

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN Faculdade de Ciências Exatas e Naturais – FANAT Departamento de Física Programa de Pós-Graduação em Física

Marcos Santos Nunes

Produto Energético em Nanoestruturas Cilíndricas do tipo Núcleo@Casca

Mossoró-RN

2019

Marcos Santos Nunes

Produto Energético em Nanoestruturas Cilíndricas do tipo Núcleo@Casca

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Orientadora: Prof. Dra. Ana Lúcia Dantas **Coorientador**: Dr. Leonardo Linhares Oliveira

Mossoró-RN

2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catalogação da Publicação na Fonte. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

N972p	Nunes, Marcos Santos Produto Energético em Nanoestruturas Cilíndricas do tipo Núcleo@Casca. / Marcos Santos Nunes Mossoró, 2019. 96p.
	Orientador(a): Profa. Dra. Ana Lúcia Dantas. Coorientador(a): Prof. Dr. Leonardo Linhares Oliveira. Dissertação (Mestrado em Programa de Pós- Graduação em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.
	1. Nanopartículas Bimagnéticas. 2. Produto energético máximo. 3. Ímãs permanentes. I. Dantas, Ana Lúcia. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC´s) foi desenvolvido pela Diretoria de Informatização (DINF), sob orientação dos bibliotecários do SIB-UERN, para ser adaptado às necessidades da comunidade acadêmica UERN.

Marcos Santos Nunes

Produto Energético em Nanoestruturas Cilíndricas do tipo Núcleo@Casca

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em 21/02/2019 Banca Examinadora

Prof. Dra. Ana Lúcia Dantas Orientadora UERN

Prof. Dr. Silas Sarmento Pedrosa Examinador externo UFERSA

Prof. Dr. Idalmir de Souza Queiroz Júnior Examinador interno UFERSA " Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil, e no entanto, é a coisa mais preciosa que temos"

(Albert Einstein)

Agradecimentos

À minha orientadora, professora Dra. **Ana lúcia Dantas**, que esteve comigo desde meus primeiros anos de vida acadêmica até o presente momento, pela orientação e dedicação durante todo esse período.

Aos professores Drs. Idalmir de Souza Queiros Júnior, Artur da Silva Carriço e Leonardo Linhares de Oliveira, que também estiverem presentes desde minha Iniciação Científica na graduação, por todos os ensinamentos e contribuições profissionais.

A todos os meus professores do departamento de Física da UERN, que participaram e contribuíram para minha formação desde à graduação até aqui.

A todos os meus amigos e colegas do curso de graduação e do mestrado. Em especial, Vandeilma bezerra da Silva, Rômulo Augusto de Oliveira Pinto, Advan Júnior, Maxsuel Marcos Fernandes, Wesley de Paiva Araújo, pelo companheirismo e amizade desde minha graduação até hoje.

A todos os meus familiares, em especial a minha mãe, que sempre esteve comigo me aconselhando e me ensinando a ser o que sou hoje.

A UERN, CAPES, FAPERN e CNPq, por todo o apoio e pelos auxílios financeiros concedidos até hoje.

Resumo

O objetivo deste trabalho é apresentar um estudo sobre o alto produto energético $(BH)_{max}$ de nanopartículas bimagnéticas cilíndricas do tipo núcleo@casca. Considerando que os principais fatores magnéticos que influenciam no alto produto energético são a coercividade e a magnetização de saturação M_S , foi proposto a combinação de dois materiais, do tipo núcleo@casca, que contemplem alta constante de anisotropia K e alta M_s . Nesse contexto, foram consideradas as seguintes constituições: duro@macio e macio@duro. Os materiais considerados magneticamente duros foram o $SmCo_5$ e FePt, e os materiais ferromagnéticos macios foram o Fe e CoFe₂. O produto energético máximo $(BH)_{max}$ é medido a partir da área do maior retângulo formado no quadrante desmagnetizante da curva $B \times H$. A configuração de equilíbrio do sistema é baseada no método de campo efetivo auto consistente. Considerando que os campos de anisotropia estão no eixo x, no plano basal da amostra, nossos resultados indicam que as fases magnéticas de vórtices, estado tipo cebola e tipo ferradura de cavalo observadas em cascas cilíndricas isoladas de Fe podem ser inibidas pelo campo de interação dipolar do núcleo (SmCo₅ ou FePt) sobre a casca em sistemas do tipo núcleo@casca. Vimos que a composição SmCo₅@Fe é mais eficiente do que SmCo₅@CoFe₂. Além disso, que a maior performance acontece para nanopartículas com núcleos de menor diâmetro. Por exemplo, nanopartículas de $SmCo_5(D = 2.5 \text{ nm})@Fe(\delta = 3.5 \text{ nm})$ apresentam $(BH)_{max} = 838 \text{ KJ/m}^3$, que é 360% maior do que $(BH)_{max}$ do SmCo₅, e nanopartículas de FePt(D = 2.5 nm)@CoFe₂ $(\delta = 1.5 \text{ nm})$ nm) apresentam $(BH)_{max} = 846 \text{ KJ/m}^3$. Enquanto o maior valor do $(BH)_{max}$ para nanopartículas de SmCo₅(D = 21 nm)@Fe é $(BH)_{max} = 550 \text{ KJ/m}^3$, para o caso em que a casca possui 7 nm de espessura. Também foi observado que a casca de Fe é mais eficiente do que a de CoFe₂ para núcleos de SmCo₅. Com relação ao núcleo de FePt, a casca de CoFe₂ apresenta um melhor resultado. Foi visto que o alto produto energético é função da espessura da casca e, sempre exibe um máximo, a partir da qual o $(BH)_{max}$ diminui. Em situações em que os campos de anisotropia estão ao longo do eixo z, perpendicular ao plano basal do cilindro, o alto produto energético é função da altura, e também exibe um valor máximo. Nossos resultados sugerem que é possível otimizar ainda mais a performance desses sistemas para ímãs permanentes

Palavras-chave: Nanopartículas bimagnéticas, produto energético máximo, ímãs permanentes.

Abstract

This work aims to present a study on the high energy product $(BH)_{max}$ for cylindrical core@shell nanoparticles type. The main magnetic parameters for the high energy product are the coercivity and magnetization of saturation M_S . In this case, we consider the combination of two magnetic materials, core@shell type, which should contemplate high anisotropy constant K and high M_S . In this context, we consider the following constitutions: hard @ soft and soft @ hard. The materials considered magnetically hard are $SmCo_5$ and FePt, and the soft ferromagnetic materials are Fe and $CoFe_2$. The high energy product $(BH)_{max}$ is measured from the area of the largest rectangle formed in the demagnetizing quadrant of the curve $B \times H$. The equilibrium configuration, of the magnetic system, is based on the effective field and obtained by the self-consistent method. Considering the anisotropy fields in the x-axis, in the basal plane of the sample, our results indicate that the magnetic phases of vortices, onion-like state and horseshoe type observed in cylindrical Fe isolated shell can be inhibited, by the dipolar field interaction of the core $(SmCo_5 \text{ or FePt})$ on the shell, in core@shell systems. We have seen that the $SmCo_5@Fe$ composition is more efficient than SmCo₅@CoFe₂. Also, the highest performance occurs for nanoparticles with smaller diameter cores. For example, the $\text{SmCo}_5(D = 2.5)$ nm)@Fe($\delta = 3.5$ nm) nanoparticle has $(BH)_{max} = 838.2$ KJ/m³, which is 360 % greater than $(BH)_{max}$ of SmCo₅ pure, and the FePt(D = 2.5 nm)@CoFe₂ $(\delta = 1.5 \text{ nm})$ nanoparticles has $(BH)_{max} = 846 \text{ KJ/m}^3$. While the highest value $(BH)_{max}$ for SmCo₅ (D = 21)nm) @Fe nanoparticle is $(BH)_{max} = 550 \text{ KJ/m}^3$, for the case where the shell is 7 nm thick. It has also been observed that the Fe shell is more efficient than that of $CoFe_2$ for $SmCo_5$

cores. For FePt core, the CoFe₂ shell presents a better result. It has been shown that the high energy product is a function of the shell thickness and always exhibits a maximum, from which the $(BH)_{max}$ decreases. In situations for the anisotropy fields are along the z-axis, perpendicular to the cylinder's basal plane, the high energy product is a function of height and exhibits the maximum value. Our results suggest that the performance of these permanent magnet systems can be further improved.

Keywords: Bi-Magnetic Core@Shell nanoparticles, high energy product, permanent magnet.

Lista de Figuras

uração terno, dica o	
terno, dica o	
dica o	
curve	
cuiva	
	7
el com	
	8
mCo_5	
aδ	13
io R_n ,	
	14
acando-	
anente	
	19
enta a	
	21
balho.	
	22
	32
	curva \cdot · · · · \cdot com \cdot · · · · mCo_5 \cdot δ · · $io R_n$, \cdot · · · $io R_n$, $io R_n$,

- 4.2 Diagrama de fases magnéticas de uma casca de Fe com espessura da casca fixa em 4.0 nm, altura da casca variando de 8.0 a 24.0 nm e diâmetro interno da casca variando desde 12.0 nm até 56.0 nm. Com campo aplicado na direção \hat{x} da nanopartícula. . . . 39
- 4.3 Perfil da magnetização do plano xy de uma casca de Fe isolada com altura de 24 nm, espessura de 4.0 nm e diâmetro interno variável. (a) Estado circular (ou vórtice) para o diâmetro interno de 28.0 nm; (b) Fase do tipo ferradura de cavalo para o diâmetro interno de 44.0 nm; e (c) Estado tipo cebola para o diâmetro interno de 48.0 nm. . . . 40

4.5	O painel da esquerda mostra o perfil da magnetização, uniforme, da nanopartícula	
	${\rm SmCo}_5(21~{\rm nm})@{\rm Fe}(4{\rm nm})$ com altura de 12 nm. O do centro mostra o perfil da magneti-	
	zação, em estado vórtice, de uma casca de Fe isolada, com diâmetro interno de 21.0 nm,	
	espessura da casca de 4.0 nm e altura de 12 nm. Enquanto o painel à direita mostra o	
	fluxo do campo dipolar produzido por um núcleo de ${\rm SmCo}_5$ de 21,0 nm em uma casca	
	de Fe de 4.0 nm de espessura e altura de 12 nm. As barras de cores, nos dois primeiros	
	painéis, indicam o ângulo que os momentos magnéticos fazem com relação ao eixo z da	
	nanopartícula. No último painel, a barra de cores indica a intensidade do campo dipolar	
	do núcleo sobre a casca, em Tesla.	42
4.6	No painel à direita temos o percentual volumétrico da casca como função da espessura da	
	casca, no painel à esquerda temos a magnetização da nanopartícula do tipo $\rm SmCo_5@Fe$	
	em função da casca (δ). Valores de diâmetro indicados na figura	44
4.7	Relação do (BH)_{max} para nanopartículas do tipo núcleo@casca com relação a espessura	
	da casca(δ). Os diâmetros do núcleo de SmCo ₅ estão indicados na figura	45
4.8	Relação do produto energético máximo com relação ao diâmetro do núcleo. $({\rm BH})_{max}$	
	para diferentes valores de diâmetro do núcleo e com espessura ideal δ^* destacados no	
	gráfico	47
4.9	Relação do $(\mathrm{BH})_{max}$ com o diâmetro do núcleo de nanopartículas do tipo núcleo@casca	
	compostas por um núcleo de Fe revestidas com uma casca de $\rm SmCo_5$ com espessura fixa	
	de $\delta=0,5$ nm. O diâmetro do núcleo de F e está indicado na figura	48
4.10	Relação do $(\mathrm{BH})_{max}$ com a espessura da casca, para uma nanopartícula bimagnética do	
	tipo núcleo@casca formada por um núcleo de $\rm SmCo_5$ revestida com uma casca de $\rm CoFe_2.$	51
4.11	Relação do $(\mathrm{BH})_{max}$ com a espessura da casca, para nanopartículas bimagnéticas do	
	tipo SmCo ₅ (D= 2.5 nm)@Fe(δ) e SmCo ₅ (D=2.5 nm)@CoFe ₂ (δ)	52
4.12	Relação do $(\mathrm{BH})_{max}$ com a espessura da casca, para nanopartículas bimagnéticas do	
	tipo $\operatorname{FePt}(D=2.5 \text{ nm})$ @Fe(δ) e FePt(D=2.5 nm)@CoFe ₂ (δ)	53

4.13	Curvas de histeres e magnética para nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo @casca, $% \left({{{\rm{cas}}} \right) = {{\rm{cas}}} \right)$	
	com um núcleo de FePt com diâmetro de 2.5 nm, revestido por uma casca de Fe e ${\rm CoFe}_2$	
	com espessura de 2.5 e 1.5 nm, respectivamente	55
4.14	Nanopartículas do tipo núcleo@casca, no gráfico da esquerda o diâmetro do núcleo é	
	de 2.5 nm, na Figura da direita o diâmetro é de 3.5 nm. As configurações são do tipo:	
	$\mathrm{FePt}(D=2.5(\mathrm{ou}~3.5)~\mathrm{nm})@\mathrm{Fe}(\delta)$ (curva preta), $\mathrm{FePt}(D=2.5(\mathrm{ou}~3.5)~\mathrm{nm})@\mathrm{CoFe}_2(\delta)$	
	(curva vermelha), SmCo_5($D=2.5({\rm ou}~3.5)$ nm)@Fe(δ) (curva verde) e SmCo_5($D=$	
	$2.5(\text{ou } 3.5) \text{ nm})$ @CoFe ₂ (δ) (curva azul).	56
4.15	Curva de histerese magnética para uma nanopartícula bimagnéticas do tipo núcleo@casca,	
	com um núcleo de ${\rm SmCo}_5$ com diâmetro de 3.5 nm, revestido por uma casca de Fe com	
	espessura de 4.0 nm	57
4.16	Relação do campo de reversão $\mu_0 H_R$ e do campo crítico $\mu_0 M_s/2$ em função da casca, para	
	uma nanopartícula de SmCo ₅ ($D = 3.5$ nm)@Fe(δ), com espessura da casca variando de	
	0 a 6,0 nm	58
4.17	Quadrante des magnetizante de nanopartículas do tipo ${\rm FePt}(D=2.5~{\rm nm})@{\rm CoFe}_2(\delta=1.5~{\rm nm})$	
	1.5 nm) e SmCo ₅ ($D = 2.5$ nm)@Fe($\delta = 4.0$ nm). As regiões sombreadas indicam as	
	áreas que correspondem ao produto energético máximo $(BH)_{max}$	59
4.18	Produto energético máximo de nanopartículas núcleo@casca ${\rm SmCo}_55{\rm @Fe}$ com núcleo	
	de diâmetro 3.5 nm e espessura da casca variando de 0 nm a 6 nm. As curvas com	
	os símbolos preenchidos corresponde ao modelo teórico levando em conta a interação	
	dipolar entre o núcleo e a casca.	61
4.19	Relação do produto energético máximo em função da altura de nanopartículas bimag-	
	néticas do tipo $\text{SmCo}_5(\text{D} = 2.5 \text{ nm})$ @Fe(3.5 nm) e $\text{SmCo}_5(\text{D} = 3.5 \text{ nm})$ @Fe(4.0 nm).	
	Campo externo e anisotropia ao londo do eixo x	62
4.20	Perfil da magnetização para uma nanopartícula de $\text{SmCo}_5(D = 3.5 \text{ nm})$ @Fe(4.0 nm).	
	Em (a) altura da nanopartícula é de 2.0 nm, em (b) altura da nanopartícula é de 10.0	
	nm. A barra de cores indica o ângulo em graus que os momentos magnéticos fazem com	
	relação ao eixo z da nanopartícula	63

- 4.22 Quadrante desmagnetizante para nanopartículas do tipo $\text{SmCo}_5(\text{D} = 2.5 \text{ nm})$ @Fe(δ = 3.5 nm), com alturas de h=2.0nm, 5.0 nm, 8.0 nm e 10.0 nm. As regiões sombreadas indicam as áreas que correspondem ao produto energético máximo (BH)_{max}. 65
- 4.23 O painel da esquerda apresenta o perfil da magnetização para uma nanopartícula de $SmCo_5(D = 2.5 \text{ nm})@Fe(\delta = 3.5 \text{ nm})$ com altura h = 8.0 nm. A barra de cores indica o ângulo em graus que os momentos magnéticos fazem com relação ao plano xy da nanopartícula. O painel da direita apresenta, esquematicamente, a magnetização do núcleo de SmCo₅ e as linhas do campo dipolar do núcleo sobre a casca de Fe \ldots 66

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros intrínsecos dos materiais usados no trabalho	34
4.1	$(BH)_{max}$ de nanopartículas de SmCo ₅ (D)@Fe(δ^*) e altura de 2.0 nm	46

Sumário

1 Introdução			1
2	\mathbf{Pro}	duto Energético de Ímãs Permanentes	6
	2.1	Ímãs Permanentes	6
	2.2	Produto Energético Máximo Teórico	10
	2.3	Magnetização de sistemas do tipo núcleo@casca	12
	2.4	Produto Energético de ímãs permanentes	15
3	Teo	ria Micromagnética	17
	3.1	Introdução	17
	3.2	Curva de Magnetização	18
	3.3	Energia Magnética	19
		3.3.1 Energias magnéticas por célula	22
	3.4	Campo Médio Local	28
3.5 Cálculo Numérico: Método Autoconsistente		Cálculo Numérico: Método Autoconsistente	31
	3.6	Materiais Magnéticos Utilizados	33
4 Resultados		ultados	35
	4.1	Fases magnéticas	36
		4.1.1 Fases magnéticas de nanoelementos isolados e do tipo núcleo@casca	36
	4.2	$(BH)_{max}$ de nanopartículas do tipo Núcleo@Casca	43
		4.2.1 Nanopartículas cilíndricas de $SmCo_5@Fe$	43

	4.2.2	Nanopartículas cilíndricas de $SmCo_5@CoFe_2$	50
	4.2.3	Nanopartículas cilíndricas de FePt@CoFe $_2$ e FePt@Fe 	52
	4.2.4	Comparação dos núcleos (FePt e ${\rm SmCo}_2)$ e cascas (Fe e ${\rm CoFe}_2)$	54
4.3	Efeito	s da espessura da casca no $(BH)_{max}$	57
4.4	Efeito	s da altura no $(BH)_{max}$	60
4.5	Eixos	de anisotropias ao longo da direção \hat{z}	63
4.6	Concl	usões	68
5 Cor	nclusõe	es e perspectivas	70
Referências Bibliográficas			1

Capítulo 1

Introdução

O mundo moderno que conhecemos hoje está em constante avanço tecnológico. Porém, apenas recentemente, após o desenvolvimento da nanotecnologia foi viabilizado o crescimento e caracterização de materiais em dimensões nanométricas.

