

Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante

Marcelo Knobel

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP),

C.P. 6165, Campinas 13.083-970 S.P., Brasil

E-Mail: knobel@ifi.unicamp.br

Recebido em 15 de Novembro, 1999. Aceito em 30 de Junho, 2000

É dada uma breve introdução ao fenômeno conhecido por superparamagnetismo. São discutidos alguns conceitos básicos, são desenvolvidos alguns conceitos fundamentais e são fornecidas referências para um aprofundamento no assunto. É aprofundada a discussão sobre sistemas granulares que apresentam magnetoresistência gigante, com o objetivo de ilustrar a complexidade e importância científica e tecnológica destes sistemas nanocristalinos.

I Introdução

Sistemas magnéticos nanoscópicos são formados por grãos ou aglomerados magnéticos cujo tamanho é da ordem de alguns nanômetros. Podemos encontrar sistemas com uma distribuição de grãos nanométricos em sólidos (chamados sólidos granulares), ou em meios líquidos (chamados ferrofluidos). No caso de sólidos granulares, a matriz que abriga os grãos magnéticos pode ser isolante ou condutora, cristalina ou amorfa, e pode conter mais de uma fase de diferentes tipos de materiais. Deste modo, as propriedades físicas dos sistemas formados por nanomagnetos podem ser produzidas ou modificadas de acordo com o interesse científico ou tecnológico específico. Obviamente os sistemas nanoscópicos são muito mais complicados de entender do que as propriedades de uma única partícula (que descreveremos na seção II), pois nesses sistemas teremos que considerar a contribuição de muitas de partículas com diferentes tamanhos e formas, além das interações entre elas (ver seção III). Quando essas partículas estão suficientemente próximas, o campo magnético gerado por uma delas poderá ser sentido pelas outras, e portanto as interações entre todas as partículas devem ser consideradas para descrever de modo correto as propriedades observadas.

Pode-se destacar a utilização de partículas nanométricas para a produção de ímãs ainda mais poderosos, e de materiais magnéticos doces com menos perdas energéticas, além de novos sistemas para a produção de microsensores magnéticos. Há uma infinidade de outras utilizações, tais como diagnóstico

médico, catálise, líquidos magnéticos para desenvolver sistemas de aplicação de medicamentos, pigmentos em pinturas e cerâmicas [1,2]. Partículas magnéticas minúsculas também podem ser encontradas nas células de animais e em algumas bactérias (ajudando-as a navegar sob a ação do campo magnético terrestre). Mas o grande impulso que ocorreu nos últimos anos no estudo destes sistemas nanoscópicos deve-se principalmente às enormes perspectivas do uso destes sistemas em sistemas computacionais, seja na leitura e/ou gravação, ou no próprio armazenamento das informações utilizando a direção e sentido do vetor momento magnético. Essa nova etapa no desenvolvimento e estudo de materiais nanoestruturados ocorreu após a descoberta do fenômeno conhecido por magnetoresistência gigante, inicialmente em multicamadas magnéticas [3], e posteriormente em sistemas granulares [4] (ver seção IV).

Partículas sólidas ultrafinas podem ser obtidas através de diversos métodos de produção, tais como deposição do vapor, *sputtering*, *melt-spinning*, eletrodeposição, moagem mecânica [1,2] e a nanoestrutura final pode ser facilmente modificada através de tratamentos térmicos específicos (seja em fornos convencionais [5], ou através de aquecimento Joule [6]). As dimensões reduzidas das partículas, aliadas com as nanoestruturas formadas, fazem com que os sistemas granulares apresentem uma rica variedade de propriedades físicas interessantes, que além de sua óbvia relevância tecnológica, formam um conjunto único para estudar diversos problemas interessantes em física do estado sólido, tal como o superparamagnetismo [7-9], cinética da nucleação e crescimento de grãos [10,11], comportamentos do tipo

vidro de spin [12,13]. Além disso, como já foi comentado anteriormente, o interesse em sistemas granulares foi reforçado pela descoberta da magnetoresistência gigante (GMR), quando a estrutura granular é formada por dois elementos metálicos, como por exemplo, Fe-Ag ou Cu-Co [4,6]. Mais recentemente, outros sistemas nanoscópicos, como compósitos metal-isolante, também têm apresentados características de magnetotransporte interessantes, como a chamada magnetoresistência tunel [14] e o efeito Hall gigante [15].

Devido à complexidade inerente da nanoestrutura, a resposta a excitações externas destes sistemas é extremamente difícil de modelar e prever. Por isso, apesar de os sistemas granulares terem sido intensamente estudados nos últimos 50 anos, eles ainda apresentam muitas características que permanecem um mistério, e há um longo caminho ainda por percorrer para desvendar todas as suas propriedades interessantes.

Neste texto vamos dar uma breve introdução ao fenômeno do superparamagnetismo, apresentando os principais conceitos e fórmulas, e dando uma extensa lista de referências, para quem quiser se aprofundar no assunto. Por motivos didáticos optou-se por discutir um pouco mais os conceitos fundamentais do que apresentar muitos dados e técnicas como referência geral. Para quem tiver interesse em seguir no estudo de partículas finas, é possível iniciar por qualquer referência básica, e ir seguindo a complexa rede que se forma até chegar nos dias de hoje. A seguir é dada uma breve introdução ao fenômeno da magnetoresistência gigante observado em sistemas granulares, apenas como uma ilustração prática onde partículas finas superparamagnéticas desempenham um papel fundamental nas propriedades físicas do sistema. Nesse caso, novamente é fornecida uma lista de referências para quem quiser se aprofundar no assunto.

