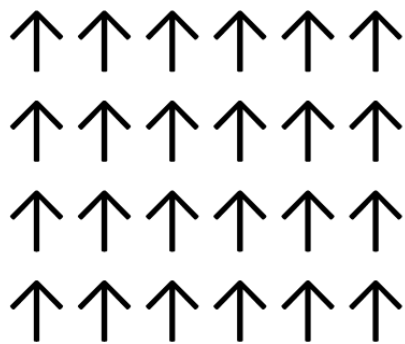


# MATERIAIS MAGNETICAMENTE ORDENADOS

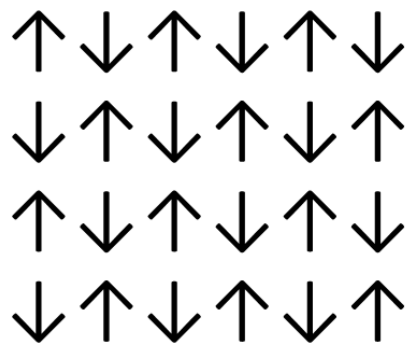
Prof. José A. H. Coaquira

1

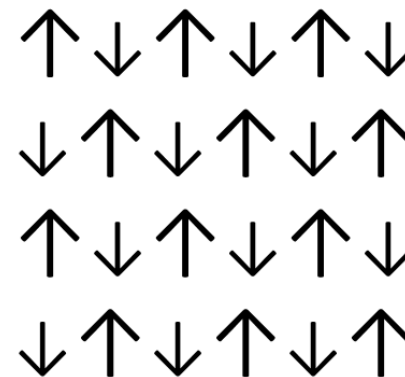
- os materiais ordenados apresentam os seus spins alinhados.



ferro



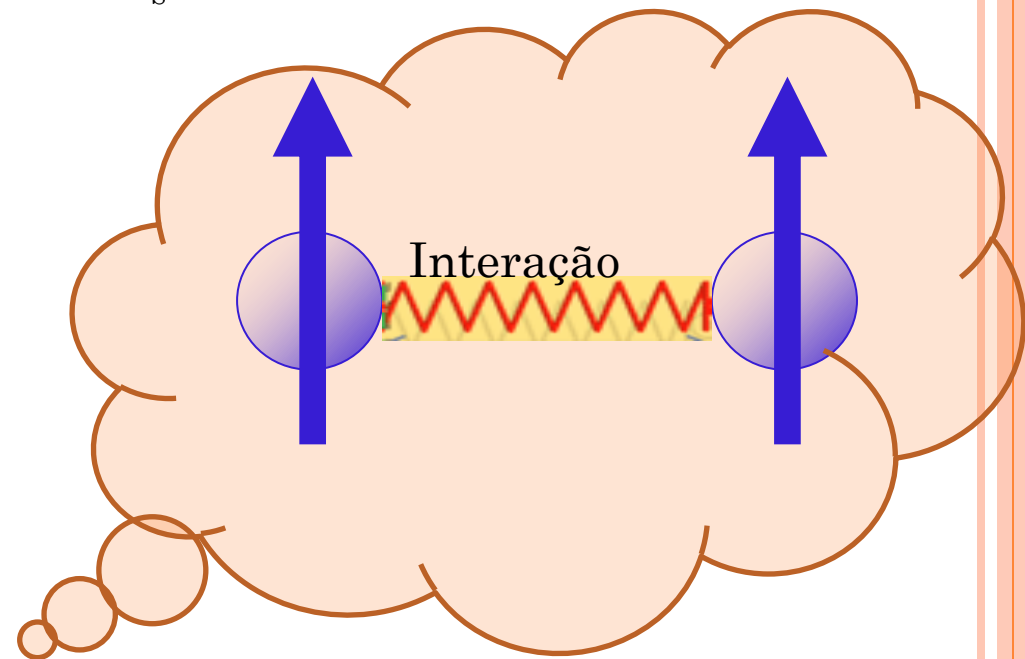
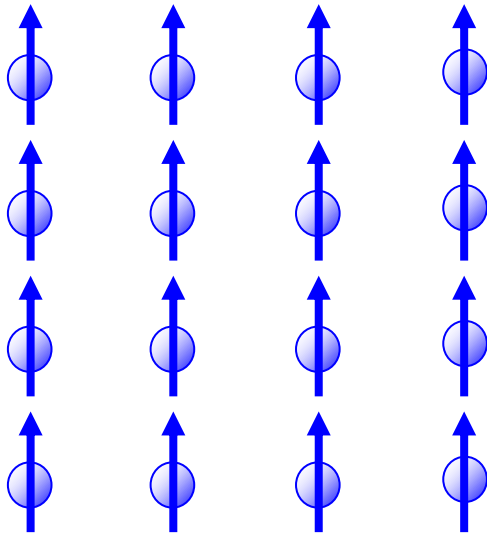
antiferro



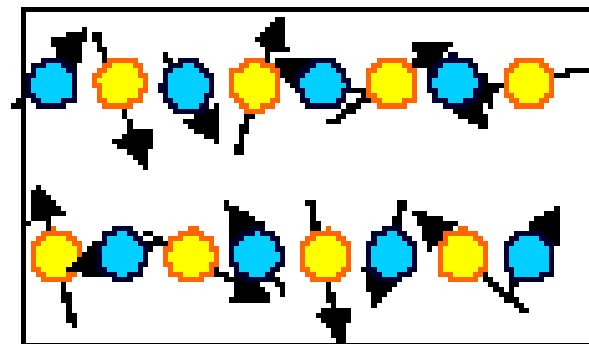
ferri

# FERROMAGNETISMO: PROPRIEDADES BÁSICAS

- Abaixo da temperatura de Curie  $T_C$ , os materiais ferromagnéticos possuem magnetização espontânea  $M_s$ .

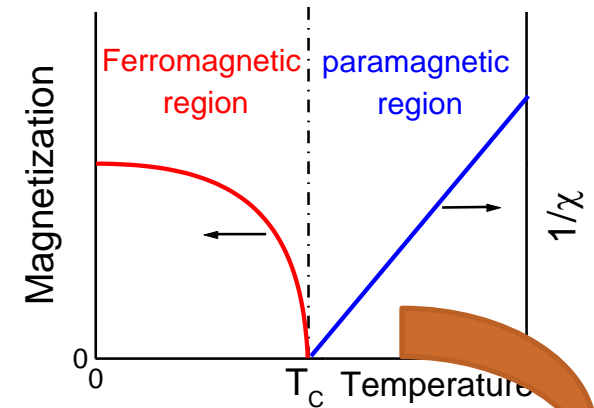
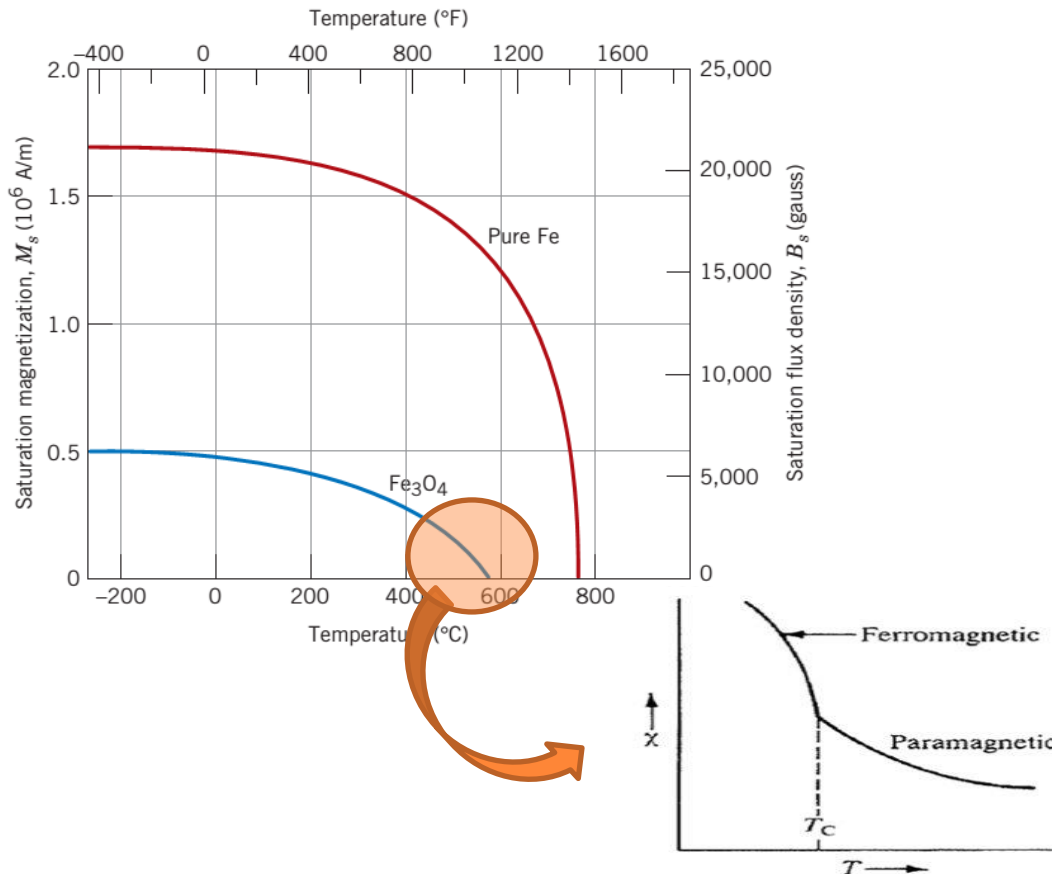


**Paramagneto:** Estrutura magnética desordenada, que flutua no tempo. A média temporal proporciona magnetização nula.

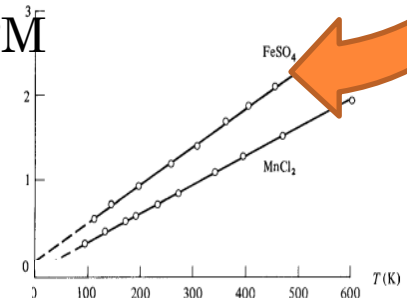


# PROPRIEDADES BÁSICAS

- A magnetização espontânea depende de  $T$ ; é máxima em 0 K, decresce com  $T$ .
- A magnetização espontânea desaparece acima da temperatura crítica ( $T_C$ ) e o material se comporta como paramagneto com os momentos magnéticos orientados aleatoriamente.
- Ao esfriar abaixo de  $T_C$ , a  $M_s$  reaparece com igual intensidade.