Os relatos sobre o interesse em materiais magnéticos, materiais que tinham a propriedade de atrair ou repelir o ferro, datam do Século VI a.C [Referência]. A primeira aplicação tecnológica com esses materiais foi a bússola[1]. Somente ao longo dos últimos anos foi possível explorar as propriedades físicas e estruturais de tais materiais. Assim, o magnetismo ganhou um lugar no mundo moderno indispensável para diversas aplicações, tornando a vida mais confortável e melhorando à qualidade de vida do ser humano.

Atualmente, há um grande número de aplicações que envolvem materiais magnéticos, em diversas áreas, englobando desde aplicações em dispositivos para gravação magnética, transporte magnético de complexos bioquímicos, imagem de ressonância magnética, ímãs permanentes e até mesmo em técnicas biomédicas [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

A nanociência e a nanotecnologia têm atraído considerável atenção nos últimos anos [9]. Há um interesse muito grande em criar ou manipular dispositivos magnéticos em escala nanométrica, e devido ao grande avanço da tecnologia, tornou-se possível desenvolver técnicas na produção de novos dispositivos. Atualmente, existem inúmeras técnicas de síntese e caracterização de nanoestruturas magnéticas, algumas delas são: co-precipitação,

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

decomposição térmica, moagem de alta energia [10, 11]. As nanopartículas magnéticas são sistemas formados por partículas da ordem de nanômetros e estas têm se mostrado muito promissoras para os mais diversos avanços tecnológicos. Características exclusivas de nanopartículas têm impulsionado seu potencial tecnológico, tais como: a formação de monodomínios magnéticos, possuírem grande área superficial em comparação com seu volume e a possibilidade de serem recobertas por outros tipos de materiais que podem favorecer um melhor desempenho para a partícula [12].

Dispõe-se hoje de uma grande diversidade de nanopartículas magnéticas nas mais variadas formas, tais como: esferas, cilindros, discos, anéis, cubos, filmes finos [13, 14, 15, 16, 17]. Diante destas diversas formas de nanopartículas, um tipo em particular chama a atenção da comunidade científica, as nanopartículas constituídas por dois tipos de materiais magnéticos diferentes, as nanopartículas bimagnéticas [18]. Tais partículas possuem uma estrutura do tipo núcleo@casca, e podem apresentar propriedades peculiares com a combinação certa de dois materiais diferentes, unindo assim propriedades intrínsecas dos dois materiais em uma única partícula.

Nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo@casca têm se mostrado muito promissoras, por ampliarem o leque de aplicações devido às características modicadas pelo acoplamento, por energia de troca e por interação dipolar, entre o núcleo e a casca. Estudos recentes mostram o impacto do acoplamento entre dois materiais magnéticos diferentes, materiais magneticamente duros e macios, no núcleo e na casca respectivamente, e devido a interação do campo dipolar entre o núcleo e a casca, surgem novas fases magnéticas e algumas características modificadas na nanopartícula [16, 19].

Uma das principais propriedades dos materiais magnéticos, é a geração de campo magnético. Os imãs permanentes estão em itens domésticos e em dispositivos de alta tecnologia, são indispensáveis nos motores mais eficientes, máquinas elétricas, sensores e muitos outros dispositivos [20].

Nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo@casca são atualmente fortes candidatas para a confecção de novos ímãs permanentes com pouco ou nenhuma quantidade de

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

materiais terras-raras. Os ímãs permanentes constituídos por materiais magnéticos duros e macios são capazes de produzir altos valores de produto energético, quando comparados aos ímãs formados por apenas um material magnético. Para se obter um produto energético mais eficiente, a estrutura de um ímã permanente deve conter materiais que tenham alta magnetização remanente e alto campo coercitivo, essas duas propriedades são encontradas em materiais magneticamente macios e duros, respectivamente. Estudos recentes sugerem diferentes combinações de compostos duros e macios que podem resultar em produtos energéticos mais elevados [21].

Os ímãs permanentes de alta performance são confeccionados em boa parte por metais terras-raras, como Neodímio, Disprósio e Samário. No entanto, tais elementos nos últimos anos estão se tornando muito escassos [22], promovendo assim uma intensa pesquisa por ímãs permanentes que contenham pouco ou nenhum elemento terras-raras [23, 24, 25, 26].

Um parâmetro que é de extrema importância para fabricação de ímãs permanentes é o produto energético máximo $(BH)_{max}$, que está diretamente relacionado a magnetização de saturação do material que constitui o ímã, e que possui um valor máximo teórico de $\mu_0 M_S^2/4$ [27].

De maneira teórica, já foi proposto um material anisotrópico composto pela combinação de um material magnético duro e outro macio, cujo produto energético excederia 1.0 MJ/m^3 [28].

Diante do grande potencial tecnológico de nanoestruturas magnéticas do tipo núcleo@casca, torna-se necessário conhecer o padrão magnético e comportamento magnético de tais estruturas. A combinação de materiais magnéticos duros e macios nesse tipo de sistema pode ser uma alternativa para produzir ímãs permanentes de alta performance, superando até mesmo o produto energético de ímãs convencionais baseados em ligas de Neodímio, Ferro e Boro (Nd-Fe-B), que podem apresentar $(BH)_{max} \approx 445 \text{ KJ/m}^3$ [27].

Nesse trabalho será apresentado um estudo teórico de sistemas bimagnéticos do tipo núcleo@casca com geometria cilíndrica, constituídos por um núcleo cilíndrico de um

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

material magneticamente duro (ou macio) e revestidos por uma casca de um material magneticamente macio (ou duro), enfatizando uma possível aplicação tecnológica para ímãs permanentes. Será usado neste trabalho diferentes materiais magnéticos para formar um sistema do tipo núcleo@casca, sendo eles: SmCo₅, FePt, Fe e CoFe₂.

No Capítulo 2, serão apresentados as propriedades e características de um ímã permanente, bem como calcularemos o produto energético máximo teórico e mostraremos o comportamento da magnetização para sistemas bimagnéticos do tipo núcleo@casca. Além disso, mostraremos alguns resultados experimentais e teóricos do produto energético de ímãs permanentes.

Será apresentado, no 3, a teoria micromagnética que é usada para a descrição de sistemas nanoestruturados, bem como serão mostradas as energias envolvidas no sistema descrito. A teoria consiste basicamente na discretização de sistemas magnéticos em células de simulação, sendo o método usado para se chegar a configuração de equilíbrio do sistema. Por fim, serão apresentados algumas fases magnéticas de nanoelementos isolados, tais como uma casca de Fe e um cilindro também isolado de SmCo₅, mostrando ainda o impacto do campo dipolar do núcleo sobre a casca, e as fases magnéticas de uma estrutura do tipo núcleo@casca.

No Capítulo 4 será estudado o produto energético máximo para nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo@casca (Hard@Soft), com geometria cilíndrica, constituídas de um núcleo ferromagnético duro de SmCo₅ ou FePt, com diâmetro variando de 2.5 nm até 11.0 nm e uma casca ferromagnética de um material macio, o Fe ou CoFe₂, com espessura variando desde 0 até 6.0 nm, e altura da nanopartícula variando desde 1.0 nm até 10.0 nm. Em algumas situações foram invertidos os materiais do núcleo e da casca, formando um sistema do tipo macio@duro (Soft@Hard). Será apresentado o comportamento do produto energético máximo nesse tipo de nanopartícula para diferentes diâmetros do núcleo, e para diferentes valores da espessura da casca, bem como para alguns valores de altura da nanopartícula. Além disso, será mostrado o comportamento do produto energético máximo quado os campos de anisotropia e campo externo estão na direção \hat{z} da nanopartícula. E por fim, as conclusões e perspectivas deste trabalho serão apresentados no Capítulo 5.

Capítulo 2

Produto Energético de Ímãs Permanentes

Ímãs permanentes são materiais em que o campo magnético é gerado pela estrutura interna do próprio material. Um ímã permanente é considerado como sendo um dispositivo que armazena energia no seu próprio campo. Quando um ímã permanente é magnetizado pela primeira vez, a ordem magnética permanece indefinidamente. A energia magnética de um ímã estará sempre disponível para o uso, e esta, não é drenada pelo uso repetido, como por exemplo, a energia de uma bateria. Atualmente são inúmeras aplicações para os ímãs permanentes: na indústria, em casa, nos automóveis, etc [29].

Um ímã permanente é caracterizado por sua larga e quadrada curva de histerese magnética (ver a Figura 2.1) que exibe a dependência do vetor magnetização, ou da densidade do fluxo magnético, $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ como função de um campo magnético aplicado \vec{H} .

2.1 Ímãs Permanentes

A função de um ímã em determinado circuito, em geral, é fornecer um campo magnético. Um ímã permanente opera em circuito aberto, os polos livres do ímã criam um

2.1. ÍMÃS PERMANENTES



Figura 2.1: Curvas esquemáticas de histereses magnéticas de um ferromagneto duro $(M \times H \in B \times H)$. Na curva da esquerda $(M \times H)$, destacam-se os pontos de magnetização de saturação M_S e magnetização remanente M_r (magnetização líquida na ausência de campo externo, H = 0), que são iguais para um ferromagneto duro ideal, bem como o ponto que indica o campo coercitivo H_c (campo que reverte o sentido da magnetização, M = 0). Na curva da direita, é mostrado a curva de indução magnética $B \times H$ $(\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}))$.

campo magnético desmagnetizante H_d que faz com que o campo de indução B seja menor que o valor do campo de remanência B_r . A análise do segundo quadrante da curva de histerese, a curva de desmagnetização, é extremamente importante para a caracterização de um magneto permanente. Pois o padrão magnético registrado no quadrante desmagnetizante é o que determina a utilidade de um material magnético duro para uma dada aplicação.

Considerando um ímã permanente em forma de um anel com uma certa lacuna (gap), ou seja, uma região de espaço vazio no anel (ver Figura 2.2), que é similar a alguns circuitos magnéticos reais, e considerando que o comprimento do material magnético que constitui o anel é l_m e o comprimento do espaço vazio é l_g (comprimento do gap), como se pode ver esquematicamente na Figura 2.2.

Observando o circuito da Figura 2.2, a linha pontilhada indica uma curva Amperiana, e como sabemos, na ausência de correntes elétricas em torno do circuito a lei de Ampère diz que:

$$\oint \vec{H} \cdot \vec{dl} = 0. \tag{2.1}$$



Figura 2.2: Ilustração de um circuito magnético aberto formado por um imã em forma de anel com uma região vazia (gap).

Se for realizado a integração ao longo da curva Amperiana vista na Figura 2.2, e levando em consideração que o sentido positivo do campo, é o sentido horário, obtemos:

$$H_q l_q - H_m l_m = 0 \tag{2.2}$$

logo,

$$H_g l_g = H_m l_m, \tag{2.3}$$

onde H_g e H_m são respectivamente o campo magnético na região de espaço vazio (gap) e o campo magnético dentro do material magnético.

Considerando as seções transversais do material magnético A_m e do $gap A_g$, onde fluxo magnético através de duas superfícies entre dois materiais é contínuo, terá:

$$\Phi_m = \Phi_g \Rightarrow B_m A_m = B_g A_g, \tag{2.4}$$

1

em que B_m e B_g são os campos de indução magnética do material magnético que forma o anel e do gap, respectivamente.

Como na região do gap o campo de indução pode ser $B_g = \mu_0 H_g$, sendo μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo, assim terá:

$$B_m A_m = \mu_0 H_g A_g. \tag{2.5}$$

Se for multiplicado a Eq.2.5 por H_g , se obterá:

$$B_m A_m H_g = \mu_0 H_q^2 A_g \tag{2.6}$$

agora, resolvendo a Eq.2.6 para H_g^2 , terá:

$$H_g^2 = \frac{B_m A_m H_g}{\mu_0 A_g}.$$
 (2.7)

Usando agora a Eq.2.3 neste último resultado, será encontrado:

$$H_g^2 = \frac{B_m H_m V_m}{\mu_0 V_q},$$
 (2.8)

em que V_m e V_g são respectivamente o volume do material magnético e do gap. Rearranjando a Eq.2.8 para o volume do material magnético e impondo a condição de mínimo necessária para produzir um campo magnético no espaço vazio V_m , encontra-se que para um volume mínimo de material é necessário que o produto $B_m H_m$ seja um máximo. Como se pode ver na equação abaixo:

$$(V_m)_{min} = \frac{\mu_0 H_g^2 V_g}{(B_m H_m)_{max}}.$$
(2.9)

Contudo, lembrando que a energia magnética armazenada num campo magnético no vácuo

2.2. PRODUTO ENERGÉTICO MÁXIMO TEÓRICO

(nesse caso, no gap), no SI, é dada por:

$$E_M = \frac{\mu_0 H_g^2 V_g}{2} = \frac{1}{2} (B_m H_m)_{max} (V_m)_{min}$$
(2.10)

ou ainda, a densidade de energia armazenada $E = E_M/(V_m)_{min}$ num campo magnético é dada por:

$$E = \frac{1}{2} (B_m H_m)_{max}.$$
 (2.11)

Concluí-se então que para um certo material magnético (ímã) de qualquer volume, a densidade de energia magnética armazenada é diretamente proporcional ao produto BH, no qual é comumente chamado de produto energético. Com isso, nota-se que para se obter valores altos de energia, necessita-se de um produto energético alto, ou seja, o máximo possível.

2.2 Produto Energético Máximo Teórico

O produto energético pode ser considerado o melhor índice individual para qualificar um dado material magnético em um bom ímã permanente. Como foi visto, na seção anterior, a energia armazenada num campo magnético é diretamente proporcional ao volume do material magnético e ao produto da indução magnética B com o campo magnético H, esta por sua vez, é máxima quando o volume do material é mínimo e o produto BH é um máximo.

Considerado um material magneticamente duro e uniformemente magnetizado, nessas condições as curvas de indução magnética $(\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}))$ e de histerese magnética $\vec{M}(\vec{H})$, são mostradas esquematicamente pela Figura 2.1.

Para o estudo do produto energético máximo, iremos nos concentrar no quadrante desmagnetizante na curva de indução magnética, ou seja, quando o campo \vec{H} é negativo. No regime de campo negativo, o vetor indução magnética, $(\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}))$, dentro do material magnético é dado por:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{M}_s - \vec{H})$$
 (2.12)

encontra-se então o produto energético (BH), ao multiplicar a Eq.2.12 por H, e assim obtemos:

$$BH = \mu_0 (HM_s - H^2). \tag{2.13}$$

Pode-se encontrar o produto energético máximo $(BH)_{max}$ se for tomado a derivada primeira da função dada na Eq.2.13 e esta for igual a zero, e encontra-se o valor máximo para a função BH se for calculado a derivada segunda da mesma função e o resultado for negativo.

$$\frac{d(BH)}{dH} = 0 \tag{2.14}$$

е

$$\frac{d^2(BH)}{dH^2} < 0. (2.15)$$

Substituindo a Eq.2.13 na Eq.2.14, temos que:

$$\frac{d(BH)}{dH} = \frac{d}{dH} \left[\mu_0 H M_s - \mu_0 H^2 \right] = \mu_0 M_s - 2\mu_0 H$$
(2.16)

logo,

$$\mu_0 M_s - 2\mu_0 H = 0 \Rightarrow H = \frac{M_s}{2}.$$
 (2.17)

Assim, o campo magnético que extrema a função BH é $H = M_S/2$. Para avaliar se esse extremo é um máximo, analisa-se o sinal da derivada segunda da função BH:

$$\frac{d^2(BH)}{dH^2} = \frac{d(\mu_0 M_s - 2\mu_0 H)}{dH} = -2\mu_0 \tag{2.18}$$

Como se pode ver, a segunda derivada de BH é negativa, satisfazendo assim as condições para que a função BH seja um máximo. Substituindo o valor que maximiza o produto

BH na Eq.2.13, tem-se:

$$(BH)_{max} = \mu_0 \left[M_s \frac{M_s}{2} - \frac{M_s^2}{4} \right]$$
(2.19)

e assim,

$$(BH)_{max} = \frac{\mu_0 M_s^2}{4}.$$
 (2.20)

Observa-se então que o produto energético máximo teórico é diretamente proporcional a magnetização de saturação M_s do material magnético, que deve portanto possuir o maior valor possível.