II Superparamagnetismo

Vamos considerar as propriedades magnéticas de um conjunto de partículas não interagentes (com uma distribuição larga de tamanhos e formas, e com eixos de fácil magnetização distribuídos aleatoriamente), que podem ser estudadas no que hoje se conhece como teoria superparamagnética, nome introduzido por Bean e Livingston [16] pela analogia com sistemas paramagnéticos, como ficará mais claro na seção III. A primeira suposição da teoria superparamagnética é considerar que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movam coerentemente, isto é, que o momento magnético total possa ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\mu = \mu_{at}N$, onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N é o número de

átomos magnéticos na partícula. No caso mais simples, a direção do momento magnético é determinada por uma anisotropia uniaxial (de origem magnetocristalina, e/ou de forma, e/ou magnetoelástica), e por um campo magnético externo. Cada partícula tem um tempo de relaxação característico, que é essencialmente o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro. O tempo de relaxação τ é determinado por uma frequência de tentativas de saltos (da ordem de 10^{10} Hz), e por um fator de Boltzmann, $\exp[-E/k_B T]$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e E é a barreira efetiva de energia que separa os dois estados de equilíbrio. A barreira de energia é dada pelo produto do volume da partícula V pela densidade de energia de anisotropia K_a da partícula. Se $k_B T \gg E$ (altas temperaturas ou pequenos volumes), τ tende a ser muito menor que o tempo característico de uma medida, e a partícula se encontra no estado superparamagnético. Por outro lado, se $k_B T \ll E$, τ pode ser muito maior que qualquer tempo de observação, e a magnetização da partícula permanece bloqueada no mesmo mínimo local de energia, e portanto a partícula é dita bloqueada.

Vamos colocar essas idéias em termos matemáticos. Considerando uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial, a energia potencial E_A terá dois mínimos, na direção do eixo de fácil magnetização dessa partícula. Essa energia pode ser escrita como [17]:

$$E_A = +K_a V \sin^2 \theta \quad (1)$$

onde K_a é a densidade de energia de anisotropia, também conhecida como constante de anisotropia, V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização (ver Fig. 1). Neste momento não estamos interessados em saber a origem física dessa anisotropia, que pode ser magnetocristalina, de forma ou mesmo magnetoelástica. Assim, o momento magnético tem duas posições equivalentes do ponto de vista energético, mas para passar de uma para outra deve atravessar uma barreira de potencial de altura $K_a V$ (ver Fig. 2).

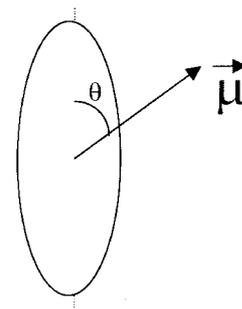


Figura 1. Partícula magnética com eixo de fácil magnetização bem definido.

Os saltos de um mínimo ao outro, em altas temperaturas, são termicamente ativados, com frequência de saltos dada por [17]:

$$v = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad (2)$$

De onde podemos então definir um tempo característico τ entre os saltos, dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(+\frac{K_a V}{k_B T}\right). \quad (3)$$

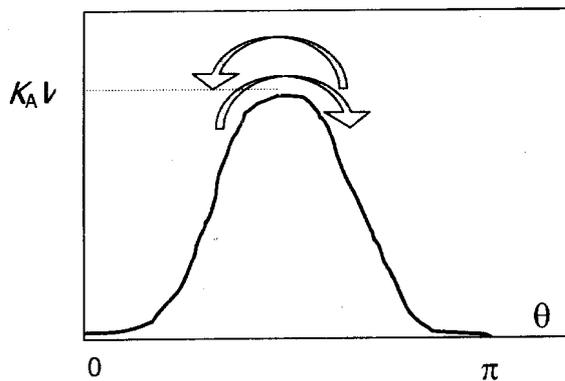


Figura 2. Barreira de energia que o momento magnético deve ultrapassar para sofrer reversão.

O fator pré-exponencial τ_0 pode ser determinado do experimento, e também pode ser predito através de modelos teóricos [17, 18]. Os valores aceitos hoje em dia situam τ_0 em torno de $10^{-9} \div 10^{-10}$ s [17].

Deste modo, a definição de superparamagnetismo surge naturalmente. Diz-se que uma partícula é superparamagnética a uma dada temperatura se o seu tempo característico, ou tempo de relaxação, for menor que o tempo necessário para realizar a medida (t_m). Se, por outro lado, τ for maior que t_m , a partícula se encontra no chamado estado bloqueado. É importante destacar aqui que então a definição se uma partícula é superparamagnética ou não vai depender do tempo necessário para realizar as medidas. Por exemplo, uma medida magnética convencional demora da ordem de um minuto, ou até mais. Para simplificar, vamos considerar nesse caso $t_m = 100$ s. Por outro lado, uma medida de espectroscopia Mössbauer obtém informação em tempos da ordem de 10^{-8} s, e portanto uma partícula que parece bloqueada em medidas de Mössbauer pode ser superparamagnética em medidas macroscópicas convencionais.

