 3-100 nm, para “enxergar” diretamente a diferença de estrutura cristalina do caroço e a da casa, tem-se que fazer uso do MET, conforme sugerem imagens de MET apresentadas nas Figura 7(a),8, 9(a e b).

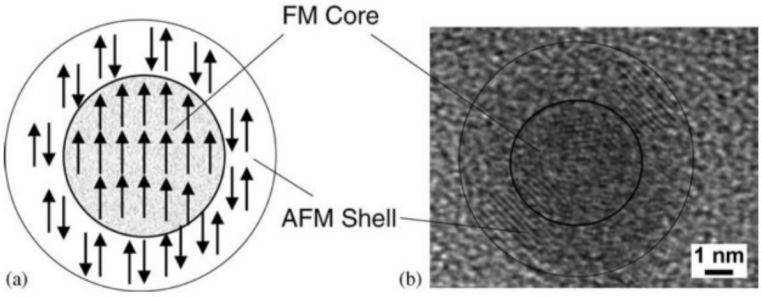


Figura 7: a) Configuração de spins para uma estrutura do tipo C-C e (b) Imagem de MET de uma NP de Co com a superfície oxidada [15].

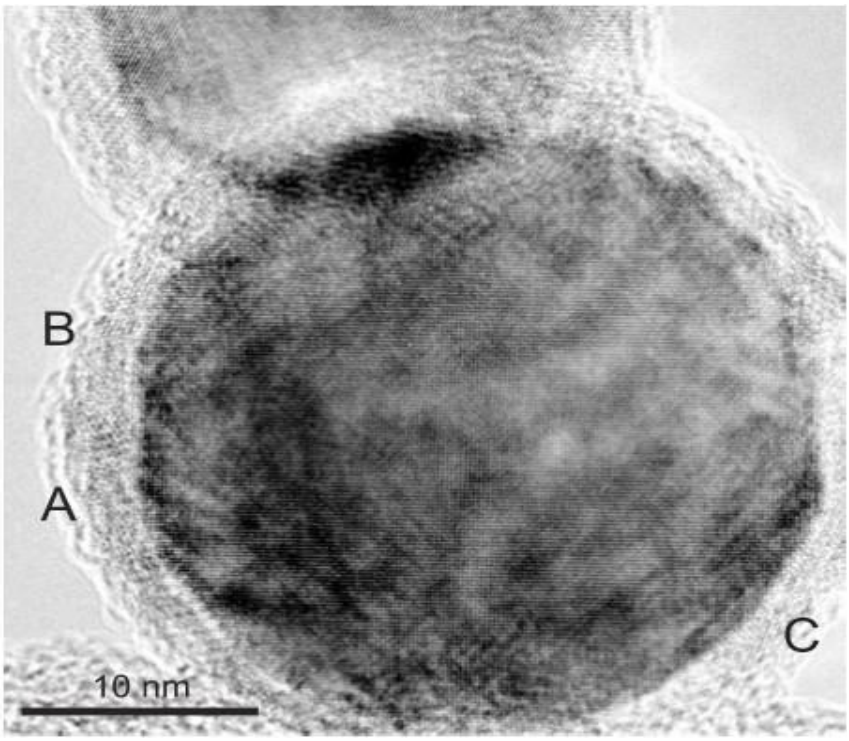


Figura 8: Imagem de MET de alta resolução de uma unica particula C-C. Parte mais escurara representa o caroço formado por α-Fe, a casca aparece mais clara, formada por γ -Fe_2O_3/Fe_3O_4 [20]

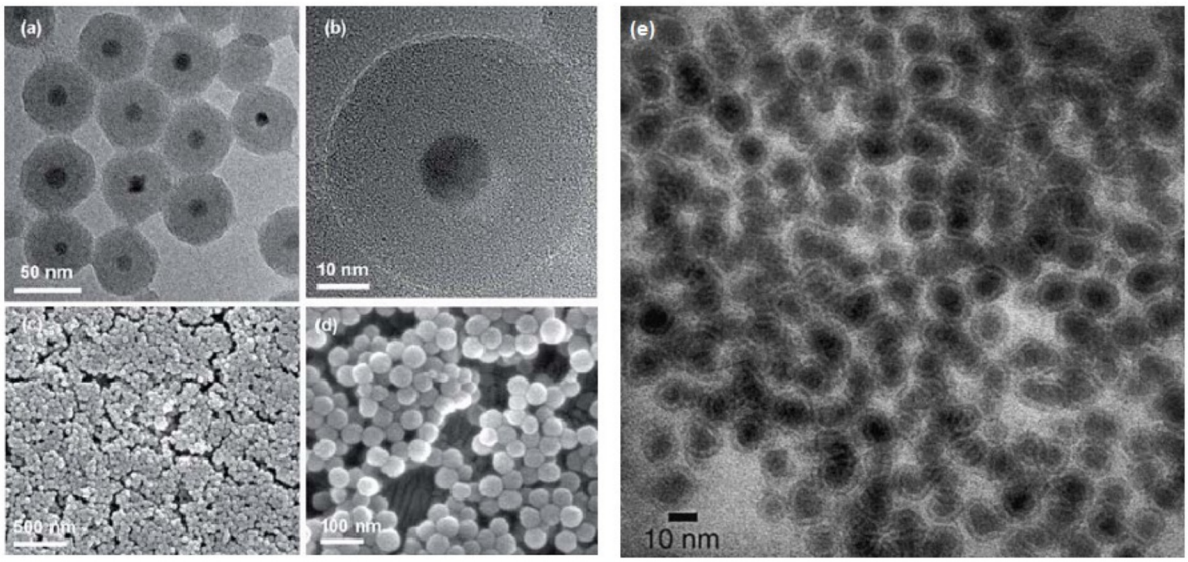


Figura 9:(a), (b) Imagens de TEM (c), (d) Imagens de MEV para amostras de Fe3O4/m-silica dispersada em água desionizada [2] (e) Imagem de TEM de NPs do tipo caroço-casca, com Fe/γ-Fe_2O_3 [1].