2.3 Magnetização de sistemas do tipo núcleo@casca

Como visto anteriormente, para obter o produto energético máximo $(BH)_{max}$ se fez a suposição de que o material ferromagnético era duro, consequentemente de alta coercividade. A partir dessa consideração, encontra-se que $(BH)_{max}$ é diretamente proporcional a magnetização de saturação M_S do material constituinte. Sendo assim, pode-se concluir que para se ter um imã eficiente é necessário que o material magnético possua alta coercividade H_C e alta magnetização de saturação M_S .

Um sistema magnético que tem despertado interesse da comunidade científica e da indústria, tem sido o sistema Bi-magnético, que é constituído de dois materiais magnéticos. Nesse contexto, tem sido proposto que a combinação de dois materiais do tipo núcleo@casca, um material com alta magnetização de saturação e o outro com alta coercividade, pode apresentar um aumento considerável no produto energético.

Oliveira, apresenta um estudo do produto energético máximo de nanopartículas esféricas, do tipo núcleo@casca, de SmCo₅@Fe, conforme Figura 2.3. Este sistema consiste de um núcleo magneticamente duro e uma casca com alta magnetização de saturação, formando assim um sistema com as propriedades requeridas para um imã permanente eficiente [40].



Figura 2.3: Representação esquemática de um sistema bimagnético, contendo um núcleo de SmCo₅ e uma casca de Fe, onde o núcleo possui um diâmetro d e uma casca de espessura δ .

Em um sistema do tipo núcleo@casca a magnetização média total é dada por:

$$M_T = \frac{\mu_n + \mu_c}{V_n + V_c} \tag{2.21}$$

em que μ_n e μ_c são os momentos magnéticos associados ao núcleo e a casca, respectivamente. Já, V_n e V_c são os volumes do núcleo e da casca, respectivamente. Com isso, podemos relacionar o momento magnético com a magnetização de saturação e o volume, tanto do núcleo quanto da casca. Assim temos que $\mu_n = M_S^n V_n$ e $\mu_c = M_S^c V_c$, em que M_S^n é a magnetização de saturação do material que constitui o núcleo e M_S^c é a magnetização de saturação do material constituinte da casca. Desta forma, a magnetização média total do sistema pode ser dada por:

$$M_T = \frac{M_S^n V_n + M_S^c V_c}{V_n + V_c} = \frac{M_S^n V_n}{V_n + V_c} + \frac{M_S^c V_c}{V_n + V_c} = M_S^n f_n + M_S^c f_c$$
(2.22)

em que f_n representa a fração volumétrica do núcleo e f_c a fração volumétrica da casca.

Segundo Oliveira, o produto energético de nanopartículas do tipo núcleo@casca também é função do campo dipolar [40]. Sendo assim, considerando o grande efeito da geometria dos sistemas magnéticos sobre o campo dipolar, faremos um estudo sobre o produto energético máximo em nanopartículas do tipo núcleo@casca com geometrias cilíndricas, conforme Figura 2.4.



Figura 2.4: Representação esquemática de um sistema bimagnético, contendo um núcleo de raio R_n , uma casca de raio R_c e espessura δ , e o sistema núcleo@casca possui altura d.

O volume de um núcleo em formato cilíndrico é dado por $V_n = d\pi R_n^2$, em que d é a altura do cilindro e R_n é o raio do cilindro, ao passo que o volume total da partícula núcleo@casca cilíndrica é dado por $V_n + V_c$, e ainda se pode escrever o volume total da partícula em termos do raio da partícula,

$$V_T = d\pi R_c^2 \tag{2.23}$$

Com isso, pode-se reescrever a Eq.2.22 na seguinte forma:

$$M_T = \frac{M_S^n R_n^2 + M_S^c (R_c^2 - R_n^2)}{R_c^2}.$$
 (2.24)

Alguns pontos merecem destaque na Eq.2.24. Se for tomado o limite em que o raio do

núcleo R_n se aproxima do raio da casca R_c , se tem apenas o material do núcleo:

$$\lim_{R_n \to R_c} M_T = M_S^n \tag{2.25}$$

e se for tomado o limite inverso, cujo raio do núcleo tende a 0, sem tem apenas o material da casca:

$$\lim_{R_n \to 0} M_T = M_S^c.$$
 (2.26)

Concluí-se que, para uma casca muito espessa, a magnetização total da partícula será predominantemente devido à contribuição da casca, ao passo que para cascas com espessura muito fina, a magnetização da partícula dependerá basicamente da contribuição do núcleo. Pode=se ainda escrever a magnetização do sistema em função da espessura da casca, que é $\delta = R_c - R_n$. Dessa forma, a magnetização média da nanopartícula do tipo núcleo@casca será dada por:

$$M_T = \frac{R_n^2}{(R_n + \delta)^2} M_S^n + \left[1 - \frac{R_n^2}{(R_n + \delta)^2}\right] M_S^c.$$
 (2.27)

2.4 Produto Energético de ímãs permanentes

Ímãs permanentes são parte integrante do mundo moderno e são indispensáveis em muitas tecnologias atuais. Recentemente várias pesquisas sobre materiais magnéticos relacionadas a ímãs permanentes têm sido feitas, com intenção de melhorar ou até mesmo desenvolver novos dispositivos mais eficientes.

Em grande parte, essa demanda se deve pelo alto custo na produção de imãs permanentes. Os materiais que são usados para a confecção dos ímãs disponíveis no mercado atualmente são metais de terras-raras como Nd, Sm, Dy, Pr, La, e tais fontes estão ficando muito escassas devido a dificuldade de extração e disponibilidade [30]. Surge assim, uma crescente necessidade por ímãs permanentes que não contenham elementos terras-raras, ou que possuam menor quantidade possível desses elementos, mantendo ainda sua performance quando comparado aos ímãs de terras-raras, ou até superior, e isso tem atraído muita atenção nos últimos anos [31, 32].

Atualmente ímãs permanentes desenvolvidos a partir de elementos livres de terrasraras como o caso de dispositivos a base de metais como Manganês, Bismuto e Cobalto (Mn, Bi e Co) são alguns dos candidatos com grande potencial para substituir os ímãs permanentes que utilizam elementos terras-raras em sua construção. Alguns ímãs em forma de multicamadas de filmes finos de MnBi podem alcançar um produto energético de 16,3 MGOe (129,748 KJ/m³), ímãs produzidos a partir de pós de MnBi podem alcançar um produto energético de até 9,0 MGOe (71,64 KJ/m³) [33]. Nanofios de Co podem alcançar um produto energético de até 44,0 MGOe (350,24 KJ/m³)[34].

Estudos envolvendo ímãs permanentes construídos a partir de nanocompósitos compostos por acoplamento de troca entre dois materiais magnéticos diferentes, sendo um material magneticamente duro e outro magneticamente mole, também tem sido objeto de estudos pelo seu potencial de poder atingir um produto energético máximo superior aos alcançados nos ímãs existentes. Multicamadas de filmes de $[Sm(Co,Cu)_5/Fe]_6$ podem atingir um produto energético de até 32 MGOe (254,72 KJ/m³)[35].

Existem também algumas pesquisas teóricas envolvendo simulações numéricas relacionadas a ímãs permanentes, como é o caso da combinação de materiais magnéticos duros e moles, que têm se mostrado muito promissoras, exibindo a combinação certa entre dois materiais magnéticos, o produto energético pode ser favorecido, apresentando em alguns casos valores superiores a 400 KJ/m³ [32]. Outro estudo teórico associado a combinação de diferentes materiais magnéticos duros e moles, é o sistema constituído por uma nanopartícula do tipo núcleo-casca esférica, formado por um núcleo de SmCo₅ esférico revestido por uma casca de Fe, este estudo mostra que se pode alcançar um aumento no produto energético máximo superior a 370%, quando comparado ao produto energético de uma nanopartícula de SmCo₅ isolada [19].

Capítulo 3

Teoria Micromagnética

3.1 Introdução

Nanoestruturas magnéticas são atualmente objeto de diversos estudos com grande aplicabilidade tecnológica em diversas áreas. Devido ao grande avanço da tecnologia, a procura pelo entendimento teórico e experimental de sistemas com dimensões físicas cada vez menores, têm se intensificado ao longo do anos. Com isso, o desenvolvimento de técnicas de produção e manipulação, como também a caracterização e descrição das propriedades magnéticas se tornam indispensáveis para o avanço de pesquisas e produção na área.

Com o avanço tecnológico e o surgimento do estudo de estruturas magnéticas na escala nanométrica, desenvolveu-se uma nova área de estudo, o chamado nanomagnetismo. No entanto, o estudo de materiais magnéticos na escala nanométrica requer alguns cuidados específicos, uma vez que nesses sistemas grande parte de sua composição está nas superfícies.

Neste capítulo apresentamos algumas das características importantes dos materiais magnéticos, bem como um estudo resumido da descrição das energias magnéticas que são determinantes no cálculo da configuração de equilíbrio dos sistemas magnéticos em escala nanométrica. Essa descrição é também conhecida como teoria micromagnética. Será apresentado neste capítulo um estudo das fases magnéticas no estado de remanência de nanoelementos isolados e do tipo núcleo@casca.

3.2 Curva de Magnetização

A curva de magnetização de um determinado material magnético é uma das principais características que pode ajudar a identificar a natureza deste material, seja ele ferromagnético, antiferromagnético, dentre outros. O processo de histerese ocorre quando se aplica um campo magnético externo em uma amostra ferromagnética até que se atinja um estado chamado saturação, no qual todos os momentos magnéticos estão orientados na direção do campo externo, em seguida se inverte a aplicação do campo para o sentido oposto, até que se atinja a saturação novamente, porém no sentido contrário. Ao retornar ao ponto inicial observa-se que a magnetização percorreu caminhos diferentes para os mesmos valores de campo magnético.

Na Figura 3.1 mostramos esquematicamente uma curva de histerese de um material ferromagnético, submetido a um ciclo de campo magnético externo. Alguns pontos na Figura 3.1 são destacados, a magnetização de saturação M_S , a magnetização remanente M_r e o campo coercivo H_c . A magnetização remanente ou simplesmente a Remanência indica a magnetização de uma determinada amostra após removido o campo externo. Já o o campo coercivo ou Coercividade indica o campo onde ocorre a reversão da magnetização de um sentido para outro. A largura da magnetização em uma curva de histerese, depende de diversos fatores como os parâmetros do material, o formato, o acoplamento, a interação com outros elementos. A largura da curva ainda pode indicar sobre o tipo de material magnético, se este é um material magneticamente duro ou macio. Materiais duros apresentam curvas de magnetização $\vec{M}(H)$ aproximadamente quadradas, como vimos na Figura 2.1.


Figura 3.1: Exemplo de uma curva de histerese magnética de um material ferromagnético, destacandose os principais pontos: a magnetização de saturação (M_S) , a magnetização remanente (M_r) e o campo coercivo (H_c) .

3.3 Energia Magnética

Considerando que o sistema estudado é constituído por um nanoelemento ferromagnético com geometria cilíndrica do tipo núcleo@casca, as energias magnéticas envolvidas mais relevantes são: Energia de troca, Energia Zeemann, Energia de anisotropia e Energia Dipolar. A partir da minimização de todas essas energias pode-se obter a configuração magnética que define o sistema. Esse mínimo de energia é alcançado quando todos os momentos magnéticos da estrutura estão alinhados na direção do campo local, que será discutido posteriormente.

Diante disso, considerando um certo volume de um material magnético que possui formato cúbico e que sua estrutura cristalina é do tipo cúbica de corpo centrado (*bcc*). Sendo d o tamanho da aresta do cubo, o volume será então d^3 . Portanto, esse material com estrutura *bcc* terá um número de átomos (N) dado por:

$$N = 2\left(\frac{d^3}{a_0^3}\right) \tag{3.1}$$

em que a_0 é o parâmetro de rede do material magnético e o 2 vem to fato de que cada célula unitária *bcc* possui dois átomos. Assim, N representa o número de átomos contidos no volume d^3 . Se for tomado como exemplo, um cubo de Ferro, com tamanho da aresta medindo d = 10nm, e parâmetro de rede para essa estrutura $a_0^{Fe} = 0,287$ nm [36], resultará em um número total de átomos de aproximadamente 84602.

Com isso, pode-se concluir que o cálculo da configuração magnética do sistema levando em conta todos os átomos que o compõe, é inviável numericamente, visto que se o volume do material for aumentado, há um crescimento exponencial do número de átomos.

Logo, para o cálculo da configuração magnética de estruturas da ordem de nanômetros, faremos o uso do conceito de **célula de simulação** [37]. A célula de simulação representa um volume do material magnético no qual não há mudanças consideráveis dos momentos magnéticos (ver Figura 3.2). O parâmetro que controla a dimensão dessa célula é o comprimento de troca (l_{EXC}).

O comprimento de troca (l_{EXC}) indica o comprimento abaixo do qual a interação de troca sobressai sobre a interação magnetostática, não havendo mudanças consideráveis da magnetização neste volume. Logo as dimensões da célula de simulação devem ser inferiores ao comprimento de troca do material. O comprimento de troca, no SI, é dado por:

$$l_{EXC} = \pi \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_S^2}} \tag{3.2}$$

em que A é a constante de rigidez, associada à energia de troca do material magnético em questão, e M_S é a magnetização de saturação do material. Os valores destas constantes, bem como dos comprimentos de troca dos materiais usados neste trabalho, estão definidos



Figura 3.2: Representação esquemática da célula de simulação. A estrutura em verde representa a célula cristalina do material, no caso bcc.

na Tabela 3.1.

Considerando então um sistema constituído por N átomos discretizados, conforme a Figura 3.3, onde o momento magnético local i é representado pelo vetor \vec{S}_i , a energia por unidade de volume será dada por:

$$E_{V} = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_{i} \cdot \vec{S}_{j} - \vec{H} \cdot M_{S} \sum_{i} \vec{S}_{i} - K \sum_{i} (S_{i}^{z})^{2} + \frac{M_{s}^{2} V^{2}}{2} \sum_{i} \sum_{k} \left\{ \frac{\vec{S}_{i} \cdot \vec{S}_{k}}{r_{ik}^{3}} - \frac{3(\vec{S}_{i} \cdot \vec{r}_{ik})(\vec{S}_{k} \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^{5}} \right\}$$
(3.3)

onde o primeiro termo representa a energia de troca, sendo J_{ij} a integral de troca entre os átomos no sítio i e nos sítios j, os primeiros vizinhos. O segundo termo é a energia

Zeeman, originada do campo externo H, em que M_S é a magnetização de saturação. O terceiro termo é a energia de anisotropia uniaxial, em que K é a constante de anisotropia por unidade de volume, o último termo corresponde a energia dipolar ou magnetostática, sendo r_{ik} a distância entre o *i*-ésimo e o *k*-ésimo átomo do sistema.



Figura 3.3: Figura esquemática que representa o sistema magnético estudado no presente trabalho. Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.1 Energias magnéticas por célula

Reescreve-se cada energia dada na Eq. 3.3 em função do volume de uma célula de simulação de lado d.

Energia de troca

A energia de troca de um dado átomo i com seus primeiros vizinhos é dado por:

$$H = -\sum_{j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \tag{3.4}$$

Se a integral de troca é isotrópica e igual a J_e , temos:

$$H = -J_e \sum_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{3.5}$$

A energia de todos os átomos da rede cristalina que forma o elemento é encontrada pela soma da equação anterior sobre todos os átomos, assim:

$$H = -J_e \sum_{j,i} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{3.6}$$

Em alguns problemas pode-se considerar o operador de spin como um vetor clássico, particularmente na teoria de domínios magnéticos. Assim, a equação pode ser redefinida como:

$$H = -J_e S^2 \sum_j \cos \phi_{i,j} \tag{3.7}$$

$$\cos\phi_{i,j} = \widehat{u}_i \cdot \widehat{u}_j = \alpha_{1i}\alpha_{1j} + \alpha_{2i}\alpha_{2j} + \alpha_{3i}\alpha_{3j} \tag{3.8}$$

sendo α_1 , $\alpha_2 \in \alpha_3$ os cossenos diretores de um vetor unitário em relação aos eixos x, y e z, respectivamente. O ângulo diretor é definido como sendo o ângulo formado por um vetor \vec{A} e as suas direções ortogonais da base \hat{x} , \hat{y} , e \hat{z} .