Vamos definir um volume crítico V_{crit} a uma temperatura constante T (por exemplo, temperatura ambiente T_0) ao requerer que $\tau = t_m$:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_{crit}}{k_B T_0} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \vdots \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad (4)$$

e portanto, para $t_m = 100$ s temos:

$$V_{crit} \approx \frac{25 k_B T}{K_a} \quad (5)$$

Para um dado tempo de medida é possível definir a temperatura que separa ambos regimes, conhecida como temperatura de bloqueio (T_B). Agora, para um certo volume fixo $V = V_0$ também fazemos com que $\tau = t_m$. Deste modo obtemos:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_0}{k_B T_B} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \vdots \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad (6)$$

e, para $t_m = 100$ s, obtemos um resultado bastante conhecido:

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25 k_B} \quad (7)$$

Estes resultados (Equações 5 e 7) indicam alguns pontos muito importantes. O volume crítico para o superparamagnetismo é diretamente proporcional à temperatura, ou seja, quanto maior for a temperatura, maior o volume crítico das partículas para que elas sejam superparamagnéticas. Ou melhor, se tivermos uma distribuição de partículas com diferentes tamanhos, ao elevarmos a temperatura cada vez mais partículas vão se tornando superparamagnéticas. Da equação (7), vemos que a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional ao volume das partículas e a sua constante de anisotropia, ou seja, partículas maiores vão ser superparamagnéticas em temperaturas mais elevadas. Esses resultados estão resumidos na Fig. 3, onde é mostrada a dependência com a temperatura do tempo de relaxação τ para partículas esféricas de Co com diâmetro de 76 Å. Nessa figura também é mostrada a dependência com a temperatura do diâmetro crítico D_p . Para entender esse gráfico, basta seguir os passos desenvolvidos anteriormente. Fixando o diâmetro da partícula em 76 Å, segue-se o comportamento de τ com a temperatura, dado pela Eq. (5). Verifica-se então o ponto onde τ é igual a 100 s, que corresponde nesse caso a uma temperatura de 20°C, que será então a temperatura de bloqueio. Por outro lado, fixando a temperatura em 20°C, podemos fazer o gráfico de D_p ($D_p = [6V_{crit}/\pi]^{1/3}$) em função da temperatura (eq. 5), e verificar que para aquela temperatura o diâmetro crítico é de 76 Å. Ou seja, existe claramente uma transição entre um comportamento estável, bloqueado, e um comportamento superparamagnético, onde o momento magnético gira quase que aleatoriamente em diversas direções espaciais.

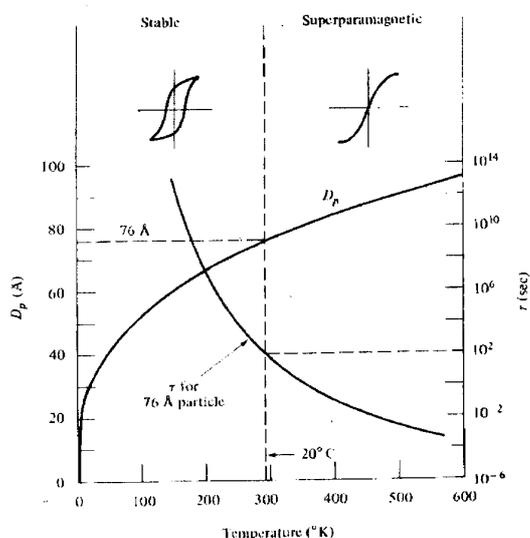


Figura 3. Dependência com a temperatura do tempo de relaxação τ para partículas esféricas de Co de 76 Å de diâmetro e do diâmetro crítico D_p de partículas esféricas de Co. (Fig. Retirada da Ref.[17]).

Vimos então que pode-se definir um tempo de relaxação τ , que essencialmente é o tempo médio que demora para reverter a magnetização da partícula (o seu momento magnético) de um estado de equilíbrio ao outro (de um vale para o outro). Para altas temperaturas ou pequeníssimas partículas, o tempo característico τ da relaxação térmica resulta ser muito menor que qualquer tempo utilizado para realizar as medidas, e portanto o momento magnético fica pulando de um vale para outro muitas vezes durante uma medida, e o sistema está no chamado estado superparamagnético. Por outro lado, quando a temperatura é suficientemente baixa, ou as partículas são um pouco maiores, a escala temporal τ se torna muito grande, muito maior que qualquer tempo de observação, e portanto o momento magnético permanece parado em um vale durante a medida, e o sistema está no chamado estado bloqueado. Para se ter uma idéia dos números e tempos envolvidos aqui, podemos dar um exemplo numérico muito ilustrativo. Uma partícula esférica de Cobalto com 68 Å de diâmetro tem um tempo de relaxação τ de apenas um décimo de segundo. Um conjunto de tais partículas atingiria muito rapidamente o equilíbrio térmico, e durante uma medição simples o momento magnético das partículas reverteria muitas e muitas vezes. Entretanto, se aumentarmos o volume da partícula para apenas 90 Å o valor de τ passa para $3,2 \times 10^9$ segundos, o que significa aproximadamente 100 anos!! Ou seja, o momento magnético fica tão estável que ele vai demorar em média 100 anos para sofrer uma reversão. É interessante notar que ele fica tentando ultrapassar a barreira com uma frequência da ordem de dez bilhões de vezes por segundo. Esses números variam de material para material e dependem também da forma das partículas e do seu nível de tensão mecânica, mas em geral a variação do tempo de relaxação com a dimensão

da partícula é muito brusca (é uma variação exponencial, ver Eq. 3). Ao desenvolver um sistema magnético para manter informações, o limite da miniaturização é basicamente o limite superparamagnético. Ou seja, se a partícula magnética for muito pequena, ela não conseguirá ficar estável (guardar um bit de informação) por muito tempo, pois a desordem térmica fará com que essa informação seja perdida.