Há muitos resultados reportados na literatura descrevendo o magnetismo de NPs [1,8,15-17,19]. De um modo geral, os trabalhos tentam estudar a influência da casca, da temperatura e do campo magnético aplicado sobre as propriedades magnéticas medidas por técnicas volumétricas do tipo magnetização DC. A interpretação dos resultados se torna bastante difícil, pois em um sistema de partículas além das interações intra-NPs há às inter-NPs e como não houve ainda nenhum experimento reportando as propriedades magnéticas de uma única NP, o modelo C-C com as diferentes contribuições de energias reportados na literatura ainda não puderam ser confrontados com os resultados experimentais. De um modo geral, o que se tem é que o modelo C-C tem sido satisfatoriamente aplicado para explicar comportamentos gerais observados em vários sistemas, inclusive os magnéticos [1,19]

1.1 MODELOS

Para o estudo do magnetismo de NPs do ponto de vista teórico, o que se tem feito hoje é estudar o magnetismo através de simulações do tipo Monte Carlos (MC). Neste Trabalho de Conclusão de Curso apresentaremos, e dentro do possível, discutiremos alguns resultados oriundos de simulações de NPs reportados na literaratura. Por se tratar de uma simulação, é possível isolar uma única partícula e estudar a contribuição de cada parte da partícula, para as curvas de magnetização, por exemplo. Então, dividiremos este tópico em duas partes: resultados obtidos a partir de simulações e confronto com resultados experimentais.

Iglésias e cols [8] reportaram resultados de simulação de NPs do tipo C-C, com configuração FM/AF. Eles consideraram partículas com raio R= 3,6 nm, com uma casca de R_{casca}= 0,9 nm, e utilizando o método de MC, realizaram simulações considerando a hamiltoniana abaixo com os seguintes termos:

$$\frac{H}{K_b} = \sum_{<i,j>} J_{ij} \boldsymbol{S}_i . \boldsymbol{S}_j - \sum_i k_i (\boldsymbol{S}_i^z)^2 - \sum_i \boldsymbol{h} . \boldsymbol{S}_i \qquad (21)$$

O primeiro termo corresponde à interação magnética de troca dos átomos com seus primeiros vizinhos, com a constante de troca dependendo da região da NP. Para o caroço FM, tomou-se um J_c=*10 K(Kelvin),* enquanto que para a casca, supostamente de um óxido AF, considerou-se uma energia de troca J_{casca}=-0,5J_c. Desta forma, eles impuseram uma temperatura de Néel (T_N) menor que a temperatura de Curie T_C(a Integral de troca é proporcional a temperatura de ordem magnética seguindo o modelos de campo médio). Na interface caroço/casca, eles consideraram dois valores de J_{ij} possíveis J_{int} = ± 0,5 J_c. O segundo termo representa a anisotropia uniaxial do sistema ao longo do eixo z, com as constantes de anisotropias valendo $k_{caroço}$=1 e k_{cas}=10, para o caroço e para casca,

respectivamente. A explicação física de um valor alto da anisotropia da casca deve-se ao fato de um menor número de coordenação dos átomos desta região. Por fim, o termo da energia de interação Zeeman, onde o campo externo aplicado está ao longo do eixo z e assumido como sendo o eixo de fácil magnetização. Definindo $\mathbf{h_i}=\mu\mathbf{H_i}/k_B$ (μ = momento magnético do íon , k_B constante de Boltzman, H_i campos magnéticos) e realizando as simulações por MC, usando a Eq. (21), têm-se os resultados apresentados na Figura 10, conforme sugerido por Iglesias e Cols [8]

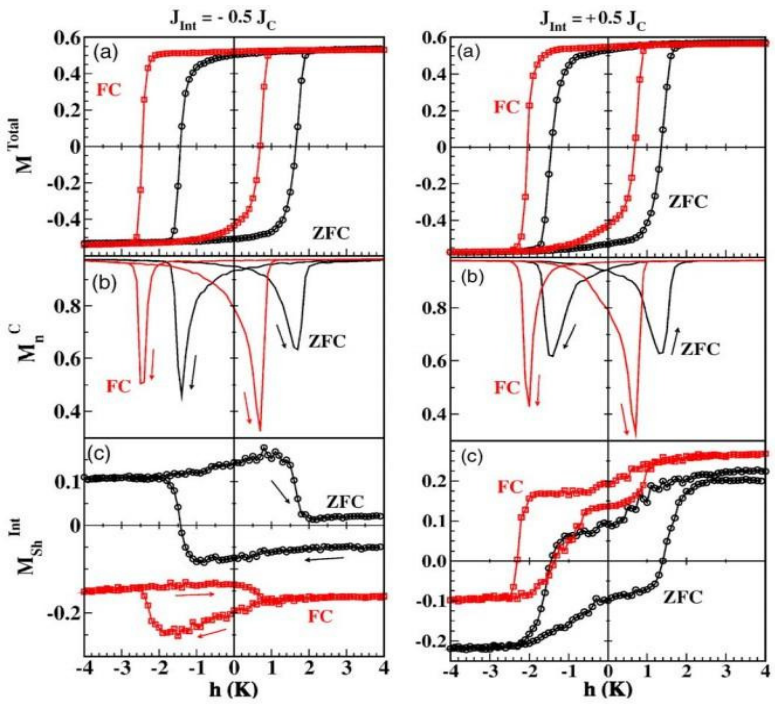


Figura 10: laço de histerese M(H) obtido para os protocolos FC e ZFC. (a) Magnetização total normalizada ao longo da direção do campo (b) projeção da magnetização dos spins ao longo do eixo do campo (c) contribuição da magnetização normalizada dos spins da casca que estão na interface[8].

Nesta figura, estão às curvas de FC e ZFC obtidas das simulações para os dois valores de J_{int}= ± 0,5 Jc. Nota-se que independente do valor do sinal de $J_{int,}$ o efeito de EB presente [Figura 10(a)].

A contribuição dos spins da interface também pode ser calculada neste modelo e está apresentada na parte inferior [Figura 10(c)]. Observa-se então um

deslocamento vertical(assimétrica do laço ao longo do eixo da magnetização) em ambos os casos (J_{int}= ± 0,5 Jc), muito mais pronunciando para o caso em que J_{int} é assumido negativo (acoplamento AF na interface). Este deslocamento vertical sugere travamento de spins durante o processo de reversão da magnetização pelo campo, ou seja, após congelamento dos spins na presença de campo, o acoplamento magnético na interface caroço/casca é grande o suficiente que trava alguns spins no processo de reversão da magnetização, fazendo com que a magnetização seja diferente para campos magnéticos positivos e negativos. Além disso, este tratamento é maior no caso J<0 (interação AF na interface FM/AF).