Se for considerado que a variação angular entre dois vetores, primeiros vizinhos, $\hat{u}_i \in \hat{u}_j$, é pequena, os cossenos diretores de \hat{u}_j podem ser expandidos por série de Taylor

no cosseno diretor \hat{u}_i . A série de Taylor é definida por:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(x-a)^n}{n!} f^{(n)}(a)$$
(3.9)

Assim, por exemplo, usando a definição acima, o primeiro termo da equação 3.8 fica:

$$\alpha_{1i}\alpha_{1j} = \alpha_{1i} \left(\alpha_{1i} + \vec{r}_{i,j} \cdot \nabla \alpha_{1i} + \frac{1}{2} \left(\vec{r}_{i,j} \cdot \nabla \alpha_{1i} \right)^2 \alpha_{1i} + \dots \right)$$
(3.10)

Depois somamos esta expressão sobre todos os vizinhos j. Para um cristal cúbico, os termos $\sum_{j} \vec{r}_{i,j} \cdot \nabla \alpha_{1i}$ e termos cruzados como $\sum_{j} 1/2(\vec{r}_{i,j} \cdot \nabla \alpha_{1i})^2$ e $\sum x_{i,j} y_{i,j} (\partial^2 \alpha_{i,j} / \partial x_{i,j} \partial y_{i,j})$ são iguais a zero devido a simetria, assim temos:

$$\sum_{j} \cos \phi_{i,j} = z + \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial x_{ij}^2} \sum_{j} x_{i,j}^2 + \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial y_{ij}^2} \sum_{j} y_{i,j}^2 + \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial z_{ij}^2} \sum_{j} z_{i,j}^2 + \frac{1}{2} \alpha_{2i} \frac{\partial^2 \alpha_{2i}}{\partial x_{ij}^2} \sum_{j} x_{i,j}^2 + \cdots$$
(3.11)

sendo $z = \alpha_{1i}^2 + \alpha_{2i}^2 + \alpha_{3i}^2$. e $\sum_j x_{i,j}^2 = \sum_j y_{i,j}^2 = \sum_j z_{i,j}^2 = \frac{1}{3} \sum_j r_{i,j}^2$, daí se obtém:

$$\sum_{j} \cos \phi_{i,j} = z + \frac{1}{6} \sum_{j} r_{i,j}^2 \widehat{u} \cdot \nabla^2 \widehat{u}$$
(3.12)

Considerando somente a parte variável da equação acima, tem-se

$$E_{troca} = -\frac{J_e S^2}{6} \sum_j r_{i,j}^2 \widehat{u} \cdot \nabla^2 \widehat{u}$$
(3.13)

usando a identidade vetorial,

$$\nabla^2(\widehat{u}\cdot\widehat{u}) = 2\left[(\nabla\alpha_1)^2 + (\nabla\alpha_2)^2 + (\nabla\alpha_3)^2\right] + 2\left(\widehat{u}\cdot\nabla^2\widehat{u}\right) = 0$$
(3.14)

A equação 3.13 pode ser escrita como

$$E_{troca} = \frac{J_e S^2}{6} \sum_{j} r_{i,j}^2 [(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2]$$
(3.15)

Para estruturas cúbicas simples a expressão $\sum_j r_{ij}^2$ é igual a $6a^2$, onde a é o parâmetro de rede do material. Daí tem-se:

$$E_{troca} = J_e S^2 a^2 [(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2]$$
(3.16)

essa é a energia de troca de uma célula unitária com parâmetro de rede a.

- Energia de troca em termos de células de simulação

Considerando uma pequena partícula cúbica de lado d, esta contém N células unitárias de lado a, $N = d^3/a^3$. Neste caso a densidade energia de troca dada na Eq.3.16 pode ser reescrita da seguinte forma [38]:

$$\frac{E_{troca}}{d^3} = \frac{A}{d^2} \sum_{i,j} \left[1 - 1\widehat{\mu}_i \cdot \widehat{\mu}_j \right]$$
(3.17)

o parâmetro A é conhecido na literatura como *exchange stiffness*, rigidez de troca, e a soma em *i* representa a soma da energia por unidade de volume de todas as células cúbicas que compõe o sistema e que interage com os seus primeiros vizinhos *j*. $\hat{\mu}$ representa o versor que aponta na direção dos momentos magnéticos da célula unitária.

Energia Zeeman

A energia Zeeman é a energia devido a interação entre o momento magnético e o campo magnético externo \vec{H} , e apresenta mínimo quando estas duas grandezas vetoriais tem mesma direção e sentido. A energia por unidade de volume da célula de simulação é uniforme e independe de sua dimensão lateral d. Em todo o sistema será a soma célula à célula desta energia, assim:

$$\frac{E_{Zeeman}}{d^3} = \vec{H} \cdot M_S \sum_i (\hat{\mu}_i) \tag{3.18}$$

Energia de Anisotropia Uniaxial

A anisotropia magnética está presente em alguns tipos de sólidos magnéticos e está relacionada à orientações privilegiadas dos momentos magnéticos. Esta direção preferencial é o que se define como energia de anisotropia magnética, a qual possui mínimo valor quando os momentos magnéticos estão orientados ao longo desses eixos preferenciais denominados eixos de fáceis magnetização. Esta propriedade pode caracterizar os sólidos como magnetos duros ou moles. No nosso sistema consideramos um caso específico em que existe uma única direção privilegiada, ou seja, a anisotropia é uniaxial e definida por $E_{Anis} = -KV \cos^2 \theta$, sendo θ o ângulo entre o momento magnético e o eixo de simetria do cristal, K é a constante de anisotropia ou densidade de energia cristalina. Dessa forma, a energia por unidade de volume de uma célula cúbica de lado d é:

$$\frac{E_{Anis}}{d^3} = -K\cos^2\theta \tag{3.19}$$

Energia Magnetostática

A energia magnetostática associada a interação entre todos os dipolos magnéticos atômicos do sistema, e é definida por:

$$E_{Dip} = \frac{M_s^2 V^2}{2} \sum_i \sum_k \left\{ \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_k}{r_{ik}^3} - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ik})(\vec{S}_k \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right\}$$
(3.20)

em que \vec{r}_{ik} é o vetor que representa a distância entre os momentos magnéticos $i \in k$. No cálculo por células, esta distância será escrita em função da aresta da célula (d). Reescrevendo \vec{r} como: $\vec{r} = d\vec{n}$, em que \vec{n} é um vetor adimensional que representa a distância entre células de simulação em função das suas arestas, logo a equação anterior pode ser reescrita em função de \vec{n} da seguinte forma [38]:

$$E_{Dip} = \frac{M_s^2 V^2}{2d^3} \sum_i \sum_k \left\{ \frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_k}{n_{ik}^3} - \frac{3(\hat{\mu}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{\mu}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right\}$$
(3.21)

em que i, representa agora a localização das células unitárias na rede do sistema e admite todas as posições, e k são seus vizinhos dipolares, ou seja, todo o sistema. O número dois na fração corrige a contagem dupla das energias do sistema.

A energia dipolar da célula de simulação por unidade de volume é dada por:

$$\frac{E_{Dip}}{d^3} = \frac{M_s^2}{2} \sum_i \sum_k \left\{ \frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu} m_k}{n_{ik}^3} - \frac{3(\hat{\mu}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{\mu}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right\}$$
(3.22)

Com isso, uma vez definidas todas as energias por unidade de volume das células de simulação, podemos escrever a densidade de energia total do sistema por unidade de volume como sendo:

$$E_T^V = \frac{A}{d^2} \sum_i \sum_k (1 - \hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_k) - \vec{H} \cdot M_S \sum_i (\vec{\mu}_i) - K \sum_i (\mu_i^x)^2 + \frac{M_s^2}{2} \sum_i \sum_k \left\{ \frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_k}{n_{ik}^3} - \frac{3(\hat{\mu}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{\mu}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right\}$$
(3.23)

em que o primeiro termo é a energia de troca, o segundo termo é a energia zeeman, o terceiro termo a energia de anisotropia e o último termo a energia dipolar.

3.4 Campo Médio Local

Após definida a energia do sistema como na Eq.3.23, pode-se obter os campos magnéticos referentes a cada tipo de interação. O campo médio local sobre uma célula de simulação é dado pelo divergente da energia de cada célula com respeito a seu momento magnético,

$$\vec{H}_i^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial E_V}{\partial \hat{\mu}_i^p} \tag{3.24}$$

em que p indica a direção $x, y \in z$ do campo local. Aplicando a equação acima a todas as energias descritas anteriormente, obteremos o campo médio efetivo,

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{Exch}^{p} + \vec{H} + \vec{H}_{Anis}^{p} + \vec{H}_{Dip}^{p}$$
(3.25)

o primeiro termo é associado ao campo de troca entre primeiros vizinhos, o segundo é o campo externo aplicado, o terceiro termo se refere à anisotropia do material e por último, o quarto termo se refere ao campo de interação dipolar.

Campo de Troca

O campo de troca sobre uma célula i na direção p será dado pela derivada da energia de troca com relação ao respectivo momento magnético:

$$\vec{H}_{iExch}^{p} = -\frac{1}{M_{S}} \frac{\partial E_{Exch}}{\partial \hat{\mu}_{i}^{p}}$$
(3.26)

$$\vec{H}_{i,Exch}^{p} = -\frac{1}{M_{S}} \frac{\partial}{\partial \hat{\mu}_{i}^{p}} \left[\frac{A}{d^{2}} \sum_{j} \left(1 - \hat{\mu}_{i}^{p} \cdot \hat{\mu}_{j} \right) \right] \Longrightarrow \vec{H}_{i,Exch}^{p} = \frac{A}{M_{S}d^{2}} \sum_{j} \hat{\mu}_{j}^{p} \tag{3.27}$$

em que j indica as primeiras células vizinhas a i.

Campo de Anisotropia Uniaxial

O campo de anisotropia é derivado da energia de anisotropia. Este campo apresenta valores máximos quando a magnetização da célula estiver ao longo do eixo de fácil magnetização. Pois esta é a situação de mínimo de energia de anisotropia. O campo sobre cada célula é dado por:

$$\vec{H}_{iAnis}^{p} = -\frac{1}{M_{S}} \frac{\partial E_{Anis}}{\partial \hat{\mu}_{i}^{p}}$$
(3.28)

logo,

$$\vec{H}_{iAnis}^{p} = -\frac{1}{M_{S}} \frac{\partial}{\partial \hat{\mu}_{i}^{p}} \left[-K \sum_{i} (\hat{\mu}_{i}^{x})^{2} \right] \Longrightarrow \vec{H}_{iAnis}^{p} = \frac{2K}{M_{S}} \hat{\mu}^{x}$$
(3.29)

Campo Dipolar

O campo dipolar é um campo de longo alcance. Com isso, cada célula i interage com todas as outras células k do sistema. Obtemos o campo dipolar como nos casos anteriores, a partir da derivada da densidade de energia dipolar, dado por:

$$\vec{H}_{iDip}^{p} = -\frac{1}{M_{S}} \frac{\partial E_{Dip}}{\partial \hat{\mu}_{i}^{p}}$$
(3.30)

para a componente x, temos

$$H_{i,Dip}^{x} = -\frac{M_S}{2} \frac{\partial}{\partial \hat{\mu}_i^x} \sum_k \left\{ \frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_k}{n_{ik}^3} - \frac{3(\hat{\mu}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{\mu}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right\}$$

$$H_{i,Dip}^{x} = \frac{M_{S}}{2} \frac{\partial}{\partial \hat{\mu}_{i}^{x}} \sum_{k} \left\{ \frac{3(\mu_{i}^{x} n_{ik}^{x} + \mu_{i}^{y} n_{ik}^{y} + \mu_{i}^{z} n_{ik}^{z})(\mu_{k}^{x} n_{ik}^{x} + \mu_{k}^{y} n_{ik}^{y} + \mu_{k}^{z} n_{ik}^{z})}{n_{ik}^{5}} - \frac{(\mu_{i}^{x} \mu_{k}^{x} + \mu_{i}^{y} \mu_{k}^{y} + \mu_{i}^{z} \mu_{k}^{z})}{\mu_{ik}^{3}} \right\}$$

em que n_{ik} é a distância entre a célula de simulação i e a célula de simulação k. Assim, o campo dipolar na direção x será dado por:

$$H_{iDip}^{x} = \frac{M_{S}}{2} \sum_{k} \left\{ \frac{3n_{ik}^{x}(\mu_{k}^{x}n_{ik}^{x} + \mu_{k}^{y}n_{ik}^{y} + \mu_{k}^{z}n_{ik}^{z})}{n_{ik}^{5}} - \frac{\mu_{k}^{x}}{n_{ik}^{3}} \right\}.$$
 (3.31)

Analogamente, para as direções y e z teremos:

$$H_{iDip}^{y} = \frac{M_{S}}{2} \sum_{k} \left\{ \frac{3n_{ik}^{y}(\mu_{k}^{x}n_{ik}^{x} + \mu_{k}^{y}n_{ik}^{y} + \mu_{k}^{z}n_{ik}^{z})}{n_{ik}^{5}} - \frac{\mu_{k}^{y}}{n_{ik}^{3}} \right\}$$
(3.32)

$$H_{iDip}^{z} = \frac{M_{S}}{2} \sum_{k} \left\{ \frac{3n_{ik}^{z} (\mu_{k}^{x} n_{ik}^{x} + \mu_{k}^{y} n_{ik}^{y} + \mu_{k}^{z} n_{ik}^{z})}{n_{ik}^{5}} - \frac{m_{k}^{z}}{n_{ik}^{3}} \right\}.$$
(3.33)

Com isso, pode-se concluir que a situação de equilíbrio ocorre quando todos os momentos magnéticos locais se alinham com o campo efetivo local para cada célula. O campo efetivo total sobre a célula de simulação i é dado então por:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H} + \frac{A}{M_S d^2} \sum_k \hat{\mu}_k + \frac{2K}{M_S} \hat{\mu}_i^x \hat{x} + \frac{M_s}{2} \sum_k \left\{ \frac{3(\hat{\mu}_k \cdot \vec{r}_{ik})\vec{r}_{ik}}{r_{ik}^5} - \frac{\hat{\mu}_k}{r_{ik}^3} \right\}.$$
 (3.34)

3.5 Cálculo Numérico: Método Autoconsistente

Para encontrar a configuração de equilíbrio do sistema, será usado o método do campo efetivo autoconsistente. O sistema magnético descrito nesse trabalho consiste de uma nanoestrutura magnética com dois materiais magnéticos do tipo núcleo-casca, em geometria cilíndrica, conforme mostrado na Figura 2.4.

A nanoestrutura é discretizada em células cúbicas de simulação. O tamanho da célula é definido de acordo com os parâmetros dos materiais magnéticos envolvidos, que podem ser vistos na Tabela 3.1. O cálculo da configuração de equilíbrio é feito de forma a garantir que o momento magnético associado de cada célula esteja na direção do campo efetivo local que atua sobre ela, ou o mais próximo possível, ou seja, tenha torque aproximadamente nulo ($\vec{\tau} = \vec{m}_i \times \vec{H}_{eff}^i = 0$).

O algoritmo numérico usado no cálculo da configuração de equilíbrio é baseado no método de cálculo de campo efetivo local autoconsistente. De forma simplificada, este método pode ser descrito nos seguintes passos para cada valor de campo magnético aplicado.

- 1. Inicializamos o sistema com uma configuração magnética inicial.
- 2. Calculamos o campo efetivo local sobre cada célula.
- Verificamos se o momento magnético de cada célula está na direção do campo efetivo local que age sobre ele, dentro de uma tolerância previamente definida.

- Se o torque for menor ou igual a um parâmetro de tolerância, então, a configuração é aceita como sendo o estado de equilíbrio do sistema.
- Caso contrário, os momentos magnéticos são alinhados com o campo efetivo local e voltamos a calcular uma nova configuração a partir do passo 2.
- 6. O cálculo é repetido até que o torque seja inferior à tolerância ou até que o número de interações, também previamente definida, atinja seu limite.
- 7. Escreve a configuração de equilíbrio do sistema nanoestruturado.
- 8. Fim.



Figura 3.4: Representação da estrutura do algorítimo descrito acima.

3.6 Materiais Magnéticos Utilizados

Neste trabalho serão utilizados os seguintes materiais ferromagnéticos: Fe (Ferro), CoFe₂ (Cobalto-Ferro), FePt (Ferro-Platina) e SmCo₅ (Samário-Cobalto-Ferro).



Figura 3.5: Representação esquemática de uma nanopartícula bimagnética com estrutura do tipo núcleo@casca cilíndrica, constituída por um núcleo de um material magneticamente duro (ou macio) revestido por uma casca de um material magneticamente macio (ou duro).

O SmCo₅ é um composto metálico formado por 37% de Samário e 63% de Cobalto, este material tem alta coercividade e temperatura de Curie na ordem de 740°C, o FePt é um composto formado por uma razão de aproximadamente igual quantidade de Fe e Pt. O CoFe₂ é uma liga formada por ferro e cobalto e apresenta alta magnetização de saturação, por ser um material magneticamente mole. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros magnéticos intrínsecos dos materiais usados [39].

Na Figura 3.5 temos uma representação esquemática do sistema estudado em questão, do tipo núcleo@casca (duro@macio ou macio@duro), que consiste de um núcleo de um material magneticamente duro de $SmCo_5$ revestido por uma casca de um material magneticamente mole de Fe. Em alguns casos invertemos os materiais da casca e do núcleo.

Tabela 3.1: Parâmetros intrínsecos dos materiais usados no trabalho.

