

VALDERES DRAGO

ESTUDO DO SISTEMA AMORFO $\text{SN}_{100-x}\text{Mn}_x$
POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER ^{119}SN

TESE DE DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS-CNPq

Rio de Janeiro, dezembro de 1986

À minha esposa Graça,
companheira de todas as horas;
aos nossos filhos: Dante, Livia e Diego,
pela imensa alegria;
aos amigos queridos do coração,
pelo apoio !

AGRADECIMENTOS

Agradecemos em primeiro lugar à Profa. Elisa Baggio Saitovitch pela sua orientação e por proporcionar toda a infraestrutura necessária à realização deste trabalho.

Aos professores Abd Elmeguid e Hans Micklitz da Ruhr Universität bem como ao Prof. Múcio Amado Continentino, pelas proveitosas discussões. Ao prof. Norbert Mückeley, da PUC (RJ), pela realização das análises químicas por Absorção Atômica. Ao Dr. Hossam Hehim e Dra. Cecilia Montenegro do CENPES (Petrobrás) pelas análises de fluorescência de raios X. À Dra. Maria Helena Fallabella e Dr. Nelson da Silva Godim da CPRM, pela utilização do difratômetro de raios X. Ao Dr. N.G. Dhery e ao Eng. Irani Guedes Mattoso do IME, pelas várias deposições dos eletrodos de cromop prata sobre os substratos de quartzo. À Divisão de Eletrônica e ao Eng. José Rangel Marins, pela construção da fonte de corrente, do controlador de temperaturas, de dois multímetros digitais e de outros acessórios. Aos Engenheiros Artur Pestana e Geraldo Cernichiaro pela construção do deposímetro e pela assistência na manutenção de vários componentes eletrônicos. Ao Prof. Henrique Saitovitch e ao Eng. José Thadeu Cavalcante, pela assistência na parte de detecção e pela construção da base para a fotomultiplicadora. Aos Engenheiros Alexandre Mello e Ismar Tomáz Jabur, pela assistência em vários projetos de mecânica. Aos Torneiros Mecânicos Valmir Freitas de Mendonça, Manuel Rodriguez Alvarez e Fernando Pinto de Pinho pelos seus eficientes e rápidos serviços na construção de inúmeras peças que muitas vezes lhes subtraíram parte dos seus horários de almoço. Aos Técnicos em Criogenia Henrique Duarte da Fonseca e Ivanildo Aquino de Oliveira, pelas inúmeras transferências de hélio líquido, muitas delas após o expediente normal de trabalho. À Divisão de Química e ao Químico Romeu Carestiano, pelas várias reduções de óxido de estanho. Às Bibliotecárias Vera Lúcia de Carvalho e Fátima Bacellar Couto, pelas inúmeras cópias xerox. Aos porteiros da noite Srs. Manoel Paulino da Silva e Lórisval Lopez de Souza, pelas inúmeras vezes que abasteceram a armadilha da bomba difusora com nitrogênio líquido. À toda a equipe técnica do Laboratório Nacional de Computação Científica, pelas efi-

cientes facilidades em computação. À Helena de Souza Ferreira, pelo seu serviço de datilografia perfeita.

Por fim, com muita gratidão, queremos agradecer à Uni -
versidade Federal de Santa Catarina e a todos os colegas do Departa
tamento de Física por nos proporcionarem a oportunidade desta reali
zação.

RESUMO

Produzimos ligas amorfas de $\text{Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ em ampla faixa de concentração sob a forma de filmes finos pela técnica de congelamento do vapor sobre um substrato refrigerado a temperaturas próximas à de hélio líquido. Medimos os espectros hiperfinos magnéticos e paramagnéticos e as temperaturas de ordenamento por Efeito Mössbauer ^{119}Sn . Usamos também a resistividade elétrica para a caracterização do estado amorfo. Todas as medidas são feitas "in situ".

O deslocamento isomérico decresce com o aumento da concentração de manganês devido principalmente à transferência de carga dos orbitais 3d do Mn para os orbitais 5p do Sn. Das análises de deslocamento isomérico e de desdobramento quadrupolar concluímos que deve ocorrer uma ordem de curto alcance que se modifica ao longo da concentração.

A baixas temperaturas observa-se a presença de uma fase vidro de spin, que vai evoluindo para um ordenamento anti-ferromagnético à medida em que o sistema vai se tornando concentrado em manganês. Propomos um diagrama de fases magnéticas.