Na Figura 10(b) tem-se o comportamento da magnetização da interface, que é definida por $M_{sh}^{inte}=\sum_i \mathbf{S}_i$, em função do campo aplicado. Esta quantidade tem seu menor valor próximo ao do campo coercivo (H_C). Ou seja, Esta quantidade é representada por picos que indicam a mudança na direção dos spins pela inversão do campo magnético. Enquanto que para a curva M(H) ZFC os spins são revertidos para valores similares de módulo do campo magnético aplicado, no caso das curvas de FC, os spins são revertidos para valores distintos de campos aplicados, sugerindo que no processo de FC há um travamento dos spins da interface que, por sua vez, provoca o deslocamento horizontal dos laços obtidos em processo de FC. Para o estudo do efeito de EB, definiu-se as seguintes quantidades

$$h_c=\frac{h_c^+-h_c^+}{2} \tag{22}$$

$$h_{EB}=\frac{h_c^++h_c^+}{2} \tag{23}$$

Onde h_c^+ e h_c^- são valores de campos magnéticos obtidos para magnetizações nulas nos lados negativos e positivos do eixo de campo magnético aplicado.

Tomando-se os dados da Figura 10 (a) e calculando-se os valores para h_{EB} e h_c (após conversão de unidades), obtêm-se H_C ~ 0,22 T e H_{EB} ~ 0,11 T que, por sua

vez, se encontram no intervalo de valores experimentalmente medidos em NPs contendo um núcleo metálico e casca oxidada [21,22].

Valores de h_c *e* h_{EB} são também calculados tomando-se uma variação da razão entre as energias de trocas interfacial e caroço. Na Figura 11 apresentam-se os comportamentos de h_C e h_{EB} em função do módulo desta razão (J_{int}/J_c). A diminuição do campo coercivo é devido ao aumento do valor de $|J_{int}|$, fazendo com que o acoplamento dos spins do caroço com os spins não travados da casca se torne mais forte, Desta forma facilitando assim a reversão da magnetização.

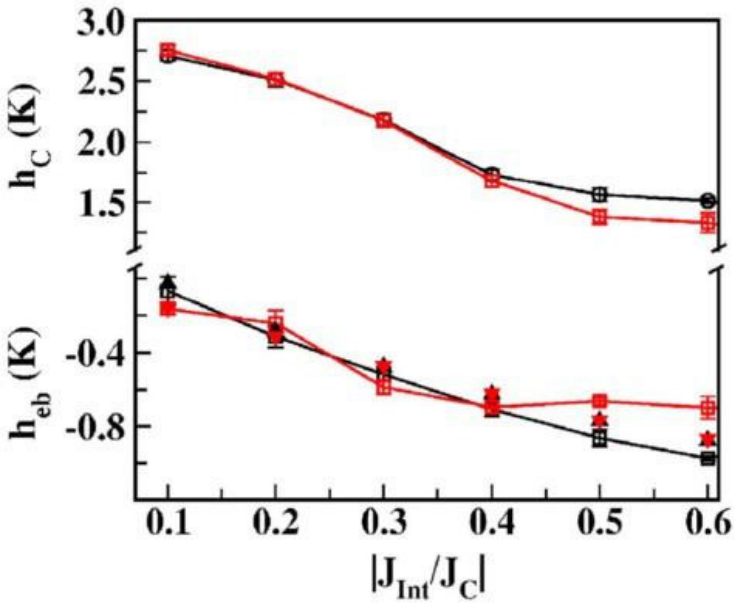


Figura 11: Variação do campo coercivo(h_c) e campo de EB(h_{EB}), com $J_{int} < 0$ (círculos aberto) e $J_{int} > 0$ (quadrados abertos) , Campo de EB calculado com a eq 23 para $J_{int}<0$ (triangulo para baixo) e $J_{int}>0$ (triangulo para cima)[8].

O segundo modelo, reportado na literatura, foi feito por Vasilakaki e Trohidou [23]. Diferentemente do modelo proposto por Iglesias e cols. [8], os autores assumiram uma NP individual contendo várias camadas de spins para as regiões do caroço e da casca respectivamente. Em outras palavras, os autores consideraram uma região de caroço interagindo com uma região de interface inicial e em seguida dentro da região de casca dividiram em duas partes: uma interfaceando com a primeira região de interface e a outra devido à contribuição de superfície, perfazendo um total de quatro regiões magnéticas distintas, conforme Fig. 12. Eles então realizaram simulação usando o método de MC, para uma partícula com o caroço FM e a casca com regiões com interações tipo FI. A partícula foi assumida esférica de raio R, cujo seu tamanho era expresso em múltiplos inteiros de espaçamentos de rede cúbica simples. Desta maneira, eles conseguiram obter informações sobre o magnetismo proveniente de cada uma das partes independentemente, pois tiveram como variável a mudança no tamanho das regiões do caroço e da casca, respectivamente. Esta metodologia de mudança no tamanho das contribuições deu-se com o objetivo de verificar suas influências nas propriedades magnéticas obtidas por medidas de magnetização DC reportadas na literatura.