	Fe	SmCo_5	FePt	$CoFe_2$
$\mu_0 M_S(T)$	2.15	1.07	1.43	2.26
A(J/m)	25.0×10^{-12}	22.0×10^{-12}	10.0×10^{-12}	$1.9 imes 10^{-12}$
$H_{Exc}(T) = A/M_S d^2$	$14.7/d^2$	$25.82/d^2$	$8.78/d^{2}$	$10.55/d^{2}$
$K(J/m^3)$	$0.048 imes 10^6$	$17.0 imes 10^6$	$6.6 imes 10^6$	$0.017 imes 10^6$
$H_{anis} = 2K/M_S(T)$	0.055	40.0	11.6	0.02
$l_{Exc} = \pi \sqrt{rac{2A}{\mu_0 M_S^2}}$	11.65 nm	21.8nm	11.39nm	9.0nm

Capítulo 4

Resultados

Como já foi visto anteriormente, o ótimo desempenho de um imã permanente é medido a partir do alto produto energético $(BH)_{max}$. O valor de máximo produto energético requer máximo valor de magnetização de saturação M_S , bem como alto valor da energia de anisotropia K. Nesse caso, estamos interessados em combinar as propriedades de dois materiais magnéticos de modo a ter alta magnetização de saturação e anisotropia média.

Será considerada uma nanopartícula bimagnética do tipo núcleo@casca com geometria cilíndrica, conforme Fig.2.3. Considerando que em sistemas magnéticos nanoestruturados o campo de interação dipolar é de grande relevância, analisamos o alto produto energético em dois cenários diferentes: 1 - um sistema do tipo núcleo@casca com um material magneticamente duro no núcleo e a casca composta de um material magneticamente macio, formando assim um sistema do tipo duro@macio (Hard@Soft); e 2 - invertemos os materiais do núcleo e da casca, formando um sistema com um material magneticamente macio no núcleo e na casca um material magneticamente duro, e assim um sistema do tipo macio@duro (Soft@Hard).

Nesse trabalho considera-se os seguintes materiais magnéticos: $SmCo_5$, FePt, Fe e CoFe₂. Em que o $SmCo_5$ e o FePt são considerados materiais magneticamente duros, por terem alta anisotropia, enquanto o Fe e CoFe₂ são considerados materiais magneticamente

macios. Os parâmetros geométricos escolhidos para a nanopartícula cilíndrica foram um diâmetro (D) do núcleo variando de 2.5 nm até 21.0 nm, a espessura da casca (δ) variando desde 0.5 até 6.0 nm, com altura variando até 10.0 nm. Nossos resultados indicam que nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo@casca com geometria cilíndrica têm se mostrado promissoras para a construção de ímãs permanentes de alto desempenho, mostrando um ganho significativo no valor do produto energético máximo $(BH)_{max}$. Indicam também que fatores geométricos, como dimensões físicas, podem influenciar significantemente na performance do $(BH)_{max}$.

4.1 Fases magnéticas

4.1.1 Fases magnéticas de nanoelementos isolados e do tipo núcleo@casca

Nesta sessão será mostrado o impacto dos parâmetros magnéticos e geométricos nas fases magnéticas em uma estrutura do tipo $SmCo_5@Fe$, causado pela interação mútua do campo dipolar. Serão avaliados as fases magnéticas dos nanoelementos isolados, como o caso de uma casca de Fe isolada e um núcleo de $SmCo_5$ também isolado, bem como as fases magnéticas que se formam no sistema do tipo núcleo@casca, devido a interação dipolar entre o núcleo e a casca.

Na Figura 4.1 temos uma curva de magnetização versus campo $(M \times H)$ para uma partícula do tipo núcleo@casca constituída por um núcleo de SmCo₅ com diâmetro de 3.5 nm, revestido por uma casca de Fe com espessura de 4.0 nm (SmCo₅(3.5nm)@Fe(4 nm)), e uma altura também de 4.0 nm. Nesse caso, consideramos uma célula cúbica de simulação com aresta d = 0.5 nm.

Na curva da Figura 4.1 estão destacados alguns pontos sobre a curva de magnetização. Vemos que a nanopartícula de $\text{SmCo}_5(3,5\text{nm})$ @Fe(4 nm) está originalmente saturada na direção do campo aplicado e que mesmo no estado de remanência (H = 0) o sistema continua uniforme. No quadrante desmagnetizante, para $\mu_0 H = -1.1$ T, ponto



Figura 4.1: (a) Curva de magnetização para uma nanopartícula do tipo núcleo@casca de $SmCo_5(3.5nm)@Fe(4 nm)$, bem como o perfil da magnetização dos pontos destacados de vermelho na curva para $\mu_0 H = -1.5$ T e $\mu_0 H = -2.0$ T. (b) Painel à esquerda o perfil da magnetização, em um corte transversal em z = 0, a barra de cores mostra o ângulo, em graus, com o eixo z; e o painel à direita mostra a padrão do campo dipolar, do núcleo na casca, para o ponto destacado em azul ($\mu_0 H = -1.1$ T) na curva de magnetização, a barra de cores corresponde a intensidade do campo dipolar em Tesla.

em que ocorre o produto energético máximo, marcado em cor azul, o perfil de magnetização ainda é uniforme, mesmo o campo externo sendo aplicado em sentido oposto ao da magnetização, como mostrado no painel da esquerda da Figura 4.1(b). O painel à direita da da Figura 4.1(b) mostra o padrão do campo dipolar do núcleo na casca, bem como sua intensidade apresentada no código de cores. Como pode ser visto a intensidade do campo dipolar nos polos é relativamente alta, $\mu_0 H_d = 3.84$ T, comparada com o campo externo aplicado de 1.1 T.

Ainda no quadrante desmagnetizante, para $\mu_0 H = -1.5$ T, vemos que se inicia uma reversão da magnetização, na casca de Fe, em direção do campo aplicado, conforme Figura 4.1(a), devido à alta anisotropia do SmCo₅. A reorientação se deve ao campo aplicado no sentido contrário, bem como ao campo dipolar do núcleo sobre a casca. Em virtude da alta anisotropia, a reversão da magnetização do núcleo só começa a aparecer para campos mais intensos, $\mu_0 H = -2.0$ T.

Como podemos ver, a seguir, as fases magnéticas de nanoelementos magnéticos do tipo núcleo casca podem ser alteradas por meio da interação do campo dipolar quando comparadas com seus constituintes, núcleo e casca, isolados.

A Figura 4.2 apresenta um diagrama de fases magnéticas de uma casca de Fe isolada com diâmetro interno variando desde 12.0 nm até 56.0 nm, altura desde 8.0 nm até 24.0 nm, e com espessura da casca fixa em 4.0 nm. Nesse caso, consideramos uma célula cúbica de simulação com aresta d = 1.0 nm. O diagrama é apresentado no estado de remanência. Sendo assim, aplicamos um campo magnético externo na direção \hat{x} (no plano da partícula) de até 35.0 kOe até a saturação da nanopartícula e em seguida gradativamente diminuímos o campo até H = 0.

As fases magnéticas encontradas no estado de remanência para uma casca de Fe foram as seguintes: estado de cebola, cujo perfil de magnetização apresenta uma forma de cebola, com duas paredes de domínio na região equatorial da casca e na região superior e inferior a magnetização é basicamente uniforme no plano xy da nanopartícula, a fase vórtice, no qual a magnetização da partícula é circular, formando um estado de vórtice,

4.1. FASES MAGNÉTICAS



Figura 4.2: Diagrama de fases magnéticas de uma casca de Fe com espessura da casca fixa em 4.0 nm, altura da casca variando de 8.0 a 24.0 nm e diâmetro interno da casca variando desde 12.0 nm até 56.0 nm. Com campo aplicado na direção \hat{x} da nanopartícula.

no plano xy da partícula, e por último a fase magnética em forma de ferradura de cavalo, no qual a magnetização forma pares de paredes de domínio que estão deslocadas de forma a representar uma ferradura.

Observando o diagrama de fases da Figura 4.2, notamos que a fase magnética estado de cebola tem uma maior predominância para cascas cilíndricas mais altas. Já a fase vórtice é mais estável para os nanoanéis de Fe mais baixos. A fase magnética tipo ferradura de cavalo aparece em estágios intermediários entre as fases tipo vórtices e estado tipo cebola.

Na Figura 4.3, mostramos os perfis da magnetização das fases magnéticas encontradas no diagrama da Figura 4.2. Na Figura 4.3(a) temos a fase magnética do tipo vórtice, em 4.3(b) a fase é do tipo ferradura de cavalo, e na Figura 4.3(c) a fase magnética representada é o estado de cebola. O código de cores indica o ângulo em graus que os momentos magnéticos fazem com o eixo z da nanopartícula. Observamos ainda na Figura



Figura 4.3: Perfil da magnetização do plano xy de uma casca de Fe isolada com altura de 24 nm, espessura de 4.0 nm e diâmetro interno variável. (a) Estado circular (ou vórtice) para o diâmetro interno de 28.0 nm; (b) Fase do tipo ferradura de cavalo para o diâmetro interno de 44.0 nm; e (c) Estado tipo cebola para o diâmetro interno de 48.0 nm.

4.3 que para uma mesma altura e espessura, podemos ter diferentes fases magnéticas, apenas variando o diâmetro interno da casca de Fe. A altura foi mantida fixa em 24.0 nm nos três casos, junto com a espessura da casca, fixa em 4.0 nm.

Na Figura 4.4 analisando as fases magnéticas de nanocilindros isolados de SmCo_5 , com anisotropia uniaxial ao logo do eixo x e altura de 12 nm, a fase magnética predominante no estado de remanência para este caso, é uma fase uniforme, no qual todos os momentos magnéticos estão no plano da nanopartícula e estão orientados em uma única direção. Isto está associado a alta anisotropia uniaxial do SmCo_5 .

Por se tratar de um material magneticamente duro, o SmCo₅ consegue resistir a altos campos desmagnetizantes e na maioria dos casos sua curva de histerese é quadrada, mantendo assim sua magnetização de saturação igual a magnetização de remanência ($M_s = M_r$, ver a Figura 2.1). Na Figura 4.4, vemos o perfil da magnetização no plano xy para um núcleo de SmCo₅ com altura de 12.0 nm e diâmetro de 21.0 nm.

Para o sistema do tipo núcleo@casca composto por um núcleo de $SmCo_5$ revestido com uma casca de Fe, observamos uma fase magnética predominante no estado de remanência. Esta fase é composta por um núcleo totalmente uniforme com sua magnetização no plano da partícula (plano xy), e na casca de Fe, um estado também uniforme com os momentos magnéticos apontando na mesma direção que o núcleo, porém, com uma leve

4.1. FASES MAGNÉTICAS



Figura 4.4: Perfil da magnetização do plano xy de um núcleo de SmCo₅ isolado com diâmetro de 21.0 nm e altura de 12.0 nm. Com a aplicação do campo magnético externo ao longo da direção x da nanopartícula. A barra de cores indica o ângulo que os momentos magnéticos fazem com o eixo z da nanopartícula.

inclinação dos momentos magnéticos nas bordas da partícula. Foi observado que a medida que aumentamos a altura da nanopartícula, a inclinação dos momentos magnéticos da casca aumenta, reduzindo assim a magnetização total da partícula.

Considerando que nosso interesse é investigar o alto produto energético, estamos interessados em sistemas que exibam alta indução magnética, e alta coercividade. Sendo assim, iremos nos limitar a estudar sistemas que apresentem curvas de histerese magnética aproximadamente quadradas. Como, por exemplo, nanopartículas de $SmCo_5@Fe$ como altura de 12 nm.



Figura 4.5: O painel da esquerda mostra o perfil da magnetização, uniforme, da nanopartícula $\text{SmCo}_5(21 \text{ nm})$ @Fe(4nm) com altura de 12 nm. O do centro mostra o perfil da magnetização, em estado vórtice, de uma casca de Fe isolada, com diâmetro interno de 21.0 nm, espessura da casca de 4.0 nm e altura de 12 nm. Enquanto o painel à direita mostra o fluxo do campo dipolar produzido por um núcleo de SmCo_5 de 21,0 nm em uma casca de Fe de 4.0 nm de espessura e altura de 12 nm. As barras de cores, nos dois primeiros painéis, indicam o ângulo que os momentos magnéticos fazem com relação ao eixo z da nanopartícula. No último painel, a barra de cores indica a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca, em Tesla.

Na Figura 4.5, apresentamos no painel da esquerda a fase magnética de uma nanopartícula do tipo SmCo_5 @Fe, para um diâmetro do núcleo de 21.0 nm e a espessura da casca de 4.0 nm, com altura de 12.0 nm. Esta fase magnética foi observada para diâmetros do núcleo variando de 12 nm a 56 nm, com uma espessura da casca de Fe fixa em 4,0 nm e altura de 12 nm. A Figura 4.5, no painel do centro, mostra que uma casca de Fe isolada, de 4 nm de espessura e 12 nm de altura, apresenta uma fase magnética tipo vórtice, em seu estado de remanência. A comparação entre as fases magnéticas da casca de Fe, na situação de núcleo@casca (SmCo₅@Fe) e isolada.

A Figura 4.5 mostra que o estado de vórtice da casca de Fe isolada (painel do centro na Figura 4.5) muda para um estado uniforme (painel da esquerda na Figura 4.5), por ação do campo dipolar do núcleo de SmCo_5 , vemos que são duas fases totalmente diferentes. A barra de cores indica o ângulo que os momentos magnéticos fazem com relação ao eixo z da nanopartícula.

Essa diferença nas fases magnéticas para uma mesma geometria e dimensões está associada ao acoplamento dipolar entre o núcleo de SmCo₅ e a casca de Fe. O núcleo de SmCo₅(21.0 nm) produz um campo dipolar na casca de Fe(4.0 nm) que sua representação pode ser vista na Figura 4.5 no painel mais à direita. O campo dipolar do núcleo sobre a casca atua de tal forma a inibir as fases magnéticas que surgem em uma casca de Fe isolada. Observando a forma do campo dipolar na Figura 4.5 notamos que a região dos polos do núcleo possui maior intensidade e está orientado ao longo do eixo x da nanopartícula (região azul e verde na casca de Fe), com isso, surge então uma fase magnética uniforme na casca de Fe, quando o sistema é do tipo SmCo₅@Fe.

Na próxima Sessão apresentaremos um estudo sobre produto energético de nanopartículas do tipo núcleo@casca cilíndricas.

4.2 $(BH)_{max}$ de nanopartículas do tipo Núcleo@Casca

4.2.1 Nanopartículas cilíndricas de SmCo₅@Fe

Primeiramente, será feito um estudo sobre o produto energético de nanopartículas cilíndricas de SmCo₅@Fe. Como pode ser visto da Tabela 3.1, a nanopartícula é do tipo duro@macio, onde o SmCo₅ possui constante de anisotropia $K = 17 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, enquanto a constante de anisotropia do Fe é apenas $K = 0.048 \times 10^6 \text{ J/m}^3$. Todavia, a magnetização de saturação do Fe ($M_S = 1711.78 \text{ emu/cm}^3$ ou $\mu_0 M_S = 2,15 \text{ T}$) é duas vezes maior do

que a do SmCo₅ ($M_S = 851.91 \text{ emu/cm}^3$ ou $\mu_0 M_S = 1,07 \text{ T}$).

Como foi visto anteriormente, no Cap.2, o produto energético máximo $(BH)_{max}$ está diretamente ligado a magnetização de saturação da partícula. Nesse caso, um ponto a ser investigado inicialmente é como a magnetização de saturação média de uma nanopartícula bimagnética do tipo núcleo@casca se comporta a medida que aumentamos a espessura da casca.

Na Figura 4.6, é apresentado a fração volumétrica da casca (curvas à esquerda) e a magnetização de saturação média (curvas à direita) como função da espessura da casca de nanopartículas cilíndricas de $\text{SmCo}_5(D)$ @Fe(δ), com altura de 2 nm. Nesse caso, as curvas do lado esquerdo mostram que quanto menor o núcleo, mais rapidamente cresce a fração da casca com o aumento da espessura da casca. Como o material da casca é o Fe, onde a magnetização de saturação é maior do que a do núcleo, o mesmo efeito de crescimento da magnetização, em nanopartículas de núcleos menores, com a espessura da casca é observado nas curvas à direita na Figura 4.6.



Figura 4.6: No painel à direita temos o percentual volumétrico da casca como função da espessura da casca, no painel à esquerda temos a magnetização da nanopartícula do tipo $SmCo_5@Fe em função da casca (\delta)$. Valores de diâmetro indicados na figura.

Como pode ser visto, na Figura 4.6, para uma partícula cujo núcleo tem diâmetro de 2.5 nm e espessura da casca de $\delta = 1.0$ nm, sua constituição é de aproximadamente 70% na casca e apenas 30% no núcleo. Quando a espessura da casca é aumentada para $\delta = 4.0$ nm, o percentual da casca é de aproximadamente 95% do volume total da partícula,



Figura 4.7: Relação do $(BH)_{max}$ para nanopartículas do tipo núcleo@casca com relação a espessura da casca(δ). Os diâmetros do núcleo de SmCo₅ estão indicados na figura.

apresentando um rápido crescimento na fração da casca. Para nanopartículas com um núcleo de diâmetro maior, D = 9.5 nm e uma casca de 1 nm de espessura, a casca representa aproximadamente apenas 30% de seu volume total. Aumentando a espessura da casca para 4.0 nm a fração da casca passa a representar cerca de 70% do volume total da partícula. O que mostra o crescimento da fração da casca muito mais lento para nanopartículas em que os núcleos possuem maior diâmetro.