Resposta similar aos PM



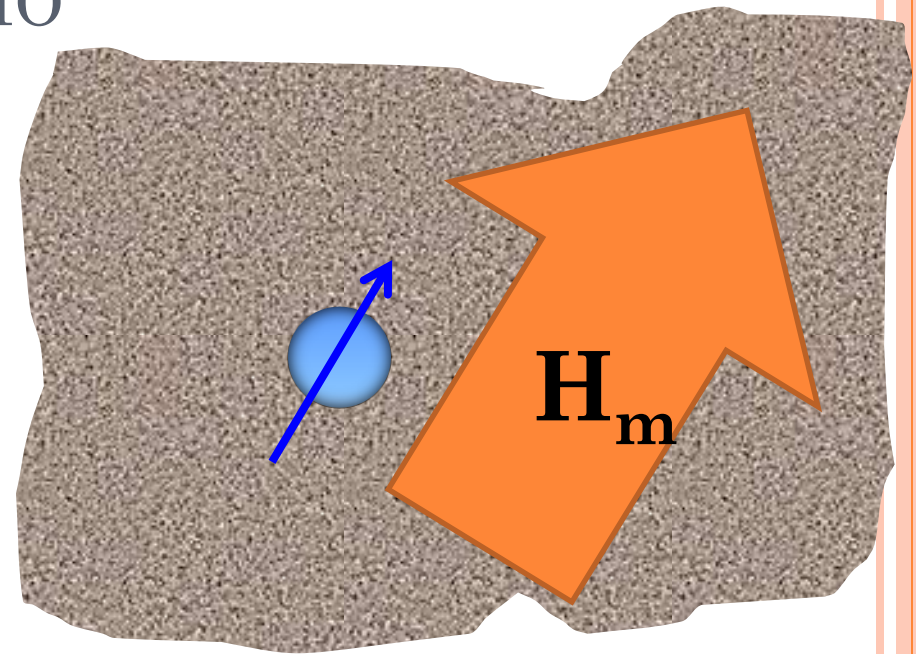
# TEORIA DE CAMPO MEDIO

- Qual é a origem dos campos magnéticos efetivos de  $\sim 100\text{T}$ ?
- Campo dipolar

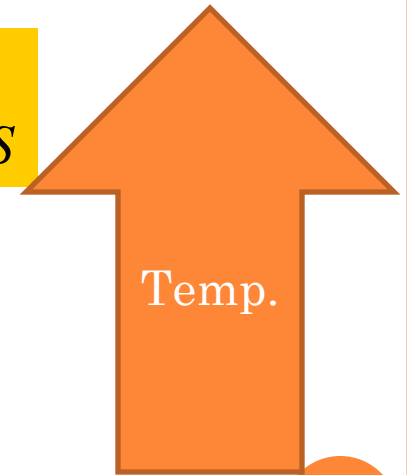
$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})}{r^5} \vec{r} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} \right]$$

Se  $\mu=1\mu_B$  e  $r=0.1\text{nm}$ , temos que  $B\sim 1\text{ T}$   
( $H=10000\text{ Oe}$ ).

- Weiss (1907) num ferromagneto existe um campo interno (molecular) proporcional a sua magnetização espontânea ( $\vec{M}_S$ ).
- Este campo deve ser enorme e capaz de produzir uma fração significativa de saturação a temperatura ambiente.
- O coeficiente de campo molecular,  $\lambda$ ,  $\sim 100$ .

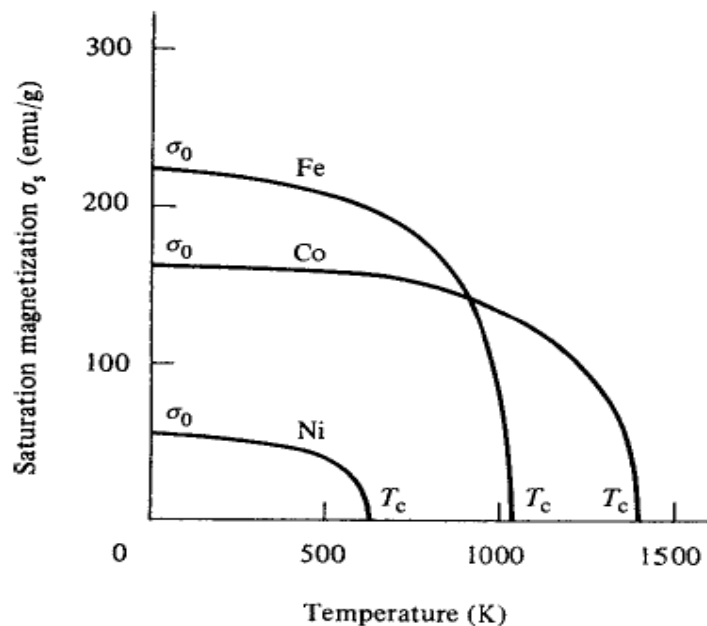


$$\vec{H}_m = \lambda \vec{M}_S$$



# CAMPO MÉDIO

- A temperatura  $T_C$  eh a temperatura de Curie acima da qual o campo molecular desaparece.
- Em  $T > T_C$ , fase paramagnetica (desordenada).  
Em  $T < T_C$ , fase ferromagnetica (ordenada).
- Conhecendo  $T_C$  pode quantificar-se a constante  $\lambda$ .



Material	Curie temperature (K)
Fe	1043
Co	1388
Ni	627
Gd	293
Dy	85
CrBr <sub>3</sub>	37
Au <sub>2</sub> MnAl	200
Cu <sub>2</sub> MnAl	630
Cu <sub>2</sub> MnIn	500
EuO	77
EuS	16.5
MnAs	318
MnBi	670
GdCl <sub>3</sub>	2.2
Fe <sub>2</sub> B	1015
MnB	578

# CAMPO MEDIO

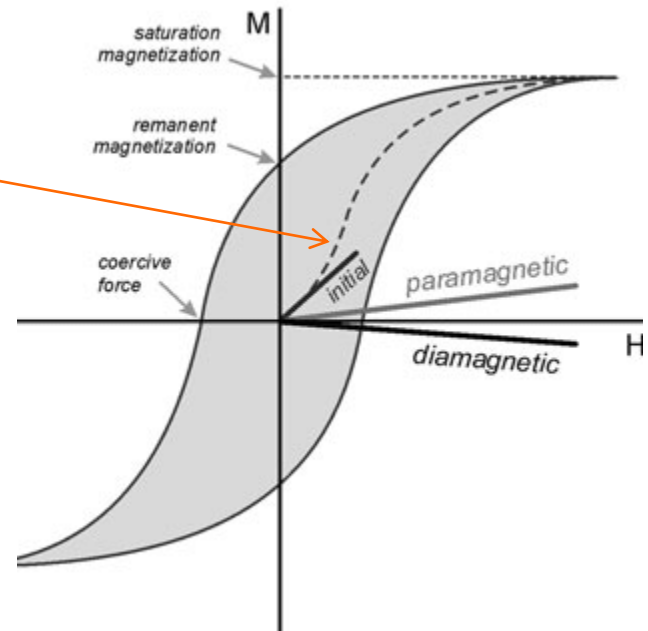
- Sob a ação de  $\mathbf{H}_m$ , a magnetização é dada pela função de Brillouin:

onde,  $x = \mu_0 \mu (H_m + H) / kT$

$$M_s = N\mu B_J(x)$$

$$M_0 = N\mu$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}$$



# CAMPO MÉDIO

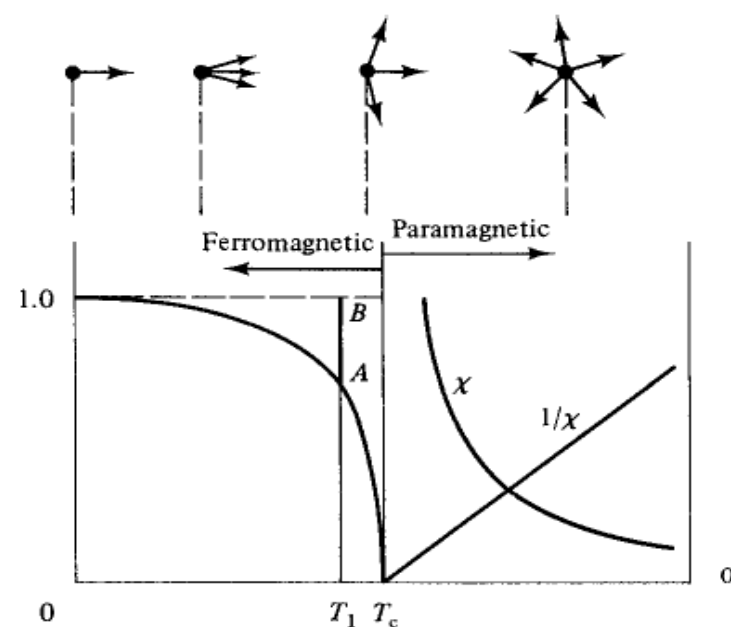
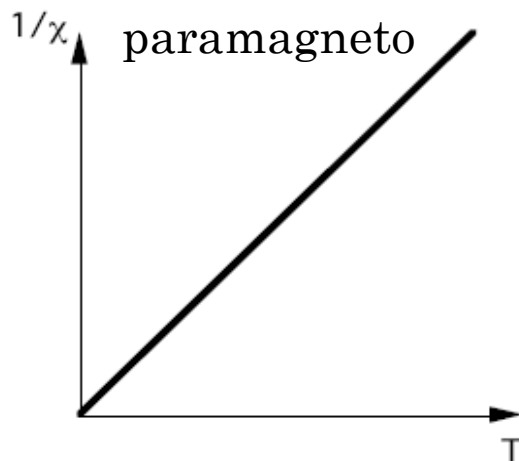
Para  $T > T_C$

$$B_J(x) \approx \left( \frac{J+1}{3J} \right) x, \quad \text{Onde } x = \mu_0 \mu (\lambda M + H) / kT.$$

Entao, obtemos que  $\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_p}$  Lei de Curie-Weiss

$$\text{Onde } \theta_p = T_C = \mu_0 \lambda N g^2 \mu_B^2 J(J+1) / 3k = C \lambda$$

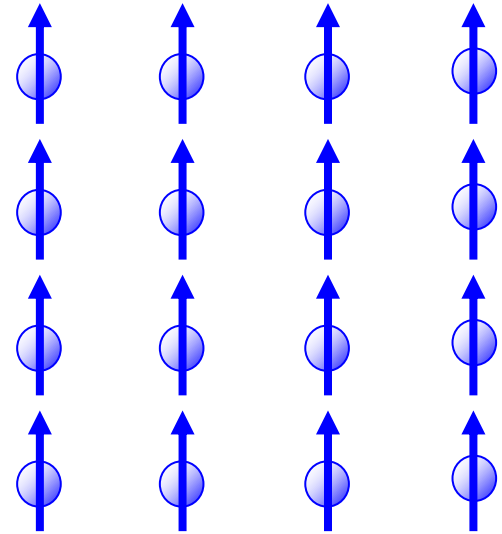
Na teoria de campo medio medio  $\theta_p = T_C$ , onde a susceptibilidade diverge!