S U M Á R I O

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
<u>CAPÍTULO 1</u> - INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO 2</u> - ALGUNS CONCEITOS EM MAGNETISMO DE SISTEMAS AMORFOS	4
<u>CAPÍTULO 3</u> - AS TÉCNICAS DE MEDIDA	12
3.1 - O Sistema Criostato-Evaporador para Medidas "in situ"	12
3.2 - A Espectroscopia Mössbauer	14
3.3 - A Determinação da Temperatura de Ordem Magnética	18
3.4 - A Resistividade Elétrica	19
<u>CAPÍTULO 4</u> - A PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS AMORFAS	26
4.1 - A Técnica de Congelamento de Vapor	26
4.2 - O Papel do Substrato	27
4.3 - O Controle da Composição	30
4.4 - O Preparo dos Filmes	32
4.5 - A Caracterização do Estado Amorfo	34
<u>CAPÍTULO 5</u> - O SISTEMA AMORFO $\text{Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS MÖSSBAUER	40
5.1 - O Deslocamento Isomérico	40
5.2 - A Fase Paramagnética	44
5.3 - A Fase Magnética	48
5.3.1 - A Fase Vidro de Spin	49
5.3.2 - A Aplicação de Campos Magnéticos Externos	51
5.3.3 - A Fase Tipo Antiferromagnética	53
5.3.4 - A Fase Mista	55

<u>CAPÍTULO 6</u> - CONCLUSÕES	74
<u>APÊNDICE A</u> - ALGUNS DADOS SOBRE O ESTANHO	76
<u>APÊNDICE B</u> - ALGUNS DADOS SOBRE O MANGANÊS	78
<u>APÊNDICE C</u> - O DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA SnMn E SEUS INTERMETÁLICOS	79
<u>APÊNDICE D</u> - LIMITES DE PERCOLAÇÃO E SISTEMA CRISTALINO	83
<u>APÊNDICE E</u> - TABELAS SOBRE PRESSÃO DE VAPOR E CONDUTIVIDADE TÉRMICA...	84
<u>APÊNDICE F</u> - OS PROGRAMAS DE AJUSTE DOS DADOS	89
<u>REFERÊNCIAS</u>	96

LISTA DE FIGURAS

<u>Fig.</u>	<u>Pág.</u>
2.1 - O diagrama de Slater-Neel	9
2.2 - A constante de acoplamento para vários graus de desordem	10
2.3 - Estruturas magnéticas em sólidos amorfos	11
3.1.1 - O sistema criostato evaporador para análise "in situ"	24
3.4.1 - A montagem do substrato	25
3.4.2 - A geometria dos eletrodos	25
4.5.1 - Resistividade elétrica em função da temperatura para a fase a-Sn ₇₅ Mn ₂₅	39
4.5.2 - Resistividade elétrica em função da temperatura para a fase a-Sn ₄₀ Mn ₆₀	39
5.1.1 - Deslocamento isomérico a 5,5K em função da concentração de manga nês	60
5.2.1 - Os espectros Mössbauer das fases paramagnéticas	61-62
5.2.2 - Valor médio do desdobramento quadrupolar em função da concentra ção de manganês	63
5.3.1 - Os espectros Mössbauer das fases magnéticas	64-65
5.3.2 - A determinação da temperatura de ordem magnética	66
5.3.3 - O diagrama de fases magnéticas	67
5.3.4 - Campos hiperfinos de saturação em função da concentração	67
5.3.5 - Campo hiperfino de saturação versus temperatura de congelamento	68
5.3.6 - Espectros Mössbauer da fase a-Sn ₈₄ Mn ₁₆ sob a ação de campos ex - ternos	69
5.3.7 - Espectros Mössbauer da fase a-Sn ₅₃ Mn ₄₇ sob a ação de campos ex - ternos	70
5.3.8 - Espectros Mössbauer da fase a-Sn ₃₂ Mn ₆₈ sob a ação de campos ex - ternos	71

5.3.9 - Espectros Mössbauer em função da temperatura para a fase a-Sn ₃₂ Mn ₆₈	72
5.3.10 - Campos hiperfinos em função da temperatura para a fase a-Sn ₃₂ Mn ₆₈	73
C1 - O diagrama de fases do sistema Sn-Mn	81
C2 - A estrutura hexagonal B8 do Mn ₂ Sn	82
C3 - Estrutura antiferromagnética do MnSn ₂	82
E1 - Condutibilidade térmica em função da temperatura	85
E2 - Pressão de vapor dos elementos	86-88

LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
4.5.1 - Coeficiente de temperatura da resistividade e temperatura de cristalização	38
5.1.1 - O deslocamento isomérico a T = 5.5K	57
5.2.1 - Desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico das fases paramagnéticas	57
5.3.1 - Temperatura de congelamento e campos hiperfinos	58
5.3.2 - Campos hiperfinos sob a ação de campos magnéticos externos...	59
5.3.3 - Campos hiperfinos em função da temperatura para a fase $\alpha\text{-Sn}_{32}\text{Mn}_{68}$	59

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os sólidos amorfos diferem dos sólidos cristalinos pela ausência de periodicidade ou ordem de longo alcance, embora apresentem uma ordem de curto alcance. De fato, a estrutura atômica de um sólido amorfo não pode ser completamente aleatória. Primeiro porque sendo o estado amorfo um estado condensado, os seus átomos são obrigados a estarem em contato uns com os outros e portanto este vínculo de natureza geométrica, impõe por si só, uma certa coordenação de primeiros vizinhos. A segunda razão, vem da necessidade das ligações químicas entre os seus átomos serem satisfeitas, o que pode determinar um ordenamento químico de curto alcance. O aglomerado formado por um átomo com a sua vizinhança determinada pelo ordenamento químico, corresponde, de uma certa forma, à célula unitária do estado cristalino. Embora as distâncias e ângulos de ligação no aglomerado não sejam unicamente definidas, apresentando sempre uma distribuição de valores, o aglomerado forma a unidade estrutural que o sistema tende a repetir através do seu volume (dentro dos limites impostos pela estequiometria), ainda que de forma não periódica e em direções aleatórias.

A ordem de curto alcance parece ser a causa responsável por muitos dos fenômenos que permanecem essencialmente inalterados na ausência da periodicidade de rede, a despeito da não aplicabilidade do teorema de Bloch e dos conceitos de espaço recíproco. A solução deste aparente paradoxo está levando a uma melhor

apreciação de conceitos químicos no sólido e das relações entre ligações químicas e bandas ⁽¹⁾.

O problema da ordem de curto alcance em sistemas amorfo é um dos assuntos intensamente debatidos na literatura a partir do início dos anos oitenta, e a técnica de congelamento de vapor tem contribuído para demonstrar que as propriedades do sólido amorfo podem ser altamente sensíveis às condições e métodos de preparação, refletindo a formação de diferentes estruturas locais. Ela também permite a formação de ligas binárias amorfas cujos componentes são completamente imiscíveis ^(2,3) explicitando a inadequação da descrição de estruturas locais com base nos modelos cristalino e quase-cristalino ⁽⁴⁾.

Neste trabalho produzimos ligas amorfas de SnMn, por congelamento do vapor, em um substrato mantido a temperaturas próximas à de hélio líquido, para concentrações de Mn entre 9 e 95% atômico. Estanho e manganês não apresentam em seu diagrama de fases um eutético pronunciado, o que torna inviável a produção do estado amorfo por congelamento do líquido. Eles são muito pouco solúveis na fase sólida, e portanto, o estado amorfo apresenta a única possibilidade de estudarmos as propriedades do sistema ao longo da concentração. Vamos apresentar medidas por Efeito Mössbauer ¹¹⁹Sn com a finalidade de estudar a estrutura local, bem como as propriedades magnéticas sensíveis ao campo hiperfino transferido. Conjuntamente utilizamos também a resistividade elétrica para a caracterização do estado amorfo. Por causa da instabilidade do sistema às condições ambientais (térmicas e químicas) todas as medidas são feitas "in situ".

Dois trabalhos recentes, publicados por um grupo da Universität Konstanz, são as únicas referências que conhecemos sobre

o sistema amorfo SnMn (a-SnMn) concentrado. O primeiro relata resultados de resistividade elétrica ⁽⁵⁾ e o segundo apresenta medidas de susceptibilidade magnética ⁽⁶⁾, ambos realizados "in situ", em filmes obtidos também pelo congelamento de vapor, para concentrações de 3 até 60% at.Mn.

