

Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares

A.P. Guimarães

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

R. Xavier Sigaud 150,

22290-180 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 30 de Dezembro, 1999. Aceito em 26 de Junho, 2000

Os sistemas físicos formados de pequenas partículas magnéticas apresentam interessantes propriedades, e têm importante aplicação em meios de gravação magnética. Dependendo do seu diâmetro, os grãos magnéticos podem ser superparamagnéticos ou ferromagnéticos. As propriedades dos grãos ferromagnéticos podem ser bem descritas pela teoria de Stoner-Wohlfarth. Algumas características do sistema granular CoCu, onde partículas de Co estão diluídas numa matriz não magnética de cobre, são apresentadas como exemplo.

The physical systems formed of small magnetic particles present interesting properties, and have important application in magnetic recording media. Depending on their diameter, the magnetic grains may be either superparamagnetic or ferromagnetic. The properties of the ferromagnetic grains can be well described by the theory of Stoner and Wohlfarth. Some characteristics of the CoCu system, where the Co particles are diluted in a non-magnetic copper matrix, are presented as an example.

I Introdução

As propriedades das amostras de materiais magnéticos dependem de fatores intrínsecos, e também de sua dimensionalidade, isto é, da forma como estas se apresentam: como um sólido de três dimensões macroscópicas, ou se, por exemplo, têm a forma de um filme fino (bidimensional). Nos casos em que as amostras não são volumosas, uma ou mais das suas dimensões podem ter grandeza mesoscópica ou nanoscópica.

Os efeitos da baixa dimensionalidade sobre as propriedades magnéticas surgem quando as dimensões menores das amostras se aproximam do comprimento de intercâmbio, ou mais além, das dimensões atômicas.

Podemos classificar as amostras, segundo o critério de dimensionalidade, em

- a) granulares (quase zero-dimensionais);
- b) nanofios (unidimensionais);
- c) filmes finos (bidimensionais);
- d) volumosas ou massivas (tridimensionais).

Em função dos processos empregados na preparação das amostras de baixa dimensionalidade, os materiais que as constituem costumam ser descritos como materiais estruturados artificialmente (MEA).

II Sistemas Granulares

Os materiais granulares de interesse para o Magnetismo são usualmente grãos magnéticos dispersos em matriz não-magnética, ou pós de material magnético. Estes tipos de sistemas apresentam interessantes propriedades físicas, e têm motivado muitos estudos, em particular graças à sua grande aplicação em meios para gravação magnética [1]. Tais sistemas têm relevância também no estudo de ferrofluidos, magnetismo de rochas, magnetismo de seres vivos, vidros de spin, magnetoresistência gigante [2], ímãs permanentes e catalisadores.

Os grãos, dependendo do tamanho, apresentam diferentes comportamentos magnéticos, em particular, apresentam diferentes mecanismos para a reversão da direção da magnetização sob efeito de um campo magnético externo [3, 4, 5, 6]. Os grãos podem ser monodomínios, usualmente quando têm dimensões na faixa de 10 – 100 nm, ou multidomínios. No caso de grãos multidomínios, a reversão da magnetização se dá preferencialmente por deslocamento das paredes de domínios, como nas amostras volumosas. Nos grãos monodomínios, o campo externo faz girar a magnetização, e esta rotação para se dar precisa vencer a anisotropia magnética. Nos monodomínios de maiores dimensões, a rotação não é homogênea (ou coerente), observando-se o enrolamento ('curling'), particularmente em grãos longos, e a orientação em leque ('fanning') em partículas pequenas. Neste primeiro caso a direção dos momentos magnéticos atômicos varia de ponto a ponto no interior

do grão.