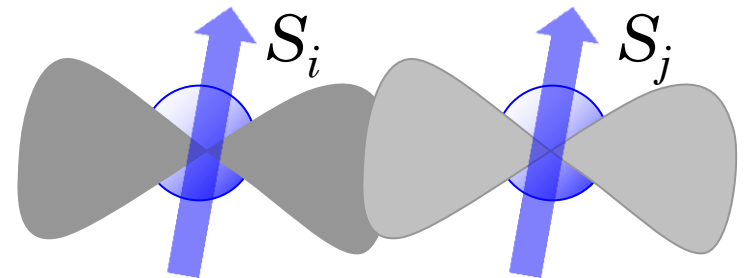


# INTERAÇÃO DE TROCA

- Um ferromagneto mostra magnetização espontânea  $M_S$  devido ao alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos atômicos
- Qual é a origem dos campos magnéticos efetivos de  $\sim 100\text{T}$ ?
- Heisenberg (1928): Repulsão Coulombiana dos elétrons em átomos vizinhos (interação de troca).



Interação de troca



# INTERAÇÃO DE TROCA

A energia dos dois estados eletrônicos são avaliados como:

$$E_{I,II} = \int \Psi^*_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

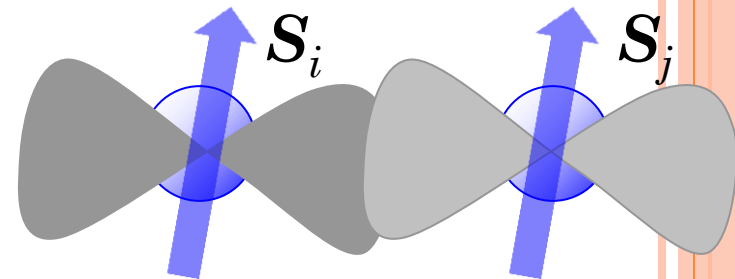
- Se não existisse interação entre os dois elétrons nos átomos a e b, as energias  $E_I$  e  $E_{II}$  são iguais a  $E_0$ .
- Se os elétrons interagem via:

$$\mathcal{H}_C = e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}^2 \quad (\text{interação de Coulomb})$$

$$\text{e } \mathbf{E_I = E_0 - J'} \quad \text{e } \mathbf{E_{II} = E_0 + J'}$$
 onde

$$J' = \int \psi^*_{a1} \psi^*_{b1} \mathcal{H}_C \psi_{a2} \psi_{b2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

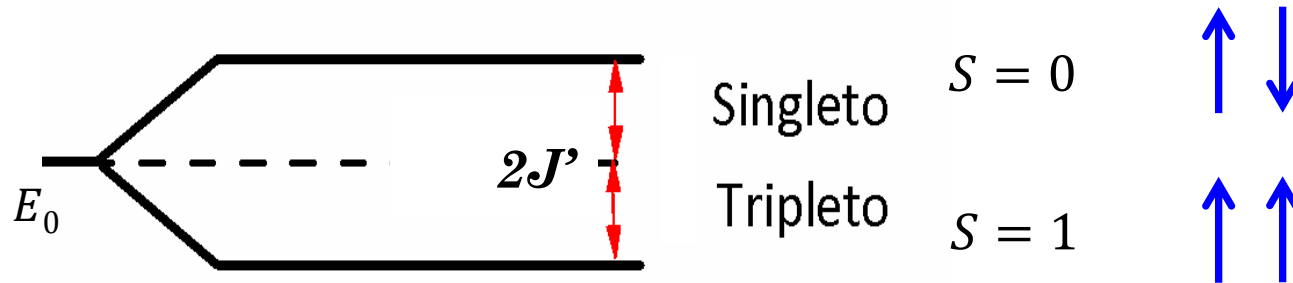
$$\text{e } \mathbf{E_{II} - E_I = 2J'}$$



# INTERAÇÃO DE TROCA

Se  $J' > 0$ , temos que

- $E_I$  (nível de energia menor) e  $E_{TT}$  (nível de energia maior).



- Heisenberg generalizou isto para átomos com spin  $S_1$  e  $S_2$ .  
A interação Coulombiana fica representada por:

$$\mathcal{H} = -2J' \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} J'_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \text{ (num cristal)}$$

$J' > 0$  interação ferromagnética (favorece  $\uparrow \uparrow$ )

$J' < 0$  interação antiferromagnética (favorece  $\uparrow \downarrow$ )

# TEMPERATURA DE CURIE

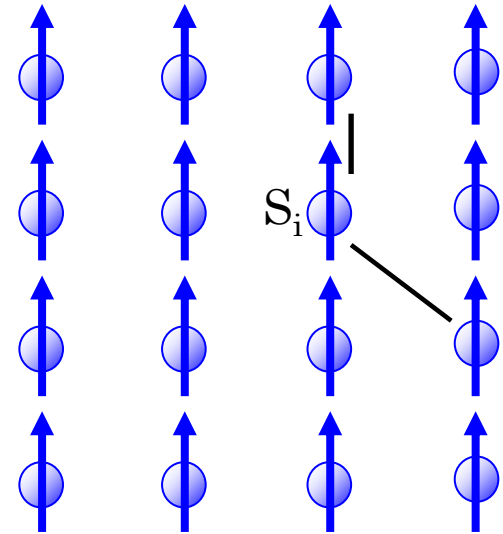
- A constante de troca de Heisenberg ( $\mathbf{J}'$ ) pode ser relacionada com a constante de campo médio ( $\lambda$ ).

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} J'_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \left( -2 \sum_j J' \vec{S}_j \right) \cdot \vec{S}_i = -H_m g \mu_B S_i$$

- Sabemos que  $H_m = \lambda M = \lambda N g \mu_B S$
- Sendo  $J' = \lambda N g^2 \mu_B^2 / 2Z$ , onde  $Z$  é # primeiros vizinhos, pode se mostrar que:

$$T_C = 2ZJ' S(S + 1)/3k$$

Exemplo: Gd com  $T_C=292$  K,  $S=7/2$ ,  $Z=12$   
podemos calcular um  $J'/k=2.3$  K



# DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

- Os domínios magnéticos são formados em todos os materiais ferromagnéticos para reduzir a energia magnetostática.
- O grande fluxo magnético inicial para formar o monodomínio (a) é anulado completamente em (d).
- A divisão para quando a energia gasta para formar uma nova parede de domínio é maior que a redução na energia magnetostática.

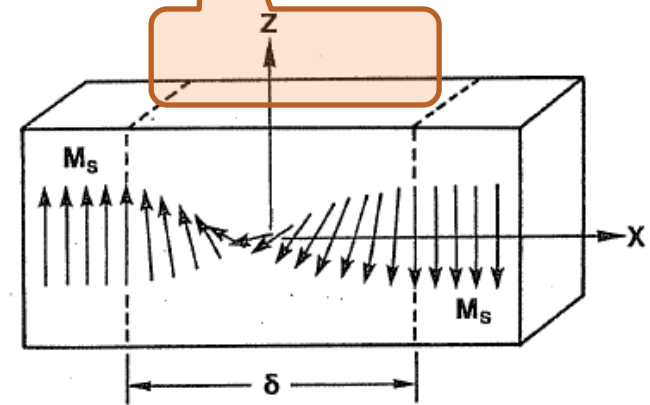
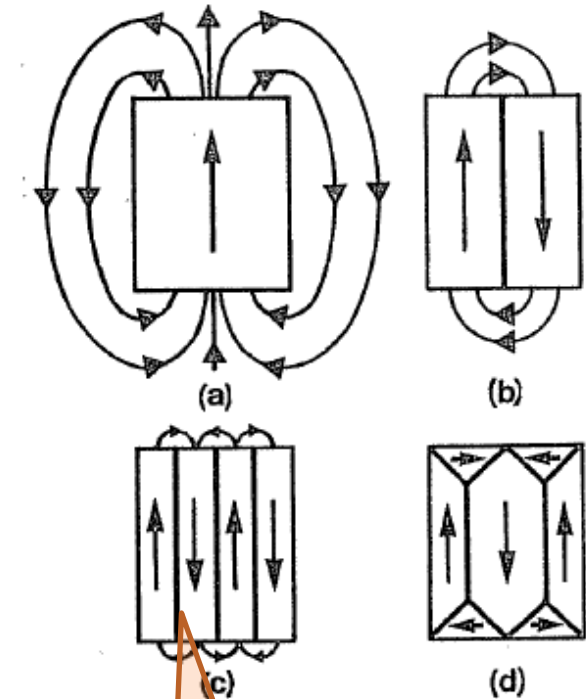
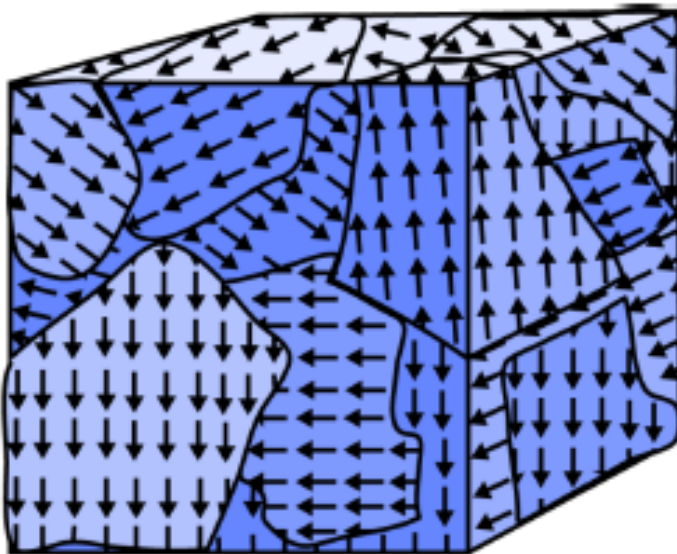


Fig. 1.5 Magnetic structure of a 180° domain wall.

