



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ANA TEREZA DE ABREU LIMA

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS:
EFEITOS DA FORMA E TAMANHO FINITO DE AMOSTRAS CRISTALINAS E
ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO PORTA-AMOSTRAS NAS MEDIDAS DAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS
INTERAGENTES.**

FORTALEZA

2022

ANA TEREZA DE ABREU LIMA

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS:
EFEITOS DA FORMA E TAMANHO FINITO DE AMOSTRAS CRISTALINAS E
ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO PORTA-AMOSTRAS NAS MEDIDAS DAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS INTERAGENTES.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Nilson Sena de Almeida.

FORTALEZA
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L696n Lima, Ana Tereza de Abreu.

Nanopartículas magnéticas : efeitos da forma e tamanho finito de amostras cristalinas e análise da influência do porta-amostras nas medidas das propriedades magnéticas de sistemas de partículas interagentes. / Ana Tereza de Abreu Lima. – 2022.

104 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho.

Coorientação: Prof. Dr. Nilson Sena de Almeida.

1. Nanopartículas antiferromagnéticas. 2. Magnetização. 3. Coercividade. 4. Porta-amostras. I. Título.

CDD 530

ANA TEREZA DE ABREU LIMA

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS:
EFEITOS DA FORMA E TAMANHO FINITO DE AMOSTRAS CRISTALINAS E
ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO PORTA-AMOSTRAS NAS MEDIDAS DAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS INTERAGENTES.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 26/05/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Nilson Sena de Almeida (Coorientador)
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)

Profa. Dra. Ana Lúcia Dantas
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Milton Pereira Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Raimundo Nogueira da Costa Filho pela disponibilidade e atenção na orientação desse trabalho. Ao professor Nilson Sena de Almeida meu mais sincero agradecimento, por todas as discussões e suporte no desenvolvimento desse trabalho durante vários anos. Por fim, agradeço ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará por seu papel fundamental na minha formação acadêmica e profissional. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Nesse trabalho foram desenvolvidos procedimentos numéricos que permitem a investigação dos efeitos da forma e volume nas propriedades magnéticas de partículas antiferromagnéticas nanoestruturadas. As técnicas utilizadas possibilitam calcular a remanência, a coercividade, a magnetização de saturação e os modos normais de vibração de uma partícula e relacionam essas propriedades com o seu volume, formato e configurações magnéticas. As partículas nanoestruturadas foram descritas através das suas redes cristalinas e da energia magnética. Foram utilizadas as características magnéticas, constantes de troca e campos de anisotropia, do Difluoreto de Manganês (MnF_2) e do Óxido de Níquel (NiO) para a determinação dos resultados numéricos e foi observado que o volume e o formato afetam as propriedades magnéticas desses materiais. A presença da superfície quebra a simetria da rede magnética das nanopartículas, promovendo uma reorganização dos momentos magnéticos próximos a essa região e produzindo os efeitos observados. Por outro lado, considerando que as medidas das propriedades magnéticas são realizadas em um conjunto de partículas, utilizando recipientes para acomodar as amostras, e que a forma desses porta-amostras produz anisotropias que afetam as propriedades medidas, foi realizada uma investigação buscando compreender como o formato do recipiente influencia as medidas de propriedades magnéticas desses materiais, através do cálculo da magnetização e dos modos normais de vibração. Foram investigados recipientes de formato cilíndrico e de base triangular, contendo um pó constituído por partículas magnéticas e não-magnéticas em várias concentrações. A análise desses aglomerados de partículas demonstrou que seus comportamentos estático e dinâmico são influenciados pelo formato do recipiente que o contém e que esse efeito depende da concentração de material magnético presente.

Palavras-chave: nanopartículas antiferromagnéticas; magnetização; coercividade; porta-amostras.

ABSTRACT

In this work, numerical procedures were developed that allow the investigation of the effects of shape and volume on the magnetic properties of nanostructured antiferromagnetic particles. The techniques used make it possible to calculate the remanence, coercivity, saturation magnetization and normal modes of vibration of one particle and relate these properties to its volume, shape and magnetic configurations. Nanostructured particles were described through their crystal lattices and magnetic energy. The magnetic characteristics, exchange constants and anisotropy fields, of Manganese Difluoride (MnF_2) and Nickel Oxide (NiO) were used to determine the numerical results and it was observed that the volume and shape affect the magnetic properties of these materials. The presence of the surface breaks the symmetry of the magnetic network of the nanoparticles, producing a reorganization of the magnetic moments close to this region. On the other hand, considering that the measurements of magnetic properties are carried out on a set of particles, using containers to accommodate the samples, and that the shape of these sample holders produces anisotropies that affect the measured properties, an investigation was carried out seeking to understand how the Container shape influences the measurements of magnetic properties of these materials, through the calculation of magnetization and normal modes of vibration. Cylindrical and triangular-based containers were investigated, containing a powder consisting of magnetic and non-magnetic particles in different concentrations. The analysis of these particle agglomerates showed that their static and dynamic behavior are influenced by the shape of the container that contains them and that this effect depends on the concentration of magnetic material.

Keywords: antiferromagnetic nanoparticles; magnetization. coercivity; holders.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de ordenamento magnético. (a) Ferromagnético, (b) Ferrimagnético, e (c) Antiferromagnético	23
Figura 2 – Curvas de magnetização para cristais de Ferro para diferentes direções de campo magnético aplicado.	27
Figura 3 – Curvas de magnetização para cristais de Níquel para diferentes direções de campo magnético aplicado.	27
Figura 4 – Representação da interação dipolar entre dois dipolos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$ separados por uma distância $ r_{ij} $	29
Figura 5 – Exemplos da formação de domínios magnéticos em materiais.	30
Figura 6 – Exemplos da formação de paredes de domínios magnéticos. (a) Interface abrupta entre domínios, e (b) Parede de domínio	31
Figura 7 – Curva de magnetização típica de um ferromagneto.	32
Figura 8 – Momento magnético precessionando em torno de um campo magnético \vec{H}	34
Figura 9 – Seção reta da configuração de momentos magnéticos para o $NiFe_2O_4$	37
Figura 10 – Momento magnético calculado e parâmetro de ordenamento para diferentes campos magnéticos para partículas de $NiFe_2O_4$	37
Figura 11 – Curvas de magnetização calculadas para o $NiFe_2O_4$	39
Figura 12 – Magnetização para partículas esféricas e $R=7.75$ nm, $N_d = 17$ (círculos), $R=8.0$ nm, $N_d = 7$ (losangos) e $R=10.75$ nm, $N_d = 19$ (quadrados). Os efeitos térmicos foram desconsiderados.	40
Figura 13 – Magnetização específica como função do diâmetro para partículas de Ni-Zn.	42
Figura 14 – Coercitividade como função do diâmetro da partícula de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ a 300K (linha preta) e 10K (linha vermelha).	43
Figura 15 – Curvas de magnetização para partículas de 12 nm do $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	43
Figura 16 – Curvas de magnetização para partículas de 18 nm do $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	43
Figura 17 – Curvas de magnetização para partículas de 35 nm do $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	44
Figura 18 – Formatos dos recipientes estudados.	45
Figura 19 – Alteração do peso magnético de amostras magnéticas em diferentes recipientes.	46
Figura 20 – Redes cristalinas (a) bcc, (b) fcc.	49

Figura 21 –Nanopartículas com três formatos diferentes. (a) Partículas esférica ($e=1$). (b) Partículas com formato de palito ($e=3$). (c) Partículas com forma de disco ($e=1/3$). (d) Partículas com $e=1$, $e=1/3$ e $e=3$ sobrepostas.	50
Figura 22 –Etapas do cálculo numérico para a determinação da configuração de equilíbrio em uma nanopartícula.	52
Figura 23 –Representação do modelo de duas (02) sub-redes ferromagnéticas com aco- plamento antiferromagnético.	53
Figura 24 –Representação de uma partícula esférica com $r_e = a$, onde "a" é o parâmetro de rede.	53
Figura 25 –Nanopartículas magnéticas com duas (02) formas diferentes. (a) partícula esférica, $e = 1$ (b) elipsoide, $e = 2$	54
Figura 26 –Cristal do Difluoreto de Manganês.	56
Figura 27 –Representação do MnF_2 nos estados fundamental da ligação (topo) e excitado (abaixo).	56
Figura 28 –Curvas de magnetização do MnF_2 para partículas esféricas ($r_e = 5a$) com o campo aplicado em diferentes direções. M_i (M_x, M_y ou M_z) é a componente da magnetização na direção do campo magnético aplicado H_i (H_x, H_y ou H_z). .	58
Figura 29 –Representação dos momentos magnéticos de partículas esféricas de raio=4.87 nm com o campo aplicado na direção "x". a) $H_x = 0.04H_s$, b) $H_x = 0.6H_s$. . .	59
Figura 30 –Momentos magnéticos das sub-redes A e B com o campo externo perpendi- cular ao eixo-fácil ($H_x = 0.06H_s$).	60
Figura 31 –Curvas de magnetização do MnF_2 para partículas esféricas ($e=1$) com volumes que variam de 2.43 nm a 9.75 nm e campo aplicado na direção do eixo-fácil. .	60
Figura 32 –Curvas de magnetização do MnF_2 para $e=1$ (partícula esférica) e $e=8$. As inserções mostram o arranjo dos momentos no plano (001) e correspondem aos pontos (a), (b) e (c) assinalados na curva.	62
Figura 33 –Curvas de magnetização para uma partícula com $r = 5a$ de diferentes formatos.	63
Figura 34 –Partículas esféricas de raio equivalente (r_e) igual a $5a$. Comparação de duas partículas quanto à existência ou não das condições de fronteira. O campo externo é aplicado na direção do eixo-fácil.	64
Figura 35 –Curvas de magnetização de partículas esféricas com diferentes volumes. . . .	65
Figura 36 –Representação dos momentos magnéticos de partículas esféricas de raio=4.87 nm com a imposição das condições de fronteira. Campo externo $0.1H_s$ do campo de saturação.	65

Figura 37 –Representação dos momentos magnéticos de partículas esféricas de raio=4.87 nm desconsiderando as condições de fronteira . Campo externo $0.1H_S$ do campo de saturação.	66
Figura 38 –Rede cristalina cúbica de face centrada.	66
Figura 39 –Rede cristalina dos monóxidos do tipo MO (MnO, FeO, CoO, NiO).	67
Figura 40 –Estrutura magnética do NiO.	68
Figura 41 –Estrutura magnética do NiO onde estão representados os 18 vizinhos considerados na descrição da partícula.	68
Figura 42 –Curvas de magnetização para uma partícula esférica ($e = 1.0$) de NiO com 4.18 nm de raio e campo externo nas direções $[11\bar{2}]$ $[111]$, $[\bar{1}10]$	70
Figura 43 –Curvas de magnetização para uma partícula de NiO com 4.18 nm de raio equivalente, $e = 3.0$ e campo externo nas direções $[11\bar{2}]$ $[111]$, $[\bar{1}10]$	70
Figura 44 –Densidade dos modos normais para partículas NiO com volume igual a $4\pi r_e^3/3$ onde $r_e=2.08$ nm e $e = 1.0$	76
Figura 45 –Densidade dos modos para partículas NiO com volume igual a $4\pi r_e^3/3$ onde $r_e=2.08$ nm e $e = 2.0$	76
Figura 46 –Densidade dos modos para partículas NiO com volume igual a $4\pi r_e^3/3$ onde $r_e=2.08$ nm e $e = 5.0$	77
Figura 47 –Recipientes investigados. (a) Cilindro, (b) Prisma de base triangular.	79
Figura 48 –Etapas do cálculo numérico para a determinação da configuração de equilíbrio.	81
Figura 49 –Configuração das componentes dos momentos magnéticos no plano xy. A barra de cores representa o tamanho relativo da projeção do momento magnético no plano xy.	82
Figura 50 –Configuração das componentes dos momentos magnéticos no plano xy. A barra de cores representa o tamanho relativo da projeção do momento magnético no plano xy.	83
Figura 51 –Direção do campo magnético aplicado em relação aos porta-amostras.	83
Figura 52 –Direção do campo magnético aplicado em relação aos porta-amostras.	84
Figura 53 –Curvas de magnetização para as partículas depositadas nos recipientes e campo externo aplicado na direção paralela ao eixo de simetria do cilindro (\hat{z}). Concentração de partículas magnéticas - 30%	84
Figura 54 –Curvas de magnetização para as partículas depositadas nos recipientes e campo externo aplicado na direção paralela ao eixo de simetria do cilindro (\hat{z}). Concentração de partículas magnéticas - 60%	85

Figura 55 –Curvas de magnetização para as partículas depositadas nos recipientes e campo externo aplicado na direção perpendicular ao eixo de simetria do cilindro (direção \hat{x}). Concentração de partículas magnéticas - 30%	86
Figura 56 –Curvas de magnetização para as partículas depositadas nos recipientes e campo externo aplicado na direção perpendicular ao eixo de simetria do cilindro (direção \hat{x}). Concentração de partículas magnéticas - 60%	86
Figura 57 –Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 5% de material magnético.	90
Figura 58 –Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 10% de material magnético.	90
Figura 59 –Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 20% de material magnético.	91
Figura 60 –Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 30% de material magnético.	91
Figura 61 –Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 60% de material magnético.	92
Figura 62 –Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 80% de material magnético.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Magnetização remanente ($M_R = N_d/N_T$) e campo coercitivo (H_c) em relação à quantidade de sítios magnéticos descompensados para o MnF_2	61
Tabela 2 – Magnetização remanente ($M_R = N_d/N_T$) e campo coercitivo (H_c) em relação à quantidade de sítios magnéticos descompensados	64
Tabela 3 – Eixo-fácil de magnetização pra os monóxidos do tipo MO ($M = Mn, Fe, Co, Ni$).	67
Tabela 4 – Tipos de vizinhos do NiO . j é o índice do vizinho, z_j é a quantidade de vizinhos, J_j é o tipo de interação.	67

LISTA DE SIGLAS

NNI	<i>National Nanotechnology Initiative</i>
NPMs	Nanopartículas Magnéticas
IBM	<i>International Business Machines</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
EMA	<i>European Medicines Agency</i>
CD	<i>Compact Disc</i>
DVD	<i>Digital Video Disc</i>
SSD	<i>Solid State Drive</i>
HDD	<i>Hard Disk Drive</i>
XRD	<i>X-Ray Powder Diffraction</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
bcc	<i>body centered cubic</i>
fcc	<i>face centered cubic</i>
BBD	<i>Broken Bond Density</i>
MOB	<i>magnetic order parameter</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Introdução	21
2.2	Os materiais magnéticos	22
2.2.1	<i>Ordenamento magnético</i>	23
2.2.2	<i>Interação de troca</i>	24
2.2.3	<i>Anisotropias</i>	26
2.2.4	<i>Interação Zeeman</i>	29
2.2.5	<i>Interação dipolar</i>	29
2.2.6	<i>Domínios magnéticos</i>	29
2.3	Nanopartículas antiferromagnéticas	32
2.3.1	<i>Equação de Landau-Lifshitz</i>	33
2.3.2	<i>Comportamento das nanopartículas magnéticas</i>	35
2.4	Comportamento de um conjunto de partículas	44
3	ESTUDO NUMÉRICO DO COMPORTAMENTO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	47
3.1	Introdução	47
3.2	Modelo numérico utilizado para descrever as partículas	48
3.2.1	<i>Descrição das partículas nanoestruturadas</i>	48
3.3	Partículas com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	51
3.3.1	<i>Difluoreto de Manganês - MnF_2</i>	55
3.3.1.1	<i>Efeitos do volume e do formato nas propriedades magnéticas de partículas nanoestruturadas.</i>	58
3.3.2	<i>As Condições de contorno em partículas do Difluoreto de Manganês</i>	62
3.4	Partículas com estrutura cristalina cúbica de face centrada	64
3.4.1	<i>Óxido de Níquel</i>	66
3.4.1.1	<i>Comportamento estático do Óxido de Níquel</i>	69
3.4.1.2	<i>Comportamento dinâmico do Óxido de Níquel</i>	71
4	COMPORTAMENTO COLETIVO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS	78
4.1	Introdução	78
4.2	Modelo numérico para a descrição dos porta-amostras	79
4.3	<i>Resultados numéricos para um aglomerado de partículas</i>	80

4.3.1	<i>Comportamento estático</i>	80
4.3.2	<i>Comportamento dinâmico de um conjunto de partículas</i>	85
5	CONCLUSÃO	93
5.1	Conclusões	93
5.2	Perspectivas	95
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

Os fenômenos magnéticos são conhecidos da humanidade desde a antiguidade e são, atualmente, utilizados em diversas de nossas atividades diárias. O desenvolvimento de dispositivos, equipamentos e processos fundamentados nas propriedades elétricas e magnéticas desses materiais justifica a grande quantidade de pesquisa científica produzida anualmente e parte do avanço tecnológico ocorrido nos séculos XX e XXI. A compreensão da estrutura da matéria e a investigação de propriedades e fenômenos que ocorrem nos materiais sólidos têm permitido o seu uso em diversas aplicações tecnológicas.

Os materiais possuem diferentes classificações de acordo com suas propriedades físicas. Por exemplo, podemos classificá-los como: magnéticos, dielétricos, semicondutores, materiais ópticos, supercondutores, entre outros. Essas propriedades são extremamente sensíveis à composição atômica e suas características físico-químicas estão diretamente relacionadas com a estrutura cristalina, método de fabricação utilizado e das interações entre seus constituintes. Alguns estudos mostram como o arranjo atômico, a dopagem ou defeitos nos materiais influenciam suas propriedades [1–3]. Além disso, os métodos de preparação possibilitam uma variedade de estruturas que podem ser descritas como vidro, cerâmica ou um objeto cristalino. Por sua vez, a forma macroscópica, filmes finos, barras, multicamadas, influenciam o comportamento físico desses materiais, possibilitando o surgimento de características diferentes para cada forma. Assim, a investigação do comportamento físico dos materiais exige análises que levem em conta suas características estruturais, geométricas e composição atômica.

Existe uma vasta literatura científica sobre filmes finos magnéticos [4–7], investigando suas propriedades físicas que são, significativamente, diferentes das observadas para os mesmos materiais na forma de partículas [8–10]. A existência das superfícies nas partículas quebra a simetria e altera de modo significativo suas características quando comparadas à barras e filmes, inclusive, com o surgimento de novas propriedades. Nas últimas décadas, o estudo de nanopartículas magnéticas tem motivado uma parte considerável das pesquisas em Física devido às intrigantes propriedades apresentadas (superparamagnetismo, por exemplo), bem como, ao grande número de aplicações tecnológicas desses materiais.

De acordo com a *National Nanotechnology Initiative (NNI)*, são considerados objetos nanométricos aqueles que possuem entre 1 e 100 *nm*, em pelo menos uma dimensão. As técnicas de fabricação e caracterização desses sistemas passaram por inúmeros avanços nas últimas décadas [11] e permitiram, não apenas, um maior controle das dimensões e forma dos materiais produzidos, mas também, a utilização de equipamentos que permitem análises acuradas de suas propriedades. A microscopia de varredura, por exemplo, possibilitou mapear objetos

na escala nanométrica através da produção de uma imagem. Assim, o domínio da tecnologia em escala nanométrica possibilitou o surgimento de novos materiais e dispositivos que nos permitem vislumbrar oportunidades científicas e industriais que seriam impensáveis até algumas décadas atrás.

Em particular, as nanopartículas magnéticas (NPMs) possuem grande espectro de aplicações, sendo utilizadas em dispositivos industriais e em diversas áreas das ciências biológicas e da saúde. Na biotecnologia, são usadas em diagnóstico de doenças, biologia molecular e bioengenharia. A utilização dessas partículas como carregadores de drogas ocupa profissionais das mais diversas áreas, entre eles, físicos, médicos e biotecnólogos [12–15]. As aplicações biomédicas superam a atividade como carregadores de drogas, sendo usadas também, como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética nuclear, na manipulação e separação magnética de células ou moléculas biológicas, em marcadores para células e no tratamento de câncer [16–18].

Apesar da produção de uma grande variedade de NPMs ser de metais puros (como o Cobalto, Ferro, Níquel, Manganês) ou de seus óxidos, é preciso, para aplicação na biomedicina, avaliar suas propriedades e os efeitos negativos no corpo humano, o que reduz, drasticamente, as possibilidades de escolha. Os óxidos de ferro são compostos intensamente investigados para usos na biomedicina, devido a fatores, como: elevada biocompatibilidade, baixa toxicidade, estabilidade em meio fisiológico e o domínio tecnológico na preparação dessas partículas [19]. Em particular, a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4) atendem aos critérios básicos e dominam os estudos sobre o assunto, tendo seus usos autorizados pelo *Food and Drug Administration* (FDA) e *European Medicines Agency* (EMA), os órgãos de controle de alimentos e fármacos dos Estados Unidos e da Europa, respectivamente [20].

Dentre as aplicações das NPMs na indústria, podemos citar o uso em componentes de anodos em baterias de lítio [21] e dispositivos de armazenamento de dados [22–24]. Em particular, com o uso das NPMs, a miniaturização dos dispositivos de gravação de dados passou por uma verdadeira revolução na última década e possibilitou um aumento gigantesco da densidade de armazenamento. De acordo com Rezende [25], o engenheiro Valdemar Poulsen, foi o primeiro a demonstrar a possibilidade de gravação usando materiais magnéticos, no final do século XIX. No entanto, somente na década de 1940, a gravação de áudio começou a se popularizar e no início da década de 1950, a gravação de vídeo. Ainda de acordo com Rezende, os primeiros computadores tinham de $10^3 - 10^4 \text{ bits/in}^2$ de capacidade de armazenamento. Em dezembro de 2020, pesquisadores da *International Business Machines* (IBM) informaram que conseguiram obter uma densidade de armazenamento de 327 Gb/in^2 , com um novo protótipo de fita magnética que possui como base partículas de ferrita de estrôncio perpendicularmente orientadas [26]. Independentemente dos métodos de gravação e leitura utilizados e da ausência,

temporária, de disponibilidade comercial, essa é uma grande conquista. Apesar de existirem outras formas de armazenamento de dados baseados em propriedades ópticas (CD, DVD) e eletrônicas (SSD), a gravação magnética digital é, ainda, largamente utilizada, possibilitando uma densidade de dados de $1.1Tb/in^2$ em HDDs, com expectativa de atingir $10Tb/in^2$ [27]. Na gravação digital a informação a ser guardada estará na forma de dois sinais, zero (0) ou um (01). Esses sinais, por sua vez, são relacionados com um dos dois sentidos possíveis da magnetização do material, usualmente chamados de norte e sul.

A utilização de nanopartículas na tecnologia (nanotecnologia) é fundamentada no fato de ao reduzir-se o tamanho de um sólido, em uma ou mais dimensões, as propriedades magnéticas, eletrônicas e óticas podem ser drasticamente alteradas. As propriedades dessas partículas diferem das dos materiais volumosos devido á presença da superfície, uma vez que os componentes localizados na vizinhança dessa região têm comportamento diferente daqueles do interior do material. Em uma nanopartícula a razão superfície/volume é muito maior do que nos sólidos comuns e a existência da superfície influencia de forma significativa as propriedades dos materiais. Para partículas maiores esse efeito é irrelevante já que, neste caso, as características do volume predominam. No caso de materiais magnéticos, o tamanho finito provoca efeitos tanto na estrutura quanto no ordenamento dos momentos magnéticos desses materiais.

Um fator relevante no estudo e utilização das nanopartículas está relacionado ao avanço das técnicas de investigação desses materiais. A microscopia de varredura mapeia objetos na escala nanométrica com a construção de imagens, permitindo uma análise mais detalhada dessas estruturas. Análises experimentais estudam a estrutura e o tamanho das partículas usando para isso equipamentos como o *X-Ray Powder Diffraction* (XRD) e o *Transmission Electron Microscopy* (TEM) [28, 29]. Dentre os fatores que afetam o comportamento das nanopartículas, a existência de monodomínios devido ao reduzido tamanho do material, é determinante para a caracterização dos sistemas e são estudados há décadas [30, 31]. Por outro lado, estudos numéricos atestam as anomalias existentes em NPMs, devido ao comportamento peculiar dos momentos magnéticos localizados na região próxima à superfície [32, 33].

Considerando a importância do estudo dos materiais nanoestruturados, esse trabalho tem como objetivo principal desenvolver um método que permita analisar e compreender os efeitos da redução do volume das partículas em suas estruturas e propriedades magnéticas. Deve ser mencionado que os efeitos do tamanho, da forma e da existência de superfícies nas propriedades das nanopartículas são estudados, usando diferentes abordagens, há algumas décadas [32–36]. Experimentalmente, foram detectadas "camadas" superficiais de spins desordenados através da espectroscopia de Mössbauer, em nanopartículas de 3 a 10 nm de γFe_2O_3 [37].

Além disso, Coey mostrou, experimentalmente, que a magnetização de saturação da nanopartículas cristalinas de $\gamma - Fe_2O_3$, de diâmetro igual a 6 nm, é menor que a do *bulk*

do mesmo material, provando que há uma reorganização nos spins mais externos e propôs um modelo no qual eles são inclinados em relação à normal à superfície [38]. Em 1999, Berkowitz *et al.* estudando partículas ferrimagnéticas de $NiFe_2O_4$ e AFM de NiO , sugeriram um modelo fenomenológico, no qual a desorganização do ordenamento magnético é consequência da quebra de uma parte das interações de troca entre os momentos magnéticos da região próxima à superfície [39]. Além das consequências da diminuição de volume, discutidas na literatura científica, o modelo apresentado nesse trabalho permite a investigação dos efeitos da forma das partículas nas propriedades magnéticas, bem como as relações existentes entre os tipos de interações presentes e as propriedades dos materiais. Foram estudadas nanopartículas AFMs com diferentes estruturas cristalinas e a determinação dos comportamentos estático e dinâmico possibilitou a análise das características desses materiais e o estudo das correlações existentes entre formato, volume, número de vizinhos e suas propriedades magnéticas, proporcionando uma melhor compreensão desses sistemas. A escolha pelo estudo numérico se deu, entre outros fatores, pela disponibilidade técnica e pela possibilidade de analisar sistemas que vão de algumas dezenas de momentos magnéticos até aqueles que possuem dezenas de milhares.

Por outro lado, medidas experimentais de propriedades macroscópicas, como magnetização e campo coercitivo, são realizadas rotineiramente em diversos laboratórios. Os recipientes que contêm as amostras (conjunto de partículas) durante esses experimentos são desenvolvidos de modo que possuam características específicas como geometria adequada, resistência à altas temperaturas, entre outras [40, 41]. Em 2012, Hanson *et al.* [42], estudou como a forma dos recipientes afeta a absorção eletromagnética e posterior aquecimento de soluções de NaCl. Hanson *et al* analisaram 5 diferentes formatos de porta-amostra, sendo observadas diferenças substanciais nas medidas realizadas.

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia que permite comparar o comportamento de partículas monodomínios ferro ou ferrimagnéticas depositadas em recipientes com diferentes formatos. O sistema constituído pelos porta-amostras (recipientes) e as partículas foram descritos com o uso de um algoritmo e foram determinados os comportamentos estático e dinâmico e a distribuição e orientação dos momentos magnéticos. A investigação de recipientes com o formato cilíndrico e de um prisma de base triangular permitiu observar como as quebras de simetria introduzidas no sistema por essas geometrias afetam o comportamento magnético de uma aglomeração de partículas.

Esse trabalho é dividido em 4 capítulos de acordo com os assuntos abordados. No Capítulo 02 (Fundamentação Teórica) é apresentado um panorama geral de diversos conceitos físicos, teorias, modelos e artigos necessários para a compreensão do modelo proposto e dos resultados obtidos pela autora. Em seguida, o "Estudo numérico de nanopartículas magnéticas"(Capítulo 3) apresenta o modelo criado, abordando a descrição da partícula e os critérios

para a obtenção da configuração de equilíbrio. Neste capítulo são apresentados resultados para partículas nanoestruturadas com redes cristalinas bcc e fcc. No Capítulo 4 é mostrado o estudo dos efeitos da forma do porta-amostra nas propriedades coletivas de um aglomerado de partículas com momento magnético diferente de zero. Para a investigação dos efeitos do formato do porta-amostra são comparados resultados de propriedades físicas calculadas para conjuntos de partículas colocadas em recipientes com dois formatos diferentes. Finalmente, no último capítulo são mostradas as conclusões e algumas perspectivas de ampliação dos modelos e resultados apresentados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Introdução

Nanopartículas magnéticas apresentam propriedades peculiares, quando comparadas aos materiais volumosos de mesma composição química, porque a redução do tamanho das partículas afeta suas características físicas, sua estrutura magnética e o seu comportamento ao serem submetidas a campos magnéticos externos. Para investigar o comportamento dessas nanopartículas é necessário o conhecimento de conceitos e teorias que explicam suas características intrínsecas, bem como descrever as interações desses corpos entre si e com o meio onde estão localizados. Em particular, o caráter magnético de um átomo ou íon é descrito por seu momento magnético ($\vec{\mu}$), o qual está relacionado com os momentos angular orbital e de spin dos elétrons. O momento magnético de um átomo ou íon isolado é escrito como:

$$\vec{\mu} = g\mu_B(\vec{L} + \vec{S}), \quad (2.1)$$

onde μ_B é o magneton de Borh ($e\hbar/2m$, no SI), que é, praticamente, igual ao momento magnético de spin de um (01) elétron isolado. Na Eq. (2.1), \vec{L} é o momento angular orbital, \vec{S} é o momento de spin e g é o fator de desdobramento espectroscópico [43].

Para a caracterização de materiais constituídos por vários átomos ou íons, frequentemente, é utilizada uma quantidade macroscópica denominada magnetização. Esta quantidade é usada para representar o estado magnético de um material e é definida como o momento magnético por unidade de volume:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (2.2)$$

De forma geral, a análise do comportamento de um material magnético começa com a investigação da sua resposta à presença de um campo magnético externo. Devemos lembrar que os efeitos magnéticos em um meio são descritos através do campo magnético e do campo de indução magnética, comumente representados por H e B , respectivamente. O campo magnético H é usualmente originado por correntes elétricas (Lei de Ampère) enquanto que o campo de indução magnética incorpora as características magnéticas do meio. Essas duas grandezas são relacionadas da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{M}), \quad (2.3)$$

onde μ_o é a permeabilidade magnética do vácuo. No CGS, μ_o é igual a 1, o que significa que

no vácuo $\vec{B} = \vec{H}$ e a magnetização é igual a zero.

Se o campo magnético ao qual o material está submetido for identificado como \vec{H} , a resposta linear deste material à presença do campo é escrita como:

$$\vec{M} = \overleftrightarrow{\chi} \vec{H}, \quad (2.4)$$

onde $\overleftrightarrow{\chi}$ é um tensor denominado susceptibilidade magnética. Lembrando que \vec{H} e \vec{M} têm a mesma dimensão, temos que $\overleftrightarrow{\chi}$ é uma grandeza adimensional. A título de ilustração, no caso de meios lineares e isotrópicos, este tensor é descrito por uma constante, que varia de 10^{-5} até 10^6 , que multiplica o tensor identidade [25].

2.2 Os materiais magnéticos

A resposta dos materiais a um campo externo depende da configuração microscópica de seus momentos magnéticos e da interação entre eles. Comumente, os materiais são classificados como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos. Essas denominações estão relacionadas à existência, configuração de equilíbrio e resposta dos momentos magnéticos dos átomos ou íons aos campos magnéticos aplicados.

Os Diamagnetos são materiais cujo momento magnético total dos átomos ou íons, na ausência de um campo magnético, é zero. Eles têm a resposta mais fraca que um material pode apresentar à aplicação de um campo magnético. Eles possuem susceptibilidade negativa, ou seja, o material produz, quando submetido a um campo externo uma magnetização no sentido contrário à direção do campo aplicado. Esse fenômeno ocorre porque os elétrons respondem à variação no fluxo magnético com um movimento orbital extra, gerando correntes atômicas que, por sua vez, geram um campo no sentido de diminuir a variação do fluxo magnético original (Lei de Lenz) [43]. A susceptibilidade magnética desses materiais é da ordem de 10^{-5} . Deste modo, mesmo presente em todos os materiais, esse comportamento é, frequentemente, mascarado por outros fenômenos magnéticos existentes.

