

Caracterização e Estudo de Fluido Magnético Baseado em Nitreto de Ferro

Tese apresentada

por

Cimei Borges Teixeira

ao

Instituto de Física

como requisito para a obtenção

do grau de

Doutor

em

Física

Universidade de Brasília

Brasília - DF

[Março] [2007]

Resumo

Medidas de magnetização, ressonância magnética do elétron e outras técnicas acessórias foram utilizadas no presente estudo para investigar uma amostra de fluido magnético não aquoso baseado em nitreto de ferro contendo cerca de 2×10^{16} partículas/cm³. Dados de microscopia eletrônica de transmissão indicam um formato esférico para as partículas, possuindo estas um diâmetro médio de 12,2 nm, com dispersão de 0,14. O espectro Mössbauer da amostra, a 77 K, indica a presença de 95% da fase γ' -Fe₄N na amostra, com um resíduo de 5% da fase ϵ -Fe₃N. A dependência com a temperatura da magnetização foi investigada sob a condição da amostra congelada inicialmente na ausência de campo (ZFC), no intervalo de temperaturas de 4 a 165K. Os dados ZFC foram ajustados usando-se uma abordagem que leva em consideração a dependência da anisotropia magnetocristalina com a temperatura, tornando a descrição da situação experimental mais realística. Espectros de ressonância do elétron foram ajustados, sugerindo informações sobre formação de aglomerados na amostra.

Abstract

Magnetization measurements, electron magnetic resonance and other accessories techniques were used in the present study to investigate a non-aqueous iron-nitride-based magnetic fluid (MF) sample containing about 2×10^{16} particles/cm³. The TEM micrographs indicated spherical-shaped iron nitride nanoparticles with an average diameter of 12.2 nm and diameter dispersity of 0.14. The 77K Mössbauer spectrum of the frozen MF sample indicated the presence of about 95% of the γ' -Fe₄N phase, with a residual 5% of the ε -Fe₃N phase. The temperature dependence of the magnetization was investigated under zero-field-cooled (ZFC) condition, in the temperature range of 4 to 165K. The ZFC-data were curve-fitted using a new approach that takes into account the particle size distribution and the temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy, making the description of the experimental situation more realistic. Electron magnetic resonance was fitted, providing some information about de clusters formation on the sample.

Agradecimentos

À minha esposa Valéria e minha filha Bruna pelo apoio, compreensão e amor constantes.

Aos meus pais, Valdenor e Aristéia, dentre muitas coisas, pela maior herança: educação.

Ao meu orientador, Prof. Paulo César, pela longa data de orientação e amizade.

Ao colega Olavo, por impagáveis auxílios e extrema boa vontade.

Ao Prof. Kalil, pela paciência e auxílio da condução das experiências e pelo aconselhamento.

Ao Instituto de Física da UFG, principalmente ao Prof. Pelegrini e a Dr. Ana Rita, que muito auxiliaram no levantamento de dados.

Aos Professores Andris, Gargano e Magela, fontes de apoio e consultoria.

Ao Dr. Buske, que sintetizou e cedeu a amostra para estudo.

À Comissão de Pós-Graduação do Instituto de Física da UnB, pela compreensão e suporte.

À Profa. Elisa Saitovitch pela disposição e eficiência, sem a qual não poderia apresentar esta tese a contento.

À Célia e demais funcionários da Secretaria de Pós, sempre atenciosos.

Ao amigo Marcelo que ajudou muito na parte laboratorial.

Aos vários amigos do BRB e CNPq, pela formidável camaradagem.

Aos inúmeros colegas, aos quais peço desculpas por não citá-los um a um, por simples falta de espaço.

Sumário

Prefácio	1
1 A Questão das unidades	3
2 Princípios da teoria do magnetismo	11
2.1 O momento angular	11
2.2 Momentos magnéticos do elétron	13
2.3 O momento magnético de um átomo	14
2.4 Susceptibilidade Paramagnética	23
2.5 Ferromagnetismo no modelo de campo local.....	25
2.6 Superparamagnetismo[2]	32
3 Princípios da técnica de EPR	38
3.1 O átomo e o campo magnético (fenômeno da ressonância).....	38
3.2 Equações de Bloch	42
4 A amostra de estudo	48
4.1 Sobre compostos de nitreto de ferro	48
4.2 Preparação da amostra	55
4.3 Dados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	56
4.4 Dados de Espectroscopia Mossbauer	59

5 Medidas de magnetização	61
5.1 Introdução	61
5.2 Identificação do Problema	63
5.2.1 Papusoi	63
5.2.2 Mamiya e Nakatani	71
5.2.3 Cregg e Bessais	72
5.2.4 Modelo Proposto	75
5.3 Os modelos e seus resultados	78
6 Estudando fluidos magnéticos via técnica de EPR	91
6.1 Análise dos Espectros	91
6.2 Cálculo da Anisotropia	105
7 Conclusão	111
Bibliografia	114

Prefácio

A síntese de fluidos magnéticos e o estudo sistematizado de suas propriedades teve início em meados da década de 1960, através dos trabalhos de Rosensweig e seu grupo de pesquisas. O termo "ferrofluido", que hoje não é considerado muito apropriado para rotular um fluido magnético, também foi cunhado nesta época. Uma longa e interessante discussão sobre os primeiros métodos de preparação, bem como os problemas de estabilidade de colóides magnéticos, é apresentada em [40].

De uma forma simplificada, pode-se dizer que um fluido magnético é uma suspensão coloidal de nanopartículas magnéticas. A estabilidade do fluido, ou seja, a não aglomeração das partículas, seja por sedimentação, ou pela atração magnética entre as partículas, ou por interações de Wan der Walls, pode ser obtida por duas maneiras diferentes, de forma que estas caracterizam os fluidos magnéticos em dois grandes grupos: iônicos e surfactados.

Nos fluidos iônicos, as partículas possuem uma carga elétrica superficial de sinal oposto ao da carga atribuída ao meio em que estão suspensas. Este procedimento torna o fluido eletricamente neutro e evita que, em função da repulsão eletrostática, as partículas formem grandes aglomerados. Esta distribuição de cargas pode ser controlada pelo pH da solução.

A estabilidade dos fluidos surfactados é garantida por uma barreira física que reveste cada partícula magnética. A espessura desta barreira, ou da cobertura das partículas, determina uma distância mínima entre os centros magnéticos das partículas, impedindo a aglomeração.

O tipo de solvente utilizado também serve como tipificação do fluido magnético, em que a água ou solventes de petróleo são os mais comuns. Têm-se então os fluidos aquosos e os não-aquosos.

Um melhor entendimento das propriedades destes materiais, com aplicações nas mais diversas áreas de tecnologia e pesquisa, deste aeroespacial até a biologia e medicina, justifica a crescente pesquisa neste campo.

No presente trabalho, através das técnicas experimentais disponíveis, a saber: ressonância paramagnética eletrônica (EPR, de "Electron Paramagnetic Resonance"), medidas de magnetização, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia Mössbauer, procura-se apresentar um estudo sobre um fluido magnético não-aquoso baseado em partículas de nitreto de ferro. Compostos de nitreto de ferro possuem várias fases cristalinas e propriedades magnéticas que variam entre as fases. Algumas destas fases, como será discutido no capítulo que trata da amostra de estudo, surgem como promissoras para o uso em fluidos magnéticos.

Este trabalho está organizado de forma a apresentar aspectos básicos do magnetismo e das técnicas experimentais utilizadas, tratando inicialmente do problema dos sistemas de unidades utilizados em magnetismo. Quanto ao trabalho experimental em si, informações sobre a amostra de estudo, os dados obtidos experimentalmente e os ajustes e modelos utilizados para descrever estes dados, aparecem em sequência. Um maior destaque é dado aos ajustes dos espectros de EPR e no modelo que foi criado para descrever as curvas de magnetização com a amostra congelada na ausência de campo magnético (ZFC).

1

A Questão das unidades

O estudo das propriedades magnéticas dos materiais, dada a sua grande variedade, é bem complexo. Tal característica já é evidenciada logo de início, quando se observa que o sistema de unidades a ser utilizado tem íntima relação com as primeiras definições. Isto acaba se refletindo nos conceitos e expressões utilizados na teoria, ao ponto de se ter para uma mesma grandeza, expressões aparentemente não semelhantes.

Em face das dificuldades que a questão das unidades apresenta, seguindo o exemplo dos livros texto utilizados na confecção deste material ([8] e [11]), é interessante que se destine o primeiro capítulo para a discussão, mesmo que de forma simples, das origens e peculiaridades dos sistemas de unidades mais comuns e para que fique claro que a escolha de um ou outro sistema para estudos na área do magnetismo tem se justificado, atualmente, na especialidade que se pretende estudar e no material de estudo e pesquisa que se encontra sedimentado.

A discussão básica está no uso do sistema internacional (SI), também chamado de sistema MKS, ou do sistema CGS. O SI apresenta inúmeras vantagens em relação aos demais sistemas, ele é de uso corrente na maioria dos cursos acadêmicos, é padrão na maioria dos países do mundo e representa um conjunto completamente coerente de unidades.

No magnetismo, o sistema CGS também é conhecido como *emu* (de “ electromagnetic units”), contudo, em problemas de eletricidade, um conjunto de unidades chamado de *esu* (de “ electrostatic units”) pode também ser utilizado. Toda vez que estes sistemas

são utilizados em um mesmo problema, a velocidade da luz (c) aparece nas equações, basicamente pelo fato de que se a carga do elétron é medida em esu , o correspondente valor em emu é obtido dividindo-se esta carga pela velocidade da luz (e/c). Como exemplos: O momento magnético μ devido a uma corrente i que percorre um “loop” de área A deve ser escrito como $\mu(emu) = i(esu)A/c$. No SI este problema não ocorre, pois $\mu = iA$, invariavelmente. O magneton de Bohr (μ_B), é definido, em unidades eletromagnéticas, como $\mu_B = eh/4\pi mc = [(4,80 \times 10^{-10} esu)(6,62 \times 10^{-27} ergs)/4\pi(9,11 \times 10^{-28} g)(3,00 \times 10^{10} cm/s)] = 9,27 \times 10^{-21} erg/Oe$; pelo SI, tem-se $\mu_B = eh/4\pi m = [(1,60 \times 10^{-19} C)(6,63 \times 10^{-34} Js)/4\pi(9,11 \times 10^{-31})] = 9,27 \times 10^{-24} J/T$.

Não obstante as vantagens do SI sobre o CGS, o uso deste no magnetismo, levando-se em conta a enormidade de informação que foi estabelecida por base no sistema CGS, pode ser contraditório e confuso. Acredita-se que o sistema CGS (emu) torna as equações mais simples que as equivalentes no SI, o que, provavelmente, é uma das razões para o uso deste sistema na grande maioria dos trabalhos e artigos sobre magnetismo.

Diferentemente de áreas de estudo onde o SI e o CGS podem conviver em harmonia, pois as grandezas se diferenciam somente na questão do tamanho das unidades, quando se fala de magnetismo, a diferença começa a surgir de acordo com o tratamento que é utilizado quando das definições. No SI, define-se o campo B , em função da força existente entre dois fios condutores, e depois se define o campo H , sendo que há uma diferenciação entre B e H no vácuo. A magnetização é tratada em termos de correntes elétricas atômicas no interior da matéria. No CGS, H é definido primeiro e a magnetização é tratada em termos de pólos magnéticos. Em princípio, não há diferença entre B e H , no vácuo. Isto torna

a forma de muitas equações diferentes, dependendo do sistema, ou conjunto de unidades, utilizado.

Como ilustração, a tabela 1 mostra uma comparação entre as expressões obtidas no tratamento teórico via unidades CGS e as equivalentes, neste mesmo tratamento, se fosse utilizado o sistema SI. Deve-se atentar para o fato de que este comparativo não segue o procedimento normalmente utilizado para o desenvolvimento da teoria quando a premissa é a utilização do SI. A tabela 1, não é portanto uma tabela de conversão. Na teoria construída por base no SI, começa-se com a definição de B , na expressão $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$, e não pela definição de H , como no CGS.

O problema da não definição única do SI surge quando se tem que levar em consideração o meio polarizável. Neste caso, o CGS, por não ser racionalizado, é alto-consistente e satisfatório. Isto reforça ainda mais a insistência por muitos do uso do CGS e a relutância em se trocar para o SI.

De qualquer forma, o SI é utilizado na grande maioria das demais áreas do conhecimento e se percebe uma tendência para o uso deste também no magnetismo. Para tal, muita atenção e cuidado devem ser garantidos para que a transição seja simples, direta e não ambígua. Na medida do possível, o uso de fatores de conversão que envolvam múltiplos de 4π , devem ser evitados. A definição da susceptibilidade magnética, no SI, requer cuidados especiais.

Nesta ligação, podemos revisar e estabelecer as principais diferenças entre o CGS e o SI, nas definições e nomeclaturas, quando se fala de magnetismo.

Descrição	CGS	SI
Lei de Coulomb da força entre dois polos	$F = \frac{p_1 p_2}{d^2}$ dinas ⁽¹⁾	$F = \frac{p_1 p_2}{4\pi\mu_0 d^2}$ newtons ⁽²⁾
Força em um pólo	$F = pH$ dinas ⁽³⁾	$F = pH$ newtons
Campo devido ao pólo	$H = \frac{p}{d^2}$ Oe	$H = \frac{p}{4\pi\mu_0 d^2}$ ampère-voltas/metro
Momento magnético	$m = pl$ ergs/Oe	$m = pl$ weber-metro
Energia potencial	$E_p = -mH \cos\theta$ ergs	$E_p = -mH \cos\theta$ joules
Magnetização	$M = \frac{m}{V} = \frac{p}{A}$ ergs/Oe cm ³ ⁽⁴⁾	$M = \frac{m}{V} = \frac{p}{A}$ weber/metro ²
Campo devido a um condutor retilíneo	$H = \frac{2i}{10r}$ Oe	$H = \frac{i}{2\pi r}$ ampère/metro
Campo de um "loop"	$H = \frac{2\pi i}{10R}$ Oe	$H = \frac{i}{2R}$ ampère/metro
Momento magnético de um "loop"	$m = \frac{Ai}{10}$ ergs/Oe	$m = \mu_0 Ai$ weber-metro
Campo de um solenóide	$H = \frac{4\pi ni}{10L}$ Oe	$H = \frac{ni}{L}$ ampère-voltas/metro
Momento magnético de um solenóide	$m = \frac{nAi}{10}$ ergs/Oe	$m = \mu_0 nAi$ weber-metro
B e H no vácuo	$B = H$	$B = \mu_0 H$
Relação entre B, H e M	$B = H + 4\pi M$	$B = \mu_0 H + M$ ⁽⁵⁾ ; $B = \mu_0 H + \mu_0 M$ ⁽⁶⁾
Susceptibilidade por volume	$\chi = \frac{M}{H}$ emu/cm ³ Oe	$\chi = \frac{M}{H}$ weber/ampère metro
Permeabilidade absoluta	$\mu = \frac{B}{H}$ emu/cm ³ Oe	$\mu = \frac{B}{H}$ weber/ampère metro
Permeabilidade relativa		$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{B}{\mu_0 H}$ weber/ampère metro
Relação entre permeabilidade e susceptibilidade	$\mu = 1 + 4\pi\chi$	$\mu = \mu_0 + \chi$

Tab. 1.1. Grandezas magnéticas no CGS e SI. Nesta tabela, para o momento magnético é atribuído a letra m , para não haver confusão com o μ da permeabilidade. (1) A unidade de pólo magnético é definida como sendo aquela que exerce em outra unidade de pólo magnético a força de 1 dina quando os polos estão separados por 1 cm. (2) A unidade de pólo magnético é definida como sendo aquela que exerce em outra unidade de pólo magnético a força de 1 N quando os polos estão separados por 1 m. (3) Esta equação define H como a intensidade de campo que, tendo o valor de 1 Oe, exerce uma força de 1 dina em uma unidade de pólo. (4) também aparece nas unidade emu/cm³, ou simplesmente, emu. (5) Kennely. (6) Sommerfeld.

No sistema SI, as fórmulas que tratam de força, energia, momento magnético, etc. são em termos da *indução* B . A *força magnética* H , raramente é utilizada sozinha, surgindo somente quando se calcula o efeito magnético de uma corrente elétrica, ou casos similares. Quando H se relaciona com qualquer outra quantidade, a permeabilidade do vácuo μ_0 , deve ser introduzida, por exemplo, no vácuo $B_0 = \mu_0 H$. O valor de μ_0 é $4\pi \times 10^{-7}$ T·m/A. No sistema CGS, toda a formulação é em termos da *intensidade de campo* H , medida em *oersteds*. A permeabilidade do vácuo corresponde a unidade, tornando a indução, medida em *Gauss*, no vácuo, numericamente igual a intensidade de campo. Aqui, as unidades *Gauss* e *oersteds* são equivalentes, representando nomes diferentes para *maxwell/cm²*. Para a magnetização M , utiliza-se *emu/cm³*, quando esta aparece multiplicada por 4π , utiliza-se *Gauss*. O *maxwell* corresponde quantitativamente a uma linha de força.

Duas alternativas podem ser utilizadas na aplicação do SI ao magnetismo, sendo de escolha arbitrária, pois não apresentam contradição entre si. Há a opção da versão Kennelly (1936), primeiramente aceita pelos engenheiros eletricitistas e a versão Sommerfeld (1948), preferida pelos físicos.

Na versão Sommerfeld do SI, a indução em um meio polarizável é dada por $B = \mu_0(H + M) = B_0 + \mu_0 M$, onde M é a magnetização por unidade de volume. Na versão Kennelly, $B = \mu_0 H + J$, onde J corresponde a polarização magnética. Percebe-se aqui somente uma divergência de nomenclatura. No CGS, tem-se que $B = H + 4\pi M$ (algumas vezes M é substituído por I ou J , mas todos correspondem a magnetização por volume).

A aplicação do SI ao magnetismo enfrenta uma dificuldade no que tange a necessidade de se distinguir entre dois tipos de indução. A indução que estaria presente no

espaço vazio quando o objeto de estudo estivesse ausente e a que realmente está no objeto. Geralmente, no SI, a indução no vácuo é atribuída o símbolo $B_0 (= \mu_0 H)$, é chamada simplesmente de campo e é medida em *Teslas* (T), H é medido em *ampère/metro* e não costuma ser muito útil.

No CGS, B_0 e H podem ser utilizados simultaneamente, desde que fique claro que B_0 corresponde a indução no vácuo. A indução em qualquer outro meio, em ambos os sistemas é chamada de B .

As condições de contorno, ou melhor, de continuidade nas fronteiras, devem ser claramente especificadas. Não há, em princípio, diferenças entre o CGS e o SI, pois as componentes normais de B e as componentes tangenciais de H e B_0 , respectivamente aos sistemas, são contínuas na fronteira entre dois meios diferentes.

Partindo da idéia que é mais fácil se medir acuradamente massa do que volume, também se costuma preferir medições relacionadas a unidade de massa do que unidade de volume, por exemplo, a magnetização por unidade de massa σ é dada por M/ρ , onde ρ é a densidade.

Outra fonte de confusão é a definição da susceptibilidade magnética por volume no SI, pois diferentes autores definem susceptibilidade de forma diferente. Na versão Sommerfeld, a susceptibilidade por volume é definida como a magnetização dividida pelo campo enquanto que na versão Kennelly, é a polarização dividida pelo campo. O problema é como se define o campo. Parece mais lógico, e preferível, se definir, no SI, pelo esquema Sommerfeld, a susceptibilidade por volume como sendo a razão entre a magnetização e o campo

B_0 que a produziu ($\chi = M/B_0 = M/\mu_0 H$). O que torna, inclusive, a conversão para o CGS mais fácil.

Quanto ao torque que atua em um dipolo magnético, quando este está sob a presença de um campo, o tratamento dado pelas versões Sommerfeld e Kennelly são um pouco diferentes, uma vez que a definição de momento magnético é diferente. O dipolo magnético, no esquema Sommerfeld (magnetização), é $\mu_s = VM$, onde V é o volume da amostra, o torque é $T = \mu_s \times (\mu_0 H) = \mu_s \times B_0 = VM \times B_0$. Já no esquema Kennelly (polarização), o momento magnético é $\mu_k = VJ$, o torque é $T = \mu_k \times H = VJ \times H = V\mu_0 M \times B_0/\mu_0$, pois $J = \mu_0 M$ e $B_0 = \mu_0 H$. Os resultados são os mesmos, contudo a versão Sommerfeld, pelo menos para os físicos, é mais conveniente, pois não se faz uso do H .

A tabela 2 apresenta as conversões de unidade mais comuns entre o SI e o CGS.

Grandeza	SI	CGS
Permeabilidade no vácuo	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$	1
Força magnética (campo)	H A/m $1 \text{ A/m} = 1,257 \times 10^{-2} \text{ Oe}$	H oersted (Oe) $1 \text{ Oe} = 79,58 \text{ A/m}$
Indução no vácuo (campo)	B_0 tesla (T) $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$ $B_0 = \mu_0 H$	B gauss (G) $B = H$
Indução em um meio	$B = B_0 + \mu_0 M$	$B = H + 4\pi M$
Magnetização por unidade de volume	M J/Tm ³ ou A/m $1 \text{ J/Tm}^3 = 10^{-3} \text{ erg/Oe cm}^3$	M erg/Oe cm ³ $1 \text{ erg/Oe cm}^3 = 10^3 \text{ J/Tm}^3$
Magnetização por unidade de massa	$\sigma = \frac{M}{\rho} \text{ T Kg}$ $1 \text{ J/T Kg} = 1 \text{ erg/Oe g}$	$\sigma = \frac{M}{\rho} \text{ erg/Oe g}$
Polarização magnética (definida por)	J (T) $B = B_0 + J$	$4\pi M$ (G) $B = H + 4\pi M$
Momento de dipolo de magnetização (Sommerfeld)	$\mu_s = VM$	
Momento de dipolo de polarização (Kennelly)	$\mu_k = VJ$	
Susceptibilidade por unidade de volume	$\chi_V = \frac{M}{B_0} \text{ J/T}^2 \text{ m}^3$ $10 \text{ J/T}^2 \text{ m}^3 = 10^{-6} \text{ erg/Oe}^2 \text{ cm}^3$	$\chi_V = \frac{M}{H} \text{ erg/Oe}^2 \text{ cm}^3$
Susceptibilidade por unidade de massa	$\chi_m = \frac{\chi_V}{\rho} \text{ J/T}^2 \text{ Kg}$ $10^{-2} \text{ J/T}^2 \text{ Kg} = 10^{-6} \text{ erg/Oe}^2 \text{ g}$	$\chi_m = \frac{\chi_V}{\rho} \text{ erg/Oe}^2 \text{ g}$
Susceptibilidade por mol (χ_M)	$10^{-5} \text{ J/T}^2 \text{ mol} = 10^{-6} \text{ erg/Oe}^2 \text{ mol}$	
Força em uma amostra ferromagnética sujeita a um gradiente de campo	$F_z = m\sigma \frac{dB_0}{dz}$	$F_z = m\sigma \frac{dH}{dz}$
Força em uma amostra paramagnética	$F_z = m\chi B_0 \frac{dB_0}{dz}$	$F_z = m\chi H \frac{dH}{dz}$
Magneton de Bohr	$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9,2732 \times 10^{-24} \text{ J/T}$	$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 9,2732 \times 10^{-21} \text{ erg/Oe}$
Permeabilidade relativa	$\mu = \frac{B}{B_0} = 1 + \mu_0 \chi_V$	$\mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi \chi_V$
Torque	$T = VM \times B_0$ (Sommerfeld) $T = VJ \times H$ (Kennelly)	$T = VM \times H$
Campo de Desmagnetização	$(B_0)_D = DM$ $D = \frac{\mu_0 N}{4\pi}$	$(H)_D = NM$

Tab. 1.2. Conversões SI e CGS

2

Princípios da teoria do magnetismo

2.1 O momento angular

Pode-se dizer, de maneira geral, que campos magnéticos se originam de cargas elétricas em movimento. Pode-se então concluir, sob uma visão clássica, que um elétron, ou qualquer outra partícula, esteja sozinha ou em grupo, desde que possua carga elétrica e momento angular, apresenta propriedades magnéticas.

Sob a visão quântica, somente é possível calcular, ou conhecer, simultaneamente o quadrado do momento angular total e uma de suas componentes (relações de comutação). Por simplicidade, há preferência em se trabalhar com a componente no eixo z e utiliza-se o termo "spin" para descrever a propriedade de momento angular das partículas no nível atômico e/ou nuclear.

A mecânica quântica também mostra que o valor máximo, observável experimentalmente, de uma componente do momento angular de uma partícula é um múltiplo, inteiro ou semi-inteiro, de $h/2\pi$, onde h é a constante de Plank. Para um átomo, o momento angular eletrônico total, descrito pelo número quântico J , depende do momento angular de spin e do momento angular orbital. Desta forma, tem-se para a magnitude do momento angular L , a expressão:

$$L = \hbar [J(J + 1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.1)$$

onde \hbar corresponde a $h/2\pi$.

Os estados do átomo são caracterizados por somente um valor de J e este determina, de certa forma, o valor do momento magnético deste. Quando J é igual a zero, o átomo não tem momento magnético associado, pois, conforme a expressão 2.1, não tem momento angular. Nos demais casos ele possui um momento magnético μ cuja direção é paralela ao vetor momento angular.

No cálculo da componente do momento angular atômico (a componente z é a preferida) surge outro número quântico, chamado de número quântico magnético (M_J). Os $2J + 1$ possíveis valores de M_J definem estados orientacionais para o átomo. Caso J seja igual a $\frac{1}{2}$, tem-se para M_J o valor $\frac{1}{2}$, ou $-\frac{1}{2}$. Caso J seja igual a 1, tem-se como possíveis valores de M_J : 1, 0, -1 . E assim por diante.

A componente de L na direção z obedece então à expressão:

$$L_z = \hbar M_J. \quad (2.2)$$

A degenerescência dos estados caracterizados por um J e múltiplos M_J é quebrada ao se colocar o átomo na presença de um campo magnético uniforme, pois de acordo com as orientações dos momentos magnéticos, descritos por M_J , o átomo possuirá diferentes valores de energia potencial. Como exemplo simples, para $J = \frac{1}{2}$, dois estados energéticos diferentes surgem quando μ está orientado na direções paralela e anti-paralela ao campo, pois $M_J = \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

2.2 Momentos magnéticos do elétron

Retornando ao fato de que corrente elétrica gera campo magnético, pode-se associar um momento (de dipolo) magnético a um loop de corrente. O valor deste momento é encontrado multiplicando-se o valor da corrente pela área do loop (iA). Entendendo-se que as propriedades magnéticas do elétron surgem em função do seu movimento, de forma simplificada, pode-se comparar os movimentos do elétron a loops de corrente, isto então permite associar momentos magnéticos tanto para o movimento orbital do elétron, como para o seu spin.

Supondo que o elétron, de carga e e massa m , executa uma órbita circular de raio r , com velocidade angular ω , uma corrente elétrica, em direção oposta, de valor $i = e\omega/2\pi$ é gerada. O cálculo do módulo do momento magnético orbital fica da seguinte forma:

$$\mu = iA = -e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2 = -\frac{1}{2} e\omega r^2. \quad (2.3)$$

Esta grandeza é o módulo de um vetor cuja direção é perpendicular ao plano orbital.

O módulo do momentum angular deste elétron, devido ao seu movimento orbital é:

$$L = mr^2\omega, \quad (2.4)$$

onde mr^2 corresponde ao momento de inércia.

