

INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO

Miguel A. Novak - IF-UFRJ

Nesta primeira palestra da II Escola Brasileira de Magnetismo pretendemos dar uma noção básica do magnetismo ou para muitos uma revisão, rever o desenvolvimento histórico do magnetismo situando-o no cenário da física e finalmente introduzir as principais propriedades básicas dos diferentes materiais magnéticos existentes.

I-Um Pouco de História

Magnetismo é uma parte da Física que fascina a todas pessoas. Qual a criança que não fica maravilhada brincando com ímãs que se atraem ou se repelem dependendo de suas posições relativas por meio de forças misteriosas que podem atravessar materiais? Einstein mesmo relata ter ficado maravilhado quando criança brincando com ímãs, limalhas de ferro e bússolas.

Relatos da Grécia antiga falavam sobre propriedades “maravilhosas” de uma pedra que tinha “alma” de origem divina. Esta pedra, encontrada por um pastor chamado Magnes, originou o nome, Magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Outros dizem que o nome veio devido ao fato da pedra ser encontrada numa região da Turquia chamada Magnesia. O “conhecimento” nesta época era dominado pelos filósofos animistas e mais tarde pelos mecanicistas, caracterizado por superstições metafísicas que prevaleceram até a renascença. Já nesta época surgiu a primeira grande aplicação tecnológica do magnetismo: a bússola, que foi fundamental na época dos grandes descobrimentos. O invento da bússola dependendo da fonte data desde 1100 AC na China até 1637 DC na Europa, sabendo-se que no século XIV já era bastante usada.

O primeiro tratado, “De Magnete” datado de 1600 foi escrito por Gilbert, considerado o “Pai do Magnetismo”. Foi o primeiro a dizer que a Terra era uma grande magneto. A primeira teoria publicada por Descartes, eliminou a idéia de “efluvia” (emanações) e passou a atribuir a partes “enroscadas” que penetram em “canais” existentes nos magnetos e na Terra, indo de um polo a outro (daí o conceito de pólos).

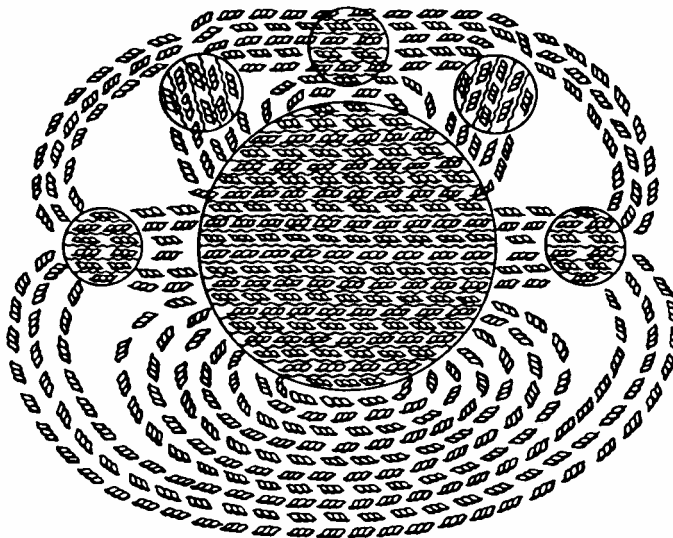


Figura 1. A primeira teoria: O modelo de Descartes para o magnetismo terrestre.

Com o surgimento do método científico e a substituição da metafísica pela matemática entre 1600 e 1700 (Galileu, Newton, ...) e ainda do estabelecimento da teoria da Eletricidade (Coulomb, 1750), nasceu a eletrodinâmica com Oersted (~1800) e depois Biot, Savart, Arago, Weber e Ampere, este último introduzindo a noção de campo magnético que até sugeriu que o magnetismo era devido à correntes microscópicas.

O Final do XIX século foi marcado por 2 grandes gênios, um experimental e outro teórico. Faraday, que foi o primeiro a utilizar o termo campo magnético fez várias contribuições sendo a mais importante a lei da indução,

além da caracterização de vários materiais segundo seu comportamento magnético. O mais marcante é que fez tudo isto sem nunca escrever uma equação sequer!. Isto ficou para o outro gênio fazer, Maxwell, que formulou matematicamente as observações de Faraday e deu toda a base da eletrodinâmica com suas famosas equações. Em seguida veio a descoberta do elétron (atribuída a Thompson) e do efeito Zeeman. As inconsistências da física clássica começavam a ficar evidentes. Com a termodinâmica já estabelecida, P. Curie iniciou o estudo das propriedades termodinâmicas das substâncias, segunda a dependência da susceptibilidade com a temperatura. A famosa lei de Curie pôde ser explicada teoricamente por Langevin com modelos clássicos e a estatística de Maxwell-Boltzmann.

O século XX foi marcado pelo surgimento da mecânica quântica possibilitando assim o entendimento moderno do magnetismo. Este entendimento foi intimamente ligado ao desenvolvimento da mecânica estatística e termodinâmica quântica principalmente quanto aos fenômenos cooperativos. Do ponto de vista clássico duas importantes contribuições surgiram:

i) A primeira teoria moderna do magnetismo com o conceito de campo molecular de Weiss e a famosa Lei de Curie-Weiss, seguida pela maioria dos sistemas magnéticos, mesmo que o valor do campo molecular não ter explicação clássica.

ii) O Teorema de Van Leeuwen, que dizia: “*Classicamente a qualquer temperatura, campos magnéticos e elétricos, a magnetização total de um conjunto de elétrons em equilíbrio térmico é idênticamente nula*”, demonstrado utilizando-se as Equações de Maxwell e a estatística de Boltzmann. Em outras palavras o magnetismo não pode ser explicado pela física clássica, é intrinsecamente quântico.

A mecânica quântica antiga explicou a origem dos momentos magnéticos atômicos com o modelo de Bohr estabelecendo a unidade fundamental do momento magnético, o magneton de Bohr $\mu_B = eh/2mc$. A Mecânica Quântica nova com a formulação ondulatória de Schrödinger e a matricial de Heisenberg e finalmente a relativística de Dirac estabeleceram uma base que foi aplicada com sucesso em sólidos e mecânica estatística. A partir daí Pauli, Heisenberg e Dirac finalmente descreveram o spin do elétron com $g=2$, o ferromagnetismo e a origem do campo de Weiss com a famosa interação de troca $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$.

Em 4 anos, Hartree, Fock, Heitler, London, Slater, Van Vleck, e outros fizeram cálculos a nível atômico e molecular resolvendo quase todos os problemas pendentes como dados espectroscópicos, regras de Hund, os momentos magnéticos dos átomos e íons, o efeito Zeeman, etc...