No paramagnetismo, a direção e o sentido da magnetização induzida no material são os mesmos do campo magnético aplicado. Os paramagnetos possuem momentos magnéticos que resultam da sua distribuição eletrônica e devem possuir um número ímpar de elétrons ou uma camada interna parcialmente preenchida. Essa característica é observada, por exemplo, nos metais de transição do grupo do ferro (Fe^{+2}) e manganês (Mn^{+2}), das terras raras (Gd^{+3}) e na série dos actínídeos U^{+4} [43]. Na ausência de um campo externo os momentos magnéticos dos paramagnetos podem ter diferentes direções, como consequência da agitação térmica, e a magnetização do material tende a zero. Na presença de um campo estático os momentos magnéticos individuais tendem a se alinhar a ele, resultando em uma magnetização finita. De

acordo com Kittel [43], a dependência com a temperatura da susceptibilidade dos materiais paramagnéticos é dada por:

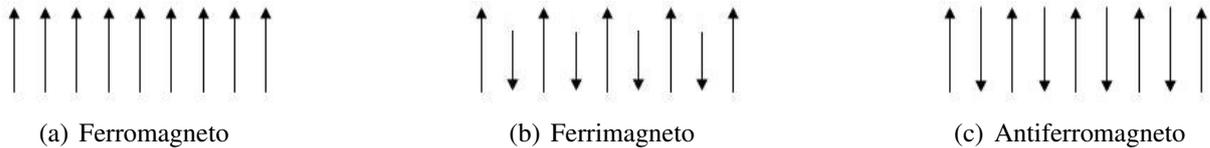
$$\chi_p = \frac{C}{T}. \quad (2.5)$$

A Eq. (2.5) é conhecida como lei de Curie para materiais paramagnéticos e C é a constante de Curie.

2.2.1 Ordenamento magnético

A magnetização dos diamagnetos e dos paramagnetos é induzida pela aplicação de um campo magnético e, dependendo da temperatura, desaparece quando ele é desligado. No entanto, existem materiais que possuem magnetização mesmo na ausência de um campo externo, mostrando que os momentos mantêm uma configuração singular (ordenamento), mesmo com campo zero. Esses materiais apresentam, às baixas temperaturas, um alinhamento dos momentos magnéticos que pode produzir uma magnetização espontânea e cada material tem uma temperatura característica abaixo da qual o ordenamento é observado. A Figura 1 mostra três (03) tipos de ordenamentos comuns observados em materiais.

Figura 1 – Tipos de ordenamento magnético. (a) Ferromagnético, (b) Ferrimagnético, e (c) Antiferromagnético



Fonte: Elaborada pela autora.

Para explicar esse comportamento, Pierre Weiss postulou, em 1907 [44], que cada momento magnético do material interage com um campo molecular cuja origem era seus vizinhos, resultando em um alinhamento com este campo. Weiss supôs que esse campo era proporcional à magnetização no local, definido como:

$$\vec{H}_M = \lambda \vec{M}, \quad (2.6)$$

onde λ é uma constante. O campo \vec{H}_M é chamado campo molecular ou campo de Weiss. Quando um campo magnético (\vec{H}_o) é aplicado no material, uma magnetização é produzida que, em consequência, produz um campo molecular (\vec{H}_M). Assim, segundo Kittel [43], sendo χ_p a susceptibilidade paramagnética, tem-se que, no SI:

$$\mu_o M = \chi_p (H_o + H_M). \quad (2.7)$$

e no CGS:

$$M = \chi_p(H_o + H_M). \quad (2.8)$$

A susceptibilidade para materiais paramagnéticos é $\chi_p = \frac{C}{T}$ e da Eq. (2.6) temos que $\vec{H}_M = \lambda \vec{M}$. Desta forma, podemos reescrever a Eq. (2.7) como:

$$MT = C(H_o + \lambda M). \quad (2.9)$$

e

$$\frac{M(T - \lambda C)}{H_o} = C. \quad (2.10)$$

Por fim, como $\chi = \frac{M}{H_o}$, temos que:

$$\frac{C}{T - T_C}, \quad \text{onde } T_C = C\lambda. \quad (2.11)$$

T_C é chamada temperatura de Curie. Abaixo de T_C , o material possui uma magnetização finita e para valores maiores que a temperatura de Curie o sistema estará no estado paramagnético. Pode-se observar que a Eq. (2.11) possui uma singularidade em $T = C\lambda$, não descrevendo de forma adequada a susceptibilidade em temperaturas próximas à T_C .

2.2.2 Interação de troca

A justificativa para a existência do campo molecular, a interação de troca, foi fundamentada em princípios da mecânica quântica. Segundo Rezende [25], a interação de troca direta é consequência da diferença da energia eletrostática dos elétrons nos estados de spins paralelos e antiparalelos. Pelo princípio de exclusão de Pauli a função de onda total (produto entre a função de onda espacial e a de spin) de dois elétrons de íons vizinhos deve ser antissimétrica. Se a função espacial for simétrica, os spins devem ser antiparalelos, enquanto que se for assimétrica os spins devem ser paralelos. Este resultado pode ser representado escrevendo a energia de interação entre os spins como:

$$H_{i,j} = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.12)$$

onde J_{ij} é a constante de troca. A Eq. (2.12) é conhecida como Hamiltoniana de Heisenberg e J_{ij} depende da distribuição eletrônica dos componentes e das distâncias entre eles, estando relacionada à superposição das funções de onda dos elementos denominados "i" e "j". Assim, a energia eletrostática de um sistema depende da orientação relativa dos spins. A diferença de energia entre os estados paralelo e antiparalelo é denominada energia de troca. J_{ij} diminui com a distância entre os íons, isto é, a interação de troca é de curto alcance. O trabalho de

W. Heisenberg, publicado em 1928 [45], teve papel fundamental na consolidação da teoria de Weiss.

A interação de troca indireta (*superexchange*) ocorre quando não há superposição das funções de onda atômicas. Esse comportamento ocorre, tipicamente, em óxidos. Neste caso, a interação ocorre através de um átomo não magnético existente entre os átomos magnéticos. Esse átomo intermediário possui funções de onda com spins opostos parcialmente polarizadas pelas funções de onda dos átomos magnéticos e, como consequência, os dois átomos magnéticos interagem entre si. Esta interação depende das orientações relativas dos spins dos momentos e do átomo não magnético, que na maioria das vezes é o oxigênio, resultando em interações antiferromagnéticas.

A interação de troca do tipo RKKY (iniciais de Rudeman, Kittel, Kasuya e Yosida), ocorre em metais nos quais existem átomos com momentos magnéticos bem localizados, como nos elementos das Terras Raras. Rudeman e Kittel, em 1954, propuseram essa interação para explicar a largura de linha de espectros de ressonância magnética nuclear observada para alguns metais, como prata e cobre [46]. Em 1956, Kasuya a utilizou para descrever o ferromagnetismo e antiferromagnetismo em metais [47] e, em 1957 Yosida explicou as propriedades magnéticas em ligas metálicas através dessa interação indireta. Essa interação ocorre porque os momentos magnéticos polarizam os elétrons de um gás de elétrons, por exemplo, levando a “informação” a outro átomo magnético. A interação resultante é de longo alcance e tem um valor oscilante, de modo que é possível ter, dependendo da distância entre os vizinhos, interações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas.

Temos ainda a Interação de troca Indireta em semicondutores (Bloembergen-Rowland) [48]. Esta interação é análoga à RKKY, envolvendo elétrons e buracos nos semicondutores, sendo de curto alcance pois, além de oscilar e depender de $1/r^3$, ela é amortecida por um termo exponencial.

Os efeitos da interação de troca indireta (*superexchange*) foram investigados por M.A. Gilleo, em 1958, em compostos de configuração $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ [49]. Um exemplo clássico da importância dessa interação, de acordo com Miguel Novak [50], é a magnetita, Fe_3O_4 ($Fe^{2+}O.Fe_2^{3+}O_3$). O momento magnético previsto para esse material, baseado em seus íons magnéticos (Fe^{2+} e Fe^{3+}) seria: para os íons Fe^{2+} , $S = 2$ e $L \approx 0$ o que implica em $4\mu_B$ por átomo, e para os íons Fe^{3+} tem-se que $S = 5/2, L = 0$, o que implica em $5\mu_B$ por átomo. Como cada molécula tem dois (02) íons Fe^{3+} e um (01) Fe^{2+} , se todos os momentos estivessem alinhados, o momento total deveria ser: $2 \times 5\mu_B + 1 \times 4\mu_B = 14\mu_B$. No entanto, o valor observado é $4,1\mu_B$. Esse comportamento, só pode ser explicado se for considerada a interação de troca indireta através do átomo de oxigênio.

Nos antiferromagnetos a magnetização e a susceptibilidade, abaixo de T_N (tempe-

ratura de Néel), diminuem com a temperatura, tendendo a zero quando $T \rightarrow 0$. Acima de T_N o comportamento é de um paramagneto com temperatura de Curie/Weiss negativa. Este comportamento, que foi previsto por Néel, se deve a um acoplamento antiparalelo de momentos magnéticos iguais e vizinhos. Essa configuração foi confirmada por experimentos de difração de nêutrons e um exemplo típico é o MnO que tem $T_N = 120$ K [28]. A difração de nêutrons indica, acima desta temperatura, uma célula unitária cubica (tipo NaCl) com parâmetro de rede de 4,43 Å, o mesmo obtido por difração de raios-X. Abaixo de 120 K, são observados picos de Bragg que correspondem a um parâmetro de rede 8,85 Å, ou seja, o dobro do anterior.

Deste modo, analisando a Eq. (2.12), é possível notar que os materiais podem ser classificados de acordo com o ordenamento proporcionado pela interação de troca. Se J_{ij} é positivo, os spins se alinham paralelamente e o material apresenta uma magnetização residual diferente de zero, são os ferromagnetos. Se J_{ij} é negativo, o alinhamento é antiparalelo e a magnetização na ausência de campo é nula, pois a soma dos momentos magnéticos é zero, esse ordenamento é chamado antiferromagnético. Uma terceira possibilidade corresponderia aos materiais ferrimagnéticos que também possuem J_{ij} negativo (ordenamento antiparalelo), mas os momentos magnéticos interagentes não possuem o mesmo módulo, proporcionando uma magnetização residual, mesmo na ausência do campo.

2.2.3 Anisotropias

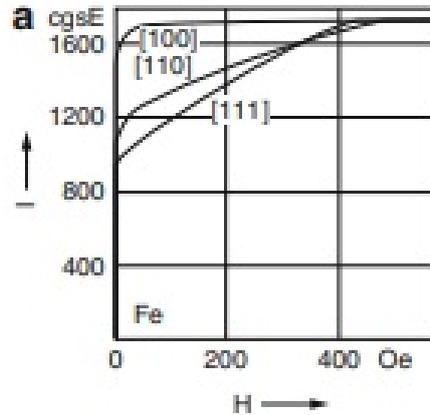
No trabalho publicado em 1926, Honda *et al* [51] mostraram como a magnetização de cristais de Fe varia com aplicação do campo magnético nas direções cristalográficas. Na Figura 2 é possível observar que a direção [100] é o eixo fácil, pois a magnetização atinge o maior valor, para campos baixos, quando comparado com as outras direções do campo magnético externo. [111] é o eixo duro e representa a direção na qual, para o mesmo campo externo, a magnetização é mínima.

A Figura 3 mostra o comportamento da magnetização para os cristais de Níquel, com campos magnéticos externos aplicados em diferentes direções. Pode-se notar que a direção do eixo-fácil para o níquel é [111] e o eixo-duro é a direção [100].

Deste modo, algumas direções de magnetização promovem um sistema com menor energia total e, portanto, são privilegiadas em relação às outras. A origem da anisotropia magnetocristalina, responsável por esse fenômeno, é a interação entre o campo elétrico cristalino e os orbitais dos elétrons que tendem a alinhar a magnetização nas direções de simetria do cristal. De fato, os spins dos elétrons interagem com o momento magnético orbital e as cargas eletrônicas dos orbitais sofrem a ação do campo cristalino. Portanto, essa anisotropia, também chamada anisotropia cristalina, tem sua origem na interação spin-órbita.

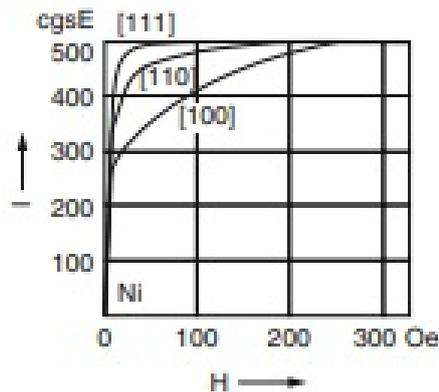
A forma mais comum de representar a anisotropia de um cristal é através do uso

Figura 2 – Curvas de magnetização para cristais de Ferro para diferentes direções de campo magnético aplicado.



Fonte: E. Kneller [51]

Figura 3 – Curvas de magnetização para cristais de Níquel para diferentes direções de campo magnético aplicado.



Fonte: E. Kneller [51]

de expressões fenomenológicas. A energia anisotrópica é escrita como função dos co-senos diretores α_1 , α_2 , α_3 , definidos em relação aos eixos do cristal. Assim, a forma mais geral de escrever a anisotropia magnetocristalina para um cristal cúbico é [52]:

$$E_k = K_o K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2. \quad (2.13)$$

De forma geral, as constantes de anisotropia são determinadas através do cálculo das áreas da curva de magnetização em cada direção de aplicação do campo e variam com a temperatura, tendendo a zero na temperatura de Curie (T_C) [52]. Para cristais com anisotropias uniaxiais, ou seja, que possuem uma direção privilegiada, a energia anisotrópica é escrita em termos do seno do ângulo entre o eixo-fácil e a direção de magnetização:

$$E_k = K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + \dots \quad (2.14)$$

Para $K_1 < 0$ a direção do eixo-fácil é a [111]. Para $K_1 > 0$ e $K_2 > K_1$ a energia de anisotropia é mínima para $\theta = 0$ e a magnetização aponta ao longo do eixo c do cristal. Alguns valores de K_1 são: $-330 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$ para o $ErFe_2$ e $2100 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$ para o $DyFe_2$ [52].

Para sistemas onde $K_1 > 0$ e muito maior que K_2 , a energia uniaxial pode ser escrita da seguinte forma;

$$E_k = -K_1 \sin^2(\theta). \quad (2.15)$$

Outra forma comum de descrever a anisotropia uniaxial é supor que ela se deve à ação de campo anisotrópico H_a , cuja direção é a mesma do eixo-fácil do cristal. Assim, a anisotropia uniaxial pode ser escrita como:

$$E_u = -H_a(S_i^z)^2, \quad (2.16)$$

onde a direção do eixo-fácil é paralela ao eixo-z.

Por outro lado, a forma do material afeta a sua anisotropia magnética. Isso ocorre porque o campo de desmagnetização depende da forma da amostra e da direção do campo aplicado [53]. De forma geral, o campo de desmagnetização tende a ser menor ao longo da maior dimensão do material. Para o caso de um cristal elipsoidal com $a \gg b = c$, a energia de anisotropia devido à forma é dada por:

$$E_{forma} = (\mu_o/2)(N_a - N_b)M_s^2 \sin^2 \theta, \quad (2.17)$$

onde N_a e N_b são os fatores desmagnetizantes para os eixos a e b , M_s é a magnetização de saturação e θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo maior (a). Para uma esfera $N_a = N_b$ e a energia de anisotropia é zero [53].

Por fim, a anisotropia de superfície, estudada por Néel em 1954 [54], estabelece os efeitos da quebra de simetria nos materiais. Néel considerou que para um cristal cúbico e superfícies [111] e [100], a energia da anisotropia de superfície é dada por:

$$E_s = K_s \cos^2 \beta, \quad (2.18)$$

onde K_s é uma constante e β é o ângulo entre a direção de magnetização e a normal à superfície. Segundo Caizer [53], para partículas de Ni-Zn com 10 nm de diâmetro, a constante K_s é da ordem de $6 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$, que é 5 vezes maior que a constante de anisotropia magnetocristalina.

2.2.4 Interação Zeeman

Quando um material é submetido à um campo externo, seus momentos magnéticos interagem com este campo. Desta interação resultará um alinhamento total ou parcial da magnetização na direção do campo aplicado. A energia relacionada com a interação dos momentos magnéticos com um campo aplicado (\vec{H}), denominada interação Zeeman, pode ser escrita como:

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{H}, \quad (2.19)$$

onde \vec{M} é a magnetização. Observe que a energia do sistema é minimizada quando \vec{M} é paralela ao campo \vec{H} .

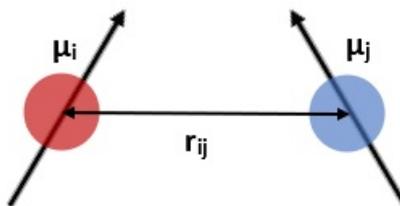
2.2.5 Interação dipolar

A interação dipolar acontece entre dois dipolos magnéticos. Classicamente essa interação é definida, entre dois momentos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância r_{12} , como:

$$E = \frac{1}{r_{12}^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right], \quad (2.20)$$

o termo $\frac{1}{r_{12}^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2]$ da Eq. (2.20) é responsável pela desmagnetização do material, já que ele será minimizado quando $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ forem antiparalelos. O termo $3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5}$, ao contrário do primeiro, tende a alinhar esses momentos magnéticos ao longo da linha reta que os conecta.

Figura 4 – Representação da interação dipolar entre dois dipolos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$ separados por uma distância $|r_{ij}|$



Fonte: Elaborada pela autora.

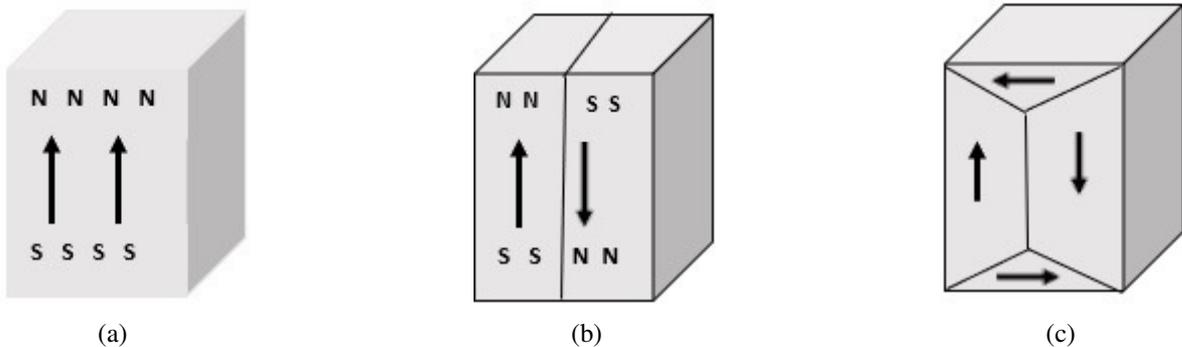
2.2.6 Domínios magnéticos

Como mencionado acima, a magnetização de um ferromagneto pode ser diferente de zero, mesmo na ausência de um campo magnético. No entanto, é necessário aplicar um campo magnético para que o material alcance sua magnetização máxima. Isso ocorre porque existem, nesses materiais, regiões denominadas domínios magnéticos, nas quais os momentos estão alinhados entre si. De forma geral, o material é formado por vários domínios e, cada um

deles pode ter um alinhamento diferente. Assim, em média, a magnetização do material é zero, a não ser que um campo magnético externo alinhe os momentos dos domínios.

Em 1935, L. Landau e E. Lifshitz publicaram o trabalho que previa a formação dos domínios e a conseqüente diminuição da energia global do sistema [55]. Segundo Ashcroft & Mermin [56], a formação dos domínios se deve à competição entre as energias dipolar e de troca. A interação dipolar entre dois dipolos é cerca de 1000 (mil) vezes menor que a interação de troca. Por outro lado, a interação de troca decresce exponencialmente com a distância entre os momentos, enquanto a dipolar diminui com o inverso cúbico da distância. Assim, a interação dipolar é de longo alcance e a de troca é de curto alcance. Logo, a depender do tamanho da amostra, o emparelhamento de todos os momentos, na ausência de um campo externo, não é energeticamente favorável em termos de energia dipolar e são formadas diversas regiões onde os momentos estão, localmente emparelhados, mas que não se estendem a grandes distâncias (regiões que variam de 10^{-6} até 10^{-3} m, de acordo com R.N.Farias [57]). A Figura 5 ilustra a existência dos domínios. Em (a) existe apenas um domínio formando os polos magnéticos na superfície do cristal e esse material tem elevada energia magnética, em (b) a energia magnética é a metade da configuração mostrada em (a) já que há dois domínios e em (c) a energia magnética é zero [43]. A formação e o tamanho dos domínios são determinados pela condição de minimização da energia magnética do sistema.

Figura 5 – Exemplos da formação de domínios magnéticos em materiais.

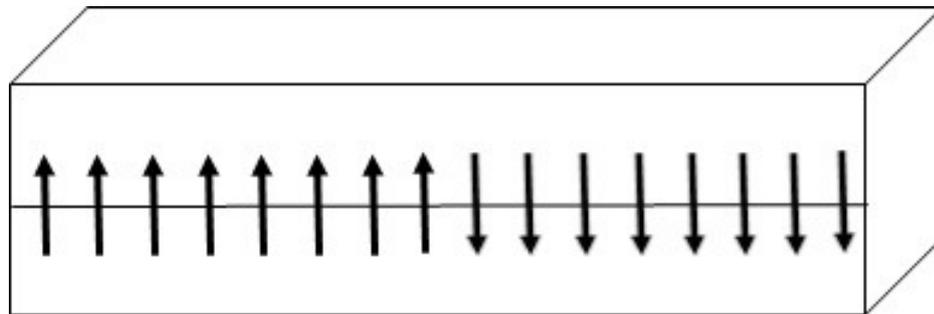


Fonte: Elaborada pela autora.

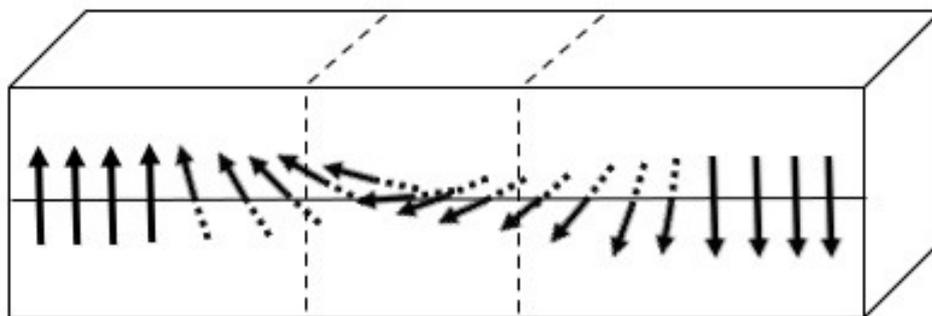
Se as orientações dos momentos não são coincidentes em dois domínios adjacentes, existe uma região de fronteira entre eles na qual os momentos se organizam para minimizar a energia de troca. Essa região é chamada parede de domínio. A Figura 6 mostra uma parede de Bloch de 180° , na qual as orientações dos momentos dos dois domínios adjacentes são opostas.

Por outro lado, se a minimização da energia da interação de troca fosse a única responsável pelas paredes de domínio, seria esperado que essa transição ocorresse em porções infinitesimais, gerando uma parede cuja espessura fosse limitada apenas pelas dimensões do material e possuindo largura muito maior que as observadas. Para explicar tal comportamento

Figura 6 – Exemplos da formação de paredes de domínios magnéticos. (a) Interface abrupta entre domínios, e (b) Parede de domínio



(a) Interface abrupta entre domínios.



(b) Parede de domínio.

Fonte: Elaborada pela autora

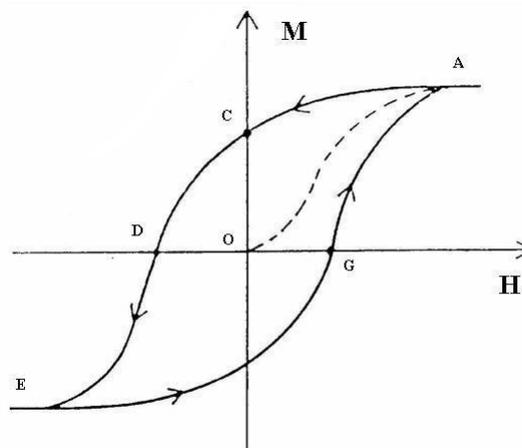
seria necessário supor um sistema que possuísse uma anisotropia uniaxial, ou seja, uma direção cristalina mais favorecida. Neste caso, a energia magnetocristalina seria mínima na configuração 6(a), os momentos magnéticos mudariam de sentido de forma abrupta e a largura da parede seria nula. Como esse fato não é observado, a espessura das paredes de domínio se deve à competição entre a energia de troca e a anisotropia. De acordo com Ashcroft & Mernin, [56], a formação das paredes de domínio explica a curva de magnetização (curva $M \times H$) observada nos materiais ferromagnéticos.

Os materiais ferromagnéticos apresentam uma histerese, ou seja, preservam a magnetização promovida pela aplicação do campo, mesmo na ausência do seu agente causador. Se um campo magnético fraco for aplicado, os domínios alinhados com a sua direção tendem a aumentar de tamanho pelo deslocamento das paredes de domínio. Ao se retirar o campo, esses domínios tendem a voltar as suas configurações originais. No entanto, se o campo é suficientemente forte, o alinhamento ocorrerá em todos os domínios, mesmo com o custo da energia anisotrópica, e o sistema não tem energia suficiente para voltar à configuração original, mesmo na ausência do campo.

Assim, a existência dos domínios explica o comportamento dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Para pequenos valores de campo aplicado a magnetização é

consequência do deslocamento reversível das paredes de domínio. Isso quer dizer que se o campo for retirado, os domínios tendem a voltar à configuração inicial e a magnetização é zero. Para campos suficientemente grandes ocorrem deslocamentos irreversíveis de algumas paredes de domínio. Essa irreversibilidade provoca uma magnetização residual, mesmo a campo zero. Na Figura 7 é mostrado como a magnetização varia com o campo magnético aplicado e é possível observar esse comportamento. Quando o campo magnético é aplicado a um material, há um aumento da sua magnetização até um valor máximo (magnetização de saturação - ponto A), onde todos os momentos estão alinhados na direção e sentido do campo. Com a diminuição do campo, a magnetização decresce. No entanto, para campo igual a zero, a magnetização não é nula. Ela apresenta um valor residual chamado magnetização remanente ou remanência (ponto C). Para que a magnetização seja modificada é necessário aumentar a intensidade do campo, agora no sentido contrário ao inicial (ponto D). Esse campo é chamado campo coercitivo (medida da coercividade). O aumento na intensidade do campo promove uma nova saturação, no sentido oposto ao inicial (ponto E). Para fechar o ciclo após a segunda saturação, o campo é reduzido e o material alcança, novamente, magnetização nula (ponto G). Pode-se observar que havendo acréscimo no valor absoluto do campo ocorre nova saturação, mas por um caminho diferente do inicial. Esse comportamento é típico de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Figura 7 – Curva de magnetização típica de um ferromagneto.



Fonte: Elaborado pela autora.

2.3 Nanopartículas antiferromagnéticas

As nanopartículas antiferromagnéticas diferem das ferro e das ferrimagnéticas em aspectos importantes que são responsáveis pelas características diferenciadas desses materiais. Deve ser ressaltado que nos antiferromagnetos, a existência de uma superfície provoca o surgimento de momentos não compensados magneticamente, modificando o comportamento desses materiais [29, 32, 58, 59]. Para uma compreensão mais ampla desses sistemas é necessária a

distinção entre as nanopartículas metálicas e as constituídas por íons.

Os metais, particularmente os da série 3d, possuem momentos magnéticos itinerantes e a magnitude de sua magnetização é influenciada por sua estrutura de bandas. Segundo Billas *et al.* [60,61], próximo à superfície a magnitude do momento magnético por átomo pode sofrer alterações devido ao alinhamento da banda, produzindo uma maior magnetização quando comparado aos sítios do volume. Por sua vez, os íons são caracterizados por possuírem elétrons de valência bem localizados, resultando em momentos em posições bem definidas. Devido ao menor número de vizinhos dos íons da superfície, os momentos magnéticos dessa região são mais sensíveis a quaisquer variações de campo ou temperatura, tendo sua orientação modificada com mais facilidade quando comparado aos íons do volume. Tal fato, pode gerar uma alteração na configuração dos spins próximo à superfície e reduzir o momento médio quando comparado à materiais volumétricos [33,39].

Os efeitos do volume e da existência de superfícies nas propriedades das nanopartículas foram estudados nas últimas décadas utilizando modelos fenomenológicos que consideram, por exemplos, anisotropias superficiais [8,32–36]. J. M. D Coey [38], em 1971, propôs um modelo no qual a partícula é dividida em duas regiões: o *core* ou núcleo, na qual os momentos estão alinhados semelhante aos materiais volumosos e a camada superficial, região mais externa na qual os momentos estão inclinados em relação à direção dos constituintes do núcleo. Coey mostrou, experimentalmente, que a magnetização de saturação da nanopartícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é menor que a do *bulk* do mesmo material, provando que há uma reorganização dos momentos da superfície. Em 1980, Berkowitz *et al.*, estudando o NiFe_2O_4 , sugeriu um modelo *spin canting* para explicar os fenômenos observados [62]. Em 2008, C. Caizer investigou a constante de anisotropia efetiva desses materiais, através da ressonância ferromagnética (FMR), e observou que ela é muito maior do que a constante de anisotropia magnetocristalina. O valor mais alto da constante de anisotropia foi associado à existência de anisotropia de superfície [63].

Assim, a magnetização dos materiais magnéticos, incluindo as nanopartículas, é dependente das anisotropias presentes. A anisotropia intrínseca é uma característica do sistema e descreve a existência de direções nas quais o material possui comportamento singular e está relacionada com sua estabilidade. As anisotropias extrínsecas, por outro lado, estão relacionadas à forma do material, superfícies, tensão mecânica, entre outros.

2.3.1 Equação de Landau-Lifshitz

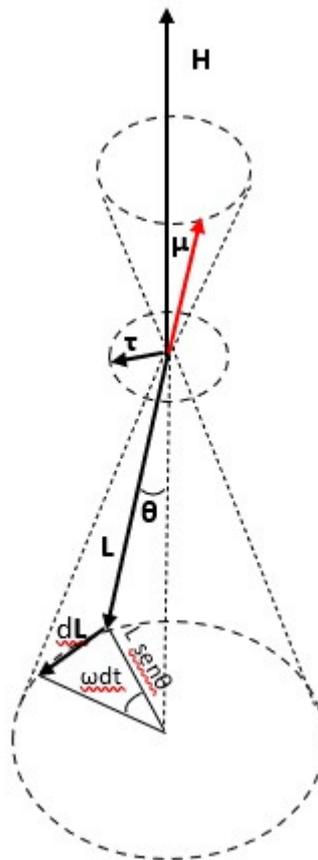
Em 1935, Landau e Lifshitz publicaram um artigo [55], no qual apresentaram uma equação diferencial que descreve a evolução temporal do vetor magnetização dos materiais magnéticos. Da teoria eletromagnética clássica, sabe-se que um campo magnético (\vec{H}) provoca um torque nos dipolos magnéticos:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_l \times \vec{H}, \quad (2.21)$$

onde $\vec{\mu}_l$ é momento de dipolo magnético orbital de um átomo ou íon.

A energia associada a essa ação é dada por $E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{H}$. Assim, o torque tenderá a alinhar o dipolo magnético no mesmo sentido do campo (\vec{H}). Esse alinhamento ocorre porque essa é a orientação de menor energia (configuração de equilíbrio), conforme figura 8.

Figura 8 – Momento magnético precessionando em torno de um campo magnético \vec{H} .



Fonte: Eisberg & Resnick [64]

Desta forma, esse torque dá origem a uma variação, no tempo, do momento angular \vec{L} , ou seja,

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau}, \quad (2.22)$$

então:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu}_l \times \vec{H}. \quad (2.23)$$

Assim, se o momento magnético for desviado da posição de equilíbrio por uma perturbação, ele irá fazer um movimento de precessão, em torno da configuração de equilíbrio,

já que surgirá um torque perpendicular ao plano formado pelos vetores momento angular e campo magnético, conforme Figura 8.

Utilizando uma descrição semi-clássica dos dipolos, tem-se que $\vec{\mu}_l$ é associado ao momento angular orbital pela expressão $\vec{\mu}_l = -g_l\mu_B\vec{L}/\hbar$.

Observando a Figura 8, podemos observar que $dL = L\sin\theta\omega dt$. Da Eq. (2.21) temos que $\vec{\tau} = \vec{\mu}_l \times \vec{H}$, o que acarreta $\tau = (g_l\mu_B LH\sin\theta)/\hbar$. Então, utilizando a Eq. (2.23), temos que a frequência angular do momento em torno de \vec{H} é:

$$\omega = g_l\mu_B H/\hbar. \quad (2.24)$$

Essa é a frequência de Larmor que, de forma geral, representa o movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo atômico.