Outro aspecto interessante que surge na teoria do superparamagnetismo é a importância do tempo de medida. Isto é, não podemos afirmar *a priori* se uma partícula é superparamagnética ou não. Sempre temos que perguntar antes: Qual é o tempo da medida? Se o tempo de medida for muito maior que o tempo de relaxação, o momento magnético parece estar completamente livre, pois ele sofre diversas reversões durante a medida. Entretanto, se o tempo de medida for muito menor que o tempo de relaxação, o momento magnético parece estar completamente bloqueado. Mas basta realizar uma medida com um tempo maior que será possível observar a reversão da partícula apropriadamente.

É interessante notar que a complexidade do problema faz com que soluções exatas só sejam possíveis em casos limite, tais como $T = 0$ K, para partículas completamente bloqueadas (conhecido como modelo de Stoner-Wohlfarth [19]), ou para $T \gg T_B$, ou seja, um modelo totalmente superparamagnético [8, 20]. Estes sistemas se tornam ainda mais complicados se são levadas em consideração as interações entre as partículas magnéticas, que têm sido encontradas em diferentes sistemas físicos usando diversas técnicas experimentais [6,7,12,21,22]. Somente nos últimos anos, com o expressivo avanço dos sistemas computacionais e com importantes avanços em Física Estatística, foi possível realizar simulações realistas de sistemas de muitos corpos utilizando técnicas Monte-Carlo [23-28]. Neste caso existem diversos modelos de simulação que utilizam diferentes aproximações ao problema, e a literatura está cheia de resultados inconclusivos ou conflitantes. Entretanto, a maioria dos resultados de simulações concorda que interações magnetoestáticas produzem um aumento em T_B , em concordância com resultados experimentais [23, 25], com uma importante exceção medida por Mørup e Tronc [7].

III Fórmula de Langevin

Consideremos, agora sim, um conjunto de partículas monodomínio, cada uma com momento magnético μ e com anisotropia desprezível. Apesar do magnetismo ser um fenômeno essencialmente quântico, podemos considerar o momento μ como um vetor clássico, pois estaremos considerando que os momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula estão ferromagneticamente acoplados. Deste modo, todos esses momen-

tos magnéticos estarão fortemente acoplados, mesmo em durante uma rotação do momento total μ (conhecida por rotação coerente, ou em uníssono). Portanto, o tratamento estatístico deste sistema pode seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo, só que com momentos magnéticos muito maiores. Vamos considerar que o conjunto se encontra a uma temperatura T , em um campo magnético externo H , tendo já atingido o equilíbrio térmico. Nessa temperatura todas as partículas se encontram no estado superparamagnético. Temos assim uma distribuição de Boltzmann dos momentos μ com relação ao campo \mathbf{H} , de modo análogo ao caso do paramagnetismo clássico. Cada momento magnético tem uma certa energia potencial E_p dada por [17]:

$$E_p = -\mu \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta \quad (8)$$

O número de momentos entre θ and $\theta + d\theta$ é proporcional a dA (ver Fig. 4), multiplicado pelo fator de Boltzmann:

$$dn = K dA \exp \left[-\frac{E_p}{k_B T} \right] = 2\pi K \exp \left[\frac{(\mu H \cos \theta)}{k_B T} \right] \sin \theta d\theta \quad (9)$$

onde K é um fator de proporcionalidade, determinado pelo fato de que:

$$\int_0^\pi dn = n$$

Se $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ temos então que:

$$2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta = n \quad (10)$$

multiplicando o número de momentos magnéticos dn pela contribuição $\mu \cos \theta$ de cada momento, e integrando sobre o número total de momentos, teremos a magnetização total M :

$$M = \int_0^\pi \mu \cos \theta dn \quad (11)$$

$$M = 2\pi K \mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta} \quad (12)$$

$$M = n\mu(\coth a - 1/a). \quad (13)$$

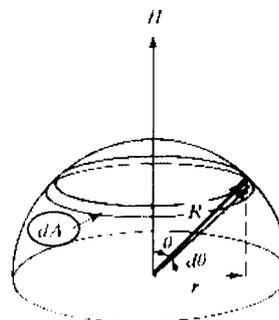


Figura 4. Determinação da área dA [17].