Ao nível macroscópico Weiss explicou porque o ferro não era magnético no estado virgem e a conhecida curva de histerese com o movimento das paredes de domínios, confirmado espetacularmente pela experiência de Barkhausen.

Não posso deixar aqui de citar 3 livros marcantes que surgiram nesta época que até hoje são referência para quem trabalha em magnetismo, Os proceedings da conferência de Solvay em 1930, o famoso livro de Van Vleck (1932) e o livro do Stoner (1934). Por outro lado a grande influência que Heisenberg tinha e teve por muitos anos e suas afirmações como “parece que até agora a teoria de Weiss é uma base suficiente até para deduções de efeitos de segunda ordem” certamente atrasou o desenvolvimento da Mecânica Estatística, fenômenos cooperativos e transições de fase. Mesmo assim houve progressos na área de fenômenos cooperativos, com a solução de Ising a 1 e a de Onsager em 2 dimensões, além da teoria de ondas de spin (por Slater e Bloch). Ainda em 1932 Néel lançou a idéia do Antiferromagnetismo que teve de esperar muitos anos até ser confirmada por difração de Neutrons e ressonância magnéticas, ambas técnicas descobertas após a segunda grande guerra. Em 1946, Slater e Stoner explicam a teoria do ferromagnetismo em metais. O Pós-guerra se caracteriza por uma verdadeira explosão contínua (até hoje!) da área que é impossível de ser resumida aqui, alimentada pela importância estratégica e econômica que a área passou a ter. É impressionante a vitalidade e importância econômica que o magnetismo mantém desde então. As aplicações tecnológicas e industriais não pararam de se desenvolver nas últimas décadas de tal modo que hoje estamos circundados por todos os lados por fenômenos e aplicações do magnetismo. Quase todas as aplicações envolvem materiais ferromagnéticos (ou ferrimagnéticos):

- Sistemas de geração e distribuição de energia.
- Conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis e aviões)
- Eletrônica e telecomunicações.
- Transdutores, sensoriamento, prospecção geológica.
- Medicina e engenharia biomédica.
- Eletrônica, informática e automação industrial.

Toda esta evolução veio por um lado com um melhor entendimento fundamental dos fenômenos magnéticos e por outro lado devido a descoberta e desenvolvimento de novos materiais.

II- Introdução ao magnetismo

A área de magnetismo pode ser resumida como a combinação de três pilares:

- 1) A origem do magnetismo, ou seja da existência dos momentos magnéticos.
- 2) O entendimento das interações entre os momentos.
- 3) A Mecânica estatística, necessária para descrever as propriedades macroscópicas observáveis.

Antes porém precisamos de discutir alguns conceitos e definições fundamentais:

Polos Magnéticos (m).

São os equivalentes magnéticos das cargas elétricas, conhecidos também como monopolos magnéticos. Sua existência não é estabelecida experimentalmente apesar de décadas de tentativas de sua detecção. Ocorrem sempre aos pares N e S, e na superfície da amostra. Apesar de não existirem, o conceito é muito útil em cálculos micromagnéticos, ou seja no cálculo dos campos internos a amostras e fenômenos relacionados como estrutura de domínios. Define-se através do equivalente da lei de Coulomb, pela força (F) entre dois polos m_1 e m_2 , que ocorrem entre dois magnetos cilíndricos :

$$F = k m_1 m_2 / r^2, \quad (k=1/\mu_0 c^2 \text{ no SI e } k=1 \text{ no cgs})$$

Um polo cria um campo magnético ao seu redor responsável por exercer a força em outro polo próximo. Esta força é proporcional ao campo ou à *intensidade do campo magnético* \vec{H} :

$$\vec{F} = m \vec{H} \quad (\text{H é medido A/m no SI e em Oersteds Oe no cgs}).$$

Dipolos magnéticos ou *momentos magnéticos* ($\vec{\mu}$).

Os dipolos são reais e podemos imaginar os pares de polos +m e -m situados nas extremidades de um “cilindro” de comprimento l e área A ($l \gg r$):

$$\vec{\mu} = m \vec{l}$$

Um momento magnético situado em um campo \vec{H} esta sujeito a um torque e daí pode-se deduzir que a energia potencial associada é:

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

Na prática trabalha-se com amostras macroscópicas compostas de vários momentos magnéticos. Definimos então a **Magnetização** (\vec{M}) como sendo a soma de todos estes momentos magnéticos elementares dividido pelo volume que ocupa (grandeza intensiva)

$$\vec{M} = \Sigma \vec{\mu}_i / V$$

Campo Magnético (força magnetizante)

$$\vec{H} = \vec{F} / m$$

também conhecido como campo solenoidal, por ser o produzido no laboratório por solenoides. Para um solenoide muito longo em seu centro $H = \mu_0 n I$, onde n é a densidade linear de espiras e I a corrente que passa pelas espiras. A unidade no SI o Ampere/m e no cgs é o Oersted (1 Oe = 80 A/m). Utiliza-se um outro campo magnético que é representado pelas conhecidas linhas de força de indução que é a **Indução Magnética** \vec{B} , também conhecida por densidade de fluxo por ser quantificado pelo número de linhas por unidade de área. No espaço livre

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (\text{no cgs } \vec{B} = \vec{H}),$$

e nos materiais

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

com unidade do SI Weber/m² ou Tesla. (1T= 10⁴ G)

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (\text{Gauss no cgs})$$

Permeabilidade Magnética (μ)

$$\mu = B/H$$

Susceptibilidade magnética (χ),

É a grandeza que caracteriza um material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado, que pode ser estática (dc) ou dinâmica (ac). Muitas vezes, os materiais apresentam uma resposta não linear, de modo que deve-se tomar o limite nulo da excitação (campo aplicado)

$$\chi_{DC} = \lim_{H \rightarrow 0} M/H = \partial M / \partial H$$

Na prática usa-se pequenos campos estáticos suficientes para obter-se uma boa relação sinal/ruído, ou mede-se com pequenas excitações alternadas, utilizando detecção síncrona. Neste caso diz-se que a susceptibilidade é alternada ou simplesmente susceptibilidade. Para materiais moles ou doces, deve-se tomar cuidado com a intensidade do campo de excitação. Outro fenômeno que ocorre, é quando há dissipação de energia e neste caso a resposta dos momentos magnéticos elementares não é instantânea, ou seja há um atraso temporal da magnetização em relação a excitação, que traz importantes informações. Por isto define-se a susceptibilidade dinâmica como uma grandeza complexa. Esta dependência temporal é descrita em função da frequência da excitação ω , além da dependência com a temperatura e campo:

$$\chi_{ac} = \partial M / \partial H = \chi' - i\chi''; \quad \chi'(\omega, T, H) \text{ é a dispersão e} \\ \chi''(\omega, T, H) \text{ é a absorção}$$

Para sistemas em a a resposta é linear (com H) $\chi_{dc} = \chi_{ac} = \chi'$.