2.3.2 Comportamento das nanopartículas magnéticas

Nos materiais antiferromagnéticos, a existência de uma superfície provoca o surgimento de momentos não compensados, ou seja, altera o número de coordenação das estruturas magnéticas, produzindo alterações nas suas propriedades em relação aos materiais volumosos. Dentre os vários estudos sobre os efeitos superficiais em materiais antiferromagnéticos [32, 58, 59, 65], o publicado por R. H. Kodama *et al.* [33], em 1996, propôs um modelo numérico para investigar os efeitos que a quebra de simetria na superfície provoca na configuração dos momentos magnéticos das partículas de $NiFe_2O_4$. Esse material possui uma configuração magnética de 24 momentos do tipo espinélio inverso e é descrito por duas sub-redes ferromagnéticas acopladas antiferromagneticamente. A existência da superfície, em particular no cristais, diminui a quantidade de vizinhos nos íons dessa região e, conseqüentemente, a energia devido à interação de troca.

Como dito anteriormente, Néel já havia previsto esse fenômeno em 1954, sugerindo que a quebra de simetria na superfície provoca alterações na anisotropia magnetocristalina. O modelo de Kodama *et al.* considera que a constante de troca tem o mesmo valor independente da localização do momentos (*bulk* ou superfície), mas que interação de troca total é menor na superfície, devido ao menor número de vizinhos. Além disso, esses autores postularam a existência de um percentual de ligações quebradas entre os momentos da superfície, chamada de densidade de quebra de ligação (BBD - *Broken Bond Density*) que quantifica a falta dos átomos ligantes (como o oxigênio, por exemplo). Os autores consideraram que a energia do sistema poderia ser escrita como:

$$E = - \sum_i^{all\ spins} g_i\mu_B S_i \hat{S}_i \cdot \left[\vec{H} + \frac{1}{2} \sum_j^{\{nn\}} \frac{2J_{ij}S_j}{g_i\mu_B} \hat{S}_j \right], \quad (2.25)$$

onde $g_i\mu_B S_i$ é a magnitude do momento iônico e \hat{S}_i é a sua direção. \vec{H} é o campo magnético externo e $\{nm\}$ representa a soma sob os primeiros e os segundos vizinhos.

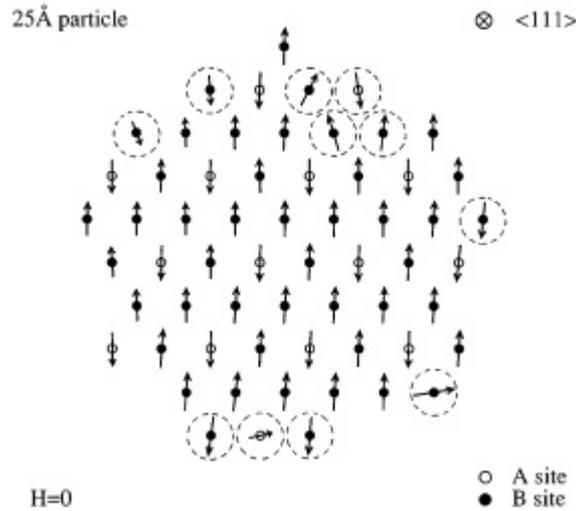
O caráter ferrimagneto prevalece uma vez que o material é constituído por dois íons magnéticos diferentes, ferro e níquel. A interação de troca antiferromagnética entre as duas sub-redes é do tipo indireta (*superexchange*). A variação no número de coordenação dos cátions superficiais resulta em uma alteração nos campos de interação de troca, distribuição de campos de troca e, conseqüentemente na mudança das interações presentes. Segundo os autores, os íons de oxigênio atuam como mediadores na *superexchange*, e a ausência de alguns deles, devido ao corte da superfície, provoca a quebra de algumas interações.

Apesar do valor nominal da constante de troca ser considerado o mesmo, independente da localização do momento magnético na partícula, a energia associada a essa interação depende da quantidade de vizinhos de cada momento magnético. Para íons localizados na superfície da partícula foi postulada a existência de uma BBD para, fenomenologicamente, considerar os efeitos das reduções na quantidade de vizinhos. Por outro lado, nenhuma anisotropia ou interação dipolar foi considerada e a configuração de equilíbrio foi calculada utilizando a minimização da energia ($\frac{\delta E}{\delta \phi_i} = 0$), onde ϕ_i são os ângulos que especificam a rotação dos momentos magnéticos em torno de uma direção específica.

Na Figura 9, retirada do trabalho mencionado acima, pode ser observada a seção reta de uma partícula com 310 momentos magnéticos e 25 Å. É possível observar a diferença de orientação dos momentos mais externos, ou seja, situados próximos à superfície. Na Figura 9 são representados os dois tipos de sítios ("a" e "b"), um de cada sub-rede. Lembrando que o sistema é descrito utilizando duas sub-redes ferromagnéticas acopladas antiferromagneticamente. Os momentos que possuem maior variação de orientação estão circulos com uma linha tracejada.

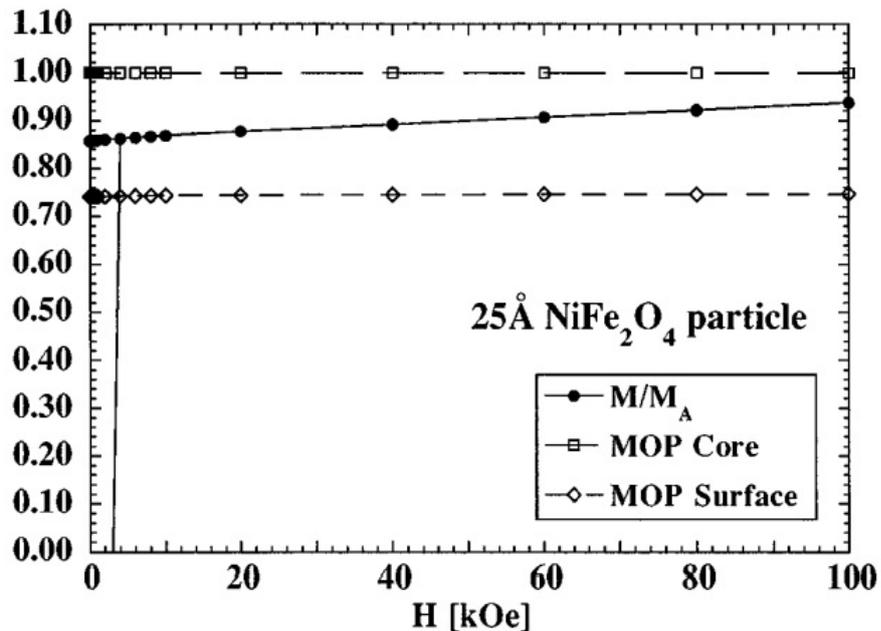
Outro resultado interessante mostrado pelos autores é o apresentado na Figura 10. Neste caso, podem ser observadas três (03) diferentes curvas para partículas com diâmetro de 25 Å. Nesta figura, M/M_A é o momento magnético total normalizado em relação ao estado alinhado (M_A). Os autores definiram um *magnetic order parameter (MOB)* como o somatório dos valores absolutos dos momentos em cada região (*core* e superfície), normalizado pelo valor obtido no estado alinhado, ou seja, o *MOB* fornece informações sobre o grau de alinhamento dos momentos. Assim, na superfície, devido à inclinação dos momentos em relação ao alinhamento do *core*, o *MOB* é menor do que no *core*. Como esperado o M/M_A (a magnetização total) é, para qualquer campo, menor que a magnetização do *core*, já que a desordem dos momentos da superfície diminui o momento magnético da partícula quando comparado com o material volumoso. Esses resultados mostram os efeitos da desordem no alinhamento dos momentos existentes na região mais externa da partícula.

Figura 9 – Seção reta da configuração de momentos magnéticos para o $NiFe_2O_4$.



Fonte: Kodama, R. H. [33]

Figura 10 – Momento magnético calculado e parâmetro de ordenamento para diferentes campos magnéticos para partículas de $NiFe_2O_4$.



Fonte: Kodama, R. H. [66]

Em trabalho posterior, publicado em 1999, Kodama e Berkowitz modificam esse modelo, acrescentando a anisotropia magnetocristalina [39]. O novo modelo, que difere do anterior apenas pelo acréscimo da anisotropia, foi utilizado para investigar os efeitos da quebra de simetria na superfície, através da análise da coercividade de partículas de $NiFe_2O_4$.

A partícula foi construída colocando os íons magnéticos nos sítios da rede cristalina do material correspondente. Foram investigadas partículas esféricas com diâmetros que variam de 1 a 7 nm, nas quais os momentos da superfície correspondem, aproximadamente, a 25% do

total. Esse percentual possibilita que os efeitos da desordem superficial sejam mais evidente. Os momentos localizados na região próxima à superfície foram determinados de acordo com o seu número de coordenação (quantidade de vizinhos da rede) e são considerados momentos magnéticos da superfície aqueles que tem menos vizinhos que os sítios localizados no *bulk*. Além disso, foi considerada uma rugosidade das partículas representada pela retirada, aleatória, de alguns momentos magnéticos da superfície. A anisotropia presente no sistema é uniaxial e tem a seguinte forma:

$$E_{A,i} = \begin{cases} -k_s \cos^2 \theta(\hat{S}_i), & \text{cátions do } core \\ -k_s (\hat{S}_i \cdot \hat{u}_i)^2, & \text{cátions da superfície} \end{cases} \quad (2.26)$$

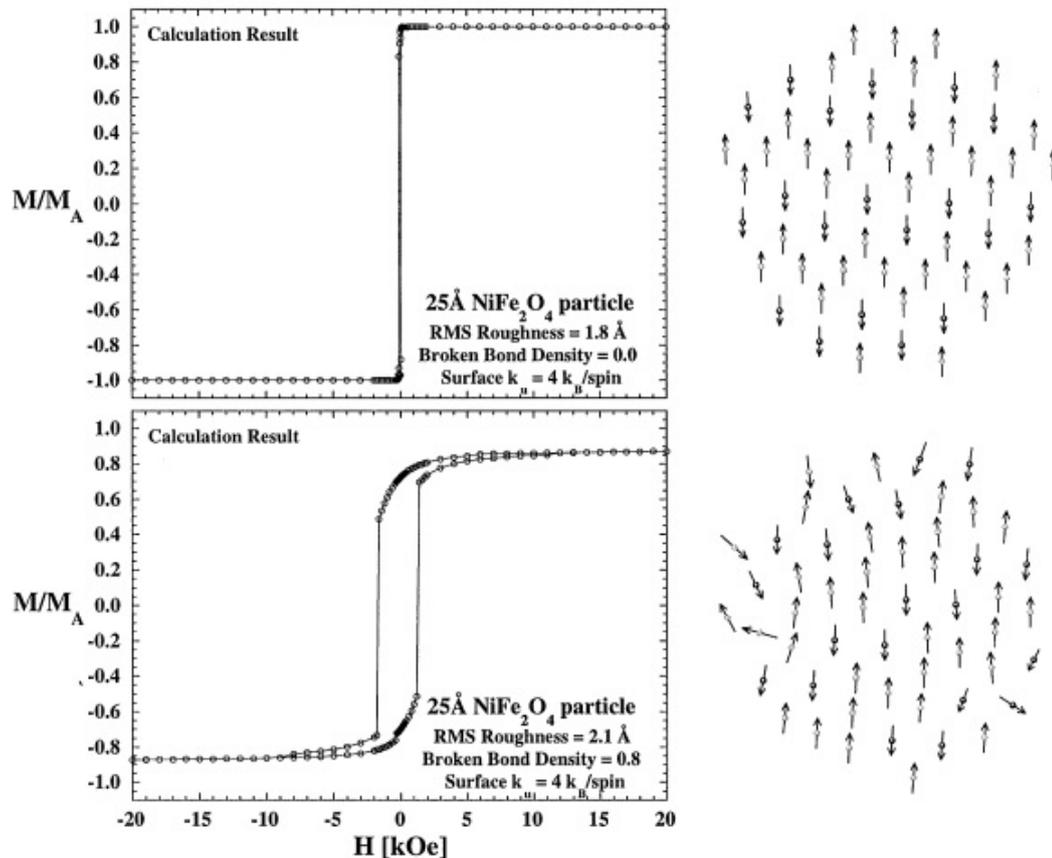
Devido à simetria, na ausência de efeitos da superfície (BBD=0), a anisotropia média é zero e a curva de magnetização é a observada na parte superior da Figura 11. É possível observar, que neste caso a coercividade é, praticamente, inexistente. Os efeitos da quebra de simetria devido à superfície são considerados, na parte inferior da Figura 11 (BBD=0.8). Os autores observaram que quando a anisotropia de superfície está presente (BBD ≠ 0) a coercividade sofre um aumento substancial. Os efeitos da presença da superfície também são afetados pelo aumento da rugosidade do material, já que isso provoca um acréscimo na desordem dos momentos nessa região.

Em 2005, K. N. Trohidou publicou um extenso trabalho no qual utilizou o método de Monte Carlo para investigar os efeitos da superfície em partículas ferromagnéticas, nanopartículas oxidadas e materiais antiferromagnéticos [67]. Foram analisadas, entre outras propriedades, a magnetização e a coercividade desses materiais. Para todos os sistemas estudados, o autor considerou um modelo fenomenológico no qual a partícula é descrita por duas regiões diferentes. A primeira região é um núcleo onde os momentos possuem um ordenamento e a segunda é a superfície, onde os momentos possuem reduzido número de coordenação. Deste modo, são incluídas duas anisotropias diferentes, uma para cada região. Foram investigadas partículas esféricas, com diferentes ordenamentos magnéticos, com raios e quantidade de spins definidos, em uma rede cúbica simples tridimensional. Para cada um desses sistemas, a energia do sistema foi escrita como;

$$E = - \sum_{j,i} \sum_{j \neq i} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i - \sum_i K_i S_i^2 \cos^2(\theta_i), \quad (2.27)$$

onde \vec{S}_i é o vetor que representa o spin atômico do íon i e K_i é a constante de anisotropia. O primeiro termo representa a interação de troca entre os spins, o segundo é a interação Zeeman e o terceiro é a anisotropia, sendo θ_i o ângulo entre o momento magnético e a direção de anisotropia

Figura 11 – Curvas de magnetização calculadas para o $NiFe_2O_4$.



Fonte: Kodama, R. H. [39]

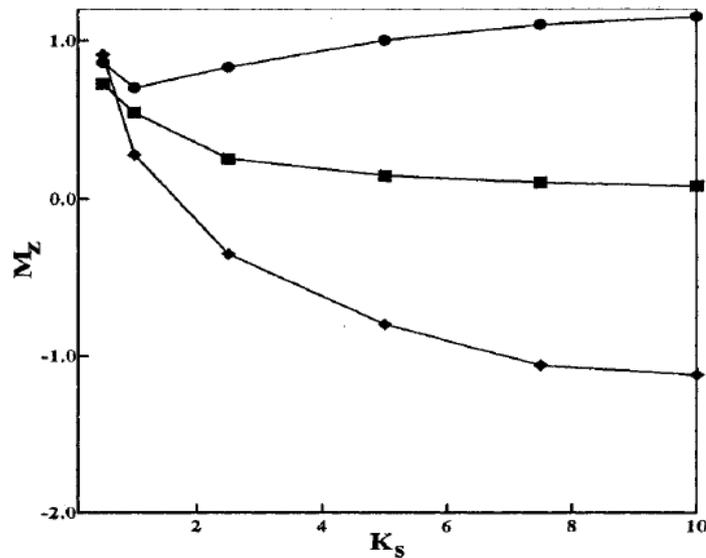
(considerada uniaxial). Como os materiais estudados possuem simetria cúbica, existem três direções igualmente preferenciais que coincidem com os eixos cristalográficos. Para simular os efeitos da superfície o autor considerou um sistema similar a um *core-shell* (caroço/casca), no qual a casca seria formada pelas duas camadas mais externas, ou seja, aquelas situadas entre "R" e "R-2", onde "R" é o raio da partícula (duas camadas de sítios abaixo da superfície). Foram consideradas duas anisotropias diferentes, sendo uma do *bulk* (K_b) e outra da superfície (K_s).

Para uma investigação comparativa, foram consideradas duas situações diferentes; na primeira toda a partícula possui uma anisotropia uniaxial, inclusive os momentos da superfície ($K_s = 0$). Na segunda situação investigada pelo autor, o *core* está submetido a uma anisotropia uniaxial, enquanto os momentos da superfície sentem uma anisotropia perpendicular à superfície livre do material.

O autor usou o modelo de duas sub-redes ferromagnéticas, acopladas antiferromagneticamente, para investigar os materiais antiferromagnéticos. Além disso, considerando um número finito N de spins nos sistemas, foram investigadas partículas que possuíam alguns milhares de spins. Esses sistemas possuem magnetização finita devido à diferença entre as populações das duas sub-redes (*up* e *down*) e, desta forma, foram determinadas as magnetizações

para diferentes valores de K_s e foi levado em consideração a diferença entre as quantidades de sítios superficiais descompensados ($N_d = N_{up} - N_{down}$). A anisotropia de superfície varia de $K_s = 0$ (todos os momentos magnéticos da partículas estão submetidos a uma anisotropia uniaxial) até $K_s = 10$ (maior efeito da presença da superfície). Foram analisadas três diferentes raios de partículas iguais a 7.75 nm ($N = 1935$), 8,0 nm ($N = 2103$) e 10,75nm ($N = 5185$) e que possuem, respectivamente, 17, 7 e 19 momentos magnéticos descompensados, Figura 12.

Figura 12 – Magnetização para partículas esféricas e $R = 7.75$ nm, $N_d = 17$ (círculos), $R = 8.0$ nm, $N_d = 7$ (losangos) e $R = 10.75$ nm, $N_d = 19$ (quadrados). Os efeitos térmicos foram desconsiderados.



Fonte: Thoridou, K. N. [67]

Observando a figura 12, que mostra a componente da magnetização com relação à K_s , é possível notar que o efeito da anisotropia superficial aumenta com o acréscimo no valor de K_s . As partículas com $R = 8.0$ nm e $R = 10.75$ nm apresentam o comportamento esperado e a magnetização diminui com o aumento de K_s . No entanto, para as partículas com raio igual a 7.75 nm a magnetização aumenta, em relação à $K_s = 0$, a partir de $K_s = 5$. O autor explica esse comportamento, considerando que para essa partícula, em particular, há um excesso de momentos magnéticos *up* na região de $z=0$, seção reta com a maior quantidade de íons magnéticos. É preciso ter em mente que a componente da magnetização por spin na direção do eixo-fácil depende da diferença do número de spins que apontam em direções opostas. O fato da amostra com $N_d = 19$ ter menor magnetização do que a partícula com $N_d = 17$, se deve ao maior número total de spins da partícula maior. Com a generalização dessa análise é possível obter uma relação entre os momentos descompensados e a magnetização por spin do material.

Com o dito anteriormente, os efeitos da superfície nas propriedades estudadas dependem do volume das partículas, já que a relação superfície/volume é função do tamanho dos objetos. Vários estudos mostram que o volume afeta as propriedades individuais desses

materiais [68–70], sua capacidade de dispersão em diferentes meios, bem como as respostas aos estímulos, como aquecimento ou campo magnético externo [71, 72]. A diferença entre a magnetização de saturação do *bulk* e da casca das nanopartículas, mostra como a superfície afeta a saturação do material [38, 53]. Essa diferença depende fortemente da razão superfície/volume, visto que quanto maior o objeto, menor os efeitos dos momentos descompensados existentes na superfície. Desta forma, a análise da razão entre a área superficial de uma esfera de diâmetro D e o seu volume pode trazer informações relevantes. Para uma esfera, temos que:

$$\frac{A_S}{V_P} = \frac{4\pi(D/2)^2}{4\pi/3(D/2)^3} = 6/D \quad (2.28)$$

Assim, é fácil perceber que quanto maior o diâmetro da partícula, menor os efeitos superficiais. No entanto, como observou C. Caizer em 2016 [53], é preciso ficar atento à razão entre os volumes do *core* e da casca, pois a magnetização depende do volume ($\frac{1}{V} \sum \vec{\mu}$). Se o volume total da partícula for chamado de V_T (com diâmetro D_T), o volume do *core* (região onde os momentos estão alinhados) for denominado V_C (com diâmetro D_C), a espessura da casca será definida como $\eta = (D_T - D_C)/2$. A relação da contribuição da superfície (V_S) em relação ao volume do *core* (V_C) pode ser escrita como;

$$\frac{V_S}{V_C} = \frac{(D_T - D_C)^3}{D_C^3} = \left(\frac{D_T}{D_C}\right)^3 - 1 \quad (2.29)$$

Para os sistemas estudados por C. Caizer, o valor típico de η é 0.8 [53]. Desta forma, sabendo que a distribuição de momentos magnéticos na rede cristalina independe da região, casca ou *bulk*, o autor sugeriu que é possível calcular a contribuição dos momentos da superfície para diferentes tamanhos de partículas. Se a partícula, por exemplo, tiver 100 nm de diâmetro, a contribuição do volume da superfície é de 0.05 e para partículas de 10 nm é de 0.69. Esse resultado deixa claro porque os efeitos da superfície (como, por exemplo, a diminuição da magnetização em relação ao material volumoso) são tão significativos para as nanopartículas.

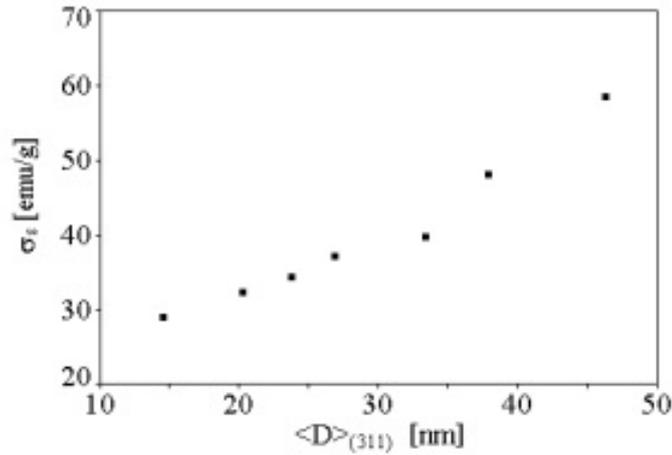
Em 2006, C. Caizer e M. Stefanescu demonstraram como a magnetização decresce rapidamente quando o diâmetro diminui [73]. Na Figura 13 pode ser observado o comportamento da magnetização de saturação com o tamanho para partículas de Ni-Zn com diâmetros que variam de 10 nm a 50 nm.

Os autores sugerem que a magnetização de saturação seja estimada levando em conta que os momentos magnéticos do *core* são os principais responsáveis pela magnetização total, sendo escrita da seguinte forma:

$$M_{SAT} = M_C(V_C/V_T), \quad (2.30)$$

onde M_C é a magnetização do *core*. Definindo $V_S = V_T - V_C$, onde V_S é a fração do volume total

Figura 13 – Magnetização específica como função do diâmetro para partículas de Ni-Zn.



Fonte: C. Caizer e M. Stefanescu [73]

correspondente à região da superfície [73]. Podemos reescrever a Eq. (2.30) como função dos diâmetros e de $2\eta = (D_T - D_C)$, como:

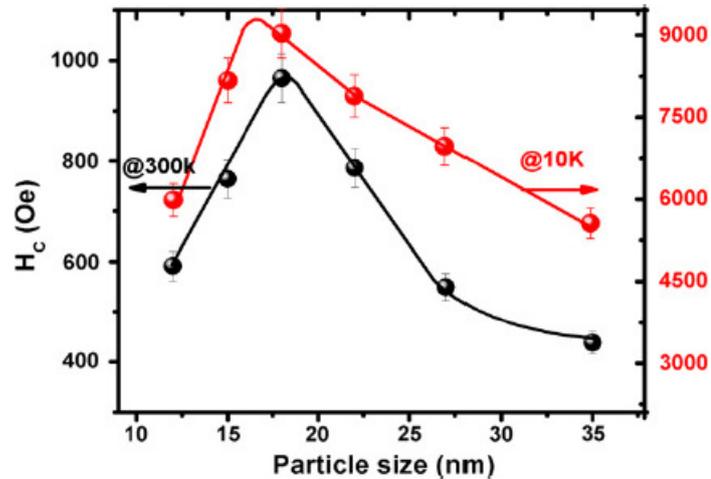
$$M_{SAT} = M_C \left(1 - \frac{V_S}{V_T}\right) = M_C \left(1 - 2 \frac{\eta}{D_T}\right)^3 \quad (2.31)$$

Essa relação permite estimar o valor da espessura da camada de momentos desordenados (η) desde que o diâmetro e magnetização de saturação sejam conhecidas. Segundo o autor [53] os resultados obtidos com esse modelo são mais precisos, para as espessuras de cascas maiores que 0.3 nm do que os apresentados por J. P. Chen *et al.*, em trabalho publicado em 1996, quando utilizou a relação $\sigma_s = \sigma_{bulk}(1 - 6t/D)$, onde "t" é a espessura da casca, para a determinação da magnetização de saturação [74].

A magnetização de saturação não é a única propriedade afetada pela diminuição do volume da partícula, o campo coercitivo ou coercividade também é modificado. Maaz *et al* [68] estudaram partículas de ferrites dos tipos $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, sintetizadas através do método de co-precipitação química e analisaram a dependência da magnetização e da coercitividade com o campo aplicado. Investigados em duas diferentes temperaturas (15 K e 300 K), os resultados encontrados para partículas de diferentes volumes, mostram que há um diâmetro no qual a coercitividade é máxima (ver Figura 14). Os autores atribuíram tal fato a um possível mecanismo de alteração dos domínios ou à existência da superfície e sua anisotropia associada.

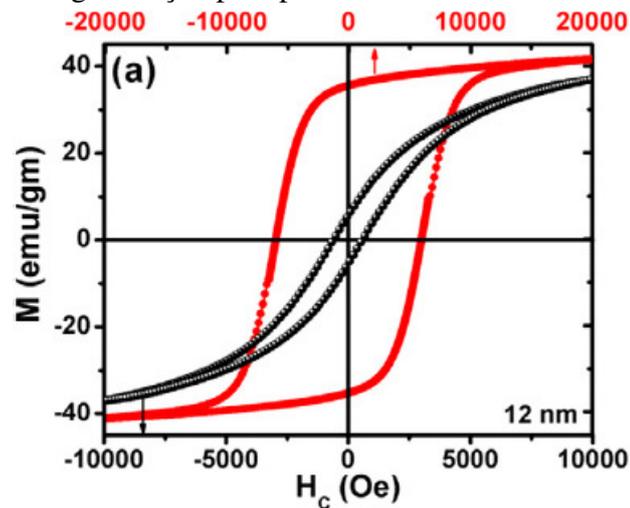
Os resultados apresentados pelo autor nas Figuras 15, 16 e 17, mostram que a magnetização de saturação cresce com o tamanho das partículas. Segundo Maaz, os valores da magnetização obtidos, para temperaturas ambientes (linha preta), de 37 emu/g, 48 emu/g e 58 emu/g, para partículas de 12 nm, 18 nm e 35 nm, respectivamente, são pequenos quando comparados com o material de volumes maiores (80 emu/g para o $CoFe_2O_4$).

Figura 14 – Coercitividade como função do diâmetro da partícula de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ a 300K (linha preta) e 10K (linha vermelha).



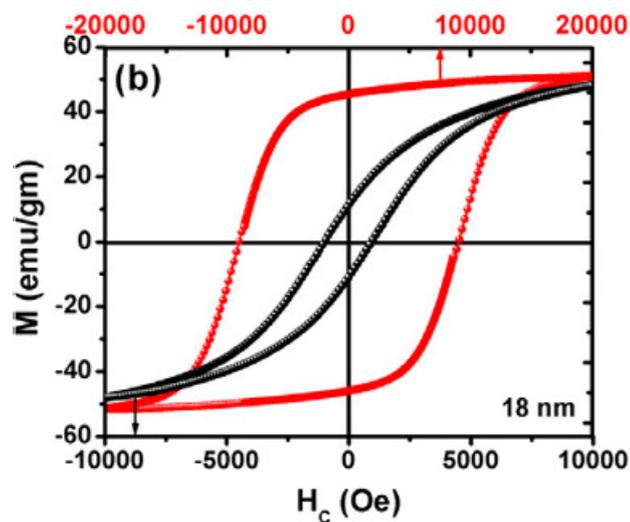
Fonte: Maaz *et al* [68]

Figura 15 – Curvas de magnetização para partículas de 12 nm do $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.



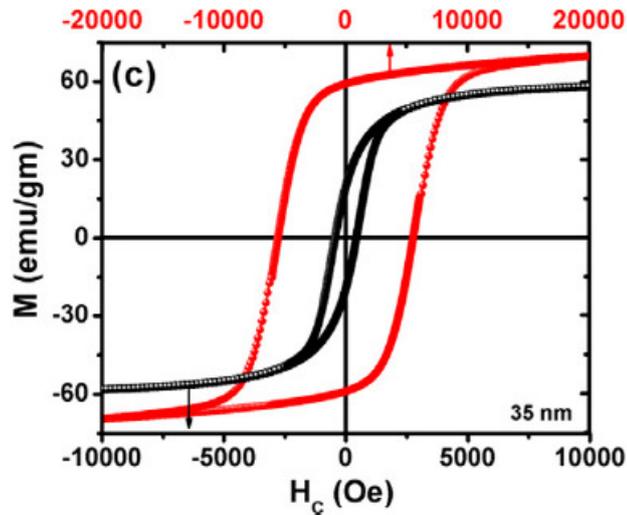
Fonte: Maaz *et al* [68]

Figura 16 – Curvas de magnetização para partículas de 18 nm do $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.



Fonte: Maaz *et al* [68]

Figura 17 – Curvas de magnetização para partículas de 35 nm do $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.



Fonte: Maaz *et al* [68]

Todos os resultados discutidos até esse ponto deixam evidente a relação entre as propriedades das partículas, o seu volume a distribuição dos momentos. Os trabalhos apresentados utilizaram modelos fenomenológicos para a descrição das partículas, inseridos anisotropias de superfície ao sistema. Neste trabalho, desenvolvemos um procedimento que investiga como a existência da superfície introduz uma anisotropia, determina a distribuição dos momentos e a quebra de simetria, e influencia o comportamento das nanopartículas magnéticas.

2.4 Comportamento de um conjunto de partículas

Os trabalhos citados ao longo desse capítulo apresentam modelos para estudar uma partícula e como o seu volume afeta o comportamento magnético. No entanto, as medidas experimentais utilizam diferentes técnicas e equipamentos e, de forma geral, são realizadas em um conjunto de partículas. A investigação do comportamento magnético de um aglomerado de partículas é feita considerando, além das características isoladas de cada uma delas, o volume, a forma e a configuração magnética, e as interações no sistema. Se a interação dipolar entre átomos nos cristais, de momento magnético de poucos magnetons de Bohr, é normalmente desconsiderada, pois ela é pequena comparada à interação troca, isso não pode ser feito em materiais ferro e ferrimagnéticos, mesmo com dimensões de 10 nm, nos quais o momento magnético pode chegar a mais de 10.000 magnetons de Bohr e a interação dipolar tem efeitos significativos [75]. Deste modo, a interação fundamental em sistemas de partículas que interagem entre si é a magnética dipolar [32, 76, 77]. De forma geral, nesses estudos cada partícula, independente do tamanho, é considerada um mono-domínio magnético e o estado de aglomeração e distribuição de tamanho são fontes de modificação nas propriedades medidas [78–80]. Por outro lado, esses estudos são fundamentados em diferentes experimentos que medem propriedades do um con-

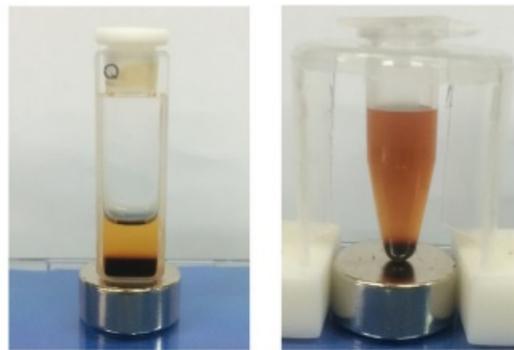
junto de partícula dentro de um recipiente. Assim, como as partículas durante as medidas estão depositada em um porta-amostra, as características físicas desses recipientes podem afetar os resultados medidos e devem, portanto, deve ser investigadas.

Em 2016, Daeseong Jin e Hckjin Kim, estudaram os efeitos da forma do recipiente em aglomerados de NPMs [81]. Os autores estudaram o peso da magnetização, que é a força medida através da expressão:

$$\vec{F} = m\vec{g} = VM\nabla\vec{B}, \quad (2.32)$$

onde V e M são o volume e a magnetização, respectivamente. O peso magnético é medido com uma balança eletrônica usual. O estado de aglomeração das partículas em solução aquosa é resultado da competição entre o peso magnético e a energia térmica. Os porta-amostras estudados são mostrados na Figura 18:

Figura 18 – Formatos dos recipientes estudados.