Combinando estas duas últimas expressões:

$$\mu = -\frac{e}{2m}L. \quad (2.5)$$

Uma vez que L é quantizado em unidades de $h/2\pi$, onde h é a constante de Plank, deduz-se que o menor valor não nulo permitido para o momento magnético é:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m}, \quad (2.6)$$

que é conhecido como o magneton de Bohr e serve de unidade para se medir os momentos magnéticos relativos ao elétron. Com as devidas substituições, tem-se para este o valor de $9,2732 \times 10^{-24}$ J/T (SI) ou $9,2732 \times 10^{-21}$ erg/Oe (CGS).

De maneira mais geral, o momento magnético do elétron é dado por $\mu = \gamma L$, onde γ é chamado de razão magnetomecânica (ou giromagnética) e assume o valor $-e/2m$ para o movimento orbital e $-e/m$ para o spin.

2.3 O momento magnético de um átomo

Com o estudo feito para o elétron, pode-se concluir que as propriedades magnéticas deste estão intimamente relacionadas com o seu momento angular, que, sob o tratamento quântico, envolve os números quânticos associados a esta grandeza. Para um átomo, intui-se que a existência de um momento magnético atômico dependerá da contribuição de cada momento magnético associado a cada elétron que este possui. De fato, esta análise se baseia nos estados dos elétrons dentro do átomo. Pela teoria quântica, estes estados são descritos pelos números quânticos (n, l, m_l, s) . O estado do átomo dependerá então da combinação destes estados eletrônicos, onde a premissa é que se tenha um estado estável e de mais baixa energia.

Na definição do momento magnético atômico não se leva em conta uma possível contribuição do núcleo. A justificativa está no fato de que os momentos magnéticos associados ao núcleo são muito menores que os associados aos elétrons. Enquanto se tem para o magneton de Bohr o valor $9,2732 \times 10^{-21}$ erg/Oe, tem-se para o magneton nuclear, definido de forma semelhante, o valor $0,505 \times 10^{-23}$ erg/Oe, cerca de 1840 vezes menor.

No que diz respeito ao magnetismo, as interações entre os momentos angulares orbital e de spin determinarão o estado magnético do átomo. Para o átomo, as combinações entre os momentos angulares orbital e de spin se traduzem nas grandezas momento de spin total (**S**) e momentum orbital total (**L**). A combinação destas duas resulta no momento angular total (**J**). Os respectivos números quânticos são S , L , e J . A projeção de **J** na direção de quantização, M_J , também é quantizada. Desta forma:

$$J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, |L - S - 1|, |L + S| \quad \text{e} \quad (2.7)$$

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J. \quad (2.8)$$

A determinação dos valores de S e L para cada átomo é feita pela aplicação das regras de Hund.

A conexão entre as grandezas de momento angular e seus respectivos números quânticos são expressas pelas expressões:

$$|\mathbf{L}|^2 = L(L+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2; \quad (2.9)$$

$$|\mathbf{S}|^2 = S(S+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2; \quad (2.10)$$

$$|\mathbf{J}|^2 = J(J+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2, \quad (2.11)$$

em que a projeção de \mathbf{J} no eixo de quantização é dada por:

$$|\mathbf{M}_J| = M_J \left(\frac{h}{2\pi} \right). \quad (2.12)$$

Os momentos magnéticos correspondentes ao movimento orbital e ao spin são:

$$|\mu_L| = \mu_B [L(L+1)]^{\frac{1}{2}} \text{ e} \quad (2.13)$$

$$|\mu_S| = 2\mu_B [S(S+1)]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.14)$$

Pela teoria quântica, as grandezas \mathbf{L} e \mathbf{S} podem variar com o tempo, enquanto que \mathbf{J} não, esta informação se traduz na precessão de \mathbf{L} e \mathbf{S} em torno da sua soma \mathbf{J} . Tal entendimento poderia ser utilizado para os momentos magnéticos associados, contudo o fator 2 na expressão (2.14), inexistente na expressão para o momento angular, traz certa complicação.

O momento magnético total $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$ precessa então em torno de \mathbf{J} . Outra forma de descrevê-lo é considerá-lo composto de uma parte independente do tempo $\boldsymbol{\mu}_J$, paralela a direção de \mathbf{J} , e uma parte de “alta frequência” $\boldsymbol{\mu}'$, perpendicular a direção de \mathbf{J} e dependente do tempo, cuja média temporal vale zero, ou seja, $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_J + \boldsymbol{\mu}'$.

Os fatores μ_J e μ' podem ser comparados, simplificadamente, a um momento de dipolo em uma direção fixa e um efeito de polarização. Aqui será demonstrado somente o cálculo da parte não dependente do tempo, que é o de maior interesse.

Desta forma, μ_J corresponde a projeção de μ na direção de \mathbf{J} , que equivale à soma das projeções de μ_L e μ_S nesta mesma direção. Daí:

$$\begin{aligned}\mu_J^2 &= \left(\frac{\mu_L \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + \frac{\mu_S \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right)^2 \\ &= \left[\mu_B \left(\frac{2\pi}{h} \right) \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + 2\mu_B \left(\frac{2\pi}{h} \right) \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right]^2 \\ &= \left(\frac{2\pi}{h} \mu_B \right)^2 \left(\frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + 2 \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right)^2,\end{aligned}\quad (2.15)$$

como

$$\mathbf{J} = (\mathbf{L} + \mathbf{S}), \quad (2.16)$$

tem-se

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{L})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}, \quad (2.17)$$

e

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2), \quad (2.18)$$

da mesma forma:

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2). \quad (2.19)$$

Com as devidas substituições:

$$\begin{aligned}
 \mu_J^2 &= \left(\frac{2\pi}{h} \mu_B \right)^2 \left(\frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2}{2|\mathbf{J}|} + 2 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2|\mathbf{J}|} \right)^2 \\
 &= \left(\frac{2\pi}{h} \mu_B \right)^2 \left(\frac{3\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2|\mathbf{J}|^2} \right)^2 \mathbf{J}^2 \\
 &= \mu_B^2 \left(\frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right)^2 J(J+1), \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

daí,

$$\begin{aligned}
 \mu_J &= \mu_B \left(\frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) [J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \\
 &= \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \mu_B [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.21)
 \end{aligned}$$

ou,

$$\mu_J = g\mu_B [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.22)$$

onde

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.23)$$

Este último é chamado de fator g de Landé, ou simplesmente, fator g . Observa-se que quando $S = 0$ (sem contribuição de spin) na expressão (2.23), $J = L$ e $g = 1$, de outra forma, quando $L = 0$ (sem contribuição orbital), $J = S$ e $g = 2$.

A expressão (2.22) representa o momento magnético de um único átomo.

Considerando agora que o átomo está sujeito a um campo magnético (\mathbf{H}_0), a energia potencial magnética deste dependerá de qual das possíveis orientações, representadas pelos $2J + 1$ valores de M_J , este tomou. O valor desta energia é então dado por:

$$E_M = -\mu_J \cdot \mathbf{H}_0 = -gM_J\mu_B H_0. \quad (2.24)$$

Na expressão (2.22), sendo a energia dependente da projeção de μ_J na direção de \mathbf{H}_0 , ou seja, de $gM_J\mu_B$, tem-se que, dados os valores possíveis de M_J , o valor máximo desta projeção é $gJ\mu_B$.

Como os níveis magnéticos estão sujeitos a excitação térmica, pela estatística de Boltzmann, a probabilidade de um átomo ter uma energia E_M é proporcional a $e^{-\frac{E_M}{kT}}$. Para um conjunto de átomos, pode-se, seguindo esta estatística, calcular o momento magnético médio na direção de \mathbf{H}_0 :

$$\begin{aligned} \langle \mu_{JH_0} \rangle &= \frac{\sum_{M_J} gM_J\mu_B e^{-\frac{E_M}{kT}}}{\sum_{M_J} e^{-\frac{E_M}{kT}}} \\ &= g\mu_B \frac{\sum_{M_J} M_J e^{-\frac{gM_J\mu_B H_0}{kT}}}{\sum_{M_J} e^{-\frac{gM_J\mu_B H_0}{kT}}}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Para se calcular esta expressão, alguma manipulação é necessária.

Introduzindo o fator

$$u = \ln \left(\sum_{M_J} e^{\frac{M_J y}{J}} \right) = \ln(v), \quad (2.26)$$

onde

$$y = \frac{gJ\mu_B H_0}{kT} \quad (2.27)$$

e

$$v = \sum_{M_J} e^{\frac{M_J y}{J}}, \quad (2.28)$$

tem-se que

$$\frac{du}{dy} = \frac{du}{dv} \frac{dv}{dy} = \frac{\sum_{M_J} \frac{M_J}{J} e^{\frac{M_J y}{J}}}{\sum_{M_J} e^{\frac{M_J y}{J}}} = \frac{1}{J} \frac{\langle \mu_{JH_0} \rangle}{g\mu_B}. \quad (2.29)$$

A questão agora é calcular a soma definida por v em (2.28), para tal, que se faça $z = e^{\frac{y}{J}}$ de maneira que $e^{\frac{M_J y}{J}} = z^{M_J}$, obtém-se:

$$v = \sum_{M_J} z^{M_J} = z^{-J} (1 + z + z^2 + \dots + z^{2J}), \quad (2.30)$$

que, da forma como está, representa uma progressão geométrica simples, onde M_J varia de $-J$ a $+J$. Continuando,

$$\begin{aligned} v &= \frac{z^{-J} (z^{2J+1} - 1)}{z - 1} = \frac{z^{J+1} - z^{-J}}{z - 1} = \frac{z^{J+\frac{1}{2}} z^{\frac{1}{2}} - z^{-J-\frac{1}{2}} z^{\frac{1}{2}}}{z^{\frac{1}{2}} z^{\frac{1}{2}} - z^{-\frac{1}{2}} z^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{z^{(J+\frac{1}{2})} - z^{-(J+\frac{1}{2})}}{z^{\frac{1}{2}} - z^{-\frac{1}{2}}}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Retornando o valor de z

$$v = \frac{e^{(1+\frac{1}{2J})y} - e^{-(1+\frac{1}{2J})y}}{e^{\frac{y}{2J}} - e^{-\frac{y}{2J}}}. \quad (2.32)$$

Usando-se a definição do seno hiperbólico, obtém-se para v :

$$v = \frac{\sinh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right]}{\sinh \left(\frac{y}{2J} \right)}, \quad (2.33)$$

então,

$$\frac{dv}{dy} = \frac{\sinh \left(\frac{y}{2J} \right) \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \cosh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right] - \sinh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right] \left(\frac{1}{2J} \right) \cosh \left(\frac{y}{2J} \right)}{\left[\sinh \left(\frac{y}{2J} \right) \right]^2} \quad (2.34)$$

e

$$\frac{du}{dv} = \frac{1}{v} = \frac{\sinh \left(\frac{y}{2J} \right)}{\sinh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right]}. \quad (2.35)$$

Através do produto das expressões (2.34) e (2.35), obtêm-se:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dy} &= \frac{\sinh \left(\frac{y}{2J} \right) \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \cosh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right] - \sinh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right] \left(\frac{1}{2J} \right) \cosh \left(\frac{y}{2J} \right)}{\sinh \left(\frac{y}{2J} \right) \sinh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right]} \\ &= \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \operatorname{cotagh} \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) y \right] - \left(\frac{1}{2J} \right) \operatorname{cotagh} \left(\frac{y}{2J} \right). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Chamando o resultado da expressão (2.36) de $F(J, y)$, tem-se (ver expressão (2.29)) finalmente, para o momento magnético médio de cada átomo:

$$\langle \mu_{JH_0} \rangle = Jg\mu_B F(J, y). \quad (2.37)$$

$F(J, y)$ tem por nome “função de Brillouin”. O termo $Jg\mu_B$, como visto anteriormente, corresponde ao valor máximo do momento magnético, na direção de quantização.

O caso especial, onde $J = 1/2$ é bastante comum:

$$\begin{aligned}
 F\left(\frac{1}{2}, y\right) &= 2\text{cotagh}(2y) - \text{cotah}(y) \\
 &= \text{tagh}(y).
 \end{aligned}
 \tag{2.38}$$

Outro caso interessante acontece quando se faz $J \rightarrow \infty$, o que corresponde a uma distribuição clássica, pois a função de Brillouin se reduz à função de Langevin:

$$F(J, y) = \text{cotagh}(y) - \frac{1}{y}. \tag{2.39}$$

A aplicação do resultado obtido na expressão (2.37) permitirá o desenvolvimento da teoria para a magnetização e susceptibilidade magnéticas nos materiais para- e ferromagnéticos.

A Figura 1 ilustra o comportamento da função de Brillouin em função de y , para alguns valores de J .

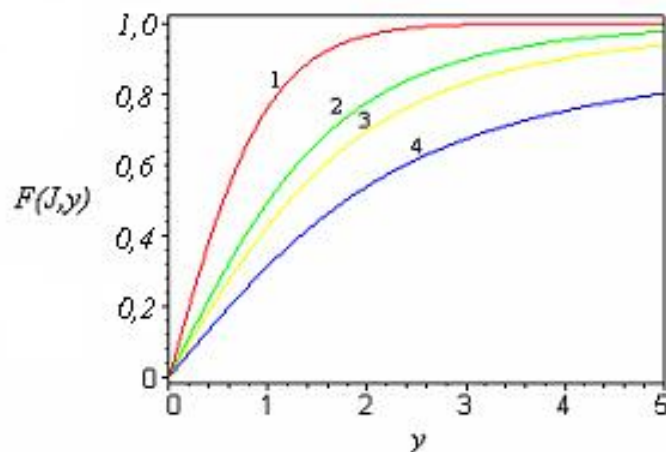


Fig. 2.1. Função de Brillouin para: 1) $J = 1/2$; 2) $J = 3/2$; 3) $J = 5/2$ e 4) $J \rightarrow \infty$

2.4 Susceptibilidade Paramagnética

No desenvolvimento anterior, fica evidente a importância da função de Brillouin. O estudo do seu comportamento permite a associação de propriedades intrínsecas do átomo com a determinação de certas grandezas magnéticas relativas à matéria. Observa-se, por exemplo, que a saturação, ou seja, a situação onde todos os momentos magnéticos atômicos estão alinhados com o campo aplicado, ocorre quando $F(J, y) = 1$.

O comportamento paramagnético, fora da região de saturação, corresponde ao início da função de Brillouin, ou seja, a valores pequenos de y . Neste caso, pode-se aproximar a função cotagh pelos primeiros termos de sua expansão, ou seja, sendo

$$\text{cotagh}(\xi) = \frac{1}{\xi} + \frac{\xi}{3} - \frac{\xi^3}{45} + \frac{2\xi^5}{945} + \dots, \quad (2.40)$$

para valores pequenos de ξ , a cotagh pode ser escrita como

$$\text{cotagh}(\xi) = \frac{1}{\xi} + \frac{\xi}{3}. \quad (2.41)$$

A função de Brillouin fica então:

$$\begin{aligned} F(J, y) &= \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2J}\right)y} + \frac{\left(1 + \frac{1}{2J}\right)y}{3} \right] - \left(\frac{1}{2J}\right) \left[\frac{1}{\frac{y}{2J}} + \frac{\frac{y}{2J}}{3} \right] \\ &= \frac{1}{y} + \frac{\left(1 + \frac{1}{2J}\right)^2 y}{3} - \frac{1}{y} - \frac{\left(\frac{1}{2J}\right)^2 y}{3} = \frac{y \left(1 + \frac{1}{J}\right)}{3} \\ &= \frac{y(J+1)}{3J}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

correspondendo às partes iniciais dos gráficos da Figura 1.

Para um conjunto de átomos, o momento magnético molar pode ser calculado com o produto do número de átomos por mol (N) e o momento magnético médio (expressão (2.37)):

$$\begin{aligned} N\langle\mu_{JH_0}\rangle &= NJg\mu_B F(J, y) \\ &= \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)H_0}{3kT}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

nesta, utilizou-se o resultado da expressão (2.42).

Dividindo-se a expressão (2.43) pelo campo aplicado, tem-se a susceptibilidade molar:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT} = \mu_{eff}^2 \frac{N}{3kT}, \quad (2.44)$$

onde $\mu_{eff} = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}\mu_B$ é chamado de “magneton de Bohr paramagnético efetivo” (tradução literal) por razões históricas e representa uma grandeza característica do material. Esta quantidade é o análogo quântico ao momento magnético líquido, μ , do átomo proveniente da teoria clássica.

Para os materiais onde a lei de Curie é obedecida, pode-se obter uma expressão entre a constante de Curie (molar) e μ_{eff} :

$$\frac{C_m}{T} = \mu_{eff}^2 \frac{N}{3kT}, \text{ ou} \quad (2.45)$$

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3k}{N} C_m. \quad (2.46)$$

Em um tratamento mais completo, a susceptibilidade molar deve ser escrita como:

$$\chi_m = \mu_{eff}^2 \frac{N}{3kT} + \alpha_J, \quad (2.47)$$

sendo o termo α_J oriundo da parte dependente do tempo (μ') do momento magnético do átomo. Este não depende da temperatura e é normalmente muito pequeno comparado ao termo principal, tanto que seus efeitos não são normalmente observados. Quando a separação dos multipletos não é grande comparada a kT , α_J apresenta alguma contribuição.

2.5 Ferromagnetismo no modelo de campo local

Um material ferromagnético, conforme Weiss, em 1906, pode ser descrito como um agregado de domínios magnéticos que se encontram espontaneamente magnetizados em valores, se não iguais, muito próximos da magnetização de saturação do material. A aplicação de um campo externo tem influência na direção da magnetização dentro do domínio, agindo pouco, ou nada, na magnitude desta. Tal comportamento também pode ser interpretado, quando da aplicação de um campo externo, como o movimento das paredes dos domínios magnéticos que compõe o material.

A teoria de Weiss, também chamada de teoria do campo molecular, é baseada em dois postulados básicos: a magnetização espontânea e a existência dos domínios magnéticos. O primeiro, devido à existência de um campo molecular, relativamente intenso, proporcional a magnetização.

Quanto à magnetização do domínio magnético, é necessário se estabelecer algumas diferenciações: A magnetização dentro do domínio, sendo função do campo aplicado e da temperatura, é chamada de magnetização intrínseca ($\sigma_{H,T}$). Quando não há campo

aplicado, esta é chamada de magnetização espontânea ($\sigma_{0,T}$), e, nesta mesma situação, quando se torna a temperatura igual a zero, tem-se a magnetização de saturação ($\sigma_{0,0}$).

Desta forma, para N_s átomos por quilograma do material de estudo, a magnetização intrínseca será dada por:

$$\sigma_{B,T} = N_s \langle \mu_{JH_0} \rangle, \quad (2.48)$$

a magnetização de saturação por:

$$\sigma_{0,0} = N_s g J \mu_B, \quad (2.49)$$

e, para o campo molecular, sendo este proporcional à magnetização, tem-se a expressão:

$$(H_0)_i = \gamma_m \sigma_{B,T} = N_s \gamma_m \langle \mu_{JH_0} \rangle. \quad (2.50)$$

O caminho natural para o desenvolvimento de uma teoria para o ferromagnetismo parece ser a adição deste campo molecular ao campo (H_0) utilizado no desenvolvimento da teoria do paramagnetismo. A grandeza y , definida anteriormente, chamada agora de y' , se torna então:

$$y' = \frac{g J \mu_B (H_0 + N_s \gamma_m \langle \mu_{JH_0} \rangle)}{kT}, \quad (2.51)$$

e, da mesma forma que anteriormente, tem-se para a o momento magnético médio dos átomos:

$$\langle \mu_{JH_0} \rangle = J g \mu_B F(J, y'), \quad (2.52)$$

ou,

$$F(J, y') = \frac{\langle \mu_{JH_0} \rangle}{Jg\mu_B} = \frac{\sigma_{H,T}}{\sigma_{0,0}}, \quad (2.53)$$

entretanto, a solução para $\langle \mu_{JH_0} \rangle$ não é mais tão simples, pois esta quantidade aparece também dentro da função de Brillouin.

Para o caso em que não há campo externo ($H_0 = 0$):

$$y' = \frac{gJ\mu_B N_s \gamma_m \langle \mu_{JH_0} \rangle}{kT}, \quad (2.54)$$

ou,

$$\langle \mu_{JH_0} \rangle = \frac{kT}{gJ\mu_B N_s \gamma_m} y', \quad (2.55)$$

que pode ser escrito como:

$$\frac{\langle \mu_{JH_0} \rangle}{Jg\mu_B} = \frac{\sigma_{0,T}}{\sigma_{0,0}} = \frac{kT}{(gJ\mu_B)^2 N_s \gamma_m} y'. \quad (2.56)$$

Observa-se que, apesar das expressões (2.53) e (2.56) dependerem de y' , somente a expressão (2.56) depende de T explicitamente, em verdade, esta representa uma reta cuja inclinação é proporcional a T .

Uma forma de se encontrar a solução para a magnetização espontânea do material é traçar os gráficos das duas funções descritas por (2.53) e (2.56) (ver Figura 2, curvas 1 e 4): a interseção das duas funções representará, no eixo vertical, a magnetização reduzida, pois é quando os dois valores se igualam que o campo molecular, que depende da magnetização, não aumentará (ou diminuirá) a magnetização para uma dada temperatura.

Analisando de outra forma, escolhe-se um valor de y' a esquerda da interseção e fora da origem, neste ponto, a reta representa a contribuição devida ao campo molecular, como ele depende da magnetização, que é representada pela curva e cujo valor é superior, a própria magnetização deverá aumentar, isto desloca o ponto em questão para a direita do ponto escolhido. Isto se prossegue até que o ponto comum, que é a interseção, seja atingido.

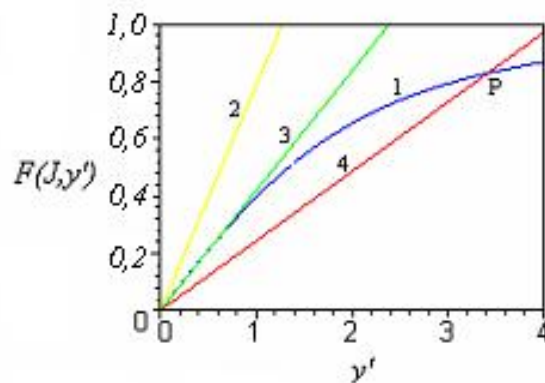


Fig. 2.2. Função de Brillouin e efeito da temperatura na magnetização espontânea.

A temperatura na qual a inclinação da reta descrita pela expressão (2.56) coincide com a inclinação da parte inicial da função de Brillouin corresponde a temperatura ferromagnética de Curie (T_C), pois é a temperatura em que a magnetização se torna igual a zero (Figura 2, situação 3). Diante deste fato, pode-se calcular T_C igualando a função de Brillouin, para y' pequeno, com a expressão (2.56), obtendo-se:

$$\frac{(J+1)}{3J}y' = \frac{kT_C}{(gJ\mu_B)^2 N_s \gamma_m} y', \quad (2.57)$$

então,

$$T_C = \frac{g^2 J(J+1) \mu_B^2 N_s \gamma_m}{3k}. \quad (2.58)$$

Esta expressão também é útil quando, tendo o valor de T_C , se deseja calcular o valor do coeficiente do campo molecular γ_m .

Quando se leva em consideração a existência do campo aplicado H_0 , tem-se, ajustando a expressão (2.56), para a dependência entre a magnetização intrínseca e a temperatura, a expressão:

$$\frac{\langle \mu_{JH_0} \rangle}{Jg\mu_B} = \frac{\sigma_{H,T}}{\sigma_{0,0}} = \frac{kT}{(gJ\mu_B)^2 N_s \gamma_m} y' + \frac{H_0}{gJ\mu_B N_s \gamma_m}, \quad (2.59)$$

que corresponde, em um gráfico semelhante ao da Figura (2), às linhas paralelas definidas pela expressão (2.56), deslocadas por um valor igual a $\frac{H_0}{gJ\mu_B N_s \gamma_m}$, que é proporcional ao campo aplicado.

Considerando-se uma temperatura logo acima da temperatura de Curie, T_C , em que o valor da magnetização é pequeno, pode-se usar, para a função de Brillouin, a aproximação utilizada anteriormente, ver expressão (2.42). Esta situação, próxima a origem da função de Brillouin, permite o cálculo da susceptibilidade magnética para valores de temperatura acima de T_C :

$$\frac{\sigma_{H,T}}{\sigma_{0,0}} = \frac{\langle \mu_{JH_0} \rangle}{Jg\mu_B} = \frac{(J+1)}{3J} y', \quad (2.60)$$

substituindo-se o valor de y' ,

$$\frac{\sigma_{H,T}}{\sigma_{0,0}} = \frac{(J+1)g\mu_B(H_0 + N_s\gamma_m\langle\mu_{JH_0}\rangle)}{3kT}. \quad (2.61)$$

Para a susceptibilidade:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\sigma_{H,T}}{H_0} = \frac{Jg\mu_B N_s \langle\mu_{JH_0}\rangle}{H_0} \\ &= \frac{N_s J (J+1) g^2 \mu_B^2 (H_0 + N_s \gamma_m \langle\mu_{JH_0}\rangle)}{3kT H_0} \\ &= \frac{N_s \mu_{eff}^2 (H_0 + N_s \gamma_m \langle\mu_{JH_0}\rangle)}{3kT H_0}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Com alguma manipulação algébrica, pode-se escrever a expressão para a susceptibilidade na forma da lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.63)$$

desde que:

$$C = \frac{N_s \mu_{eff}^2}{3k}; \theta_p = \frac{N_s \gamma_m \mu_{eff}^2}{3k}; \mu_{eff}^2 = J(J+1)g^2 \mu_B^2. \quad (2.64)$$

Observa-se que o valor de θ_p é idêntico ao valor de T_C , calculado pela expressão (2.58), ou seja, nesta teoria, a temperatura em que a susceptibilidade se torna infinita é idêntica à temperatura em que a magnetização espontânea se torna igual a zero. Em verdade, experimentalmente, θ_p é normalmente um pouco maior que T_C , sugerindo que a transição do estado ferromagnético para o paramagnético não é bem definida. Tal indefinição, ou

imprecisão, poderia ser atribuída a agrupamentos (“clusters”) de spins, que representariam ordenamentos de curto alcance, dos domínios característicos da fase ferromagnética.

A teoria do campo molecular apresenta discrepância quanto aos valores de μ_J na região próxima à temperatura de Curie em relação a valores obtidos experimentalmente. Uma outra abordagem, relativa a teoria de banda, trata desta diferença.

Mesmo sendo um postulado nesta teoria, não se pode evitar questionar a origem do campo molecular. A dependência deste campo com a própria magnetização sugere um efeito coletivo, ou cooperativo: quanto maior o grau dos alinhamentos dos spins em uma certa região do cristal, maior é a “força coletiva” para alinhar os próprios spins desta região. A agitação térmica, relacionada à temperatura, trabalha no sentido contrário, reduzindo esta “força”, o que explica a desordem magnética no ponto de Curie.

Atribuir este efeito cooperativo a simples contribuição, referente ao campo de dipolo, que o momento magnético de cada átomo faria em um ponto do cristal não pode ser feita. Tal campo resultante seria igual, em módulo, ao campo desmagnetizante, cujo valor é cerca de 1000 vezes menor que o esperado para o campo molecular.

A teoria quântica oferece uma outra força, dependente da orientação relativa dos spins de dois elétrons, que pode explicar a origem do campo molecular: a força de troca. Esta força surge como consequência do princípio de exclusão de Pauli e tem este nome devido a “troca” de elétrons entre átomos que estão unidos formando uma molécula. “Troca” entre átomos, pois os elétrons são indistinguíveis, o que não permite dizer a que átomo o elétron originalmente pertence.

A energia associada ("energia de troca") pode ser calculada, para dois átomos i e j , com respectivos momentum angular $\mathbf{S}_i h/2\pi$ e $\mathbf{S}_j h/2\pi$, da seguinte forma:

$$E_{tr} = -2J_{tr}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2J_{tr}S_i S_j \cos \phi. \quad (2.65)$$

J_{tr} é a chamada integral de troca e ϕ o ângulo entre os dois spins. Para o ferromagnetismo é necessário que a integral de troca seja positiva (não muito comum) o que estabelece uma condição de mínimo da energia quanto os spins estão paralelos e de máximo quanto estão antiparalelos.

