

Materiais magnéticos estão presentes em inúmeras áreas da vida moderna, dos motores elétricos aos discos de computador, passando por televisões e por cartões de crédito. Sua importância faz com que as pesquisas sobre magnetismo sejam intensas, com grandes avanços nas últimas décadas. Um exemplo está nos materiais compostos de partículas magnéticas microscópicas, que, por suas propriedades especiais, poderão em breve levar a aperfeiçoamentos espantosos em sistemas de grande importância na atualidade, como os de gravação e leitura de memórias magnéticas.

Os superp dos nano

Ao ouvir a palavra 'magnetismo' é comum pensar nos pequenos ímãs grudados na porta das geladeiras ou mesmo nas questionáveis terapias magnéticas. Podemos lembrar ainda do magnetismo da Terra e da importância da bússola na história das navegações. Mas é só para isso que os ímãs servem? Claro que não. Estão presentes em nosso dia-a-dia milhares de ímãs ou, de modo geral, materiais magnéticos (mais fortes ou mais fracos). Eles passam praticamente despercebidos, mas na verdade são mais do que importantes: são fundamentais para a tecnologia moderna.

Forças magnéticas fazem funcionar os motores e alto-falantes que convertem energia elétrica em movimento e som, seja em casa, no carro ou no trabalho. São ainda responsáveis pelas imagens que aparecem nas telas da tevê ou do computador. Também

Marcelo Knobel
Instituto de Física,
Universidade Estadual de Campinas

Poderes magnetos

permitted visualizar o interior do corpo (ressonância magnética), fazem levantar trens de alta velocidade, captam sons e imagens do ar para o rádio ou a tevê, gravam e lêem informações em fitas de áudio e vídeo, discos de computador, cartões de banco e cartões de crédito. Como se não bastasse, tais forças atuam ainda em geradores e transformadores para fornecer eletricidade para casas e indústrias.

Não foram citadas inúmeras aplicações de magnetos, mas essa pequena lista já mostra a enorme importância do magnetismo. No entanto, talvez porque os ímãs ficam meio escondidos, avanços importantes na área de materiais magnéticos não tiveram a devida divulgação pela mídia, que preferiu assuntos mais 'chamativos' dentro da física, como fusão a frio ou supercondutividade a alta temperatura.

Um exemplo do enorme progresso da tecnologia de materiais magnéticos é a descoberta, em 1983, de ímãs (chamados de magnetos 'duros' ou 'permanentes') de neodímio-ferro-boro, 100 vezes mais potentes que os ímãs de aço-carbono do século passado. Com isso, centenas de aplicações tecnológicas (em especial motores e alto-falantes) tiveram drástica redução de peso e tamanho e grande aumento na eficiência. Por outro lado, melhorias em materiais magnéticos 'doces' ou 'moles' (de fácil magnetização e desmagnetização), muito usados em transformadores, permitem economizar bilhões de dólares todos os anos, pois ajudam a diminuir perdas de energia na distribuição de eletricidade. Na gravação magnética, as densidades de *bits* em discos de computadores aumentaram 100 mil vezes em menos de 40 anos.

Gigante versus minúsculo

Quando se fala de magnetismo, as escalas podem ser microscópicas (ou melhor, nanoscópicas) ou astronômicas. Por isso, é importante deixar bem claro o significado das unidades utilizadas. Um nanômetro (1 nm) equivale a 10^{-9} m, ou um milionésimo do milímetro. Para dar uma idéia de como essas partículas são pequenas, basta dizer que a esfera (com 0,8 mm de diâmetro) na ponta de uma caneta comum pode conter mais de 60 mil bilhões (6×10^{13})

de partículas de 10 nanômetros cada. Unidade ainda menor é o ångstrom (Å), que corresponde a um décimo de nanômetro (ou 10^{-10} m) e é usada para medir as distâncias entre átomos em um sólido. No texto, ‘nanomagnetos’ ou ‘partículas finas’ são as que têm diâmetro inferior a 100 nm. Quando nos referimos a números grandes, como no caso dos termos *megabits* e *gigabits*, os prefixos indicam milhão (mega) e bilhão (giga).