A susceptibilidade magnética. E sua dependência com a temperatura, o campo, e também sua dependência com a posição na amostra pode ainda depender com a posição microscópica na amostra com a periodicidade da rede cristalina e portanto expressa por um vetor de onda \mathbf{q} da rede recíproca. Este último caso é importante em estudos com difração de nêutrons. De maneira geral os principais tipos comportamentos magnéticos conhecidos são:

Material	χ	μ
Diamagnético	<0	<1
Paramagnético	>0	>1
Ferromagnético	>>0	>>1
Ferrimagnético	>>0	>>1
Antiferromagnético	>0	>1

Existem vários outros tipos de comportamento como metamagnético, superparamagnético, vidro de spin, Spermagnético. Helimagnético, etc., alguns dos quais serão abordados nesta escola. Faremos a seguir uma descrição mais detalhada dos principais comportamentos magnéticos da tabela acima. A completa caracterização dos materiais magnéticos envolve uma série de técnicas experimentais. As duas principais são: Magnetização e Susceptibilidade magnética. Em geral mede-se a magnetização em função do campo magnético aplicado a temperatura constante, são as curvas ou isotermas de magnetização (MxH)_T. A susceptibilidade (em geral ac) em função da temperatura é a outra técnica muito utilizada, por ser simples e não necessitar de campos magnéticos, nos informa como a parte inicial da magnetização varia com a temperatura. Muitas vezes estas técnicas não são suficientes para elucidar o comportamento magnético, principalmente o microscópico e outras técnicas complementares se fazem necessárias, entre elas destacamos: calor específico, Difração de nêutrons, ressonância magnética, espectroscopias óticas e Mössbauer, resistividade, etc., muitas das quais serão abordadas nesta escola.

Diamagnetismo-

Esta é uma propriedade que todos os materiais que tem cargas em movimento apresentam quando sujeitas a um campo externo ou a sua variação. É caracterizada por uma pequena susceptibilidade magnética negativa e independente da temperatura, ou seja a magnetização induzida por um campo externo é contrária e proporcional ao campo. Pode-se resumir esta resposta como devido a reação das cargas em movimento de tal modo a procurar cancelar qualquer variação do fluxo magnético (lei de Lenz) em algum caminho fechado qualquer, e isto ocorre a nível atômico como um rearranjo das funções de onda de modo a aumentar a área efetiva percorrida pelas orbitas atômicas e também por correntes induzidas na superfície macroscópica da amostra principalmente em materiais metálicos e supercondutores. Neste caso existe uma dependência com a temperatura (relacionada com a resistividade do material) e a forma geométrica da amostra passa a ser importante para o entendimento de sua resposta. Aplicando-se a lei de Lenz ao movimento orbital atômico pode-se mostrar (tanto classicamente quanto quânticamente) que:

$$\chi_D = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6 m} \langle r^2 \rangle \quad (\text{no cgs divide-se por } \mu_0 c^2),$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o valor medio quadrático do raio da orbita atômica em questão. Para supercondutores, que são diamagnetos perfeitos (i.e. blindam perfeitamente o campo B em seu interior) e quando o efeito Meissner é completo (abaixo de H_{c1})

$$\chi_s = -1/4\pi$$

Paramagnetismo-

Caracteriza-se por uma pequena susceptibilidade positiva e pequena, e dependendo de sua origem tem uma forte dependência com a temperatura. (fig 2). Se for independente da temperatura, podemos ter o paramagnetismo de Pauli, que ocorre sempre nos metais (resposta magnética do gás de eletrons) ou o paramagnetismo de Van Vleck, que ocorre em isolantes devido a mistura do estado fundamental com níveis excitados do campo cristalino próximos ao fundamental. Em geral este comportamento é desprezado por ser independente da temperatura e ter um valor pequeno.

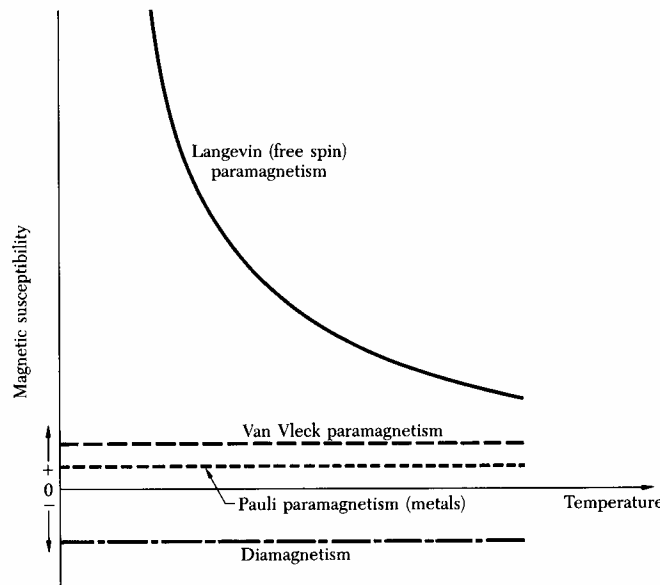


Fig 2- Susceptibilidade típicas diamagnéticas e paramagnéticas.

O paramagnetismo pressupõe a existencia de momentos magnéticos nos materiais. Estes momentos magnéticos podem ser de origem atômica ou molecular ($\vec{\mu}_l$) ou nuclear ($\vec{\mu}_n$) (neste caso muito menores). Quando intrinsecos aos elétrons ou ao Spin eletronico \vec{S} , ($\vec{\mu}_s$) como ao momento angular (\vec{L}) dos orbitais ($\vec{\mu}_L$). Em cada átomo estes momentos se adicionam formando o momento angular total atômico $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (quando o campo magnético aplicado é pequeno). Sabe-se (vej qq texto de MQ) que $\mu_L = (L(L+1))^{1/2} \mu_B$, onde $\mu_B = eh/2\pi m$ ($eh/2\pi mc$ no cgs) é a unidade de momento magnético atômico ou magneton de Bohr. Já para o elétron $\mu_s = 2 (S(S+1))^{1/2} \mu_B$. Quando considera-se o momento angular total,

$$\mu_J = (J(J+1))^{1/2} g \mu_B,$$

onde g é o fator de Lande:

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

Quando o campo aplicado é forte, o acoplamento LS não funciona mais e os momentos angulares L e de spin S passam a precessar no campo um independente do outro. Lembramos aqui que quando os átomos têm muitos elétrons, precisa-se obedecer ao princípio de Pauli e à repulsão coulombiana, que são sintetizados nas regras de Hund, para conhecer-se o estado fundamental (os estados excitados não tem interesse agora).