A questão é que o cálculo desta energia é relativamente simples para uma molécula de hidrogênio, mas o grau de complexidade do cálculo para um cristal de ferro, por exemplo, é tão grande que o problema ainda não foi resolvido. Tal fato permite dizer até que, utilizando-se de princípios básicos, é impossível de se prever que o ferro é ferromagnético.

2.6 Superparamagnetismo[2]

O termo superparamagnetismo começou a ser cunhado quando, em 1930, Frenkel e Dorfman foram capazes de prever que uma partícula de material ferromagnético, menor do que um certo tamanho crítico, consistiria de um domínio magnético único. Em 1946, Kittel e outros, puderam estimar este tamanho crítico, sendo, para uma partícula esférica de um material ferromagnético comum, na casa dos 150Å.

Para melhor construir este conceito, considera-se uma destas partículas cujo momento magnético μ está orientado com um certo ângulo θ em relação ao campo aplicado H (Figura 3).

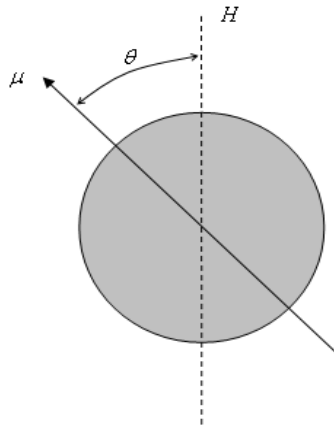


Fig. 2.3. Partícula como monodômio magnético em um campo externo.

A energia desta partícula é então expressa por $-\mu H \cos \theta$. Um conjunto destas partículas em uma temperatura T , depois de alcançado o equilíbrio térmico, apresentará uma distribuição de Boltzmann das orientações de cada partícula em relação ao campo aplicado. Nesta distribuição, calcular o valor médio de $\cos \theta$ é a forma de se obter a magnetização do conjunto na direção do campo que, como visto anteriormente, leva a função de Langevin (2.39).

Percebe-se que este tratamento dado ao conjunto de partículas é semelhante ao tratamento dado ao paramagnetismo atômico, fora o fato dos momentos magnéticos considerados serem de monodômios magnéticos (partículas da ordem de 10^5 átomos) no lugar de momentos magnéticos atômicos, ou seja, momentos magnéticos muito maiores e altas susceptibilidades estão envolvidos. Entende-se a razão do surgimento do termo *Superparamagnetismo*.

Ao se considerar o caráter não isotrópico das partículas, o que está mais relacionado com a realidade, deve-se considerar a contribuição da anisotropia, que pode ser devida à forma, ao stress, à estrutura cristalina e, dentre outros, à energia do sistema. No caso de uma anisotropia de simetria uniaxial, em uma forma mais simples, a contribuição à energia é da forma:

$$E_K = KV \text{sen}^2 \phi, \quad (2.66)$$

onde ϕ é o ângulo entre o momento magnético da partícula e seu eixo de simetria, ou fácil magnetização, V é o volume da partícula e K é a energia de anisotropia por unidade de volume ou, simplesmente, a constante de anisotropia. Se agora o eixo de anisotropia está na mesma direção do campo aplicado H , a energia da partícula pode ser escrita da seguinte forma:

$$E = KV \text{sen}^2 \theta - \mu H \cos \theta. \quad (2.67)$$

Esta alteração muda a distribuição de Boltzmann para o sistema e a função de Langevin não mais descreve a curva de magnetização.

Considerando agora o processo que leva o sistema ao equilíbrio térmico, supondo que o sistema atinja este equilíbrio em um tempo relativamente curto, verifica-se que ele pode acontecer de duas formas diferentes: pela rotação física das partículas, que seria o caso delas estarem imersas em um fluido, neste caso a viscosidade do meio seria determinante no processo; ou, se as partículas estiverem presas a uma matriz sólida, como colocado

por Néel em 1949, por algo semelhante a uma rotação Browniana causada por flutuações térmicas. Nesta segunda situação, algumas condições devem ser satisfeitas.

Em um sistema totalmente magnetizado, o que seria o caso de um conjunto de partículas monodomínios magnéticos de simetria uniaxial alinhadas com o campo externo, a magnetização remanente decairá com o tempo da seguinte forma:

$$M_r = M_s e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2.68)$$

onde M_s é a magnetização de saturação (máxima), t é o tempo decorrido após a remoção do campo e τ é o tempo de relaxação do processo, dado por:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-\frac{KV}{k_B T}}, \quad (2.69)$$

f_0 é um fator de frequência da ordem de $10^9 s^{-1}$. Na ausência de campo, o equilíbrio térmico é alcançado quando a remanência atinge o zero e isto acontece quando um certo número de partículas termicamente revertem sua direção sobre a barreira KV , a probabilidade com que isto ocorre é proporcional a $e^{-\frac{KV}{k_B T}}$.

O caráter exponencial de τ indica que o tamanho da partícula, representado pelo seu volume, será determinante no tempo necessário para se alcançar o equilíbrio térmico em uma determinada temperatura. Como exemplo, no caso de uma partícula de ferro, esférica, de 115Å de raio terá um tempo de relaxação de $10^{-2} s$, ou seja, quase que instantaneamente. Já uma partícula do mesmo material, com 150Å de raio, terá um tempo de relaxação de $10^9 s$, sendo altamente estável.

Como forma de caracterizar o tamanho que diferencia uma partícula transitória de uma estável, toma-se o tamanho em que tempo de relaxação seja de $10^2 s$. Isto ocorre quando a barreira de energia (KV) é igual a $25k_B T$. Para uma dada partícula, a temperatura correspondente é chamada de temperatura de bloqueio.

Analisando a situação em que se aplica um campo reverso H' , a barreira de energia se torna menor. Para valores pequenos deste campo, esta barreira é da ordem de $KV - \mu H'$ (uma expressão mais acurada para esta barreira seria $KV - \mu H' + \mu^2 H'^2 / 4KV$). Se o campo for suficientemente grande, de forma que a barreira seja da ordem de $25k_B T$, o processo é termicamente ativado, em um tempo pequeno. A partir deste critério, a força coerciva ($2KV[1 - 5(k_B T / KV)^{1/2}] / \mu$) vai de $2KV / \mu$ quando $T = 0$, a 0 quando $T = KV / 25k_B$, que é o caso do superparamagnetismo ideal.

Em termos do volume da partícula, para uma temperatura fixa, tem-se que $V = 25k_B V / K$ como o volume determinante entre o regime estável e o superparamagnético. Para partículas esféricas, a partir deste volume, pode-se determinar um diâmetro limite. A Figura 4 ilustra esta divisão.

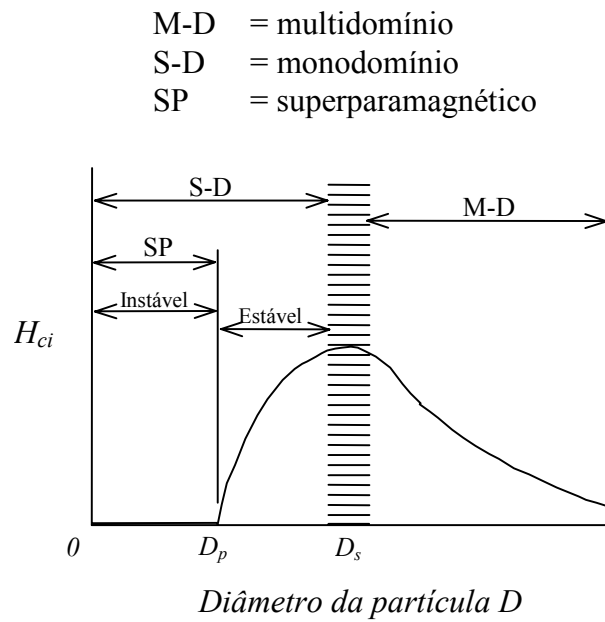


Fig. 2.4. Diagrama esquemático para a variação da coercividade intrínseca H_{ci} com o diâmetro da partícula. Destacam-se os regimes instável e estável, sendo o primeiro correspondente ao superparamagnetismo [11].

3

Princípios da técnica de EPR

3.1 O átomo e o campo magnético (fenômeno da ressonância)

Colocando um átomo, com seu respectivo J , sob os efeitos de um campo magnético uniforme (H_0) que, convenientemente, será aplicado na direção z . Os $2J + 1$ estados anteriormente degenerados possuirão agora energias diferentes, pois a cada direção do momento magnético, definida pelo número quântico magnético M_J , em relação ao campo aplicado corresponderá a um valor diferente da energia potencial.

Tomando a expressão clássica para a energia:

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 = -\mu_z H_0 \quad (3.70)$$

e, utilizando-se a expressão do momento magnético quântico, tem-se a forma

$$U = -\gamma \hbar M_J H_0 \quad (3.71)$$

Estes estados não-degenerados podem ser entendidos como níveis de energia separados entre si por um valor de $|\gamma \hbar H_0|$. A Figura (5) representa pictoricamente este esquema para o caso onde $J = 1$:

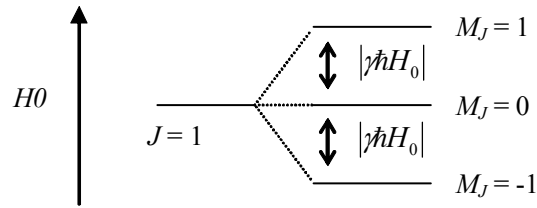


Fig. 3.5. Níveis energéticos (magnéticos) do átomo com $J = 1$.

Em tese, transições entre estes níveis são possíveis desde que se forneça ao sistema o valor apropriado de energia, que seria simplesmente o valor correspondente ao intervalo entre dois níveis. Segundo Bohr, esta energia de transição pode ser calculada pela expressão:

$$h\nu = |\gamma\hbar H_0 \Delta M_J|, \quad (3.72)$$

onde ν corresponde a frequência da radiação utilizada para forçar uma transição.

Contudo há uma regra de seleção que diz que para transições deste tipo é necessário que $\Delta M_J = \pm 1$, o que estabelece determinados valores para a frequência ν :

$$\nu = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| H_0. \quad (3.73)$$

O fenômeno da ressonância, no qual se baseia a técnica de EPR, pode ser obtido trabalhando-se ou com a frequência do campo oscilante aplicado, ou com o valor do campo H_0 . Por razões técnicas, que vão desde questões de homogeneidade do campo à diminuição de ruídos, é preferível um campo H_0 alto e constante. Nos equipamentos utilizados nos

experimentos de EPR, as frequências de ressonância se situam na região dos 10 GHz (banda X) e na região dos 35 GHz (banda Q).

Outra forma de se compreender o fenômeno de EPR, é se estabelecer uma analogia ao movimento clássico de um momento magnético (μ), submetido a um campo magnético uniforme (H_0), sob a condição da energia total ser constante.

Nesta situação, o campo magnético atuará no momento μ , tentando alinhá-lo consigo. Um torque surgirá no momento μ , mutuamente perpendicular a direção de μ e de H_0 . Deve-se lembrar que relacionado ao momento magnético considerado também há o momento angular. Na verdade um existe em função do outro. O torque, atuando no plano perpendicular a H_0 , causará a variação da componente do momento angular que está neste plano, refletindo-se no movimento de precessão de μ em torno de H_0 (Figura 6). Este movimento é chamado de precessão de Larmor.

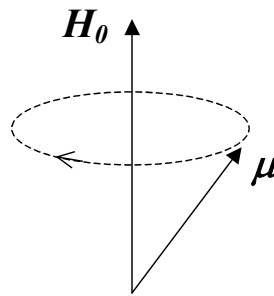


Fig. 3.6. Precessão de μ em torno de H_0 .

A velocidade angular deste movimento depende do campo magnético H_0 , de forma que

$$\omega_0 = -\gamma H_0, \quad (3.74)$$

o que fornece para a frequência de Larmor:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0. \quad (3.75)$$

Quanto maior a magnitude do campo H_0 , maior é a frequência de Larmor ν_0 .

Se além de H_0 , ao sistema for aplicado um campo magnético H_1 , perpendicular ao primeiro, outro torque aparecerá no momento magnético, forçando uma alteração no ângulo θ existente entre μ e H_0 . Contudo, se a direção de H_1 for fixa, conforme μ precessa em torno de H_0 , o efeito será hora para aumentar θ , hora para diminuí-lo. Se o valor de H_1 for pequeno, comparado a H_0 , o efeito líquido seria uma ondulação no movimento precessional de μ . Este novo movimento é chamado de nutação.

Considerando agora que H_1 não permanece em uma direção fixa a H_0 , mas que ele gira no plano perpendicular a H_0 , com a mesma velocidade angular do movimento de precessão original e com uma fase tal que ele também fique perpendicular a μ . O torque devido a H_1 atuaria sempre para aumentar (ou diminuir) o ângulo θ (Figura 7).

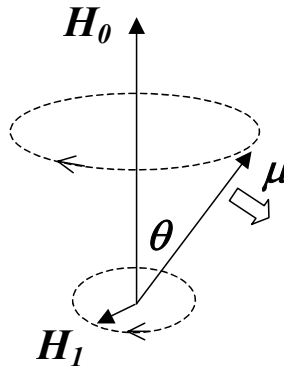


Fig. 3.7. Efeito de H_1 sobre o movimento de μ .

Retornando ao átomo, podemos associar o ângulo θ às possíveis orientações do spin em relação ao campo H_0 . Pois nesta analogia, $\cos \theta = M_J / [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$, o que restringe θ a $2J + 1$ cones de precessão, definindo $2J + 1$ estados energéticos não-degenerados. Uma alteração em θ corresponde a mudança de energia do sistema.

Quando a frequência de H_1 é igual a frequência de precessão o sistema absorverá energia, mudando o ângulo θ , ocasionando o fenômeno de ressonância. Comparando esta análise a anterior, via visão quântica, tal situação é equivalente à mudança dos níveis de energia por radiação de frequência apropriada.

3.2 Equações de Bloch

Apesar de restrito aos casos de espectros mais simples, os estudos de Bloch para o comportamento da magnetização atômica são úteis para um melhor entendimento do processo de detecção da ressonância na experiência de EPR.

Em uma amostra composta por moléculas idênticas, cada uma possuindo um momento magnético (J diferente de zero), pode-se dizer que a magnetização total da amostra é o resultado da combinação dos momentos magnéticos individuais (μ) dos referidos átomos. Estes estão relacionados aos valores esperados dos momentos angulares $\hbar\langle\mathbf{J}\rangle$, de forma que

$$\mathbf{M} = \sum_j \mu_j = \gamma\hbar \sum_j \langle\mathbf{J}_j\rangle, \quad (3.76)$$

em termos do momento angular total de spin, tem-se

$$\mathbf{M} = \gamma\mathbf{L}. \quad (3.77)$$

O torque provocado no sistema devido a interação de um campo magnético aplicado \mathbf{H} e o momento magnético, provoca uma variação do momento angular, descrita por

$$\frac{d}{dt}\mathbf{L} = -\mathbf{H} \times \mathbf{M}, \quad (3.78)$$

que, devido a relação entre \mathbf{L} e \mathbf{M} ,

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M} = -\gamma\mathbf{H} \times \mathbf{M}. \quad (3.79)$$

A solução deste problema, conforme visto antes, se traduz no movimento de precessão do momento magnético em torno do campo \mathbf{H} . Chamada de precessão de Larmor, esta tem a velocidade angular ω é dada por $-\gamma\mathbf{H}$, e frequência ν igual a $\gamma H/2\pi$.

Voltando à experiência de EPR, quando a amostra é submetida ao campo \mathbf{H}_0 , sua magnetização cresce do zero ao valor \mathbf{M}_0 , que é o valor de equilíbrio. \mathbf{M}_0 depende de

\mathbf{H}_0 e da temperatura T . No caso de átomos com $J = \frac{1}{2}$, utilizando-se a distribuição de Boltzmann para o cálculo da diferença de população entre os dois níveis, $n_\alpha - n_\beta$, e o fato de que as direções de \mathbf{H}_0 e \mathbf{M}_0 são assumidas as mesmas (z), temos que

$$\mathbf{M}_0 = \frac{N(\gamma\hbar)^2}{kT}\mathbf{H}_0, \quad (3.80)$$

onde N corresponde ao número total de spins. A aproximação para altas temperaturas ($kT \gg |\gamma\hbar H_0|$) foi utilizada.

A equação de movimento do momento magnético da amostra deve levar em consideração, além da precessão de Larmor, a condição de equilíbrio térmico. Bloch assumiu que as componentes da magnetização \mathbf{M} variam exponencialmente até que se atinja \mathbf{M}_0 , com constantes de tempo diferentes. Sendo t_1 para a componente paralela a \mathbf{M}_0 e t_2 para as componentes perpendiculares a \mathbf{M}_0 , ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}M_z &= -\frac{M_z - M_0}{t_1}, \\ \frac{d}{dt}M_x &= -\frac{M_x}{t_2}, \\ \frac{d}{dt}M_y &= -\frac{M_y}{t_2}. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Tem-se então um comportamento de relaxação caracterizado pelas constantes de tempo t_1 e t_2 .

A relaxação de M_z , determinada por t_1 , é chamada de relaxação longitudinal ou relaxação spin-rede, o primeiro nome enfatiza a relação com a direção de \mathbf{H}_0 e o segundo é devido ao fato de que mudanças em M_z corresponderem a transferências de energia entre

os spins e os demais graus de liberdade do sistema, ou melhor, entre a rede. Quanto as relaxações determinadas por t_2 , estas são chamadas de relaxações transversais ou relaxações spin-spin, pois as interações diretas entres os spins podem causar a relaxação sem transferência de energia para a rede.

A justificativa para as diferentes relaxações das componentes da magnetização é que a energia do sistema de spins depende de M_z .

Com a introdução do campo oscilante \mathbf{H}_1 , que pode ser descrito da forma $\mathbf{H}_1 = H_1 (\cos \omega t \mathbf{i} + \text{sen } \omega t \mathbf{j})$. O campo magnético atuante na amostra se torna então

$$\mathbf{H} = H_1 (\cos \omega t \mathbf{i} + \text{sen } \omega t \mathbf{j}) + H_0 \mathbf{k} \quad (3.82)$$

Combinando a expressão 3.79 com as expressões 3.81, que é justamente a precessão de Larmor combinada com a relaxação, tem-se as equações de Bloch:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_z &= -\gamma [H_1 M_y \cos \omega t + H_1 M_x \text{sen } \omega t] - \frac{M_z - M_0}{t_1}, \\ \frac{d}{dt} M_x &= \gamma [H_1 M_z \text{sen } \omega t + H_0 M_y] - \frac{M_x}{t_2}, \\ \frac{d}{dt} M_y &= -\gamma [H_0 M_x - H_1 M_z \cos \omega t] - \frac{M_y}{t_2}. \end{aligned} \quad (3.83)$$

Adotando-se um sistema de coordenadas girante (x', y', z) , cujo movimento acompanha o campo \mathbf{H}_1 , ou seja, o sistema gira com velocidade $-\omega$ em torno do eixo z , estando x' alinhado com \mathbf{H}_1 , obtém-se uma forma mais simplificada para este conjunto de equações. A componente da magnetização na direção de x' será chamada de u e a componente na direção y' será chamada de v (Figura 8).

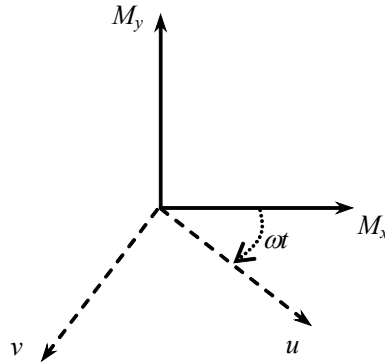


Fig. 3.8. Sistema estático e sistema girante.

Desta forma:

$$u = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t, \quad (3.84)$$

$$v = M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t. \quad (3.85)$$

Tem-se então as equações de Bloch no sistema girante:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_z &= -\gamma H_1 v - \frac{M_z - M_0}{t_1}, \\ \frac{d}{dt} u &= (\omega_0 - \omega) v - \frac{u}{t_2}, \\ \frac{d}{dt} v &= -(\omega_0 - \omega) u + \gamma H_1 M_z - \frac{v}{t_2}. \end{aligned} \quad (3.86)$$

Onde $\omega_0 = \gamma H_0$.

A primeira das expressões 3.86 mostra que variações em M_z dependem de v , que é a componente “fora de fase” do momento magnético macroscópico, daí, em geral o sinal

de saída vem da detecção da mudança da magnetização M_y , ou seja, é o sinal fora de fase com o campo oscilante é que é observado.

Comparando-se as expressões 3.81 e 3.83, os termos das equações do sistema girante têm o mesmo efeito no movimento precessional do sistema estático se imaginarmos que neste está atuando um campo magnético efetivo (\mathbf{H}_{ef}), cujas componentes são H_1 na direção x' e $H_0 \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right)$ na direção z .

Apesar do campo \mathbf{H}_0 ser muito maior que \mathbf{H}_1 , o momento magnético macroscópico precessa em torno de \mathbf{H}_{ef} , que por sua vez depende de ω . Fica mais fácil de entender que o campo \mathbf{H}_1 só terá efeito significativo no sistema quando ω estiver próximo de ω_0 .

4

A amostra de estudo

4.1 Sobre compostos de nitreto de ferro

Sobre os compostos de nitreto de ferro, mais especificamente, em relação às nanopartículas baseadas em ligas de ferro e nitrogênio, a literatura apresenta várias técnicas para a produção: crescimento epitaxial via feixe molecular, evaporação reativa, implantação iônica de nitrogênio, bombardeamento magnético de radio frequência, nitridação de citrato de ferro via fluxo de amônia (rota de precursor citrato), condensação de gás inerte, reação química vapor-líquido entre carbonila de ferro e amônia e outras que basicamente envolvem o fluxo controlado de nitrogênio e/ou amônia, podendo envolver hidrogênio, sobre algum conteúdo de ferro dentro de fornos ([6], [20], [24], [32], [45], [46] e [47]).

Mesmo não detalhando o processo utilizado em cada técnica, observa-se que a maioria dos casos está relacionada à produção de nanopartículas em substratos para a produção de filmes finos. Comparativamente, não se encontra muito material sobre a produção de fluidos magnéticos baseados em nitretos de ferro.

Aliadas a cada técnica de produção, existe um rol ainda maior de experiências utilizadas para a caracterização dos materiais ou amostras obtidos. Análise química; difração de raios-X, eletrônica, de nêutrons; espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização são de uso bastante comum [31]. Outras menos conhecidas, ou menos utilizadas, envolvem RBS (Rutherford backscattering spectra), para medidas de concentração de ni-

trogênio ([20], [37] e [46]) RNRA (Resonant Nuclear Reaction Analysis), para determinação de estequiometrias e espessura de camadas ([20] e [37]) e TOF-ERDA (Time-Of-Flight Elastic Recoil Detection), para determinação da composição do material [37]. Encontra-se também o uso de microscopias diversas: transmissão eletrônica (TEM), tunelamento, força magnética (MFM) e força atômica (AFM) [25].

A variedade de técnicas de preparação e caracterização parece se justificar nas interessantes propriedades que os compostos de nitreto de ferro apresentam. A resistência à corrosão e ao desgaste [45] já explica o estudo intensivo das aplicações em filmes finos, onde o objetivo principal está voltado para o armazenamento de informações. Quanto às características magnéticas, as partículas de alguns compostos de nitreto de ferro, identificados por determinadas fases cristalinas e estequiometrias, apresentam momentos magnéticos maiores que das partículas de óxidos de ferro, sendo, em certos casos, comparáveis ao momento magnético do ferro metálico [47]. Altos valores para a magnetização de saturação também são reportados [16].

Outras aplicações para nanopartículas de nitreto de ferro estão relacionadas a catálise, blindagem eletromagnética e refrigeração [32]. As excelentes propriedades magnéticas [4] aumentam ainda mais o interesse em aplicações relacionadas à produção de filmes finos.

Não envolvendo as características magnéticas, mas para exemplificar o largo campo de aplicações tecnológicas dos nitretos de ferro, técnicas de nitridação são utilizadas para aumentar a resistência ao desgaste de materiais e ferramentas de aço de uso industrial [26].

Os compostos de nitreto de ferro apresentam uma certa variedade de estruturas e, em função destas, diferentes propriedades magnéticas. Normalmente, quando estes compostos

possuem uma grande quantidade de nitrogênio eles são não-magnéticos, mostrando um momento magnético acentuado quando esta quantidade é pequena. Para FeN_y , quando y é aumentado para algo em torno de 0,5, o momento magnético decresce, saído do estado ferromagnético para o antiferromagnético, aumentando-se mais o conteúdo de nitrogênio, onde $0,5 < y \leq 1$, este se torna não-magnético [18].

Todos os nitretos de ferro são condutores metálicos e metaestáveis quanto a decomposição em $\text{Fe} + \text{N}_2$. A decomposição é limitada por barreiras cinéticas [4].

As características dos nitretos de ferro dependem não somente da estequiometria do nitreto, como também da fase considerada. As várias fases são identificadas pelas letras gregas $\alpha, \alpha', \alpha'', \gamma, \gamma', \gamma'', \epsilon, \zeta$ e ξ . A dificuldade de caracterizar cada fase está relacionada com a capacidade de obtenção das fases isoladamente [20].

As figuras 9 e 10 mostram diagramas de fases dos compostos Fe-N onde se pode observar a maioria das fases conhecidas. A relação entre o conteúdo de nitrogênio e as diferentes fases, de forma geral, se dá da seguinte forma: A solubilidade de nitrogênio em α -Fe é muito baixa e atinge cerca de 0,4% a 865 K. Para maiores concentrações de nitrogênio, a estrutura bcc do ferro sofre uma distorção tetragonal, esta fase é chamada α' e pode conter até 12% de nitrogênio e a ocupação dos sítios intersticiais é aleatória. A fase α'' tem uma estequiometria definida (α'' - Fe_{16}N_2), tendo a mesma estrutura da fase α' com os átomos de nitrogênio os sítios intersticiais de maneira ordenada. Aumentando as concentrações nitrogênio, a subrede do ferro se transforma de corpo centrado para cúbica de face centrada, ficando os átomos de nitrogênio localizados na posição de corpo centrado da subrede de ferro (fcc). Para concentrações ainda maiores de nitrogênio, a subrede do ferro

se transforma em uma fase hexagonal chamada de ε , nesta a concentração de nitrogênio fica entre 25 e 33%. A fase cúbica FeN, com quantidades iguais de ferro e nitrogênio, pode apresentar dois tipos de estrutura: tipo NaCl ou tipo ZnS [17].