Mas $n\mu$ é o máximo possível momento que o material poderia ter, correspondente ao alinhamento perfeito de todos os momentos com o campo magnético. Essa magnetização corresponde à magnetização de saturação M_0 :

$$\frac{M}{M_0} = \coth \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad (14)$$

onde L é a famosa função de Langevin (ver Fig. 5). Para valores de a pequenos, ou seja, baixos campos magnéticos, ou altas temperaturas, a função de Langevin pode ser expandida em séries de potência, $L(a) = a/3 - a^3/45 + 2a^5/945 - \dots$, e portanto para $a \rightarrow 0$, a função de Langevin se aproxima de uma reta com inclinação $a/3$. Nestes casos, teremos:

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3kT} \quad (15)$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{(n\mu)\mu}{3k_B T} = \frac{M_0 M_S V}{3k_B T} \quad (16)$$

onde M_0 é a magnetização de saturação do material, enquanto que M_S é a magnetização de saturação do elemento específico. O resultado apresentado nesta equação é conhecido como lei de Curie, que mostra que a susceptibilidade magnética χ é inversamente proporcional à temperatura, para partículas que não interagem entre si. Quando há interações entre partículas, obtém-se uma lei do tipo Curie-Weiss $\chi \propto \frac{M_S^2(T)}{T - T_0}$, onde no denominador aparece uma temperatura característica T_0 , que será negativa ou positiva dependendo se as interações são do tipo antiferromagnéticas ou do tipo ferromagnéticas, respectivamente [29].

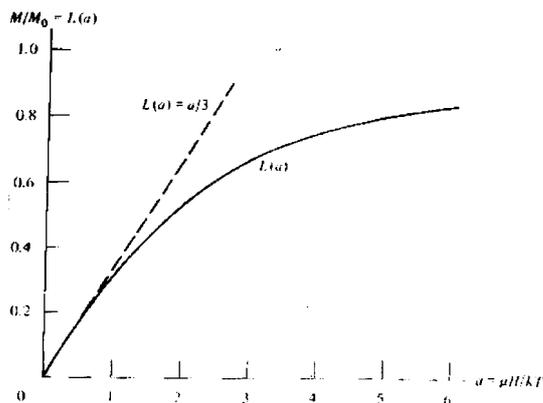


Figura 5. Função de Langevin [17].

Da equação (14) vemos que é relativamente simples testar se um sistema é superparamagnético ou não. Basta realizar medidas de magnetização em diversas temperaturas. Se depois fizermos o gráfico de M/M_S por H/T , espera-se que todas as curvas sigam uma única curva universal (curva de Langevin), se o sistema for um superparamagneto perfeito, o que geralmente não ocorre. Os desvios da lei de Langevin geralmente são atribuídos a interações entre as partículas, à presença de partículas bloqueadas, ou a anisotropias relativamente altas.

Além disso, geralmente temos uma distribuição de partículas de diferentes tamanhos dentro de um mesmo material. Seja $f(\mu)$ uma função de distribuição geral dos momentos magnéticos em um sistema de grãos superparamagnéticos. A magnetização macroscópica será dada por [5, 30]:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) f(\mu) d\mu \quad (17)$$

Entretanto, aplicar a equação (17) em dados experimentais, devemos considerar uma função de distribuição apropriada. Geralmente, observações através de microscopia eletrônica indicam que a distribuição de volumes em sistemas granulares segue funções de distribuição do tipo log-normal [30]:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (18)$$

De acordo com a definição acima, o momento magnético médio é dado por $\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2/2)$. Deste modo, os parâmetros μ_0 e σ podem ser determinados através de um ajuste apropriado aplicado à curva de magnetização experimental. Além disso, se considerarmos as partículas como sendo esféricas, é possível obter a distribuição de tamanhos, a densidade de partículas e a distância média entre elas [30]. Além da curva de magnetização, existem outras medidas magnéticas que podem ser utilizadas para estudar sistemas superparamagnéticos. Além da espectroscopia Mössbauer, já comentada, medidas magnéticas macroscópicas em função

da temperatura são muito importantes e fornecem informações fundamentais no estudo de partículas finas. Neste tipo de medidas podemos destacar as medidas de magnetização *field-cooled* e *zero-field cooled*, que indicam com precisão a temperatura média de bolqueio e a distribuição de tamanhos de partículas, desde que apropriadamente analisadas [9, 29]. Outra técnica muito importante é a medida da susceptibilidade a.c., utilizando diversas frequências para o campo de excitação. Ao mudar a frequência, muda-se o número de partículas que conseguem responder à variação do campo naquela frequência, e a resposta do material muda sensivelmente. Para maiores detalhes, ver Refs. [1, 2, 8, 9, 29].

Partículas finas superparamagnéticas podem ser encontradas em diversos sistemas artificiais, tais como sólidos granulares, compósitos metal-isolante (cermetos), compostos híbridos, ferrofluidos congelados, e até mesmo muitos sistemas biológicos e geológicos, como solos, pedras, sangue [29]. Outros sistemas são nanocristalinos que tem duas fases, ambas ferromagnéticas à temperatura ambiente, mas que podem resultar em um sistema granular ferromagnético/paramagnético acima da temperatura de Curie de uma das fases. Nessa família podemos agrupar materiais extremamente doces do ponto de vista magnético como FeCuNbSiB [31] ou FeZrBCu [32], e até novos magnetos duros, como aqueles conhecidos por magnetos *spring-exchange* [33]. Todos esses sistemas apresentam propriedades físicas peculiares e intrigantes, que têm sido amplamente investigadas nos últimos anos. Entretanto, conforme já foi mencionado, os sistemas que têm despertado maior atenção devido às perspectivas em aplicações tecnológicas são os conhecidos como sistemas granulares, onde aparece o fenômeno da magnetoresistência gigante, que será visto brevemente na próxima seção.