de elétrons. Para simplificar, vamos tomar como exemplo elementos particulares como ferro, níquel e cobalto. Nesses metais, mesmo à temperatura ambiente, os momentos magnéticos de cada átomo tendem a se alinhar (apontando na mesma direção e sentido) graças a uma poderosa força de origem quântica (a ‘força de troca’). Esse forte alinhamento dá a tais materiais, conhecidos como ferromagnéticos, um ‘momento magnético efetivo’ – a soma dos momentos magnéticos de todos os átomos. Diz-se, nesse caso, que o material está ‘magnetizado’ (é

o que acontece nos ímãs que conhecemos).

No entanto, materiais magnéticos de tamanho ‘normal’ (como um clipe de papel, ou a porta da geladeira) na maioria das vezes não ficam magnetizados de modo espontâneo, porque a configuração dos momentos magnéticos procura ficar em um estado de mínima energia potencial (da mesma forma que preferimos estar no chão, e não pendurados na parede). Assim, a magnetização do material divide-se em diversas regiões, os ‘domínios magnéticos’. Dentro de cada domínio os momentos magnéticos apontam na mesma direção, mas de um domínio para outro os alinhamentos têm orientação diferente, o que ‘desmagnetiza’ o material na escala macroscópica.

Em materiais cada vez menores, porém, existe um tamanho crítico abaixo do qual a divisão em domínios deixa de ser conveniente do ponto de vista energético, e então ocorre a magnetização espontânea. O tamanho crítico para que uma partícula alcance esse estado é em geral muito pequeno, da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Quando isso ocorre, a partícula é conhecida como ‘monodomínio’.

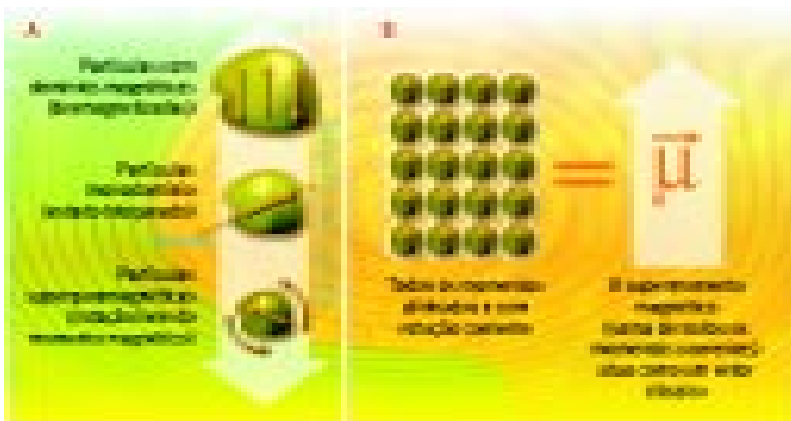
No interior dessas partículas, o material magnético permanece espontaneamente magnetizado em uma só direção, o que leva à formação de um momento magnético gigante, ou ‘supermomento’. Nesse caso, o momento magnético total pode ser representado por apenas um vetor (a soma de todos os momentos atômicos). Pode-se imaginar que se ocorrer uma mudança na direção do momento magnético total, todos os átomos da partícula girarão

A sofisticação no desenvolvimento de materiais magnéticos é tanta que já podem ser controladas estruturas em escala nanoscópica (ver ‘Gigante versus minúsculo’). É a era da nanotecnologia, e por isso é cada vez mais necessário compreender os fenômenos que têm sido descobertos em materiais magnéticos com tal escala. O objetivo deste artigo é explicar o comportamento básico dessas partículas magnéticas muito pequenas, examinando em especial o modo como os efeitos da temperatura podem ser fundamentais em dispositivos cada vez mais miniaturizados, como sistemas de gravação magnética.