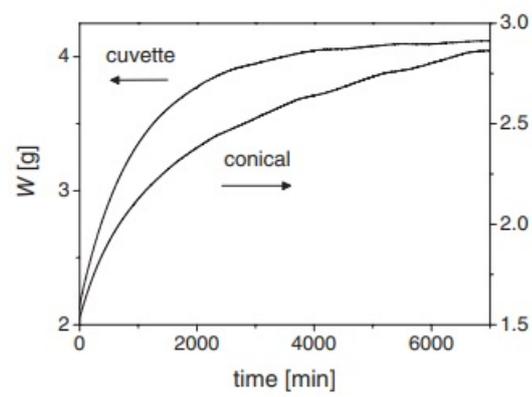


Fonte: Jin, D and Kim, Hackjin. [81].

Segundo os autores, diferentes formatos de recipientes provocam variações nas distâncias de aglomeração e, conseqüentemente, diferentes interações entre as partículas. A Figura 19 mostra como a forma do porta-amostra, cilíndrico ou cônico, afeta a evolução no tempo do peso magnético, para uma solução aquosa de nanopartículas magnéticas. Foi possível observar uma dependência da propriedade medida com o formato do recipiente que contém a solução aquosa.

O capítulo quatro (04) desta tese mostra um procedimento numérico que permite investigar como a geometria do recipiente que contém um conjunto de partícula afeta as propriedades magnéticas calculadas. A técnica permite estudar o comportamento magnético de aglomerados de partículas contidos em porta-amostras com formatos de um cilindro e de um prisma de base triangular.

Figura 19 – Alteração do peso magnético de amostras magnéticas em diferentes recipientes.



Fonte: Jin, D and Kim, Hackjin. [81].

3 ESTUDO NUMÉRICO DO COMPORTAMENTO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

3.1 Introdução

As propriedades de nanopartículas isoladas estão relacionadas com suas características geométricas, como forma e volume, e com suas estruturas química e magnética. No entanto, para o estudo adequado desses sistemas é necessário distingui-las dos materiais mais volumosos, já que nas partículas há uma superfície que define, não apenas sua forma e volume, mas também, afeta as interações entre seus componentes, produzindo mudanças nas suas propriedades físicas. De acordo com Kodama *et al.* [82], os materiais volumosos, inclusive filmes (se os efeitos de borda são desprezados), são usualmente descritos através do modelo de elementos finitos, onde o objeto magnético é dividido em pequenos volumes uniformes com a mesma magnetização. As propriedades desses sistemas são determinadas a partir da investigação desses elementos de volume. Nas partículas cristalinas nanoestruturadas, por sua vez, todos os momentos magnéticos possuem localização fixa e bem determinada, e a análise desses materiais leva em consideração esse fato. Desta forma, apesar dos sistemas (partículas e filmes) possuírem, fundamentalmente, as mesmas interações internas, as propriedades das partículas são afetadas pela limitação espacial introduzida pela superfície. Um exemplo da influência da superfície nas propriedades magnéticas dos materiais é a diferença entre a magnetização de saturação das nanopartículas quando comparada ao objeto volumoso do mesmo material. Alguns trabalhos teóricos e experimentais mostram que a magnetização de saturação é menor nas partículas quando comparada ao material volumoso e que ela decresce rapidamente com a redução do tamanho [38, 66, 83]. Tal diferença foi detectada por Coey em 1971 [38], que concluiu que os momentos magnéticos superficiais apresentavam uma inclinação em relação aos momentos mais internos. Assim, apesar da rede cristalina não ser modificada durante o estudo, a estrutura magnética pode ser alterada provocando, nos antiferromagnetos, momentos magnéticos descompensados capazes de produzir valores finitos para a magnetização do sistema, mesmo na ausência de campo externo.

Modelos computacionais que descrevem cada partícula individualmente é uma ferramenta utilizada importante para a investigação desses materiais e têm sido utilizados na busca das relações entre propriedades magnéticas e as diferentes características das partículas que o compõem, como por exemplo: forma, tamanho e impurezas [33–36].

Neste capítulo são discutidos os efeitos do volume e da forma na organização magnética, no campo coercitivo e na magnetização remanente de nanopartículas AFMs com diferentes estruturas cristalinas. São mostradas as mudanças das propriedades magnéticas de NPMs

afetadas pela quebra de simetria produzida pela superfície que as limita. O restante desse capítulo é dividido em três seções. A primeira apresenta o modelo numérico utilizado, detalhando como a partícula é descrita. A segunda seção mostra os resultados da aplicação do modelo para partículas que têm estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, quando foram usados os parâmetros que caracterizam o Difluoreto de Manganês (MnF_2) para a obtenção de resultados numéricos. E a terceira apresenta os resultados obtidos para partículas que tem sua nanoestrutura descrita por uma rede cristalina cúbica de face centrada, sendo que o Óxido de Níquel (NiO) foi escolhido para fornecer os parâmetros para os cálculos computacionais.

3.2 Modelo numérico utilizado para descrever as partículas

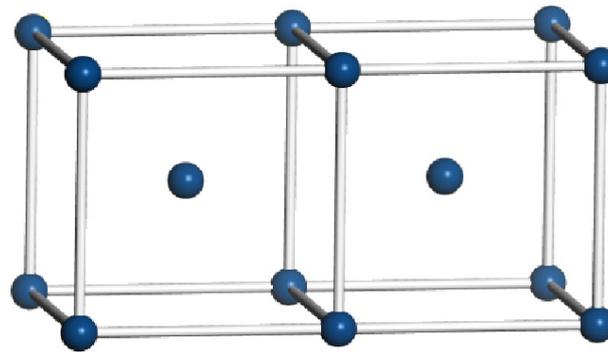
O modelo aqui apresentado possibilita a investigação das propriedades magnéticas das nanopartículas que possuem rede cristalina definida e que são limitadas espacialmente por uma superfície bem determinada. A análise numérica permite investigar cada partícula individualmente e relacionar suas propriedades físicas com a forma e o volume desse sistema. O modelo computacional utilizado é composto por três etapas. A primeira é a descrição da partícula através de um conjunto de pontos que localizam os momentos magnéticos na rede cristalina e estão confinados na região limitada pela superfície da partícula. A segunda é a definição das interações existentes entre os momentos magnéticos que compõem as partículas e a terceira etapa é a determinação das configurações de equilíbrio.

3.2.1 Descrição das partículas nanoestruturadas

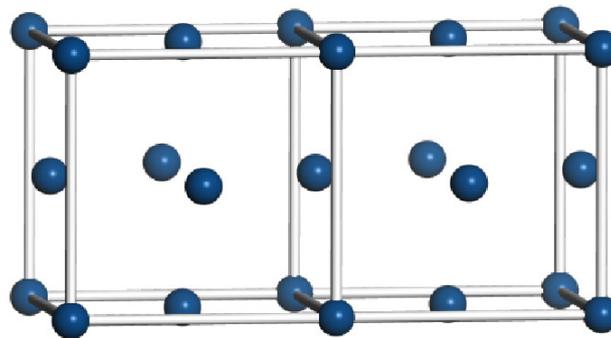
As partículas nanoestruturadas estudadas são descritas através das redes cristalinas e da sua energia magnética. Estruturas cristalinas podem ser especificadas através de suas células unitárias básicas. As redes cristalinas são repetições tridimensionais dessas células, as quais, no caso da sua utilização para a descrição de sólidos, contém arranjo bem definido de átomos que usualmente é determinado por difração de raios X. Portanto, as redes cristalinas fornecem a localização de cada átomo ou íon da estrutura e permite descrever os componentes da partícula contidos no volume delimitado por sua superfície. Cada íon magnético que compõe a partícula é associado a seis (06) números: três (03) especificando as coordenadas espaciais, referentes à sua localização na rede cristalina, e três (03) que especificam as componentes do momento magnético ($\mu_{ix}, \mu_{iy}, \mu_{iz}$) associado aquele íon. Neste trabalho foram investigadas partículas de redes cristalinas cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de face centrada (fcc), como as mostradas na Figura 20.

Nos sistemas investigados aqui, as partículas são descritas como elipsoides de revolução, isto é, a superfície que determina seu volume é determinada pela rotação de uma elipse em torno de um de seus eixos (aqui denominado eixo a), gerando um sólido de revolução. O

Figura 20 – Redes cristalinas (a) bcc, (b) fcc.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autora.

elipsoide gerado é totalmente caracterizado por dois semi-eixos: eixo a , em torno do qual a elipse é rotacionada e eixo b que é perpendicular à a . Esta forma de descrever geometricamente as partículas permite a descrição de sistemas que tenham desde a forma de um palito ($a \gg b$) até a forma quase plana ($a \ll b$, disco bidimensional).

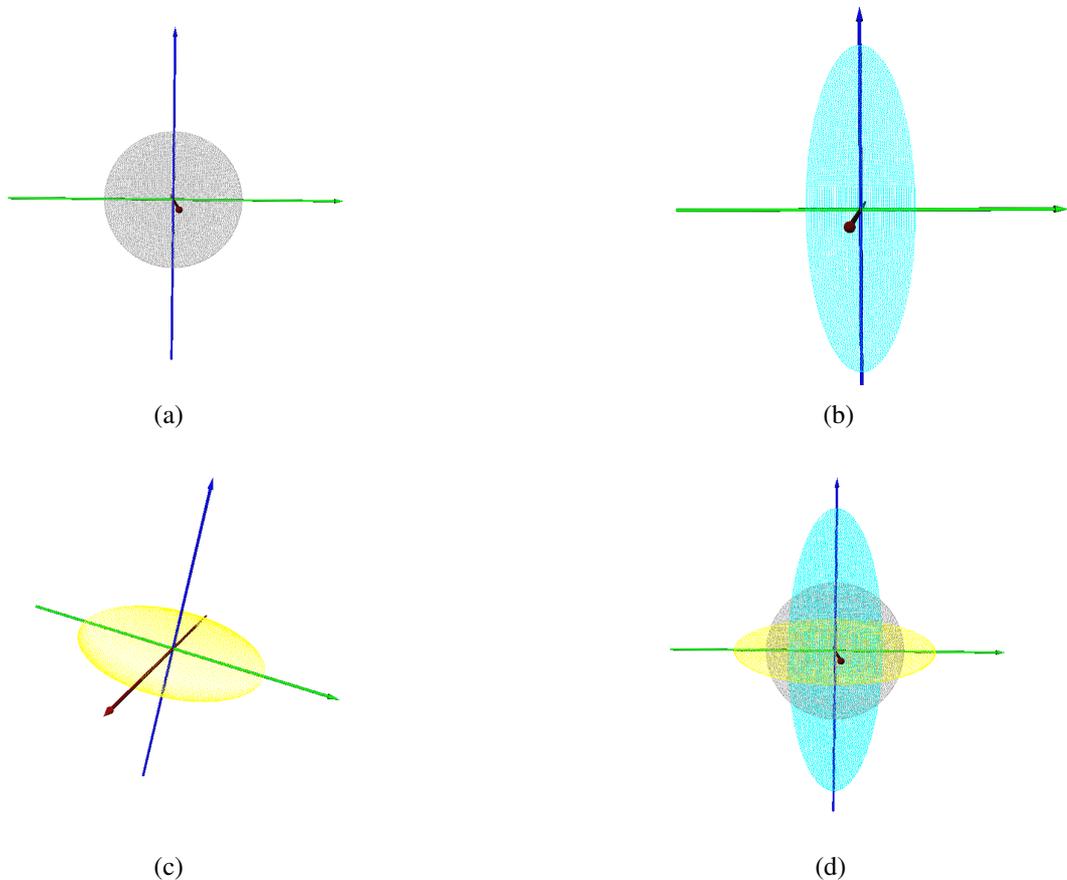
Descrita a partícula através dos pontos da sua rede cristalina e dos seus momentos magnéticos, é necessário estabelecer parâmetros que permitam comparar os diversos formatos e tamanhos, possibilitando relacionar essas características com as propriedades do material. O primeiro parâmetro utilizado é a razão " e " entre os dois semi-eixos a e b do elipsoide, ou seja, a razão entre os comprimentos dos eixos da elipse que gera o elipsoide ($e = b/a$) e estabelece a forma da partícula.

É também necessário um parâmetro para comparar os volumes das partículas. Para isso é definido um raio efetivo (r_e) que se refere ao raio de uma esfera, cujo volume é utilizado como valor comparativo. Supondo um elipsoide qualquer de raio da elipse geradora r_a , para que os volumes de duas partículas de diferentes formatos sejam iguais é necessário que a relação entre seus raios (r_e e r_a) seja como abaixo:

$$\begin{aligned} r_a \cdot r_a \cdot (e \cdot r_a) &= r_e^3, \\ r_a &= r_e / e^{1/3}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Os raios são medidos em função do parâmetro de rede a da rede cristalina característica do material analisado. A Figura 21 mostra exemplos de partículas com mesmo volume equivalente e diferentes formatos.

Figura 21 – Nanopartículas com três formatos diferentes. (a) Partículas esférica ($e=1$). (b) Partículas com formato de palito ($e=3$). (c) Partículas com forma de disco ($e=1/3$). (d) Partículas com $e=1$, $e=1/3$ e $e=3$ sobrepostas.



Fonte: Elaborada pelo autora.

Construída a partícula, a etapa seguinte é a descrição da energia do sistema em termos das interações magnéticas presentes. Tipicamente, as interações existentes nesses sistemas são a interação de troca, anisotropias, interação dipolar e a interação Zeeman. Conhecendo a energia magnética do sistema é possível calcular o campo magnético efetivo sobre cada momento e , conseqüentemente, a configuração de equilíbrio. Como discutido na Seção 2.3.1 a configuração de equilíbrio é aquela na qual o momento de todos os íons magnéticos estão alinhados ao campo efetivo sentido por ele (\vec{H}_{eff}^i). O campo magnético efetivo (\vec{H}_{eff}) é resultado das interações presentes e, no equilíbrio, a configuração de menor energia é aquela na qual \vec{H}_{eff} e $\vec{\mu}$ são paralelos.

Para as partículas investigadas nesse trabalho, foi considerado que a superfície não modifica a rede cristalina, nem as constantes que descrevem as interações entre os momentos magnéticos. Por outro lado, a existência da superfície afeta o número de coordenação dos momentos mais externos e, conseqüentemente, a sua organização magnética.

Utilizando as configurações de equilíbrio para a caracterização e análise dos sistemas foram determinados: a curva de magnetização, o campo coercitivo, a magnetização remanente e os modos normais de vibração. A Figura 22 mostra um esquema resumido do algoritmo utilizado para a determinação da configuração de equilíbrio dos sistemas magnéticos estudados nesse trabalho.

3.3 Partículas com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

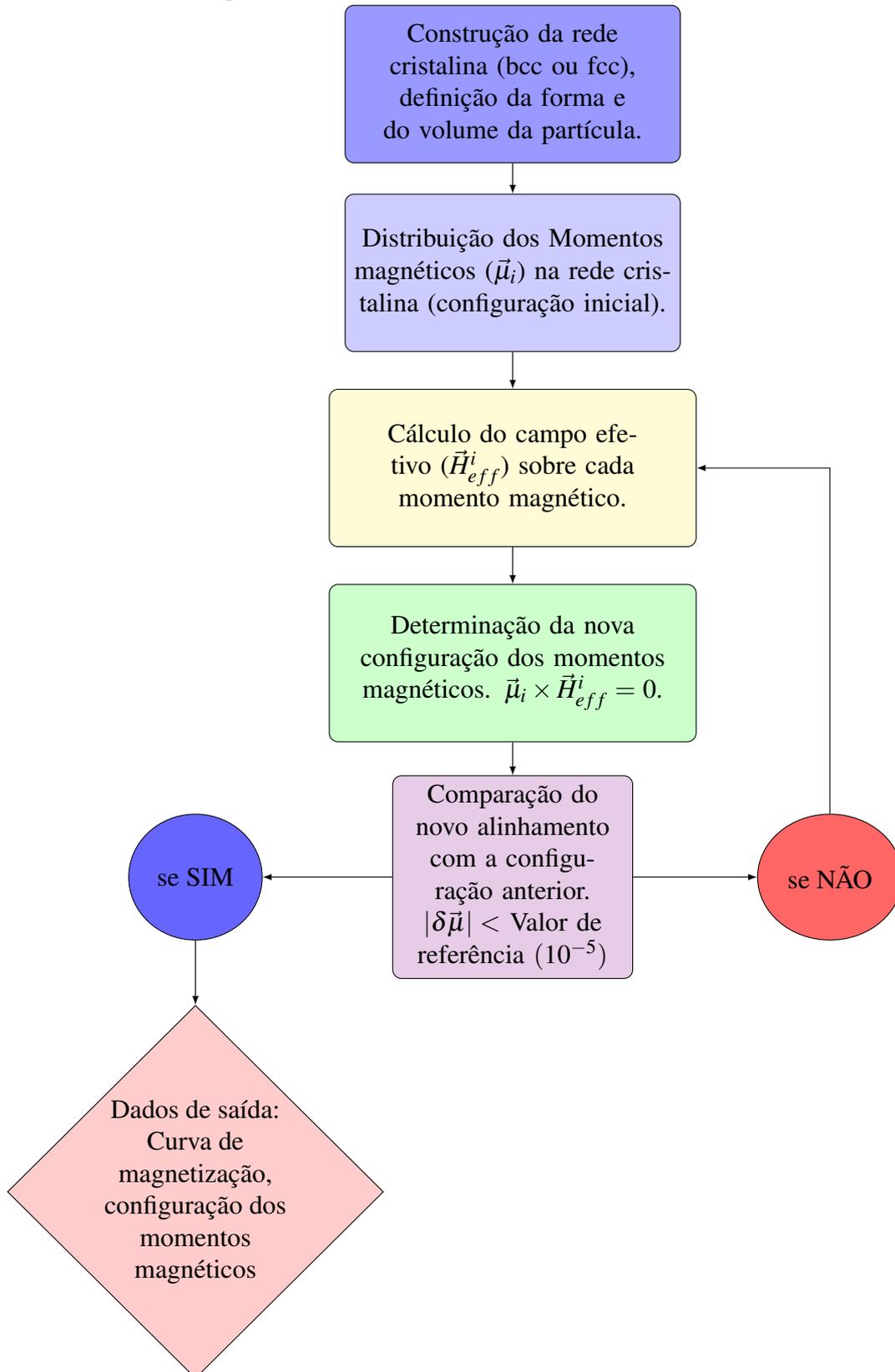
A estrutura magnética das partículas é descrita associando-se a cada íon magnético da rede um vetor que especifica seu momento magnético. Em particular, alguns materiais antiferromagnéticos com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado podem ser descritos como cristais bcc. A descrição magnética desses materiais com o uso de um modelo de duas sub-redes (A e B) é bastante difundida [84–86] e é adotada neste trabalho. Os Difluoretos de Ferro (FeF_2), Cobalto (CoF_2) e Manganês (MnF_2), formam um importante grupo de materiais AFM que podem ser descritos pelo modelo de duas sub-redes, considerando que cada íon M^{+2} (Fe^{+2} , Co^{+2} e Mn^{+2}) tem um momento magnético e que as sub-redes são acopladas através de uma interação de troca antiferromagnética.

De acordo com Bean and Livingston [87], nesse modelo há uma anisotropia uniaxial que favorece o alinhamento dos momentos magnéticos em determinada direção, que aqui chamaremos de eixo-fácil. Cada célula unitária de uma sub-rede é formada por oito (08) íons magnéticos, localizados nos vértices de um cubo e com configuração ferromagnética. As duas sub-redes (A e B) se interpenetram e interagem antiferromagneticamente. Para baixas temperaturas e na ausência de campos externos, os momentos magnéticos da sub-rede "A" apontam em um sentido do eixo-fácil e os momentos da sub-rede "B" apontam no sentido oposto. Desta forma, no estado ordenado a interação de troca entre as sub-redes mantém a configuração antiferromagnética. A Figura 23, mostra as duas sub-redes existentes no modelo, na qual as esferas vermelhas representam uma sub-rede e as azuis a outra.

Na Figura 24 pode ser observada a estrutura magnética de uma partícula esférica cujo raio é um (01) parâmetro de rede a . Partindo do íon central, a rede cristalina é expandida em todas as direções do mesmo comprimento a . A superfície foi adicionada à rede cristalina para limitar a região da partícula.

A Figura 25 mostra duas partículas de diferentes formatos ($e = 1$ e $e = 2$) obtidas com o uso do algoritmo desenvolvido neste trabalho. As partículas estudadas possuem rede

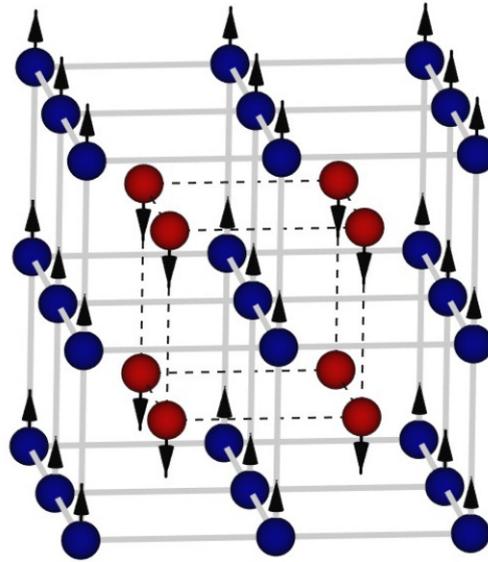
Figura 22 – Etapas do cálculo numérico para a determinação da configuração de equilíbrio em uma nanopartícula.



cristalina bcc e raio equivalente igual a 1,5 parâmetros de rede (1.5a).

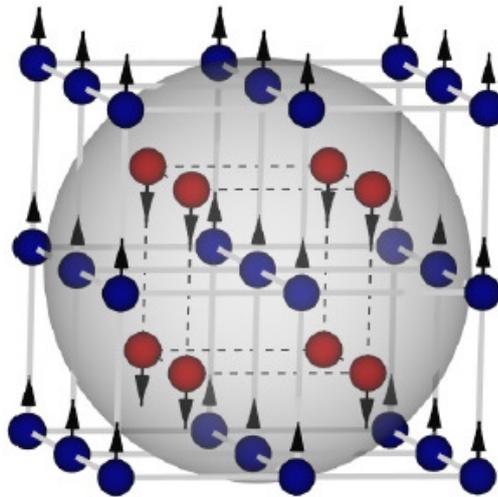
Para determinar o comportamento de cada momento magnético é necessário ana-

Figura 23 – Representação do modelo de duas (02) sub-redes ferromagnéticas com acoplamento antiferromagnético.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 24 – Representação de uma partícula esférica com $r_e = a$, onde "a" é o parâmetro de rede.



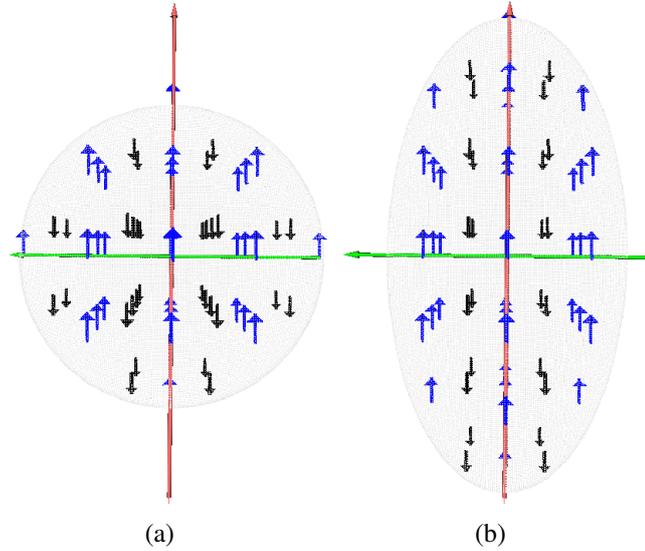
Fonte: Elaborada pela autora.

lisar como cada um deles responde a todas as interações nas quais está envolvido e ao campo magnético externo. Assim sendo, para que possamos entender seu comportamento físico se faz necessário o conhecimento da energia magnética total do sistema, que pode ser descrita como a soma de três termos: a interação de troca, a anisotropia uniaxial e a energia Zeeman (campo externo), como mostrado abaixo:

$$\frac{E}{M_S} = H_e \sum_{i,j,i \neq j}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - \frac{H_a}{2} \sum_i^N [\vec{\mu}_i \cdot \hat{z}]^2 - \vec{H}_o \cdot \sum_i^N \vec{\mu}_i. \quad (3.2)$$

Na equação acima, "i" e "j" se referem aos íons magnéticos das diferentes sub-redes.

Figura 25 – Nanopartículas magnéticas com duas (02) formas diferentes. (a) partícula esférica, $e = 1$ (b) elipsoide, $e = 2$.



Fonte: Elaborada pela autora.

O primeiro termo da Eq. (3.2) representa a contribuição da interação de troca entre os momentos magnéticos das duas sub-redes. O segundo se refere à anisotropia uniaxial, considerada paralela ao eixo-z, e o terceiro termo se deve à interação Zeeman e está relacionado à resposta dos momentos magnéticos ao campo externo. Ainda na equação 3.2, M_s é a magnetização de saturação (magnetização obtida quando todos os momentos magnéticos estão alinhados), $\vec{\mu}_i$ é o momento magnético do íon "i", em unidade de M_s . H_e é o campo de troca, H_a é o campo de anisotropia e H_o representa a intensidade do campo magnético externo aplicado na direção do eixo-fácil (\hat{z}). Para que o comportamento do momento magnético seja determinado é necessária a análise de sua resposta ao campo total, isto é, a resposta ao campo produzido pelas fontes externas e a contribuição de todos os elementos magnéticos do sistema. A energia do sistema pode ser escrita como:

$$\frac{E}{M_s} = - \sum_i \vec{H}_{eff}^i \cdot \vec{\mu}_i. \quad (3.3)$$

Desta forma, conhecendo a energia de um sistema, é possível determinar o campo efetivo (\vec{H}_{eff}^i) ao qual cada íon magnético está submetido, determinando o gradiente da energia em relação ao momento magnético $\vec{\mu}_i$. Assim, o campo efetivo (\vec{H}_{eff}^i) é dado por:

$$\vec{H}_{eff}^i = -\nabla_{\vec{\mu}_i} \varepsilon, \quad (3.4)$$

onde $\varepsilon = E/M_s$. Logo, para a partícula investigada (AFM bcc, descrita pelo modelo de duas sub-redes), o campo efetivo no sítio "i" é dado por:

$$\vec{H}_{eff}^i = -H_e \sum_{j \neq i} \vec{\mu}_j + H_a [\vec{\mu}_i \cdot \hat{z}] \hat{z} + \vec{H}_o. \quad (3.5)$$

Isto é, a Eq. (3.5) descreve o campo total sentido pelo momento magnético localizado no sítio "i".

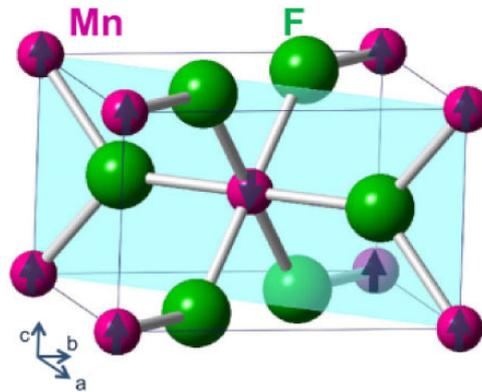
Conhecendo os valores dos campos H_e , H_a e H_o , a configuração de equilíbrio é calculada e, a partir desta informação, a investigação das propriedades estáticas do material é feita analisando a curva de magnetização como função do campo magnético aplicado. Através desta curva podemos determinar o campo de saturação (menor campo capaz de alinhar todos os momentos magnéticos), o campo coercitivo (campo necessário para inverter o sentido da magnetização) e magnetização remanente (momento magnético por unidade de volume remanescente após o campo externo ser removido). Na descrição proposta, a obtenção dessa curva é feita através da determinação da configuração de equilíbrio do sistema para cada valor de campo externo aplicado. Como apresentado na figura esquemática 22, o equilíbrio magnético é alcançado quando todos os momentos magnéticos estão alinhados ao campo efetivo ao qual está submetido (configuração de menor energia). Considerando que todos os íons ocupam o mesmo volume, a componente da magnetização na direção do campo externo é proporcional à soma de todos as componentes dos momentos na direção analisada dividida pela quantidade total de sítios magnéticos.

3.3.1 Difluoreto de Manganês - MnF_2

O Difluoreto de Manganês (MnF_2), Figura 26, foi o material antiferromagnético bcc utilizado no estudo e os parâmetros que o descrevem foram usados para a obtenção dos resultados numéricos. Esse cristal é um exemplo de material que se enquadra na descrição proposta e possui temperatura de Néel igual a 67K [88]. O Mn^{2+} é um íon de metal de transição com configuração eletrônica parcialmente preenchida $3d^5$ [89]. Desta forma, de acordo com as regras de Hund, cada um dos 5 orbitais d é ocupado por um elétron (1ª regra de Hund - Princípio de exclusão de Pauli). Se os 5 spins estão alinhados na mesma direção, então o momento de spin total por íon Mn^{2+} é $S = 5/2$ ($S = \pm 1/2$). Por outro lado, como há um elétron em cada orbital d ($L = -2, -1, 0, 1, 2$), o momento magnético orbital é igual a zero e o momento total se deve, exclusivamente, ao spin (2ª e 3ª regras de Hund).

A interação de troca antiferromagnética entre as duas sub-redes desse material é do tipo indireta (*superexchange*) já que, devido à distância entre elas não há sobreposição das funções de ondas eletrônicas dos íons Mn^{2+} . Neste caso, a interação ocorre pela sobreposição das funções de onda dos íons de flúor e manganês [90], a interação antiferromagnética é

Figura 26 – Cristal do Difluoreto de Manganês.

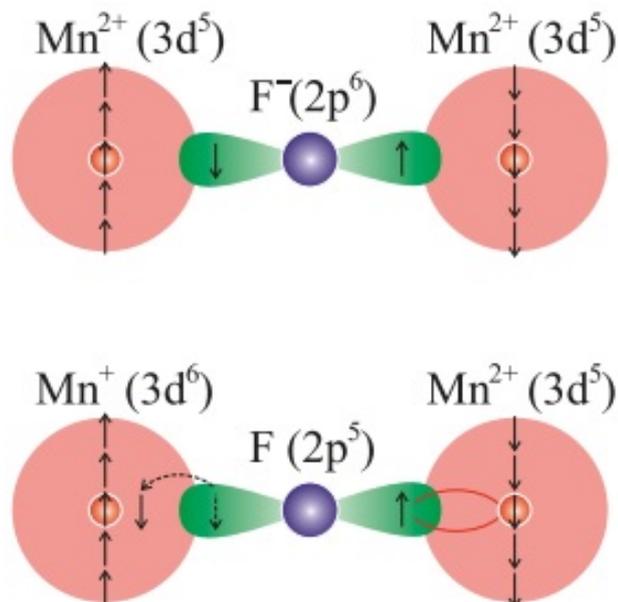


Fonte: Elaborada pela autora.

intermediada pelos íons de flúor, como representado na figura 27.

Para a determinação numérica do campo efetivo é necessário conhecer os valores das constantes características do material. Segundo Mills [84], para as interações presentes no MnF_2 , no modelo de duas sub-redes, as constantes possuem os seguintes valores para o *bulk* (material volumoso): $H_e = 540$ kG (campo de troca), $H_a = 3.8$ kG (campo de anisotropia) e $M_S = 0.6$ kG (magnetização de saturação). O parâmetro de rede do MnF_2 , considerando uma rede cúbica de corpo centrado, é 4.873 \AA [91].

Figura 27 – Representação do MnF_2 nos estados fundamental da ligação (topo) e excitado (abaixo).



Fonte: Z. Yamani *et al.* [89].

Nesta análise inicial das partículas de MnF_2 não foi imposta qualquer limitação à direção dos momentos, independente de sua localização na partícula (superfície ou *bulk*). Assim, o vetor que especifica o momento magnético de cada sítio depende apenas de suas interações

com o campo externo e com seus vizinhos. Foram realizadas simulações com a presença da interação dipolar, no entanto, os resultados mostraram que os efeitos dessa interação, mesmo para campos externos baixos, são irrelevantes e podem ser desconsiderados. Este resultado confirma o obtido por Mörup *et al.* [75] que aponta que quando o momento magnético de um íon em um cristal, em temperaturas abaixo de 1K, é de poucos magnetons de Bohr, a interação dipolar é muita pequena em relação à interação de troca e pode ser desprezada. O momento magnético médio do íon de manganês é da ordem de $5\mu_B$ [92] fato que explica o efeito desprezível da interação dipolar nos resultados obtidos. Em todos os cálculos aqui apresentados os efeitos térmicos foram ignorados.