# HISTÉRESE MAGNÉTICA

- Aplicando um  $H$ , os domínios orientados na direção de  $H$  crescem deslocando as paredes de domínio.
- O estágio final da magnetização envolve a rotação dos vetores magnetização dos domínios na direção de  $H$ . Neste região, se requer campos altos e a taxa de mudança de  $M$  é pequena.
- Durante o processo, o campo movimentava as paredes de domínio pelo cristal passando por obstáculos microestruturais e cristalográficos.
- Se depois de se atingir a saturação, o campo for diminuído, a magnetização inicial não é recuperada.

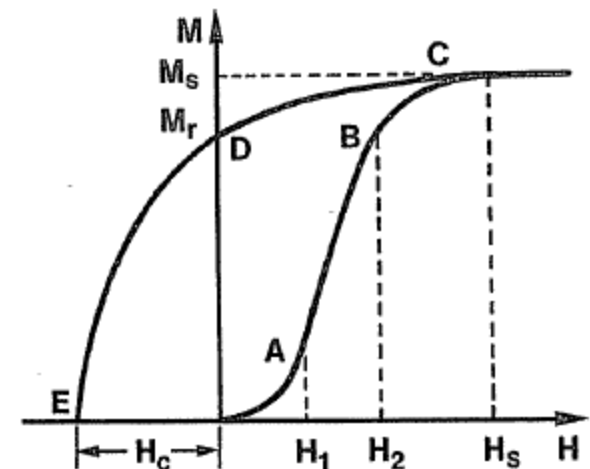
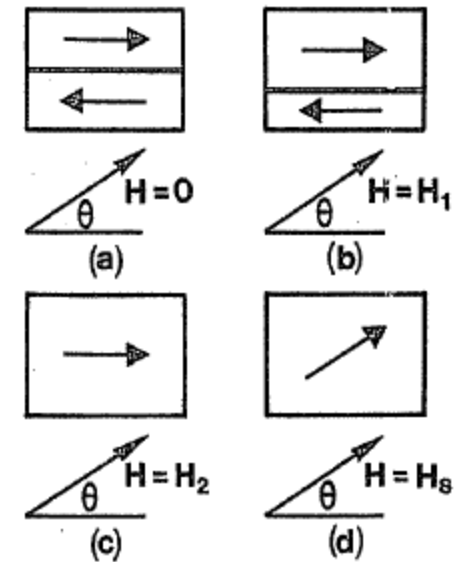
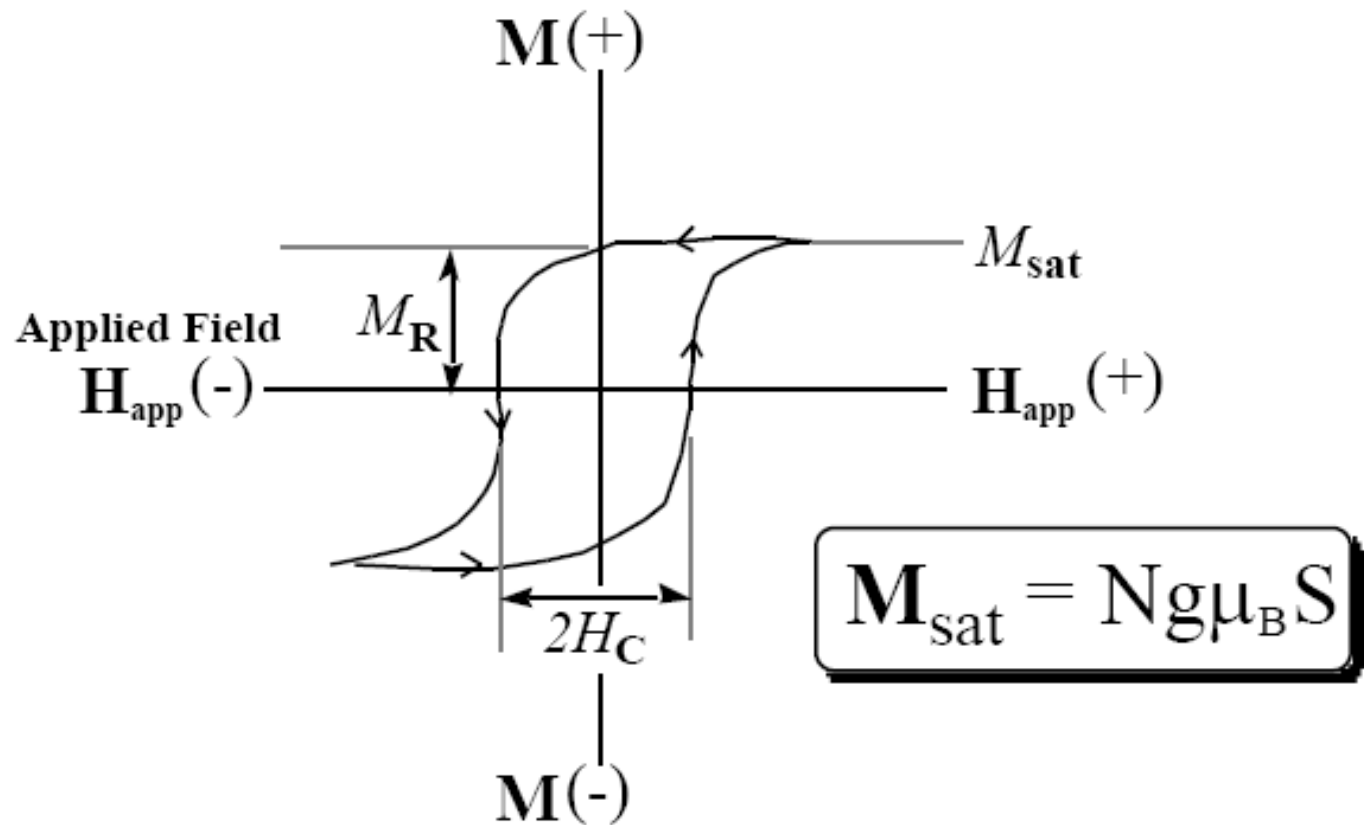


Fig. 1.8 Initial magnetization curves for a crystal with the simple domain structure shown in Fig. 1.7. Note the hysteresis as shown by the curve CDE. At E the magnetization is reduced to zero in a reverse applied field  $H_c$  known as the coercivity.

# CURVA DE HISTERESE

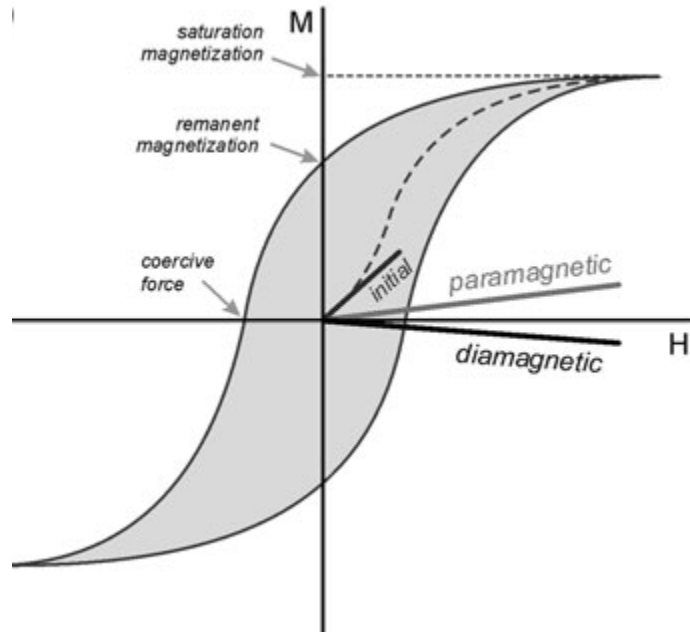


$M_{\text{R}}$ =magnetização remanente.

$M_{\text{sat}}$ =magnetização de saturação.

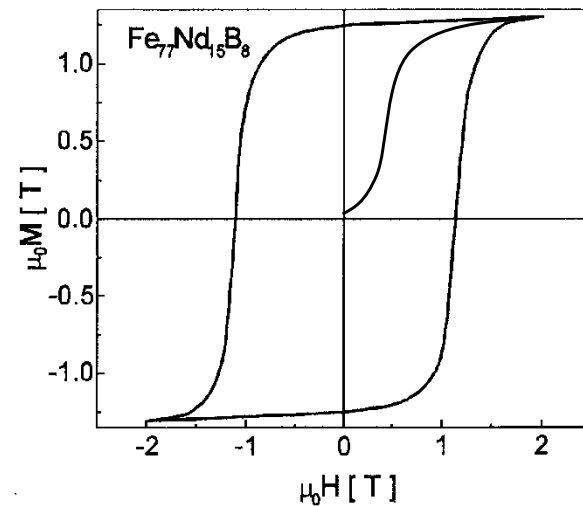
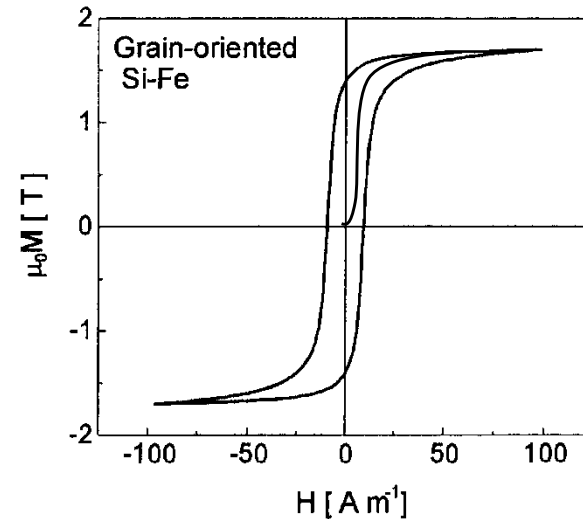
$H_{\text{C}}$ =campo necessário para anular a magnetização (campo coercivo).