As diversas regiões de tamanho de partícula apresentam fronteiras ou dimensões críticas características. As dimensões críticas para a observação destes efeitos são: D_{crit} , diâmetro máximo para a existência de um monodomínio (aproximadamente igual ao comprimento de intercâmbio $\sqrt{J/K}$), e d_{term} , diâmetro máximo para mudança de magnetização por ativação térmica. J é a constante de troca, e K é a constante de anisotropia. Podemos acrescentar ainda o diâmetro d_{coer} , dimensão abaixo da qual o monodomínio gira sua magnetização de maneira coerente. Para as dimensões menores do grão, as variações de energia correspondentes a mudanças na direção de magnetização são comparáveis à energia térmica kT . Existem portanto quatro faixas de dimensões ou diâmetro d para grãos, com diferentes mecanismos de reversão da magnetização:

- 1) grãos com $d < d_{term}$; reversão ocorre por ativação térmica
- 2) grãos com $d_{term} < d < d_{coer}$; reversão por processo de rotação homogênea, ou coerente
- 3) grãos com $d_{coer} < d < D_{crit}$; reversão por rotação não coerente
- 4) grãos com $D_{crit} < d$; reversão da magnetização por movimento de paredes de domínios

À cada região corresponde uma faixa de valores do campo coercivo H_c (Fig. 1).

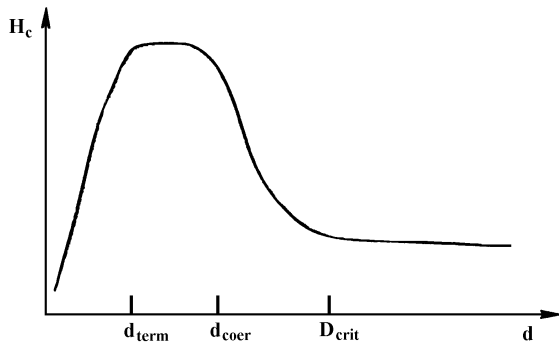


Figura 1. Variação esquemática do campo coercivo H_c versus diâmetro ou dimensão d do grão, mostrando os valores críticos de d .

II.1 Anisotropia Magnética

O fenômeno da anisotropia magnética no caso mais simples é essencialmente a preferência que as amostras apresentam por se magnetizarem numa determinada direção.

A anisotropia magnética é importante em grãos monodomínios, pois a maior ou menor dificuldade em reverter a direção de magnetização depende diretamente da medida desta propriedade. Existem três contribuições principais à anisotropia magnética relevantes

para os grãos magnéticos: anisotropia cristalina, anisotropia de forma, e anisotropia de tensão [3, 7].

O termo intrínseco da anisotropia é a energia de anisotropia cristalina. Esta energia, com a magnetização formando um ângulo θ com a direção de fácil magnetização, é dada por:

$$E_K = K_1 \text{sen}^2\theta + O(\text{sen}^4)$$

com K_1 a constante de anisotropia uniaxial, e $O(\text{sen}^4)$ representa termos de quarta ordem no seno, que não serão considerados aqui.

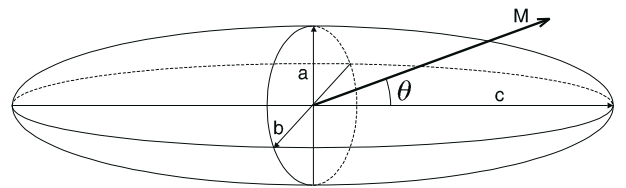


Figura 2. Elipsóide com a magnetização formando um ângulo θ com o eixo de simetria.

A energia de anisotropia de forma de um elipsóide com magnetização formando um ângulo θ com o eixo de simetria (eixo c) (Fig. 2) é dada, em função dos fatores de desmagnetização N_i , por:

$$E_K = \frac{\mu_0}{2} N_c M^2 + \frac{\mu_0}{2} (N_a - N_c) M^2 \text{sen}^2\theta$$

$$E_K \cong K_u \text{sen}^2\theta \quad (\text{para um elipsóide alongado})$$

com $K_u = (\mu_0/2)M^2N_a$ (N_a é o fator de desmagnetização na direção do eixo mais curto).

A anisotropia de tensão é descrita com uma anisotropia uniaxial com constante de anisotropia K_σ ($K_\sigma = (3/2)\lambda_s\sigma$):

$$E_K = K_\sigma \text{sen}^2\theta$$

onde λ_s é a magnetostricção de saturação, e σ é a tensão.