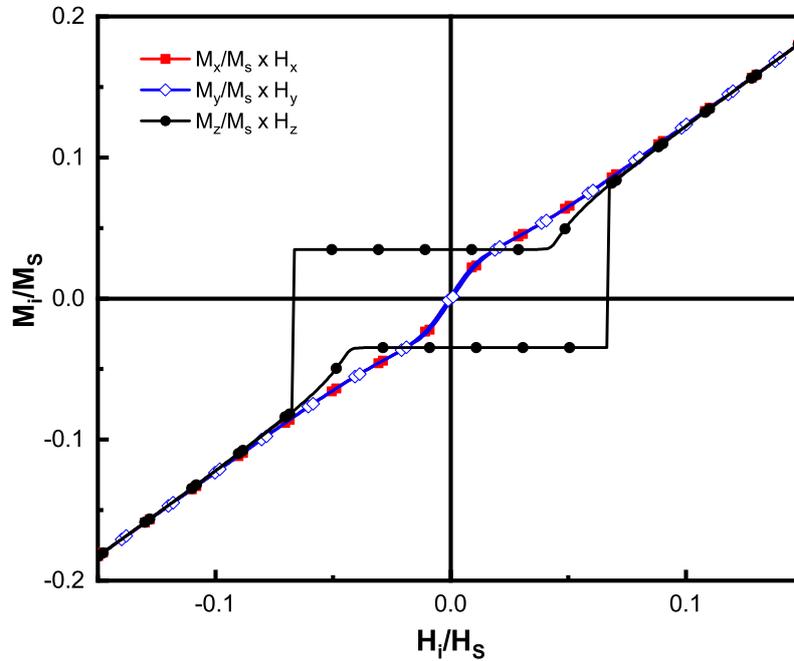
Os efeitos da anisotropia uniaxial foram investigados através da curva de magnetização e das configurações dos momentos magnéticos desse material. Como mostrado na Seção 2.2.3, o comportamento magnético de um material ao ser submetido a um campo externo pode mostrar variações a depender da direção cristalográfica em estudo. Deste modo, foi realizada uma análise dos efeitos, na curva de magnetização, da variação da direção do campo magnético aplicado. Para isso, o campo externo foi aplicado nas direções paralela e perpendiculares ao eixo-fácil (eixo-z). A Figura 28 mostra, para uma partícula de MnF_2 de raio igual a cinco parâmetros de rede ($5a = 4.87nm$), as curvas de magnetização para as três diferentes direções cristalográficas (\hat{x} , \hat{y} , \hat{z}). No que se segue, o campo magnético externo é escrito em unidades do campo de saturação da partícula (H_S) e a Figura 28 mostra a componente da magnetização (em unidades da magnetização de saturação- M_S), na direção do campo aplicado.

Como pode ser observado na Figura 28 as curvas de magnetização obtidas para campos aplicados nas direções dos eixos "x" e "y" são superpostas. Isso ocorre, porque devido à simetria do cristal as direções "x" e "y" são equivalentes. É possível também, observar que na ausência do campo externo ($H_i = 0$) as componentes m_x e m_y (linhas azul e vermelha) são iguais a zero. Dessa forma, o material só apresenta magnetização residual (remanência) na direção da anisotropia uniaxial

Assim, para o campo externo aplicado nas direções perpendiculares ao eixo-fácil (H_x e H_y) o material apresenta um fase similar à fase *canted*. A Figura 29 mostra as projeções dos momentos magnéticos das sub-redes A e B no plano-xz. A Figura 29 apresenta as configurações dos momentos para campos externos de intensidade $0.04H_S$ e $0.6H_S$ (4% e 60% do campo de saturação, respectivamente), aplicados na direção paralela ao eixo-x (perpendicular à anisotropia). Para a partícula de MnF_2 analisada ($r_e = 5a$), pode ser observado que para um campo aplicado de $0.6H_S$ os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente ao eixo-x (direção horizontal).

A Figura 30 mostra a configuração ampliada de alguns momentos na fase inclinada quando o campo aplicado é de $0.6H_S$. A inclinação (θ) dos momentos magnéticos, em relação

Figura 28 – Curvas de magnetização do MnF_2 para partículas esféricas ($r_e = 5a$) com o campo aplicado em diferentes direções. M_i (M_x, M_y ou M_z) é a componente da magnetização na direção do campo magnético aplicado H_i (H_x, H_y ou H_z).



Fonte: Elaborado pela autora.

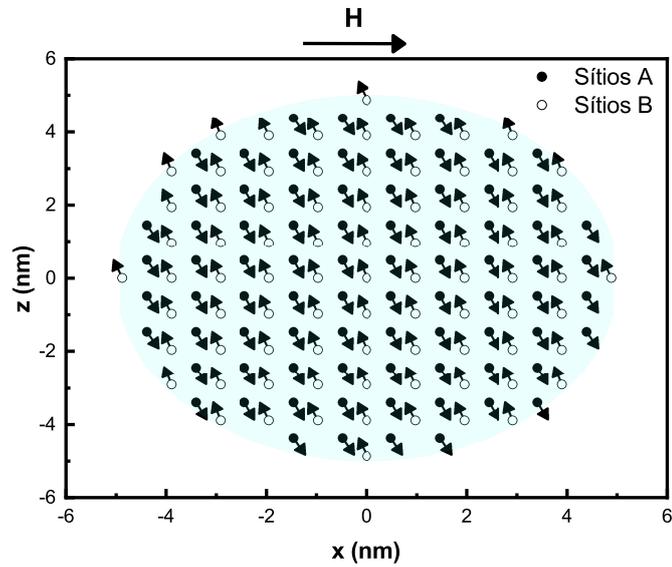
à direção do campo aplicado, é mesma nas duas sub-redes (A e B).

3.3.1.1 Efeitos do volume e do formato nas propriedades magnéticas de partículas nanoestruturadas.

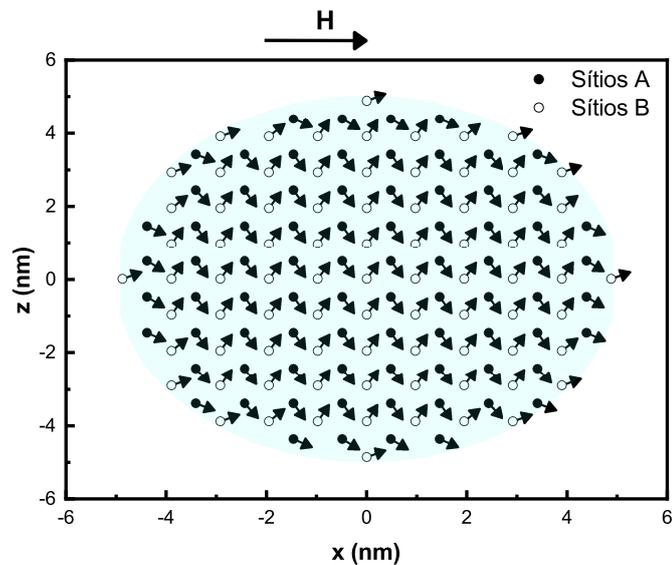
A análise dos efeitos do volume das partículas nas suas propriedades magnéticas é realizada através da determinação da coercividade e da remanência desses objetos . É investigado o comportamento de partículas, cujos raios equivalentes variam de 2.43 nm até 9.7 2 nm, com campos magnéticos aplicados na direção do eixo-fácil (\hat{z}), Figura 31. Observando as curvas de magnetização nota-se-se que a partícula com o menor raio (2.43 nm) possui a maior magnetização remanente. Esse resultado permite concluir que a magnetização remanente tem a relação razão superfície/volume como parâmetro determinante para o comportamento magnético do sistema.

A Tabela 1 apresenta um resumo dos resultados encontrados para três (03) diferentes formas de partículas e raios equivalentes que variam de cinco (05) até vinte (20) parâmetros de rede. Na Tabela 1 são mostradas as quantidades (N_{up} , N_{down} e N_d) de momentos magnéticos *up* (sentido do vetor momento $+\hat{z}$), *down* (sentido do vetor momento $-\hat{z}$) e de momentos descompensados ($N_d = N_{up} - N_{down}$) que a partícula apresenta na sua estrutura magnética. Também

Figura 29 – Representação dos momentos magnéticos de partículas esféricas de raio=4.87 nm com o campo aplicado na direção "x". a) $H_x = 0.04H_S$, b) $H_x = 0.6H_S$.



(a)



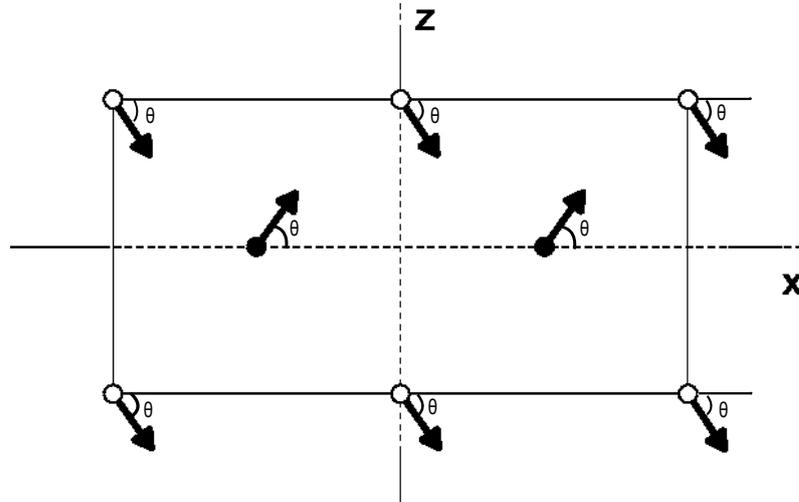
(b)

Fonte: Elaborada pelo autora.

é mostrado o número total de momentos (N_T), a magnetização remanente e a coercividade.

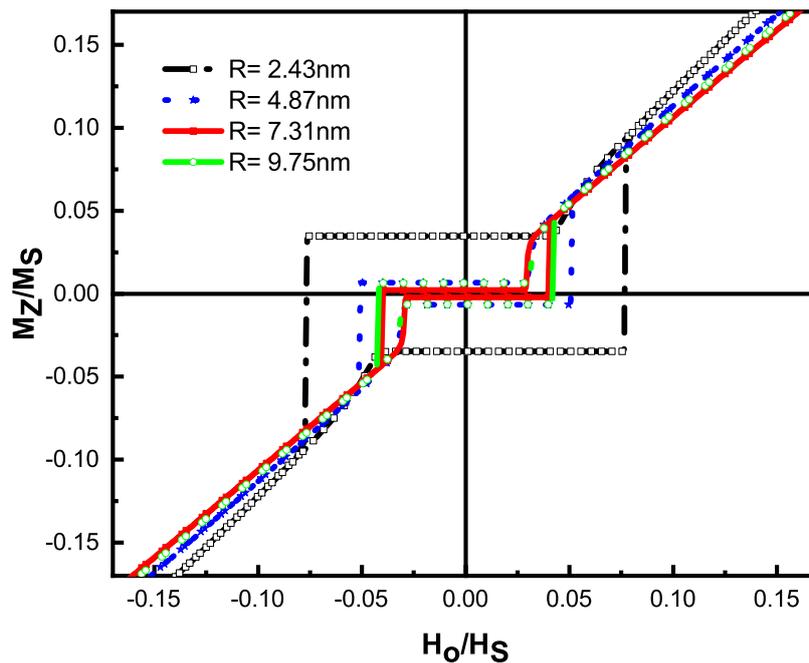
Analisando os valores da remanência mostrados na Tabela 1, pode-se concluir que essa propriedade aumenta com a redução do tamanho da partícula (aumento dos efeitos de superfície). É preciso considerar que o fator relevante aqui é a quantidade de momentos descompensados da partícula por unidade de volume e que o seu formato afeta essa quantidade, o que pode acarretar variações nessa tendência de aumento da magnetização remanente com a re-

Figura 30 – Momentos magnéticos das sub-redes A e B com o campo externo perpendicular ao eixo-fácil ($H_x = 0.06H_S$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 31 – Curvas de magnetização do MnF_2 para partículas esféricas ($e=1$) com volumes que variam de 2.43 nm a 9.75 nm e campo aplicado na direção do eixo-fácil.



Fonte: Elaborado pela autora.

dução do volume. Analisando as partículas com $e = 3.0$, pode ser observado que o material com $r_e = 20a$ possui magnetização remanente maior que a partícula de raio equivalente $r_e = 15a$. Esse comportamento é o oposto ao esperado (aumento da remanência com a diminuição do volume da partícula) e se deve à distribuição dos momentos magnéticos superficiais nas partículas não-esféricas.

Tabela 1 – Magnetização remanente ($M_R = N_d/N_T$) e campo coercitivo (H_c) em relação à quantidade de sítios magnéticos descompensados para o MnF_2

e	r_e ($a=4.87 \text{ \AA}$)	N_{up}	N_{down}	N_d	$M_R(10^{-3}) (M_S)$	Coercividade ($\%H_s$)
1.0	5a	515	552	-37	-34.7	7.7
	10a	4169	4224	-55	-6.5	5.2
	15a	14147	14328	-181	-6.3	3.6
	20a	33401	33552	-151	-2.2	4.1
2.0	5a	507	432	75	79.9	3.6
	10a	4191	4000	191	23.3	3.5
	15a	14107	13896	211	7.5	3.5
	20a	33543	33256	287	4.3	3.3
3.0	5a	529	496	33	32.2	4.83
	10a	4145	3976	169	21.0	3.41
	15a	14179	14072	107	3.8	3.8
	20a	33451	33144	307	4.6	3.3

Fonte: Elaborada pela autora.

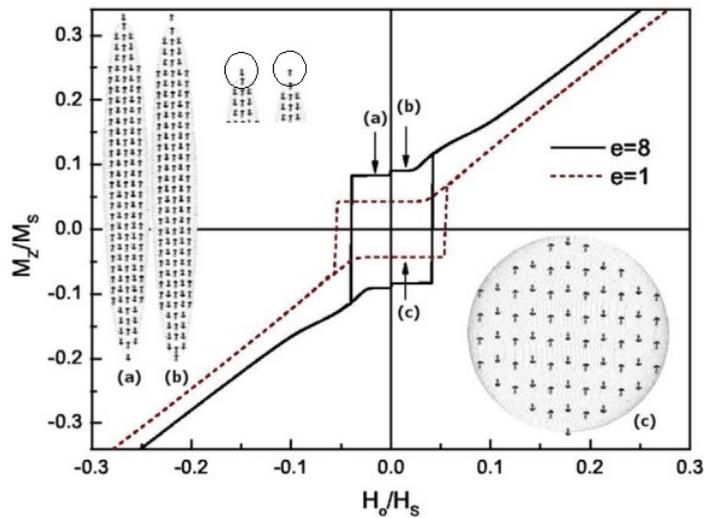
Por outro lado, os dados de campo coercitivo apresentados na Tabela 1 mostram que quanto maior N_d (momentos descompensados), menor o valor do campo magnético necessário para inverter a magnetização (campo coercitivo). Isso ocorre porque sistemas que possuem maior quantidade de momentos descompensados são mais sensíveis à variação do campo. Como N_d não, necessariamente, aumenta com o volume, por exemplo: a partícula esférica de raio 7.31 nm ($N_d = 181$), apresenta mais momentos descompensados que a de raio 9.75 nm ($N_d = 151$), não é possível estabelecer uma relação unívoca entre a coercividade e o volume do sistema.

Os efeitos do formato das partículas no comportamento da curva de magnetização para um campo aplicado na direção do eixo-fácil são mostrados na Figura 32. São apresentadas as curvas de magnetização para uma partícula de MnF_2 esférica ($e=1.0$) de raio igual a 4 parâmetros de rede (volume igual a $1.57 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$) sobreposta à curva de uma partícula, de mesmo volume, cuja razão entre os eixos é igual a oito ($e=8.0$). Ambas as curvas apresentam uma transição abrupta na inversão da magnetização (descontinuidade da componente da magnetização). No entanto, o elipsoide ($e = 8.0$) mostra, além da transição abrupta na inversão da magnetização, uma descontinuidade para campo externo zero.

Esse comportamento indica que há duas configurações diferentes para a região de campo próximo a zero, resultado das mudanças dos momentos magnéticos mais externos [93]. Isso pode ser comprovado, na diferença que pode ser observada no sentido dos momentos magnéticos circulados na figura 32. Esses momentos respondem mais rapidamente ao campo externo, devido ao menor número de vizinhos que possui.

Outra evidência dos efeitos da forma da partícula é apresentada na figura 33, que mostra as curvas de magnetização para partículas de raio igual a 5a ($r_e = 2.43 \text{ nm}$) e quatro diferentes formatos. Novamente, é possível observar na Tabela 1 os valores da magnetização

Figura 32 – Curvas de magnetização do MnF_2 para $e=1$ (partícula esférica) e $e=8$. As inserções mostram o arranjo dos momentos no plano (001) e correspondem aos pontos (a), (b) e (c) assinalados na curva.



Fonte: Lima, A.T. *et al.* [93].

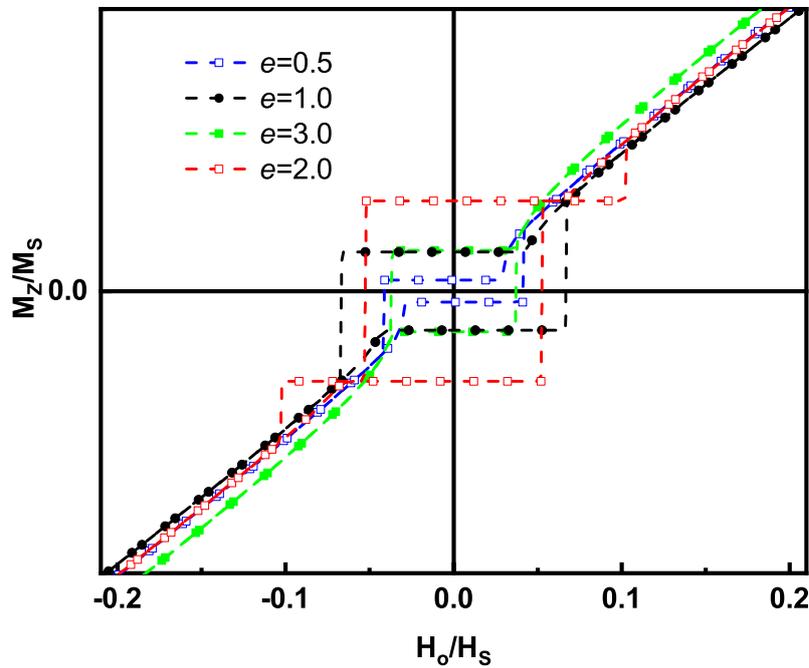
remanente e do campo coercitivo e suas relações com a quantidade de momentos descompensados. Por exemplo, para $r_e = 20a$, tem-se que a magnetização remanente para uma partícula com $e = 3.0$ tem um maior número de momentos descompensados por unidade de volume e, conseqüentemente, maior remanência.

3.3.2 As Condições de contorno em partículas do Difluoreto de Manganês

Além dos efeitos da forma e do volume nas propriedades das partículas analisadas, foi investigado como a interface entre a partícula e o meio externo afeta o seu comportamento magnético. Foi analisada a influência das condições de fronteira nas propriedades magnéticas das partículas descritas na Seção 3.3.1 (um antiferromagneto de rede cristalina bcc e constituído de duas sub-redes), considerando que a camada mais externa de sítios magnéticos, está submetida aos efeitos da condições de fronteira entre a partícula e o meio externo.

Neste caso, como a magnetização fora da partícula é zero, os íons magnéticos situados na interface entre a partícula e o meio externo devem ter a componente do momento perpendicular à superfície igual a zero. Essa condição é consequência da continuidade da componente normal do campo de indução magnética. Na Figura 34 são apresentadas as curvas de magnetização para uma partícula esférica de raio $5a$ (4.87 nm) em duas diferentes situações: as condições de fronteira são consideradas (esferas pretas) ou não (quadrados azuis). O campo magnético externo é aplicado na direção do eixo-fácil e é mostrada, na Figura 34, a componente da magnetização na direção desse campo. Comparando as duas curvas, nota-se que a imposição da limitação na direção da magnetização pela condição de fronteira, modifica o campo coerci-

Figura 33 – Curvas de magnetização para uma partícula com $r = 5a$ de diferentes formatos.



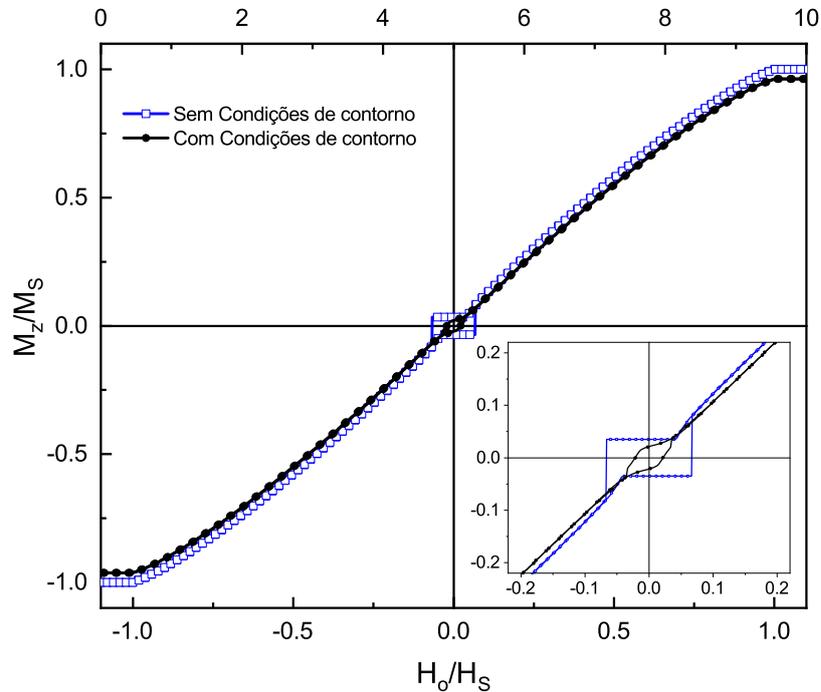
Fonte: Elaborado pela autora.

tivo e a remanência. É possível observar que, em comparação ao sistema no qual as condições de fronteira foram desconsideradas, a magnetização remanente e o campo coercitivo são reduzidos, já que, em alguns pontos da superfície da partícula os momentos magnéticos não podem se alinhar ao campo externo (direção do eixo-fácil). Esses resultados também podem ser vistos na Tabela 2, onde observamos que o comportamento dessas propriedades está relacionado com a quantidade de momentos descompensados, bem como, com a razão superfície/volume.

A Figura 35 apresenta as curvas de magnetização para partículas esféricas de diferentes volumes, com a limitação de direção dos momentos imposta pela condição de fronteira. A remanência e o campo coercitivo tem o mesmo comportamento encontrado nos sistemas onde as condições de contorno não foram consideradas, confirmando que a magnetização remanente cresce com a redução do raio da partícula. Para mostrar tal efeito foram determinadas as curvas de magnetização de partículas cujo raios variam de $5a$ até $20a$.

Quanto à configuração dos momentos magnéticos, as Figuras 36 e 37 mostram essas configurações para um campo aplicado de $0.1H_s$ (10% do campo de saturação) na direção do eixo-fácil (eixo-z), quando as condições de fronteira são consideradas e quanto são desconsideradas, respectivamente. Pode-se notar que a limitação de orientação imposta na superfície promove uma reorganização nos momentos magnéticos nessa região que é propagada em dire-

Figura 34 – Partículas esféricas de raio equivalente (r_e) igual a $5a$. Comparação de duas partículas quanto à existência ou não das condições de fronteira. O campo externo é aplicado na direção do eixo-fácil.



Fonte: Elaborada pela autora.

ção ao *bulk* da partícula, devido à interação de troca.

Tabela 2 – Magnetização remanente ($M_R = N_d/N_T$) e campo coercitivo (H_c) em relação à quantidade de sítios magnéticos descompensados

e	r_e ($a=4.87 \text{ \AA}$)	N_{up}	N_{down}	N_d	M_R (M_S)(10^{-2})	Coercividade ($\%H_S$)
1	$5a$	512	552	-40	2.1	2.2
	$10a$	4169	4224	-55	0.5	1.9
	$15a$	14147	14328	-181	0.5	1.8
	$20a$	33401	33552	-151	0.2	1.6

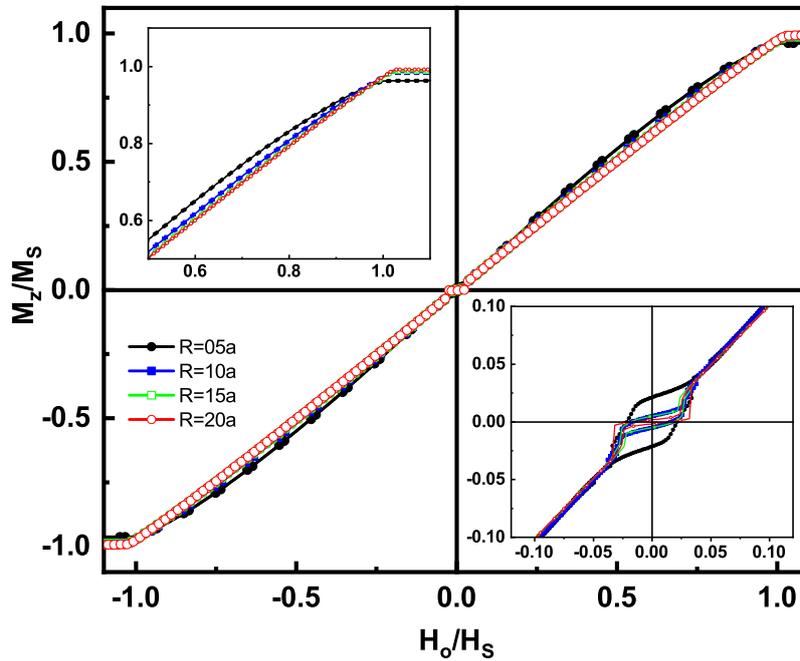
Fonte: Elaborada pela autora.

3.4 Partículas com estrutura cristalina cúbica de face centrada

Cristais com rede cristalina cúbica de face centrada (fcc - Figura 38) formam um grupo diversificado de materiais e, dentre os compostos magnéticos, os monóxidos dos metais de transição do tipo MO (MnO, FeO, CoO e NiO) compõem um grupo importante.

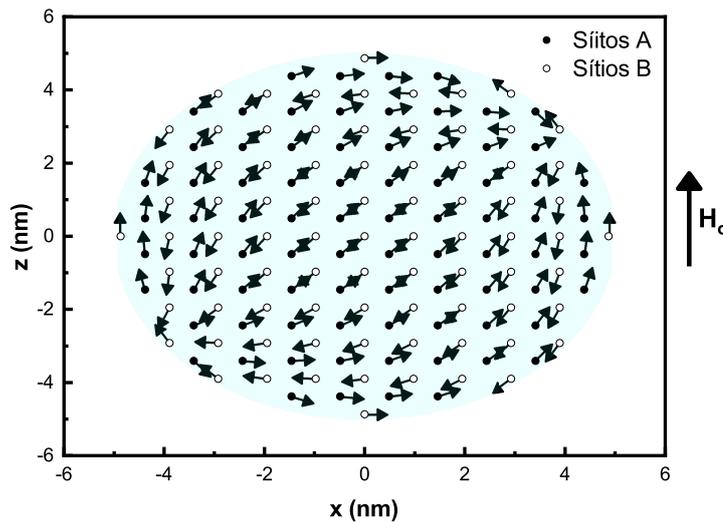
O arranjo magnético desses materiais é estudado há várias décadas e foi determinada, em 1958, por Roth [28], utilizando a técnica de difração de nêutron. De acordo com o autor, a estrutura magnética desses materiais é fundamentada em dois princípios: (a) todos esses

Figura 35 – Curvas de magnetização de partículas esféricas com diferentes volumes.



Fonte: Elaborada pela autora.

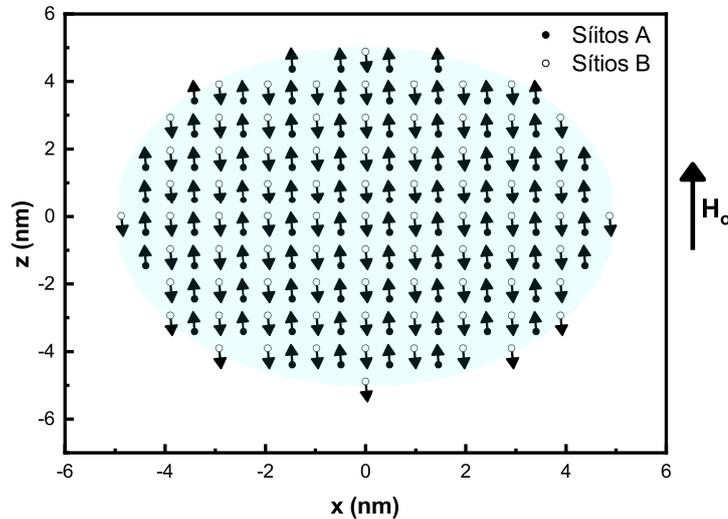
Figura 36 – Representação dos momentos magnéticos de partículas esféricas de raio=4.87 nm com a imposição das condições de fronteira. Campo externo $0.1H_S$ do campo de saturação.



Fonte: Elaborada pelo autora.

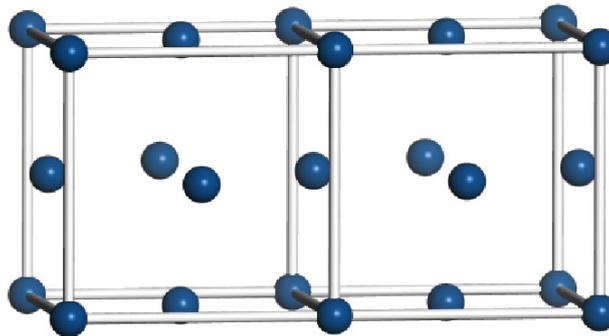
monóxidos possuem uma estrutura que consiste em planos (111) de íons M^{+2} alinhados ferromagneticamente, (b) o sentido dos momentos em dois planos adjacentes é antiparalelo. Essa configuração é apresentada na figura 39, na qual as esferas azuis se referem ao íons M^{+2} e as

Figura 37 – Representação dos momentos magnéticos de partículas esféricas de raio=4.87 nm desconsiderando as condições de fronteira . Campo externo $0.1H_S$ do campo de saturação.



Fonte: Elaborada pelo autora.

Figura 38 – Rede cristalina cúbica de face centrada.



Fonte: Elaborada pela autora.

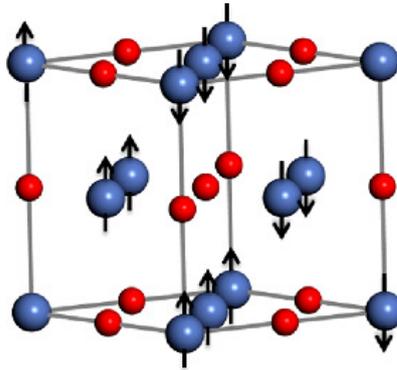
vermelhas aos átomos de oxigênio.

Assim, a interação de troca entre os momentos no mesmo plano (111) é ferromagnética e entre momentos localizados em planos adjacentes é antiferromagnética. Além disso, o autor estabeleceu o eixo-fácil de magnetização para os diferentes óxidos, como apresentado na Tabela 3.

3.4.1 Óxido de Níquel

Para o estudo das propriedades magnéticas dos compostos do tipo MO, foram utilizados os parâmetros que descrevem as interações presentes no Óxido de Níquel (NiO). Esse material possui estrutura magnética como a apresentada na Figura 40, na qual são mostrados diversos planos (111) e os vetores que representam o momento magnético de cada íon Ni^{+2} . De

Figura 39 – Rede cristalina dos monóxidos do tipo MO (MnO, FeO, CoO, NiO).



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 3 – Eixo-fácil de magnetização pra os monóxidos do tipo MO ($M = Mn, Fe, Co, Ni$).

Monóxido	Eixo-fácil de magnetização
MnO	Paralelo ao plano (111)
FeO	Perpendicular ao plano (111)
CoO	Paralelo à direção [-1-17]
NiO	Paralelo ao plano (111)

Fonte: W. L. Roth [28].

acordo com Yamada [94], o eixo-fácil de magnetização para esse material é paralelo à direção $[11\bar{2}]$ [34,95].