O MAGNETISMO EM ESCALA NANOSCÓPICA

Antes de entrar nesse tema específico, é preciso introduzir alguns conceitos em magnetismo. Cada átomo na natureza pode ser imaginado como um minúsculo ímã, que a física denomina de momento magnético (μ). Alguns elementos têm momentos mais fortes ou mais fracos, de acordo com sua configuração

Figura 1. O comportamento dos momentos magnéticos (A) altera-se com a diminuição do tamanho das partículas (a uma temperatura fixa) – em cada partícula, todos os momentos dos átomos estão alinhados e apresentam rotação coerente, compondo um ‘supermomento magnético’ (B), que pode ser representado por um vetor clássico



simultaneamente ('movimento de rotação coerente'), pois estão rigidamente alinhados graças à 'força de troca'.

A descrição das propriedades magnéticas de partículas monodomínio, quando a temperatura é diferente de zero Kelvin (a menor temperatura possível, equivalente a -273°C), teve enorme impulso em 1949, com os estudos do físico francês Louis Eugene F. Néel (1904-), que ganharia o prêmio Nobel em 1970, com o sueco Hannes Alfvén (1908-1995). Um dos fenômenos estudados por Néel ficou conhecido como 'superparamagnetismo', por ser semelhante, em nível atômico, ao paramagnetismo (magnetismo não espontâneo, mas induzido por um campo externo, que ocorre em nível atômico), mas com 'supermomentos' magnéticos (figura 1). O superparamagnetismo ocorre nessas partículas minúsculas porque o efeito da energia térmica pode ser relevante, fazendo com que o supermomento magnético de cada partícula mude constantemente de direção.

MOMENTO MAGNÉTICO: A PULGA E A MONTANHA

Sabe-se que o momento magnético total de uma partícula tem algumas direções 'preferenciais' (eixos fáceis de magnetização), decorrentes de diferentes contribuições energéticas presentes na partícula. Isso ocorre porque o momento magnético, ao girar, encontra uma ou várias barreiras energéticas mais difíceis de ultrapassar. É como uma pessoa que, para atravessar um terreno montanhoso, precisa subir e descer montanhas – quanto maior a montanha, mais energia será necessária. É óbvio que, de novo por razões energéticas, em uma situação de equilíbrio o momento prefere ficar em algum vale, no meio das montanhas ('mínimo local' da energia potencial) ou fora da área montanhosa ('mínimo absoluto').

Vamos examinar o caso mais simples, onde em função do ângulo de rotação há dois vales idênticos, separados por uma barreira energética (figura 2). Nesse caso, há apenas um eixo onde a energia é mínima (propriedade denomi-

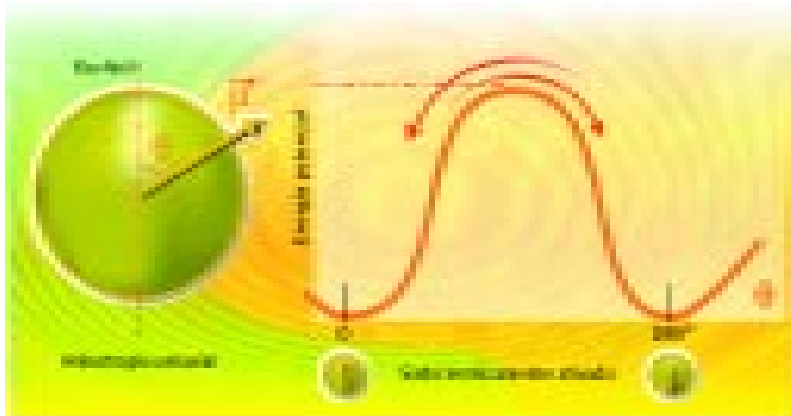


Figura 2. A variação da energia potencial de uma partícula magnética com anisotropia uniaxial (um eixo de fácil magnetização) pode ser avaliada em função do ângulo (θ) entre o supermomento magnético (μ) e esse eixo. Na situação mostrada no gráfico, existem dois mínimos de energia (os 'vales'), em 0 e 180°, e uma barreira energética (a 'montanha'), que a partícula deve atravessar para saltar de um vale a outro ('salto termicamente ativado')

nada anisotropia uniaxial), e o vetor momento magnético preferiria apontar ao longo desse eixo para sempre se não existissem outras contribuições energéticas. Mas elas existem. Para temperaturas diferentes de zero Kelvin (-273°C), sempre haverá uma contribuição térmica para a energia da partícula, fazendo com que o momento magnético não fique parado, mas tente mudar de posição cerca de 10 bilhões de vezes por segundo.