Esse comportamento é refletido diretamente na magnetização da nanopartícula, as curvas do lado direito da Figura 4.6 mostram como a magnetização cresce em relação a espessura da casca. Observa-se que a magnetização cresce muito mais rapidamente em partículas com núcleos de pequenos diâmetros. Como visto na Figura 4.6 no gráfico a direita, para nanopartículas com espessura da casca muito pequena e diâmetro do núcleo maiores, por exemplo D = 9.5 nm, o valor da magnetização total da partícula é próximo

	D (nm)	$\delta^* (\mathrm{nm})$	$(BH)_{max} (\mathrm{KJ/m^3})$
$SmCo_5(2.5 \text{ nm})@Fe(3.0 \text{ nm})$	2.5	3.0	838.2
$\mathrm{SmCo}_5(3.5 \text{ nm})$ @Fe(4.0 nm)	3.5	4.0	826.3
$\mathrm{SmCo}_5(4.5 \text{ nm})$ @Fe(4.0 nm)	4.5	4.0	781.1
$\mathrm{SmCo}_5(7.0 \text{ nm})$ @Fe (5.0 nm)	7.0	5.0	753.5
$SmCo_5(11.0 \text{ nm})@Fe(6.0 \text{ nm})$	11.0	6.0	665.0
$SmCo_5(21.0 \text{ nm})@Fe(7.0 \text{ nm})$	21.0	7.0	550.0

Tabela 4.1: $(BH)_{max}$ de nanopartículas de SmCo₅(D)@Fe(δ^*) e altura de 2.0 nm.

do valor da magnetização de saturação do SmCo₅, $\mu_0 M_s = 1.07$ T (ou $M_S = 0.852 \times 10^6$ A/m). Se a casca for muito espessa e diâmetro do núcleo menores, por exemplo, D = 2.5 nm, a magnetização total da partícula tende a se aproximar dos valores da magnetização de saturação do Ferro, $\mu_0 M_s = 2.15$ T (17 × 10⁶ A/m).

O resultado da Figura 4.6 é refletido no produto energético, para nanopartículas de SmCo₅@Fe com diâmetros do núcleo variando desde 2.5 nm até 21.0 nm, espessuras da casca δ variando de 1.0 a 8.0 nm, e altura de 2.0 nm.

Na Figura 4.7 apresentamos o comportamento do produto energético máximo, $(BH)_{max}$, em relação à espessura da casca para nanopartículas compostas por núcleo de SmCo₅ com diâmetros de D = 2.5 nm, 3.5, 4.5, 7.0, 11 e 21 nm, revestido por uma casca de Fe com espessura variando desde 1.0 até 8.0 nm, e altura fixa de 2.0 nm.

Observa-se na Figura 4.7, que o produto energético sempre cresce até uma determinada espessura da casca, que chamaremos de espessura ideal δ^* , a partir desta espessura δ^* o produto energético diminui. O valor teórico máximo do produto energético para uma nanopartícula do tipo SmCo₅(2.5 nm)@Fe($\delta^* = 3.0$ nm) é $(BH)_{max} = 838.21$ KJ/m³. Podemos observar que o produto energético da nanopartícula de SmCo₅(2.5 nm)@Fe($\delta^* = 3.0$ nm) é 3.6 vezes maior do que o $(BH)_{max}$ de uma nanopartícula pura de SmCo₅. A Figura 4.7 mostra ainda que a espessura da casca de Fe que maximiza o produto energético para nanopartículas com o núcleo de SmCo₅(2.5 nm) é $\delta^* = 3.0$ nm. Já para nanopartículas com diâmetros maiores, a espessura δ^* também é maior. Os resultados da Figura 4.7 estão





Figura 4.8: Relação do produto energético máximo com relação ao diâmetro do núcleo. $(BH)_{max}$ para diferentes valores de diâmetro do núcleo e com espessura ideal δ^* destacados no gráfico.

O comportamento do valor teórico máximo do produto energético $(BH)_{max}$ como função da espessura da casca de Fe é uma função que apresenta um máximo em δ^* , que muda a medida que o diâmetro do núcleo é alterado, ou seja, cada diâmetro do núcleo possui uma espessura ideal (δ^*) que maximiza o $(BH)_{max}$.

Na Figura 4.8, é apresentado como o produto energético $(BH)_{max}$ de nanopartículas de SmCo₅(D)@Fe(δ^*), com altura de 2 nm, se comporta com relação ao diâmetro do núcleo (D). Um ponto interessante é que quanto maior o diâmetro D do núcleo de SmCo₅, menor é o $(BH)_{max}$. Nota-se que partículas com núcleos menores apresentam um maior produto energético. Por exemplo, uma nanopartícula de SmCo₅(D = 2.5 nm)@Fe($\delta = 3.5 \text{ nm}$) apresenta um produto energético máximo de 838.21 KJ/m³, que representa um aumento de aproximadamente 360% em relação ao valor do produto energético máximo teórico para uma partícula de SmCo₅ isolada, que é aproximadamente 228 KJ/m³. No entanto, o melhor produto energético obtido para uma partícula de $\text{SmCo}_5(D = 21.0 \text{ nm})$ @Fe($\delta^*=7.0 \text{ nm}$) foi de 550.0 KJ/m³, que representa uma redução de aproximadamente 34% em relação a partícula com diâmetro de núcleo menor.



Figura 4.9: Relação do $(BH)_{max}$ com o diâmetro do núcleo de nanopartículas do tipo núcleo@casca compostas por um núcleo de Fe revestidas com uma casca de SmCo₅ com espessura fixa de $\delta = 0,5$ nm. O diâmetro do núcleo de Fe está indicado na figura.

Na Figura 4.9, mostramos o $(BH)_{max}$ no cenário em que o núcleo é um material macio, Fe(D nm), e a casca é um material magneticamente duro, SmCo₅(0.5 nm). Nesse caso, as nanopartículas de Fe(D)@SmCo₅(0.5 nm) e altura de 2.0 nm mostram que em se considerando a espessura da casca fixa, também existe um núcleo específico que maximiza o produto energético. Na Figura 4.9, a nanopartícula que otimiza o produto energético é Fe(13.5 nm)@SmCo₅(0.5 nm) que possui $(BH)_{max} = 819.7 \text{ KJ/m}^3$, aproximadamente 32% maior do que o da nanopartícula Fe(3.5 nm)@SmCo₅(0.5 nm).

Quando se compara os resultados das Figuras 4.8 e 4.9, com os resultados do produto energético máximo de uma nanopartícula do tipo núcleo@casca com geometria esférica [40, 19], observamos grandes semelhanças no comportamento magnético entre os dois sistemas, mostrando que nanoestruturas bimagnéticas com geometria cilíndrica podem também ser fortes candidatas para a confecção de ímãs permanentes, apresentando um aumento significativo no valor do produto energético máximo, equivalente a nanoestruturas bimagnéticas com geometria esférica [19].

Nas Figuras 4.8 e 4.9 temos o comportamento do $(BH)_{max}$ em relação ao diâmetro do núcleo para diferentes sistemas. Na Figura 4.8 o sistema é formado por um núcleo de um material magneticamente duro e revestido por uma casca de um material magneticamente macio (SmCo₅@Fe). Nota-se que o produto energético máximo é maior para pequenos diâmetro de núcleo, e de acordo com a Figura 4.7, ele cresce até uma certa espessura de casca (δ^*). Enquanto na Figura 4.9, temos a relação do $(BH)_{max}$ para o sistema do tipo Fe@SmCo₅, formado por um material macio no núcleo e um material duro na casca. Foi observado para este tipo de sistema que o $(BH)_{max}$ pode ter o maior valor possível para diferentes diâmetros do núcleo apenas quando a espessura da casca é $\delta = 0.5$ nm. Já para valores superiores a este, observou-se que o $(BH)_{max}$ decresce a medida que incrementamos a espessura da casca. O maior valor do $(BH)_{max}$ encontrado foi de 819.7 KJ/m³, e está associado a uma nanopartícula de Fe@SmCo₅, cujo núcleo tem diâmetro de 13.5 nm e espessura de 0.5 nm. Nota-se ainda, de acordo com a Figura 4.9, que o produto energético máximo pode ser maior para grandes de diâmetro do núcleo de Fe, ao contrário do que observamos na Figura 4.8, no qual o produto energético é maior para valores menores de diâmetro do núcleo de SmCo₅.

Comparando-se o maior valor obtido do produto energético máximo para os dois tipos de sistemas, Fe@SmCo₅ e SmCo₅@Fe, pode-se observar de acordo com as Figuras 4.7 e 4.8 que os valores do $(BH)_{max}$ são relativamente próximos um do outro para os dois sistemas. Em ambos os casos, o maior valor encontrado foi de aproximadamente ≈ 820 KJ/m³, mostrando que os dois sistemas são equivalentes. Todavia, se as nanopartículas possuem praticamente o mesmo $(BH)_{max}$ e considerando o alto custo do SmCo₅, material das terras-raras, comparado com o de Fe, do ponto de vista econômico parece ser mais viável o imã que possui mais Fe em detrimento do SmCo₅. Sendo assim, analisando o percentual volumétrico do SmCo₅, observamos que uma menor quantidade de SmCo₅ está presente no sistema SmCo₅(D = 3.5 nm)@Fe($\delta = 4.0 \text{ nm}$), já que o núcleo representa apenas 9.26% do volume total da nanopartícula. Enquanto no sistema Fe(D = 13.5 nm)@SmCo($\delta = 0.5 \text{ nm}$), o material que constitui a casca (SmCo₅) representa 13.32% do volume total da partícula, mostrando assim que uma menor quantidade do material terra-rara é necessário para produzir um produto energético da ordem de 820 KJ/m³, quando o sistema é do tipo SmCo₅@Fe.

4.2.2 Nanopartículas cilíndricas de SmCo₅@CoFe₂

Será mostrado agora o comportamento do produto energético máximo para uma nanopartícula bimagnética do tipo núcleo@casca de núcleo constituído de $SmCo_5$ revestido por uma casca de CoFe₂.

Como foi visto, na Tabela 3.1, o Fe e o CoFe₂ são considerados materiais ferromagnéticos macios. Embora tenham as constantes de anisotropia (K) e magnetização de saturação (M_S) de mesma ordem, a grande diferença está na constante de troca A($A_{\rm Fe} = 25 \times 10^{-12}$ J/m e $A_{\rm CoFe_2} = 1.9 \times 10^{-12}$ J/m). Como podemos observar, a constante de troca $A_{\rm Fe}$ é aproximadamente 13 vezes maior do que $A_{\rm CoFe_2}$. Essa característica da constante de troca $A_{\rm CoFe_2}$ vai ser refletida no alto produto energético (BH)_{max} das nanopartículas de SmCo₅@CoFe₂.

Observa-se, na Figura 4.10, que o produto energético também cresce até uma certa espessura da casca (δ^*), à medida que variamos o diâmetro do núcleo e a espessura da casca. Porém, observa-se que a espessura do máximo valor do produto energético é menor quando comparada à espessura ideal para uma casca de Fe (Figura 4.7) no sistema SmCo₅@Fe. Essa diferença está associada ao material constituinte da casca no sistema SmCo₅@CoFe₂.

O aumento do diâmetro total da nanopartícula faz com que cresça o número de momentos magnéticos na superfície e, consequentemente, os momentos magnéticos reduzem a energia magnética de troca por perda de vizinhos. Nesse caso, a redução da



Figura 4.10: Relação do $(BH)_{max}$ com a espessura da casca, para uma nanopartícula bimagnética do tipo núcleo@casca formada por um núcleo de SmCo₅ revestida com uma casca de CoFe₂.

energia de troca faz com que o CoFe₂ torne-se ainda mais susceptível ao campo dipolar do núcleo, contrário aos momentos sobre o eixo y, além do campo externo no quadrante demagnetizante $(-H\hat{x})$.

Na Figura 4.10 se vê a relação do produto energético máximo para uma nanopartícula do tipo SmCo₅@CoFe₂ com diâmetro do núcleo de 2.5, 3.5, 4.5, 7.5, 9.5 e 11.5 nm, com espessura variando desde 0.5 nm até 2.5 nm, e altura fixa em 2.0 nm. O maior valor encontrado para o $(BH)_{max}$ no sistema SmCo₅@CoFe₂ foi de 761.13 KJ/m³, e está associado a um diâmetro do núcleo de 2.5 nm e uma espessura ideal de $\delta^* = 1.5$ nm.

Na Figura 4.11 é apresentada a comparação do produto energético máximo com relação a espessura da casca para dois tipos de nanopartícula, $SmCo_5(D=2.5 \text{ nm})@Fe(4.0 \text{ nm})$ e $SmCo_5(D=2.5 \text{ nm})@CoFe_2(1.5 \text{ nm})$, que estão associadas as nanopartículas que apresentaram o maior valor possível no produto energético máximo. Fica evidente que



Figura 4.11: Relação do $(BH)_{max}$ com a espessura da casca, para nanopartículas bimagnéticas do tipo $SmCo_5(D=2.5 \text{ nm})@Fe(\delta) e SmCo_5(D=2.5 \text{ nm})@CoFe_2(\delta).$

o alto produto energético em sistemas nanoestruturados, não é função exclusiva da anisotropia e da magnetização de saturação, depende também da energia de troca e dos parâmetros geométricos.

4.2.3 Nanopartículas cilíndricas de FePt@CoFe₂ e FePt@Fe

Como pode ser visto na Tabela 3.1, o material FePt é considerado um material ferromagnético duro, apesar de sua anisotropia, $K(\text{FePt}) = 6.6 \times 10^6 \text{ KJ/m}^3$, ser muito menor do que a do SmCo₅, $(K(\text{SmCo}_5) = 17 \times 10^6 \text{ KJ/m}^3)$. Embora não seja tão duro quanto o SmCo₅, o material FePt possui uma magnetização de saturação, $\mu_0 M_S(\text{FePt}) = 1.43 \text{ T}$, maior do que a do SmCo₅, $\mu_0 M_S(\text{SmCo}_5) = 1.07 \text{ T}$. Contudo, contrário a intuição, essa pequena diferença no valor da magnetização de saturação M_S , dependendo dos parâmetros magnéticos, pode fazer com que a FePt seja um núcleo melhor do que o SmCo₅.



Figura 4.12: Relação do $(BH)_{max}$ com a espessura da casca, para nanopartículas bimagnéticas do tipo $FePt(D=2.5 \text{ nm})@Fe(\delta) e FePt(D=2.5 \text{ nm})@CoFe_2(\delta).$

Será apresentado na Figura 4.12, a relação do produto energético máximo em função da espessura da casca, para um sistema do tipo núcleo@casca formado por um núcleo de um material magneticamente duro, o FePt, revestido por uma casca de um material magneticamente macio, podendo ser Fe ou CoFe₂.

Como visto anteriormente na Figura 4.11 o comportamento da casca de Fe ou de $CoFe_2$ continua o mesmo. A energia de troca do Fe prevalece sobre a $CoFe_2$ e o classifica como melhor para o alto produto energético.

Comparando-se os resultados para núcleos duros FePt e SmCo₅, observamos que os dois apresentam valores do alto produto energético bem próximos um do outro, e o ganho do $(BH)_{max}$ também acontece para núcleos de diâmetros menores, e cresce até uma espessura de casca ideal δ^* . Porém, o sistema formado por FePt@CoFe₂ apresentou um maior valor do produto energético máximo quando comparado aos outros sistemas (SmCo₅@CoFe₂ e SmCo₅@Fe). Uma nanopartícula de FePt(D = 2.5 nm)@CoFe₂ $(\delta = 1.5 \text{ nm})$ apresentou um $(BH)_{max}$ de 846.43 KJ/m³, que é maior do que os valores encontrados na Tabela 4.1 para o sistema SmCo₅@Fe. Observamos então que o sistema composto por um núcleo de FePt apresenta melhores resultados quando comparado ao sistema com núcleo de SmCo₅, em termos de valores de produto energético máximo, e levando em conta que o SmCo₅ é um material terra-rara, o FePt pode ser uma boa alternativa na confecção de ímãs permanentes, quando temos um sistema do tipo FePt@CoFe₂.

Na Figura 4.13 encontram-se as curvas de histerese magnética para respectivas nanopartículas que apresentam o valor máximo do alto produto energético, FePt(2.5 nm)@CoFe₂(1.5 nm) e FePt(2.5 nm)@Fe(1.5 nm) e altura de 2 nm. Como pode ser visto na Figura 4.13, a nanopartícula de FePt(D = 2.5 nm)@Fe($\delta = 2.5$ nm) apresenta uma curva de histerese basicamente quadrada e a reversão da magnetização é coerente, onde os momentos magnéticos se invertem totalmente de um sentido para outro. Esta partícula apresenta um campo coercivo de $\mu_0 H_c = 2.1$ T. Enquanto a nanopartícula de FePt(D = 2.5 nm)@CoFe₂($\delta = 1.5$ nm) apresenta uma reversão da magnetização não coerente, e um campo coercivo de aproximadamente $\mu_0 H_c = 1.5$ T. Embora o campo coercivo da nanopartícula FePt(D = 2.5 nm)@CoFe₂($\delta = 1.5$ nm) seja menor, do que o da nanopartícula FePt(D = 2.5nm)@Fe($\delta = 2.5$ nm), seu maior valor de magnetização de saturação lhe garante um (BH)_{max} maior.