# CURVA DE HISTERESE



- A magnetização de ferromagnetos cresce rapidamente de zero à saturação ao aplicar-se um campo magnético.

Este campo é pequeno para ferromagnetos moles e alto para ferromagnetos duros.





# CURVA DE HISTERESE: FERROMAGNETOS MOLES

- Curva de histerese B-H.
- Esta curva não satura porque

$$B = \mu_0(M + H)$$

- Como

$$\mu = \frac{B}{H}$$

- A permeabilidade varia com o campo aplicado.

Parametro representativo de ferromagnetos moles

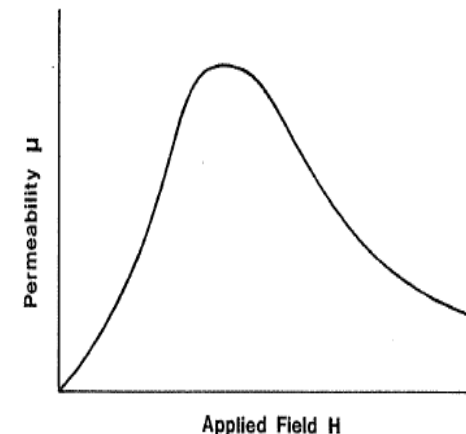
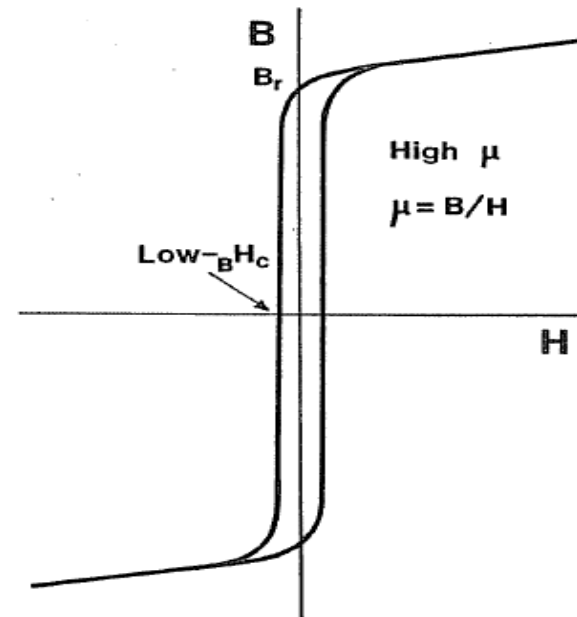


Fig. 1.11 Dependence of permeability on applied field.

**Table 1.1** Magnetic properties of ferromagnetic and ferrimagnetic materials (Soft high-permeability materials).

Material	$\mu_i$	$\mu_{max}$	$H_c$ (A m <sup>-1</sup> )	$J_s$ (T)
3% Si-Fe	9 000	40 000	12	2.01
Permendur (Fe-Co)	500	6 000	160	2.46
Alfenol (Fe-Al)	3 000	55 000	3	0.80
Sendust (Fe-Al-Si)	—	36 000	0.5	0.89
Perminvar (Ni-Fe-Co)	400	2 000	100	1.55
Mumetal (Ni-Fe-Cu-Cr)	20 000	100 000	4	0.75
Supermalloy (Ni-Fe-Mo)	100 000	1 000 000	0.15	0.79
Ni-Zn ferrite	2 200 (at 1 kHz)	1 600 (at 1 MHz)	—	0.50
Mn-Zn ferrite	5 500 (at 1 kHz)	2 500 (at 1 MHz)	—	0.33
Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub> (amorphous)	—	600 000	—	1.56
(Co,Fe) <sub>70</sub> (MoSiB) <sub>30</sub> (amorphous)	—	600 000	0.4	0.55
Fe <sub>66</sub> Co <sub>18</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>1</sub> (amorphous)	—	400 000	—	1.8
Fe <sub>40</sub> Ni <sub>38</sub> B <sub>18</sub> Mo <sub>4</sub> (amorphous)	—	800 000	0.6	0.88

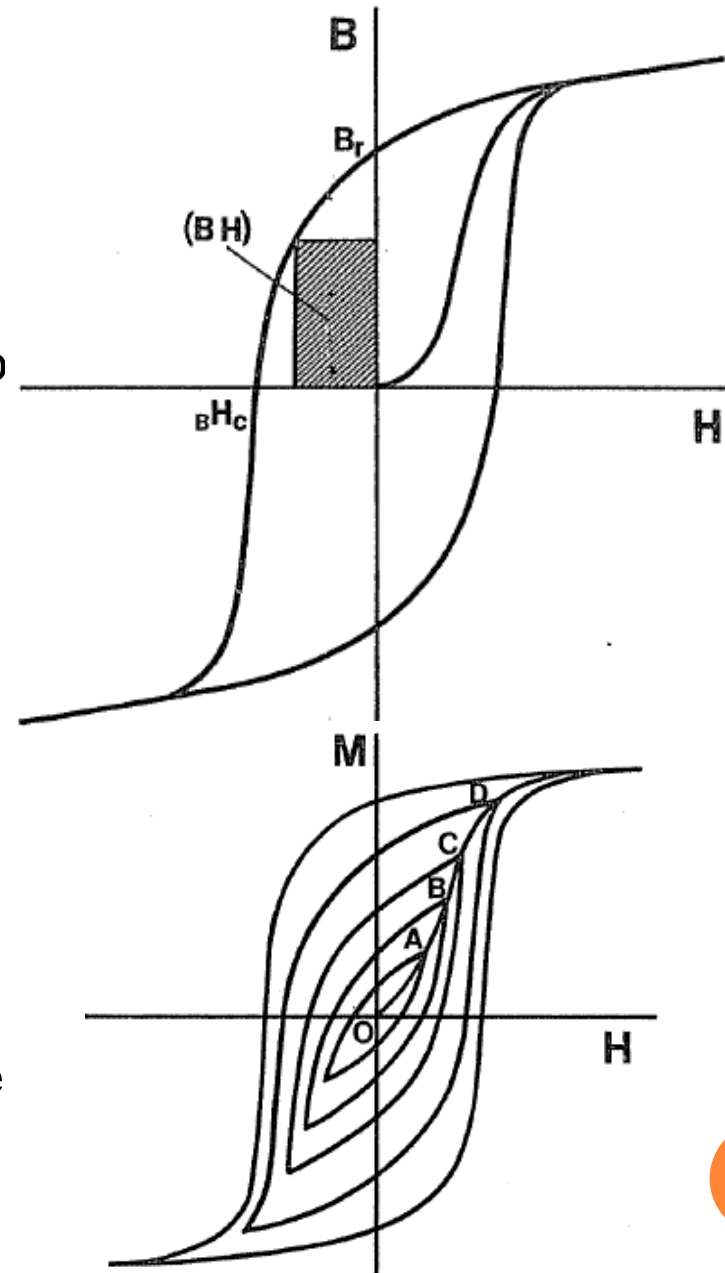
# FERROMAGNETOS DUROS

- Ímãs permanentes são bem caracterizados por alto  $B_r$ , alto  $BH_C$  e grande valor do produto de energia máxima  $(BH)_{max}$ .

- A energia magnética armazenada pelo ímã é

$$E_{armaz} = \frac{1}{2} (BH)_{max}$$

- A coercividade  $BH_C$  mede a resistência do ímã permanente a ser desmagnetizado.

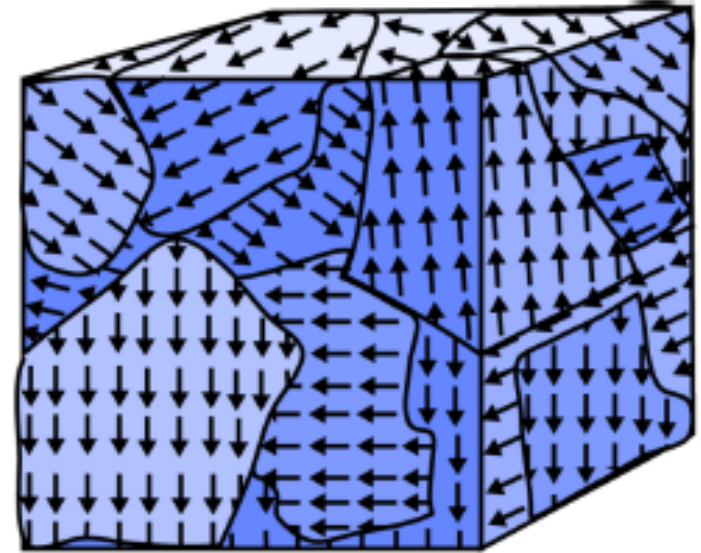


**Table 1.2** Permanent magnet and recording materials.

Material	$B_r$ (T)	$BH_c$ (kA m <sup>-1</sup> )	$(BH)_{\max}$ (kJ m <sup>-3</sup> )
Alnico (Fe–Co–Ni–Al)	1.30	52	44
Barium ferrite (BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> )	0.35	144	26
SmCo <sub>5</sub>	0.92	690	200
Sm(Co–Fe–Cu–Zr) <sub>7.4</sub>	1.12	560	240
Nd–Fe–B	1.35	780	320
Cr–Fe–Co	1.56	51	66
Vicalloy II (Fe–Co–V)	1.1	22	14
Cu–Ni–Fe	0.55	42	11
Pt–Co	0.64	400	76
Mn–Al–C	0.6	190	48
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	30 ( $H_c$ )	—
CrO <sub>2</sub>	0.55	48 ( $H_c$ )	—

# ANISOTROPIA MAGNÉTICA

- Por quê os vetores dos domínios apontam para direções preferenciais?
- Energia de anisotropia:  
Tres fontes principais:
  - 1) Forma
  - 2) Magnetocristalina
  - 3) Induzida, devido a estresse ou calcinação em campo aplicado.