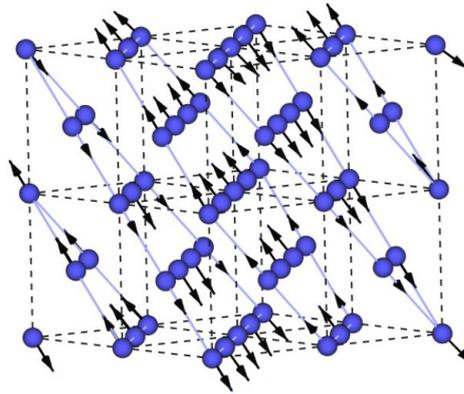
A estrutura magnética da partícula, como mostrada na Figura 41, é descrita no trabalho de Hutchings e Samuelsen de 1972 [96] que considera que cada momento magnético do Ni^{+2} possui um total de dezoito (18) vizinhos, sendo doze (12) primeiros vizinhos e seis (06) segundos vizinhos. A esfera vermelha da Figura 41 representa o íon magnético em análise, as verdes representam os primeiros vizinhos (6 localizados no mesmo plano do íon analisado e 3 em cada um dos planos adjacentes) e as azuis representam os segundos vizinhos (3 em cada um dos planos adjacentes), Tabela 4. O parâmetro de rede é 4.18 \AA e o material mantém o ordenamento antiferromagnético para temperaturas abaixo de $T_N = 523K$ [96].

Tabela 4 – Tipos de vizinhos do NiO. j é o índice do vizinho, z_j é a quantidade de vizinhos, J_j é o tipo de interação.

j	z_j	J_j	z_j
1	12	J_1^+	6 ↓
		J_1^-	6 ↑
2	6	J_2	6 ↓
3	24	J_3^+	12 ↓
		J_3^-	12 ↑
4	12	J_4	12 ↑

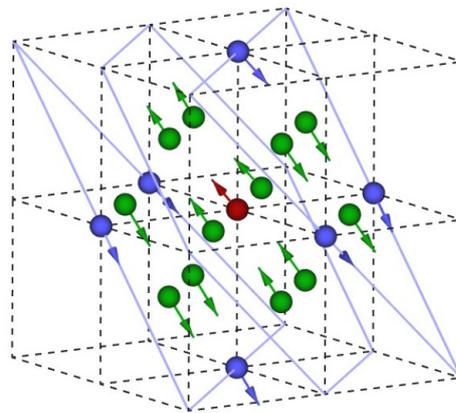
Fonte: Hutchings e Samuelsen [96].

Figura 40 – Estrutura magnética do NiO.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 41 – Estrutura magnética do NiO onde estão representados os 18 vizinhos considerados na descrição da partícula.



Fonte: Elaborada pela autora.

As configurações de equilíbrio são determinadas utilizando o mesmo procedimento adotado para os cálculos das configurações do Difluoreto de Manganês (Seção 3.3.1). A energia total da partícula possui quatro (04) termos: O primeiro se refere às interações de troca, o segundo e o terceiro à anisotropia planar e o quarto termo à interação com o campo magnético externo. Assim, a energia da partícula pode ser escrita como:

$$E/M_S = -\sum_{i,j} H_e(i,j) \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j + D_1 \sum_i^N [\vec{\mu}_i \cdot \hat{\eta}_1]^2 + D_2 \sum_i^N [\vec{\mu}_i \cdot \hat{\eta}_2]^2 - \vec{H}_o \sum_i^N \vec{\mu}_i, \quad (3.6)$$

onde "i" especifica os íons magnéticos da partícula. Como são considerados primeiros e segundos vizinhos, existem três fatores que especificam os campos de troca: He_1^+ , para os seis (06) primeiros vizinhos do mesmo plano que o íon analisado, He_1^- , para os seis (06) primeiros vizinhos dos planos adjacentes e He_2 para os seis (06) segundos vizinhos. Além disso, existem dois fatores para o campo de anisotropia planar (D_1 e D_2), cujas direções são: $\langle 111 \rangle$, identificada como $\hat{\eta}_1$, e $\langle \bar{1}10 \rangle$, representada por $\hat{\eta}_2$, respectivamente. Assim, para minimizar a energia desse material os momentos tendem a se alinhar na direção perpendicular aos versores

$\hat{\eta}_1$, e $\hat{\eta}_2$, ou seja, na direção do eixo-fácil, $\langle 11\bar{2} \rangle$. \vec{H}_o é o campo magnético aplicado. Conhecendo a energia magnética, o campo efetivo sentido por cada momento é determinado por: $\vec{H}_{eff}^i = -\nabla_{\vec{\mu}_i} \mathcal{E}$ ($\mathcal{E} = E/M_s$). Assim, o campo efetivo em cada íon magnético é dado por:

$$\vec{H}_{eff}^i = \sum_{i,j} H_e(i,j) \vec{\mu}_j - D_1 [\vec{\mu}_i \cdot \hat{\eta}_1] \hat{\eta}_1 - D_2 [\vec{\mu}_i \cdot \hat{\eta}_2] \hat{\eta}_2 + \vec{H}_o, \quad (3.7)$$

onde $H_e(i,j)$ é o campo de troca do momento magnético localizado no sítio "i" em relação ao seu vizinho "j". Os valores das constantes características das interações determinados por Hutchings e Samuelsen [96] são:

$$He_1^+ = 15.7K (\approx 103.8kG), \quad He_1^- = 16.1K (\approx 106.5kG), \quad He_2 = -221K (\approx -1460kG), \\ D_1 = 1.13K (\approx 7.5kG), \quad D_2 = 0.06K (\approx 0.4kG).$$

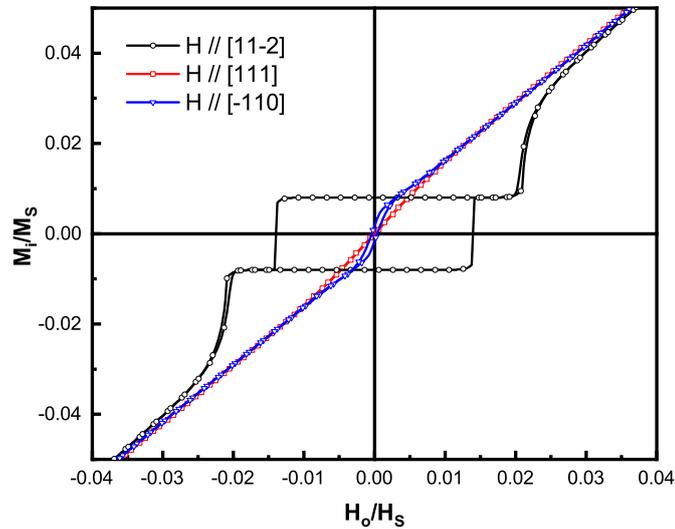
He_1^+ se refere à interação de troca ferromagnética dos momentos localizados no mesmo plano (111). He_1^- , é campo de interação de primeiros vizinhos entre dois planos adjacentes. O campo He_2 descreve o caráter antiferromagnético dos momentos magnéticos planos adjacentes, sendo sua intensidade maior que os demais valores de campo de troca. D_1 e D_2 são ambos positivos, fato que acarreta um aumento de energia se os momentos se alinharem nas direções $\hat{\eta}_1$ e $\hat{\eta}_2$.

3.4.1.1 Comportamento estático do Óxido de Níquel

Para estudar os efeitos que campos aplicados em diferentes direções causam nas propriedades magnéticas do material, foram determinadas as curvas de magnetização para partículas com diâmetro da esfera equivalente igual a 4.18 nm. Os resultados para os campos aplicados nas direções $\langle 11\bar{2} \rangle$, $\langle 111 \rangle$ e $\langle \bar{1}10 \rangle$ são mostrados nas Figuras 42 e 43, nas quais são apresentadas as componentes da magnetização na direção do campo magnético externo. Essas componentes são escritas como função da magnetização de saturação e o campo magnético externo em unidades do campo de saturação. Para o campo aplicado na direção do eixo fácil, $\langle 11\bar{2} \rangle$, o sistema apresenta uma magnetização remanente diferente de zero e a partícula permanece na fase AFM para campos moderados. Por outro lado, quando o campo é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ a partícula responde como um material antiferromagnético na fase *canted*. Finalmente, para o campo aplicado na direção $\langle \bar{1}10 \rangle$ a partícula apresenta comportamento similar aos materiais ferromagnéticos com campo coercitivo diferente de zero.

A Figura 43 mostra o comportamento de uma partícula não-esférica para diferentes direções do campo aplicado. A alteração na forma geométrica da partícula provoca mudanças

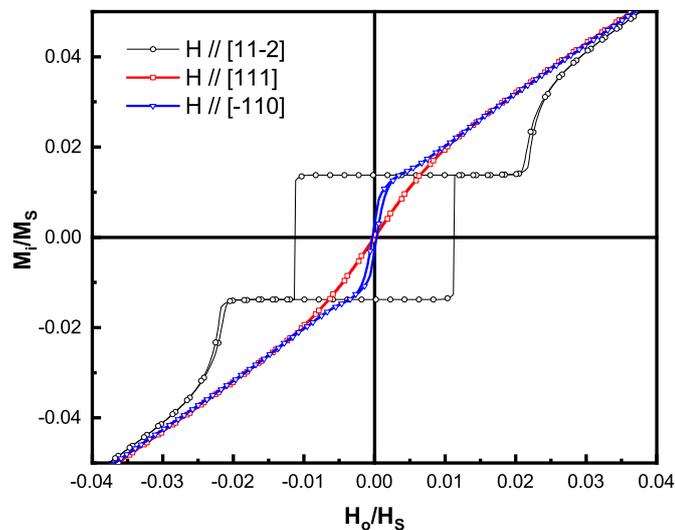
Figura 42 – Curvas de magnetização para uma partícula esférica ($e = 1.0$) de NiO com 4.18 nm de raio e campo externo nas direções $[11\bar{2}]$ $[111]$, $[\bar{1}10]$.



Fonte: Elaborada pela autora.

substanciais na magnetização remanente e no campo coercitivo dos materiais, como observado, também, nas partículas de MnF_2 . Apesar das diferenças nos valores absolutos dessas grandezas, o comportamento magnético dos materiais possui as mesmas características da partícula esférica mostrada na Figura 42. Portanto, a resposta do material é fortemente dependente da direção do campo externo aplicado em relação aos eixos cristalográficos e da forma das partículas.

Figura 43 – Curvas de magnetização para uma partícula de NiO com 4.18 nm de raio equivalente, $e = 3.0$ e campo externo nas direções $[11\bar{2}]$ $[111]$, $[\bar{1}10]$.



Fonte: Elaborada pela autora.

3.4.1.2 Comportamento dinâmico do Óxido de Níquel

O estudo do comportamento dinâmico dos sistemas magnéticos é realizado usando uma abordagem semi-clássica do momento magnético da partícula submetido a um campo \vec{H} . Nesta situação, o momento magnético responde à excitação e é possível investigar o comportamento dinâmico desses sistemas através das soluções da equação:

$$\frac{d\vec{\mu}_i(t)}{dt} = \gamma\vec{\mu}_i(t) \times \vec{H}_{eff}^i(t). \quad (3.8)$$

A solução ($\vec{\mu}_i(t)$) da Eq. (3.8), pode ser escrita como a soma da solução da condição de equilíbrio, $\vec{\mu}_i^o$, com a solução dependente do tempo, $\vec{\alpha}_i(t)$, que se refere à flutuação do momento magnético em torno da posição de equilíbrio:

$$\vec{\mu}_i(t) = \vec{\mu}_i^o + \vec{\alpha}_i(t). \quad (3.9)$$

Então,

$$\frac{d(\vec{\mu}_i^o + \vec{\alpha}_i(t))}{dt} = \gamma(\vec{\mu}_i^o + \vec{\alpha}_i(t)) \times \vec{H}_{eff}^i(t). \quad (3.10)$$

Utilizando a Eq. (3.9), o campo efetivo \vec{H}_{eff}^i descrito pela Eq. (3.7), pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \vec{H}_{eff}^i &= \sum_{j(i)} H_e(i, j)(\vec{\mu}_j^o + \vec{\alpha}_j(t)) \\ &- D_1[(\vec{\mu}_i^o + \vec{\alpha}_i(t)) \cdot \hat{\eta}_1] \hat{\eta}_1 - D_2[(\vec{\mu}_i^o + \vec{\alpha}_i(t)) \cdot \hat{\eta}_2] \hat{\eta}_2 + \vec{H}_o. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Desta forma, o campo efetivo pode ser dividido em dois termos, um estático (\vec{H}_o^i), que só depende de $\vec{\mu}_i$, e outro dependente do tempo ($\vec{h}_i(t)$), que é função da flutuação ($\vec{\alpha}_i$):

$$\vec{H}_o^i = \sum_{j(i)}^N H_e(i, j) \vec{\mu}_j^o - D_1[\vec{\mu}_i^o \cdot \hat{\eta}_1] \hat{\eta}_1 - D_2[\vec{\mu}_i^o \cdot \hat{\eta}_2] \hat{\eta}_2 + \vec{H}_o, \quad (3.12)$$

e

$$\vec{h}_i(t) = \sum_{j(i)}^N H_e(i, j) \vec{\alpha}_j(t) - D_1[\vec{\alpha}_i(t) \cdot \hat{\eta}_1] \hat{\eta}_1 - D_2[\vec{\alpha}_i(t) \cdot \hat{\eta}_2] \hat{\eta}_2. \quad (3.13)$$

Segue que a Eq. (3.10) pode ser reescrita na forma:

$$\frac{d\vec{\alpha}_i(t)}{dt} = \gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{H}_o^i + \gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{h}_i(t) + \gamma\vec{\alpha}_i(t) \times \vec{h}_i(t) + \gamma\vec{\alpha}_i(t) \times \vec{H}_o^i. \quad (3.14)$$

Analisando a Eq. (3.14), observa-se que $\gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{H}_o^i$ é igual a zero (na condição de equilíbrio) e o termo $\vec{\alpha}_i(t) \times \vec{h}_i(t)$ é de segunda ordem e pode ser desconsiderado. Desta forma, a Eq. (3.14) é escrita, como:

$$\frac{d\vec{\alpha}_i(t)}{dt} = \gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{h}_i(t) + \gamma\vec{\alpha}_i(t) \times \vec{H}_o^i. \quad (3.15)$$

Para a determinação dos modos normais de vibração da flutuação da magnetização ($\vec{\alpha}$), serão consideradas as soluções harmônicas do tipo $e^{-i\omega t}$. Substituindo essa solução na Eq. (3.15) tem-se que:

$$-i\omega\vec{\alpha}_i = \gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{h}_i(t) + \gamma\vec{\alpha}_i \times \vec{H}_o^i, \quad (3.16)$$

Substituindo as expressão para os campos estáticos e dinâmico (\vec{H}_o^i e $\vec{h}_i(t)$) na Eq. (3.16), tem-se:

$$\begin{aligned} -i\omega\vec{\alpha}_i = & \gamma\vec{\mu}_i^o \times \left\{ \sum_{j(i)}^N He(i, j)\vec{\alpha}_j - D_1[(\vec{\alpha}_i \cdot \hat{\eta}_1)\hat{\eta}_1] - D_2[(\vec{\alpha}_i \cdot \hat{\eta}_2)\hat{\eta}_2] \right\} + \\ & \gamma\vec{\alpha}_i \times \left\{ \sum_{j(i)}^N He(i, j)\vec{\mu}_j^o - D_1[(\vec{\mu}_i^o \cdot \hat{\eta}_1)\hat{\eta}_1] - D_2[(\vec{\mu}_i^o \cdot \hat{\eta}_2)\hat{\eta}_2 + \vec{H}_o^i] \right\} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Lembrando que $\hat{\eta}_1$ e $\hat{\eta}_2$ são, respectivamente, os versores nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle -110 \rangle$, os termos que são função de D_1 e D_2 podem ser reescritos como:

$$D_1[\vec{\alpha}_i \cdot \hat{\eta}_1] = D_1(\alpha_{i,x}\hat{x} + \alpha_{i,y}\hat{y} + \alpha_{i,z}\hat{z}) \cdot \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \frac{D_1}{\sqrt{3}}(\alpha_{i,x} + \alpha_{i,y} + \alpha_{i,z}).$$

$$D_1[\vec{\alpha}_i \cdot \hat{\eta}_1]\hat{\eta}_1 = \frac{D_1}{\sqrt{3}}(\alpha_{i,x} + \alpha_{i,y} + \alpha_{i,z}) \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \frac{D_1}{3}(\alpha_{i,x} + \alpha_{i,y} + \alpha_{i,z})(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}).$$

$$D_2[\vec{\alpha}_i \cdot \hat{\eta}_2] = D_2(\alpha_{i,x}\hat{x} + \alpha_{i,y}\hat{y} + \alpha_{i,z}\hat{z}) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(-\hat{x} + \hat{y}) = \frac{D_2}{\sqrt{2}}(-\alpha_{i,x} + \alpha_{i,y}).$$

$$D_2[\vec{\alpha}_i \cdot \hat{\eta}_2]\hat{\eta}_2 = \frac{D_2}{2}(-\alpha_{i,x} + \alpha_{i,y})(-\hat{x} + \hat{y}).$$

Além disso, para os cálculos que seguem são definidas as constantes A_1 e A_2 :

$$A_1 = D_1[\vec{\mu}_i^o \cdot \hat{\eta}_1] = D_1(\mu_{i,x}^o \hat{x} + \mu_{i,y}^o \hat{y} + \mu_{i,z}^o \hat{z}) \cdot \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \frac{D_1}{\sqrt{3}}(\mu_{i,x}^o + \mu_{i,y}^o + \mu_{i,z}^o).$$

$$A_2 = D_2[\vec{\mu}_i^o \cdot \hat{\eta}_2] = D_2(\mu_{i,x}^o \hat{x} + \mu_{i,y}^o \hat{y} + \mu_{i,z}^o \hat{z}) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(-\hat{x} + \hat{y}) = \frac{D_2}{\sqrt{2}}(-\mu_{i,x}^o + \mu_{i,y}^o)$$

Assim, os termos estáticos, que são função de D_1 e D_2 , podem ser escritos como:

$$D_1[\vec{\mu}_i^o \cdot \hat{\eta}_1] \hat{\eta}_1 = \frac{A_1}{\sqrt{3}}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}).$$

$$D_2[\vec{\mu}_i^o \cdot \hat{\eta}_2] \hat{\eta}_2 = \frac{A_2}{\sqrt{2}}(-\hat{x} + \hat{y}).$$

Como o campo externo é aplicado na direção do eixo-fácil ($\langle -112 \rangle$), temos que:

$$\vec{H}_o = \frac{1}{\sqrt{6}}(-H_{o,x} \hat{x} + H_{o,y} \hat{y} + 2H_{o,z} \hat{z}).$$

Desta forma, as componentes da flutuação da magnetização, satisfaz a:

$$\begin{aligned} -i\omega\alpha_{i,x} &= \gamma\mu_{i,y}^o \sum_{j(i)}^N He(i,j)\alpha_{j,z} - \gamma\mu_{i,y}^o \frac{D_1}{3}(\alpha_{i,x} + \alpha_{i,y} + \alpha_{i,z}) + \gamma\alpha_{i,y} \sum_{j(i)}^N He(i,j)\mu_{j,z}^o \\ -\gamma\frac{A_1}{\sqrt{3}}\alpha_{i,y} + \frac{2}{\sqrt{6}}\gamma H_{o,z}\alpha_{i,y} - \gamma\mu_{i,z}^o \sum_{j(i)}^N He(i,j)\alpha_{j,y} + \gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_1}{3}(\alpha_{i,x} + \alpha_{i,y} + \alpha_{i,z}) + \gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_2}{2}(-\alpha_{i,x} + \alpha_{i,y}) \\ &\quad - \gamma\alpha_{i,z} \sum_{j(i)}^N He(i,j)\mu_{j,y}^o + \gamma\alpha_{i,z} \frac{A_1}{\sqrt{3}} + \gamma\alpha_{i,z} \frac{A_2}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{6}}\gamma\alpha_{i,z}H_{o,y}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

que pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} -i\omega\alpha_{i,x} &= \alpha_{i,x}(-\gamma\mu_{i,y}^o \frac{D_1}{3} + \gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_1}{3} - \gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_2}{2}) + \alpha_{i,y}(-\gamma\mu_{i,y}^o \frac{D_1}{3} \gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_1}{3} + \gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_2}{2} - \gamma\frac{A_1}{3} \frac{2}{\gamma\sqrt{6}}H_{o,z}) \\ &\quad + \alpha_{i,z}(-\gamma\mu_{i,y}^o \frac{D_1}{3} \gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_1}{3} + \gamma\frac{A_1}{3} + \gamma\frac{A_2}{\sqrt{2}} - \gamma\frac{H_{o,y}}{\sqrt{6}}) \\ &\quad + \gamma\mu_{i,y}^o \sum_{j(i)}^N He(i,j)\alpha_{j,z} - \gamma\mu_{i,z}^o \sum_{j(i)}^N He(i,j)\alpha_{j,y} - \gamma\alpha_{i,z} \sum_{j(i)}^N He(i,j)\mu_{j,y}^o. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Para a componente y da flutuação, tem-se:

$$\begin{aligned}
-i\omega\alpha_{i,y} = & \alpha_{i,x}(-\gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_1}{3} - \gamma\mu_{i,z} \frac{D}{2} + \gamma\mu_{i,x}^o \frac{D_1}{3} + \gamma \frac{2H_{o,z}}{\sqrt{6}}) + \alpha_{i,y}(-\gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_1}{3} + \gamma\mu_{i,z} \frac{D_2}{2} + \gamma\mu_{i,x} \frac{D_1}{3}) \\
& + \alpha_{i,z}(-\gamma\mu_{i,z}^o \frac{D_1}{3} - \gamma \frac{A_1}{\sqrt{3}} + \gamma \frac{A_1}{\sqrt{3}} + \gamma \frac{A_2}{\sqrt{2}} - \gamma \frac{H_{o,x}}{\sqrt{6}} + \gamma\mu_{i,x}^o \frac{D_1}{3}) \\
& + \gamma\mu_{i,z}^o \sum_{j(i)}^N He(i,x)\alpha_{j,y} + \gamma\alpha_{i,z} \sum_{j(i)}^N He(i,j)\mu_{j,x}^o - \gamma\mu_{i,x}^o \sum_{j(i)}^N He(i,j)\alpha_{j,z}. \quad (3.20)
\end{aligned}$$

Para a componente α_z da flutuação, tem-se:

$$\begin{aligned}
-i\omega\alpha_{i,z} = & \alpha_{i,x}(\gamma\mu_{i,x}^o \frac{D_1}{3} + \gamma\mu_{i,x} \frac{D_2}{2} - \gamma \frac{A_1}{\sqrt{3}} - \gamma \frac{A_2}{\sqrt{2}} + \gamma \frac{H_{o,y}}{\sqrt{6}} + \gamma\mu_{i,y} \frac{D_1}{3} + \gamma\mu_{i,y}^o \frac{D_2}{2}) \\
& + \alpha_{i,y}(-\gamma\mu_{i,x}^o \frac{D_1}{3} - \gamma\mu_{i,x}^o \frac{D_2}{2} + \gamma\mu_{i,y}^o \frac{D_1}{3} - \gamma\mu_{i,y}^o \frac{D_2}{2} + \gamma \frac{A_1}{\sqrt{3}} + \gamma \frac{A_2}{\sqrt{2}} + \gamma \frac{H_{o,x}}{\sqrt{6}}) + \alpha_{i,z}(\gamma\mu_{i,x} \frac{D_1}{3} + \gamma\mu_{i,y}^o \frac{D_1}{3}) \\
& + \gamma\mu_{i,x}^o \sum_{j(i)}^N He(i,j)\alpha_{j,y} + \gamma\alpha_{i,x} \sum_{j(i)}^N He(i,j)\mu_{j,y}^o - \gamma\mu_{i,y}^o \sum_{j(i)}^N He(i,j)\alpha_{j,x}. \quad (3.21)
\end{aligned}$$

Desta forma, temos um sistema homogêneo de equações que pode ser representado na forma matricial como:

$$-i\omega \begin{pmatrix} \alpha_1^x \\ \alpha_1^y \\ \alpha_1^z \\ \vdots \\ \alpha_n^x \\ \alpha_n^y \\ \alpha_n^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & \dots & m_{13N} \\ m_{21} & m_{22} & \dots & m_{23N} \\ & & \ddots & \\ m_{3N1} & m_{3N2} & \dots & m_{3N3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^x \\ \alpha_1^y \\ \alpha_1^z \\ \vdots \\ \alpha_n^x \\ \alpha_n^y \\ \alpha_n^z \end{pmatrix}, \quad (3.22)$$

que pode ser reescrita como:

$$(M + i\omega I_{3N}) \begin{pmatrix} \alpha_1^x \\ \alpha_1^y \\ \alpha_1^z \\ \vdots \\ \alpha_n^x \\ \alpha_n^y \\ \alpha_n^z \end{pmatrix} = 0, \quad (3.23)$$

onde "I" é a matriz identidade e "M" representa a matriz:

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & \dots & m_{13N} \\ m_{21} & m_{22} & \dots & m_{23N} \\ & \ddots & & \\ m_{3N1} & m_{3N2} & \dots & m_{3N3N} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Foram determinadas as soluções harmônicas, ou seja, do tipo $e^{-i\omega t}$. Nessas soluções a flutuação do momento magnético ocorre em torno da configuração de equilíbrio. Como o sistema é homogêneo os autovalores da matriz de elementos m_{ij} representam as frequências dos modos normais (ω). Deve ser observado que estes autovalores são complexos e apenas aquelas soluções nas quais a parte imaginária é muito maior que a real são consideradas. As soluções cujos valores reais são maiores representam os modos evanescentes (aqueles cuja amplitude diminui com o tempo). As frequências foram calculadas de forma exata utilizando um procedimento numérico e as soluções foram agrupados em intervalos para melhor visualização dos resultados.

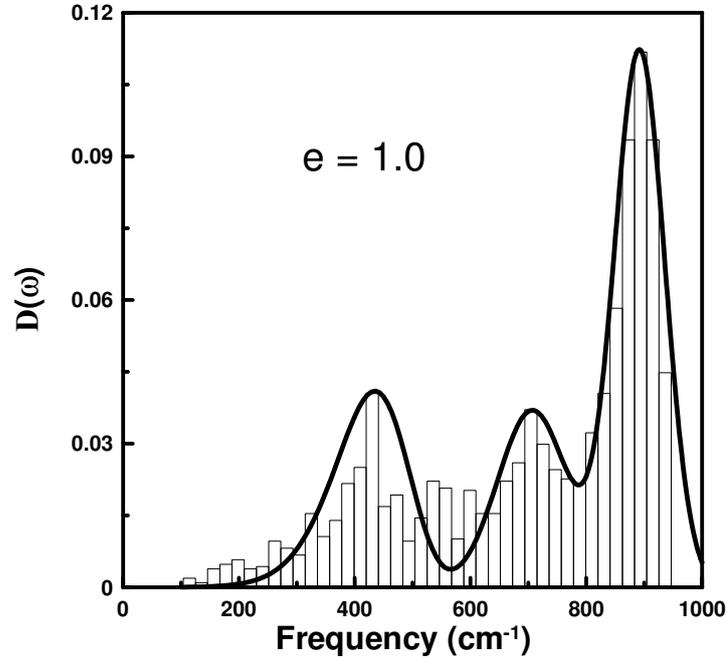
As Figuras 44, 45 e 46 mostram os resultados obtidos, apresentando a densidade de frequência dos modos normais de vibração para partículas com diferentes formatos ($e=1$, $e=2$, $e=5$) e raio equivalente igual a 2.08 nm. Os resultados foram ajustados por Gaussianas e é possível observar que suas larguras e dispersão dependem da forma da partícula.

Os momentos magnéticos localizados na superfície devem contribuir para o espectro de modos de vibração em uma região de frequência diferente daquela que contém a contribuição dos íons internos. Portanto, a distribuição de frequência é útil para obter informações sobre as características da superfície do partículas.

A região de altas frequências apresenta um comportamento bastante regular. As posições dos picos de maior frequência, $\omega = 900\text{cm}^{-1}$ e $\omega = 720\text{cm}^{-1}$, são as mesmas para todas as formas e correspondem aos modos associados aos íons mais internos, que são menos influenciados pela superfície. Por outro lado, existe uma grande dispersão dos modos na região de baixa frequência. A razão para isso é que há uma distribuição da interação efetiva entre os íons da partícula e esta distribuição depende do tamanho e forma das partículas. Como os momentos magnéticos superficiais possuem número de coordenação (vizinhos interagentes) menor, os modos relacionados a eles devem possuir frequências mais baixas. É possível observar que a partícula na forma de palito ($e = 5$) possui maior dispersão nas baixas frequências quando comparada as partículas de $e = 1$ e $e = 2$. Pode-se concluir que a forma da partícula, que afeta a distribuição do momentos magnéticos próximos à superfície, altera a largura da Gaussiana, mas não afeta os valores máximos das frequências associados às interações dos íons mais internos [93]. Portanto, deve-se esperar que a resposta na região de baixa frequência contenha informa-

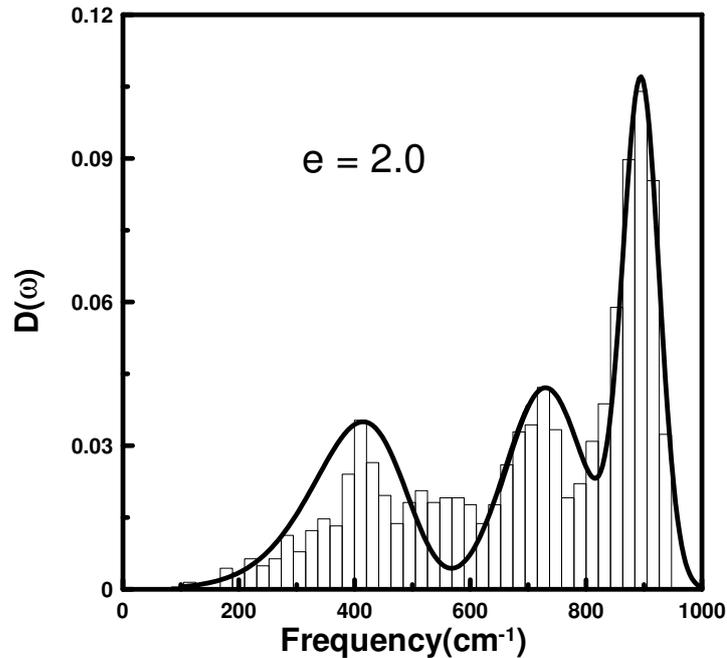
ções sobre as características geométricas das partículas, enquanto a região de alta frequência fornece informações sobre as interações dos momentos magnéticos dentro da partícula.

Figura 44 – Densidade dos modos normais para partículas NiO com volume igual a $4\pi r_e^3/3$ onde $r_e=2.08$ nm e $e = 1.0$.



Fonte: Lima, A.T. *et al.* [93].

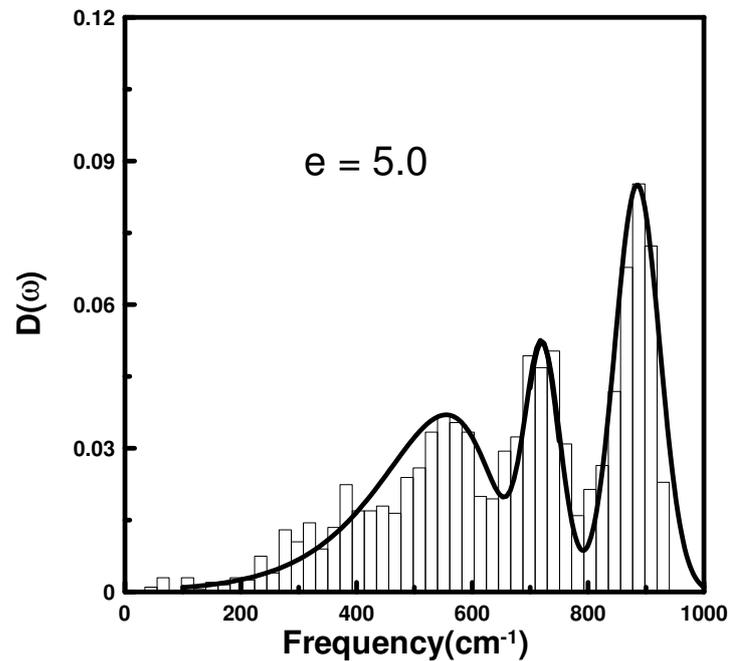
Figura 45 – Densidade dos modos para partículas NiO com volume igual a $4\pi r_e^3/3$ onde $r_e=2.08$ nm e $e = 2.0$.



Fonte: Lima, A.T. *et al.* [93].

Assim, os resultados apresentados nesse capítulo mostram que a descrição adotada permite analisar os comportamentos estático e dinâmico de partículas AFMs nanoestruturadas.

Figura 46 – Densidade dos modos para partículas NiO com volume igual a $4\pi r_e^3/3$ onde $r_e=2.08$ nm e $e = 5.0$.



Fonte: Lima, A.T. *et al.* [93].

Propriedades como coercividade e remanência, foram relacionadas às características geométricas dessas partículas e à quebra de simetria devido à existência de momentos descompensados e da reorganização dos momentos superficiais.