Voltando à comparação com a montanha, é como se deixássemos uma pulga em um dos vales, dando bilhões de pulinhos por segundo, até eventualmente conseguir saltar para o outro vale. Se a temperatura da partícula for mantida muito baixa (energia térmica muito pequena), a probabilidade de que ela salte a barreira de energia também será mínima. À medida que a temperatura sobe, aumenta a chance de ocorrência do salto (denominado 'salto termicamente ativado'). A altura da barreira de energia depende também do tamanho da partícula magnética: quanto maior for esta, mais dificuldade o momento magnético terá para pular o obstáculo energético.

A física estatística permite colocar essa situação em termos matemáticos. Assim, pode-se definir o 'tempo de relaxação' (τ), que, em essência, é o tempo médio que a partícula leva para passar de um estado de equilíbrio a outro (de um vale a outro), revertendo o supermomento magnético. O tempo médio para o salto pode ser calculado por uma fórmula (figura 3) que evidencia a relação exponencial com o volume e a temperatura.

Para altas temperaturas ou partículas muito pequenas, o tempo de relaxação (τ) é muito menor que qualquer tempo de observação ou medida (t_m). O momento magnético, nesse caso, parece estar com-

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

K_a – 'Constante de anisotropia', que varia de material para material e depende ainda de eventuais tensões mecânicas e da forma da partícula

K_B – Constante de Boltzmann, constante universal que relaciona a energia cinética média das partículas de um gás com a temperatura desse gás

Figura 3. O tempo médio para que ocorra um salto, ou tempo de relaxação (τ), é dado por uma fórmula que evidencia a relação exponencial com o volume (V) e a temperatura (T)

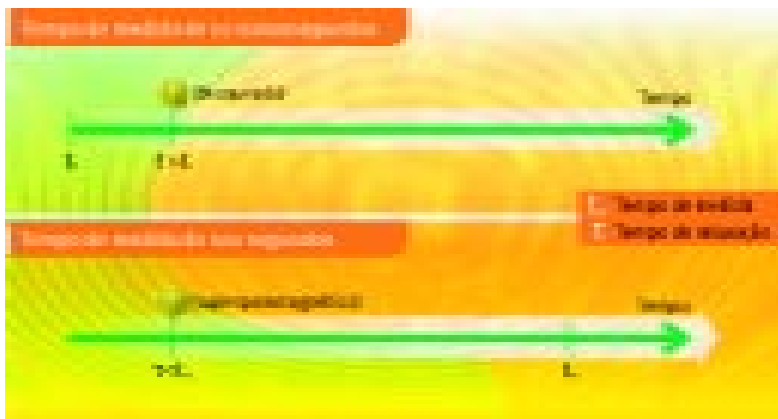


Figura 4. Os esquemas mostram o papel fundamental do tempo de medida (t_m) para definir se uma partícula é superparamagnética ou não: uma mesma partícula pode estar no estado ‘bloqueado’ se o tempo de medida for muito rápido (A) ou no estado superparamagnético se a medição demorar mais (B)

pletamente livre (salta muitas vezes de um mínimo para outro durante a medida). Diz-se, então, que o sistema está no estado superparamagnético. Se a temperatura é baixa o suficiente, ou as partículas são um pouco maiores, τ torna-se maior que t_m . Nessa situação, o momento magnético fica parado em um vale durante a medida, e o sistema está em um estado conhecido como ‘bloqueado’. Isso mostra a importância do tempo de medida: sem levar em conta esse tempo não se pode dizer se uma partícula é superparamagnética ou não – ou seja, uma partícula pode parecer ‘bloqueada’ em uma medição, mas basta aumentar o tempo de medida até um valor apropriado para observar a reversão (figura 4). Em situações normais, as medições magnéticas são feitas com tempo de medida de 100 segundos, o que permite caracterizar para qual tamanho uma partícula será ou não superparamagnética a uma dada temperatura.