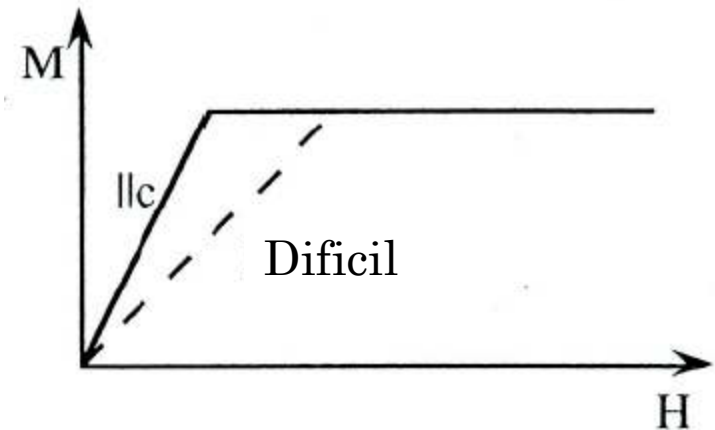
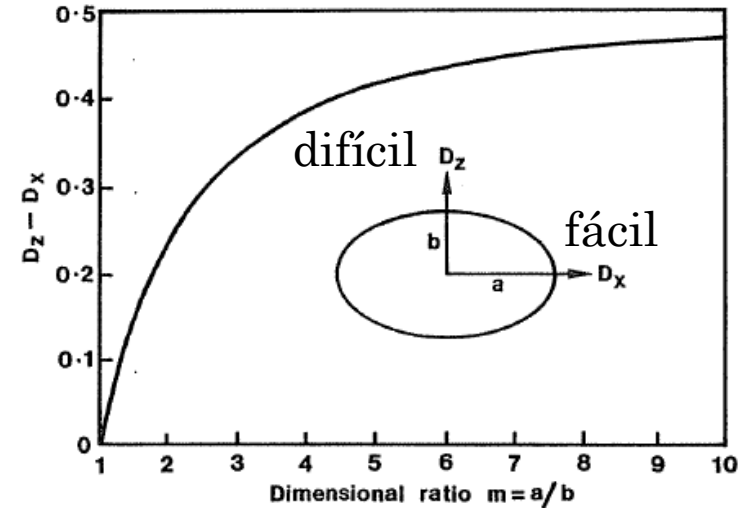
# ANISOTROPIA MAGNÉTICA

- Energia de anisotropia de forma

A barreira de energia para magnetização

$$\Delta E = \frac{1}{2} \mu_0 (D_z - D_x) M^2$$

- Para uma esfera esta anisotropia é zero.
- Anisotropia de forma é importante em partículas pequenas monodomínio.



# ANISOTROPIA MAGNÉTICA

## ○ Anisotropia magnetocristalina

Anisotropia uniaxial :

$$E = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots$$

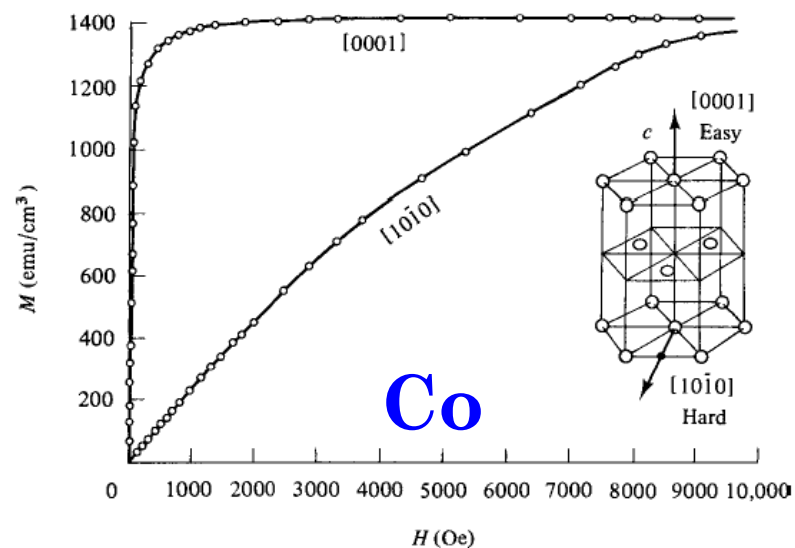
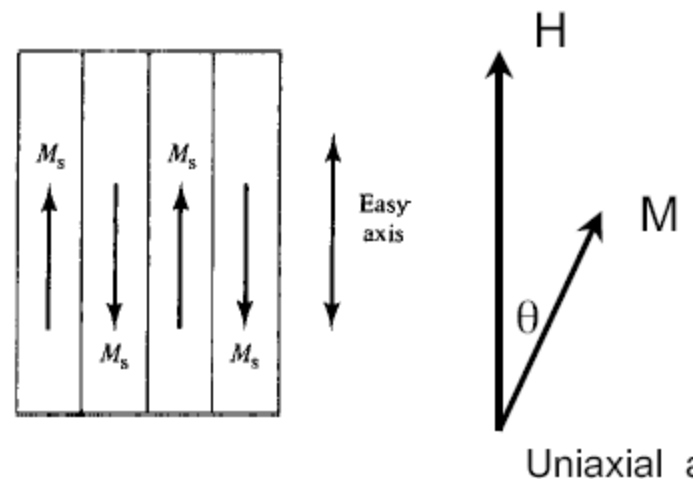
Se  $K_1 > 0$  e  $K_2 > 0$ , o mínimo em  $\theta=0^\circ$ .

Eixo fácil é o c.

Se  $K_1 < 0$  e  $K_2 < 0$ , o mínimo em  $\theta=90^\circ$ .

Eixo fácil é o plano basal .

Se  $K_1$  e  $K_2$  diferentes sinais,  
configuração complexa.



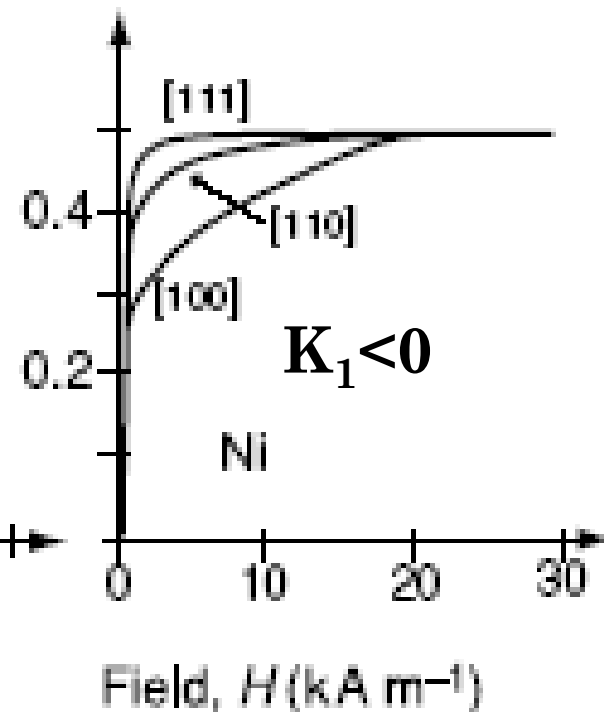
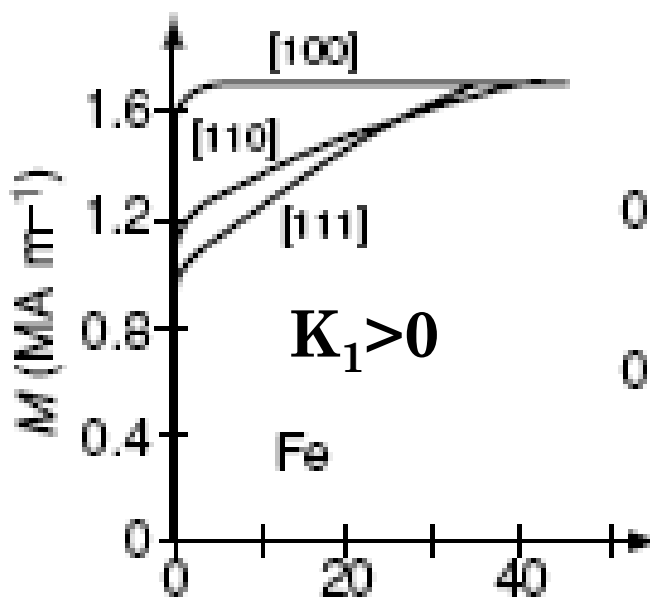
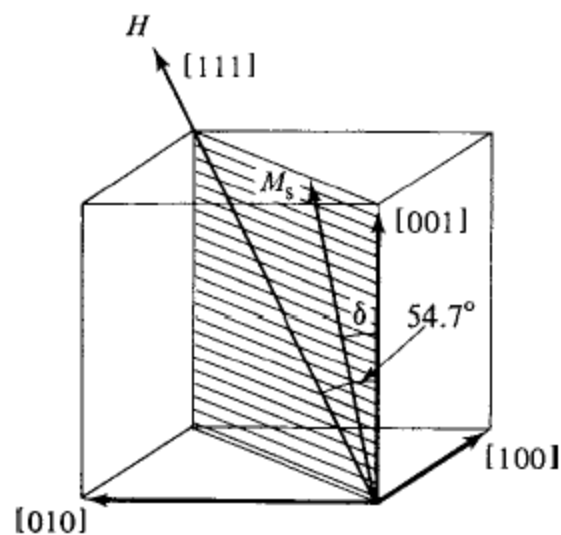
# ANISOTROPIA MAGNÉTICA

## Outras tipos de anisotropia

*Tetragonal:* 
$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_2' \sin^4 \theta \cos 4\phi + K_3 \sin^6 \theta + K_3' \sin^6 \theta \sin 4\phi,$$

*Cubic:* 
$$E_a = K_{1c}(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_{2c}(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2),$$