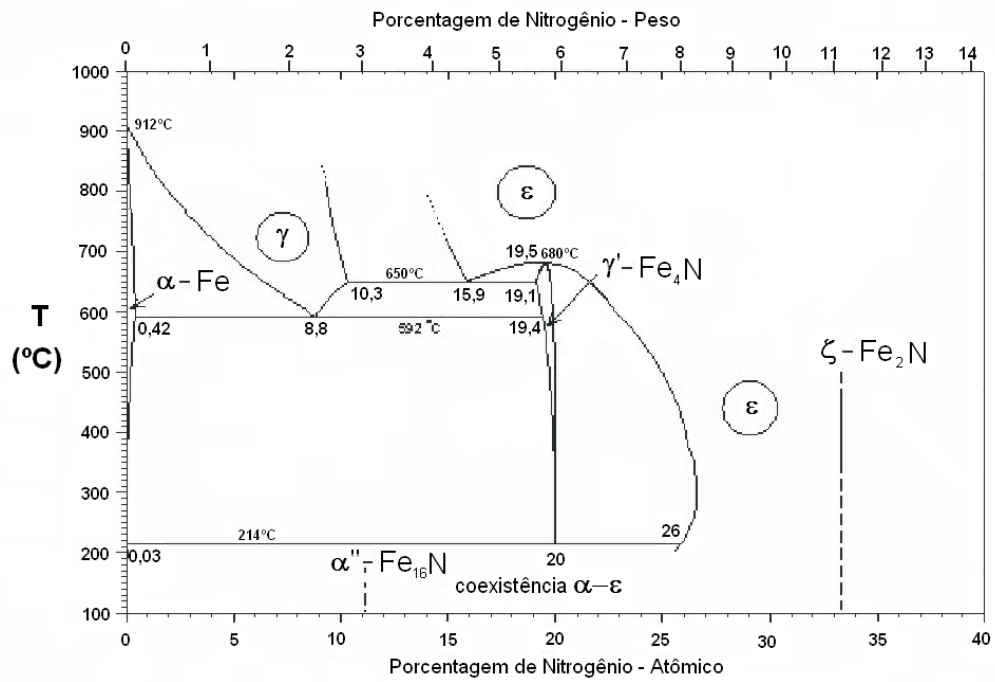


Fig. 4.9. Diagrama de fases Fe-N [17].

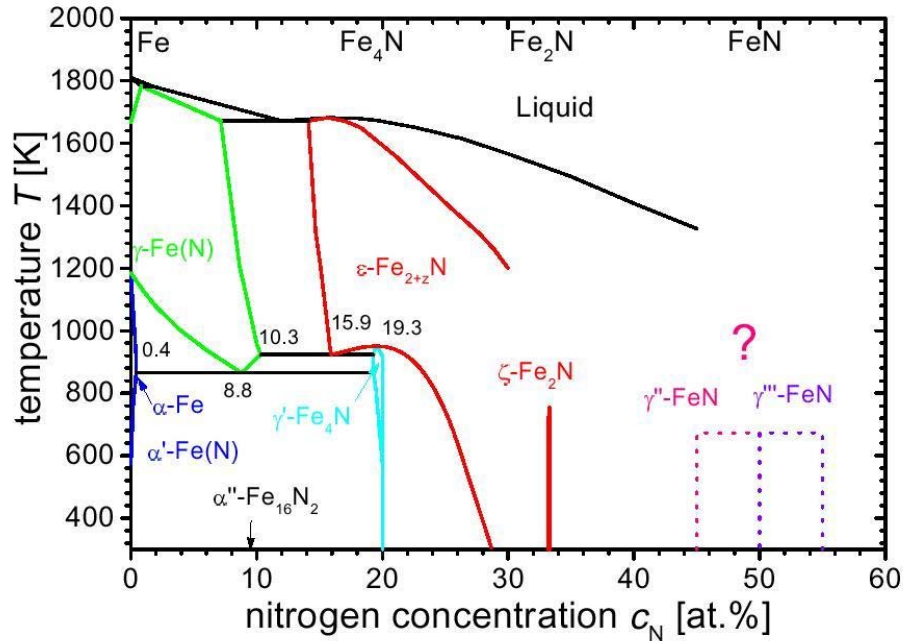


Fig. 4.10. Diagrama de fases Fe-N onde o limite de 1200 K foi extrapolado através de cálculos. Este também apresenta concentrações acima de 40% [36].

Foram relatados indícios da extensão do diagrama de fases dos nitretos de ferro, mais especificamente do lado das fases ricas em nitrogênio. Os compostos γ' -Fe₄N, ζ -Fe₂N e α'' -Fe₁₆N₂ são considerados pertencentes ao lado pobre em nitrogênio deste diagrama. São duas as novas fases de FeN: γ'' -FeN com estrutura cúbica do tipo ZnS e γ''' -FeN com estrutura cúbica do tipo NaCl. Dados de difração de raios X mostram a existência de duas constantes de rede, indicando duas subredes para estes nitretos [37].

O nitreto ε -Fe_xN possui estrutura hexagonal e existe com uma estequiometria variada, $2 < x < 4$, sendo, à temperatura ambiente, ferromagnético para na maior parte deste

intervalo e não magnético (paramagnético) para $x = 2$ [20]. Para esta fase, tanto a magnetização de saturação, σ_s , como a temperatura de Curie, T_C , decrescem rapidamente conforme x diminui. As fases ε -Fe₂N e ζ -Fe₂N são essencialmente não magnéticas [6].

Dados de raio X mostram que na fase ε os átomos de Fe estão arranados como *hcp*, com os átomos de N ocupando os interstícios octaédricos entre as camadas de Fe. Para a fase γ' , os átomos de Fe estão em um arranjo *fccub* com os átomos de nitrogênio ocupando o interstício octaédrico no corpo centrado. Na fase ζ , os átomos de Fe ainda possuem a estrutura hexagonal de pacote fechado, mas um rearranjo do átomos de N produz uma estrutura cristalina orthorrombica [6].

O nitreto γ' -Fe₄N apresenta uma estrutura do tipo perovskite (cúbica) com os átomos de ferro ocupando as posições dos cantos e faces centradas enquanto que os átomos de nitrogênio se localizam nas posições de corpo centrado ([6], [7] e [31]). As duas posições diferentes ocupadas pelos átomos de ferro estão associadas a duas diferentes espécies de ferro, chamadas de FeI e FeII, com momentos magnéticos diferenciados, $2,98 \mu_B$ e $2,01 \mu_B$, respectivamente. A temperatura de Curie está em torno de $495 \text{ }^\circ\text{C}$ ([7] e [31]). Este possui propriedades magnéticas significativas e, comparativamente ao ferro puro, é altamente resistente à corrosão e ao desgaste. O momento magnético molecular é de $8,8 \mu_B$ e a magnetização de saturação é igual a 208 emu/g a 0 K , muito próxima a do ferro puro (α -Fe) que é de 218 emu/g e superior aos valores encontrados nos óxidos metálicos [21]. A substituição parcial do ferro por níquel, formando uma estrutura do tipo $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{N}$, melhora as características físicas e magnéticas e também a estabilidade química [21].

Partículas nanométricas de γ' -Fe₄N e ε -Fe₃N produzidas através da técnica de rota de citrato, que, basicamente, consiste do fruto do resfriamento rápido da nitridação de partículas de α -Fe₂O₃, provenientes da decomposição a 723 K de citrato férrico, pelo fluxo de NH₃ em um forno tubular de quartzo, mostram, respectivamente, tamanhos de 22 nm e 15-18 nm. Quanto agrupadas, em forma de pó, as partículas de γ' -Fe₄N (22 nm) formam clusters de 70 nm, quanto as de ε -Fe₃N, quando o tamanho é de 15 nm, formam-se clusters de 250 nm e as de 18 nm, clusters de 180 nm [32].

Medidas de magnetização mostram que as partículas de γ' -Fe₄N apresentam um comportamento ferromagnético, com magnetização de saturação em torno de 183,5 emu/g a 298 K, próximo aos 208 emu/g (0 K) [21] do material na forma “bulk”. Contudo, as partículas de ε -Fe₃N, não apresentando saturação num campo máximo aplicado de 11 KG, têm um comportamento superparamagnético, já esperado pela análise Mössbauer [32].

A temperatura de Curie para as partículas de γ' -Fe₄N é teoricamente prevista para 490 K, mas sua determinação experimental é dificultada pelo fato destas se decomporem em α -Fe e N antes deste valor de temperatura. No caso das partículas de ε -Fe₃N, a temperatura de Curie é de 428 K para as partículas de 15 nm e 443 K para as de 18 nm, significativamente menores do valor de 553 K do estado “bulk” [32].

Para aplicações que envolvem o crescimento em camadas (filmes), percebe-se uma preferência às fases α'' e γ' , em detrimento à fase ε . Os compostos α'' -Fe₁₆N₂ e γ' -Fe₄N, a temperatura ambiente, saturam a, respectivamente, 24 KG e 18 KG. O primeiro está acima do ferro puro, ao qual é atribuído o valor de 21,5 KG, mas o segundo é quimicamente mais estável que o primeiro. Compostos do tipo ε -Fe_xN, onde x está compreendido entre 2 e

3,5, tem a temperatura de Curie dependente da composição, o que não é muito interessante para aplicações em filmes [16].

Sobre a questão das excelentes propriedades magnéticas que algumas fases de nitreto de ferro apresentam, deve-se tomar um certo cuidado para não se incorrer em exageros. Uma interessante discussão é levantada por Weber e outros, onde a existência de um momento magnético “gigante”, atribuída a compostos de α ’-Fe₁₆N₂, é questionada. Estes afirmam que o momento de 3,2 μ_B por átomo de ferro que Sugita e outros atribuem às suas amostras é impossível de ser reproduzido [46].

Dentre os poucos trabalhos sobre fluidos magnéticos baseados em nitretos de ferro, Mamiya e Nakatani mostram um estudo sobre curvas de magnetização de um fluido magnético baseado em ϵ -Fe₃N diluído em querosene. Este trabalho específico não traz muitas informações sobre as características físicas e magnéticas da amostra em questão, ou seja, não se trata de uma caracterização do material e sim de uma discussão sobre os fatores envolvidos, mais especificamente, no caráter randômico da anisotropia das partículas, que definem as curvas de magnetização. Não obstante, cabe-se mencionar o caráter isotrópico deste tipo de partícula, com cerca de 3 nm de raio e uma temperatura de bloqueio média em torno dos 25 K. Os dados ainda mostram a inexistência de histerese acima dos 50 K [22].

4.2 Preparação da amostra

As partículas nanométricas que compõe o fluido magnético aqui estudado foram sintetizadas pela termólise da pentacarbonila de ferro que, para a produção do fluido magnético, foram peptizadas em um meio derivado de petróleo.

Resumidamente, a síntese das nanopartículas foi efetuada em um frasco de 500 cm³, limpo e seco (preenchido com nitrogênio), sendo agitado a uma frequência de 400 min⁻¹. Colocou-se no frasco 60 g de petróleo (195°C b.p.) e 10 g de poliisobulileno de succinimida (1300 m.w.). Gás amônia foi injetado no meio de reação à taxa de 400 cm³/min, enquanto a pentacarbonila de ferro era acrescentada gota a gota. A temperatura da reação foi aumentada para 90°C e mantida por 1 hora. Nesta primeira hora de reação, partículas não-magnéticas, intermediárias, foram produzidas. A mistura foi aquecida a 180°C por mais 1 hora, depois da qual uma suspensão coloidal negra e magnética foi obtida.

No processo de caracterização da amostra, as duas primeiras técnicas utilizadas foram a microscopia eletrônica de transmissão, útil para uma determinação do formato e do tamanho das partículas, e a espectroscopia Mossbauer, com a qual se pôde descobrir quais fases cristalinas do nitreto de ferro se encontram na amostra.

4.3 Dados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A figura 11 mostra uma imagem da amostra de fluido magnético via microscopia eletrônica de transmissão.

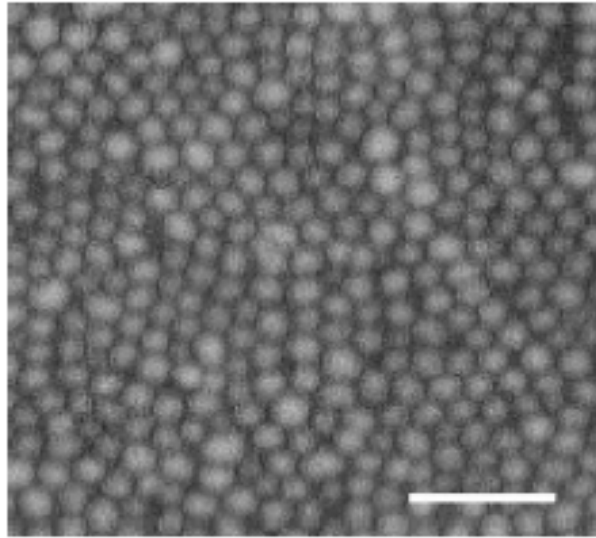


Fig. 4.11. Imagem da amostra de fluido magnético via TEM. A barra horizontal possui 50 nm de comprimento.

Relacionando-se as 699 partículas contadas na imagem com seus respectivos diâmetros, montou-se a seguinte tabela:

Diâmetro (nm)	Número de ocorrências
8,5	6
9,5	23
10,5	116
11,5	120
12,5	184
13,5	107
14,5	83
15,5	33
16,5	17
17,5	8
18,5	1
19,5	1

Tab. 4.3. Contagem das partículas na imagem de MET

Ao colocar estes dados em um gráfico (Figura 12), fica evidente que a distribuição apresentada é melhor descrita por uma função do tipo log-normal[13]:

$$P(D) = \frac{e^{-2\sigma^2}}{\sqrt{2\pi}\sigma D_m} e^{-\frac{\ln^2 \frac{D}{D_m}}{2\sigma^2}} \quad (4.87)$$

onde D é o diâmetro, D_m o diâmetro mais provável e σ o desvio padrão.

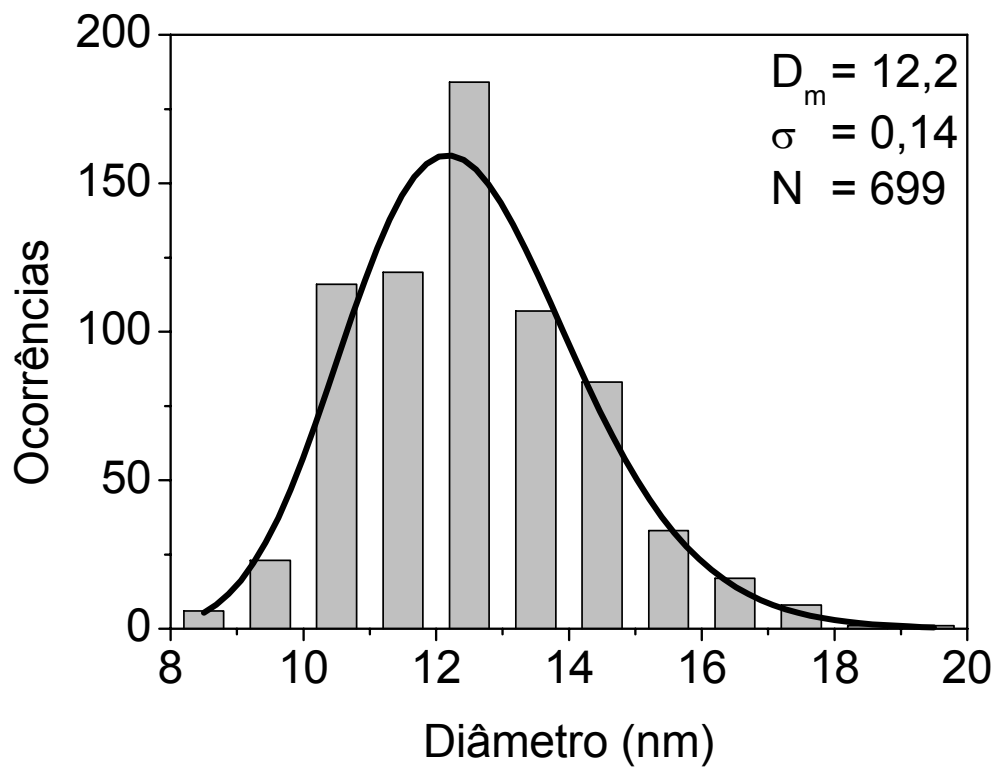


Fig. 4.12. Distribuição log-normal aplicada aos dados fornecidos pela MET.

Ajustando os dados pela expressão 4.87 obtêm-se os seguintes valores para os parâmetros:

$$D_m = 12,17nm \pm 0,14 \quad (4.88)$$

$$\sigma = 0,14 \pm 0,01 \quad (4.89)$$

Os valores obtidos indicam que a amostra é praticamente monodispersa, uma vez que $\sigma \leq 0,2$ corresponde a esta característica.

Considerando as partículas esféricas, pode-se calcular os volumes em função dos diâmetros medidos e ajustar uma função de distribuição de volumes também com uma função do tipo log-normal. Esta distribuição fornece os seguintes valores para o volume médio e respectivo desvio padrão:

$$V_m = 1,13 \times 10^{-18} cm^3 \quad (4.90)$$

$$\sigma = 0,42 \quad (4.91)$$

De fato, uma função de distribuição de volumes será mais útil nos desenvolvimentos posteriores deste trabalho.

4.4 Dados de Espectroscopia Mossbauer

O espectro de Mössbauer da amostra (Figura 13) pôde ser ajustado com 4 sextetos. Destes, 3 correspondem a 95% da amostra e se identificam com a fase γ' -Fe₄N (perovskite). O quarto sexteto corresponde aos 5% restantes e se identifica com a fase ε -Fe₃N (hexagonal) [13].

A existência deste pequeno percentual da fase ε -Fe₃N é entendida como fruto da oxidação parcial da fase perovskite, gerando a fase hexagonal, em função do processo de criação do fluido magnético a partir do pó de nitreto de ferro original, uma vez que este era totalmente composto da fase γ' -Fe₄N [13].

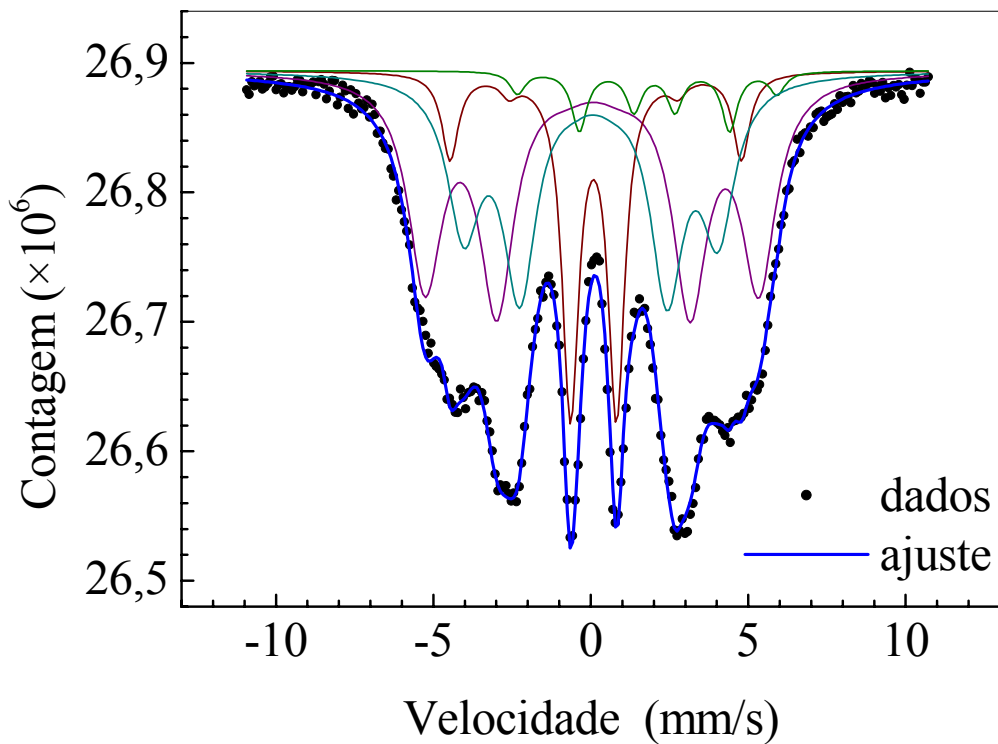


Fig. 4.13. Espectro Mössbauer da amostra de fluido magnético a 77K [13].

5

Medidas de magnetização

5.1 Introdução

Curvas de magnetização de fluidos magnéticos em função da temperatura podem ser obtidas através dos processos FC ("Field Cooled") e ZFC ("Zero Field Cooled"). No primeiro, a amostra, à temperatura ambiente, é submetida a um campo magnético e depois congelada. Mede-se então o momento magnético da amostra com o aumento progressivo da temperatura. No caso ZFC, a amostra é congelada na ausência de campo magnético. Aplica-se um campo à amostra e obtém-se as medidas do momento magnético com o aumento da temperatura.

Estas curvas são úteis na caracterização das propriedades do fluido magnético, contudo não existe uma análise única para descrevê-las. A literatura apresenta descrições baseadas no caráter superparamagnético das amostras e também análises baseadas em características semelhantes às dos vidros de spin.

Um empecilho que se percebe ao se associar características de fluidos magnéticos com propriedades dos vidros de spin surge logo no que se entende por um vidro de spin. Basicamente um vidro de spin é um sistema magnético onde os momentos magnéticos são impurezas diluídas em matrizes, geralmente metálicas e não magnéticas, que interagem sem que seja possível estabelecer um ordenamento de longo alcance do tipo ferro- ou antiferromagnético, contudo o sistema apresenta uma transição de fase onde surge um outro

tipo de ordenamento magnético no qual os spins se alinham em orientações aleatórias. A base para o estudo deste tipo de comportamento está nas interações de longo alcance entre suas partículas, mais precisamente interações do tipo RKKY ([3] e [19]).

Uma interação RKKY ("Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida") é produzida pelo espalhamento dos elétrons de condução nos spins, é então uma interação de troca indireta [3].

Devido à distribuição aleatória das impurezas magnéticas, o sinal e intensidade da interação dependem fortemente da distância entre as impurezas. Como consequência, ocorrem ordenamentos contraditórios entre dois momentos magnéticos dependendo de dois diferentes caminhos. Este fenômeno é denominado de *Frustração*, e esta competição entre alinhamentos positivos e negativos é essencial para a formação do estado de vidro de spin [19].

Outra característica básica de um vidro de spin, considerada até como uma forma de identificar uma liga como sendo um vidro de spin é a existência de um pico agudo na susceptibilidade magnética em função da temperatura, $\chi(T)$ [19].

Ao se imaginar um fluido magnético composto de nanopartículas de natureza cristalina imersas em um fluido carregador congelado, percebe-se semelhança a um sistema tipo vidro de spin, pois têm-se um conjunto de spins magnéticos (monodomínios magnéticos) distribuídos aleatoriamente em uma matriz sólida, contudo fica difícil identificar uma interação de natureza RKKY entre estes spins quando, muitas das vezes, sendo a matriz não metálica e não condutora, não há elétrons de condução para tal.

A opção por analisar curvas de magnetização através de um modelo superparamagnético parece ser então a mais apropriada e mais simples de se seguir.

5.2 Identificação do Problema

Imagina-se um sistema composto de monodomínios magnéticos de momento μ (nanopartículas de volume V), não interagentes, cada partícula com anisotropia uniaxial $K(T)$. Ao se aplicar um campo externo H ao sistema, cada partícula terá uma energia livre dependente, basicamente, de dois fatores: um devido ao campo aplicado μH e outro devido à anisotropia efetiva KV . Procura-se então um modelo que consiga descrever as curvas de magnetização obtidas experimentalmente, tomando por base esta configuração de energia.

Esta idéia já havia sido trabalhada anteriormente [43], contudo não levava em conta fatores importantes como a distribuição de volumes das partículas do fluido magnético e a distribuição dos eixos de anisotropia. Ao se considerar estes fatores, o estudo do problema se torna mais complexo, o que limitou a análise e modelagem de curvas do tipo ZFC.

5.2.1 Papusoi

Como o objetivo de calcular curvas de magnetização (FC e ZFC) em função da temperatura, *C. Papusoi et al.* [33] desenvolveram um modelo a partir de três hipóteses: a orientação do momento magnético da partícula é calculado com o modelo Stoner-Wohlfarth de rotações coerentes; a energia livre apresenta dois mínimos; leva-se em consideração a interação entre as partículas através de um termo de interação de Lorentz.

Os resultados apresentados em [33] guardam semelhança com os da amostra de estudo. A utilização deste modelo pareceu ser promissora.

De forma geral, este modelo é definido da seguinte forma:

Cada partícula do sistema proposto assume a configuração descrita na Figura 14.

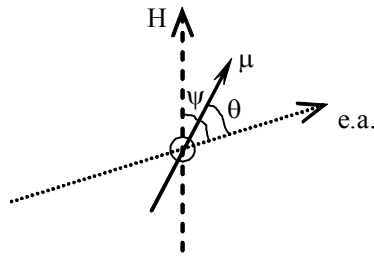


Fig. 5.14. Orientações da partícula no modelo Pappas.

Onde θ é o ângulo entre o momento magnético da partícula e o seu eixo de fácil magnetização e ψ , o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o campo magnético aplicado.

A energia de uma partícula deste sistema toma então a seguinte forma:

$$E = E_0 [\text{sen}^2\theta - 2h \cos(\psi - \theta)]. \quad (5.92)$$

Onde

$$E_0 = KV; \quad (5.93)$$

$$h = \frac{H}{H_a}; \quad (5.94)$$

$$H_a = \frac{2K}{M_{nr}}. \quad (5.95)$$

M_{nr} é denominado como “magnetização da partícula fora de qualquer efeito de relaxação” e que será considerado simplesmente a magnetização de saturação.

Como função de θ , a hamiltoniana pode apresentar um ou dois mínimos, de acordo com os parâmetros envolvidos no problema. Como forma de identificar as duas possíveis situações, define-se o campo crítico h_c :

$$h_c = \left[(\text{sen}\psi)^{2/3} + (\text{cos}\psi)^{2/3} \right]^{-3/2}. \quad (5.96)$$

Para $|h| < h_c$ há dois mínimos e no caso contrário, somente um.

Considerando o caso em que as barreiras de energia são grandes comparadas a agitação térmica, representada por $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann, no equilíbrio térmico, a maioria das partículas terá seus momentos magnéticos orientados nas vizinhanças dos mínimos de energia.

O modelo de *C. Papusoi et al.* se desenvolve sobre a base de uma hamiltoniana com dois mínimos. Define-se P_1 e P_2 como sendo as probabilidades de ocupação dos dois mínimos da energia e estas obedecem à condição de normalização $P_1 + P_2 = 1$ e à equação mestre:

$$\frac{dP_1}{dt} = -W_{12}P_1 + W_{21}P_2, \quad (5.97)$$

onde W_{12} e W_{21} são as taxas de transição dos mínimos 1 e 2.

A solução desta equação mestre e a condição de bloqueio superparamagnético permitem a construção de um algoritmo para a modelagem de curvas de magnetização do tipo ZFC.

No processo de implementação e ajuste do modelo para as curvas obtidas da amostra de nitreto de ferro, percebeu-se uma questão que inviabiliza a aplicação deste para todos os dados.

Ao se analisar a função que define h_c em um gráfico (Figura 15), percebe-se que esta tem domínio $\{0, \pi/2\}$, dentro do qual assume valores entre 0,5 e 1.

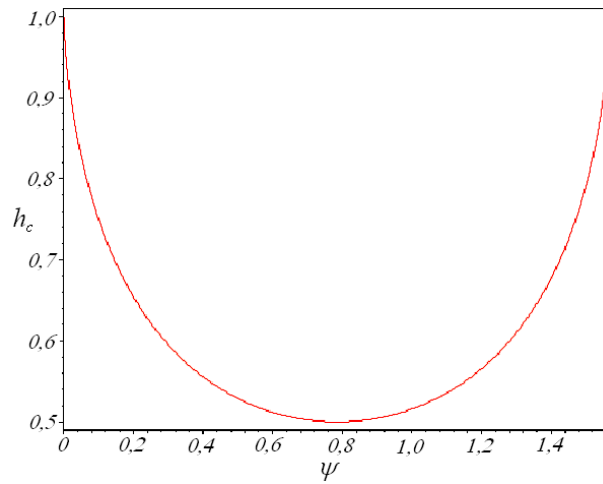


Fig. 5.15. h_c em função de ψ

Ou seja, se $|h| < h_c$, tem-se que:

$$|h| < 1 \Rightarrow \left| \frac{H}{H_a} \right| < 1 \Rightarrow H < H_a \Rightarrow H < \frac{2K}{M_{nr}} \Rightarrow HM_{nr} < 2K \quad (5.98)$$

A título de exemplo, para $K = 10^5 \text{erg/cm}^3$, $M_{nr} = 300 \text{emu/cm}^3$, um campo maior do que 700Oe já viola o critério de dois mínimos para a energia, inviabilizando o modelo da forma como está proposto. Deve-se observar que na concepção do modelo, já estava previsto o seu uso para campos magnéticos baixos.