Quando os átomos (isolados) contendo momentos magnéticos são submetidos a um campo H , os $2J+1$ estados degenerados são separados pelo efeito Zeeman com suas energias dadas por:

$$E_J = m_J g \mu_B H.$$

Se estes átomos estão em contato com um banho térmico que define a temperatura T (por uma fraca interação spin-rede), utilizando a estatística de Boltzman obtemos :

$$M = N_0 J g \mu_B B_J(x), \quad \text{onde } x = g J \mu_B H/kT, \text{ e}$$

$$B_J = \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \text{ctnh}\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \left(\frac{1}{2J}\right) \text{ctnh}\left(\frac{x}{2J}\right),$$

que é a conhecida função de Brillouin (veja fig. 3).

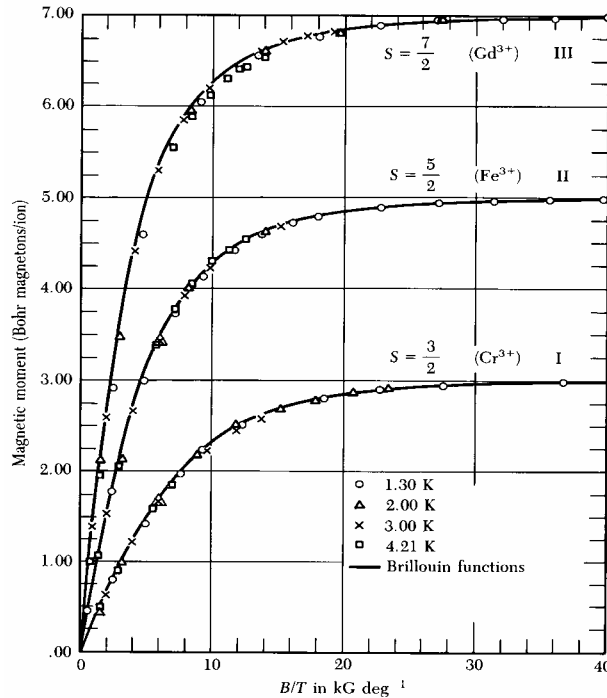


Fig3- Dados experimentais do momento magnético atômico de diversos sais paramagnéticos de metais. A linha é a função de Brillouin. Note o momento de saturação.

Dois limites são importantes:

para $x \gg 1$, $B_J \rightarrow 1$, e $M = M_{\text{sat}} = N_0 J g \mu_B$ (Magnetização de saturação),

e para $x \ll 1$, $B_J \rightarrow (J+1)x/3J$, donde

$$\chi_P = M/H = (N_0 J(J+1) g^2 \mu_B^2) / 3 k_B T = C / T,$$

que é a famosa lei de Curie. Daí pode-se obter experimentalmente o momento efetivo dos átomos, ou o numero efetivo de magnetons de Bohr, $g(J(J+1))^{1/2}$.

Nem todos os sais são bem comportados assim como os da figura 3. Estes íons magnéticos estão todos no estado S ($L=0$), com funções de onda esfericamente simétricas. Em muitos casos com metais de transição o momento observado experimentalmente é diferente do esperado utilizando-se as regras de Hund, sendo que o acordo fica bem melhor se considerarmos $L=0$. Diz-se então que o momento orbital é inibido pelo campo cristalino. O efeito

do campo cristalino quebra o acoplamento Spin-orbita. A simetria das funções de onda orbitais do átomo isolado não é a mesma que a do sítio cristalino em que está posicionado. Levando-se em conta esta simetria imposta pelo cristal, tem-se que as autofunções do Hamiltoniano com campo cristalino são combinações lineares dos orbitais atômicos. Há em geral uma quebra parcial da degenerescência que tem grande influência sobre o comportamento paramagnético.

Ferromagnetismo.

Estes materiais se caracterizam por ter uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura T_c . Isto só é possível se existe algum tipo de interação entre os momentos magnéticos atômicos que os ordena direcionalmente resultando em um momento magnético total não nulo.

As principais interações possíveis são:

i) Dipolo-dipolo clássica:

$$H = (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j) / r_{ij}^3 - 3(\vec{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) / r_{ij}^5,$$

que tende a alinhar os momentos que estão ao longo do eixo paralelamente, ou antiparalelamente se os momentos magnéticos estão situados num plano perpendicular ao eixo.. Esta interação é difícil de ser tratada analiticamente. Apesar de ser de longo alcance ($1/r^3$), sua intensidade é muito fraca para explicar as altas temperaturas de ordenamento. Mesmo assim a muito baixas temperaturas não deve ser desprezada.

ii) Interação de troca direta:

A teoria de Heitler London para a molécula de hidrogênio (ver texto de MQ), mostra claramente que esta interação pode ser resumida como a repulsão coulombiana, quando se faz a combinação linear dos orbitais atômicos localizadas nos átomos vizinhos, na região de recobrimento levando-se em conta o princípio de Pauli,. Dependendo da paridade funções de onda espacial, duas configurações dos spins (singleto ou tripleto) podem minimizar a energia. Caso o estado de energia mais baixo é o singleto temos uma interação do tipo Antiferromagnética. Se o tripleto tem energia mais baixa temos interação ferromagnética. O desdobramento dos níveis de energia singleto-tripletto pode ser convenientemente representado pela famosa Hamiltoniana de Heisenberg:

$$H = -2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,$$

Onde J_{ij} é a integral de troca. Temos então ferromagnetismo com $J > 0$ e antiferromagnetismo com $J < 0$.

iii) Interação de troca indireta, ou de supertroca.

Quando não há recobrimento direto das funções de onda atômicas, tipicamente em óxidos, havendo algum átomo não magnético interpondo os átomos magnéticos, este tem suas 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 muito das orientações relativas dos átomos magnéticos e o átomo não magnético, que na maioria das vezes é o Oxigênio, resultando em interações antiferromagnéticas.

iv) Interação de troca indireta do tipo RKKY.

O nome vem devido aos seus descobridores (Rudeman, Kittel, Kasuya e Yosida). Ocorre sempre em metais onde existem átomos com momentos magnéticos bem localizados, como nas Terras Raras. Estes polarizam os elétrons do gás de elétrons quando próximos a estes levam a “informação” a outro átomo magnético. A interação resultante é de longo alcance e tem um valor oscilante, de modo que podemos ter dependendo da distância entre os vizinhos interações Ferromagnéticas ou Antiferromagnéticas:

$$J_{RKKY} = (J_{st}/E_f) (2k_F r \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)) / (2k_F r)^4.$$

v) Interação de troca Indireta em semicondutores.(Bloembergen-Rowland).