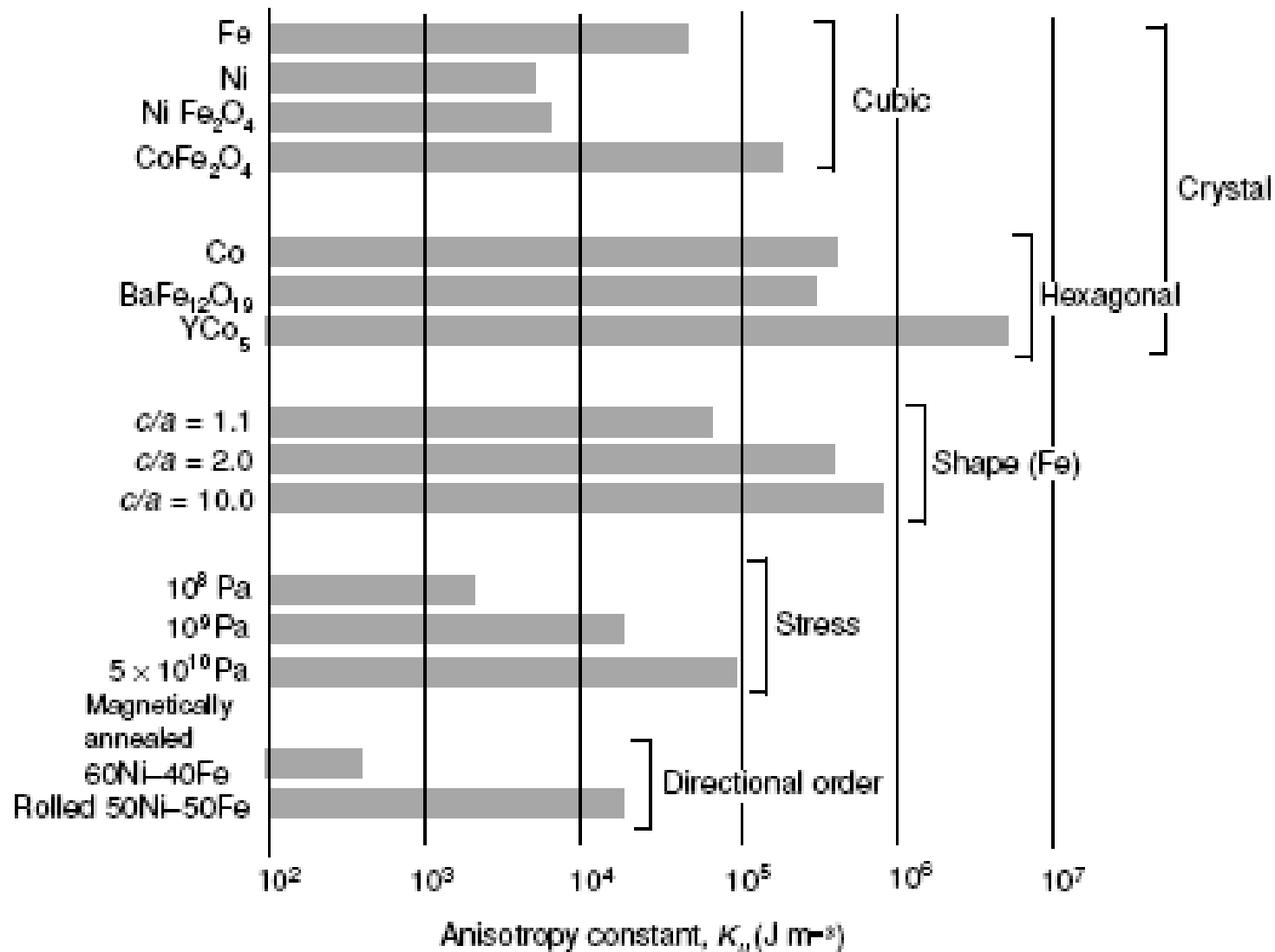
where  $\alpha_i$  are the direction cosines of the magnetization.



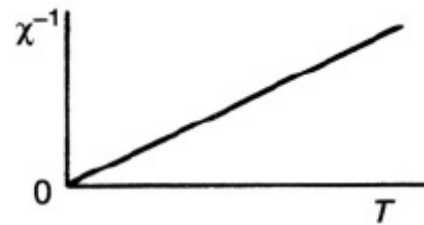


# ANISOTROPIA MAGNETICA

## ○ Comparação entres os tipos de anisotropia



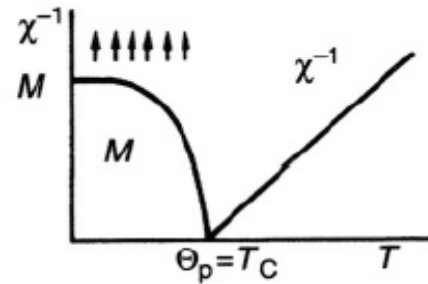
# OUTROS TIPOS DE ORDEM MAGNÉTICA



Ideal paramagnetism

$$\chi = \frac{C}{T}; M_s = 0$$

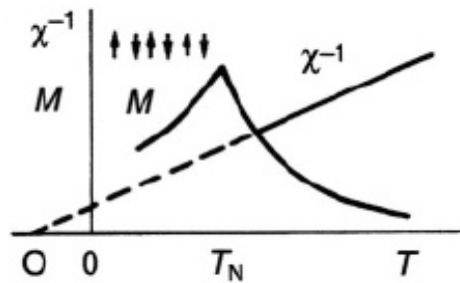
$$C = \frac{N\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B}$$



Ferromagnetism

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}; \Theta_p = T_C > 0$$

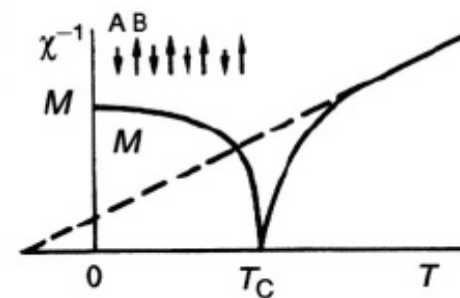
$$M_s = Ng_J J \mu_B (T \rightarrow 0)$$



Antiferromagnetism

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}; \Theta_p < 0$$

$$M_s = 0$$



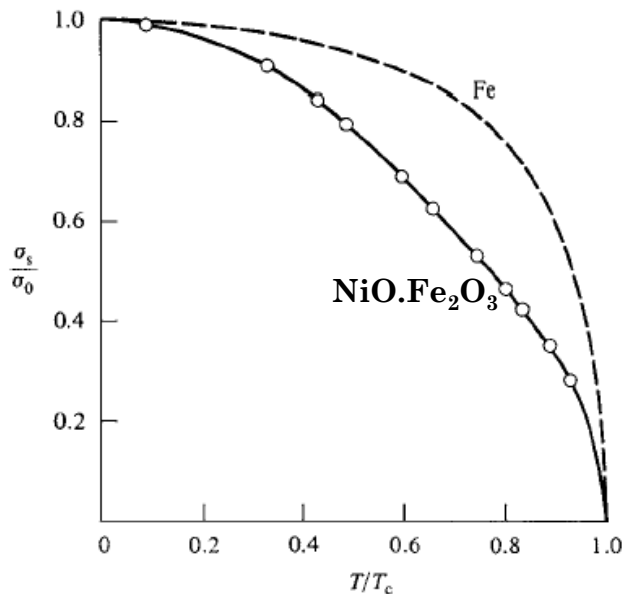
Ferrimagnetism

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \chi_0^{-1} (T \gg T_C)$$

$$M_s = |(Ng_J J)_A - (Ng_J J)_B| \mu_B (T \rightarrow 0)$$

$$C = C_A + C_B$$

$$\chi_0^{-1} = \frac{1}{C^2} (C_A^2 N_{AA} + C_B^2 N_{BB} + 2C_A C_B N_{AB})$$



# OUTROS TIPOS DE ORDEM MAGNETICA

## ○ Materiais antiferromagnéticos.

Materials	$T_N$	$\theta$	$J$
MnF <sub>2</sub>	67	-80	5/2
MnO	116	-510	5/2
CoO	292	-330	3/2
FeO	116	-610	2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	307	-485	3/2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	950	-2000	5/2

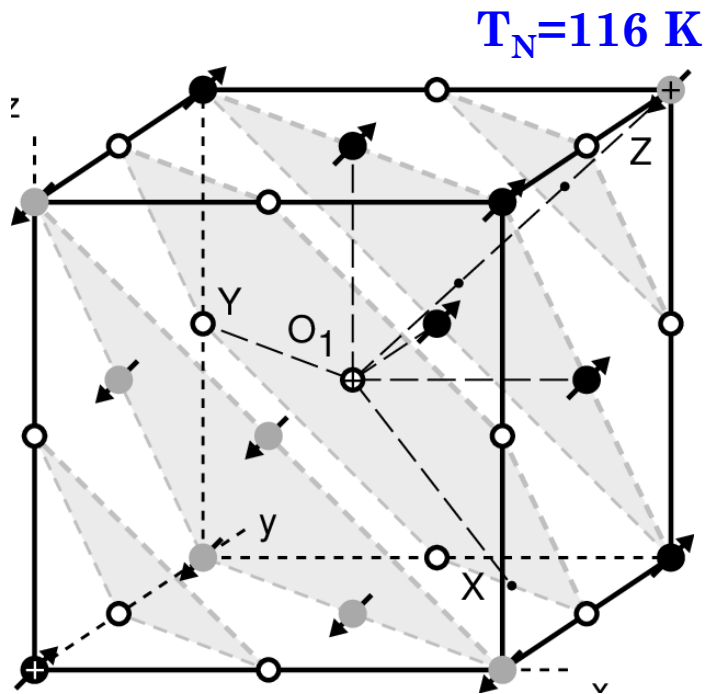
## ○ Materiais ferrimagnéticos.