IV Magnetoresistência Gigante em Sistemas Granulares

Nestes últimos doze anos, desde o descobrimento da magnetoresistência gigante (GMR) em multi-camadas [3], os chamados fenômenos de magnetotransporte gigante têm sido amplamente investigados, e inúmeros progressos têm sido verificados, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. É claro que além do interesse básico nos mecanismos que levam à observação de tais fenômenos, a grande quantidade de trabalhos na área têm sido impulsionados pelas enormes perspectivas em aplicações tecnológicas, principalmente como sensores magnéticos.

A magnetoresistência gigante foi observada pela primeira vez em 1988, por Baibich *et al.*, em multicamadas de Fe-Cr [3]. As camadas de Fe estavam acopladas antiferromagneticamente, e, ao aplicar um forte

campo magnético, a configuração passava a ser ferromagnética. Tal mudança na estrutura magnética do sistema era acompanhada por uma mudança “gigante” da resistividade do material. Rapidamente tal variação foi investigada em diversos sistemas, e diversos modelos teóricos apareceram para explicar o fenômeno. Em 1992 foi descoberta a magnetoresistência gigante em sistemas heterogêneos granulares, como Co-Cu e Fe-Ag [4]. Tais sistemas apresentam razões de magnetoresistência similares às observadas em multi-camadas, com a enorme vantagem de serem mais fáceis de produzir, além de não apresentarem anisotropias nas respostas ao campo magnético aplicado. Entretanto, esses materiais ainda não são usados na indústria, pois são necessários campos muito altos para obter boas razões de magnetoresistência, além de apresentarem uma leve irreversibilidade magnética (histerese). Com a continuidade das investigações, foram surgindo ao longo dos anos diversos sistemas que apresentam diferentes vantagens e propriedades peculiares, tais como estruturas de válvula de spin acopladas (ou não) através da interação de troca [34], multi-camadas com camadas magnéticas descontínuas [35], nanoestruturas híbridas que consistem basicamente de multi-camadas de filmes granulares [36], até culminar com a observação de uma magnetoresistência mais que gigante, colossal, em alguns óxidos de metais de transição [37]. Além da magnetoresistência, existe outro fenômeno análogo (mas com origem física diferente), descoberto em materiais magnéticos duros quando a corrente aplicada é uma corrente a.c. de alta frequência. Tal fenômeno é conhecido como magnetoimpedância gigante [38]

O efeito GMR observado em multicamadas magnéticas está relacionado com o acoplamento antiferromagnético (AFM) entre camadas magnéticas separadas por um espaçador não-magnético. Quando a orientação relativa da magnetização em camadas magnéticas vizinhas muda da configuração anti-paralela para a configuração paralela devido à aplicação de um campo magnético, a resistência elétrica é reduzida consideravelmente, resultando no efeito de magnetoresistência gigante. Entretanto, o acoplamento antiferromagnético não é um pré-requisito fundamental para a ocorrência da GMR. Existem outros sistemas além de multi-camadas acopladas antiferromagneticamente que também exibem enormes mudanças da resistência com o campo magnético. Em particular, fitas heterogêneas de CuCo, após tratamentos térmicos adequados, apresentam efeitos de GMR comparáveis aos melhores filmes finos e heteroestruturas [39-41]. No entanto, um requerimento básico para a observação da GMR é que os momentos magnéticos das entidades magnéticas que formam o sistema possam ser alterados com a aplicação de um campo magnético externo. De fato, atualmente é bem aceito que o mecanismo básico do fenômeno é o mesmo para todos esses sistemas, e tem origem no espalhamento dependente do spin dos elétrons de condução

que ocorre no interior das entidades magnéticas e na interface ferromagneto/não-magneto (FM/NM). Diversos trabalhos têm mostrado, seja experimentalmente ou teoricamente, que o espalhamento na interface FM/NM tem uma contribuição dominante na GMR, em comparação ao espalhamento que ocorre no interior da entidade magnética. Isto provavelmente ocorre pela presença de um potencial aleatório dependente do spin na interface [42]. Apesar do enorme esforço em entender melhor o fenômeno da GMR, existem ainda muitos problemas que permanecem sem solução. Entre eles, o problema das interações entre as entidades magnéticas ainda foi pouco explorado, provavelmente devido à dificuldade na caracterização estrutural das amostras.

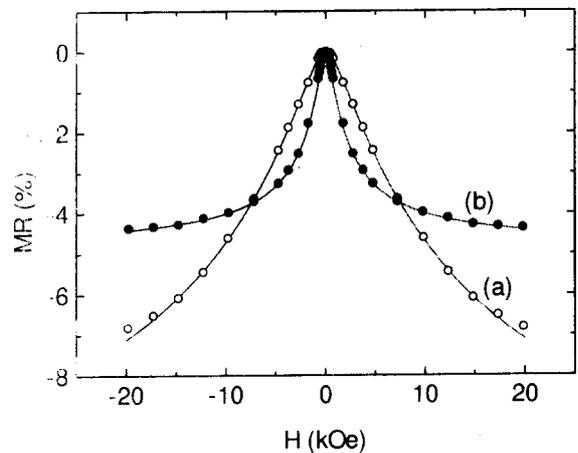


Figura 6. Curvas típicas de magnetoresistência em amostras granulares de Cu-Co. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente [30].