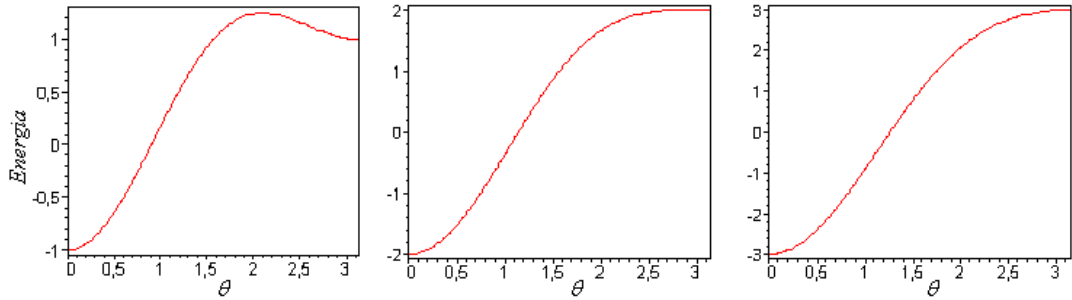


Fig. 5.16. Energias para $h = 0,5; 1$ e $1,5$; respectivamente.

Como exemplo, a Figura 16 mostra como fica a energia para diferentes valores de h que foram calculados da seguinte forma:

- 1 $K = 10^5 \text{erg/cm}^3$, $M_{nr} = 300 \text{emu/cm}^3$, $H = 333,3 \text{Oe}$, para $h = 0,5$.
- 2 $K = 10^5 \text{erg/cm}^3$, $M_{nr} = 300 \text{emu/cm}^3$, $H = 666,7 \text{Oe}$, para $h = 1$.
- 3 $K = 10^5 \text{erg/cm}^3$, $M_{nr} = 300 \text{emu/cm}^3$, $H = 1000 \text{Oe}$, para $h = 1,5$.

Observa-se então a validade do critério e a limitação apresentada pelo modelo.

Definidas as funções de distribuição dos volumes das partículas, $F_1(V)$, e de distribuição dos eixos de fácil magnetização, $F_2(\psi)$, o algoritmo para o modelo de dois níveis obedece a seguinte seqüência ([33] e [34]):

1. Para cada orientação se calcula as orientações para os dois mínimos e o máximo da energia: θ_1^{\min} , θ_2^{\min} , θ^{\max} .
2. Calculam-se as magnetizações, normalizadas a M_{nr} , correspondentes aos dois mínimos e as barreiras de energia:

$$\begin{aligned}
\mu_1 &= \cos(\psi - \theta_1^{\min}); \\
\mu_2 &= \cos(\psi - \theta_2^{\min}); \\
g_1 &= \frac{E(\theta^{mx}) - E(\theta_1^{\min})}{E_0}; \\
g_2 &= \frac{E(\theta^{mx}) - E(\theta_2^{\min})}{E_0}.
\end{aligned} \tag{5.99}$$

3. A partir do tempo de relaxação:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \left(e^{-\frac{KV_{cr}}{k_B T} g_1} + e^{-\frac{KV_{cr}}{k_B T} g_2} \right), \tag{5.100}$$

e da condição de bloqueio

$$\left. \frac{d\tau(V_{cr})}{dT} \right|_T = -\frac{1}{|dT/dt|}. \tag{5.101}$$

Calcula-se o volume crítico, V_{cr} , através da expressão:

$$C - \tau - \frac{T}{|dT/dt|} = 0. \tag{5.102}$$

4. Calcula-se o momento magnético das partículas superparamagnéticas, integrando-se em relação a $V(0..V_{cr})$, as magnetizações reduzidas e correspondentes probabilidades:

$$dm_{SP} = d\psi M_{nr} \int_0^{V_{cr}} [\mu_1 P_1^{eq} + \mu_2 P_2^{eq}] V F_1(V) dV, \tag{5.103}$$

$$m_{SP} = M_{nr} \int_0^{\pi/2} dm_{SP} F_2(\psi) d\psi, \quad (5.104)$$

onde

$$P_1^{eq} = \frac{1}{1 + e^{\beta \Delta g}}; \quad P_2^{eq} = 1 - P_1^{eq}; \quad \Delta g = g_2 - g_1. \quad (5.105)$$

5. Considerando-se que as partículas bloqueadas mantêm seu estado inicial da temperatura mais baixa, tem-se que $P_1 = P_2 = \frac{1}{2}$. Calcula-se então o momento magnético das partículas bloqueadas:

$$m_{B,ZFC} = \frac{M_{nr}}{2} \int_0^{\pi/2} \left[\int_{V_{cr}}^{\infty} (\mu_1 + \mu_2) V F_1(V) dV \right] F_2(\psi) d\psi. \quad (5.106)$$

6. O momento total da amostra, para cada temperatura pode ser calculado:

$$m_{ZFC} = m_{SP} + m_{B,ZFC}. \quad (5.107)$$

No processo de implementação do algoritmo, um detalhe em especial deve ser observado: As integrais nos passos 4 e 5 que calculam m_{SP} e $m_{B,ZFC}$, uma vez que os integrandos são calculados discretamente para cada ψ , devem ser desenvolvida através de somatórios do tipo:

$$m_{SP} = M_{nr} \Delta \psi \sum_n dm_{SP} F_2(\psi_n) \quad (5.108)$$

e

$$m_{B,ZFC} = \frac{M_{nr}}{2} \Delta\psi \sum_n \left[\int_{V_{cr}}^{\infty} (\mu_1 + \mu_2) V F_1(V) dV \right] F_2(\psi_n). \quad (5.109)$$

Curvas de magnetização a $300Oe$, $600Oe$, $800Oe$, $1000Oe$ e $2000Oe$, todas da mesma amostra, compõem a massa de dados que se pretende modelar. A amostra em questão, segundo análise de espectroscopia Mössbauer [13], é composta quase que inteiramente pela fase γ' - Fe_4N , tendo uma parte residual de cerca de 5% composta de ε - Fe_3N . Encontra-se na literatura [44] valores para a magnetização de saturação de $1350emu/cm^3$ para a fase γ' - Fe_4N e $1100emu/cm^3$ para a fase ε - Fe_3N .

Ao se considerar um valor aproximado de $1300emu/cm^3$ para a amostra em questão, observa-se que para o campo aplicado de $600Oe$ é necessária uma anisotropia efetiva acima de $3,9 \times 10^5 erg/cm^3$ para que a condição de dois mínimos do modelo seja satisfeita. Este valor está próximo dos valores encontrados para a anisotropia da amostra na faixa de temperaturas entre 100 e $150K$, obtidos pelo estudo da variação angular de medidas de ressonância magnética e apresentados no capítulo que trata do estudo do material via técnica de EPR.

Para os valores maiores de campo aplicado, uma vez que se deseja utilizar no modelo valores de anisotropia que guardem coerência com o obtido do estudo de ressonância magnética, a condição de dois mínimos é violada.

Duas opções surgem para a solução deste problema. Pode-se verificar a possibilidade de ajustar o modelo atual para que trabalhe com um mínimo na hamiltoniana, para isto a

estatística utilizada deve ser revisada, ou utilizar outro modelo para estes casos, algo como o modelo utilizado por *H. Mamiya e I. Nakatani* para curvas de magnetização em função do campo [23].

Ajustar o modelo é, em uma primeira análise, inviável, pois este se baseia em uma equação mestre que somente tem sentido com a existência dos dois mínimos da hamiltoniana.

5.2.2 Mamiya e Nakatani

A idéia apresentada neste outro modelo é semelhante a abordagem utilizada para modelagem de curvas ZFC para amostra de NiFe_2O_4 [43]. Dentre outras, a diferença mais importante é que no lugar de se minimizar a energia para encontrar uma relação entre as direções do momento magnético de cada partícula em relação ao seu eixo de anisotropia e em relação ao campo aplicado, assume-se uma distribuição aleatória para as direções de fácil magnetização em relação ao campo. Desta forma no lugar de se calcular uma magnetização média das partículas, se calcula a magnetização, ou momento, de cada uma em separado.

Basicamente, o cálculo da magnetização da amostra neste modelo consiste do seguinte:

$$M = \sum_i \mu_i \frac{\int \cos \theta_i e^{-E_i/k_B T} d\Omega_i}{\int e^{-E_i/k_B T} d\Omega_i} \quad (5.110)$$

onde,

$$E_i = -\mu_i H \cos \theta_i + K V_i \sin^2 \phi_i \quad (5.111)$$

Os ângulos, neste caso, são definidos conforme a Figura 17.

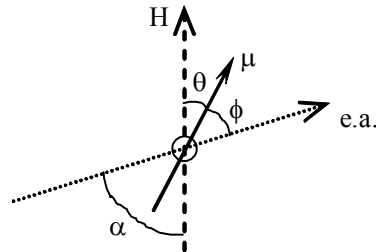


Fig. 5.17. Orientações da partícula no modelo Mamiya e Nakatani.

Observa-se contudo que este modelo não apresenta explicitamente a utilização de funções de distribuição de volumes e de orientações dos eixos de anisotropia. Tal implementação poderia ser feita imbutindo-se estas distribuições nos valores de V_i e α_i , contudo ao se verificar que uma amostra típica tem em torno de 10^{15} partículas, o próprio somatório se torna um problema em separado.

Ao se tentar testar o modelo para um número reduzido de partículas, os valores dos parâmetros envolvidos mostraram não ser promissor o uso deste, pois os valores dos integrandos, em especial os expoentes $-E_i/k_B T$ tornam o processo numérico de integração praticamente inviável.

5.2.3 Cregg e Bessais

A questão da dificuldade em se calcular as integrais de Boltzmann é a tônica do trabalho ([9] e [10]). Procura-se simplificar o problema das integrais envolvidas utilizando séries em termos das funções especiais de Bessel.

Nesta abordagem, adota-se o sistema de coordenadas descrito na Figura 18.

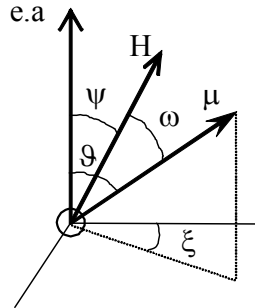


Fig. 5.18. Orientações da partícula no modelo de Clegg e Bessais.

A magnetização de um sistema superparamagnético é descrita da seguinte forma:

$$M(\beta, \alpha, \psi) = M_s \langle \cos \omega \rangle = M_s \frac{\partial Z / \partial \beta}{Z}, \quad (5.112)$$

onde $\alpha = KV/k_B T$, $\beta = HM_s V/k_B T$, K é a constante de anisotropia, H é o campo aplicado, M_s é a magnetização de saturação e V é o volume da partícula. A função partição é dada por:

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\alpha \sin^2 \vartheta + \beta \cos \omega} \sin \vartheta d\vartheta d\xi. \quad (5.113)$$

Após alguma manipulação, a função partição pode ser escrita em termos de uma integral, como:

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-\alpha \sin^2 \vartheta} \cosh(\beta \cos \vartheta \cos \psi) I_0(\beta \sin \vartheta \sin \psi) \sin \vartheta d\vartheta, \quad (5.114)$$

em que I_0 é função modificada de Bessel de ordem 0.

Então, $\partial Z/\partial\beta$ pode então ser calculado:

$$\frac{\partial Z}{\partial\beta} = \int_0^{\pi/2} e^{-\alpha \operatorname{sen}^2 \vartheta} \left[\cosh(\beta \cos \vartheta \cos \psi) I_1(\beta \operatorname{sen} \vartheta \operatorname{sen} \psi) + \sinh(\beta \cos \vartheta \cos \psi) I_0(\beta \operatorname{sen} \vartheta \operatorname{sen} \psi) \cos \vartheta \cos \psi \right] \operatorname{sen} \vartheta d\vartheta. \quad (5.115)$$

O integrando de Z é composto das funções exponencial, Bessel modificada de ordem 0 e cosseno hiperbólico. As duas primeiras serão expandidas em séries infinitas e a integral restante pode ser reduzida a uma função conhecida:

$$Z(\beta, \alpha, \psi) = f_0(\beta) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-2\alpha}{\beta \cos \psi} \right)^n f_n(\beta \cos \psi) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\alpha)^n}{n!} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(n+k)!}{(k!)^2} \left(\frac{\beta}{2} \right)^{k-n} \frac{\operatorname{sen}^{2k} \psi}{\cos^{n+k} \psi} f_{n+k}(\beta \cos \psi), \quad (5.116)$$

por sua vez $\partial Z/\partial\beta$ é reescrita:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z(\beta, \alpha, \psi)}{\partial\beta} &= f_1(\beta) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-2\alpha}{\beta \cos \psi} \right)^n \cos \psi f_{n+1}(\beta \cos \psi) \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\alpha)^n}{n!} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(n+k)!}{(k!)^2} \left(\frac{\beta}{2} \right)^{k-n} \frac{\operatorname{sen}^{2k} \psi}{\cos^{n+k} \psi} \times \\ &\left[\cos \psi f_{n+k+1}(\beta \cos \psi) + \frac{2k}{\beta} f_{n+k}(\beta \cos \psi) \right]. \end{aligned} \quad (5.117)$$

As funções f vêm da seguinte notação:

$$f_n(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} I_{n+1/2}(z). \quad (5.118)$$

Todo este desenvolvimento é bastante interessante, pois apresenta duas escolhas para o cálculo da magnetização. Pode-se optar por calcular as integrais das expressões 5.114 e

5.115, ou pode-se utilizar as expressões 5.116 e 5.117, o que evita o processo de integração numérica. A decisão de qual opção seguir será norteadada pela convergência das séries, pois caso se necessite de muitos termos, preferir as integrais se torna uma melhor escolha.

Outro detalhe está no próprio cálculo das funções de Bessel. Para se evitar as repetições nos cálculos destas funções, uma relação de recorrência poderá ser utilizada:

$$f_{n-1}(z) - f_{n+1}(z) = \frac{2n+1}{z} f_n(z), \quad (5.119)$$

onde após o cálculo de f_0 e f_1 os demais termos podem ser utilizados.

5.2.4 Modelo Proposto

Nos esquemas anteriores, afora as dificuldades dos cálculos das integrais, o nível de complexidade aumenta a medida que se tenta implementar os aspectos mais realistas da amostra, que são a distribuição de volume e a textura, ou distribuição dos eixos de anisotropia.

Partindo do mesmo hamiltoniano superparamagnético, uma expressão para o cálculo da magnetização da amostra com estes fatores pode ser construída.

O hamiltoniano é:

$$E = -\mu(V) H \cos \theta + KV \sin^2(\alpha - \theta). \quad (5.120)$$

No qual são utilizados os ângulos definidos na Figura 17.

A expressão para a magnetização toma a seguinte forma:

$$M = \int \mu(V) F_V(V) F_\alpha(\alpha) \frac{\int e^{\frac{\mu(V)H \cos \theta - KV \sin^2(\alpha - \theta)}{k_B T}} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int e^{\frac{\mu(V)H \cos \theta - KV \sin^2(\alpha - \theta)}{k_B T}} \sin \theta d\theta} dV d\alpha, \quad (5.121)$$

onde $F_V(V)$ e $F_\alpha(\alpha)$ são as funções de distribuição dos volumes das partículas e de distribuição das direções dos eixos de anisotropia, respectivamente.

No caso de uma distribuição homogênea dos eixos de anisotropia, que seria o caso ZFC, tem-se que:

$$F_\alpha(\alpha) = 1/2\pi. \quad (5.122)$$

A função de distribuição dos volumes foi obtida dos dados de microscopia eletrônica. Estes dados foram ajustados por uma função do tipo log-normal, cujos detalhes são melhor discutidos no capítulo que trata da microscopia:

$$F_V(V) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}wV} e^{\frac{-\ln^2(V/V_c)}{2w^2}}. \quad (5.123)$$

Calcular a expressão 5.123 para os parâmetros envolvidos, mesmo que computacionalmente, se mostrou ineficaz pelos métodos tradicionais utilizados nos pacotes matemáticos. Surgiu então a oportunidade de se efetuar estes cálculos através de um método de Monte Carlo.

Para tal, algumas mudanças de parâmetros e variáveis tiveram que ser realizadas:

$$V = V_s x; \quad \beta = \frac{M_s H V_s}{k_B T}; \quad \xi = \frac{K}{M_s H}. \quad (5.124)$$

Desta forma, acrescentando-se a função de distribuição de volumes, a expressão 5.121 se torna:

$$M = \frac{M_s V_s}{\sqrt{2\pi}^{3/2} \omega_0} \int_0^{V_m/V_s} \int_0^\pi e^{\frac{-\ln^2 x}{2w_0^2}} \frac{\int e^{\beta x \cos \theta - \beta x \xi \sin^2(\alpha - \theta)} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int e^{\beta x \cos \theta - \beta x \xi \sin^2(\alpha - \theta)} \theta \sin \theta d\theta} dx d\alpha. \quad (5.125)$$

correspondendo a uma integral em duas dimensões, possuindo como integrando, integrais em uma dimensão. A rotina de Monte Carlo é consideravelmente efetiva para as integrações em duas dimensões e as integrais em uma dimensão podem ser calculadas de forma rápida por métodos usuais de integração numérica.

Para o cálculo do valor do momento de magnético, em uma temperatura T e campo externo H , se utiliza uma rotina de Monte Carlo que escolhe valores aceitáveis de x e α na expressão 5.125; com estes valores, os parâmetros ξ e β são fixados e as integrais de uma dimensão são calculadas via métodos tradicionais (foi utilizado um método de integração da ordem h^7 , onde h é o tamanho dos subintervalos). A rotina de Monte Carlo continua o processo iterativo, escolhendo outros valores aceitáveis para x e α . Normalmente, o número de pontos necessários na rotina de Monte Carlo é pequeno, representando um esforço computacional relativamente baixo: poucos minutos são necessários para gerar cada uma das curvas de magnetização aqui estudadas.

Outro aspecto interessante do método de Monte Carlo utilizado é que ele fornece as barras de erro do processo computacional. O número de pontos utilizados na integração gera barras de erro menores que 10^{-3} .

5.3 Os modelos e seus resultados

Antes de se tentar ajustar cada modelo aos dados experimentais, fez-se necessário testar cada um com parâmetros compatíveis aos envolvidos no problema. Este teste permitiu avaliar a aplicabilidade de cada modelo neste caso específico. A aplicabilidade aqui está relacionada com a capacidade do modelo implementado gerar dados passíveis de ajuste em um tempo de processamento razoável conforme os recursos de cálculo numérico disponíveis.

As próximas figuras mostram testes com os dois modelos que, segundo a premissa anterior, não se mostraram promissores.

No caso de Mamiya e Nakatani, os valores dos integrandos, devido às exponenciais, e a soma para cada partícula inviabilizaram sua aplicação. No teste, em que se conseguiu gerar resultados, não se utilizou a distribuição de volumes (Figura 19).

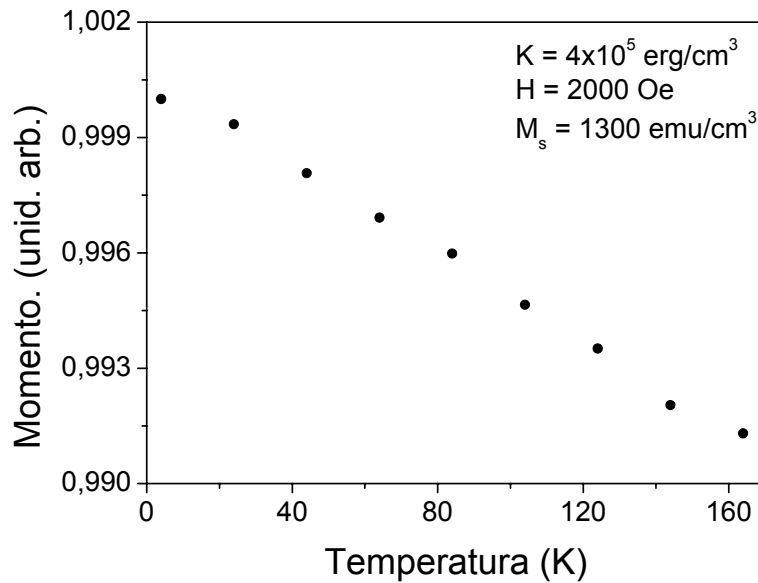


Fig. 5.19. Teste do Modelo Mamiya e Nagatani

No caso de Gregg e Bessais, tentar calcular a magnetização diretamente, usando as integrais, não foi viável, contudo a substituição das integrais por séries auxiliou muito o cálculo para limites pequenos nas somas (abaixo de 7), mas os resultados gerados para estes casos não permitiram definir qual seria a melhor escolha. Mesmo assim, como forma de validar o teste, foram utilizadas duas versões deste modelo, uma com o cálculo direto das funções de Bessel (Figura 20) e outra com a utilização da relação de recorrência, onde as funções de Bessel são descritas em termos de funções hiperbólicas (Figura 21). Com parâmetros compatíveis com os da amostra, não se obteve curvas com as características esperadas.

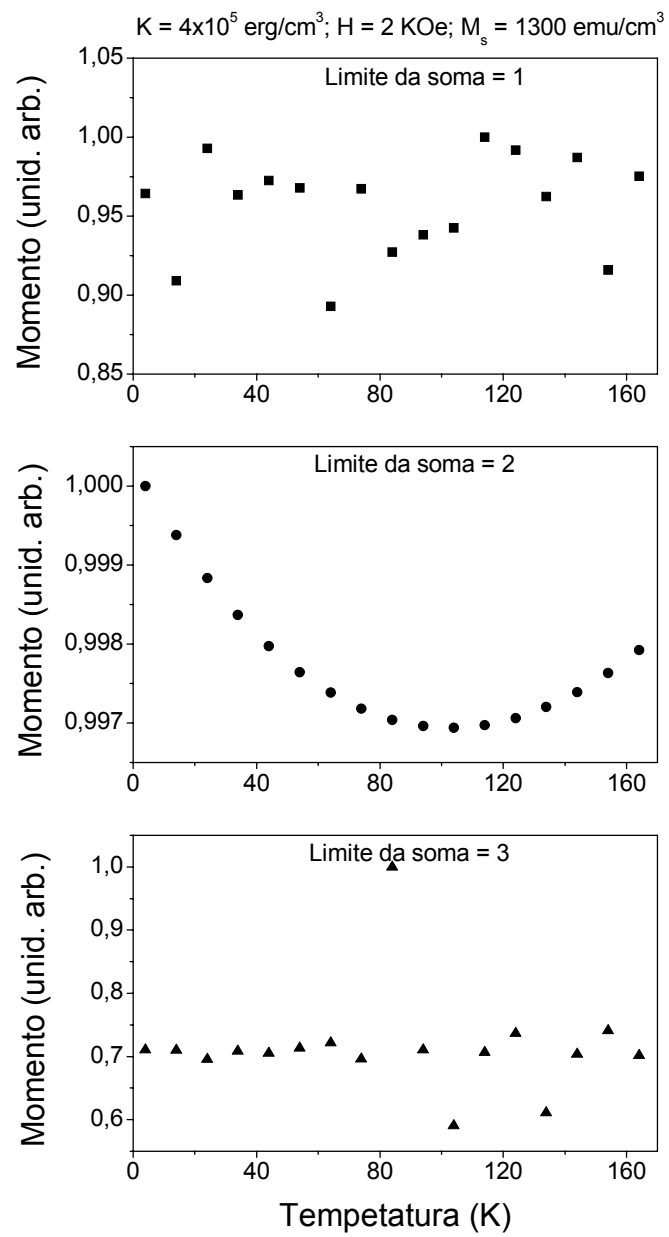


Fig. 5.20. Teste do Modelo Cregg e Bessais, com cálculo direto das funções de Bessel.

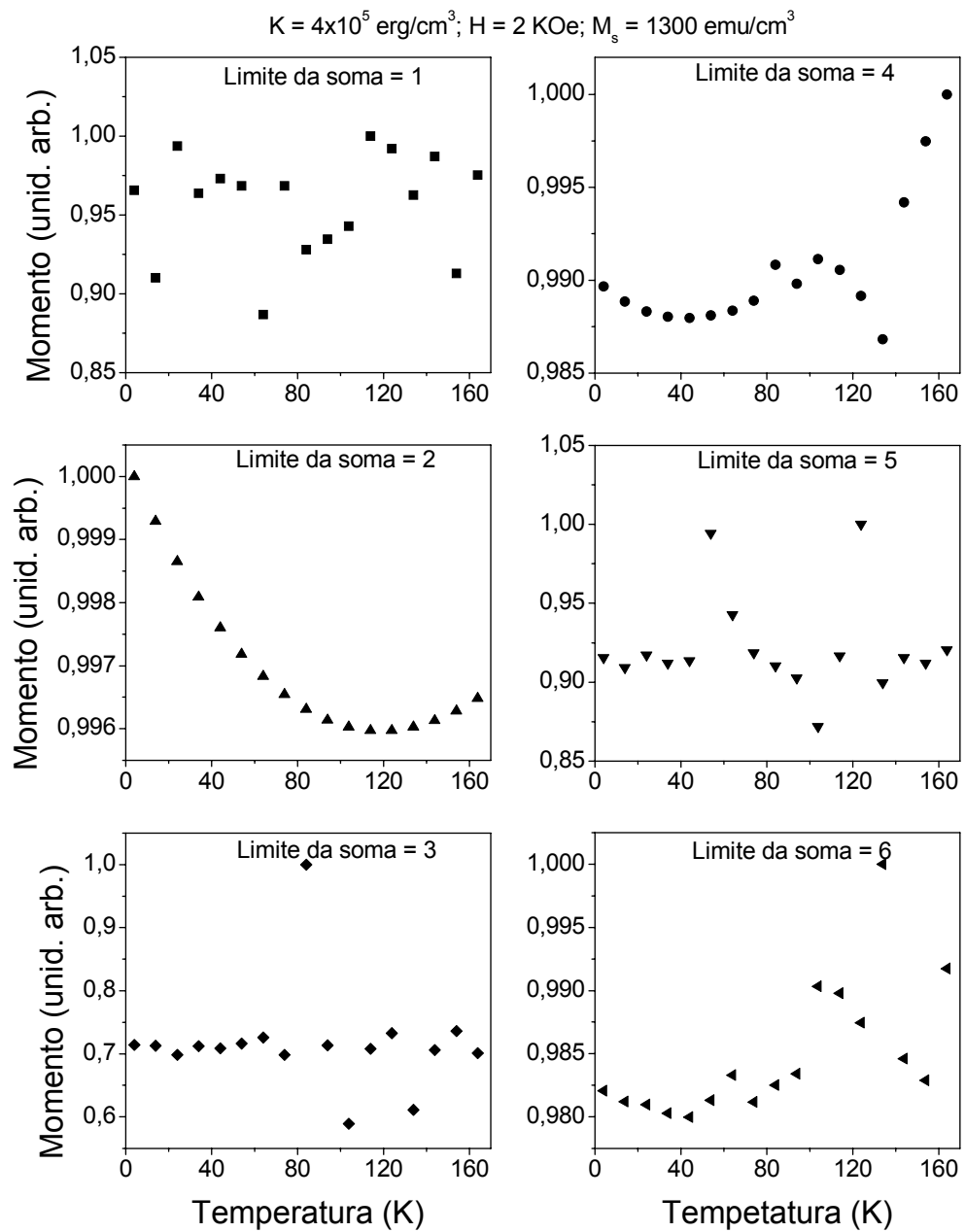


Fig. 5.21. Teste do Modelo Cregg e Bessais, utilizando relação de recorrência.