4.2.4 Comparação dos núcleos de FePt e SmCo₅ e cascas de Fe e CoFe₂

Na Figura 4.14, é mostrado como o produto energético máximo se comporta com relação à espessura da casca para nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo@casca, para diferentes diâmetros do núcleo, nas seguintes configurações: FePt@CoFe₂, FePt@Fe, SmCo₅@CoFe₂ e SmCo₅@Fe, todas com a altura fixa de 2.0 nm. Na Figura 4.14, o gráfico do lado esquerdo mostra o $(BH)_{max}$ para nanopartículas com diâmetro do núcleo de 2.5 nm, e o gráfico da direta para nanopartículas com diâmetro do núcleo de 3.5 nm,


Figura 4.13: Curvas de histerese magnética para nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo@casca, com um núcleo de FePt com diâmetro de 2.5 nm, revestido por uma casca de Fe e CoFe₂ com espessura de 2.5 e 1.5 nm, respectivamente.

constituídas por um núcleo de SmCo₅ ou FePt, revestidos por uma casca Fe ou CoFe₂.



Figura 4.14: Nanopartículas do tipo núcleo@casca, no gráfico da esquerda o diâmetro do núcleo é de 2.5 nm, na Figura da direita o diâmetro é de 3.5 nm. As configurações são do tipo: FePt(D = 2.5(ou 3.5) nm)@Fe(δ) (curva preta), FePt(D = 2.5(ou 3.5) nm)@CoFe₂(δ) (curva vermelha), SmCo₅(D = 2.5(ou 3.5) nm)@Fe(δ) (curva verde) e SmCo₅(D = 2.5(ou 3.5) nm)@CoFe₂(δ) (curva azul).

Como podemos ver, da Figura 4.14, em ambos os casos que o produto energético cresce a medida que incrementamos a espessura da casca. Porém, só até um certo valor de espessura crítica (δ^*), depois disso o $(BH)_{max}$ pode se tornar até menor que o valor do produto energético para as nanopartículas de SmCo₅ e FePt isoladas. Observamos um maior produto energético para a nanopartícula de FePt(D = 2.5 nm)@CoFe₂($\delta = 1.5 \text{ nm}$) ($(BH)_{max} = 846.43 \text{ KJ/m}^3$), mostrando que núcleos menores, produzem um produto energético maior em comparação a núcleos maiores. Outro fato interessante é que para as partículas revestidas com CoFe₂ o produto energético máximo se torna maior quando o núcleo é de FePt, e para núcleos de SmCo₅ os maiores valores do $(BH)_{max}$ ocorrem para partículas revestidas por uma casca de Fe.

Na Figura 4.15, é apresentada uma curva de histerese magnética de uma nanopartícula bimagnética do tipo núcleo@casca, constituída por um núcleo de SmCo₅ com diâmetro de 3.5 nm e revestido por uma casca de Fe com espessura de 4.0 nm, e altura de 2.0 nm. Pode-se observar pela curva da Figura 4.10 que a nanopartícula de SmCo₅(D = 3.5nm)@Fe($\delta = 4.0$ nm) apresenta uma reversão da magnetização não coerente, surgindo estados intermediários antes que a magnetização inverta completamente. Esta partícula apresentou um campo coercitivo de aproximadamente $\mu_0 H_c = 1.6$ T, bem próximo do valor do campo coercivo encontrado para uma partícula de FePt(D = 2.5nm)@CoFe₂ $(\delta = 1.5 \text{ nm})$, que é de aproximadamente $\mu_0 H_c = 1.5$ T.



Figura 4.15: Curva de histerese magnética para uma nanopartícula bimagnéticas do tipo núcleo@casca, com um núcleo de $SmCo_5$ com diâmetro de 3.5 nm, revestido por uma casca de Fe com espessura de 4.0 nm.

4.3 Efeitos da espessura da casca no $(BH)_{max}$

Na Figura 4.16 é apresentado o impacto da espessura da casca no campo de reversão da magnetização $\mu_0 H_R$ (curva em azul) e no campo crítico $H^* = \mu_0 M_s/2$ (curva em vermelho), onde ocorre o produto energético máximo. Considera-se a nanopartícula $\mathrm{SmCo}_5(D = 3.5nm)$ @Fe(δ) com altura fixa de 2.0 nm.

Como pode ser visto na Figura 4.16, os resultados mostram que no regime em que $H^* < \mu_0 H_R$ o valor do produto energético máximo sempre cresce à medida que incrementamos a espessura da casca de Fe. Porém, no regime de campo em que $\mu_0 H_R$ é menor que $\mu_0 M_s/2$, o valor teórico máximo obtido do $(BH)_{max}$ decresce conforme aumenta-se a espessura da casca. Com isso, observando a Figura 4.7 e a Figura 4.14 no lado direito, concluí-se que existe um valor limite para a espessura da casca δ^* , no qual se pode obter o maior valor possível para o produto energético máximo de uma nanopartícula do tipo SmCo₅@Fe.



Figura 4.16: Relação do campo de reversão $\mu_0 H_R$ e do campo crítico $\mu_0 M_s/2$ em função da casca, para uma nanopartícula de SmCo₅(D = 3.5 nm)@Fe(δ), com espessura da casca variando de 0 a 6,0 nm.

Na Figura 4.17, são mostradas as curvas de $B \times H$ no quadrante desmagnetizante para nanopartículas do tipo núcleo@casca, para diferentes diâmetros de núcleos, sejam eles de SmCo₅ ou FePt, revestidos com cascas de Fe ou CoFe₂, com espessuras de 4.0 nm e 1.5 nm, respectivamente. Para tais nanopartículas os valores dos campos críticos dos produtos energéticos máximos são $H^* = \mu_0 M_s/2 \approx 0.9$ T para a nanopartícula de SmCo₅(D = 2.5 nm)@Fe($\delta = 4.0$ nm), $H^* = \mu_0 M_s/2 \approx 1.0$ T para a nanopartícula de FePt(D = 2.5 nm)@CoFe₂($\delta = 1.5$ nm). As regiões sombreadas indicam as áreas que correspondem ao maior valor do produto energético máximo, vemos que a área em preto é ligeiramente maior que à área em vermelho.



Figura 4.17: Quadrante desmagnetizante de nanopartículas do tipo $\text{FePt}(D = 2.5 \text{ nm})@\text{CoFe}_2(\delta = 1.5 \text{ nm})$ e $\text{SmCo}_5(D = 2.5 \text{ nm})@\text{Fe}(\delta = 4.0 \text{ nm})$. As regiões sombreadas indicam as áreas que correspondem ao produto energético máximo (BH)_{max}.

Como foi visto, nanopartículas do tipo núcleo@casca constituídas por um núcleo de um material magneticamente duro, como é o caso do SmCo₅ ou FePt, acopladas a uma casca de Fe ou CoFe₂, podem apresentar um aumento expressivo no valor do produto energético máximo em relação a nanopartículas isoladas, isso quando o valor da espessura da casca é menor que a espessura crítica ($\delta < \delta^*$). No entanto, para espessuras maiores, ou seja $\delta > \delta^*$, o produto energético pode diminuir consideravelmente, chegando até em alguns casos se tornar menor que o produto energético de nanopartículas isoladas. Observamos que os valores do produto energético máximo teórico concordam com os valores obtidos pelo método numérico usado, isto até o regime de campo $H^* < \mu_0 H_R$, em que a reversão da magnetização se dá por rotação coerente. No regime de $H^* > \mu_0 H_R$ o modelo teórico prevê um aumento do produto energético máximo a medida que aumentamos a espessura da casca, porém o modelo numérico que leva em conta a interação dipolar entre o núcleo e a casca mostra uma redução do produto energético máximo.

Na Figura 4.18 é mostrada a diferença entre os dois modelos, em que a curva vermelha (com círculos vazios) representa o modelo teórico e a curva em preto (círculos preenchidos) representa o modelo numérico. Observa-se que o produto energético para nanopartículas do tipo $\text{SmCo}_5(D = 3.5 \text{ nm})$ @Fe(δ), cresce conforme aumentamos a espessura da casca, isto no regime de $\delta < \delta^*$. No entanto, no regime de $\delta > \delta^*$, há uma divergência entre os dois modelos. O modelo teórico apresenta sempre um aumento no $(BH)_{max}$ a medida que aumentamos a espessura da casca, e o modelo numérico mostra uma diminuição do produto energético no regime de $H^* > \mu_0 H_R$. Isto está associado ao modelo teórico não levar em consideração a interação dipolar entre o núcleo e a casca, ao contrário do modelo numérico que considera a interação dipolar do núcleo sobre a casca. Essa interação pode favorecer algumas fases magnéticas intermediárias na curva de desmagnetização, resultando em uma diminuição na magnetização média total da partícula, e assim, antecipando a reversão da magnetização, provocando assim uma diminuição no valor do produto energético máximo.

4.4 Efeitos da altura no $(BH)_{max}$

Embora tenha sido considerado, até aqui, nanopartículas cilíndricas do tipo núcleo@casca com altura fixa em 2 nm, nossos resultados mostram que o produto energético de nanopartículas do tipo núcleo@casca cilíndricas varia quando a partir de um certo valor da altura h.

A Figura 4.19 apresenta os resultados para nanopartículas de $\text{SmCo}_5(D = 2.5 \text{ nm})$ @Fe(3.5 nm) e $\text{SmCo}_5(D = 3.5 \text{ nm})$ @Fe(4.0 nm), com alturas variando de 1 a 10 nm. Os resultados na Figura 4.19 mostram que há uma suave redução do produto energético



Figura 4.18: Produto energético máximo de nanopartículas núcleo@casca $SmCo_55@Fe$ com núcleo de diâmetro 3.5 nm e espessura da casca variando de 0 nm a 6 nm. As curvas com os símbolos preenchidos corresponde ao modelo teórico levando em conta a interação dipolar entre o núcleo e a casca.

e que a partir de uma certa altura o $(BH)_{max}$ sofre uma queda abrupta. Foi observado que a redução no valor do produto energético máximo com relação à altura, como visto na Figura 4.19, também acontece para outros valores de diâmetros do núcleo e espessuras da casca. Essa redução no valor do $(BH)_{max}$ à medida que aumentamos a altura está associada aos efeitos do campo dipolar.

À medida que se aumenta a altura da nanopartícula cilíndrica, cresce também a área lateral da nanopartícula. No sistema em estudo estamos considerando que os campos de anisotropia estão ao longo do eixo x. Como consequência, há uma tendência da magnetização estar no plano xy, o que resulta em uma carga de superfície $\sigma = \hat{M}.\hat{n}.$ Conforme a área lateral aumenta, cresce também a carga magnética de superfície. Uma alternativa para atenuar o aumento da carga de superfície é tirar a magnetização do plano xy, como pode ser visto na Figura 4.20.

Na Figura 4.20 pode-se ver os mapas com o perfil da magnetização de uma nanopartícula de SmCo_5 , no plano xy, cujo núcleo possui diâmetro de 3.5 nm, revestida com uma casca de Fe com 4.0 nm de espessura para diferentes valores de altura. Na Figura



Figura 4.19: Relação do produto energético máximo em função da altura de nanopartículas bimagnéticas do tipo $\text{SmCo}_5(\text{D} = 2.5 \text{ nm})$ @Fe(3.5 nm) e $\text{SmCo}_5(\text{D} = 3.5 \text{ nm})$ @Fe(4.0 nm). Campo externo e anisotropia ao londo do eixo x.

4.20(a) temos o perfil da magnetização para uma nanopartícula com altura de 2.0 nm, na Figura 4.20 (b), a altura da nanopartícula é de 10.0 nm. Em ambos os casos, o núcleo de SmCo₅(D = 3.5 nm) mantém sua magnetização no plano da nanopartícula, como podemos observar de acordo com a barra de cores abaixo de cada Figura, que mostra a inclinação dos momentos magnéticos em graus com relação ao eixo z da nanopartícula. Nota-se que quando aumentamos a altura da nanopartícula o perfil da magnetização muda, e surge uma leve inclinação dos momento magnéticos com relação ao plano xy. Observa-se que para uma altura de 2.0 nm, a magnetização da partícula se mantém no plano xy da mesma, e quando aumentamos a altura até 10 nm, observamos uma pequena mudança no perfil da magnetização na casca de Fe, onde os momentos magnéticos apresentam uma leve inclinação nas bordas da casca de Fe. Com isso, se pode associar a redução do produto energético máximo $(BH)_{max}$ a essa pequena mudança no perfil da magnetização, pois essa leve inclinação da magnetização com relação ao eixo z nas extremidades da partícula,



Figura 4.20: Perfil da magnetização para uma nanopartícula de $\text{SmCo}_5(D = 3.5 \text{ nm})$ @Fe(4.0 nm). Em (a) altura da nanopartícula é de 2.0 nm, em (b) altura da nanopartícula é de 10.0 nm. A barra de cores indica o ângulo em graus que os momentos magnéticos fazem com relação ao eixo z da nanopartícula.

ocasiona uma redução da magnetização média total da nanopartícula, já que uma parte dos momentos magnéticos estão apontando na direção negativa do eixo z, e outra parte aponta na direção positiva do mesmo eixo, e como vimos, o produto energético máximo é diretamente proporcional a magnetização da nanopartícula, $(BH)_{max} = \frac{\mu_0 M_s^2}{4}$.

4.5 Eixos de anisotropias ao longo da direção \hat{z}

Uma outra geometria de interesse é a situação em que os polos magnéticos estão localizados nas faces do cilindro, conforme a Figura 4.21. Essa geometria é a mais comum em ímãs permanentes. Uma das razões se deve ao fato de que, próximo às faces, o campo é mais uniforme. Nesse caso, tanto os eixos de anisotropia como o campo externo H estão ao longo do eixo \hat{z} .

Como foi visto anteriormente, o produto energético máximo pode sofrer grande influência de fatores geométricos como o diâmetro do núcleo, a espessura da casca, e também da altura da nanopartícula. Nos casos anteriores analisamos o comportamento do produto energético máximo com os campos de anisotropia e campo externo no plano xy da nanopartícula.



Figura 4.21: Representação esquemática de um sistema bimagnético, contendo um núcleo de raio R_n , uma casca de raio R_c e espessura δ , e o sistema núcleo@casca possui altura d. Os eixos de anisotropia do núcleo e da casca estão ao longo do eixo z

É observado como se comporta o $(BH)_{max}$ em uma situação em que o campo externo H_{ex} usado para saturar a amostra e os campos de anisotropia da nanopartícula estão ao longo do eixo z. Conforme a Figura 4.21, o eixo de fácil magnetização da nanopartícula está na direção \hat{z} , e o campo externo está orientado de forma a ficar perpendicular ao plano da amostra.

Essa geometria gera alta densidade de carga magnética superficial, $\sigma = \hat{M}.\hat{n}$, se a área da face é grande comparada com a área lateral. Sendo assim, para nanopartículas com a área lateral pequena, comparada com a área das faces, é esperado que o campo de interação dipolar atue no sentido de reverter a magnetização para o plano da nanopartícula, o que favorece a diminuição do campo de reversão da magnetização e consequentemente diminui o alto produto energético.

Foi observado que, quando o campo externo e as anisotropias, do núcleo e da casca, estão na direção \hat{z} de uma nanopartícula de SmCo₅(D=2.5 nm)@Fe(δ = 3.5 nm), o

produto energético máximo também é uma função crescente com a altura. Todavia, esse função também apresenta um valor máximo, a partir do qual o $(BH)_{max}$ diminui.



Figura 4.22: Quadrante desmagnetizante para nanopartículas do tipo $\text{SmCo}_5(\text{D} = 2.5 \text{ nm})$ @Fe($\delta = 3.5 \text{ nm}$), com alturas de h=2.0nm, 5.0 nm, 8.0 nm e 10.0 nm. As regiões sombreadas indicam as áreas que correspondem ao produto energético máximo (BH)_{max}.

Na Figura 4.22 são apresentadas as curvas de $B \times H$ no quadrante desmagnetizante para nanopartículas do tipo SmCo₅(D=2.5 nm)@Fe(δ = 3.5 nm), para diferentes valores de altura, h = 2.0 nm, h = 5.0 nm, h = 8.0 nm e h = 10.0 nm. O campo magnético externo foi aplicado no eixo z da nanopartícula (perpendicular ao plano xy) até saturar toda á amostra, e com o eixo de fácil magnetização da partícula ao longo da direção z. Observa-se que o produto energético $(BH)_{max}$, para h = 2.0 nm, é praticamente metade do $(BH)_{max}$ para a nanopartícula com h = 8.0 nm. Na Figura 4.22 a curva preta está associada a uma partícula com h = 8.0 nm, a curva azul a uma altura de h = 5.0 nm e a curva vermelha está associada a uma partícula com h = 2.0 nm.



Figura 4.23: O painel da esquerda apresenta o perfil da magnetização para uma nanopartícula de $SmCo_5(D = 2.5 \text{ nm})@Fe(\delta = 3.5 \text{ nm})$ com altura h = 8.0 nm. A barra de cores indica o ângulo em graus que os momentos magnéticos fazem com relação ao plano xy da nanopartícula. O painel da direita apresenta, esquematicamente, a magnetização do núcleo de $SmCo_5$ e as linhas do campo dipolar do núcleo sobre a casca de Fe

A partícula com maior altura mantém um alto valor do produto energético máximo, da ordem de 835.5 KJ/m³, comparável ao produto energético para pequenas alturas quando o campo magnético externo e à anisotropia estão no plano da nanopartícula, ao longo do eixo x. Já para partículas com alturas menores, o valor teórico do produto energético decresce. Uma nanopartícula do tipo $\text{SmCo}_5(\text{D}=2.5 \text{ nm})$ @Fe($\delta = 3.5 \text{ nm}$) apresenta uma fase magnética uniforme no ponto onde ocorre o produto energético máximo ($H = \mu_0 M_S/2$), ponto preto da curva preta da Figura 4.22.