Um exemplo simples pode dar uma idéia dos números e tempos envolvidos. Uma partícula esférica de cobalto com 68 Å de diâmetro tem um tempo de relaxação (τ) de apenas um décimo de segundo. Durante uma medição simples (t_m de 100 s) de um conjunto dessas partículas, haveria muitas reversões do momento magnético. Mas se o volume de cada partícula for aumentado para apenas 90 Å, o valor de τ passa para $3,2 \times 10^9$ segundos (ou cerca de 100 anos). Ou seja, o momento fica tão estável que demora em média 100 anos para sofrer uma reversão (mesmo dando 10 bilhões de pulos por segundo).

Esses números variam de material para material e dependem também da forma das partículas e do seu nível de tensão mecânica, mas em geral a variação do tamanho da partícula provoca alterações bruscas no tempo de relaxação. Por isso, o limite para a miniaturização de um sistema magnético é basicamente o limite superparamagnético, pois partículas magnéticas muito pequenas não ficam estáveis, por conta da desordem de origem térmica. Isso tem grande importância, por exemplo, em sistemas de armazenamento de informações, como a memória dos computadores (ver ‘Gravação e leitura magnéticas’).

Gravação e leitura

O princípio da gravação e leitura magnética é relativamente simples. Na gravação magnética convencional, a gravação e a leitura são realizadas através de um cabeçote indutivo, formado por um material magnético ‘doce’ com um enrolamento (bobina) para o sinal de corrente elétrica. O cabeçote ‘escreve’ a informação em um meio magnético de gravação (fita ou disco) em movimento. Os *bits* – transições entre regiões magnetizadas em sentidos opostos – são ‘escritos’ através da aplicação de pulsos de corrente elétrica (positiva ou negativa) à bobina – os pulsos são os sons e imagens convertidos em ondas elétricas por microfones e câmeras. O mesmo cabeçote serve para ‘ler’ a informação: os sinais magnéticos que ele ‘sente’, enquanto a fita gravada se move sob ele, induzem minúsculas correntes na bobina sensora, e estas – diretamente relacionadas à velocidade relativa do cabeçote e ao tamanho do *bit* – são amplificadas e processadas, permitindo reproduzir o som ou a imagem originais (figura 5).

Figura 5. O sistema atual de gravação e leitura magnéticas, usado por exemplo em fitas cassete e em discos de computador, permite ao cabeçote ‘escrever’ informações ao manter ou inverter a orientação dos momentos magnéticos (setas vermelhas) de partículas do meio de gravação, e ‘ler’ as informações gravadas ‘reconhecendo’ as orientações (sem alterá-las)

Hoje, discos magnéticos comerciais podem guardar mais de 50 megabits por centímetro quadrado ($Mbits/cm^2$), e espera-se muito brevemente atingir densidades de até mais de um gigabit por centímetro quadrado (já existem protótipos de laboratório de até 1,8 Gbits/ cm^2 , recorde na época da redação deste artigo). A tecnologia envolvida é muito delicada, pois altas densidades de *bits* exigem cabeças de leitura e gravação muito próximas ao disco. A velocidade relativa entre o disco e a cabeça é da ordem de 160 km por hora (com esta a apenas 50 nm daquele). É como se um avião tivesse que voar a uma altura de poucos milímetros do chão, sem tocá-lo.