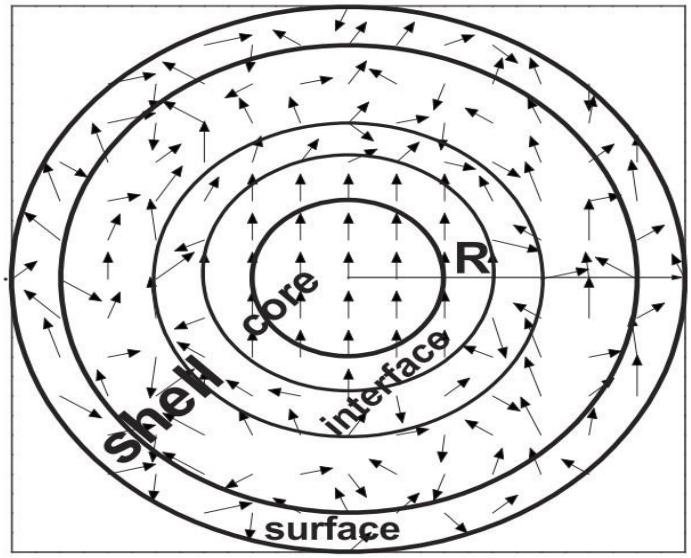


Figura 12: Modelo esquemático das NPs do modelo proposto por Vasilakaki e Trohidou [23]

Desta forma, o hamiltoniano do sistema foi descrito com os seguintes termos principais:

$$H = -J_{caroço} \sum_{i,j \in caroço} \boldsymbol{S_i}.\boldsymbol{S_j} - J_{casca} \sum_{i,j \in casca} \boldsymbol{S_i}.\boldsymbol{S_j} - J_{int} \sum_{i \in caroço,\, j \in casca} \boldsymbol{S_i}.\boldsymbol{S_j}$$
$$- \sum_{i \in caroço} k_{caroço} (\boldsymbol{S_i}.\hat{e}_i)^2 - \sum_{i \in casca} k_{casca} (\boldsymbol{S_i}.\hat{e}_i)^2 - \sum_{i \in intFM/FM} k_{intFM/FM} (\boldsymbol{S_i}.\hat{e}_i)^2 \qquad (24)$$
$$- \sum_{i \in intFI/FI} k_{intFI/FI} (\boldsymbol{S_i}.\hat{e}_i)^2 - \sum_i \boldsymbol{H}.\boldsymbol{S_i}$$

Novamente, os três primeiros termos da Eq. (24) referem-se as energias de troca dentro de cada região (caroço, interface caroço-casca e casca). O quarto, quinto, sexto e sétimo termos desta equação correspondem às energias de anisotropias magnéticas do caroço, casca, da interface FM/FM (próxima ao caroço) e da interface FI/FI (próxima a casca). Finalmente, o último termo deve-se a interação Zeeman de cada spin das diferentes regiões com o campo magnético aplicado H. Lembramos que os $\boldsymbol{S_{i's}}$ representam os spins atômicos dos sítios *i* e $\hat{e}_i$ é o vetor unitário na direção de fácil magnetização deste sítio. Além disso, foi considerado o fato de que o caroço *e a região de interface apresentam anisotropia uniaxial ao longo do eixo z e a casca tem uma anisotropia aleatoriamente orientada.* Para efeito de obtenção de comportamentos das propriedades magnéticas (laços de histereses), os autores tomaram os seguintes valores para as constantes de troca, $J_{caroço}$=1, J_{casca}=-$J_{caroço}$/2 e J_{int}= J_{CA}/2. O menor valor de J_{casca} vem do fato do valor da temperatura de crítica magnética desta fase ser a menor de todas as contribuições (baixa temperatura crítica baixo valor da integral de troca, conforme prevê modelo de campo médio [5]). Após obtenção dos laços de histereses magnéticos simulados nestas condições acima mencionadas em função da variação dos tamanhos das regiões casca e caroço, observa-se que estes laços também são deslocados ao longo dos eixos do campo (Exchange Bias) e da magnetização, conforme sugerem alguns resultados experimentais [16,17]. Novamente, os valores de campos de EB (H_{EB}) e coercivo (H_C) são calculados usando as Eqs. 19 e 20, anteriormente definidas. O deslocamento vertical é tomado como sendo dado por:

$$DM = \frac{M_{\sup} + M_{inf}}{2} \qquad (25)$$

Onde M_{sub} e M_{inf} são os pontos onde o laço M(H) corta o eixo de magnetização nas partes superior e inferior, respectivamente. Os campos H_{EB}, H e H_C são dados em unidades de $J_{FM}/g\mu_B$ (g sendo o fator de Landé e μ_B magnéton de Bohr). A temperatura está dada em unidade de J_{FM}/k_B e as constantes de anisotropias em unidades de J_{FM}. Mais especificamente, os valores de anisotropias magnéticas assumidas na simulação foram as seguintes: para o caroço a $K_{coroço}$ = 0,05 J_{FM}, para interface FM $K_{intFM/FM}$ = 0,5 J_{FM}, para a região de interface FI $K_{intFM/FI}$ =1,5 J_{FM}, finalmente para a casca K_{casca} =1,5 JFM [23].

A camada mais externa, com uma espessura de um espaçamento de rede, foi definida como sendo uma região de superfície. Como dito acima, a parte da interface foi dividida em duas regiões distintas: a primeira parte consiste da última camada do caroço (FM) e a segunda parte da camada mais interna da casca (FI). Mais uma vez, deve-se mencionar que foi considerado que a anisotropia do caroço é do tipo uniaxial ao longo do eixo z e as anisotropias da casca aleatoriamente orientadas. Para as contribuições de anisotropias da casca (superfície e região interna FI), considerou um alto grau de aleatoriedade, com o intuito de simular uma estrutura magnética do tipo de vidro de spin (na superfície é esperado que houvesse quebra de coordenação atômica, modificação nas distâncias entre as ligações químicas, nos ângulos de ligações entre átomos que, por sua vez, provocam uma desordem topológica; esta responsável por produzir estruturas magnéticas tipo vido de spins, já que pode haver interações ferro e antiferromagnéticas coexistindo em regiões próximas da NPs). Os resultados reportados [23] para a dependência do H_{EB} e H_C com o campo de resfriamento e com a variação da espessura da casca das NPs está resumidamente apresentado nas Figs. 13 e 14, respectivamente. Na Fig. 13, tem-se os resultados das grandezas H_{EB} e H_C em função do campo de resfriamento (H_{res}) para o caso de um caroço de 5 espaçamentos de rede de raio e uma casca FI contendo 7 espaçamentos de rede. Inicialmente o aumento no valor de H_{res} favorece o alinhamento dos spins FI da interface na direção do campo, melhorando seu acoplamento interfacial que, por sua vez, provoca um aumento substancial nos valores de H_{EB} e H_c. Para valores de H_{res} superiores a 1,25, H_{EB} e H_C diminuem gradualmente. A explicação para este comportamento em campos valores de H_{res} deve-se ao fato de que o acoplamento Zeeman começa a dominar a energia magnética do sistema, diminuindo assim os valores de H_{EB} e H_C.