**Table 4.1** Properties of ferrimagnetic spinels at 20°C.

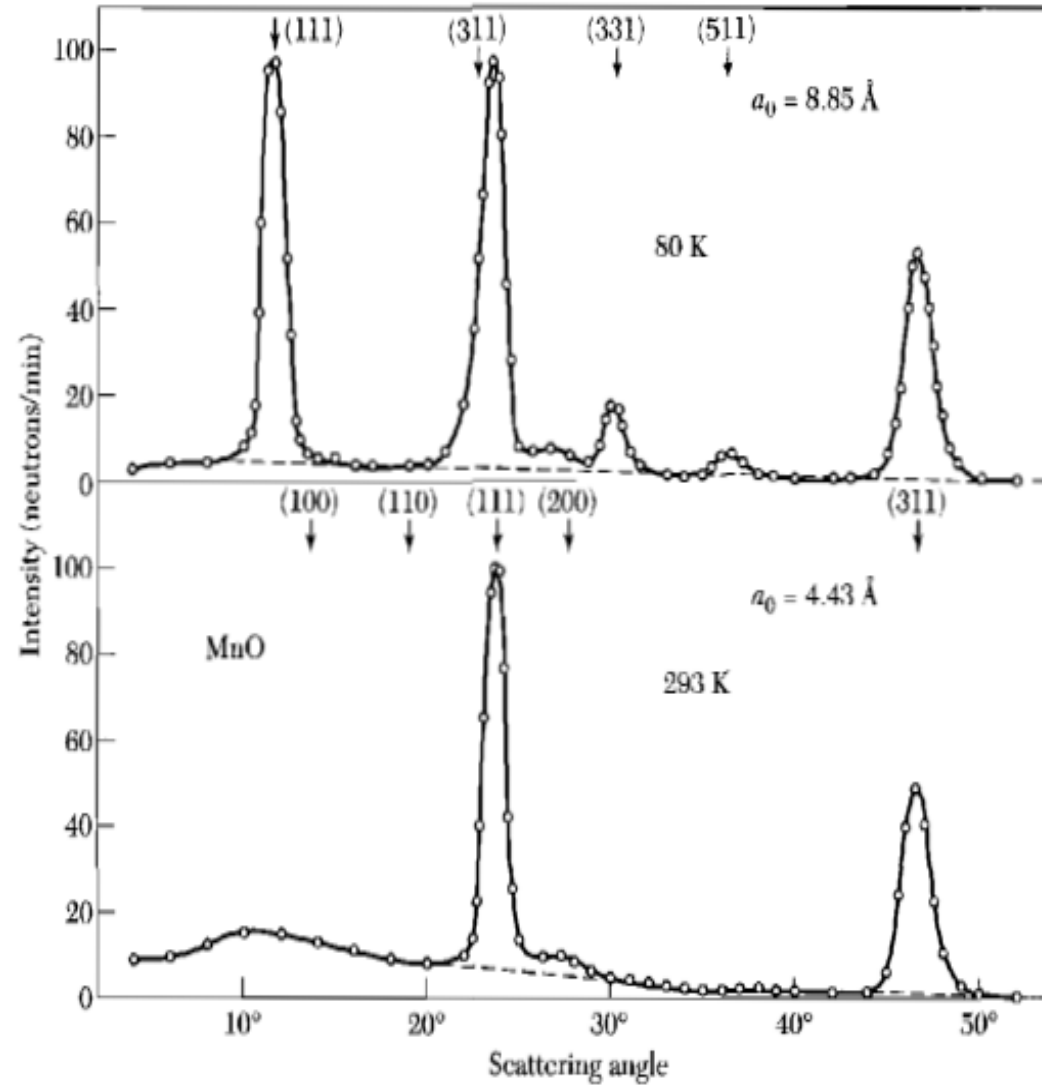
Ferrite	$J_s = \mu_0 M_s$	Ion moment ( $\mu_B$ )	Curie temperature $T_c$ (°C)	Lattice parameter (nm)
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.50	5	300	0.850
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.60	4.1	585	0.839
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.53	3.7	520	0.838
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.34	2.3	585	0.834
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>a</sup>	0.17	1.3	455	0.8445
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.14	1.1	440	0.836
Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	0.39	2.6	670	0.833
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52	2.3	575	0.834
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	0	—	0.84
CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	0	—	0.873

# ANTIFERROMAGNETISMO

## Estrutura magnética de MnO



Átomos de Mn em  $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{2-}$

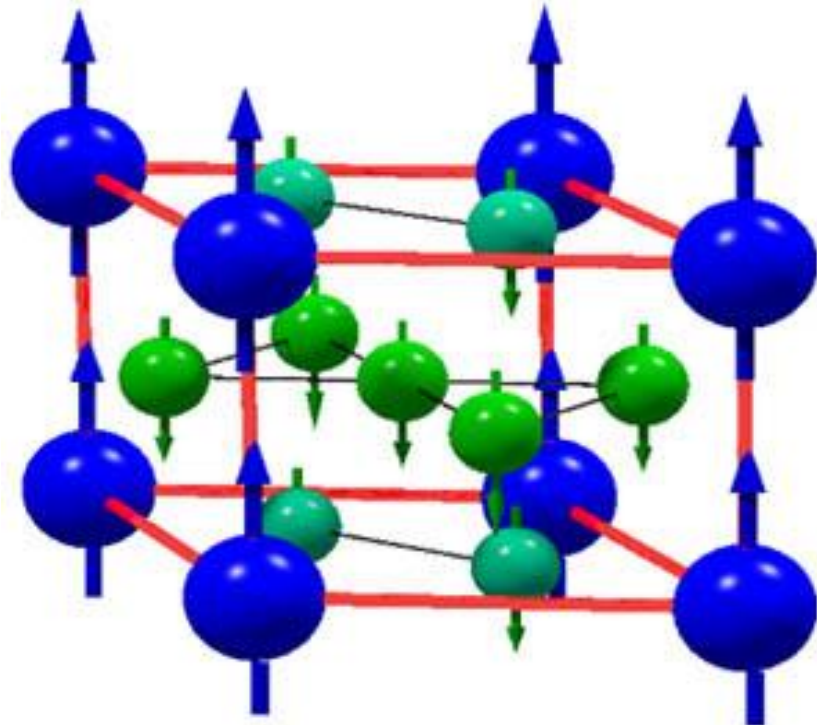


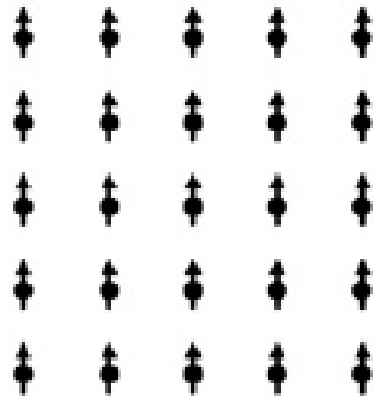
# Ferrimagnetos

- Os íons na maioria dos ferrimagnetos estão posicionados em duas subredes.
- Os spins em cada subrede tendem alinhar-se entre si, mas os spins em subredes diferentes tendem a orientar-se em direções opostas.

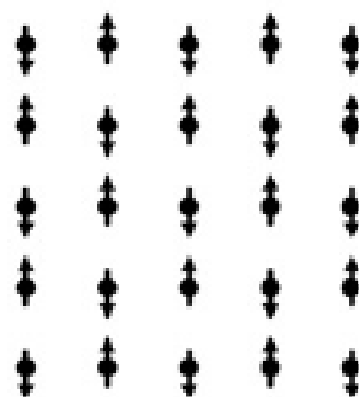
Célula unitária e estrutura magnética do composto ferrimagnético intermetálico  $\text{GdCo}_5$ .

Os momentos magnéticos de Gd (azul) estão orientados antiparalelos aos momentos de Co (verde).

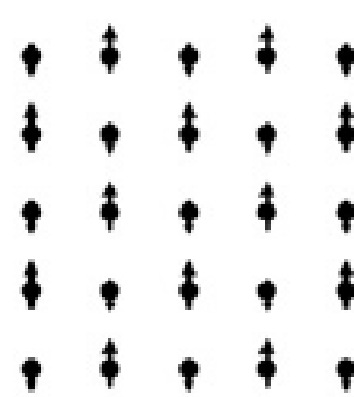




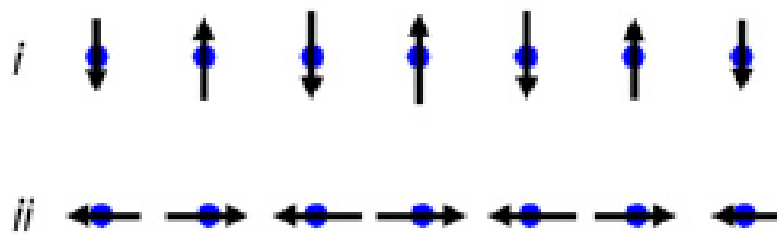
(a) ferromagnetic



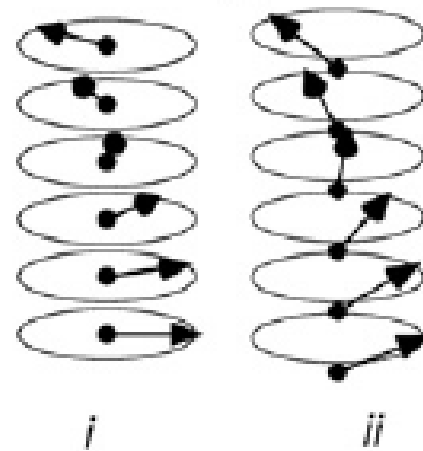
(b) antiferromagnetic



(c) ferrimagnetic



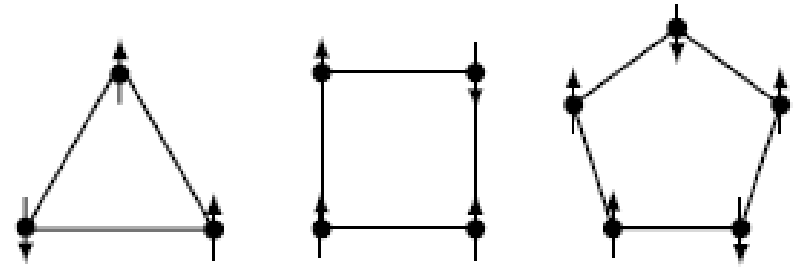
(d) transverse (*i*) and longitudinal (*ii*) spin density waves



(e) flat (*i*) and conical (*ii*) spirals

# FRUSTRAÇÕES MAGNÉTICAS E VIDRO DE SPIN

- Em algumas estruturas tipo anel é impossível satisfazer as interações FM e AFM simultaneamente.
- Exemplo de redes cristalinas onde as interações dos primeiros vizinhos são naturalmente frustradas.
- Coexistência de interações FM e AFM também pode ser obtida por desordem posicional dos íons magnéticos.
- Frustrações e desordem magnética originam os vidros de spin, “Spin Glasses”.



Desordem posicional