Na Figura 4.23, o painel da esquerda apresenta o perfil de magnetização, no plano yz central da nanopartícula, em x = 0, da nanopartícula de $\text{SmCo}_5(D = 2.5 \text{ nm})$ @Fe($\delta = 3.5 \text{ nm}$) com altura de h = 8.0 nm. O código de barra de cores mostra o ângulo com o plano [0,1,1], enquanto o painel da direita apresenta, esquematicamente, a magnetização do núcleo de SmCo_5 e as linhas do campo dipolar do núcleo sobre a casca de Fe. Como

pode-se ver, os momentos magnéticos do núcleo de SmCo_5 estão no plano, em virtude de sua alta anisotropia. Enquanto os momentos magnéticos do Fe, devido à sua baixa anisotropia e ao campo dipolar do núcleo na casca, nos quatro cantos mais externos, já possuem uma pequena componente saindo do plano.



Figura 4.24: Relação do produto energético máximo como função da altura para nanopartículas do tipo $\text{SmCo}_5(D = 2.5nm)$ @Fe($\delta = 3.5nm$), com os eixos de anisotropia e campo externo na direção \hat{z} .

Na Figura 4.24 é apresentado a curva de $(BH)_{max}$ como função da altura para nanopartícula de SmCo₅(D = 2.5 nm)@Fe $(\delta = 3.5 \text{ nm})$. Como se pode ver também, nessa geometria, existe uma altura ótima que maximiza o alto produto energético. Considerando a nanopartícula de SmCo₅(D = 2.5 nm)@Fe $(\delta = 3.5 \text{ nm})$, a altura de 8.0 nm produz a melhor performance, com o $(BH)_{max} = 835.4 \text{ KJ/m}^3$. A partir de $h = 8.0 \text{ nm o} (BH)_{max}$ sofre uma pequena diminuição e a partir deste ponto, ele satura no valor próximo do valor teórico.

Foi observado para alturas menores que a fase magnética no ponto que maximiza o produto energético não é uma fase uniforme, os momentos magnéticos da casca tendem a se organizar de maneira a estarem inclinados em relação ao eixo z da nanopartícula, fazendo com que existam componentes da magnetização no plano xy da partícula, diminuindo assim a magnetização média da estrutura, e consequentemente diminuindo o $(BH)_{max}$.

4.6 Conclusões

O produto energético máximo $(BH)_{max}$ é a propriedade física que define se determinado material magnético é viável como imã permanente. Em geral, materiais de alta performance como imãs permanentes possuem alta anisotropia e alta magnetização de saturação.

Estudos mostram que a combinação de dois materiais podem ampliar o produto energético máximo. Nesse contexto, apresentamos uma análise do $(BH)_{max}$ em nanopartículas cilíndricas do tipo núcleo@casca constituídas por materiais ferromagnéticos duros, que possuem anisotropia alta, e por materiais macios, que possuem anisotropia baixa e alta magnetização de saturação. Entre as combinações duro@macio e macio@duro, consideramos os materiais duros (SmCo₅ e FePt) e macios (Fe e CoFe₂). Todavia, em materiais magnéticos nanoestruturados, devido a interação dipolar, os parâmetros geométricos são extremamente relevantes.

Os resultados mostram que essas combinações são extremamente promissoras. Por exemplo, uma nanopartícula de $\text{SmCo}_5(D = 2.5 \text{ nm})$ @Fe($\delta = 3.5 \text{ nm}$), com altura de 2.0 nm, apresenta um produto energético máximo de 838.21 KJ/m³, que representa um aumento de aproximadamente 360% em relação ao valor do produto energético máximo teórico para uma partícula de SmCo₅ isolada, que é aproximadamente 228 KJ/m³.

Foi mostrado também que no caso de nanopartículas do tipo duro@macio, quanto menor for o núcleo mais eficiente é o produto energético máximo. Além disso, foi visto que os resultados dependem das dimensões físicas, como por exemplo, diâmetro do núcleo, espessura da casca e altura das nanopartículas.

E se forem considerados materiais com os eixos de anisotropia ao longo do eixo z, as estruturas do tipo núcleo@casca podem apresentar considerável ganho no alto produto energético $(BH)_{max}$. Resultados indicam que o $(BH)_{max}$ cresce com a altura da nanopartícula, mas também existe um limiar de altura, a partir da qual o alto produto energético diminui.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Apresentou-se neste trabalho um estudo teórico de nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo@casca com geometria cilíndrica para diferentes materiais magnéticos.

Foram analisadas nanopartículas compostas por materiais magneticamente duros, com alta anisotropia, e macios, com baixa anisotropia e, em geral, alta magnetização de saturação. Foram consideradas as seguintes geometrias: duro@macio e macio@duro, onde os materiais considerados duros foram o $SmCo_5$ e o FePt; e os materiais ferromagnéticos macios foram o CoFe₂ e o Fe.

Os resultados se mostraram muito promissores com relação aos valores obtidos teoricamente do produto energético máximo $(BH)_{max}$, medida principal na caracterização de ímãs permanentes.

Como mostrado no Capítulo 2, o valor do produto energético máximo $(BH)_{max}$ é medido a partir da área do maior retângulo feito no quadrante desmagnetizante da curva $B \times H$. Essa medida informa a performance de um material magnético para ímã permanente, e mede quanto de campo magnético oposto à magnetização suporta sem que reverta.

Os resultados indicam que o produto energético máximo $(BH)_{max}$ pode ser melhorado de maneira significativa neste tipo de sistema. O $(BH)_{max}$ pode ser manipulado de acordo com os parâmetros geométricos e pela escolha adequada dos materiais constituintes da nanopartícula.

Analisou-se algumas combinações com diferentes materiais magnéticos para formar uma partícula do tipo núcleo@casca. E observou-se que com a escolha adequada dos materiais constituintes da casca e do núcleo, o produto energético pode ser beneficiado significativamente. Nanopartículas bimagnéticas formadas por um núcleo de material magneticamente duro, que possui alta anisotropia K, como é o do SmCo₅ e do FePt revestidos por uma casca de material magneticamente macio, com alta magnetização de saturação M_S , como o Fe e o CoFe₂, se mostraram bastante promissoras, apresentando altos valores de $(BH)_{max}$.

Mostrou-se que o produto energético pode ter um aumento expressivo quando aumentamos a espessura da casca (δ), e que isso está diretamente relacionado ao aumento da magnetização da partícula. Porém, este ganho do produto energético tem um limite, e acontece apenas para certos valores de espessura da casca (somente quando $\delta < \delta^*$). Foi visto também que o ganho no produto energético se mostrou mais promissor para partículas com núcleo de pequenos diâmetros. Por exemplo, em partículas com diâmetro de D = 2.5 nm, o produto energético teórico tem valores da ordem de 846 KJ/m³, para um núcleo de FePt, revestido com uma casca de CoFe₂ de 1.5 nm de espessura. Já para núcleos de SmCo₅, o maior valor encontrado do $(BH)_{max}$ foi da ordem de 838 KJ/m³, e está associado a uma casca de Fe com espessura de 3.5 nm, com altura de 2.0 nm em ambos os casos. Um fato interessante é que o produto energético para nanopartículas constituídas por núcleos de SmCo₅ se mostrou mais expressivo quando revestidos com cascas de Fe. Enquanto que partículas com núcleos de FePt apresentaram melhores resultados do $(BH)_{max}$ para cascas de CoFe₂, e que as espessuras ideais (δ^*) para as cascas de CoFe₂ são sempre menores do que as espessuras para as cascas de Fe.

Nanopartículas com diâmetros maiores, como por exemplo, diâmetros de 5.5, 7.0, 9.0, 11.0 e até mesmo 21.0 nm, também mostraram um aumento no valor do produto energético, porém de maneira mais sutil em relação às partículas com núcleos de menores diâmetros. Foi mostrado ainda que nanopartículas do tipo núcleo@casca, podem apresentar uma redução do campo coercivo, e isto pode ser um fator desinteressante quando estamos tratando de ímãs permanentes, pelo fato de um ímã permanente necessitar ser estável magneticamente mesmo na presença de altos campos magnéticos desmagnetizantes. Além disso, a redução da coercividade implica também na diminuição do produto energético máximo das nanopartículas. Um dos fatores que ocasionam a redução da coercividade é o campo dipolar produzido pelo núcleo sobre a casca, que fica contrário à magnetização da casca em algumas regiões, e isto somado ao campo magnético externo no quadrante desmagnetizante, favorece uma antecipação na reversão da magnetização e como consequência, ocasiona a redução do campo coercitivo.

Observou-se também o comportamento do produto energético máximo com relação à altura (h) da nanopartícula. Nota-se que quando a rota do campo aplicado e dos eixos de anisotropia está ao longo da direção \hat{x} da nanopartícula, o produto energético decresce à medida que aumentamos a altura da estrutura. Isto está associado ao fato de que quando crescemos a altura da nanopartícula, consequentemente estendemos a área lateral da partícula, e isso faz com que cresça também uma carga magnética de superfície ($\sigma = \hat{M}.\hat{n}$), que retira parte da magnetização do plano xy da nanopartícula.

Já no caso em que a rota de aplicação do campo externo e o campo de anisotropia está na direção \hat{z} , foi observado que o produto energético cresce conforme aumentamos a altura da nanopartícula, mas isto só até um certo valor, a partir do qual o $(BH)_{max}$ diminui. Quando os eixos de fácil magnetização e o campo externo estão ao longo do eixo z da nanopartícula, a magnetização da partícula tende também a estar na mesma direção. Com isso, surge uma alta densidade de cargas magnéticas de superfície ($\sigma = \hat{M}.\hat{n}$), que favorece com que a magnetização permaneça no eixo z, quando a área das faces é grande, comparada com a área lateral da nanopartícula.

Mostrou-se também que o entendimento a respeito da interação do campo dipolar entre o núcleo e a casca, é extremamente importante para uma melhor otimização do produto energético máximo. O campo dipolar do núcleo sobre a casca atua de modo a formar alguns estados magnéticos intermediários ao longo da curva de magnetização, fazendo com que no ponto onde o produto energético é máximo, quando $H = \mu_0 M_S/2$, a magnetização média sofra uma redução, e isto ocasiona também uma diminuição no valor do produto energético máximo.

Como futuras perspectivas, queremos analisar o comportamento de sistemas magnéticos do tipo núcleo@casca com outros tipos de materiais magnéticos, de maneira a conseguirmos cada vez mais uma otimização do produto energético máximo. Investigar também o comportamento do produto energético máximo de modo mais profundo, quando os campos de anisotropia e o campo externo estão ao longo do eixo z da nanopartícula, de forma a fazer uma análise do campo dipolar do núcleo sobre a casca neste tipo de geometria. Pois, o campo dipolar tem um papel importante quando tratamos de materiais magnéticos nanoestruturados e quando existe interação entre dois materiais diferentes.

Referências Bibliográficas

- COEY, J. Magnetism and Magnetic Materials. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. ISBN 978-0-511-67743-4.
- [2] BINNS, C. Nanomagnetism : fundamentals and applications. [S.l.]: Elsevier Science, 2014. ISBN 9780080983554.
- [3] FREY, N. A. et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 38, p. 2532–2542, 2009.
- [4] COLOMBO, M. et al. Biological applications of magnetic nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 41, p. 4306–4334, 2012.
- [5] SARGENTELLI, V.; FERREIRA, A. P. Magnetic nanoparticles: the cobalt. *Elética Química*, scielo, v. 35, p. 153 163, 2010.
- [6] SILVA, A. K. A. et al. Development of superparamagnetic microparticles for biotechnological purposes. Drug Development and Industrial Pharmacy, v. 34:10, p. 1111–1116, 2008.
- [7] SILVA, E. L. et al. Development of a magnetic system for the treatment of helicobacterpylori infections. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, p. 1566–1570, 2009.
- [8] SILVA, A. K. A. et al. Drug targeting and other recent applications of magnetic carriers in therapeutics. *Key Engineering Materials*, v. 441, p. 357–378, 2010.

- [9] FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. d. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, scielo, p. 1860 – 1870, 2009.
- [10] LU, A.-H.; SALABAS, E.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 8, p. 1222–1244.
- [11] CARVALHO, J. de et al. Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. Applied Surface Science, v. 275, p. 84 – 87, 2013. ISSN 0169-4332.
- [12] FRANCISCQUINI, E.; SHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. [S.l.]: Química Supramolecular e Nanotecnologia. 269 p.
- [13] LIU, Y.; GOEBL, J.; YIN, Y. Templated synthesis of nanostructured materials. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 42, p. 2610–2653, 2013.
- [14] YIN, Y.; TALAPIN, D. The chemistry of functional nanomaterials. Chem. Soc. Rev., The Royal Society of Chemistry, v. 42, p. 2484–2487, 2013.
- [15] OLIVEIRA, L. L. et al. Confinement of magnetic vortex and domain walls in dipolarcoupled concentric nanocylinders. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 51, n. 11, p. 1–4, 2015. ISSN 0018-9464.
- [16] FILHO, F. C. M. et al. Impact of core-shell dipolar interaction on magnetic phases of spherical core-shell nanoparticles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 064422, 2015.
- [17] GOUVEIA, P. S. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos Ni:SiO₂ processados na forma de filmes finos. *Química Nova*, scielo, v. 28, p. 842 – 846, 10 2005. ISSN 0100-4042.
- [18] LÓPEZ-ORTEGA, A. et al. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. *Physics Reports*, v. 553, p. 1 – 32, 2015. ISSN 0370-1573.

- [19] OLIVEIRA, L. L. et al. High-energy product smco₅@Fe core-shell nanoparticles. *Phys. Rev. B*, v. 97, n. 27, p. 9070–9076, 2018.
- [20] GUTFLEISCH, O. et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient. Advanced Materials, v. 23, n. 7, p. 821–842, 2011.
- [21] ALEXANDER, R. R.; JOSEYPHUS, R. J. Effect of microstructure parameter on the energy product in two-phase permanent magnetic materials. *Modern Physics Letters B*, World Scientific, p. 1950025, 2019.
- [22] BOURZAC, K. *The rare-earth crisis*. 2011. Disponível em: https://www.technologyreview.com/s/423730/the-rare-earth-crisis/>.
- [23] BALASUBRAMANIAN, B. et al. Novel nanostructured rare-earth-free magnetic materials with high energy products. Advanced Materials, v. 25, n. 42, p. 6090–6093, 2013.
- [24] FISCHBACHER, J. et al. Micromagnetics of rare-earth efficient permanent magnets. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 51, n. 19, 2018.
- [25] KHAN, I.; HONG, J. Potential rare earth free permanent magnet: interstitial boron doped feco. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 47, 2014.
- [26] CUI, J. et al. Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets. Acta Materialia, v. 158, p. 118 – 137, 2018. ISSN 1359-6454.
- [27] JILES, D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. First edition. [S.1.]:
 Springer Science+Business Media, 1991. ISBN 978-0-412-38640-4.
- [28] SKOMSKI, R.; COEY, J. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 21, p. 15812, 1993.
- [29] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. 2. ed. New Jersey: Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-471-47741-9.

- [30] PATEL, K.; ZHANG, J.; REN, S. Rare-earth-free high energy product manganesebased magnetic materials. *Nanoscale*, v. 10, p. 11701–11718, 2018.
- [31] ZHANG, W. et al. High-energy-product MnBi films with controllable anisotropy. physica status solidi (b), v. 252, n. 9, p. 1934–1939, 2015.
- [32] BANCE, S. et al. High energy product in battenberg structured magnets. Applied Physics Letters, v. 105, n. 19, p. 192401, 2014.
- [33] RAO, N. V. R.; GABAY, A. M.; HADJIPANAYIS, G. C. Anisotropic fully dense mnbi permanent magnet with high energy product and high coercivity at elevated temperatures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 6, p. 062001, 2013.
- [34] GANDHA, K. et al. High energy product developed from cobalt nanowires. Scientific Reports, v. 4, 2014.
- [35] ZHANG, J. et al. [sm(co,cu)]₅-fe exchange spring multilayer films with high energy product. Applied Physics Letters, v. 86, n. 12, p. 122509, 2005.
- [36] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics. 1. ed. EUA: Saunders College, 1976. ISBN 0-03-083993-9.
- [37] DONAHUE, M. J.; PORTER, D. G. OOMMF: Object Oriented MicroMagnetic Framework. 2016. Disponível em: https://nanohub.org/resources/oommf>.
- [38] REBOUCAS, G. de O. G. Nucleação de Vórtices e Paredes de Domínio em Nanoestuturas Magnéticas. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- [39] VILLACORTA, F. J.; LEWIS, L. H. Advanced permanent magnetic materials. In: Nanomagnetism. 1. ed. cap. 7, p. 160 189.: One Central Press (OCP), 2014. ISBN 978-1-910086-04-9.

[40] OLIVEIRA, L. L. Nanoestruturas Magnéticas do Tipo Nucleo-Casca: Um Estudo do Impacto do Campo Dipolar. Tese (Doutorado) — Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.