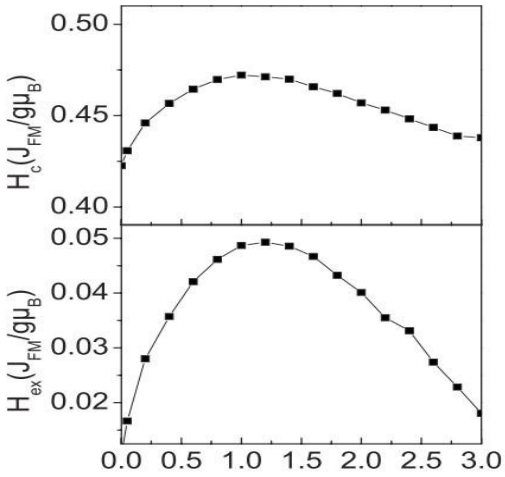


Figura 13: Dependência de H_{EB} e H_C com o campo de resfriamento[23].

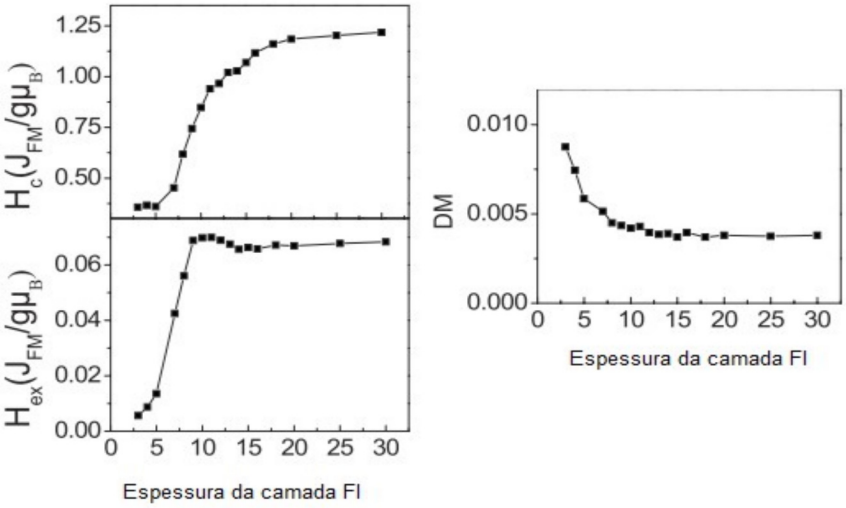


Figura 14: Dependência de H_{EB}, H_C e DM com a espessura da camada FI [23](Modificada).

A contribuição da mudança na espessura da casca para os valores de H_{EB} e H_C é mais bem visualizada observando a Figura 14 (o tamanho do caroço ficou fixo e se variou a espessura da casca). Observa-se que há um aumento significativo nos valores de H_{EB} e H_C até espessuras da ordem 10-12 unidades de espaçamento de rede. Depois desta região, enquanto que o campo de H_{EB} parecer permanecer constante, o campo H_C ainda tendo a uma saturação para altos valores da

espessura da casca FI [23]. O aumento nos valores de H_C com o incremento da espessura da casca pode ser explicado pela maior fração relativa da fase com desordem topológica (fase tipo vidro de spins), consequentemente por ser esta fase mais dura magneticamente é de se esperar este tipo de comportamento observado para o H_C. O aumento nos valores de H_C em sistemas tendo fase tipo vidro de spins já foi reportado na literatura [24]. Por outro lado, o comportamento da grandeza física deslocamento vertical (ΔM) diminui inicialmente rapidamente com o aumento da espessura da casca FI, mas permanece praticamente constante para altos valores de espessura da casca FI (> 15 espaçamentos de rede). Experimentalmente, o parâmetro ΔM tem dependência tanto do campo de resfriamento como do número de ciclos consecutivos de histereses que é realizado [16,17]. Os autores explicaram o comportamento observado de redução nos valores de ΔM com o número de ciclos, assumindo uma modificação gradual na estrutura de spins da casca à medida que o número consecutivo de ciclos era modificado. Esta mudança provoca alteração dos spins não compensados da casca e ficam mais ordenados e moles magneticamente, consequentemente diminuindo os valores de ΔM. Em outros estudos de NPs caroço-casca do tipo Fe/óxido de Fe [24], a ocorrência de valores significativos da grandeza ΔM é atribuída aos spins não-compensados na região da interface caroço-casca, tal que um aumento da espessura da casca, por exemplo, provoca um crescimento no número de spins não-compensados livres para rotacionar e mais mole magneticamente, provocando desta forma uma diminuição de DM.

CAPÍTULO 3 – CONCLUSÕES

A partir dos dois resultados [8,23] de simulações apresentadas neste trabalho de conclusão de curso, vamos comentar as similaridades e diferenças: (i) ambos assumem um modelo caroço-casca e simulam, por Monte Carlo, as propriedades magnéticas de volume [curvas M(H)] de um sistema contendo uma única partícula esférica não interagente; (ii) a parte relativa ao caroço é ferromagnética e apresenta anisotropia magnética sempre inferior à anisotropia da casca, uma ora AF [8] ou ora FI [23]. Além disso, devido ao fato de que a temperatura de ordem magnética da casca ser inferior à do caroço (observação experimental), ambos modelos assumem que a energia de troca da casca é a metade do valor da integral de troca do caroço (usam o fato de que no modelo de campo médio a integral de troca é proporcional a temperatura crítica de ordenamento magnético (J proporcional T_C); (iii) enquanto que o modelo proposto por Iglesias e cols [8] assume uma única interface, para Vasilakaki e Trohidou [23] há uma tendência de uma distribuição contínua de energias de trocas e de anisotropias e a interface é tal que as estruturas são do tipo FM/FI, mas com uma casca tendo uma monocamada completamente desordenada do tipo vidro de spins; (iv) finalmente, por um lado, no modelo Vasilakaki e Trohidou [23] faz-se variar a espessura da casca para observar o comportamento das grandezas H_{EB}, H_C e ΔM. Por outro lado, no modelo de Iglesias e cols. [8] o deslocamento vertical é calculado separadamente e completamente assumido ser devido a interação de interface responsável pela Exchange bias, ou seja, há um número de spins significativos aprisionados na direção do campo de congelamento que não invertem quando o campo magnético aplicado é invertido, consequentemente além do termo de troca interfacial que provoca o deslocamento horizontal (*Exchange bias*) há também uma contribuição para o deslocamento vertical. Todavia, no nosso entendimento como há uma correlação entre este dois efeitos (deslocamentos horizontal e vertical), um grande deslocamento vertical deveria estar associado também a grandes valores de campos H_{EB}. Os autores [8] [23] não fizeram esta correlação. Por outro lado, o modelo Vasilakaki e Trohidou [8], atribui o deslocamento vertical a uma contribuição da parte externa da casca, próxima a interface material/ar, que tem uma estrutura magnética tipo vidro de spins que, por sua vez, tem alta anisotropia magnética.