II.2 Modelo de Stoner-Wohlfarth

O modelo de Stoner-Wohlfarth para o magnetismo de pequenas partículas considera um conjunto de monodomínios com a forma de elipsóides alongados. A energia de cada um destes na presença de um campo H que forma um ângulo α com a direção de fácil magnetização da partícula, a qual forma um ângulo θ com o momento magnético, é dada por:

$$E = KV \text{sen}^2\theta - \mu_0 M_s H \cos(\alpha - \theta)$$

Minimizando a energia em função de θ , obtemos a magnetização versus H para cada valor do ângulo θ . Somando sobre todos os ângulos, obtem-se a curva de magnetização de um conjunto de partículas, a qual apresenta (a $T = 0$ K) um valor da remanência igual

à metade da magnetização de saturação M_s . Apresenta ainda uma coercividade $H_c = 0,48 h$, onde $h = H/H_K = HM_s/2K_u$ é o campo reduzido [3, 4].

A Fig. 3 mostra as curvas de magnetização para cada valor de θ , no modelo Stoner-Wohlfarth (para $T = 0 K$).

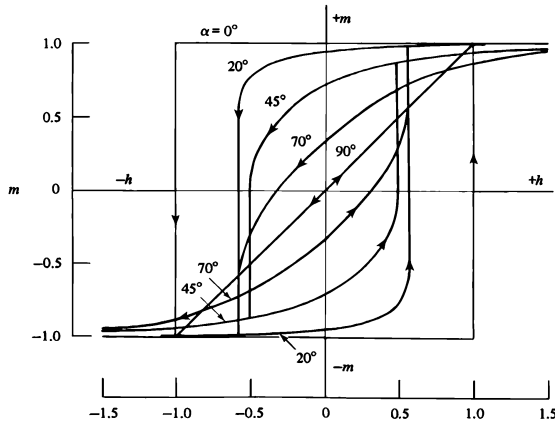


Figura 3. Curvas de magnetização reduzida (M/M_s), versus campo reduzido, no modelo Stoner-Wohlfarth, para diferentes ângulos θ .

II.3 Grãos em Matrizes Não Magnéticas

Uma classe importante de sistemas granulares é composta de amostras de grãos magnéticos situados em matrizes não magnéticas. Seu comportamento magnético depende da fração volumétrica x_v , isto é, da razão entre o volume ocupado pelos grãos magnéticos e o volume total da amostra [8]. Nos casos nos quais os grãos se tocam (limite de percolação), a fração volumétrica é $x_v = x_p \approx 0,5 - 0,6$ (Fig. 4).

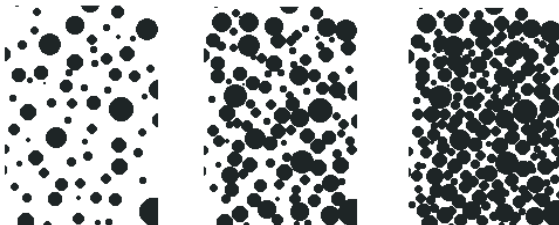


Figura 4. Representação esquemática de um sistema granular, para diferentes valores da fração volumétrica x_v : a) $x_v < x_p$, b) $x_v = x_p$, e c) $x_v > x_p$.

Nas amostras com baixa fração volumétrica ($x_v < x_p$) os grãos tendem a ser monodômios, e observa-se superparamagnetismo. Ao contrário, com alta fração volumétrica ($x_v > x_p$) tendem a se formar multidômios, e o magnetismo aproxima-se daquele de amostras volumosas.

Os materiais granulares metálicos de interesse são de dois tipos: a. grãos metálicos em matrizes isolantes e b. grãos metálicos em matrizes metálicas.