Para o caso dos modelos que apresentaram as características necessárias ao ajuste, é feita a superposição do que foi calculado com o que foi medido e o ajuste em si, consiste da procura de valores para a anisotropia K que proporcionam em cada conjunto de dados uma melhor descrição do momento magnético da amostra.

Como discutido anteriormente, o modelo Papusoi só pôde ser aplicado ao caso com campo aplicado igual a $300O_e$, devido a necessidade de dois mínimos na energia. A Figura 22 mostra o ajuste para este caso.

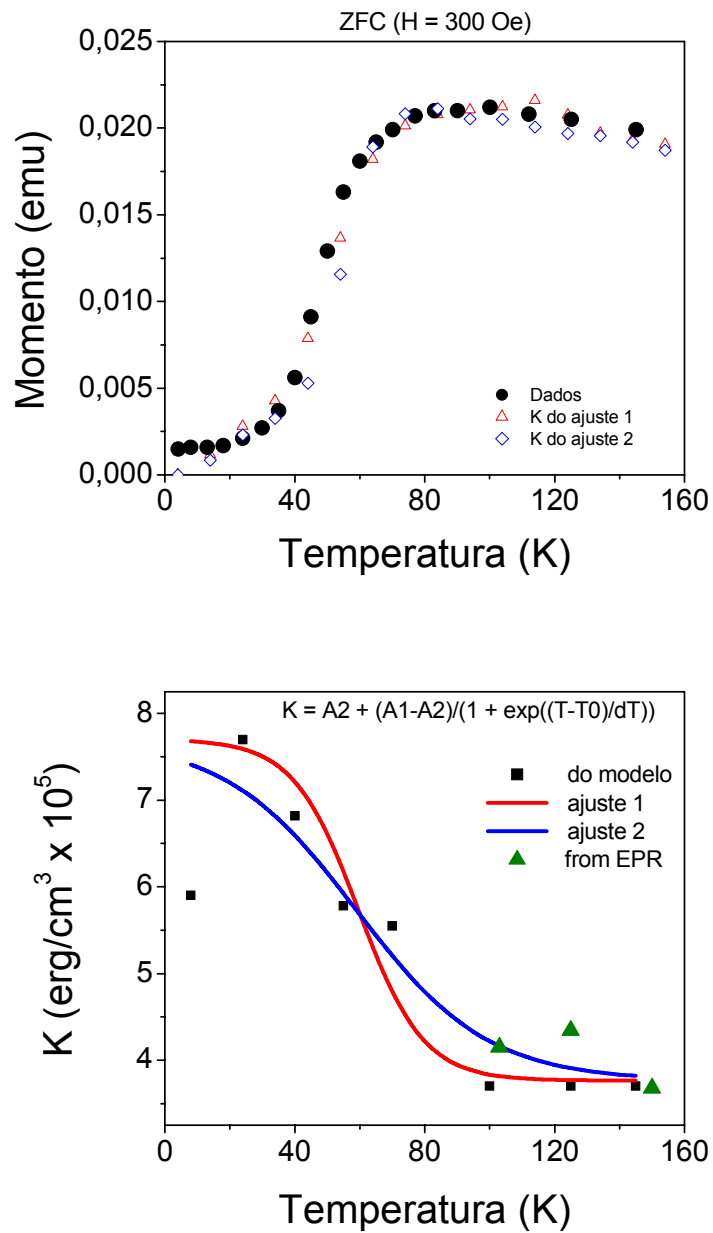


Fig. 5.22. Ajuste dos dados ZFC a 300G com o modelo Paposoi. O gráfico na parte inferior mostra os valores necessários de K para o melhor ajuste do modelo e os triângulos representa os valores de K obtidos via EPR.

O mesmo procedimento foi utilizado para o modelo proposto, em que para cada valor de temperatura, encontra-se o melhor valor da anisotropia que ajuste o modelo aos dados experimentais. Constrói-se então a função de anisotropia em termos da temperatura que, de certa forma, é predita pelo modelo proposto. Uma das características deste modelo é precisamente a tentativa de se encontrar uma função que descreva adequadamente a anisotropia para o intervalo de temperatura ao qual a amostra foi submetida. Isto significa que ao se encontrar tal função, a amostra é descrita em termos bem mais realísticos. O único modelo que parece utilizar uma função específica para a anisotropia é o modelo de Pappas [34].

As Figuras de 23 a 27 mostram os ajustes aos dados experimentais para $H = 300Oe$, $600Oe$, $800Oe$, $1000Oe$ e $2000Oe$.

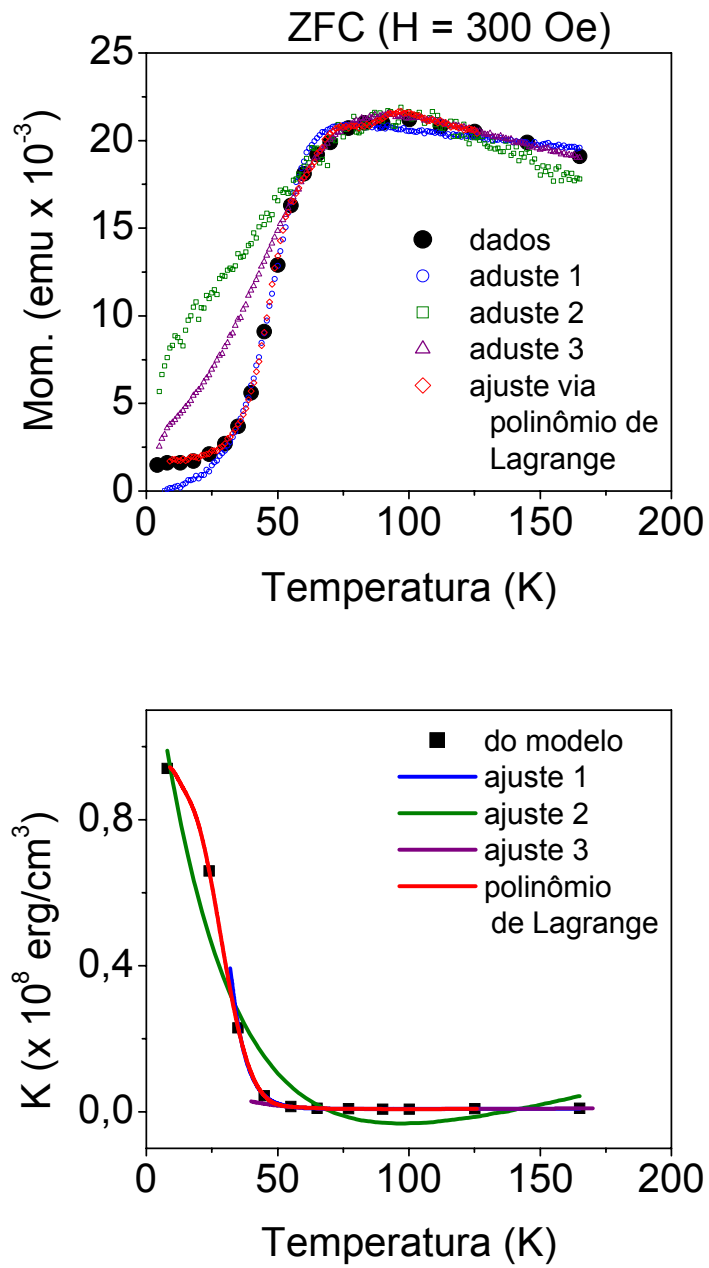
Um bom ajuste fica limitado à possibilidade de se encontrar uma função que descreva bem os valores da anisotropia para o intervalo de temperatura considerado. A anisotropia se comporta de tal maneira que não foi possível encontrar uma função pré-definida simples que a bem descreva para todo o intervalo de temperaturas. A superposição do modelo aos dados experimentais demonstra esta dificuldade.

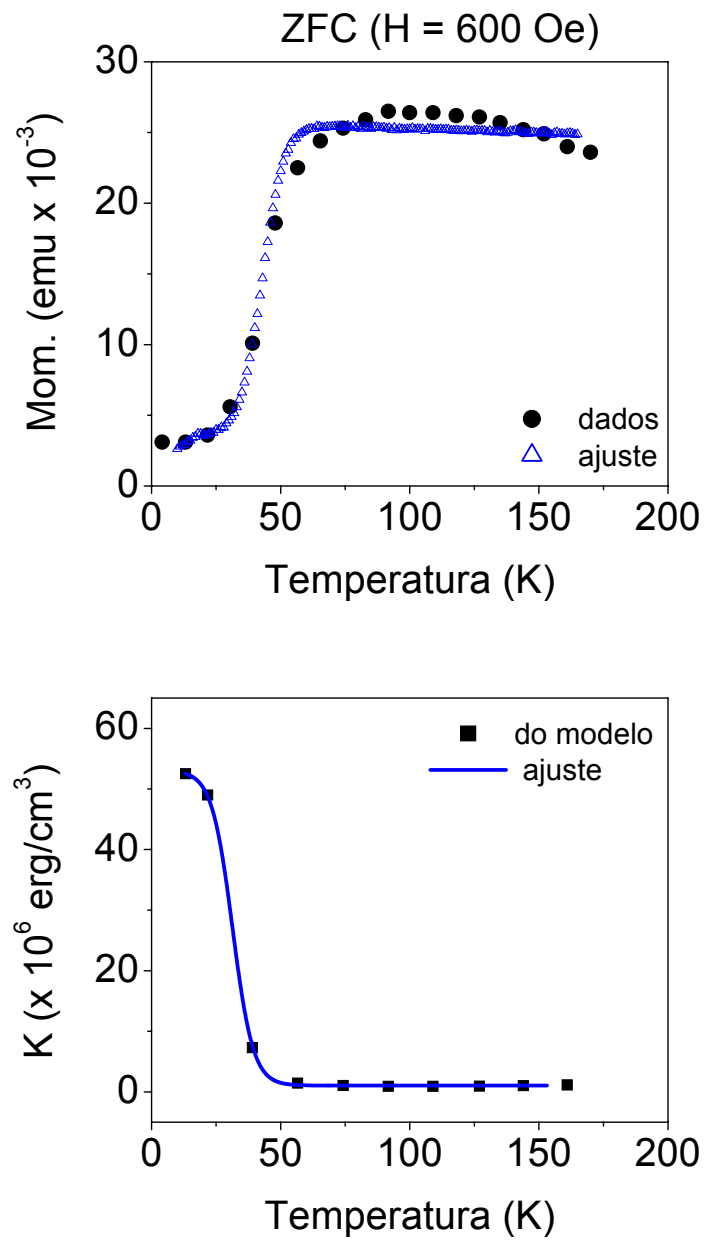
Um teste, utilizando o método de Polinômio de Lagrange para a anisotropia a $H = 300Oe$, mostra que, mesmo garantida pelo polinômio a interpolação dos valores preditos de K , o caráter ondulatório deste aliado a sensibilidade do modelo aos valores de K , não fornecem um bom ajuste para os valores mais altos de temperatura (valores em que o momento magnético começa a declinar). Não obstante as dificuldades de se ajustar os valores de anisotropia, um teste forte para o modelo seria a investigação experimental, via EPR por

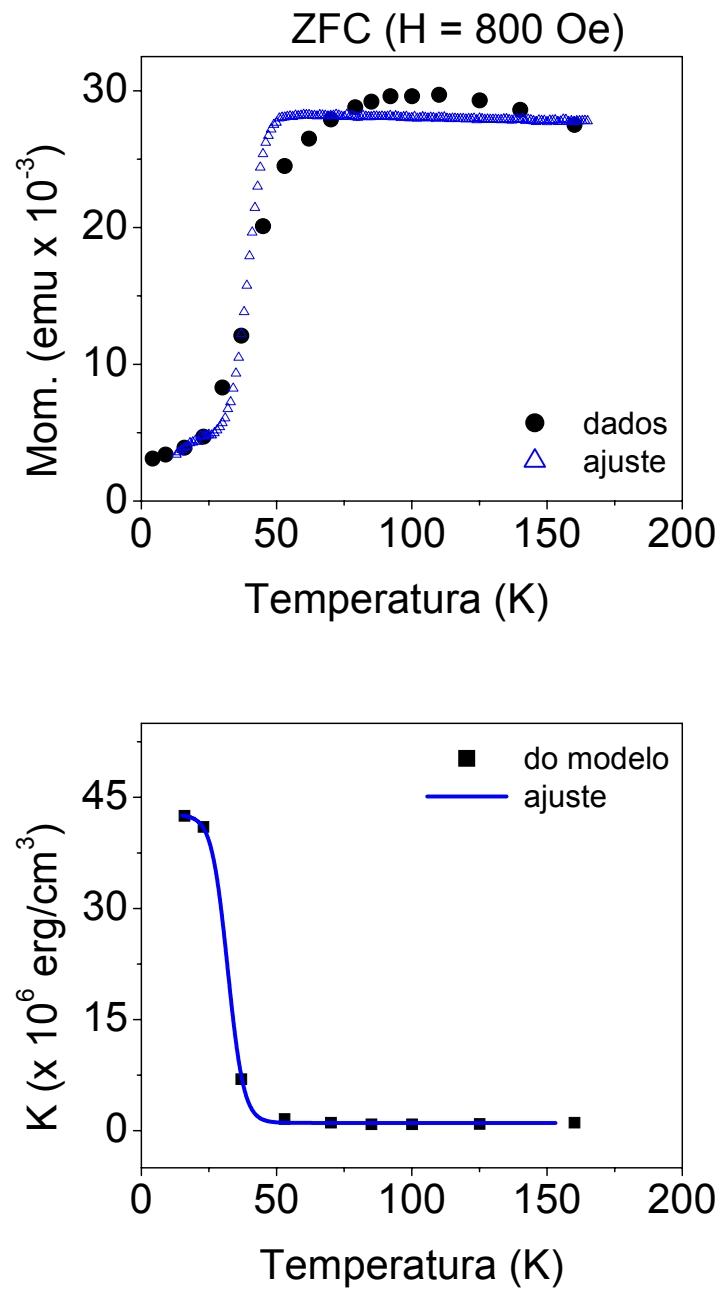
exemplo, da anisotropia da amostra em um intervalo de temperaturas compatível com os utilizados nas medidas de magnetização.

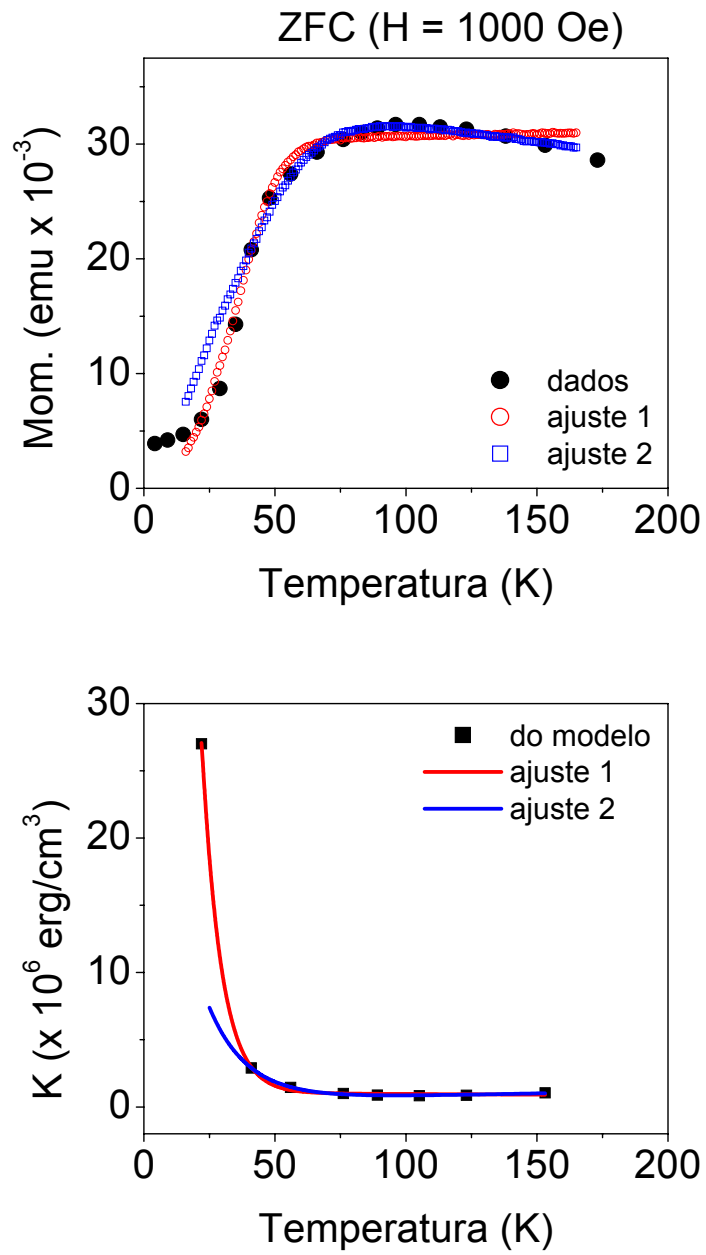
Para valores mais altos do campo aplicado, o ajuste da função de anisotropia se torna mais fácil, o que resulta em um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, contudo o valor alto de campo torna os expoentes das funções exponenciais muito grandes, o que faz com que o modelo cesse de gerar dados numéricos para as temperaturas mais baixas. Uma solução para este problema ainda está sob investigação.

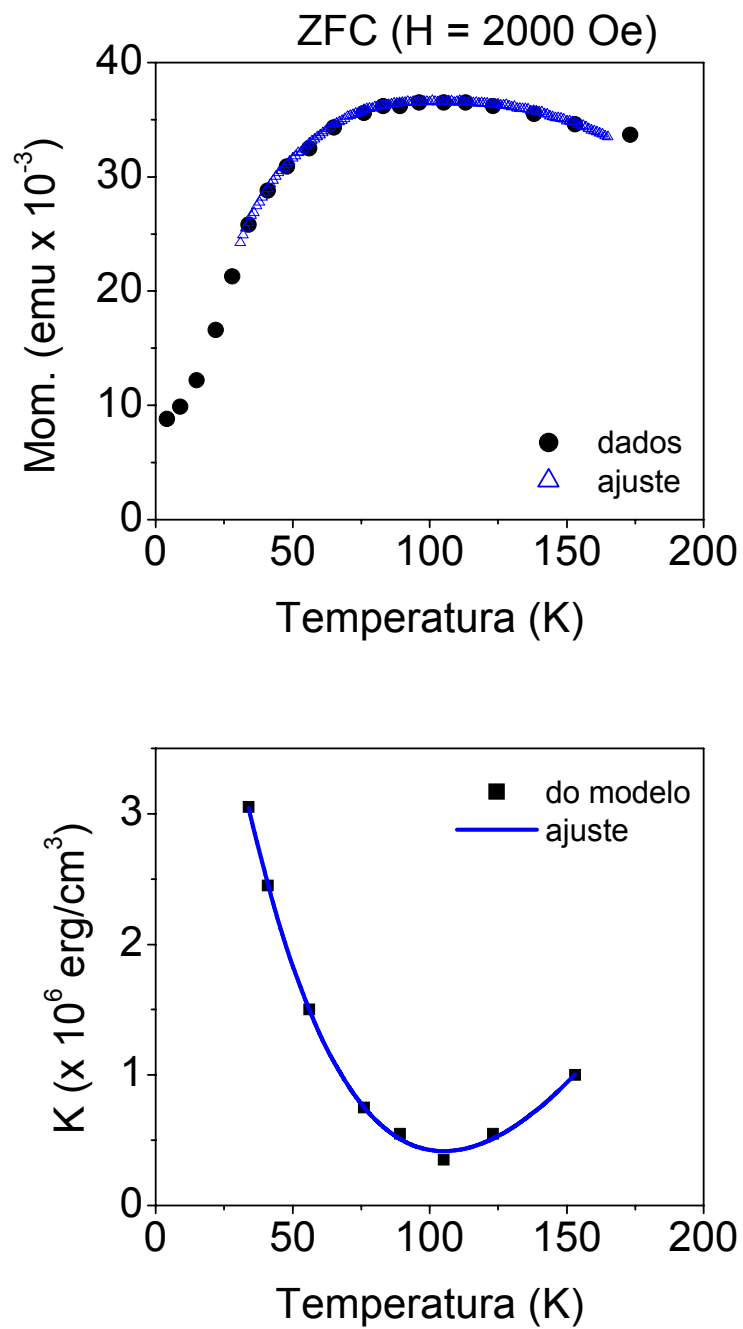
O modelo proposto, apesar das deficiências apresentadas, demonstra vantagens em relação aos outros métodos descritos na literatura, pois usa uma função mais completa para representar a magnetização da amostra, sendo ainda computacionalmente rápido. De fato, o modelo também gera uma descrição da dependência funcional da anisotropia com a temperatura.

Fig. 5.23. Ajuste utilizando o modelo proposto para $H=300\text{Oe}$.

Fig. 5.24. Ajuste utilizando o modelo proposto para $H=600\text{Oe}$.

Fig. 5.25. Ajuste utilizando o modelo proposto para $H=800\text{Oe}$.

Fig. 5.26. Ajuste utilizando o modelo proposto para $H=1000\text{Oe}$.

Fig. 5.27. Ajuste utilizando o modelo proposto para $H=2000\text{Oe}$.

6

Estudando fluidos magnéticos via técnica de EPR

6.1 Análise dos Espectros

No estudo do fluido magnético via técnica de EPR, o momento magnético da nanopartícula corresponde, em princípio, à unidade ressonante do sistema, é usual considerá-la então com uma sonda através da qual informações, tanto sobre o sistema, como da partícula em si podem ser analisadas. Informações sobre o tamanho da partícula e sua interação dipolar com as vizinhas próximas podem ser obtidas pela dependência com a temperatura da largura de linha dos espectros de ressonância. A dependência com a temperatura do campo de ressonância, bem como a multiplicidade de linhas do espectro de ressonância podem indicar a formação de cadeias ("clusters") de partículas [27]. A assimetria dos espectros é também um indicativo da presença de estruturas magnéticas diferentes na amostra (monômeros e aglomerados) [29].

Com o intuito de se realizar a ressonância magnética da amostra em diferentes temperaturas e concentrações, foram separadas três porções desta nas diluições 1:5, 1:20 e 1:100. Os dados preliminares obtidos com a diluição 1:100 não foram satisfatórios: o ruído apresentado descaracterizava o sinal.

Para as demais diluições, a experiência foi realizada dos 130 K aos 300 K, em intervalos de 10K.

Na análise dos espectros, tendo em vista a multiplicidade de linhas, conseguiu-se um ajuste satisfatório das curvas de ressonância com a soma de funções Lorentzianas, Gaussianas e Log-Normais. Na verdade foram necessárias 2 do primeiro tipo, 1 do segundo e 1 do terceiro, num total de 4 funções.

Nas funções utilizadas, a saber,

Lorentziana:

$$F_{\text{lorentz}}(H) = A \frac{w^2}{w^2 (H - H_c)} \quad (6.126)$$

Gaussiana:

$$F_{\text{gauss}}(H) = A e^{\frac{-(H-H_c)}{w^2}} \quad (6.127)$$

Log-Normal:

$$F_{\text{log-normal}}(H) = A e^{\frac{-\frac{1}{2} \ln\left(\frac{H}{H_c}\right)^2}{w^2}} \quad (6.128)$$

os parâmetros A , w e H_c , trazem informações sobre a amplitude, largura de linha e posição do pico, respectivamente.

Apesar de todos os espectros terem sido ajustados conforme descrito, apresentam-se aqui somente as Figuras 28 e 29, correspondentes as diluições 1:5 e 1:20, em temperaturas escolhidas ao acaso, por serem suficientes para ilustrar o processo.

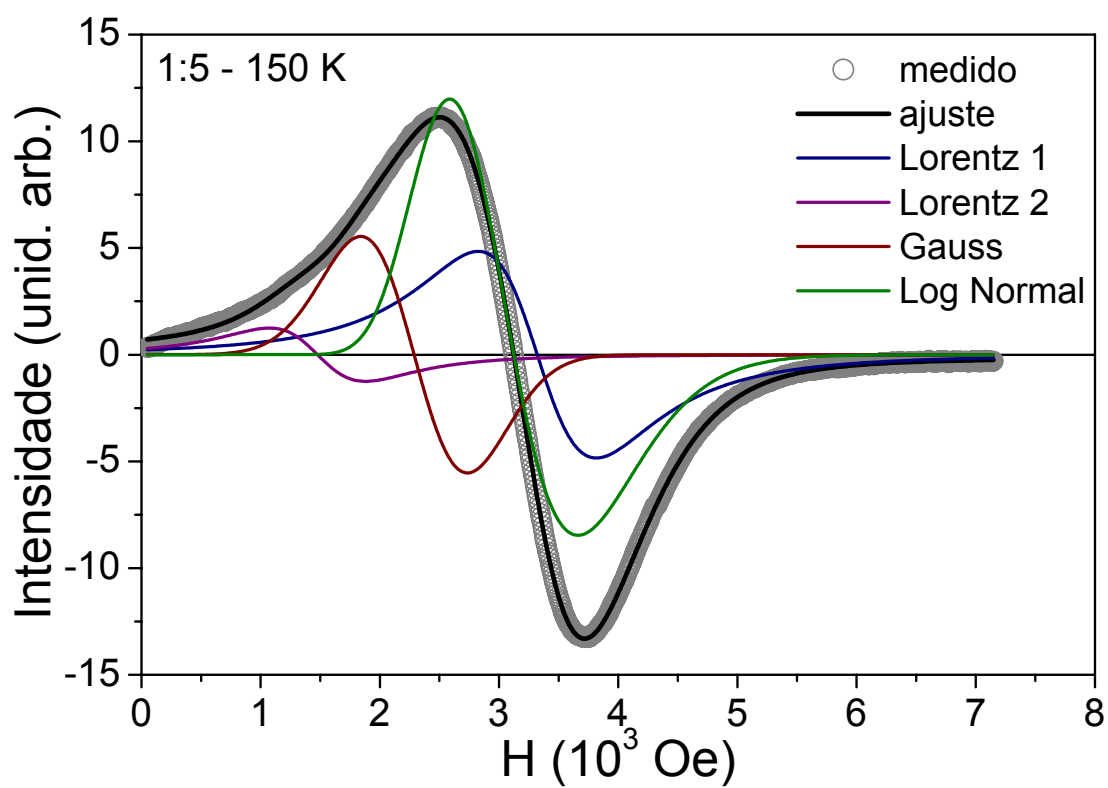


Fig. 6.28. Espectro ajustado com 4 linhas. Amostra a 150 K, na diluição 1:5.