Por outro lado, experimentos para analisar o comportamento magnético estáticos desses sistemas são feitos com uma grande número de partículas. Portanto, é necessário um controle preciso na orientação cristalográfica de aplicação do campo, do volume e forma geométrica das partículas para obter resultados precisos que possam estar associados ao comportamento individual das partículas. Assim, deve-se esperar que quaisquer resultados experimentais para propriedades magnéticas estáticas desses sistemas devem ser caracterizadas pelo valor médio do volume e da forma das partículas que o compõem.

4 COMPORTAMENTO COLETIVO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

4.1 Introdução

As propriedades magnéticas medidas em materiais resultam das interações intra-partícula, assim como das interações inter-partículas. Além disso, fatores físicos, como temperatura e tamanho das partículas afetam essas propriedades e são estudados através de experimentos e/ou modelos numéricos [66, 72, 75]. Por outro lado, na preparação das amostras para a realização de medidas, há dificuldades em controlar a uniformidade do tamanho das partículas, o que promove a necessidade de utilizar funções de distribuição de volume na investigação dos efeitos do tamanho dos elementos que constituem esses sistemas [97]. O estado de aglomeração das partículas é afetado pelo método de preparação, bem como, pelo tamanho das partículas e influencia diretamente as propriedades desses sistemas [72].

Além da dificuldade prática em controlar o tamanho e o estado de aglomeração das partículas de uma amostra, de forma geral não é trivial separar, nas medidas experimentais, os efeitos das características individuais das partículas da influência das interações entre elas. Assim, a utilização de modelos computacionais para o estudo do comportamento coletivo das partículas fornece uma ferramenta que permite entender a influência do seu tamanho, bem como possibilita separar os efeitos intra dos inter-partículas. Enquanto nas partículas individuais a interação de troca é fator determinante para o comportamento magnético, a interação dipolar é predominante no estudo de um conjunto de partículas.

Dentre os diversos fatores que afetam as propriedades coletivas das partículas, se destacam: a temperatura, o tamanho de cada partícula e a interação dipolar entre elas. Além disso, existem características dos recipientes que contém as amostras, como: composição química, formato, temperatura máxima suportada, a não reatividade com o material analisado, entre outros, que são relevantes para que os resultados das medidas experimentais sejam confiáveis. Como citado na Seção 2.4, Daeseong Jin e Hckjin Kim mostraram os efeitos da forma do recipiente que contém as partículas nas medidas das suas propriedades magnéticas.

Neste capítulo será apresentado um modelo para a investigação da influência do formato do recipiente nas medidas das propriedades magnéticas de um conjunto de partículas. Tal estudo é fundamental já que a distribuição das partículas dentro do recipiente é determinada pela forma geométrica do porta-amostra e, conseqüentemente, as propriedades medidas, em particular as que são função de suas posições relativas, são afetadas. Além disso, a geometria do porta-amostra introduz uma anisotropia que afeta o comportamento magnético dessas partículas. Foram estudados dois formatos de recipiente, o que permitiu, por comparação, verificar

como as propriedades dos materiais, como a magnetização remanente e o campo coercitivo, são alteradas pelo formato do porta-amostra (recipiente).

4.2 Modelo numérico para a descrição dos porta-amostras

Para a construção dos recipientes foram utilizadas simulações computacionais, nas quais uma forma geométrica é definida e cujo volume foi dividido em partes iguais ($\Delta\Omega$), de mesmo formato e tamanho, e preenchem completamente o espaço disponível.

Limitada a região do porta-amostra por uma superfície de formato específico (cilindro ou prisma de base triangular), o centro de cada volume ($\Delta\Omega$), chamado a partir de agora de sítio, foi identificado por um conjunto de coordenadas espaciais que são usadas para localizar cada partícula dentro do recipiente. Assim, variando o volume de $\Delta\Omega$ é possível, por exemplo, simular diversos tamanhos de partículas. A amostra investigada é constituída por partículas magnéticas, ou não-magnéticas, em diferentes percentuais relativos, distribuídas de forma a ocupar 100% do volume dos recipientes.

Desta forma, são considerados sistemas nos quais o porta-amostra é totalmente ocupado, mas não necessariamente em sua totalidade, por material magnético. As partículas são distribuídas aleatoriamente e a razão entre a quantidade de material magnético e o número total de sítios fornece a concentração magnética do sistema. Como mostrado na Figura 47, construído o cilindro como forma padrão, o prisma é formado pela adição de 3 placas retangulares que formam as laterais do prisma triangular e delimitam o espaço ocupado pelas partículas.

Figura 47 – Recipientes investigados. (a) Cilindro, (b) Prisma de base triangular.



(a) Cilindro



(b) Prisma de base triangular

Fonte: Elaborada pelo autora.

Cada partícula foi considerada um monodomínio magnético que possui um momento magnético de módulo constante $|\vec{\mu}_i|$. Isto é, cada partícula é representada por um vetor momento magnético. A investigação das propriedades magnéticas, como campo coercitivo e

remanência, segue o procedimento utilizado no capítulo 03 para determinar a configuração de equilíbrio, ou seja, os momentos magnéticos das partículas se alinham na direção do campo efetivo, no sítio onde estão localizados. A Figura 48 apresenta um esquema do algoritmo utilizado.

A energia do sistema é escrita em termos da interação dipolar entre as partículas, ou entre elas e o campo magnético externo. Apesar do módulo do momento magnético de cada partícula não ser alterado durante o processo, sua orientação é determinada pela resposta da partícula às interações presentes. Deste modo, foi considerado que cada partícula está submetida a um campo magnético efetivo que é função da interação dipolar com as outras partículas e do campo magnético externo. A energia do sistema pode ser escrita como:

$$E = - \sum_{i,j,i \neq j} \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} - \vec{H}_0 \cdot \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (4.1)$$

Sendo $\vec{H}_{eff}^i = -\nabla_{\mu_i} E$, temos que o campo efetivo no sítio magnético i será:

$$\vec{H}_{eff}^i = \sum_{i,j,i \neq j} \frac{3(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})\hat{r}_{ij} - \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} + \vec{H}_0, \quad (4.2)$$

onde os vetores \vec{r}_i e \vec{r}_j representam as localizações das partículas "i" e "j" $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$ os seus momentos magnéticos e \vec{H}_0 o campo magnético externo aplicado.

4.3 Resultados numéricos para um aglomerado de partículas

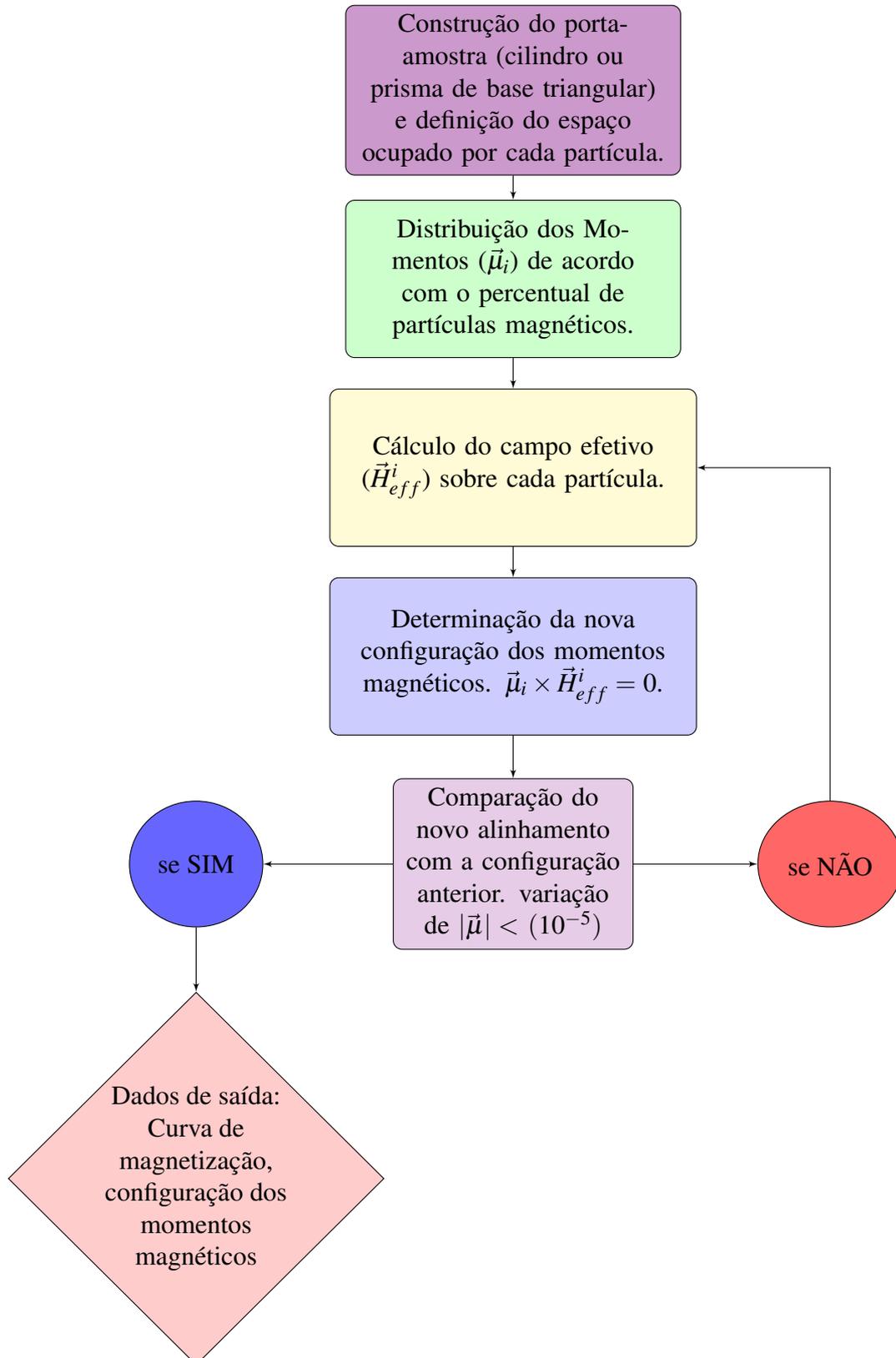
4.3.1 Comportamento estático

A análise do comportamento estático dos sistemas foi realizada através do uso de um conjunto de propriedades (magnetização remanente, campo coercitivo, configuração dos momentos) que permitiram avaliar, entre outras coisas, os efeitos da existência das superfícies. Essas propriedades estáticas, ou seja, que não dependem do tempo, são obtidas considerando que o equilíbrio do sistema é alcançado quando todos os momentos magnéticos existentes dentro do recipiente estão alinhados na direção do campo magnético efetivo (\vec{H}_{eff}^i), ou seja, a configuração de menor energia. Neste caso:

$$\vec{\mu}_i^o \times \vec{H}_{eff}^i = 0. \quad (4.3)$$

É necessário salientar que devido à existência de superfícies no recipiente surgem interfaces entre dois meios materiais diferentes, um magnético (dentro do recipiente) e outro não-magnético (fora do recipiente). Deste modo, uma anisotropia de superfície deve surgir de

Figura 48 – Etapas do cálculo numérico para a determinação da configuração de equilíbrio.



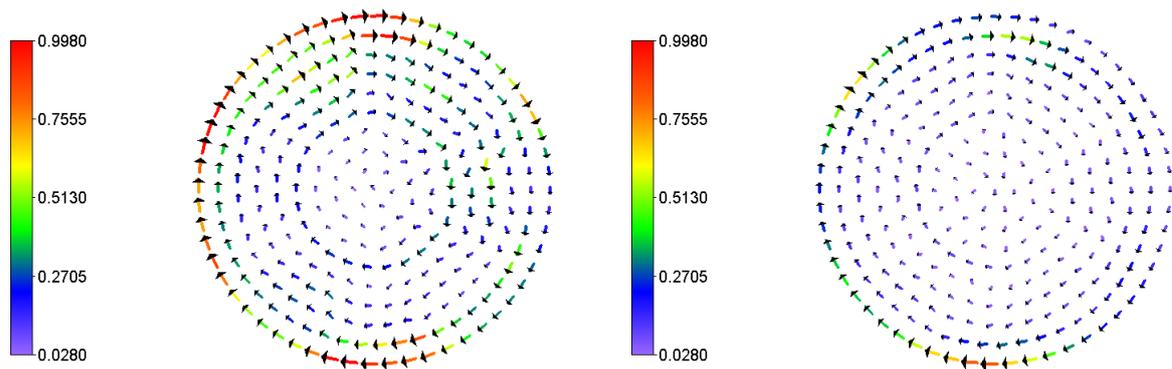
modo a preservar a continuidade dos campos magnéticos.

Com o objetivo de verificar os efeitos da imposição dessa condição de contorno fo-

ram comparadas configurações dos momentos magnéticos em duas situações diferentes: Sem restrições para a componente do momento magnético perpendicular à superfície; tal componente igual a zero. Para este estudo, foi considerada a situação na qual o porta-amostra está totalmente preenchido por partículas magnéticas e que a direção inicial de cada momento magnético é aleatória. O campo externo (\vec{H}_o) é aplicado na direção do eixo-z que é o eixo de simetria do cilindro.

A Figura 49 mostra a seção reta de um porta-amostra cilíndrico e as componentes paralelas ao plano xy dos momentos magnéticos na configuração de equilíbrio. Não há campo externo aplicado ($\vec{H}_o = 0$) e os sítios mostrados estão no plano que passa pelo centro do cilindro ($z=0$).

Figura 49 – Configuração das componentes dos momentos magnéticos no plano xy. A barra de cores representa o tamanho relativo da projeção do momento magnético no plano xy.



(a) Condições de contorno presentes

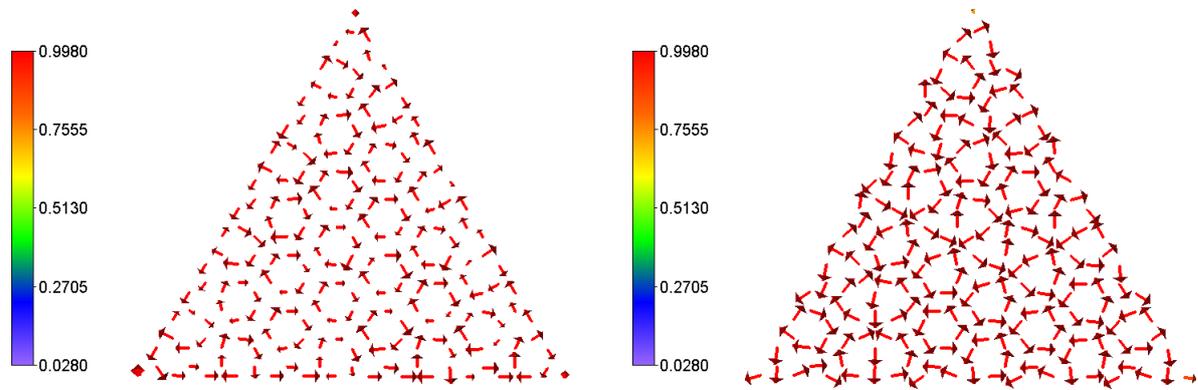
(b) Condições de contorno ausentes

Fonte: Elaborada pelo autora.

No recipiente com simetria cilíndrica não há, de forma geral, variação no padrão formado pelos momentos magnéticos. No entanto, pode-se observar que as componentes dos momentos magnéticos próximas à superfície (borda do plano) são maiores quando as condições de contorno são consideradas e que esse efeito se propaga para os sítios mais internos. Para os recipientes com formato de prisma de base triangular os efeitos das condições de contorno são mais evidentes. Como mostrado na Figura 50, para o prisma de base triangular, observa-se que padrões hexagonais são formados pelos momentos magnéticos em quase toda a extensão do recipiente. Ao desconsiderar as condições de contorno há deformação nesse padrão próximo às superfícies.

Assim, para os dois tipos de porta-amostra, é possível mostrar que a existência da limitação imposta pelas condições de contorno afeta o comportamento magnético do sistema,

Figura 50 – Configuração das componentes dos momentos magnéticos no plano xy. A barra de cores representa o tamanho relativo da projeção do momento magnético no plano xy.



(a) Condições de contorno presentes

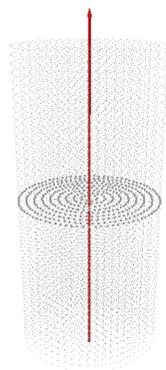
(b) Condições de contorno ausentes

Fonte: Elaborada pelo autora.

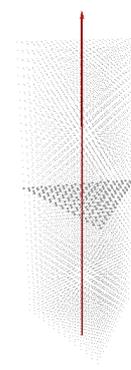
não apenas na superfície, mas também na região mais interna.

Por outro lado, foi investigado como a direção da aplicação do campo magnético em relação aos recipientes afeta o comportamento das partículas. Foram determinadas as curvas de magnetização para o conjunto de partículas depositados nos dois tipos de recipiente. O campo magnético foi aplicado numa direção paralela (Figura 51) ao eixo de simetria do cilindro e perpendicular a esse eixo (Figura 52). As Figuras 53, 54, 55, 56, mostram as curvas de magnetização para diferentes concentrações e direções do campo aplicado.

Figura 51 – Direção do campo magnético aplicado em relação aos porta-amostras.



(a) Cilindro



(b) Prisma de base triangular

Fonte: Elaborada pelo autora.

Nos resultados apresentados, M_s é a magnetização de saturação e M é a componente

Figura 52 – Direção do campo magnético aplicado em relação aos porta-amostras.



(a) Cilindro

(b) Prisma de base triangular

Fonte: Elaborada pelo autora.

da magnetização na direção do campo. O campo externo (\vec{H}) foi escrito em termos do campo de saturação. Dos resultados obtidos, pode-se concluir que os efeitos do formato geométrico do recipiente depende da concentração de partículas magnética. Pode ser observado que a direção de aplicação do campo é fator determinante do comportamento do material. Para o campo aplicado na direção paralela ao eixo de simetria do cilindro (Figura 51), o comportamento dos sistemas é similar ao de materiais paramagnéticos. Os efeitos da forma do recipiente se tornam mais pronunciados com o aumento da concentração do material magnético, no intervalo analisado (até 60%).

Figura 53 – Curvas de magnetização para as partículas depositadas nos recipientes e campo externo aplicado na direção paralela ao eixo de simetria do cilindro (\hat{z}). Concentração de partículas magnéticas - 30%

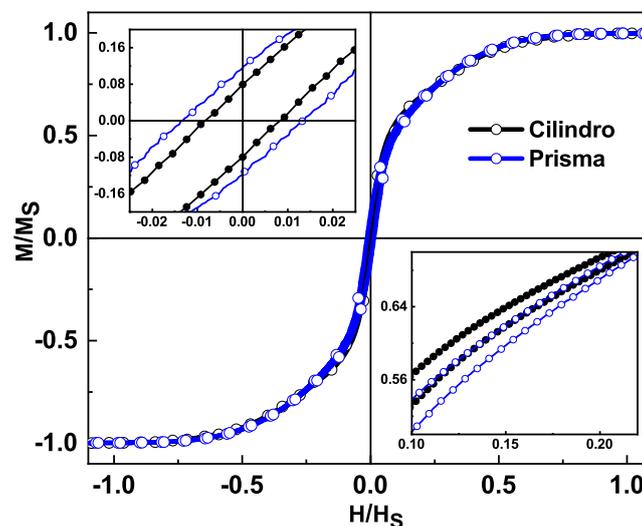
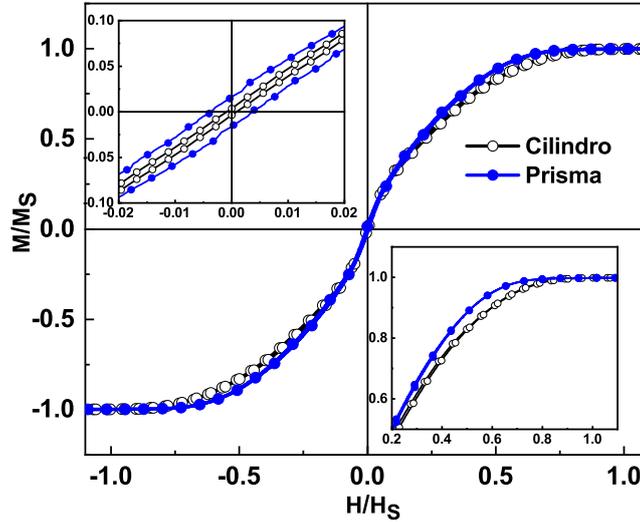


Figura 54 – Curvas de magnetização para as partículas depositadas nos recipientes e campo externo aplicado na direção paralela ao eixo de simetria do cilindro (\hat{z}).
Concentração de partículas magnéticas - 60%



Fonte: Elaborada pelo autora.

Para o campo aplicado na direção perpendicular ao eixo de simetria há um aumento considerável da coercividade do material nos dois tipos de porta-amostra (Figura 52) .

Assim, tanto a direção quanto a concentração de partículas magnéticas afetam a curva de magnetização, demonstrando que as características estáticas são dependentes da forma do recipiente.

4.3.2 Comportamento dinâmico de um conjunto de partículas

A investigação dos efeitos da forma do porta-amostra no comportamento dinâmico de um conjunto de partículas foi realizada utilizando a determinação dos modos normais de vibração desses sistemas. Para isso, é usada a equação de Landau, que relaciona o torque produzido pelo campo efetivo com a flutuação do vetor momento magnético. A Eq. (4.4), determina o comportamento, como função do tempo, do momento magnético "i" submetido a um campo efetivo \vec{H}_{eff}^i .

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{\mu}_i(t)}{dt} = \gamma \vec{\mu}_i(t) \times \vec{H}_{eff}^i(t), \quad (4.4)$$

onde γ é o fator giromagnético.

Escrevendo a solução ($\vec{\mu}_i(t)$) da equação do movimento (Eq. (4.4)) como a soma da solução de equilíbrio, $\vec{\mu}_i^o$, com a solução dependente do tempo $\vec{\alpha}_i(t)$ (flutuação), tem-se que:

Figura 55 – Curvas de magnetização para as partículas depositadas nos recipientes e campo externo aplicado na direção perpendicular ao eixo de simetria do cilindro (direção \hat{x}). Concentração de partículas magnéticas - 30%

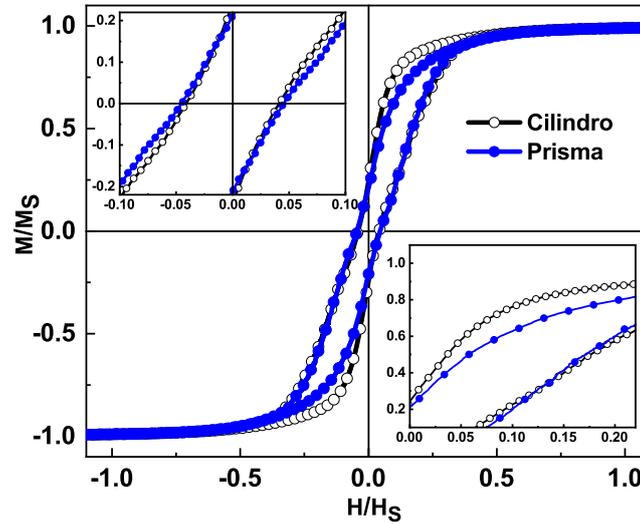
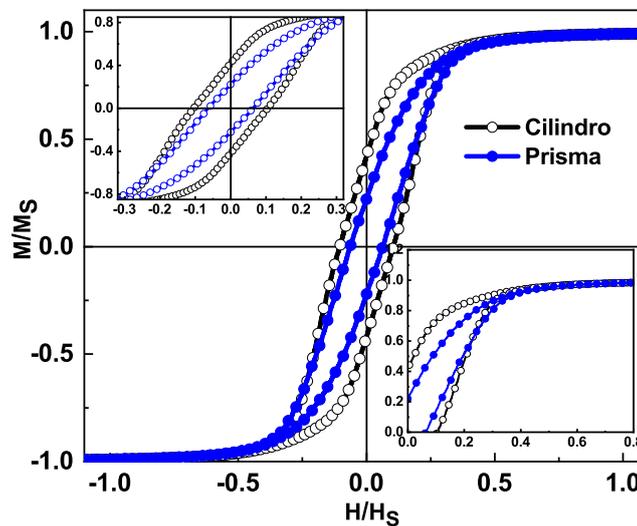


Figura 56 – Curvas de magnetização para as partículas depositadas nos recipientes e campo externo aplicado na direção perpendicular ao eixo de simetria do cilindro (direção \hat{x}). Concentração de partículas magnéticas - 60%



Fonte: Elaborada pelo autora.

$$\vec{\mu}_i(t) = \vec{\mu}_i^o + \vec{\alpha}_i(t). \quad (4.5)$$

O campo efetivo pode ser escrito como a soma de dois termos, um estático \vec{H}_i^0 e

outro dependente do tempo, $\vec{h}_i(t)$ que satisfazem a:

$$\frac{d\vec{\alpha}_i(t)}{dt} = \gamma[\vec{\mu}_i^o + \vec{\alpha}_i(t)] \times [\vec{H}_i^o + \vec{h}_i(t)], \quad (4.6)$$

onde:

$$\vec{H}_i^o = \sum_{j \neq i} \left[\frac{3}{r_{ij}^3} [(\vec{\mu}_j^o \cdot \hat{r}_{ij}) \cdot \hat{r}_{ij} - (\vec{\mu}_j^o)] \right] + \vec{H}_0, \quad (4.7)$$

e

$$\vec{h}_i(t) = \sum_{j \neq i} \left[\frac{3}{r_{ij}^3} [(\vec{\alpha}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \cdot \hat{r}_{ij} - (\vec{\alpha}_j)] \right]. \quad (4.8)$$

Assim,

$$\frac{d\vec{\alpha}_i(t)}{dt} = \gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{H}_o^i + \gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{h}_i(t) + \gamma\vec{\alpha}_i(t) \times \vec{h}_i(t) + \gamma\vec{\alpha}_i(t) \times \vec{H}_o^i. \quad (4.9)$$

Na configuração de equilíbrio $\vec{\mu}_i^o \times \vec{H}_o^i = 0$ e desprezando os termos de segunda ordem, a equação 4.9 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\vec{\alpha}_i(t)}{dt} = \gamma\vec{\alpha}_i(t) \times \vec{H}_o^i + \gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{h}_i(t). \quad (4.10)$$

Para a determinação da frequência (ω) dos modos normais da flutuação da magnetização ($\vec{\alpha}$), serão consideradas as soluções harmônicas do tipo $e^{-i\omega t}$. Substituindo essa solução na Eq. (4.10) é tem-se que:

$$-i\omega\vec{\alpha}_i = \gamma\vec{\mu}_i^o \times \vec{h}_i(t) + \gamma\vec{\alpha}_i \times \vec{H}_o^i. \quad (4.11)$$

Substituindo as expressões para os campos estático e dinâmico (\vec{H}_o^i e $\vec{h}_i(t)$), equações 4.7 e 4.8, respectivamente, é possível escrever um sistema linear homogêneo de equações formado a partir de 4.11. Se N é o número total de partículas, esse sistema de equações é uma matriz $3N \times 3N$ elementos, como abaixo:

$$-i\omega \begin{pmatrix} \alpha_1^x \\ \alpha_1^y \\ \alpha_1^z \\ \vdots \\ \alpha_n^x \\ \alpha_n^y \\ \alpha_n^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & \dots & m_{13N} \\ m_{21} & m_{22} & \dots & m_{23N} \\ & & \ddots & \\ m_{3N1} & m_{3N2} & \dots & m_{3N3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^x \\ \alpha_1^y \\ \alpha_1^z \\ \vdots \\ \alpha_n^x \\ \alpha_n^y \\ \alpha_n^z \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

que pode ser reescrita como:

$$(M + i\omega I_{3N}) \begin{pmatrix} \alpha_1^x \\ \alpha_1^y \\ \alpha_1^z \\ \vdots \\ \alpha_n^x \\ \alpha_n^y \\ \alpha_n^z \end{pmatrix} = 0, \quad (4.13)$$

onde "I" é a matriz identidade e "M" representa a matriz:

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & \dots & m_{13N} \\ m_{21} & m_{22} & \dots & m_{23N} \\ & & \ddots & \\ m_{3N1} & m_{3N2} & \dots & m_{3N3N} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

As frequências dos modos normais (ω) são os autovalores da matriz dos elementos m_{ij} . Tais frequências podem ser complexas, com valores finitos para as partes real e imaginária. Nestes casos, somente as soluções cuja parte imaginária é muito maior que a real foram consideradas, já que do contrário, as frequências estão associados aos modos evanescentes.

As Figuras 57 a 62 mostram a distribuição de frequências dos modos normais para as duas geometrias de recipientes estudadas e diferentes concentrações de material magnético (5%, 10%, 20%, 30%, 60% e 80%). Assim como no capítulo 3, as frequências foram agrupadas em intervalos de valores e o eixo vertical dos gráficos mostra a densidade de modos para cada intervalo. Os sistemas estudados não correspondem à partículas reais e as frequências, sendo função dos momentos magnéticos das partículas, estão escritas em unidades arbitrárias (u.a.).

Observando as figuras, pode-se notar que a distribuição das frequências depende da forma do recipiente e da concentração de material magnético presente. Para a mais baixa concentração analisada (5% e Figura 57), é possível verificar uma região até 1500 u.a. que possui maior densidade de frequências e é comum aos dois tipos de porta-amostra. Sendo comum aos dois recipientes, pode-se concluir que essa região carrega as informações referentes às interações interpartículas. As frequências mais altas, maiores que 2000 u.a., fornecem as informações da geometria de cada recipiente, já que tais regiões são diferentes nos dois sistemas.

O aumento na concentração de material magnético até 30%, representado nas Figuras 58, 59, 60, confirma esse comportamento e mostra uma região de mais baixa frequência bem definida, comum aos dois recipientes, e regiões de mais alta frequência com picos e comportamento característicos para cada porta-amostra.

Desta forma, é possível afirmar que:

1 - Os valores e dispersão das frequências dos modos apontam para uma influência relevante do formato do porta-amostra no comportamento coletivo das partículas, em particular para baixas concentrações.

2- A técnica adotada permite, para baixas concentrações, separar as frequências dos modos normais de vibração que sofrem maior influência da geometria do recipiente que contém a amostra (altas frequências), daquelas nas quais o comportamento das partículas é predominante.

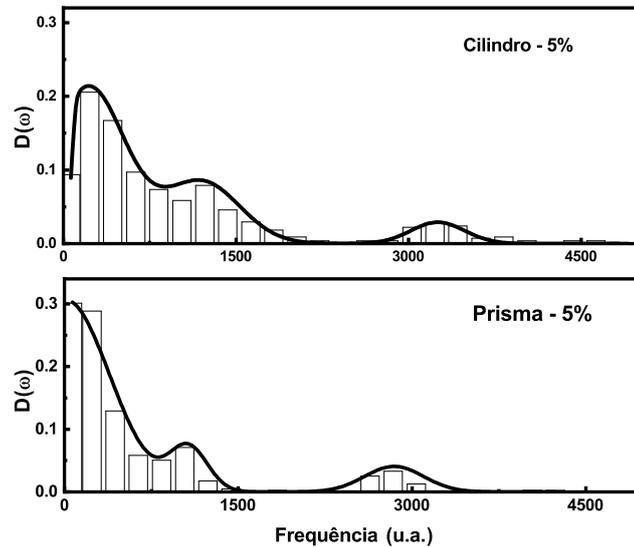
3- O aumento da concentração de material magnético e, a conseqüente elevação da quantidade de vizinhos e da interação dipolar entre as partículas, modifica a dispersão dos modos. Esse comportamento ocorre primeiro no cilindro, provavelmente, devido a sua elevada simetria. Para concentrações mais elevadas, 60% ou mais (Figuras 61 e 62) a densidade de modos tende ao mesmo comportamento, indicando a predominância dos efeitos da interação coletiva das partículas em comparação aos efeitos da geometria do recipiente.

Em resumo, os resultados obtidos indicam que os efeitos da geometria são maiores para baixas concentrações de material magnético (até 30%), após das quais a influência da interação dipolar predomina e o comportamento é determinado pelas características das partículas e de suas interações.

Além disso, como a localização da partícula magnética é definida randomicamente, foram realizadas diferentes simulações modificando a localização de cada partícula no recipiente, ou seja, alterando a configuração inicial dos sistemas. Nenhuma alteração dos resultados foi observada, indicando que, em média, para as mesmas concentrações, os modos calculados se devem à interação coletiva entre as partículas e às anisotropias inseridas no sistema pela superfícies dos recipientes. Desta forma, analisando os resultados estáticos e dinâmicos, fica evidente que o formato dos porta-amostras é relevante e interfere nas medidas efetuadas em sistemas

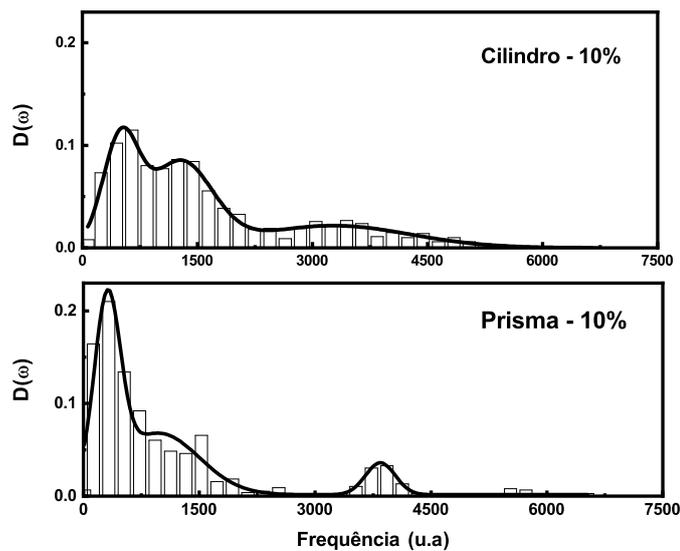
constituídos por conjunto de partículas, principalmente, para concentrações mais baixas.