A Fig. 6 mostra duas curvas típicas de magnetoresistência observadas em amostras granulares de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, tratadas termicamente com o objetivo de alterar a microestrutura. Ambas amostras foram tratadas por 60 s utilizando aquecimento Joule [30, 40], sendo que a amostra (a) foi tratada com uma corrente elétrica de 6 A e a amostra (b) foi tratada com uma corrente de 6,5 A. Estudos estruturais realizados indiretamente através das curvas de magnetização indicam que as partículas em (b) são na média maiores do que em (a) [30], e isso aparece claramente da figura, pois a amostra (b) tende a saturar em campos menores, mas a amostra (a) apresenta uma razão de magnetoresistência maior, indicando que as partículas são menores (maior razão superfície/volume).

Em 1972, Gittleman *et al.* [43] usaram o modelo superparamagnético para descrever o efeito de um campo externo sobre a resistência em filmes granulares de Ni. Variações deste modelo são geralmente aplicadas à GMR em sistemas granulares. O modelo parte de algumas hipóteses iniciais, com o objetivo de obter uma descrição simples da MR. Supõe-se que os grãos têm tamanho uniforme e que a parte da condutividade dependente do campo é proporcional ao grau de correlação

entre os momentos de grãos vizinhos, fazendo a média sobre todas as configurações, $\langle \boldsymbol{\mu}_1(H) \cdot \boldsymbol{\mu}_2(H) \rangle / \mu^2$. Ignorando o espalhamento dentro dos grãos, a condutividade σ pode então ser escrita como:

$$\sigma(H, T) = \sigma_0(T) + \sigma_1(T) \langle \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \rangle / \mu^2 \quad (1)$$

onde σ_0 é a condutividade sem o campo magnético e σ_1 é um fator de proporcionalidade. A magnetoresistência pode então ser escrita como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \frac{\langle \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \rangle}{\mu^2}. \quad (2)$$

Admitindo que a única correlação entre os momentos dos grãos seja devida ao campo magnético aplicado, obtém-se que $\langle \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \rangle = \mu^2 [L(\mu H/kT)]^2$, sendo $L(\mu H/kT) = M/M_s$ a função de Langevin, e $M/M_s = m$ a magnetização relativa. Verifica-se portanto que a magnetoresistência depende da magnetização segundo uma lei parabólica:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \left(\frac{M}{M_s} \right)^2. \quad (3)$$

Os argumentos muito simples expostos anteriormente implicam que em um sistema granular a magnetoresistência é proporcional ao quadrado da magnetização. No entanto, os experimentos mostram que, de fato, a curvas de MR vs. M/M_s têm um comportamento parabólico quando o campo aplicado é fraco. Contudo, quando o campo é forte, a curva se desvia consideravelmente de uma parábola. De fato, desvios mais ou menos acentuados da relação quadrática entre a MR e a magnetização ocorrerão se algumas das hipóteses iniciais do modelo de Gittleman *et al.* não forem verdadeiras.

Por exemplo, sabe-se que em sistemas reais há uma distribuição de tamanhos de partículas magnéticas. O efeito de tal distribuição na GMR foi investigado somente recentemente [30]. Outra hipótese que deve ser questionada é a não consideração das interações entre as partículas magnéticas. No caso dos materiais granulares ainda existem poucos trabalhos onde são estudadas as interações entre as entidades magnéticas, seja do ponto de vista teórico, seja do experimental. Nestes sistemas existe uma vasta distribuição de tamanhos de aglomerados, e a sua caracterização estrutural é bastante complicada, dificultando as análises dos dados experimentais e o desenvolvimento de teorias apropriadas. Entretanto, existem fortes indícios [6, 44] de que as interações entre as partículas magnéticas têm um papel relevante nas propriedades magnéticas e de transporte desses materiais, e estudos sistemáticos de diversas configurações se fazem necessários para aprofundar o conhecimento do problema.

V Conclusões

Foi feita uma revisão do conceito de superparamagnetismo, introduzindo as idéias principais e dando uma visão geral do problema, citando diversas referências para um estudo mais aprofundado de quem tiver interesse. O superparamagnetismo, apesar de ser estudado a mais de cinquenta anos, ainda possui muitos aspectos inexplorados, e com a miniaturização cada vez maior em novos materiais, o limite superparamagnético vem se aproximando de nosso cotidiano a cada dia. Um fenômeno físico particular, a magnetoresistência gigante em sistemas granulares superparamagnéticos, foi vista com maior detalhe, como uma ilustração da variedade e complexidade dos problemas que podem surgir a partir do estudo de partículas nanocristalinas. Além das inúmeras aplicações citadas no artigo, vale a pena destacar novas perspectivas que vêm surgindo nos últimos anos como desenvolvimento das pesquisas sobre magnetoresistência. Hoje em dia existe um enorme esforço no estudo de novos sistemas que permitem o controle do spin eletrônico em sistemas nanoestruturados, inaugurando uma nova área de magnetismo conhecida como *spintronics* (ou, eletrônica de spin). O eventual desenvolvimento de dispositivos onde o spin do elétron seja controlado pode vir a ter perspectivas incríveis no futuro da eletrônica, com conseqüências ainda inimagináveis [45, 46].