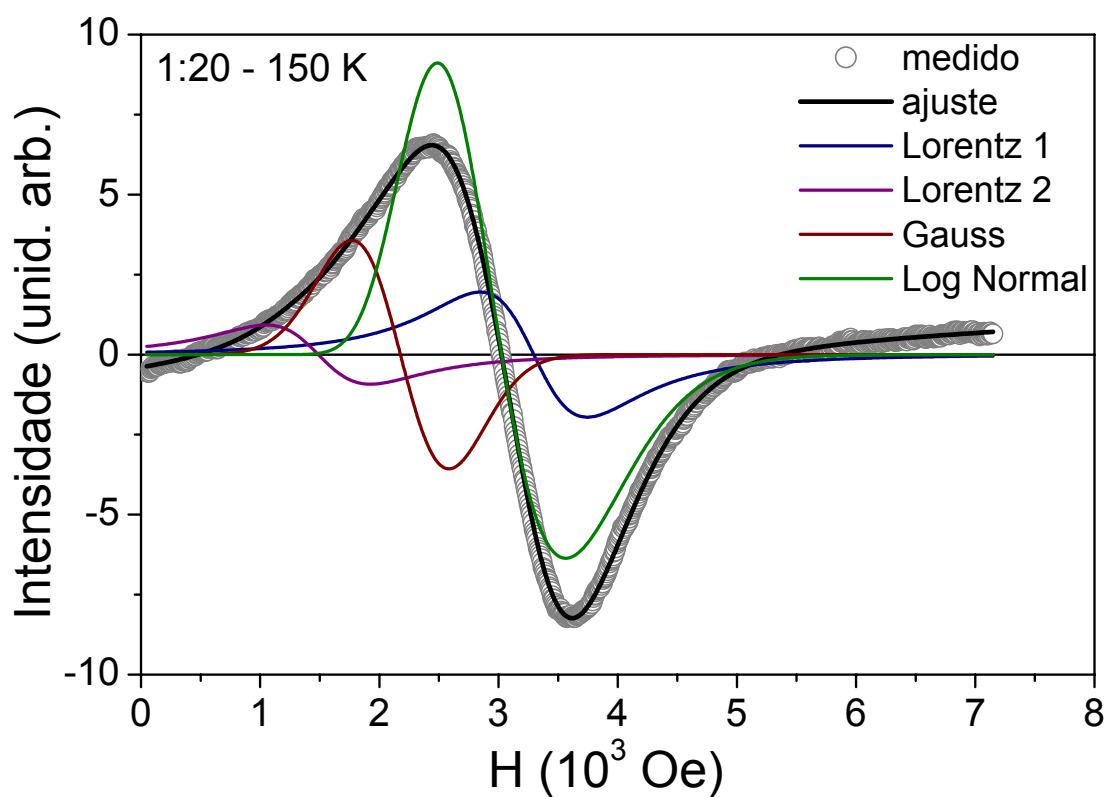


Fig. 6.29. Espectro ajustado com 4 linhas. Amostra a 150 K, na diluição 1:20.

Mesmo sem apresentar todos os espectros ajustados, as Figuras 30, 31, 32 e 33 mostram os valores máximos (campos de ressonância) e larguras de linha, correspondendo aos parâmetros utilizados no ajuste dos espectros de ressonância nas temperaturas em que foram obtidos.

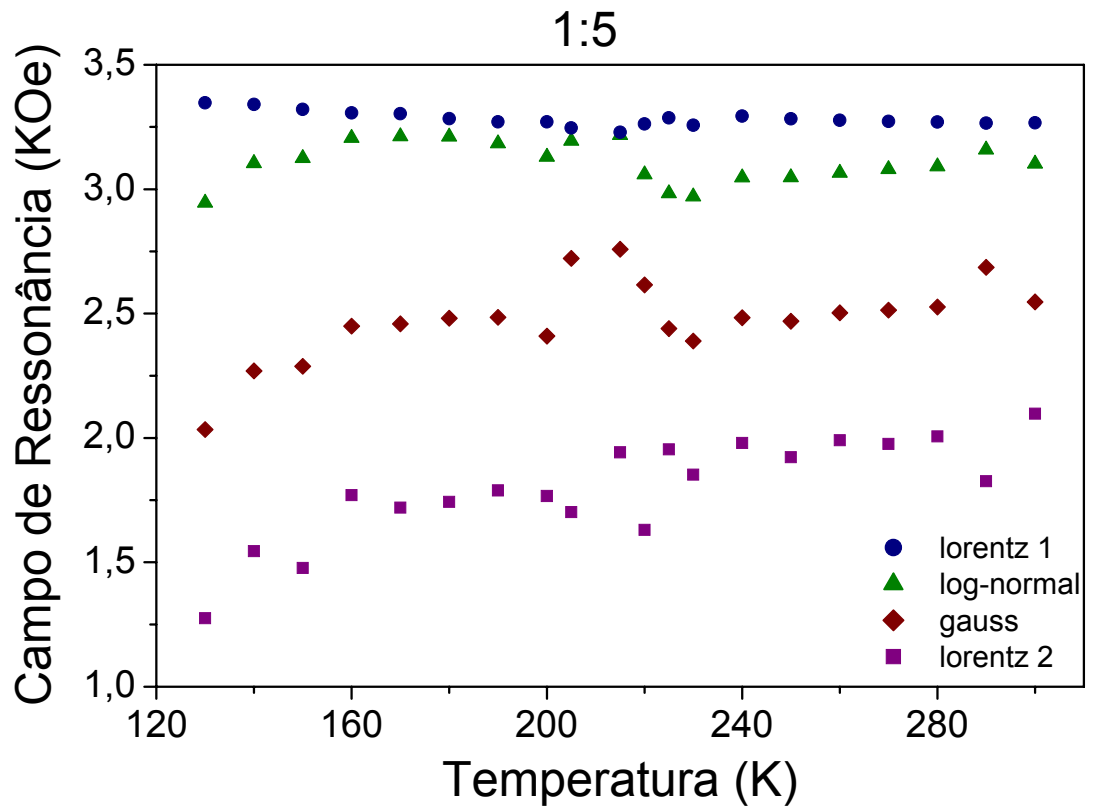


Fig. 6.30. Máximos das 4 componentes utilizadas para a deconvolução dos espectros da amostra na diluição 1:5.

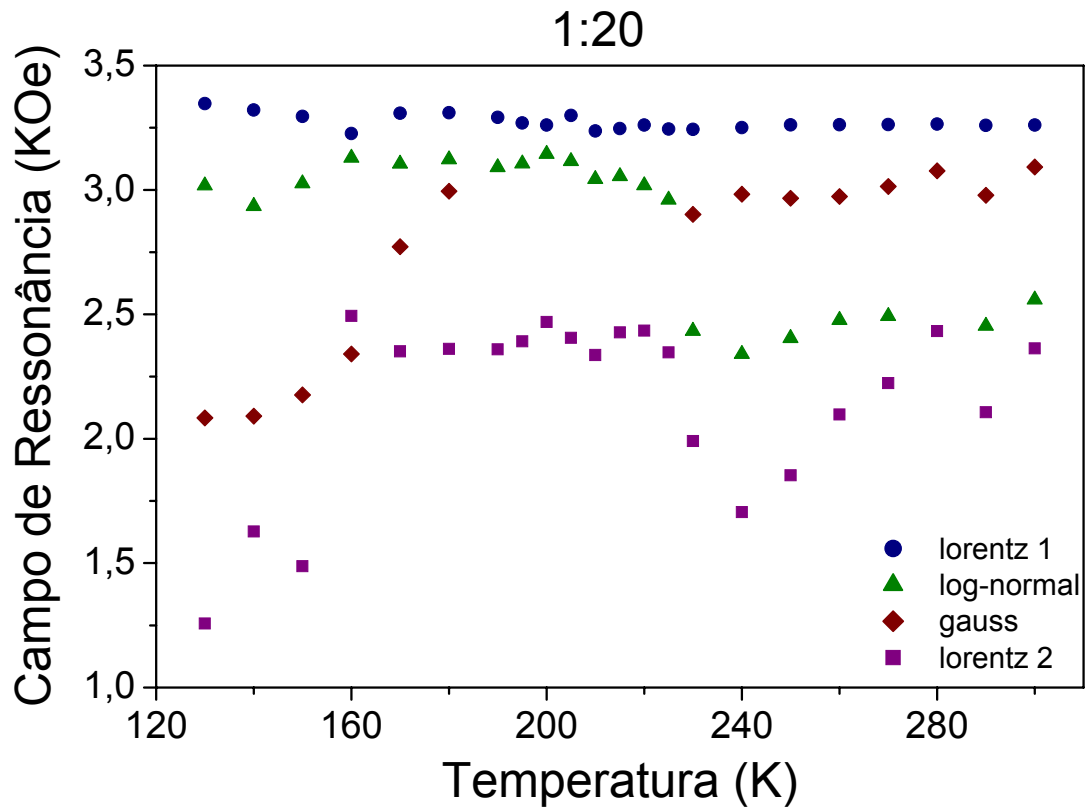


Fig. 6.31. Máximos das 4 componentes utilizadas para a deconvolução dos espectros da amostra na diluição 1:20.

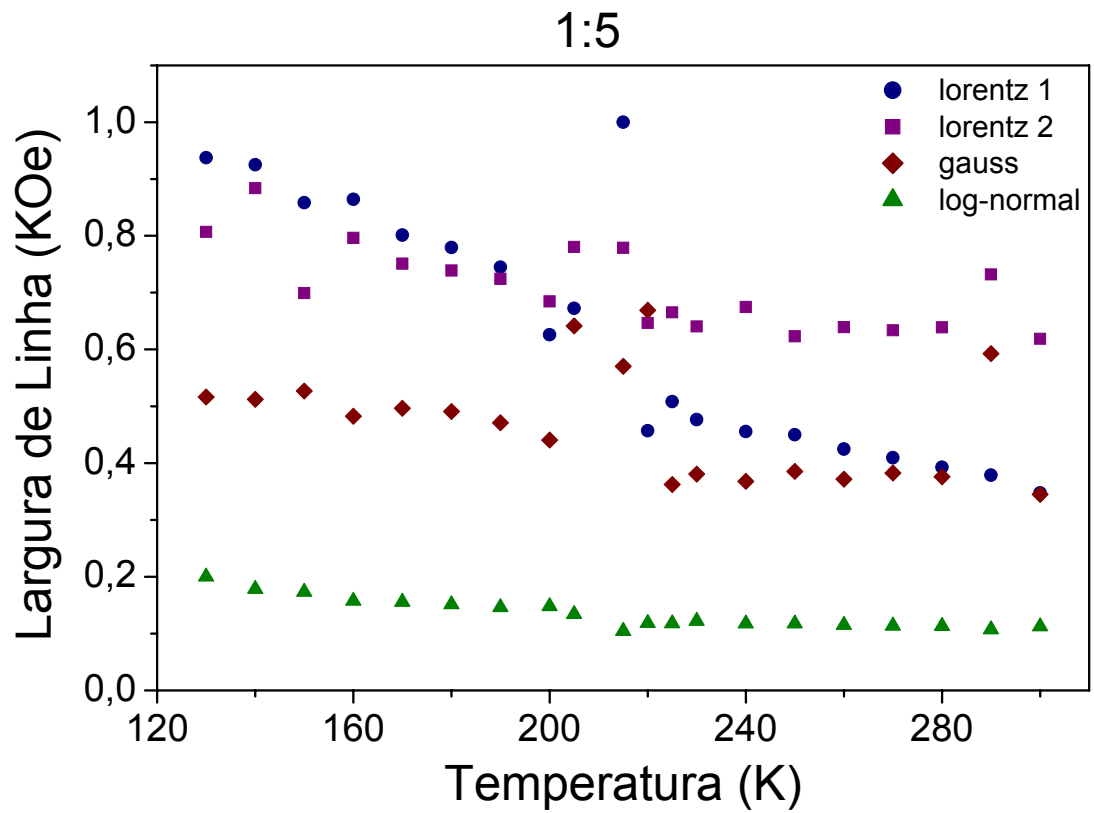


Fig. 6.32. Larguras de linha das 4 componentes utilizadas para a deconvolução dos espectros da amostra na diluição 1:5.

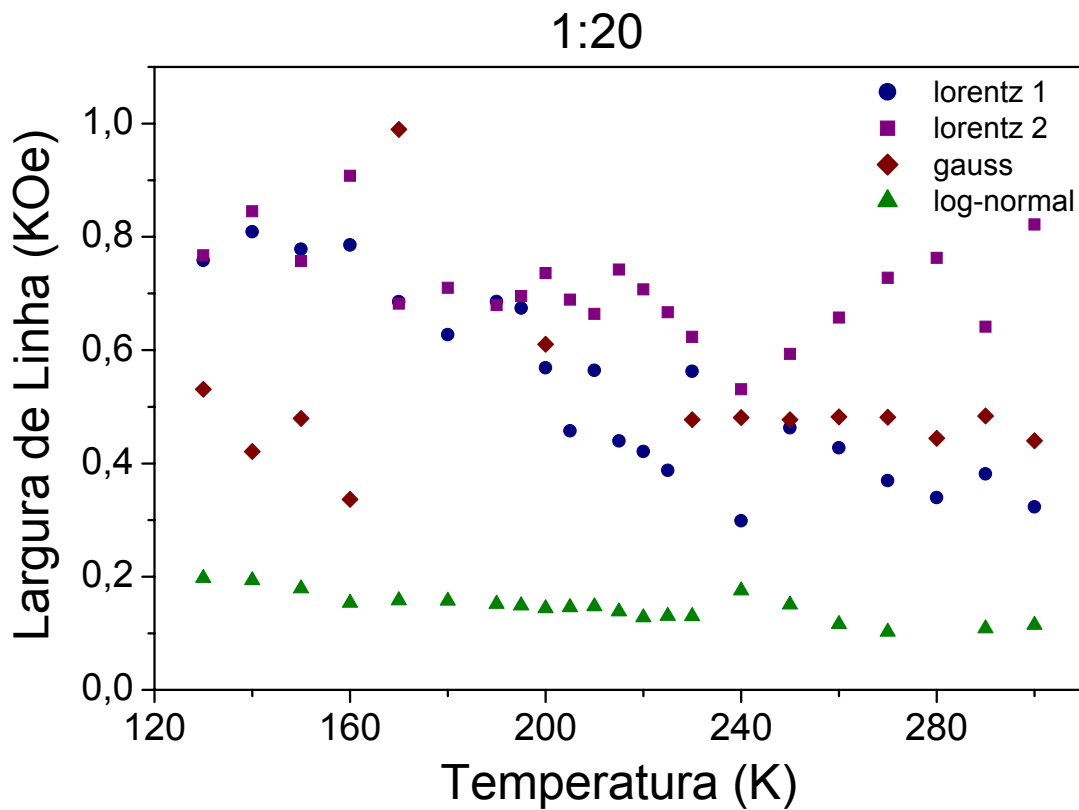


Fig. 6.33. Larguras de linha das 4 componentes utilizadas para a deconvolução dos espectros da amostra na diluição 1:20.

Extraindo-se dos espectros originais, também chamados de "envelopes", os valores do campo de ressonância (H_r) em função da temperatura, obtêm-se os gráficos da Figura 34.

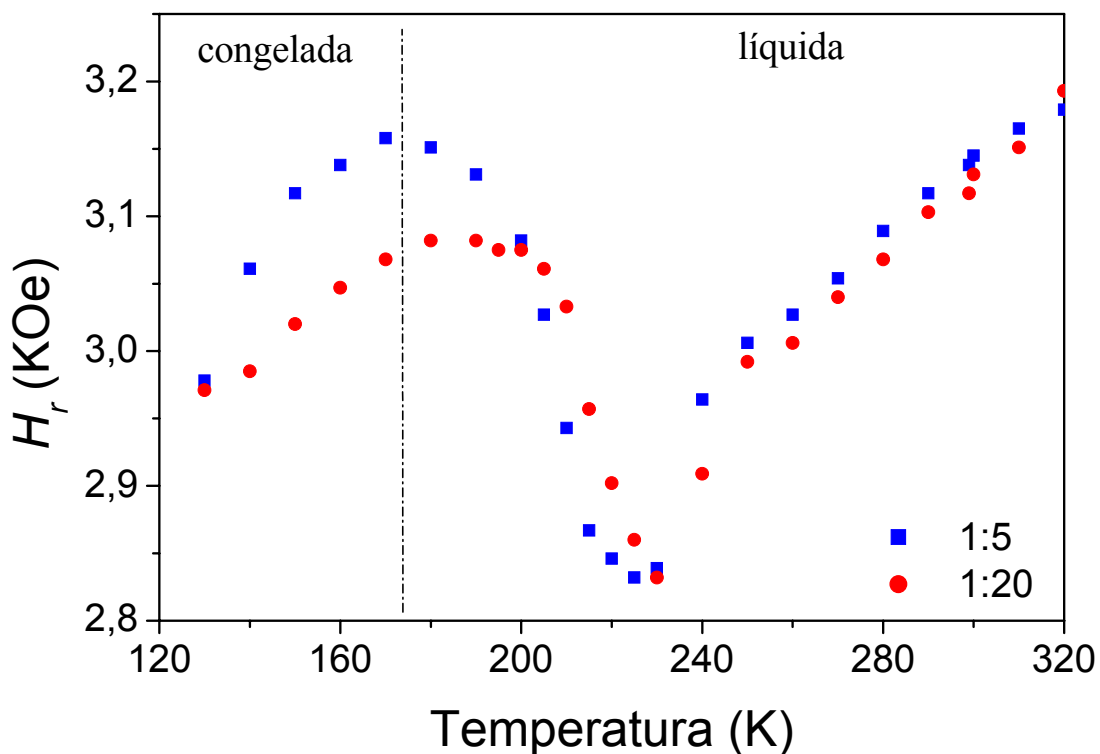


Fig. 6.34. Dependência com a temperatura dos campos de ressonância dos espectros de EPR para a amostra em duas diluições, 1:5 e 1:20.

Na Figura 34 está indicada a temperatura de solidificação do solvente. A amostra passa do estado sólido para o líquido em uma região próxima a este valor durante a realização da experiência. Percebe-se, principalmente no gráfico de $H_r \times T$, que na fase líquida há uma certa independência em relação a diluição da amostra, enquanto que na fase sólida dois comportamentos distintos são observados.

A descrição da dependência com a temperatura do campo de ressonância é baseada no fato de que a frequência de ressonância ω_R , também chamada de frequência de precessão de

Larmor, do momento magnético da partícula na presença de um campo magnético efetivo (H_{EF}), é dada por:

$$\omega_R = \gamma H_{EF}, \quad (6.129)$$

onde γ é a razão giromagnética. O campo efetivo, em uma primeira análise, pode ser descrito como a soma de três componentes: o campo externo DC (H_E), o campo desmagnetizante (H_D) e o campo de anisotropia (H_A). Considerando-se que na situação de ressonância, H_E coincide com o campo ressonante H_R , tem-se para este último a seguinte expressão:

$$H_r = \frac{\omega_R}{\gamma} - H_D - H_A. \quad (6.130)$$

Na expressão 6.130, percebe-se que a dependência com a temperatura reside na componente H_A , ou seja, no campo de anisotropia. Uma vez que uma descrição simples deste campo (nanopartículas esféricas) [29] é dada por:

$$H_A = \frac{2K_{EF}}{M_S}, \quad (6.131)$$

onde K_{EF} é a anisotropia magnetocristalina efetiva e M_S é a magnetização de saturação. Estes dois termos, em geral, são dependentes da temperatura, contudo, no intervalo de temperaturas aqui estudado, a dependência de K_{EF} com a temperatura é mais significativa.

Alguns trabalhos sobre ressonância magnética em fluidos magnéticos ([15], [27], [39], [41] e [42]), indicam uma relação linear para $H_r \times T$, que consequentemente indica uma relação linear entre a anisotropia e a temperatura. Os dados aqui apresentados não per-

mitem este tipo de análise para todo o intervalo de temperaturas, pois existe uma transição do estado sólido para o líquido durante a realização do experimento.

Observando-se separadamente as duas fases, o comportamento linear é visível na fase líquida, nas temperaturas acima de 240 K, não sendo característico na fase congelada. A modelagem utilizada para as curvas de magnetização desta mesma amostra, indicam um comportamento não linear da anisotropia em relação à temperatura, principalmente para a fase sólida. Uma análise quantitativa da possível relação entre a anisotropia efetiva e os valores previstos pelo modelo para curvas de magnetização está pendente.

Quanto à dependência das larguras de linha com a temperatura, de acordo com [30], pode ser descrita por:

$$\Delta H_R = \frac{A}{D^3} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right), \quad (6.132)$$

onde D é o diâmetro da partícula, $\Delta E = K_{EF}V$ é a barreira de energia através da qual o momento magnético relaxa (basicamente relacionada a anisotropia) e $A = 5g\beta S n$. Nestes últimos, V é o volume da partícula, g o fator g , β o magneton de Bohr, S o spin associado ao centro magnético no interior da partícula e n o número de centros magnéticos dentro da partícula. Para simplificar o argumento da função \tanh , o que melhora a análise qualitativa, costuma-se fazer o gráfico desta dependência em termos da variável $X = 1000/T$, ver Figura 35.

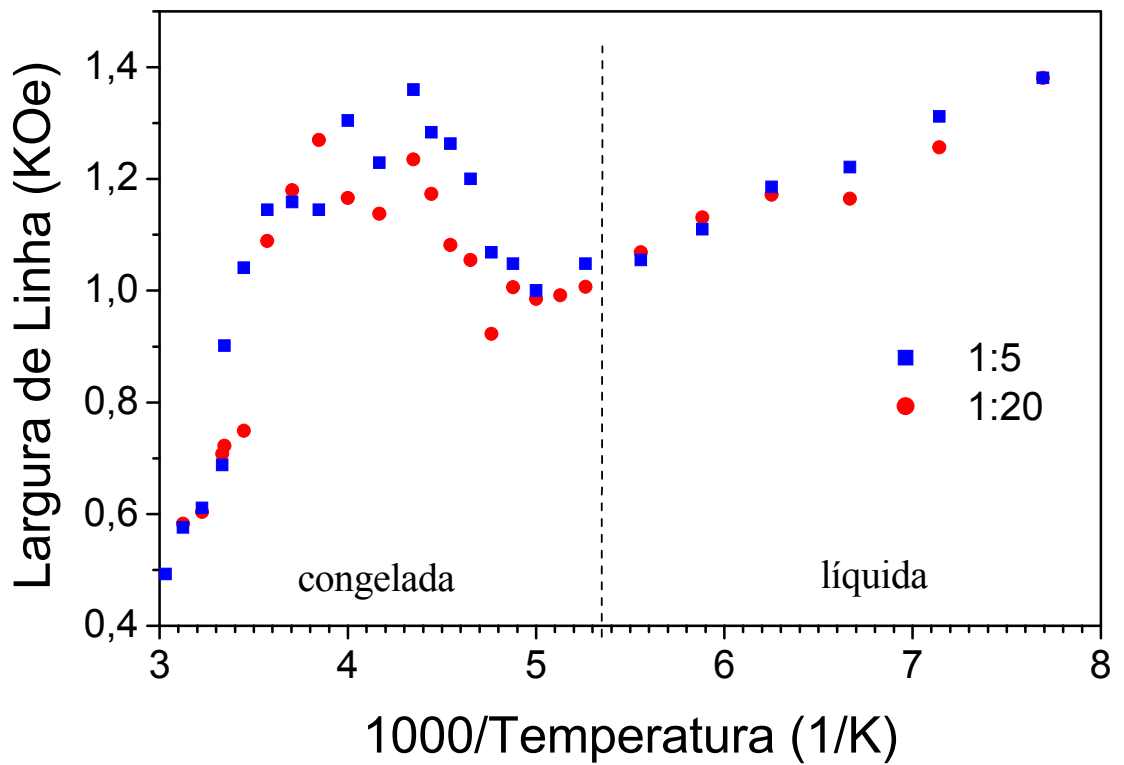


Fig. 6.35. Dependência em relação a $1000/T$ das larguras de linha dos espectros de EPR para a amostra em duas diluições, 1:5 e 1:20.

Cabe observar que a expressão 6.132 é montada sob a premissa de que o processo de relaxação dos momentos magnéticos é do tipo Néel, ou seja, é considerada a amostra no estado sólido, onde a partícula fica imóvel na matriz. Para se estudar o caso líquido, seria necessário considerar relaxação do tipo browniana, onde o movimento termicamente induzido vai contra a viscosidade do meio.

Percebe-se pela Figura 35 não ser possível ajustar os dados da fase líquida através da expressão 6.132.

De maneira geral, analisando os dados de ressonância e seus ajustes, pode-se fazer as seguintes observações:

1. Classificando as linha de ressonância por valor do campo ressonante, do menor para o maior, obtêm-se a seguinte sequência: lorentz 2 (l2), gauss (g), log-normal (ln) e lorentz 1(l1);
2. O melhor ajuste obtido através de quatro linhas de ressonância é coerente com as informações obtidas da análise dos dados de Birrefringência Magneto Estática (BME) feitos para a amostra em questão [12], as quais indicam a presença de dois tipos de aglomerados, ou arranjos, magnéticos: monômeros e trímeros;
3. A linha l2, de menor campo, representa, com grande chance, a contribuição ao envelope de ressonância, de monômeros. Esta conclusão é coerente com as observações de BME, uma vez que esta linha também é a de menor intensidade em toda a faixa de temperatura sob investigação. O comportamento desta linha, na dependência de $H_r \times T$ (Figuras 30 e 31) indica uma descontinuidade mínima, em torno da temperatura de descongelamento da amostra (acima de 180 K). Esta observação vale também para a dependência de $\Delta H \times T$ (Figuras 32 e 33). Normalmente, na transição do estado sólido para o líquido, as estruturas magnéticas presentes na amostra passam por um reordenamento, decorrente da liberação dos graus de liberdade rotacionais e translacionais, acarretando descontinuidades nas propriedades físicas do sistema. No caso de monômeros, congelados na matriz em ausência de campo externo, espera-se um mínimo de reordenamento. Acrescenta-se

o fato de que a observação de linhas de ressonância de monômeros com campos de ressonância menores, comparados aos campos de ressonância correspondentes às linhas atribuídas às estruturas mais complexas têm sido relatados na literatura ([14], [15] e [28]). Finalmente, a inclinação da curva $H_r \times T$, para a componente l2, é a maior em comparação com as demais componentes, refletindo a presença da estrutura de menor diâmetro efetivo ([14], [15] e [35]);

4. As linhas de ressonância em campos maiores (g, l_n e l₁) representam mais provavelmente, as possíveis estruturas "trímeros". Esta conclusão é também coerente com observações de BME [12], uma vez que as componentes, adicionadas, representam a maior parte do sinal de ressonância em toda a faixa de temperaturas investigada. A presença de descontinuidade nas curvas $H_r \times T$ e $\Delta H \times T$, acima da temperatura de congelamento do líquido carreador, indica a ocorrência de reordenamento de estruturas magnéticas mais complexas, a exemplo de dímeros, trímeros, tetrâmeros etc. O reordenamento resulta, por exemplo, da liberação de graus de liberdade translacionais e rotacionais, estes últimos em relação à direção do campo externo aplicado pelo equipamento de ressonância. O fato dos campos ressonantes desta linhas serem mais altos, ao se comparar com l2, pode ser atribuído a existência de campo desmagnetizante maior neste tipo de estrutura, comparado ao de uma simples partícula esférica.

6.2 Cálculo da Anisotropia

A anisotropia é um parâmetro muito importante no estudo dos fluidos magnéticos. Tipicamente, a anisotropia deste tipo de sistema é uniaxial, determinada ou pela estrutura cristalina das partículas ou pelo formato delas, o que permite descrevê-la unicamente pela constante K_1 , ou simplesmente, K . Contudo, o valor exato desta constante depende da técnica que se utiliza para medi-la [5].

Uma técnica relativamente simples de se determinar a anisotropia efetiva de uma amostra de fluido magnético, envolvendo a ressonância magnética, foi desenvolvida por Bakuzis e outros [1]. Esta técnica foi aprimorada posteriormente, com o acréscimo de fatores de correção nos parâmetros envolvidos [38].

O procedimento adotado consiste de se realizar a experiência de EPR usual, sendo que a amostra, previamente congelada na presença de um campo magnético horizontal de 1,5 T, pode ser girada em torno do eixo vertical (perpendicular ao campo aplicado).

No presente caso, a amostra foi girada em intervalos de cerca de 10° ($\approx 0,17 \text{ rad}$). A cada nova posição angular θ , em uma determinada temperatura, levantou-se o espectro de ressonância magnética da amostra.

Por razões técnicas, não foi possível realizar o experimento em um intervalo de temperaturas tão grande quanto o desejado, que seria entre 4 e 200 K, correspondendo ao que foi utilizado nas medidas de magnetização. Foram obtidos três conjuntos de dados nas temperaturas 103, 125 e 150 K.