Figura 57 – Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 5% de material magnético.



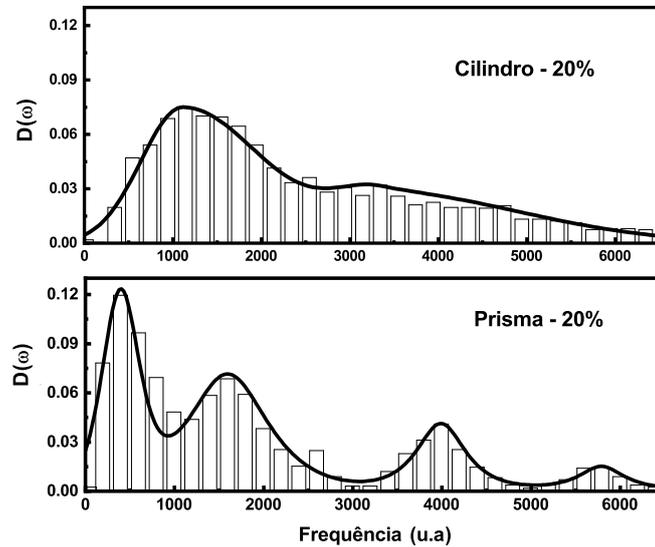
Fonte: Elaborada pelo autora.

Figura 58 – Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 10% de material magnético.



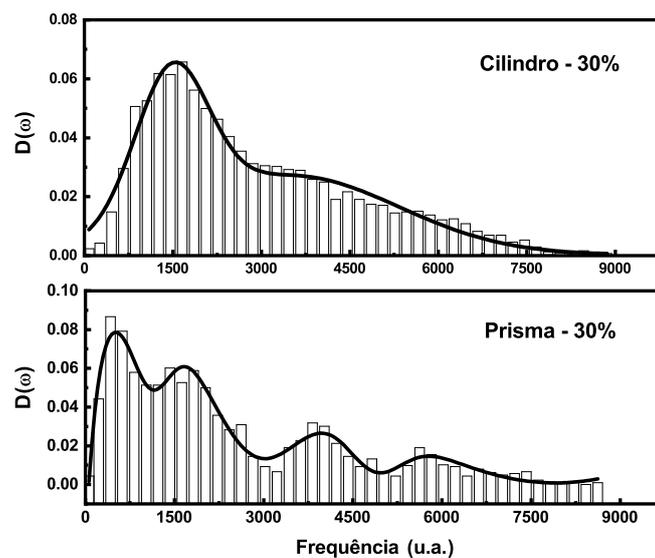
Fonte: Elaborada pelo autora.

Figura 59 – Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 20% de material magnético.



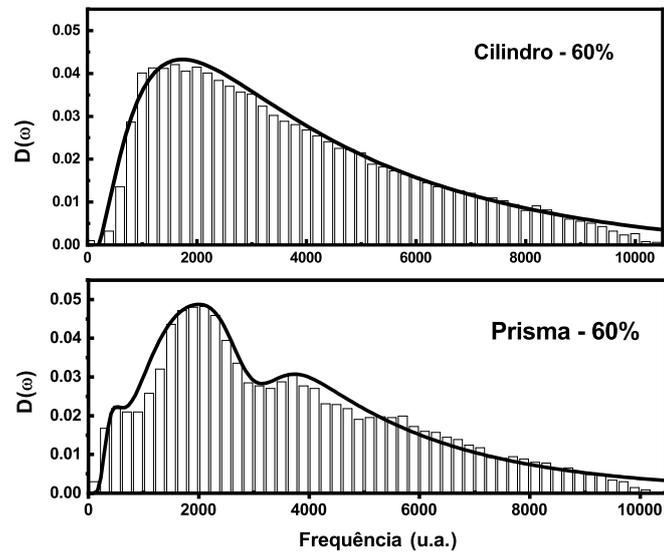
Fonte: Elaborada pelo autora.

Figura 60 – Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 30% de material magnético.



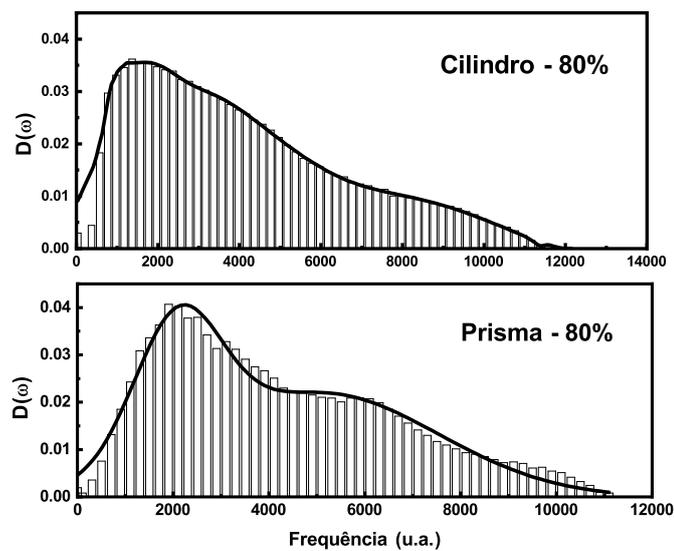
Fonte: Elaborada pelo autora.

Figura 61 – Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 60% de material magnético.



Fonte: Elaborada pelo autora.

Figura 62 – Densidade de frequência dos modos normais para partículas magnéticas depositadas em recipientes cilíndrico e de base triangular para uma concentração de 80% de material magnético.



Fonte: Elaborada pelo autora.

5 CONCLUSÃO

5.1 Conclusões

O estudo de nanopartículas magnéticas ocupa uma parcela significativa das investigações dos materiais, dentre outras razões, devido às propriedades peculiares que apresentam. Este trabalho apresenta resultados das investigações dos efeitos da forma e do volume das partículas no comportamento dos materiais antiferromagnéticos nanoestruturados e como o formato do recipiente que contém um conjunto de partículas afeta as propriedades medidas.

Evidências mostram que a redução do volume de uma partícula influencia o seu comportamento magnético, podendo resultar no surgimento de novas propriedades [8, 32–34]. Além disso, apesar dos avanços nas técnicas de sínteses de materiais, fato que permite um maior controle do volume e forma das partículas, ainda são observadas variações nas suas características físicas que podem influenciar nas medidas realizadas. Assim, o controle da forma das partículas durante a síntese é um procedimento difícil e uma análise de como essa variação modifica seu comportamento deve ser levada em consideração durante o estudo desses materiais.

O capítulo 3 desse trabalho apresenta os resultados da investigação de como a presença da superfície de uma partícula afeta o seu comportamento magnético. A quebra de simetria, gerada pela superfície promove uma descontinuidade na estrutura do material, gerando sub-redes magnéticas incompletas (momentos magnéticos descompensados) e alterando o comportamento das partículas nanoestruturadas. Por outro lado, em materiais nos quais os efeitos do volume são dominantes, tais quebras de simetria não afetam significativamente as propriedades medidas e podem ser ignoradas. Na metodologia adotada é possível controlar o volume e a forma da nanopartícula, gerando materiais com diferentes quantidades de momentos magnéticos descompensados, e permitindo uma análise de como essa variação afeta a curva de magnetização e os modos normais de vibração.

A investigação dos efeitos da forma e do volume da partícula foi feita utilizando os parâmetros que caracterizam dois materiais, MnF_2 e NiO , com diferentes redes cristalinas, bcc e fcc, respectivamente. Foi considerado que os momentos magnéticos dos íons que compõem a partícula interagem entre si através da interação de troca. Os valores calculados para a coercividade das partículas de MnF_2 evidenciam como a inversão do sentido da magnetização está relacionada com o número de momentos magnéticos descompensados e que esta quantidade é, diretamente, afetada pela forma da partículas. Os resultados mostram que quanto maior a quantidade de momentos descompensados, menor o campo coercitivo da partícula. Além da coercividade, os resultados apresentados mostram que a magnetização remanente depende do

número de coordenação (vizinhos da rede magnética), sendo também, afetada pelas características geométricas analisadas (forma e tamanho).

A investigação das propriedades estáticas do Óxido de Níquel (*NiO*), que tem rede cristalina e configuração magnética mais complexas que o *MnF₂*, mostrou os efeitos, na curva de magnetização, provocados pela orientação do campo magnético aplicado em relação aos eixos cristalográficos. Foi demonstrado que a existência de uma anisotropia afeta o comportamento magnético da partícula. Quando o campo magnético externo é aplicado na direção do eixo-fácil do *NiO* ($\langle 11\bar{2} \rangle$), o material permanece na fase AFM, mesmo para campos baixos, e quando o campo é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, a partícula responde como um antiferromagnético na fase *canted*. Essas variações de comportamento na curva de magnetização comprova a importância da relação entre a direção do campo aplicado e a anisotropia cristalográfica das partículas.

A análise do comportamento dinâmico do *NiO* foi realizado através da determinação dos modos normais de vibração e revelou que as frequências mais altas calculadas não dependem da forma da partícula, sugerindo que elas devem estar associados às interações dos íons mais internos, já que o formato do material afeta, apenas, os íons mais próximos da superfície. A região de mais baixa frequência, que é diferente para cada formato de partícula, mostrou a influência da forma da superfície e pode fornecer informações para a caracterização dos materiais.

Apesar da importância do estudo de cada partícula para a melhor compreensão do comportamento dos materiais, as medidas experimentais são feitas em um conjunto de partículas, fato que torna difícil separar a influência de cada elemento dos efeitos coletivos nos resultados obtidos. Por exemplo, a anisotropia cristalina de cada partícula é fator determinante para a caracterização das propriedades magnéticas das partículas como mostra o resultado estático do *NiO*. No entanto dentro dos porta-amostras, devido a posição randômica, é difícil controlar esse fator, em relação à direção de aplicação do campo magnético [98]. Assim, uma técnica para simular um sistema de um conjunto de partículas dentro de um recipiente foi desenvolvida no capítulo 4 e investigamos como a forma do recipiente que contém um material afeta os resultados das medidas de algumas propriedades magnéticas de um conjunto de partículas. A análise foi feita utilizando um pó constituído por partículas magnéticas e não-magnéticas e foi demonstrado que o formato do recipiente, introduz uma anisotropia no sistema e modifica o comportamento coletivo do material.

Foram estudados aglomerados formados por partículas de mesma forma, momento magnético e volume, que interagem entre si através da interação dipolar. A uniformidade das partículas tem como objetivo garantir que a única característica variável na análise seja o formato do recipiente. Foram investigados recipientes com dois diferentes formatos: um cilindro e um prisma de base triangular. Os resultados estáticos foram determinados através do cál-

culo da curva de magnetização e demonstraram que a diferença de forma acrescenta ao sistema uma anisotropia que foi observada quando a direção do campo externo aplicado foi alterada. A metodologia adotada permite caracterizar cada momento magnético (módulo, direção e sentido) contido no recipiente e foi demonstrado como, mesmo na ausência de campo externo, as superfícies do porta-amostra afetam diretamente o comportamento do conjunto de partículas, formando padrões característicos em cada porta-amostra.

Ainda para a análise dos efeitos do formato do recipiente no comportamento coletivo dos materiais, foram calculados os modos normais de vibração, para diferentes concentrações de material magnético. Os resultados obtidos mostraram que há regiões de baixa frequência dos modos normais que são comuns aos dois formatos de porta-amostras e que devem, portanto, estar relacionadas às características das partículas e suas interações. O aumento da concentração de partículas magnéticas na amostra torna a interação dipolar o fator determinante no cálculo das frequências, e nota-se que, mesmo para formatos diferentes de recipientes, os dois sistemas tendem ao mesmo comportamento, demonstrando que para altas concentrações (maiores que 60%) as vizinhanças de cada partícula são, praticamente as mesmas, e que os modos normais se tornam menos sensíveis à geometria do porta-amostra.

5.2 Perspectivas

O estudo das nanopartículas é uma área fértil para pesquisa, permitindo diversas possibilidades de investigações. As técnicas desenvolvidas nesse trabalho permitem investigar uma variedade de propriedades das nanopartículas e relacioná-las com características específicas, como a temperatura, impurezas, o volume, entre outros. Dentre os fatores que afetam o comportamento das nanopartículas o aumento da temperatura promove variações em diversas propriedades magnéticas dos materiais, como a magnetização e o campo coercitivo [99, 100]. Uma complementação do estudo do comportamento das partículas, descrito no capítulo 3 deste trabalho, é investigar as implicações do aumento da temperatura nas propriedades calculadas, relacionando-as com o volume das nanopartículas.

Além disso, utilizando a técnica desenvolvida nesse trabalho para descrever uma partícula é possível analisar, separadamente, os efeitos de *bulk* e da superfície, relacionando-os com a quantidade de momentos descompensados e/ou a propagação desse efeito no interior da partícula.

Outro fator determinante no estudo de um conjunto de partículas magnéticas é a variação do volume e forma durante a síntese das partículas e que afetam os resultados obtidos nas medidas coletivas efetuadas. Experimentalmente, a distribuição de tamanho e forma de partículas é feita utilizando medidas de XRD e imagens TEM [101]. Para novas investigações do comportamento coletivo dos materiais poderá ser incluída na simulação computacional uma dis-

tribuição de volume das partículas monodomínio, o que permitirá obter resultados que simulam os processos reais de preparação das nanopartículas. De forma geral, em simulações computacionais, podem ser utilizadas funções gaussianas para descrever a distribuição de volume [102] dos materiais e, utilizando a metodologia apresentada no capítulo 4, uma investigação mais ampla pode ser feita mostrando como essa variação de tamanho das partículas afeta as medidas experimentais.

Por outro lado, fatores como temperatura e interação dipolar são importantes e influenciam o comportamento coletivo das partículas, permitindo uma descrição mais ampla dos sistemas constituídos por um pó dentro de um recipiente. A influência desses fatores no surgimento e/ou alteração de vórtex e padrões de distribuição dos momentos magnéticos de cada partícula, pode ser investigada através da inclusão dessas características no modelo apresentado. Assim, as técnicas apresentadas nesse trabalho possibilitam que novas investigações sejam realizadas e complementem trabalhos já publicados [1, 14, 93, 102], contribuindo para uma melhor compreensão do comportamento de sistemas constituídos por nanopartículas magnéticas.

REFERÊNCIAS

- [1] PAOLA, C. D.; D'AGOSTA, R.; BALETTO, F. Geometrical effects on the magnetic properties of nanoparticles. *Nano Letters*, v. 16, n. 4, p. 2885–2889, 2016. PMID: 27007172. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00916>>.
- [2] MIAO, Q. et al. Magnetic properties of n-doped graphene with high curie temperature. *Scientific Reports*, v. 6, n. 21832, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep21832>>.
- [3] MIAO, Q. et al. Effect of defects controlled by preparation condition and heat treatment on the ferromagnetic properties of few-layer graphene. *Scientific Reports*, v. 7, n. 5877, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-017-06224-w>>.
- [4] BLOIS, M. S. Preparation of thin magnetic films and their properties. *Journal of Applied Physics*, v. 26, n. 8, p. 975–980, 1955. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1722148>>.
- [5] GOTO, E. et al. Magnetization and switching characteristics of composite thin magnetic films. *Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 9, p. 2951–2958, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1714613>>.
- [6] KISELEV, N. S. et al. Chiral skyrmions in thin magnetic films: new objects for magnetic storage technologies? *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 44, n. 39, p. 392001, sep 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/39/392001>>.
- [7] SHENG, P.; WANG, B.; LI, R. Flexible magnetic thin films and devices. *Journal of Semiconductors*, IOP Publishing, v. 39, n. 1, p. 011006, jan 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/1/011006>>.
- [8] DORMANN, J. L.; FIORANI, D.; TRONC, E. Magnetic relaxation in fine-particle systems. In: _____. *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1997. cap. 04, p. 283–494. ISBN 9780470141571. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470141571.ch4>>.
- [9] MØRUP, S.; TRONC, E. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 72, p. 3278–3281, May 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.3278>>.
- [10] ARORA, S.; WAHAJUDDIN. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: magnetic nanoplatforms as drug carriers. *International Journal of Nanomedicine*, v. 7, p. 3445–3471, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.2147/IJN.S30320>>.
- [11] SINGAMANENI, S. et al. Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C1JM11845E>>.
- [12] YIGIT, M.; MOORE, A.; MEDAROVA, Z. Magnetic nanoparticles for cancer diagnosis and therapy. *Pharm Res.*, v. 29, p. 1180–1188, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11095-012-0679-7>>.

- [13] RUMENAPP, C.; GLEICH, B.; HAASE, A. Magnetic nanoparticles in magnetic resonance imaging and diagnostics. *Pharm. Res.*, v. 29, p. 1165–1179, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11095-012-0711-y>>.
- [14] Wu, L. et al. Numerical analysis of electromagnetically induced heating and bioheat transfer for magnetic fluid hyperthermia. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 51, n. 2, p. 1–4, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2358268>>.
- [15] WONG, D. W. et al. Magneto-actuated cell apoptosis by biaxial pulsed magnetic field. *Scientific Reports*, v. 7, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-017-11279-w>>.
- [16] WEAVER, J. B. The use of magnetic nanoparticles in thermal therapy monitoring and screening: Localization and imaging (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 7, p. 07B317, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3675994>>.
- [17] GOIRIENA-GOIKOETXEA, M. et al. Disk-shaped magnetic particles for cancer therapy. *Applied Physics Reviews*, v. 7, n. 1, p. 011306, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5123716>>.
- [18] PEIXOTO, L. et al. Magnetic nanostructures for emerging biomedical applications. *Applied Physics Reviews*, v. 7, p. 011310, 03 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5121702>>.
- [19] FIGUEROLA, A. et al. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. *Pharmacological research*, v. 62, n. 2, p. 126–43, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.phrs.2009.12.012>>.
- [20] TOMBÁČZ, E. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Recent trends in design and synthesis of magnetoresponsive nanosystems. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 468, n. 3, p. 442–53, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2015.08.030>>.
- [21] CHENG, M.-Y. et al. Size effect of nickel oxide for lithium ion battery anode. *Journal of Power Sources*, v. 253, p. 27 – 34, 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313020053>>.
- [22] RICHTER, H. J. The transition from longitudinal to perpendicular recording. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 40, n. 9, p. R149–R177, apr 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/9/r01>>.
- [23] MALIK, P.; PANDYA, S.; KATYAL, V. Synthesis and application of magnetic nanomaterials for memory storage devices. *International Journal of Advance Research, IJOAR*, v. 1, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1783.1764>>.
- [24] MORALES, R. et al. Antiferromagnetic/ferromagnetic nanostructures for multidigit storage units. *Applied Physics Letters*, v. 104, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4862317>>.
- [25] REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos Eletrônicos*. São Paulo: Livraria da Física, 2015. ISBN 85-88235-27-6.
- [26] LANTZ, M. et al. 317 Gb/in² recording areal density on strontium ferrite tape. *TechRxiv*. Disponível em: <<https://doi.org/10.36227/techrxiv.13379594.v1>>.

- [27] DWIVEDI, N. et al. Graphene overcoats for ultra-high storage density magnetic media. *Nature Communications*, v. 12, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22687-y>>.
- [28] ROTH, W. L. Magnetic structures of *MnO*, *FeO*, *CoO*, and *NiO*. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 110, p. 1333–1341, Jun 1958. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.110.1333>>.
- [29] LOUDON, J. C. Antiferromagnetism in *NiO* observed by transmission electron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 109, p. 267204, Dec 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.267204>>.
- [30] TZOUFRAS, M.; GROBIS, M. K. Dynamics of single-domain magnetic particles at elevated temperatures. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 17, n. 10, p. 103014, oct 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/10/103014>>.
- [31] BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 130, p. 1677–1686, Jun 1963. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.130.1677>>.
- [32] MARGARIS, G.; TROHIDOU, K.; KACHKACHI, H. Surface effects on the magnetic behavior of nanoparticle assemblies. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 85, p. 024419, Jan 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.024419>>.
- [33] KODAMA, R. H. et al. Surface spin disorder in *NiFe₂O₄* nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 394–397, Jul 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.394>>.
- [34] KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, S. A.; BERKOWITZ, A. E. Finite size effects in antiferromagnetic *NiO* nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 79, p. 1393–1396, Aug 1997. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.1393>>.
- [35] BIASI, E. D. et al. Large surface magnetic contribution in amorphous ferromagnetic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 144416, Mar 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.144416>>.
- [36] KACHKACHI, H. et al. Surface effects in nanoparticles: application to maghemite *Fe₂O₃*. *Eur. Phys. J. B*, v. 14, n. 4, p. 681–689, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s100510051079>>.
- [37] TRONC, E. et al. Surface-related properties of γ *Fe₂O₃* nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 221, n. 1, p. 63–79, 2000. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885300003693>>.
- [38] COEY, J. M. D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 27, p. 1140–1142, Oct 1971. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.27.1140>>.
- [39] KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, A. E. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 6321–6336, Mar 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.6321>>.

- [40] PERES, P. et al. New sample holder geometry for high precision isotope analyses. *Surface and Interface Analysis*, v. 45, 01 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/sia.5061>>.
- [41] GILLIS, R. C. et al. A sample holder for simultaneous raman and neutron vibrational spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, v. 89, n. 1, p. 013112, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4997933>>.
- [42] HANSON, G. et al. The effect of sample holder geometry on electromagnetic heating of nanoparticle and nacl solutions at 13.56 mhz. *IEEE transactions on bio-medical engineering*, v. 59, 09 2012.
- [43] KITTEL, C. *Física do Estado Sólido*. Rio de janeiro: LTC, 2006. ISBN 85-216-1505-1.
- [44] Weiss, Pierre. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 6, n. 1, p. 661–690, 1907. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/jphystap:019070060066100>>.
- [45] Heisenberg, W. Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, v. 49, n. 1, p. 619 – 636, 1928. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01328601>>.
- [46] RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 96, p. 99–102, Oct 1954. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.96.99>>.
- [47] KASUYA., T. Electrical resistance of ferromagnetic metals. *Prog. Theor. Phys.*, v. 16, july 1956. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.950.8357&rep=rep1&type=pdf>>.
- [48] BLOEMBERGEN, N.; ROWLAND, T. J. Nuclear spin exchange in solids: Tl^{203} and Tl^{205} magnetic resonance in thallium and thallic oxide. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 97, p. 1679–1698, Mar 1955. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.97.1679>>.
- [49] GILLES, M. A. Superexchange interaction energy for $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ linkages. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 109, p. 777–781, Feb 1958. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.109.777>>.
- [50] NOVAK, M. A. *Introdução ao Magnetismo*. IF-UFRJ, 2012. Disponível em: <<https://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>>.
- [51] KNELLER, E. *Ferromagnetismus*. [S.l.]: Springer, Berlin, 1962.
- [52] GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e Ressonância magnética em Sólidos*. [S.l.]: edusp, 2009. ISBN 978-85-65837-09-5.
- [53] CAIZER, C. *Nanoparticle Size Effect on Some Magnetic Properties*. Cham: Springer International Publishing, 2016. 475-519 p.
- [54] NéEL, L. Magnetic surface anisotropy and superlattice formation by orientation. *J. Phys. Radium*, v. 15, n. 4, p. 225–239, 1954. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/jphysrad:01954001504022500>>.

- [55] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjet.*, v. 8, p. 153, 1935. Disponível em: <<http://cds.cern.ch/record/437299>>.
- [56] ASHCROFT, N. W.; MERMI, N. D. *Física do Estado Sólido*. São Paulo: Cengage learning, 2011. ISBN 85-216-1505-1.
- [57] FARIA, R.; LIMA, L. *Introdução ao magnetismo dos Materiais*. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [58] PAPAETHYMIU, G. C. Nanoparticle magnetism. *Nano Today*, v. 4, n. 5, p. 438 – 447, 2009. ISSN 1748-0132. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013209000929>>.
- [59] MØRUP, S. et al. Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 19, n. 21, p. 213202, may 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/21/213202>>.
- [60] BILLAS, I. M.; CHÂTELAIN, A.; HEER, W. A. de. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters. American Association for the Advancement of Science, v. 265, n. 5179, p. 1682–1684, 1994. Disponível em: <<https://10.1126/science.265.5179.1682>>.
- [61] BILLAS, I. M.; CHÂTELAIN, A.; HEER, W. A. de. Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 168, n. 1, p. 64 – 84, 1997. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885396006944>>.
- [62] Berkowitz, A.; Lahut, J.; VanBuren, C. Properties of magnetic fluid particles. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 16, n. 2, p. 184–190, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/TMAG.1980.1060632>>.
- [63] CAIZER, C. Magnetic properties of the novel nanocomposite $(Zn_{0.15}Ni_{0.85}Fe_2O_4)_{0.15}/(SiO_2)_{0.85}$ at room temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 6, p. 1056–1062, 2008. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307009419>>.
- [64] EISBERG; RESNIC. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. ISBN 85-700-1309-4.
- [65] ZYSLER, R. et al. Surface effect in the magnetic order of antiferromagnetic nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, v. 384, n. 1, p. 277 – 281, 2006. ISSN 0921-4526. LAW3M-05. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452606013275>>.
- [66] KODAMA, R. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, n. 1, p. 359 – 372, 1999. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399003479>>.
- [67] TROHIDOU, K. *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles. Monte Carlo studies of surface and interface effects in magnetic nanoparticles*. New York: Springer, 2005. ISBN 0-387-23279-6.

- [68] MAAZ, K.; KARIM, S.; GIL-HOKIM. Effect of particle size on the magnetic properties of $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x \approx 0.3$) nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, v. 549, p. 67 – 71, 2012. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926141200975X>>.
- [69] GOYA, G. F. et al. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 5, p. 3520–3528, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1599959>>.
- [70] CHOI, E.; AHN, Y.; HAHN, E. Size dependence of the magnetic properties in superparamagnetic zinc-ferrite nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 53, p. 2090–2094, 10 2008.
- [71] CHATTERJEE, J.; HAIK, Y.; CHEN, C.-J. Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 257, n. 1, p. 113–118, 2003. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885302010661>>.
- [72] PEDDIS, D. et al. Beyond the effect of particle size: Influence of $CoFe_2O_4$ nanoparticle arrangements on magnetic properties. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 10, p. 2005–2013, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm303352r>>.
- [73] CAIZER, C.; STEFANESCU, M. Magnetic characterization of nanocrystalline Zn ferrite powder prepared by the glyoxylate precursor method. *IOP Publishing*, v. 35, n. 23, p. 3035–3040, nov 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/23/301>>.
- [74] CHEN, J. P. et al. Size-dependent magnetic properties of $MnFe_2O_4$ fine particles synthesized by coprecipitation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 9288–9296, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.9288>>.
- [75] MØRUP, S.; HANSEN, M.; FRANDBSEN, C. Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 1, p. 182–190, 2010. ISSN 2190-4286. Disponível em: <<https://doi.org/10.3762/bjnano.1.22>>.
- [76] SÁNCHEZ, F. H. et al. Dipolar interaction and demagnetizing effects in magnetic nanoparticle dispersions: Introducing the mean-field interacting superparamagnet model. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 13, p. 134421, 2017.
- [77] ALSAEI, J.; EL-HILO, M.; CHANTRELL, R. Distributions of dipolar interaction fields in nano-granular magnetic systems. *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 023902–023902, 07 2011.
- [78] PETIT, C. et al. Collective magnetic properties of organizations of magnetic nanocrystals. *Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures*, p. 251 – 278, 05 2006.
- [79] SAIKIA, K.; SARMA, D.; DEB, P. Organization dependent collective magnetic properties of secondary nanostructures with differential spatial ordering and magnetic easy axis orientation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 408, p. 127–136, 2016. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531630141X>>.

- [80] KONWAR, K.; KAUSHIK, S. D.; DEB, P. Easy axes orientation dependent model for collective magnetic behaviour of zinc ferrite nanoparticles assembly. *AIP Conference Proceedings*, v. 2265, n. 1, p. 030548, 2020. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0016631>>.
- [81] JIN, D.; KIM, H. Effects of sample container morphology on agglomeration dynamics of magnetite nanoparticles under magnetic field. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 37, 11 2016.
- [82] KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, A. E. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 6321–6336, Mar 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.6321>>.
- [83] KIM, T.; SHIMA, M. Reduced magnetization in magnetic oxide nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 9, p. 09M516, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2712825>>.
- [84] MILLS, D. L.; BURSTEIN, E. Polaritons: the electromagnetic modes of media. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 37, n. 7, p. 817–926, jul 1974. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0034-4885/37/7/001>>.
- [85] SIZANOV, A.; SYROMYATNIKOV, A. Antiferromagnet with two coupled antiferromagnetic sublattices in a magnetic field. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, v. 23, p. 146002, 03 2011.
- [86] GOROBETS, Y.; GOROBETS, Y.; KULISH, V. Spin waves in a two-sublattice antiferromagnet. a self-similar solution of the landau-lifshitz equation. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, v. 42, p. 52–61, 2017. ISSN 1007-5704. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1007570416301484>>.
- [87] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 4, p. S120–S129, 1959. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2185850>>.
- [88] DUFEK, P.; SCHWARZ, K.; BLAHA, P. Electronic and magnetic structure of MnF_2 and NiF_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 48, p. 12672–12681, Nov 1993. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.12672>>.
- [89] YAMANI, Z.; TUN, Z.; RYAN, D. H. Neutron scattering study of the classical antiferromagnet mnf_2 : a perfect hands-on neutron scattering teaching coursespecial issue on neutron scattering in canada. *Canadian Journal of Physics*, v. 88, n. 10, p. 771–797, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/P10-081>>.
- [90] WHITE, R. M. *Quantum Theory of Magnetism*. [S.l.]: Springer.
- [91] STOUT, J. W.; REED, S. A. The crystal structure of MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 and ZnF_2 . *Journal of the American Chemical Society*, v. 76, n. 21, p. 5279–5281, 1954. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01650a005>>.
- [92] GOLOSOVSKY, I. et al. Magnetic order in an MnF_2 epitaxial layer with the orthorhombic structure. *JETP Letters*, v. 83, p. 152–155, 04 2006.

- [93] LIMA, A. T.; DANTAS, A. L.; ALMEIDA, N. Magnetic properties of crystalline nanoparticles with different sizes and shapes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 425, p. 72 – 77, 2017. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885316327536>>.
- [94] YAMADA, T. Spin configuration in antiferromagnetic domain walls of the *nio*-type crystals. *Journal of the Physical Society of Japans*, v. 21, p. 650–6642, 04 1966. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.21.6501>>.
- [95] MILANO, J.; GRIMSDITCH, M. Magnetic field effects on the *nio* magnon spectra. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 094415, Mar 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.094415>>.
- [96] HUTCHINGS, M. T.; SAMUELSEN, E. J. Measurement of spin-wave dispersion in *nio* by inelastic neutron scattering and its relation to magnetic properties. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 6, p. 3447–3461, Nov 1972. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.3447>>.
- [97] LI CHRISTINA W. KARTIKOWATI, S. H. T. O. I. T. I. Q.; OKUYAMA, K. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline fe_3o_4 nanoparticles. *Scientific Reports*, v. 7, n. 9, p. 09M516, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09897-5>>.
- [98] OTA, S. et al. Effects of size and anisotropy of magnetic nanoparticles associated with dynamics of easy axis for magnetic particle imaging. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 474, p. 311–318, 2019. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318319097>>.
- [99] SILVA, M. d. Dias da et al. Thermal hysteresis of interface biased dipolar coupled nanoelements. *Journal of Applied Physics*, v. 113, p. 17D710, 05 2013.
- [100] NKURIKIYIMFURA, I. et al. Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized via coprecipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 846, p. 156344, 2020. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820327080>>.
- [101] CHESNEL, K. et al. Particle size effects on the magnetic behaviour of 5 to 11 nm Fe_3O_4 nanoparticles coated with oleic acid. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, v. 521, p. 012004, jun 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1742-6596/521/1/012004>>.
- [102] ALI, S. R. et al. Effect of particle size distribution on magnetic behavior of nanoparticles with uniaxial anisotropy. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 27, n. 9, p. 097503, sep 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/9/097503>>.