Esta interação é análoga à RKKY, envolvendo elétrons e buracos nos semicondutores, sendo de mais curto alcance pois além de oscilar e ter um termo em $1/r^3$, ela é amortecida por um termo exponencial.

A aproximação de Campo Molecular Médio.

Agora que já discutimos sobre a origem dos momentos magnéticos e sobre as interações entre eles, podemos calcular as grandezas mensuráveis macroscópicas em laboratório, como a magnetização, o calor específico utilizando os métodos do terceiro pilar, que é a física estatística. No caso do paramagnetismo já tratado isto foi fácil, pois os momentos magnéticos eram independentes. Quando os momentos magnéticos interagem entre si fica mais

complicado. P. Weiss (1907) foi o primeiro que formulou uma teoria fenomenológica, que foi a primeira teoria para o ferromagnetismo, cujo conceito é até hoje importante para o entendimento em primeira aproximação não só no magnetismo, mas em outras áreas da física estatística. Weiss postulou (antes da MQ!) a existência de um campo interno H_W proporcional à Magnetização:

$$H_W = \lambda M,$$

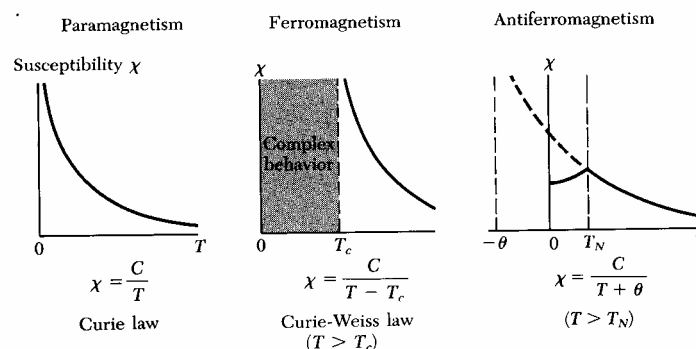
i.e. a interação de cada momento magnético atômico com todos os outros vizinhos é substituída por um campo médio de origem “molecular” dado por λM adicionado ao campo externo aplicado. Podemos então para temperaturas altas substituir o campo externo por este campo total, e usar os resultados do paramagnetismo já conhecidos, ou seja:

$$M = \chi_P (H + \lambda M) = C (H + \lambda M) / T .$$

Logo, com $|\lambda M| \ll H$

$$\chi_{CW} = M/H = C/(T - C\lambda) = C/(T - T_c).$$

Que é a famosa lei de Curie Weiss. Para $\lambda > 0$ teremos o ferromagnetismo, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie num gráfico $\chi \times T$ para a direita, sendo o contrário para o antiferromagnetismo conforme a figura a seguir.



Uma maneira mais prática de obter a temperatura de Curie-Weiss é fazendo-se o gráfico de $1/\chi$ versus T . Extrapolando-se a região da curva que tem comportamento linear, T_c é determinado pela interseção com o eixo das temperaturas. Nesta análise é importante que seja subtraída corretamente todos os termos da susceptibilidade independentes da temperatura.

Conhecendo-se a estrutura cristalina e o número de vizinhos próximos que interagem z , pode-se estimar o valor da constante de troca J assumindo que exista interações idênticas somente entre estes

$$J = 3k_B T_c / (2zS(S+1)).$$

Para uma estrutura cúbica centrada, como a do ferro, $z=8$ e com $S=1/2$ tem-se que $J = 0.25 k_B T_c$. Pode-se também estimar o valor de λ , por exemplo para o ferro, $T_c \approx 1000K$, $g \approx 2$, e $S=1$, de modo que $\lambda = T_c / C = 3k_B T_c / (Ng^2 S(S+1) \mu_B^2) \approx 5000$. Como $M_{sat} \approx 1700G$ isto dá um campo local de 10^7 Gauss! Isto é muito alto para ser devido a interações dipolares, que são da ordem de $\mu_B / a^3 \mu \approx 100 G$ (a =parâmetro de rede).

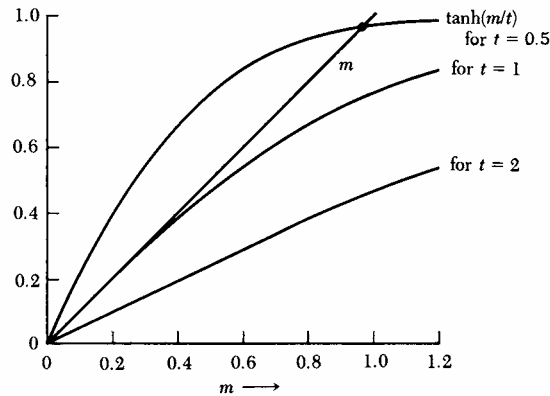
A aproximação de campo médio também pode ser usada para calcular a Magnetização espontânea em função da temperatura, para $T < T_c$. Para $S=1/2$,

$$M = N\mu \tanh(\mu H / kT).$$

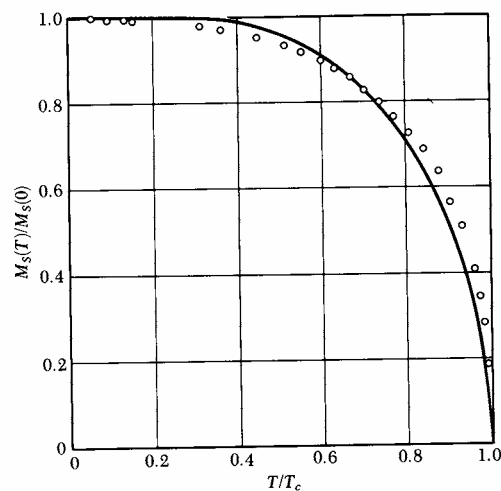
Fazendo $H_{ext}=0$, $H_{total} = \lambda M$. Definindo $m = M/N\mu$ e $t = kT/N\mu^2 \lambda$, temos:

$$m = \tanh(m/t).$$

Esta equação pode ser resolvida numericamente. Fazendo um gráfico de ambos lados da equação:



vemos que há uma solução para $t \leq 1$, e não há solução não trivial para $t > 1$. A interseção da reta com a curva dá o valor de m (ou M) em função de t (ou T), de modo que podemos fazer um gráfico de M/M_s em função de T/T_c e comparar com dados experimentais do Ni:



Como uma primeira aproximação (qualitativamente) a teoria de campo médio dá uma boa descrição deste comportamento, embora quantitativamente ainda é muito crua. Note que há discrepâncias no limite de baixas temperaturas e também quando $T \rightarrow T_c$, $M \rightarrow 0$ suavemente (sem descontinuidades) o que caracteriza uma transição de fase ferro-paramagnética de segunda ordem, em desacordo com resultados experimentais como susceptibilidade e de calor específico. Mesmo assim alguns ferromagnetos não metálicos (em que os íons são localizados) seguem razoavelmente esta aproximação, como o CrBr_3 , EuO , e EuS . Para os ferromagnetos metálicos precisa-se de um outro modelo, onde os momentos magnéticos não são mais localizados, mas itinerantes..