Para aumentar a densidade de *bits* é preciso superar desafios na fabricação do material magnético

magnética

‘duro’ do disco (que deve manter a informação gravada ao longo dos anos) e do material magnético ‘doce’ da cabeça (que escreve e lê a informação), e no desenho geral do sistema, para minimizar atritos e evitar colisões. Partículas finas de óxido de ferro, às vezes com adição de cobalto, foram muito utilizadas como o magneto permanente do disco de gravação. Hoje, porém, a maioria dos discos de computador é feita de filmes metálicos, em geral de ligas à base de cobalto, com menos de 100 nm de espessura. Filmes finos de metais magnéticos são usados nos cabeçotes, e a maioria deles é do tipo indutivo.

Nos últimos anos, porém, uma nova tecnologia vem crescendo: os ‘cabeçotes ativos’, em geral baseados na mudança da resistividade elétrica de alguns materiais na presença de campos magnéticos (‘magnetorresistência’). Cabeçotes magnetorresistivos ‘lêem’ um *bit*, ao passar por ele, porque a presença do campo magnético altera sua resistência elétrica. Essa tecnologia pode ajudar a aumentar a densidade de informação nos discos. Constatou-se recentemente que a magnetorresistência é muito maior em certos materiais nanométricos que em materiais convencionais, propriedade batizada de ‘magnetorresistência gigante’. Entre tais materiais estão

estruturas complexas de filmes muito finos e materiais granulares constituídos de partículas magnéticas nanométricas imersas em metais comuns (cobalto, prata, ouro).

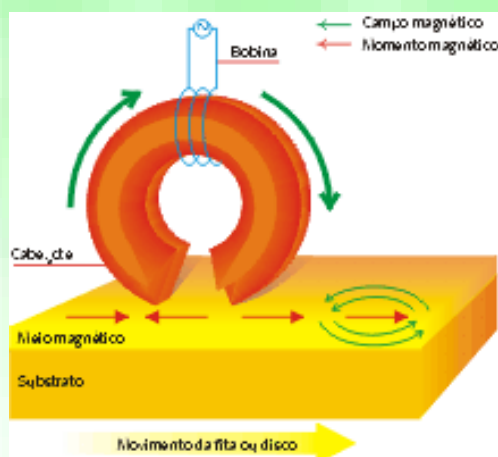
Outra tecnologia importante, a gravação magneto-óptica, pode atingir densidades de *bits* muito elevadas, pois os *bits* são gravados perpendicularmente ao plano do filme magnético. Essa gravação é realizada revertendo-se a magnetização em certos pontos através do aquecimento do material por um feixe *laser*. Um filme magneto-óptico típico tem cerca de 25% de térbio, 65% de ferro e 10% de cobalto. A leitura é feita com um *laser* de baixa intensidade e com base no efeito Kerr polar, fenômeno em que a direção e o sentido da magnetização local (no filme) alteram em alguns décimos de grau o plano de polarização do feixe refletido.

Provavelmente por conta do enorme mercado que depende da tecnologia de gravação e leitura magnética, progressos significativos foram obtidos nos últimos anos. A densidade de informação que um disco rígido pode armazenar aumentou cerca de um milhão de vezes de 1960 até os dias atuais, e os avanços continuam. Inúmeros pesquisadores já trabalham com a meta de 15,5 Gbits/cm², mas há muitas barreiras a superar. Só com melhorias na tecnologia atual (filmes otimizados e sensores magnetorresistivos), espera-se alcançar logo 1,5 Gbits/cm². Mas para avanços

maiores há limitações na densidade superficial (em função do limite superparamagnético, da separação entre o cabeçote e o meio e da sensibilidade da leitura), nas taxas de leitura e gravação (dependentes da velocidade do cabeçote e do meio) e na eletrônica de processamento do sinal.