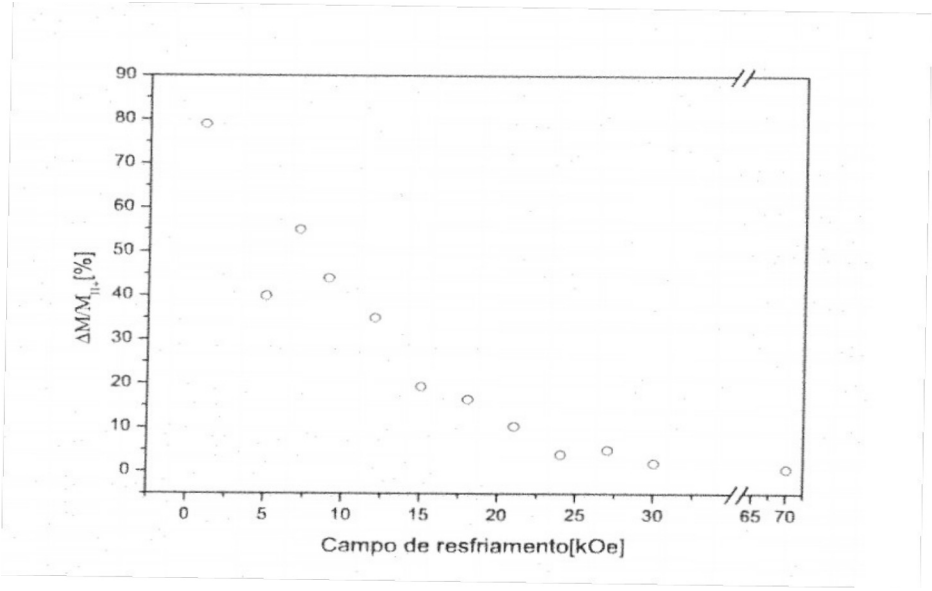


Figura 15: Deslocamento vertical relativo em função do campo de resfriamento

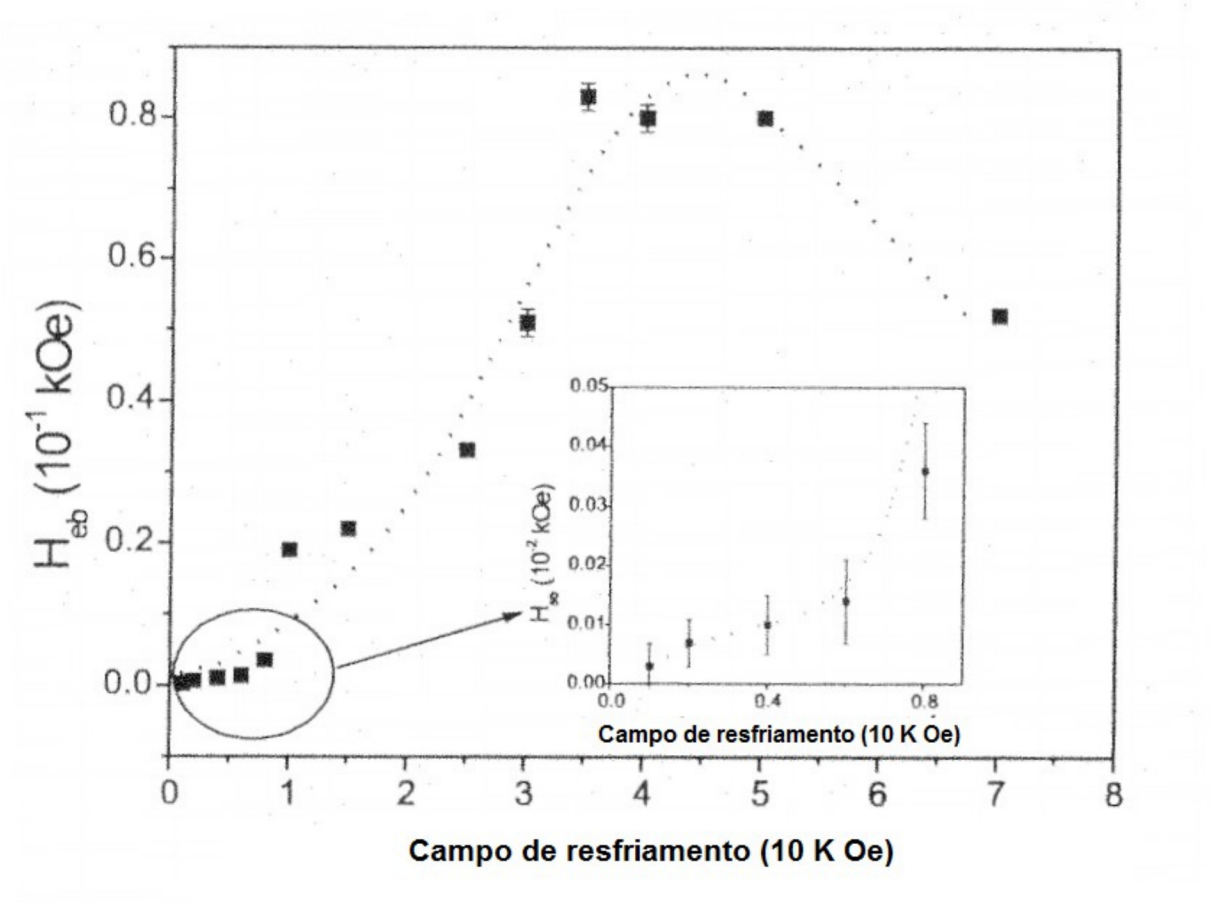


Figura 16: Comportamento do campo de Exchange Bias H_{EB}, em função do campo de resfriamento, pontos experimentais obtidos a 4,2 K[25].