Ferrimagnetismo-

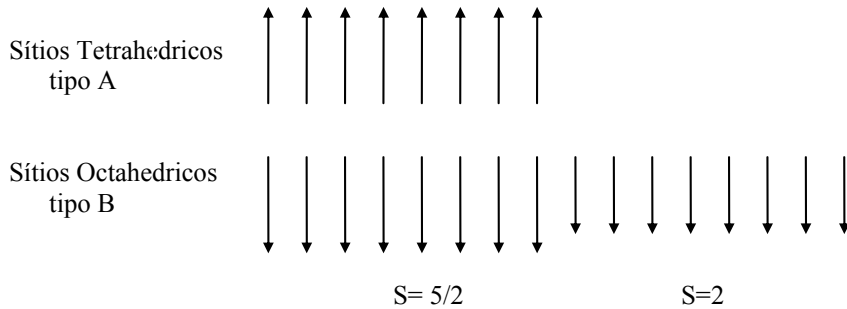
Em vários materiais aparentemente ferromagnéticos que apresentam uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica, esta não corresponde à magnetização de saturação esperada para os íons paramagnéticos constituintes, correspondendo ao alinhamento paralelo destes quando $T \rightarrow 0$. O exemplo mais conhecido é o da magnetita, Fe_3O_4 ou $\text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$, em que:

O Fe^{3+} tem $S=5/2$, $L=0 \Rightarrow 5 \mu_B$ / átomo, e

o Fe^{2+} tem $S=2$ e $L \approx 0 \Rightarrow 4 \mu_B$ / átomo.

\Rightarrow cada molécula deve ter $2 \times 5 + 4 \mu_B$ se todos estiverem alinhados //. O valor observado no entanto é de $4,1 \mu_B$! Analisando mais a estrutura cristalina, vemos que os Fe^{3+} estão divididos em sítios tetrahédrico e octaédricos os Fe^{2+} em sítios octaédricos, com diferentes vizinhanças. As interações de supertroca entre os três pares de íons em diferentes sítios, são todas antiferromagnéticas. A temperatura de Curie-Weiss negativa indica que em média a interação dominante é AF. Isto sugere que os dois Fe^{3+} se acoplam antiparalelamente entre si e os Fe^{2+} paralelamente, dando um spin total 2 por molécula. Isto foi posteriormente confirmado por experimentos de difração de neutrons polarizados. Este tipo de ordem chamado de Ferrimagnética, é comum a uma classe de materiais conhecida por

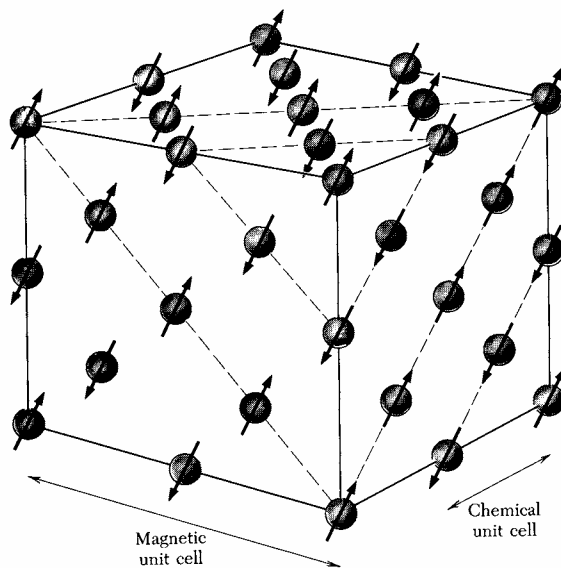
ferritas, que são óxidos duplos de metais de Transição M com Fe, com fórmula generica $M O Fe_2 O_3$, onde M pode ser Zn, Cd, Fe, Ni, Cu, Mg, Ba, Li,... A estrutura é conhecida como Spinel cúbica com 8 sítios tipo A (tetrahedricos) e 16 sítios tipo B (octahedricos), e as interações entre os íons situados nestes sítios J_{AA} , J_{BB} e $J_{AB} < 0$ (AF!). Mas como $J_{AB} \gg (J_{AA} \text{ e } J_{BB})$ todos os momentos dos sítios A são paralelos assim como os dos sítios B, mas antiparalelos entre os dois diferente sítios.

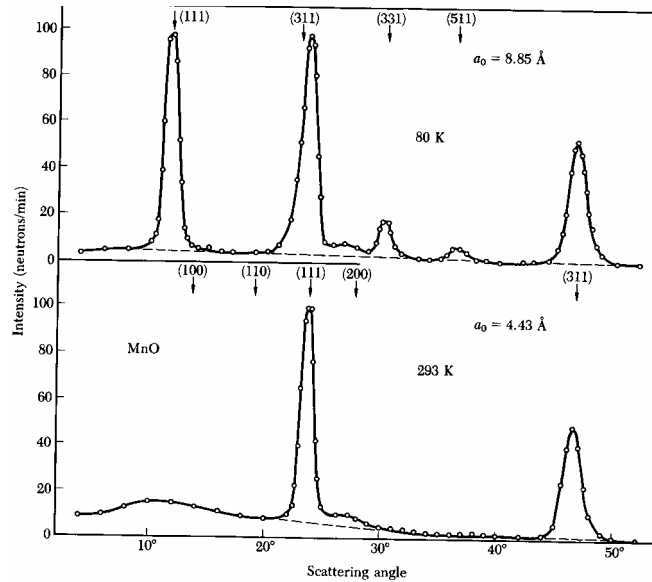


É possível fazer-se uma teoria de campo médio para os ferrimagnetos, usando-se dois campos moleculares, proporcionais à magnetização das duas sub-redes.