Entre as tecnologias que podem vir a ser o futuro da gravação magnética estão: (1) meios magnéticos com anisotropia muito alta, o que permitiria reduzir o tamanho dos grãos sem preocupação com o limite superparamagnético; (2) gravação óptica em campo próximo, uma complexa tecnologia que, ao reduzir o tamanho do foco, aumenta a densidade de informação; (3) uso de redes ordenadas de nanopartículas de mesmo formato e tamanho (que poderiam ser termicamente estáveis até o tamanho de 10 nm), inseridas em uma matriz não-magnética. Essa última tecnologia, conhecida como ‘discos magnéticos quânticos’, poderia levar a discos com densidades de até 160 Gbits/cm² e teria diversas vantagens sobre os sistemas convencionais, mas para alcançá-la é preciso resolver muitos problemas relacionados com a gravação e leitura nessas nanoestruturas.

Outro campo que promete revolucionar o atual conceito de gravação e leitura magnética de dados diz respeito ao controle de certas propriedades do elétron. Até hoje todos os componentes eletrônicos só usam uma propriedade dos elétrons: a carga. Mas a descoberta da magnetorresistência gigante, em 1988, abriu a possibilidade de controlar outra propriedade, o *spin*. Isso levou a uma série de idéias e protótipos baseados nas propriedades de correntes elétricas com elétrons que tenham apenas uma direção de *spin*. Essa nova tecnologia de ponta é conhecida como ‘eletrônica de *spin*’, ou ‘spintrônica’. Já existem protótipos de transistores e até memórias comerciais não-voláteis com essa tecnologia.



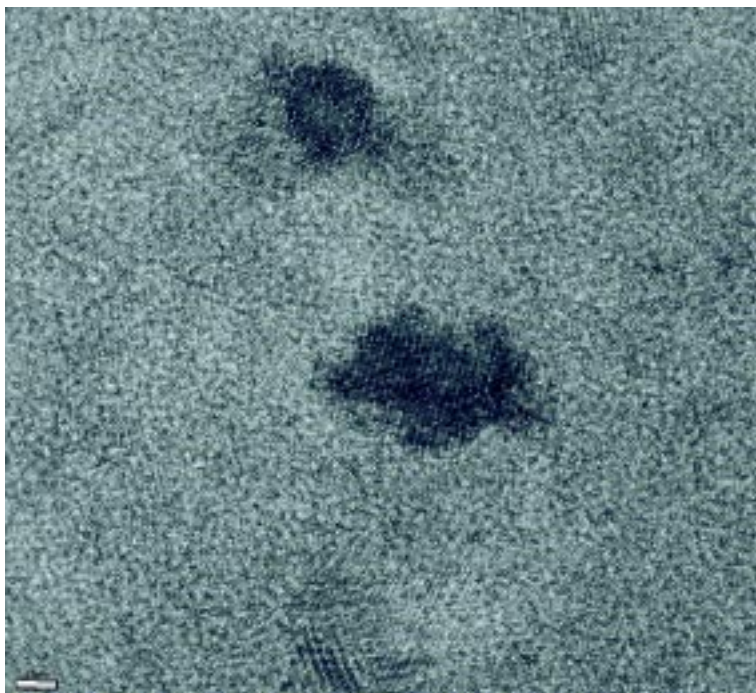


FOTO DE FÁBIO C. S. DA SILVA E DANIEL UGARTE (LUNIS)

Figura 6. Nanocristais (áreas mais escuras, ao centro) formados pelo aquecimento, até a temperatura certa, de um material inicialmente amorfo ($\text{Fe}_{86}\text{B}_6\text{Zr}_7\text{Cu}_1$) – esses nanocristais são grãos de ferro, em uma matriz amorfa ferromagnética