Sendo assim, nesta nova era da nanotecnologia as partículas finas magnéticas desempenham um papel muito importante, tanto no aspecto científico quanto no tecnológico. O interesse científico provém do fato de que os materiais com tais partículas nanoscópicas possuem alguns comportamentos muito intrigantes, cujo estudo pode ajudar a entender diversos fenômenos magnéticos [47]. Do ponto de vista tecnológico, as aplicações já citadas abrem portas nos mais diversos campos do conhecimento, incluindo sistemas computacionais, sensores, aplicações em medicina, e outros campos ainda por descobrir e investigar.

Agradecimentos

Agradeço à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro recebido.

Referências

- [1] *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, editado por G.C. Hadjipanayis e G.A. Prinz, Vol. 259 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics (Plenum Press, New York, 1991).
- [2] *Magnetic Properties of Fine Particles*, editado por J.L. Dormann e D. Fiorani, (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [3] M.N. Baibich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2742 (1988).
- [4] A.E. Berkowitz *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992); J.Q. Xiao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).

- [5] M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodríguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.* **185**, 331 (1998).
- [6] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto e F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52**, 15398 (1995).
- [7] S. Morup e E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3278 (1994).
- [8] J. Garcia-Otero, A.J. Garcia-Bastida e J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).
- [9] C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* **69**, 5267 (1991).
- [10] A. Hütten e G. Thomas, *Ultramicroscopy* **52**, 581 (1993).
- [11] A. Lopez, F.J. Lazaro, R. Von Helmolt, J.L. Garcia-Palacios, J. Wecker e H. Cerva, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, 221 (1998).
- [12] J.L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogués, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc and J.P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, L139 (1998).
- [13] J.R. Childress e C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **43**, 8089 (1991).
- [14] S. Mitani, H. Fujimori e S. Ohnuma, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 919 (1998).
- [15] A.B. Pakhomov, X. Yan e Y. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
- [16] C.P. Bean e J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120 (1959).
- [17] *Introduction to Magnetic Materials*, B.D. Cullity, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts (1972).
- [18] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto e F. Vinai, *Phys. Rev. B* **60**, 12207 (1999).
- [19] E.C. Stoner e E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240**, 599 (1948); Reimpresso por *IEEE Trans. Magn.* **27** (4), 3475 (1991).
- [20] D.A. Dimitrov e G.M. Wysin, *Phys. Rev. B* **54**, 9237 (1996).
- [21] M. El Ghannami, C. Gómez-Polo, G. Rivero e A. Hernandez, *Europhys. Lett.* **26**, 701 (1994).
- [22] J.L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prenè, J.P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui e M. Nogués, *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).
- [23] M. El-Hilo, R.W. Chantrell e K. O'Grady, *J. Appl. Phys.* **84**, 5114 (1998).
- [24] G. Szabó e G. Kádár, *Phys. Rev. B* **58**, 5584 (1998).
- [25] D. Kechrakos e K.N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **58**, 12169 (1998).
- [26] J.M. González, O.A. Chubykalo e J. Gonzáles, *Phys. Rev. B* **55**, 921 (1997).
- [27] M. Knobel, E.F. Ferrari e F.C.S. da Silva, *Mater. Sci. Forum* **302-303**, 169 (1999).
- [28] R. Iglesias, H. Rubio e S. Suárez, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2503 (1998).
- [29] J.L. Dormann, D. Fiorani e E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (1997).
- [30] E.F. Ferrari, F.C.S. Silva e M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, 6086 (1997).
- [31] A. Hernando e T. Kulik, *Phys. Rev. B* **49**, 7064 (1994).
- [32] A. Slawska-Waniewska, P. Nowicki, H.K. Lachowicz, P. Gorria, J.M. Barandiarán e A. Hernando, *Phys. Rev. B* **50**, 6465 (1994); A. Slawska-Waniewska e J.M. Grenèche, *Phys. Rev. B* **56**, R8491 (1997).
- [33] R.W. McCallum, A.M. Kadin, G.B. Clemente e J.E. Keem, *J. Appl. Phys.* **61**, 3577 (1987); E.F. Kneller e R. Hawing, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3588 (1981).
- [34] B. Dieny *et al.*, *Phys. Rev. B* **43**, 1297 (1991), B. Dieny *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **93**, 101 (1991).
- [35] T.L. Hylton *et al.*, *Science* **261**, 1021 (1993).
- [36] A. Barthelemy *et al.*, *Phys. World Nov.* **1994**, 34 (1994).
- [37] R. von Helmolt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [38] F.L.A. Machado *et al.*, *J. Appl. Phys.* **73**, 6387 (1993).
- [39] Wecker *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1985 (1993); *IEEE Trans. Magn.* **29**, 3087 (1993); B. Dieny *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **126**, 437 (1993).
- [40] P. Allia *et al.*, *J. Appl. Phys.* **76**, 6817 (1994); *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 617 (1995).
- [41] R.H. Yu *et al.*, *Phil. Mag. Lett.* **71**, 193 (1995); *J. Appl. Phys.* **78**, 392 (1995).
- [42] R. Camley e J. Barnas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 664 (1989); S. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **45**, 8689 (1992).
- [43] J.I. Gittleman *et al.*, *Phys. Rev. B* **5**, 3609 (1972).
- [44] J. F. Gregg, *et al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 1064 (1994).
- [45] R. Matthews, *New Scientist*, 28/02/98, p. 24.
- [46] J. Gregg *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **175**, 1-9 (1997).
- [47] M. Knobel, *Ciência Hoje* 27, No. 159, p. 32, abril de 2000.