Como exemplo, as Figuras 36, 37 e 38 mostram alguns destes espectros, especificamente para 0 , $\pi/2$ e $\pi \text{ rad}$, nas três temperaturas citadas.

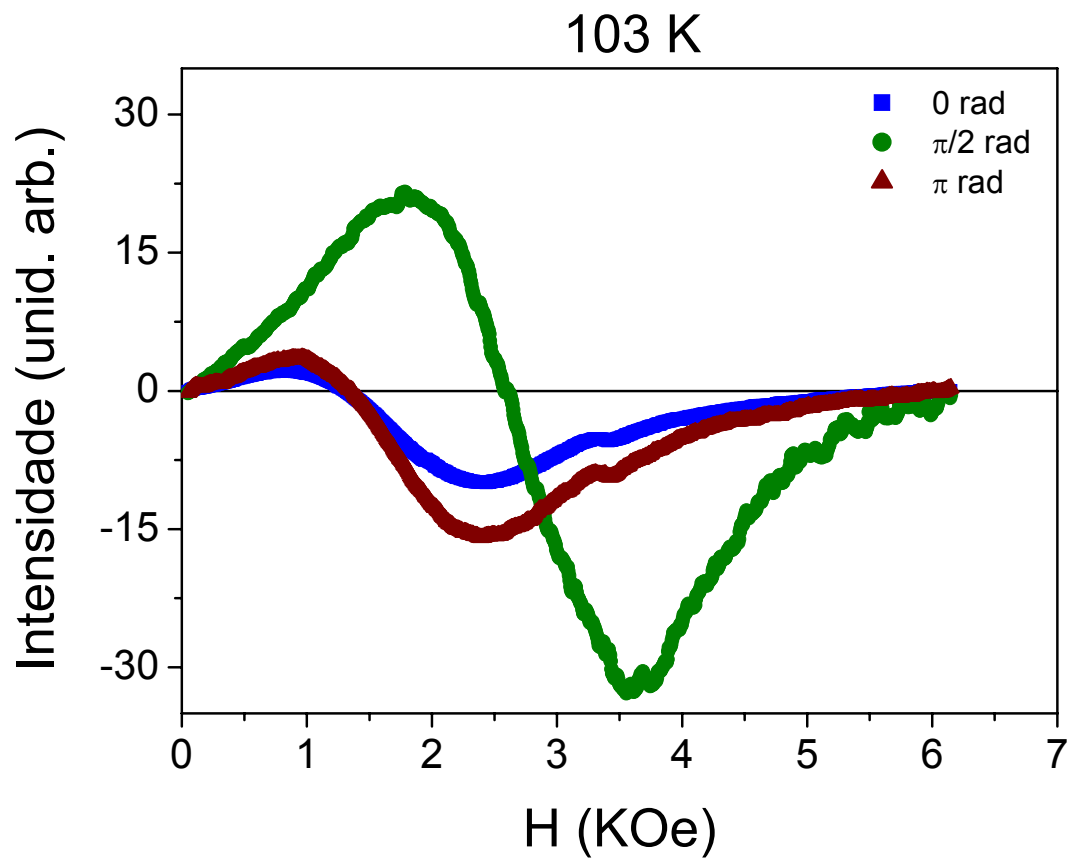


Fig. 6.36. Três espectros, em diferentes ângulos da amostra à 103 K.

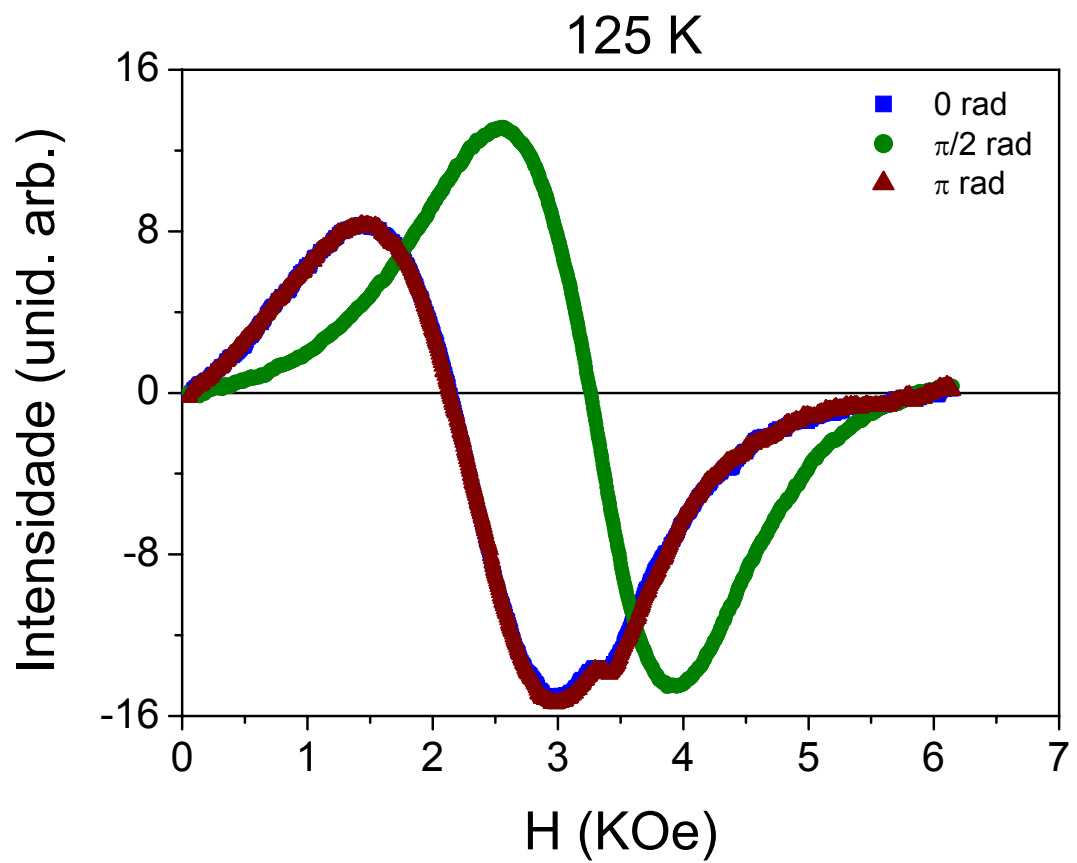


Fig. 6.37. Três espectros, em diferentes ângulos da amostra à 125 K.

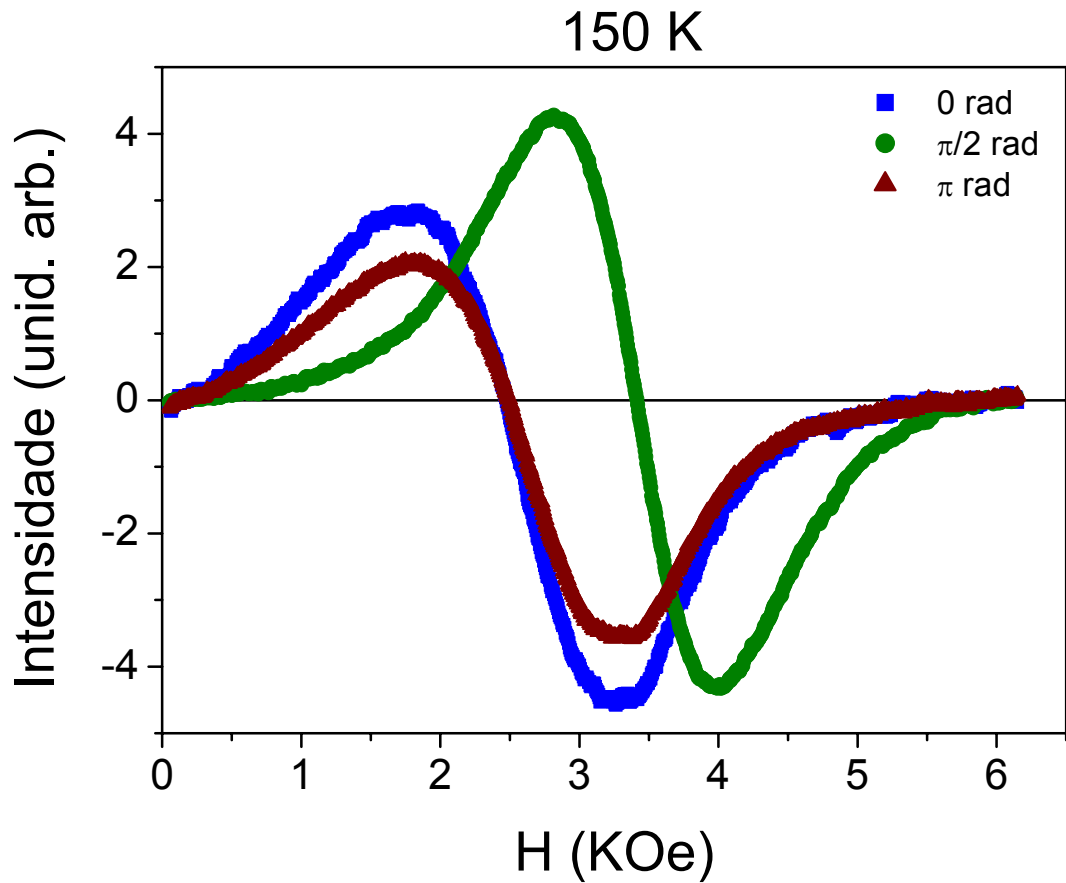


Fig. 6.38. Três espectros, em diferentes ângulos da amostra à 150 K.

O modelo teórico que prevê a dependência angular do campo ressonante, permite se extrair os valores de K da amostra, nas temperaturas desejadas [38].

A dependência angular do campo ressonante é assim descrita:

$$H_r = A - B (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (6.133)$$

Os valores aqui utilizados para os parâmetros A e B são:

$$A = \frac{\omega_r}{\gamma} \quad (6.134)$$

e

$$B = J(T) \frac{K}{I_s}, \quad (6.135)$$

onde ω_r é a frequência de ressonância, γ é a razão giromagnética, K é a constante de anisotropia, I_s a magnetização de saturação e $J(T)$ é o coeficiente de textura que serve como um fator de correção para a anisotropia, pois acrescenta os efeitos térmicos no cálculo. Este último é descrito por:

$$J(T) = \frac{L(b)}{b} - \left[\frac{3L(b)}{b} - 1 \right] \left[\frac{e^a}{aI(a)} - \frac{1}{2a} \right], \quad (6.136)$$

onde $a = KV/k_B T$, $b = \mu H/k_B T$, $L(b) = \text{cotanh } b - 1/b$ e $I(a) = \int_{-1}^{+1} e^{ax^2} dx$.

Obtidas as curvas de H_r em função de θ , ajustam-se os parâmetros envolvidos para que o modelo possa descrever os dados experimentais nas diversas temperaturas em que se realizou o experimento.

Estes dados e a correspondente superposição ao modelo teórico estão na Figura 39.

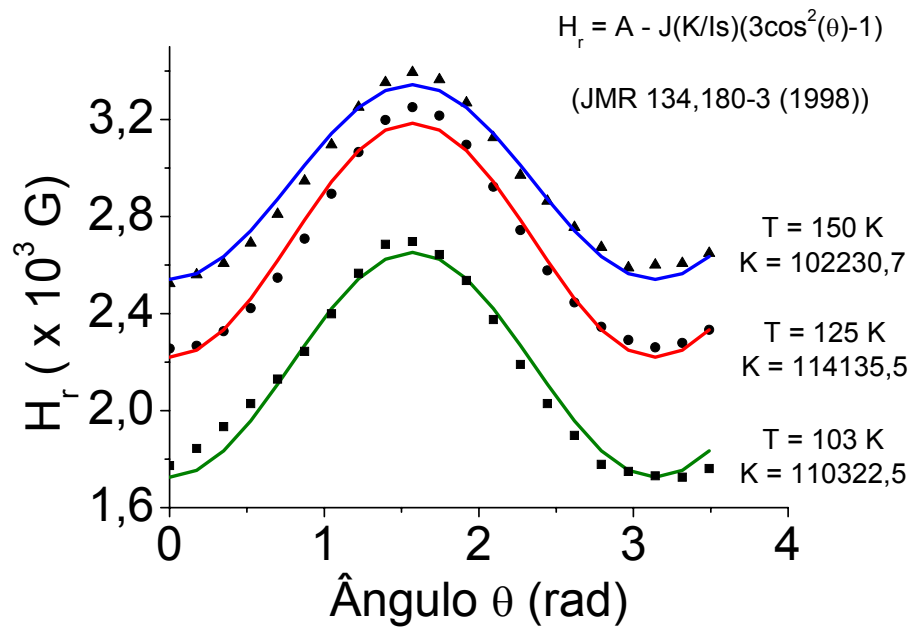


Fig. 6.39. Dependência angular do campo de ressonância em três diferentes temperaturas. As linhas sólidas representam o melhor ajuste do modelo.

Como resultado do processo de ajuste, os valores da anisotropia magnética de $1,10 \times 10^5$, $1,14 \times 10^5$ e $1,02 \times 10^5$ erg/cm³, correspondentes às temperaturas de 103, 125 e 150 K. Estes valores, como dito anteriormente, foram úteis como uma primeira estimativa da anisotropia, quando da construção do modelo para curvas de magnetização.

7

Conclusão

Várias técnicas foram aqui utilizadas para, além de caracterizar a amostra de estudo, permitir, através da análise e modelagem dos dados obtidos, um melhor entendimento de um material promissor para aplicação em fluidos magnéticos.

As curvas de magnetização, principalmente no regime FC, indicam um comportamento atípico do comumente encontrado para fluidos magnéticos. Normalmente as curvas FC não apresentam um valor máximo em uma temperatura superior à temperatura mais baixa a qual a amostra é submetida no início do experimento, a exemplo das curvas ZFC. Ao se imaginar que a amostra é congelada na presença de um campo magnético, o comportamento usual corresponderia à maior magnetização na menor temperatura. Fatores relacionados com a interação entre partículas podem estar relacionados com este comportamento.

A dificuldade de se obter um modelo mais completo e funcional para os dados das medidas de magnetização, dentre outras possíveis, encontra certa justificativa na análise dos dados de ressonância magnética. A determinação de uma boa função que descreva a anisotropia efetiva deveria levar em conta a multiplicidade de entes magnéticos no fluido, caracterizada pelos dados de EPR, presente mesmo em um fluido considerado monodisperso.

Sob o ponto de vista epistemológico, entende-se que o presente trabalho apresentou mérito ao propor um modelo para descrever curvas de magnetização onde a anisotropia,

além de ser encarada como uma função dependente da temperatura, é, de certa forma, predita pelo modelo. As implicações desta abordagem elevam a discussão para um nível no qual a incitação à busca do melhor entendimento do comportamento da anisotropia é mais importante do que o simples questionamento quanto à validade física da função apresentada.

Outra característica marcante é a busca de conformidade entre os dados gerados pelas várias técnicas experimentais, salientando-se o caso em que dados de BME permitiram inclusive uma melhor análise dos dados de EPR.

A afirmação, corroborada pelos dados de BME, de que a amostra é composta de monômeros e trímeros, forçou a relação entre as linhas utilizadas na deconvolução dos espectros de EPR e estes dois tipos de estrutura.

A atribuição de uma linha do tipo lorentz para a menor estrutura (monômero) encontrou um bom embasamento, pois ela possui um campo de ressonância menor e surge com menor intensidade nos ajustes.

Um melhor entendimento de como as três linhas restantes (lorentz, gauss e log-normal) representam três possíveis tipos de trímeros, merece melhor análise. Como idéia inicial, ao se tomar uma sequência de três partículas, as orientações relativas dos momentos magnéticos de cada uma, podem se encaixar em três tipos diferentes: totalmente coerente, totalmente incoerente ("fanning"), ou uma mistura destes dois casos.

Contando-se as várias possibilidades de ordenamento, verifica-se que o ordenamento misto tem maior probabilidade de ocorrer. A este caso infere-se a associação com a linha descrita por uma log-normal, uma vez que este tipo de função não é comum no ajuste de

espectros de EPR. Para os dois casos restantes, atribui-se um linha do tipo lorentz e uma do tipo gauss.

Considera-se entretando que muito ainda há para se investigar nesta amostra, seja aprofundando a análise dos dados apresentados ou realizando novos experimentos, algo que, dependendo das possibilidades, se pretende realizar em tempo apropriado.

Como perspectiva maior, pretende-se aprimorar o modelo para curvas de magnetização. Inicialmente submetendo-o aos dados de outros tipos de fluido magnético, onde a interação entre partículas é notadamente desprezível. Isto permitiria um estudo de como diferentes funções para a anisotropia poderiam afetar o comportamento das curvas de magnetização geradas pelo modelo e quais fatores seriam preponderantes no ajuste aos dados experimentais.

Verificar a possibilidade de incluir no modelo um fator que descrevesse a interação entre partículas é algo que merece estudo futuro.

Bibliografia

- [1] Bakuzis, A. F.; Morais, P. C.; Tourinho F. A. “Investigation of the Magnetic Anisotropy in Manganese Ferrite Nanoparticles Using Magnetic Resonance,” *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 122:100–103 (1996).
- [2] Bean, C. P.; Livingston, J. D. “Superparamagnetism,” *Journal of Applied Physics*, 30(4):120–129 (1959).
- [3] Binder, K.; Young, A. P. “Spin Glasses: Experimental Facts, Theoretical Concepts, and Open Questions,” *Reviews of Modern Physics*, 58(4):802–976 (1986).
- [4] Borsa, D. M.; Grachev, S.; Boerma D. O.; Kerssemakers J. W. J. “High-Quality Epitaxial Iron Nitride Films Grown by Gas-Assisted Molecular-Beam Epitaxy,” *Applied Physics Letters*, 79(7):994–996 (2001).
- [5] Chantrell, R. W.; Tanner, B. K.; Hoon S. R. “Determination of the Magnetic Anisotropy of Ferrofluids from Torque Magnetometry Data,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 38:83–92 (1983).
- [6] Chen, G. M.; Jaggi, N. K.; Butt J. B.; Yeh E. B.; Schawrtz L. H. “Mössbauer and Magnetic Studies of Epsilon-Fe_xN, 2<X<3.” *The Journal of Physical Chemistry*, 87:5326–5332 (1983).
- [7] Clauser, M. J. “Comment on "High Resolution Mössbauer Spectrum of Fe₄N".,” *Solid State Communications*, 8:781–782 (1970).
- [8] Crangle, J. *The Structures and Properties of Solids 6 - The Magnetic Properties of Solids*. 25 Hill Street, London: Edward Arnold (Publishers) Limited, 1977.
- [9] Cregg, P. J.; Bessais, L. “Series Expansions for the Magnetization of a Solid Superparamagnetic System of Non-Interacting Particles with Anisotropy,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 202:554–564 (1999).
- [10] Cregg, P. J.; Bessais, L. “A Single Integral Expression for the Magnetisation of a Textured Superparamagnetic System,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203:265–267 (1999).
- [11] Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

- [12] Figueiredo, L. C.; Gravina, P. P.; Skeff Neto K.; Morais P. C.; Silva L. P.; Azevedo R. B.; Wagener M.; Buske N. "Particle-Particle Interaction in Magnetic Fluids: A Static Magnetic Birefringence Investigation," *Journal of Applied Physics*, 93:8453–8455 (2003).
- [13] Garg, V. K.; Oliveira, A. C.; Azevedo R. B.; Wagener M.; Buske N.; Morais P. C. "Mössbauer Study of Iron-Nitride-Based Magnetic Fluid," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276:2326–2327 (2004).
- [14] Gonçalves, G. G. R.; Bakuzis, A. F.; Skeff Neto K.; Pelegrini F.; Morais P. C. "Magnetic Resonance Investigation of the Particle-Particle Equilibrium Distance Within Small Agglomerates in Magnetic Fluids," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289:142–145 (2005).
- [15] Gonçalves, G. R. R.; Pereira, A. R.; Bakuzis A. F.; Skeff Neto K.; Pelegrini F.; Morais P. C. "Magnetic Resonance of Zinc- and Copper-Ferrite Ionic Magnetic Fluids: Temperature Effects," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226-230:1896–1898 (2001).
- [16] Grachev, S.; Borsa, D. M.; Vongtragool S.; Boerma D. O. "The Growth of Epitaxial Iron Nitrides by Gas Flow Assisted MBE," *Surface Science*, 482-485(2):802–808 (2001).
- [17] Grachev, S. Y. *Manipulation and Control of the Growth of Magnetic Iron Nitride Films [Online Resource]*. PhD dissertation, Groningen University, 2003.
- [18] Gupta, M.; Gupta, A.; Chaudhari D. M.; Phase D. M.; Ganesan V.; Rama Rao M. V.; Shripathi T.; Dasannacharya B. A. "Microstructural Study of Iron Nitride Thin Films Deposited by Iron Beam Sputtering," *Vacuum*, 60:395–399 (2001).
- [19] Huang, C. Y. "Some Experimental Aspects of Spin Glasses: A Review," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 51:1–74 (1985).
- [20] Kacsich, T.; Niederdrenk, M.; Schaaf P.; Lieb K. P.; Geyer U.; Shulte O. "Characterization of Magnetron-Sputtered Chromium and Iron Nitride Films," *Surface and Coating Technology*, 93:32–36 (1997).
- [21] Li, F.; Yang, J.; Xue D.; Zhou R. "Mössbauer Study of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{N}$ Compounds ($0 \leq x \leq 0.6$)," *Applied Physics Letters*, 66(18):2343–2345 (1995).
- [22] Mamiya, H.; Nakatani, I. "Magnetization Curve for Iron-Nitride Fine Particle System with Random Anisotropy," *IEEE Transactions on Magnetics*, 34(4):1126–1128 (1998).

- [23] Mamiya, H.; Nakatani, I. "Magnetization Curve for Iron-Nitride Fine Particle System with Random Anisotropy," *IEEE Transactions on Magnetism*, 34(4):1126–1128 (1998).
- [24] Mamiya, H.; Nakatani, I. "Low-Temperature Magnetic Relaxations of Non-Interacting Iron-Nitride Nanoparticles," *Scripta Materialia*, 44(8-9):1443–1446 (2000).
- [25] Maya, L.; Thompson, J. R.; Song K. J.; Warmack R. J. "Thermal Conversion of an Iron Nitride-Silicon Nitride Precursor Into a Ferromagnetic Nanocomposite," *Journal of Applied Physics*, 83(2):905–910 (1998).
- [26] Miola, E. J.; de Souza, S. D.; Olzon-Dionysio M.; Spinelli D.; Dos Santos C. A. "Nitriding of H-12 Toll Steel by Direct-Current and Pulsed Plasmas," *Surface and Coatings Technology*, 116-119:347–351 (1999).
- [27] Morais, P. C.; Lima, E. C. K.; Rabelo-D.; Reis A. C.; Pelegrini F. "Magnetic Resonance of Magnetite Nanoparticles Dispersed in Mesoporous Copolymer Matrix," *IEEE Transactions on Magnetism*, 36(5):3038–3040 (2000).
- [28] Morais, P. C.; Gonçalves, G. R. R.; Bakuzis-A. F.; Skeff Neto K.; Pelegrini F. "Experimental Evidence of Dimer Disruption in Ionic Ferrofluid: A Ferromagnetic Resonance Investigation," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225:84–88 (2001).
- [29] Morais, P. C.; Santos, J. G.; Skeff Neto-K.; Pelegrini F.; Cuyper M. "Magnetic Resonance of Magnetic Fluid and Magnetoliposome Preparations," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293:526–531 (2005).
- [30] Morais, P. C.; Lara, M. C. L.; Tronconi-L.; Tourinho F. A.; Pereira A. R.; Pelegrini F. "Magnetic Particle-Particle Interaction in Frozen Magnetic Fluids," *Journal of Applied Physics*, 79(10):7931–7935 (1996).
- [31] Nozik, A. J.; Wood Jr., J. C.; Haacke-G. "High Resolution Mössbauer Spectrum of Fe₄N," *Solid State Communications*, 7:1677–1679 (1969).
- [32] Panda, R. N.; Gajbhiye, N. S. "Magnetic Properties of Nanocrystalline Gamma'-Fe₄N and Epsilon-Fe₃N Synthesized by Citrate Route," *IEEE Transactions on Magnetism*, 34(2):542–548 (1998).
- [33] Papusoi Jr., C.; Stancu, Al.; Dormann J. L. "The Initial Susceptibility in de FC and ZFC Magnetisation Process," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 174:236–246 (1997).

- [34] Papusoi Jr., C.; Stancu, Al.; Papusoi C. "Algorithm for the Computation of the FC and ZFC Magnetization Curves for Nanoparticle Systems," *IEEE Transactions on Magnetism*, 34(4):1138–1140 (1998).
- [35] Pereira, A. R., Pelegrini F.; Morais P. C. "Magnetic Resonance Investigation of Monodisperse Oleoylsarcosine-Coated Magnetic Fluid," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289:146–148 (2005).
- [36] Rissanen, L. *Manufacturing and Irradiation of Thin Transition Metal Nitride Films..* PhD dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Mathematisch naturwissenschaftliche Fakultäten., 1999.
- [37] Rissanen, L.; Neubauer, M.; Lieb K. P.; Schaaf-P. "The New Cubic Iron-Nitride Phase FeN Prepared by Reactive Magnetron Sputtering," *Journal of Alloys and Compounds*, 274:74–78 (1998).
- [38] Saenger, J. F.; Skeff Neto, K.; Morais P. C.; Sousa M. H.; Tourinho F. A. "Investigation of the Anisotropy in Frozen Nickel Ferrite Ionic Magnetic Fluid Using Magnetic Resonance," *Journal of Magnetic Resonance*, 134:180–183 (1998).
- [39] Santos, J. G.; Silveira, L. B.; Gansau C.; Buske N.; Morais P. C. "Magnetite-Based Biocompatible Magnetic Fluid: Temperature and Concentration Investigation Using Magnetic Resonance," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276:2330–2331 (2004).
- [40] Shliomis, M. I. "Magnetic Fluids," *Sov. Phys. -Usp.*, 17(2):153–169 (1974).
- [41] Silva, O.; Lima, E. C. D.; Morais P. C. "Cadmium Ferrite Ionic Magneti Fluid: Magnetic Resonance Investigation," *Journal of Applied Physics*, 93(10):8456–8458 (2003).
- [42] Silveira, L. B.; Santos, J. G.; Pelegrini F.; Gansau C.; Buske N.; Morais P. C. "Magnetic Resonance Study of Zero-Field-Frozen Magnetite-Based Biocompatible Magnetic Fluid," *IEEE Transactions on Magnetism*, 39(5):2642–2644 (2003).
- [43] Teixeira, Cimeir Borges. *Estudo de Curvas de Magnetização de Fluido Magnético Baseado Em NiFe₂O₄ Congelado Na Ausência de Campo.* MS thesis, Instituto de Física - Universidade de Brasília, 1998.
- [44] Utsushikawa, Y.; Niizuma, K. "The Saturation Magnetization of Fe-N Films Prepared by Nitriding Treatment in N₂ Plasma," *Journal of Alloys and Compounds*, 222:188–192 (1995).

- [45] Vergnat, M.; Bauer, Ph.; Chatbi H.; Marchal G. "Mössbauer Characterization of FeN Thin Films Prepared by Reactive Evaporation," *Thin Solid Films*, 275:251–253 (1996).
- [46] Weber, T.; de Wit, L.; Saris F. W.; Schaaf P. "Search for Giant Magnetic Moments in Ion-Beam-Synthesized α -Fe₁₆N₂," *Thin Solid Films*, 279:216–220 (1996).
- [47] Yamamoto, T. A.; Nishimadi, K.; Harabe T.; Hiomi K.; Nakagawa T.; Katsura M. "Magnetic Composites Composed of Iron-Nitride Nanograins Dispersed in a Silver Matrix," *NanoStructured Materials*, 12:523–526 (1999).