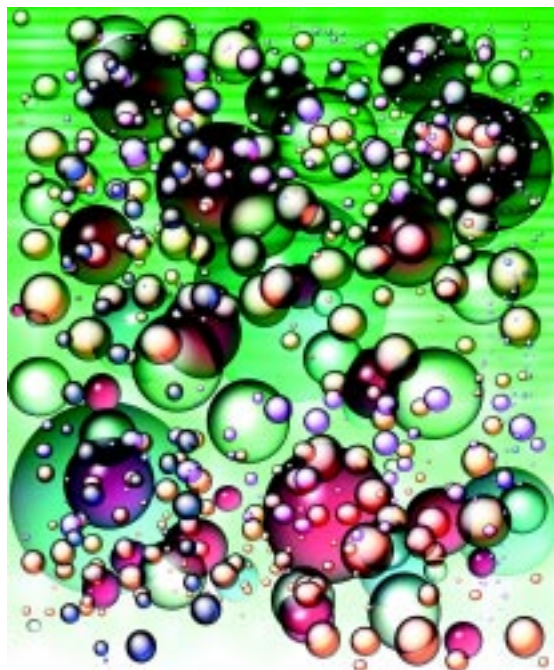


Figura 7. Esquema que ilustra a complexidade de um material nanocristalino genérico, com partículas finas de tamanhos e eixos fáceis de magnetização diferentes

Sugestões para leitura

BARTHÉLÉMY, A.; FERT, A.; MOREL, R. & STEREN, L. 'Giant steps with tiny magnets', in *Physics World*, v. 7 (nº 11), p. 34, 1994.

DAVIES, H. 'Ultrafine alloys make their mark', in *Physics World*, v. 7 (nº 11), p. 40.

KRYDER, M.H. 'Data-storage technologies for advanced computing', in *Scientific American* (Outubro de 1987).

LIVINGSTON, J.D. *Driving force: the natural magic of magnets*, Cambridge (Estados Unidos), Harvard University Press, 1996.

REZENDE, S.M. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*, Recife, Editora da UFPE, 1996.

SPELIOTIS, D.W. 'Magnetic recording beyond the first 100 years', in *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 193, p. 29, 1999.

O FUTURO DOS MATERIAIS FEITOS DE NANOPARTÍCULAS

Até agora examinamos o comportamento do momento magnético de uma partícula nanoscópica, em função do seu tamanho e da temperatura. Tais partículas, porém, não aparecem na natureza isoladas, mas sempre em aglomerações, seja em sólidos (os 'sólidos granulares') ou em meios líquidos (os 'ferrofluidos'). Nos sólidos, a matriz que abriga os grãos magnéticos pode ser isolante ou condutora, cristalina ou amorfa, e pode conter mais de uma fase de diferentes tipos de materiais (figura 6). Assim, as propriedades físicas dos sistemas formados por nanomagnetos podem ser modificadas de acordo com o interesse científico ou tecnológico específico.

As propriedades desses sistemas são muito mais complexas que as de apenas uma partícula, pois nesse caso é preciso considerar a contribuição de milhões e milhões de partículas de diferentes tamanhos e formas, além das interações entre elas. Quando tais partículas estão próximas o suficiente, o campo magnético gerado por uma pode ser sentido por outras, assim como um ímã pode afetar outro em sua vizinhança. As interações entre as partículas de um sistema magnético nanoscópico (figura 7) são investigadas hoje por muitos grupos de pesquisa ao redor do mundo.

Como foi dito, os momentos magnéticos de cada átomo somam-se para formar um 'supermomento'. Quando esses grãos nanométricos formam um sólido, fazem com que esse material apresente uma série de propriedades inusitadas, entre elas o superparamagnetismo e a magnetorresistência gigante. Além disso, novos materiais compostos de partículas nanométricas têm grande potencial para uso na produção de ímãs ainda mais poderosos, magnetos 'doces' com menores perdas energéticas e microsensores magnéticos mais eficientes. Há uma infinidade de aplicações: diagnóstico médico, catálise química, sistemas de aplicação de medicamentos e pigmentos em pinturas e cerâmicas, entre outras.

Tudo isso indica que as partículas finas magnéticas têm, na era nanotecnológica, um papel muito importante, tanto na ciência quanto na tecnologia. O interesse científico está nos comportamentos intrigantes dos materiais feitos com tais partículas, pois seu estudo pode ajudar a entender diversos fenômenos magnéticos. Do ponto de vista tecnológico, as aplicações já citadas abrem portas para outras em diversos campos do conhecimento, da medicina à computação, sem contar as possibilidades que surgirão a partir dos resultados das pesquisas em andamento sobre o assunto. ■