Em resumo, dados experimentais reportados na literatura [16][17] mostram que em materiais nanocristalinos, com grandes interfaces de interação entre os grãos [25],

têm sido observado tanto valores grande de H_{EB} como de ΔM (Vide Figuras 15 e 16). Portanto, para estes materiais à base de óxidos de Fe, preparados por mecanossínteses (moagem em altas energias), assume-se que o deslocamento ΔM deve-se a uma grande contribuição da interface com estruturas tipo vidro de spins e esta por sua vez também contribuição para os grandes valores de deslocamento horizontal (campo de H_{EB} ~1 kOe). Além disso, os autores [17] demonstram o número de ciclos consecutivos altera esta estrutura de spins da fase tipo vidro de spins, provocando mudanças significativas nos valores de H_{EB} e ΔM. Em nenhum momento, há menção a respeito das interações de troca que podem aparecer entre os grãos/contornos de grãos (caroço=grão e casca = contorno de grão) adjacentes(Figura 17).

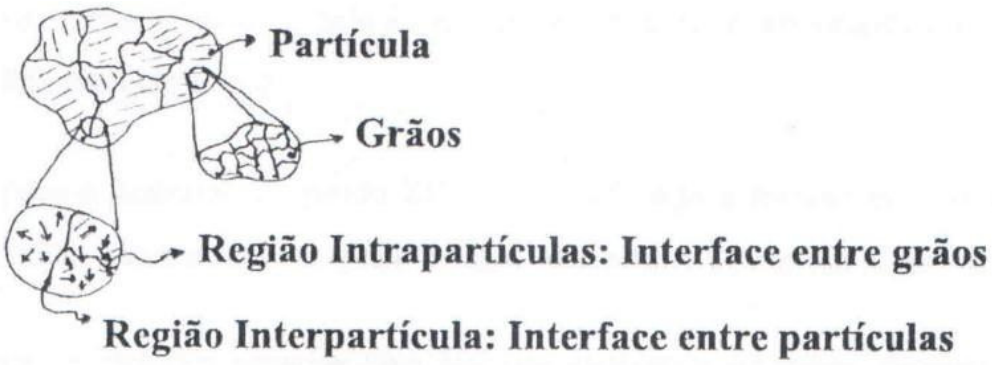


Figura 17: Representação das amostras do trabalho de mestrado de Marques [25]

Além disso, tem também o fato de que a produção de NPs isoladas é relativamente difícil, pois, por exemplo, sempre haverá a contribuição da interação dipolar entre as partículas magnéticas. Esta interação além de modificar a estrutura magnética da amostra pode ser relevante para governar as propriedades magnéticas dos materiais que estão sendo estudados (nanocristais ou nanopartículas). Com isto, este trabalho de conclusão de curso sugere que para simular um sistema mais realístico devemos escrever o hamiltoniano com os seguintes termos:

$$\begin{aligned} H = & -J_{caroço} \sum_{i,j \in caroço} \boldsymbol{S_i}.\boldsymbol{S_j} - J_{casca} \sum_{i,j \in casca} \boldsymbol{S_i}.\boldsymbol{S_j} - J_{int} \sum_{i \in caroço, j \in casca} \boldsymbol{S_i}.\boldsymbol{S_j} \\ & - \sum_{i \in caroço} k_{caroço} (\boldsymbol{S_i}.\hat{e}_i)^2 - \sum_{i \in casca} k_{casca} (\boldsymbol{S_i}.\hat{e}_i)^2 - \sum_{i \in intFM/FM} k_{intFM/FM} (\boldsymbol{S_i}.\hat{e}_i)^2 \\ & - \sum_{i \in intVS/VS} k_{intVS/VS} (\boldsymbol{S_i}.\hat{e}_i)^2 + \sum_n \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}.\boldsymbol{\mu}_n - 3(\boldsymbol{\mu}.\hat{n}_n)(\boldsymbol{\mu}_n.\hat{n}_n)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_n|^3} \end{aligned} \tag{26}$$

Estamos considerando a mesma divisão proposta por Vasilakaki e Trohidou [23]. Com o caroço sendo FM ou FI, e casca tendo uma estrutura tipo de vidro de spin.

Os três primeiros termos da Eq (26) referem-se as energias de troca dentro de cada região (Caroço, casca e interface caroço-casca). O quarto, quinto, sexto e sétimo termo da equação corresponde às energias de anisotropias magnéticas do caroço, da interface FM/FM (próximo ao caroço). E da interface VS/VS (próximo a casca). O oitavo termo representa a interação Zeeman, onde o campo externo está aplicado ao longo do eixo Z.

O último termo representa a interação dipolar da nanopartícula representada na hamiltoniana com as partículas em sua volta, como a casca em geral apresenta magnetização liquida nula, vamos considera apenas o momento magnético do caroço.