Nos materiais granulares, o número de grãos, ou partículas, por unidade de volume é dado, em função do diâmetro d , por

$$n \approx \frac{2x_v}{d^3}$$

e a distância média entre grãos é dada por [9]:

$$D \approx \left(\frac{1}{2x_v} \right)^{1/3} d$$

Para materiais granulares é grande em geral a proporção superfície/volume; a área da interface dos grãos é dada por

$$S \approx \frac{6x_v}{d}$$

Pode-se determinar a fração volumétrica a partir da fração de área, medindo esta última; ela é igual à fração volumétrica:

$$x_a = x_v$$

II.4 Superparamagnetismo

Em partículas magnéticas muito pequenas a direção de magnetização pode flutuar por excitação térmica: as partículas têm então um comportamento superparamagnético. Esta denominação é dada pelo fato de estes sistemas apresentarem propriedades análogas aos paramagnetos, com um momento magnético efetivo gigante.

Os fenômenos de relaxação são importantes para fins práticos (ex. gravação) e são também conceitualmente importantes. O tempo de relaxação do momento magnético de uma partícula depende da temperatura de maneira exponencial, e é descrito pela lei de Néel-Arrhenius [8, 10]:

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT}$$

onde $E = KV$ é a energia de ativação, K é a constante de anisotropia e V é o volume; a energia de ativação é a altura da barreira de energia que tem que ser vencida para que a partícula inverta a magnetização.

Se o tempo de relaxação é curto, a magnetização não é estável, e temos o fenômeno do superparamagnetismo. É usual se tomar como o tempo τ_0 o valor 10^{-9} s. Para um tempo característico t de uma determinada medida física, podemos definir $V = V_p$ como o volume para o qual $\tau = t$. Como τ varia muito rapidamente com o volume, podemos separar dois regimes:

$$V < V_p \quad t \gg \tau \quad \text{superparamagnetismo}$$

$V > V_p$ $t \ll \tau$ magnetização irreversível (como amostra volumosa)

Temperatura de bloqueamento é a temperatura abaixo da qual as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam. Tomando $\tau = 1000$ s, $\tau_0 = 10^{-9}$ s, da expressão do τ decorre que a temperatura de bloqueamento é:

$$T_B = \frac{KV}{25k}$$

Dependendo da temperatura, encontramos dois regimes:

$T < T_B \rightarrow$ equivalente ao ferromagnetismo

$T > T_B \rightarrow$ superparamagnetismo ($M_r = H_c = 0$)

A magnetização de uma amostra superparamagnética segue uma função de Langevin, que é o limite clássico de uma função de Brillouin [7]:

$$M = L(\mu H/kT) = \text{cotgh} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu H}$$

onde $\mu = \mu(T) = M_s V$ é o momento magnético do grão. Este momento pode ser muitas vezes ($10^2 - 10^4$ vezes) maior que o momento μ_e de um elétron ($\mu_e \sim 1 \mu_B$).

II.5 Dependência Temporal da Magnetização

Para um valor constante de H , a magnetização varia com o tempo segundo a lei

$$M = C - S \ln(t)$$

onde C é uma constante e S é chamada viscosidade magnética. S segue uma relação empírica com a suscetibilidade irreversível [11]:

$$S = \chi_{irr} H_f$$

onde H_f é o campo de flutuação [12] $H_f = kT/vM_s$, e v é o volume de ativação, definido por esta relação. A suscetibilidade χ_{irr} é a suscetibilidade irreversível medida na ausência de efeitos de ativação térmica.

Existem outros materiais que apresentam forte dependência da resposta magnética com o tempo; são os materiais conhecidos como vidros de spin, que em muitos casos são ligas diluídas de metais de transição. Esta dependência com o tempo é observada abaixo de uma temperatura chamada de temperatura de congelamento.

II.6 O Sistema Co-Cu

Um exemplo de sistema de grãos magnéticos em matriz não-magnética é dado pelo sistema de ligas Co-Cu. Estes dois elementos são virtualmente imiscíveis, e portanto a solução sólida tem uma tendência a segregar pequenas partículas, constituindo-se num material heterogêneo. As partículas ou grãos têm usualmente dimensão na faixa de nanômetros, e são mono-domínios magnéticos. As ligas são preparadas através de técnicas de resfriamento rápido, como 'melt-spinning'. Neste tipo de amostra foi observado o fenômeno da magnetorresistência gigante [2].