Antiferromagnetismo-

Esta é uma outra classe de materiais, que não tem uma magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas. Abaixo de uma temperatura crítica T_N , a Magnetização e a susceptibilidade diminuem com a temperatura tendendo a 0 quando $T \rightarrow 0$. Acima de T_N o comportamento é de um paramagneto com uma temperatura de Curis Weiss negativa. Este comportamento que foi previsto por Neel, é devido a um acoplamento antiparalelo de momento magnéticos iguais e vizinhos, e que foi confirmado por experimentos de difração de neutrons. O exemplo típico é o do MnO, que tem uma temperatura de Neel $T_N=120K$. A difração de neutrons acima desta temperatura indica uma celula unitaria cubica (tipo NaCl) com parametro de rede de 4,43 Å (o mesmo obtido com difração de raios-X), sendo que abaixo, com o aparecimento de outros picos de Bragg, correspondendo agora a um parametro de rede 8,85 Å, ou seja o dobro do anterior. Abaixo temos a figura da estrutura cristalina e o espectro de difração de neutrons do MnO. A susceptibilidade magnética não apresenta uma divergência (como em ferromagnetos) na temperatura crítica, mas uma cuspide. O calor especifico sim, este apresenta um pico divergente em T_N , caracterizando uma transição de fase de primeira ordem (como nos ferromagnetos).

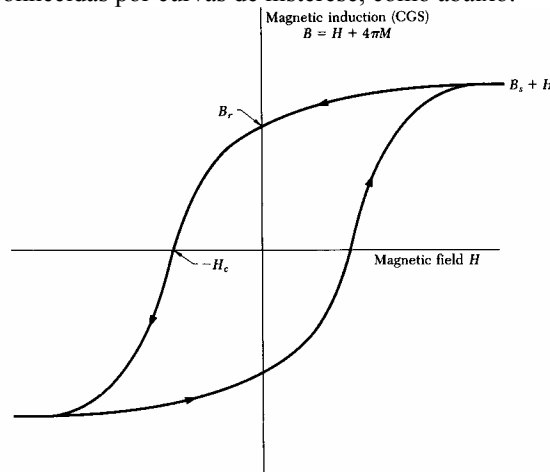




Processos de Magnetização e estrutura de domínios.

A $T \ll T_c$ os momentos magnéticos (μ_i) de um ferromagneto estão praticamente todos alinhados na escala microscópica. No entanto, numa amostra macroscópica, o momento magnético é muito menor que o de saturação, sendo necessário a aplicação de um campo externo para saturar a amostra. Isto ocorre tanto em policristais como em monocristais. Porque?

A explicação é que cada cristal é composto de pequenas regiões chamadas de domínios magnéticos, em que todos os μ_i 's estão alinhados dando um momento magnético total de cada domínio grande, mas fazendo-se a soma sobre todos os domínios fica próximo de zero. Diz-se que a amostra se encontra desmagnetizada. O processo de magnetização envolve mudanças na estrutura de domínios (movimento das paredes que separam os domínios) e na direção da magnetização de cada domínio (rotação de domínios). A caracterização macroscópica dos materiais ferromagnéticos é feita pelas curvas de magnetização ($M \times H$) ou de Indução ($B \times H$), que normalmente apresentam uma histerese e por isto também conhecidas por curvas de histerese, como abaixo:



Existe uma pequena diferença entre curva $M \times H$ e $B \times H$. Na $M \times H$, caso a amostra consiga alinhar completamente todos os momentos magnéticos, atinge-se a magnetização de saturação M_{sat} . Cuidado para não confundir com Magnetização espontânea que é a que aparece em campo nulo, com a de saturação é em campo aplicado alto. Partindo-se de uma amostra desmagnetizada, i.e. com $M(H=0)=0$, a curva inicial de magnetização tem um formato em S com uma inclinação inicial (em $H=0$) chamada de susceptibilidade inicial ou no caso de curva $B \times H$ de permeabilidade inicial. Existem três regimes que caracterizam processo de magnetização diferentes. De O a A ela segue a lei: $B = \mu_1 + v H^2$, com $v = d\mu/dH$ constante. Esta parte é reversível, i.e. se você diminuir H e voltar não há histerese, ela volta pelo mesmo caminho. O segundo regime, que ocorre a região de maior inclinação a

permeabilidade máxima é alcançada ($\mu = B/H$) é caracterizado pela movimentação da paredes de domínios, que são as regiões que separam domínios com diferentes direções de magnetização. A partir deste ponto a permeabilidade diminui gradualmente até a saturação, caracterizada pela rotação da magnetização em domínios não alinhados (por terem o eixo fácil com direção diferente da do campo). Estas duas últimas regiões são caracterizadas por serem irreversíveis, apresentando histerese. A segunda região, se observada com mais detalhes é composta de pequenos saltos de diferentes tamanhos. Barkhausen em 1919 em uma linda experiência demonstrou que cada um dos degraus consistia em um salto irreversível seguido de uma subida reversível da indução magnética de B. Sabe-se que estes saltos de Barkhausen são devido ao ancoramento das paredes de domínio por defeitos e/ou impurezas na amostra que se apresentam como barreiras de potencial a serem vencidas pela parede de domínio, uma vez transposta a parede avança rapidamente até a próxima barreira.

Uma vez saturada se diminuirmos H até 0, a curva se abre e para em B_r (M_r), que é a indução (tb campo remanente) ou a magnetização remanente (dependendo se é B ou M). É este campo o que fica nos ímãs permanentes. Para removê-lo precisa-se inverter o campo aplicado e seguir com a curva com o campo aplicado até o campo coercitivo $-H_c$ agora já na parte negativa de H, onde a magnetização se anula. Continuando a diminuir (aumentando no sentido negativo) o campo atinge-se a saturação no outro sentido e voltando com o campo, segue-se um caminho simetricamente inverso ao anterior (em relação à origem), fechando-se o elo de histerese.

A forma e o tamanho dos elos caracterizados principalmente por H_c , M_{rem} e M_{sat} dependem de vários fatores que são muito importantes para as diversas aplicações dos materiais ferromagnéticos. Dependem da composição, condições metalúrgicas (tratamento térmico), anisotropia cristalina, stress, temperatura, tamanho dos grãos, etc.. O campo coercitivo é que caracteriza o material como sendo mole ou doce, ($H_c < 10$ Oe) ou duro ($H_c > 100$ Oe). Existe toda uma "engenharia" para se moldar os materiais com diferentes curvas de histerese dependendo do tipo de aplicação. Por ex., para núcleos de transformadores de força deseja-se uma permeabilidade muito alta, com um elo o mais fechado possível, pois as perdas de energia em transformadores W_h são proporcionais à área do elo percorrido em operação e transformados em calor:

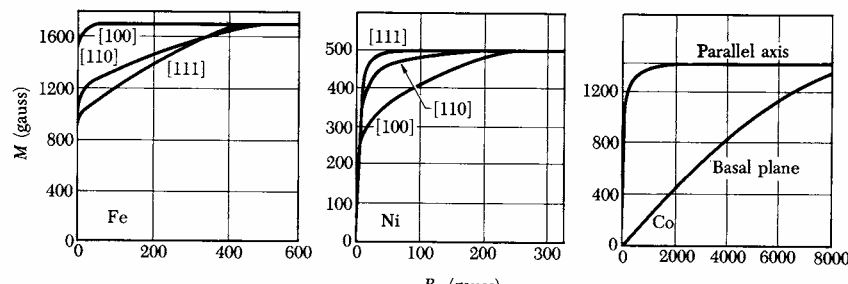
$$W_h = \oint HdB.$$

A indústria procura meios de produzir materiais magnéticos moles com menores perdas possíveis a custos compatíveis. O FeSi orientado é um dos mais conhecidos. Outro fator que contribui para as perdas são as correntes parasíticas W_i (ou correntes de Foucault). Para reduzi-las os núcleos dos transformadores e motores são laminados e isolados eletricamente uns dos outros. Pode-se também diminuir estas perdas utilizando materiais com a maior resistividade elétrica e por isto que os materiais magnéticos amorfos são tão importantes, principalmente em aplicações de mais alta frequência. Pode-se mostrar que $W_i \propto f^2/\rho$.

Para ímãs permanentes deseja-se uma remanência muito alta aliada a uma coercividade alta, a figura de merito dos ímãs permanentes é o produto $B_r H_c$. Para isto precisa-se de mecanismos que previnam o movimento das paredes de domínio. Para um meio magnético para armazenar informações (disco rígido por ex.) deseja-se um campo coercitivo alto mas que possa permitir reverter a histerese no outro sentido com os dispositivos usuais, portanto não devem ser tão duros quanto os ímãs permanentes. Enfim durante esta escola todos estes aspectos serão abordados oportunamente.

Anisotropia magnética.

A anisotropia magnética é um dos parâmetros mais importantes a que a engenharia magnética pode utilizar para melhorar a performance de seus materiais. As curvas de magnetização podem mudar drasticamente segundo a direção do campo magnético aplicado (veja figura abaixo). Esta anisotropia decorre de diversos fatores: estrutura cristalina, forma da amostra, stress interno e temperatura. Iremos discutir aqui algumas destas formas de anisotropia. Podemos sempre associar a elas uma energia de anisotropia.



i) Anisotropia cristalina

Devido ao fato das funções de onda atômicas dos íons magnéticos muitas vezes não serem esféricas (tipo d nos metais de transição e principalmente f nas terras raras), estas procuram se acomodar segundo o campo elétrico cristalino no sítio em que se encontra. Como decorrência disto existem eixos preferencias ao longo dos quais os momentos magnéticos se alinham chamados de eixos de fácil magnetização. Outras direções em que os momentos magnéticos atômicos não gostam de apontar, pois custa muita energia, são chamados de eixos de difícil magnetização. Os Spins eletrônicos sentem esta anisotropia através da interação Spin-orbita. A energia associada é chamada de magnetocristalina U_K . Dependendo da simetria cristalina pode-se ter um ou mais eixos de anisotropia (ou fácil magnetização). Em cristais com simetrias hexagonais, tetragonais e até trigonais há um eixo naturalmente fácil e a energia de anisotropia pode ser descrita por termos com potências pares em S_z . Em primeira aproximação anisotropia uniaxial pode ser descrita por:

$$U_K = K_1 \sin^2(\theta)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo fácil e o momento magnético. Isto é também equivalente à Hamiltoniana:

$$H = -DS_z^2$$

Os valores de K dominantes são tipicamente da ordem de 10^6 erg/cm^3 .

Paredes e estrutura de domínios magnéticos.

São chamadas de paredes de Bloch as estruturas de spins situadas na região de transição entre 2 domínios diferentes. Uma pergunta importante é quanto a espessura destas paredes. Considerando a interação entre spins vizinhos classicamente,

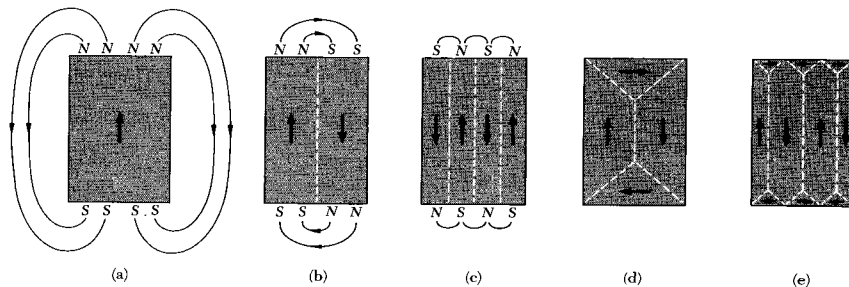
$$U = -J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = J S_i S_j \cos \phi = J S^2 (1 - \phi^2/2),$$

a diferença de energia entre spins com um ângulo ϕ para spin paralelos será

$$u = JS^2 \phi^2$$

Se a parede tem N átomos, com $\phi = \pi/N$ a energia para a parede é $N * JS^2 \pi^2 / N^2$, ou seja, quanto mais grossa a parede, menor o aumento de energia. Mas devemos levar em conta a energia de anisotropia, pois na parede os Spins estão apontados em direções “duras”. A energia de anisotropia é +- proporcional à espessura da parede. Existe um compromisso para minimizar a energia total. O importante é que quanto maior a energia de anisotropia magnetocristalina menor a espessura da parede.

Finalmente podemos explicar (veja figura abaixo) porque um material magnético prefere “quebrar-se” em domínios? A resposta está na minimização total da energia magnética. Criar uma parede de Bloch custa energia, mas por outro lado se a amostra for um monodomínio, haverá muito campo magnético no espaço livre e isto custa energia, $(1/8\pi) \int H^2 dV$. Como resultado a amostra procura criar um menor número de domínios minimizando o campo magnético em torno da amostra.



Referências:

- “Magnetism and Metallurgy of soft magnetic materials”- C.W.Chen, North Holland (1977)
- “Introduction to Solid State Physics” C. Kittel, Wiley.
- “ Solid state Physics”- N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, Holt Rinehart and Wiston (1976)
- “Magnetic Glasses”, K.Moorjani and J.M.D.Coey, Elsevier (1984)
- “ Opportunities in Magnetic Materials”, R.M.White, Science V.229, 4708 (1985).
- “ Magnetism-Principles and applications- Derek Craik, Wiley ((1995)
- “ Introduction to magnetic materials” B.D.Cullity, Addison-Wesley (1972)