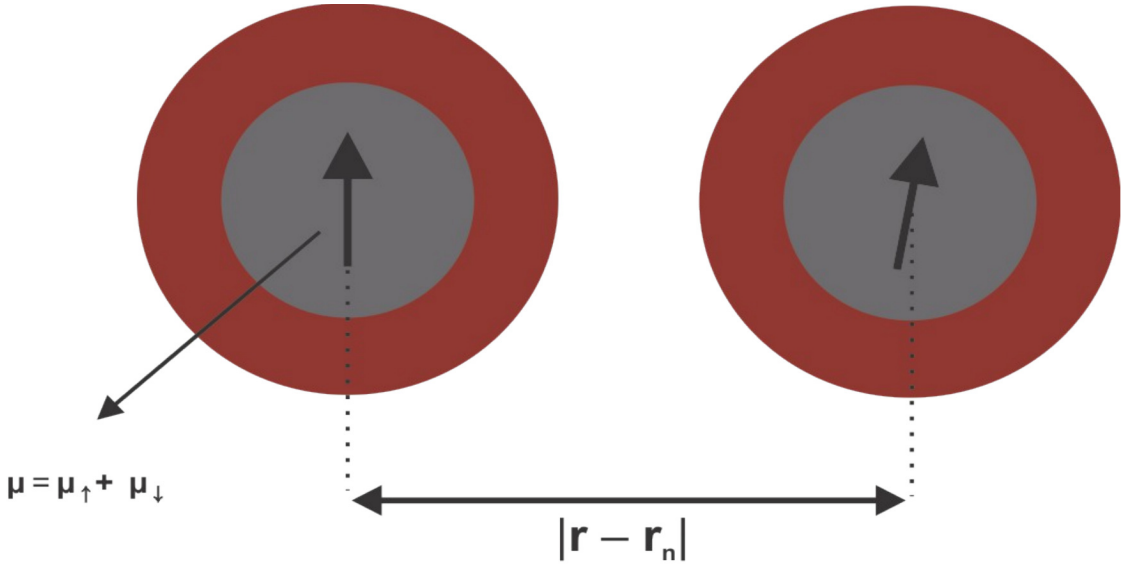


Figura 18: Representação da interação dipolar entre duas NPs, Onde apenas o caroço tem magnetização liquida diferente de zero

Com μ_0 sendo a permeabilidade magnética do vácuo, $\boldsymbol{\mu}$ o momento magnético o caroço(Figura 18), $\boldsymbol{\mu}_n$ o momento magnético do caroço da n-ésimo partícula em volta da NP representada pela Hamiltoniana. $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|$ é a distância entre as Nps e $\hat{n}$ o vetor unitário ao longo de $\mathbf{r} - \mathbf{r}_n$.

Bibliografia

[1] WILLARD, M. A. et al, Chemically prepared magnetic nanoparticles., IMR 49 3 125-170, 2004

[2] WOM Y. et al, Core/shell nanoparticles as hybrid platforms for the fabrication of a hydrogen peroxide biosensor, J. Mater. Chem., 20, 5030–5034, 2010

[3] RAMLI, R. A. , LAFTAH, W. A. AND HASHIM S. , Core–shell polymers: a review, RSC Adv. 3 15543–15565 , 2013

[4] OLIVEIRA, I. S. ; JESUS, V. L. B. , INTRODUÇÃO À FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO ,Editora Livraria da Física, São paulo, 2011,Cap 4 P. 115 - 127

[5] KITTEL, C., Introdução à Física do Estado Sólido,LTC, 2006,Cap 1 p. 1 - 17

[6] ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D., Física Do Estado Sólido,Cengage Learning, 2011,Cap. 4 e 5 P. 69 - 102

[7] Condensed Matter Physics I (FYS3410), Acessado em 03/12/2013, Disponível em:<http://www.theory.nipne.ro/~dragos/Solid/Bravais_table.jpg>

[8] IGLESIAS, O. et al, Microscopic origin of exchange bias in core/shell nanoparticles, Phys. Rev.B 72 (2005) 212401, 2005

[9] GUIMARÂES, A. P. , Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos ,EDUSP, São Paulo, 2009,

[10] HEISENBERG, W. , Zur Theorie des Ferromagnetismus, Z. Phys. 49(1928) 619, 1928

[11] CULLITY, B. D. ;GRAHAM C. D. , Introdution to Magnetic Materials ,WILEY, 2008,

[12] GUIMARÂES A. P., Principles of Nanomagnetism,Springer Berlin Heidelberg, 2009,

[13] LESLIE-PELECKY, D. L., Magnetic Properties of Nanostructured Materials Diandra, Chem. Mater. 1996, 8, 1770-1783, 1996

[14] MEIKLEJOHN, W. H and BEAN, C. P., New Magnetic Anisotropy, Phys. Rev. 102, 1413–1414 , 1956

[15] NOGUÉS, J. et al,, Exchange bias in nanostructures J., Phys. Rep. 422 65-117, 2005

[16] PASSAMANI, E.C. et al, Magnetic hysteresis loop shift in NiFe2O4 nanocrystalline powder with large grain boundary fraction, J. Magn. Magn. Mater 322 3917-3925, 2010

[17] PASSAMANI, E. C. et al., Large vertical loop shifts in mechanically synthesized (Mn,Fe)2O3, J. Magn. Magn. Mater 314 21-29, 2007

[18] IGLESIAS, O. ; LABARTA, A , AND BATLL, X., Exchange Bias Phenomenology and Models of Core/Shell Nanoparticles, J. Nanosci. Nanotechnol. 8 1533-4880, 2008

[19] LÓPEZ-ORTEGA, A., Size-Dependent Passivation Shell and Magnetic Properties in Antiferromagnetic/Ferrimagnetic Core/Shell MnO NanoparticlesAlberto, J. AM. CHEM. SOC. 132 9398–9407, 2010

[20] KUHN, L. T., Structural and magnetic properties of core–shell iron–iron oxide nanoparticles, J. Phys.: Condens. Matter 14 13551–13567, 2002

[21] J. B. TRACY et al, Exchange biasing and magnetic properties of partially and fully oxidized colloidal cobalt nanoparticles, Phys. Rev. B 72 064404, 2005

[22] ZHENG, R. K. et al, Training effect of exchange bias in γ-Fe2O3 coated Fe nanoparticles, Phys. Rev. B 69, 214431, 2004

[23] VASILAKAKI, M. ; TROHIDOU, K., Numerical study of the exchange-bias effect in nanoparticles with ferromagnetic core/ferrimagnetic disordered shell morphology, Phys Rev B 79 144402, 2009

[24] BAKER, C.; HASANAIN, S. K.; SHAH, S. ISMAT, The magnetic behavior of iron oxide passivated iron nanoparticles, J. Appl. Phys. 96 11, 2004

[25] MARQUES, MARQUES, Anisotropia magnetica de troca unidirecional no sistema Fe/MnO2 obtido por mecanossintese, 2006,Dissertação (mestrado em Física),Programa de Pós-Gradualçao em Física, Universidade Federal do Espirito santo, vitoria, 2006