Foram observados no CuCo, no limite inferior de concentração de Co (10%) três fases: 1) uma solução sólida fcc de CuCo (fase α); 2) uma fase β com partículas superparamagnéticas ricas em Co, e 3) uma fase γ de grandes precipitados ricos em Co (Fig. 5) [13].

As amostras como preparadas apresentam as fases α e β , isto é, solução sólida mais grãos muito pequenos de Co; com o tratamento térmico aparecem grãos maiores ricos em cobalto, e grãos ricos em cobre.

As medidas de suscetibilidade AC mostram, na curva de χ'' (parte fora de fase da suscetibilidade) picos que podem ser explicados por congelamento na fase α , a qual se comporta como vidro de spin (Figs. 3b e 3c). A contribuição da fase β deve ser discutida em dois regimes: para as partículas menores, $M(H)$ resulta de uma distribuição de funções de Langevin e a contribuição para χ'' é zero. Para diâmetros maiores, as partículas são desbloqueadas na faixa de temperaturas de medida, e aparece um pico em $\chi''(T)$ (Figs. 3a, 3b e 3c) [13].

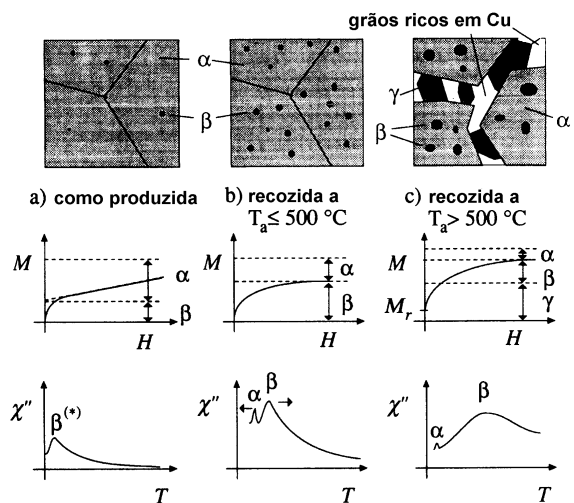


Figura 5. Fases no sistema granular $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, para ligas a) como preparadas, e b) e c) tratadas térmicamente. Também estão mostradas as curvas de magnetização versus H , e a parte fora de fase da suscetibilidade AC χ'' versus T . α , β e γ indicam as contribuições das três fases (vide texto) [13].

Referências

- [1] J. Evetts, Ed., *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, Pergamon, London, 1992, pg. 246.
- [2] referência [1], pg. 287.
- [3] B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Reading, 1972.
- [4] E.P. Wohlfarth, 'Fine Particle Magnetism', em *Magnetic Properties Of Low-Dimensional Systems*, Eds. L. Falicov e J. Moran-Lopez, Springer Verlag, Berlim, 1986.
- [5] H. Kronmüller, 'Micromagnetic Background of Hard Magnetic Materials', em *Supermagnets, Hard Magnetic Materials*, Eds. F. Grandjean e G.J. Long, Kluwer Academic, Amsterdam, 1990, p. 461.
- [6] J.E. Schmidt, 'Magnetismo de Pequenas Partículas', Notas de Aula, I Escola Brasileira de Magnetismo, 1998.
- [7] A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley, Nova York, 1998.
- [8] C.L. Chien, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 25 129 (1995).
- [9] no artigo de Chien (1995) [8], o fator numérico é $(4)^{1/3}$ vezes maior.
- [10] R.W. Chantrell e K. O'Grady, 'The Magnetic Properties of Fine Particles', em *Applied Magnetism*, Eds. R. Gerber, C.C. Wright, e G. Asti, Kluwer Academic, Dordrecht, 1994, pg. 13.
- [11] D. Givord e M.F. Rossignol, "Coercivity", em *Rare-earth Iron Permanent Magnets*, Ed. J.M.D. Coey, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [12] L. Néel, *J. Phys. Rad.* 11, 65 (1950).
- [13] A. López, F.J. Lázaro, R. von Helmut, J.L. García-Palacios, J. Wecker and H. Cerva, *J. Mag. Mag. Mat.* 187, 221 (1998).