A produção do sistema a-SnMn permite a verificação se o manganês pode sustentar um momento magnético quando dissolvido em estanho, bem como a possibilidade da formação de um estado vidro de spin e do seu diagrama de estabilidade.

Poderemos então comparar os resultados obtidos com sistemas amorfos análogos, como por exemplo, os apresentados nas referências ⁽⁷⁾ e ⁽⁸⁾, para ligas de outros metais de transição com o estanho.

No Capítulo 2 revemos alguns conceitos específicos do magnetismo em sistemas amorfos. No Capítulo 3, apresentamos as técnicas de medidas "in situ" utilizadas. No Capítulo 4, detalhamos todo o processo de produção dos filmes amorfos com controle da deposição, bem como os resultados de resistividade elétrica e os critérios utilizados para a caracterização do estado amorfo. No Capítulo 5, apresentamos os resultados principais baseados na análise de Espectroscopia Mössbauer. No Capítulo 6 fazemos um relato das conclusões deste trabalho. Por fim, nos Apêndices reproduzimos os programas de ajustes utilizados, bem como alguns dados relativos ao sistema SnMn que julgamos interessantes ter disponíveis dentro de um laboratório.

ALGUNS CONCEITOS EM MAGNETISMO DE SISTEMAS AMORFOS

Para que um sólido possa exibir uma ordem magnética é necessário a existência de momentos magnéticos e de forças de interação entre eles, ordenando-os em uma configuração cooperativa. Tanto os momentos de dipolo quanto as forças de interação, que no caso cristalino apresentam valores bem definidos, irão assumir uma distribuição de valores quando o sólido se torna amorfo, podendo então, surgir novas e complexas configurações de spins ^(9,12) sensíveis à desordem introduzida no processo de amorfização.

Esta desordem pode ser conceitualmente dividida ⁽¹⁾ em três tipos: a) A desordem de ligação, que destrói a estrutura periódica introduzindo uma distribuição de ângulos e distâncias de ligações, porém sem alterar essencialmente a coordenação. b) A desordem topológica, que introduz uma perturbação ainda mais forte na periodicidade, inclui a desordem de ligação e introduz além disso, mudanças no número de coordenação. Ela não mais permite que a rede desordenada possa reformar a rede cristalina através de mecanismos de relaxação e em certo grau ela é essencial para a estabilização do sólido não cristalino. c) A desordem química, constitui o terceiro tipo de desordem, que não é exclusiva dos sólidos amorfos e que irá se superpor aos efeitos dos dois primeiros tipos. Ela surge quando a coordenação química difere de um sítio a outro.

Em ligas amorfas binárias, podemos esperar a coexistência destes três tipos de desordem, sendo que o grau relativo da contribuição de cada uma delas deve variar com o modo de preparação e a concentração da liga.

Queremos registrar que todas as nossas considerações nesta breve introdução teórica, se referem sempre ao sistema que é o objeto de estudo deste trabalho, qual seja, uma liga amorfa binária de um elemento sp sem momento magnético (o estanho), com um elemento de transição com momento (o manganês), sendo este sempre propenso a apresentar interações antiferromagnéticas com os seus primeiros vizinhos de mesma espécie.

Os efeitos da desordem estrutural sobre o momento magnético, se refletem tanto no momento orbital quanto no de spin. No lugar de um campo cristalino único, a desordem introduz uma orientação aleatória que irá modificar a degenerescência dos elétrons d e, conseqüentemente, o momento orbital. A desordem irá introduzir também uma distribuição nas integrais de recobrimento (isto é, modifica o efeito de covalência) do que resultará em populações eletrônicas dos orbitais magnéticos levemente diferentes de um sítio a outro, com a modificação do momento de spin.

A interação entre um par de momentos localizados será dada pela interação de Heisenberg isotrópica (os efeitos de anisotropia são sempre muito pequenos para elementos 3d):

$$H_{ij} = 2J(r_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

onde J_{ij} é chamada de constante de acoplamento (ou integral de troca) entre os spins nos sítios i e j . Quando ela é positiva,

o acoplamento será paralelo (ferromagnético), e quando ela é negativa o acoplamento será antiparalelo (antiferromagnético).

Dois mecanismos de troca são importantes para o nosso caso: a interação direta devido ao recobrimento das funções de onda dos átomos primeiros vizinhos, que é o termo dominante em ligas de metais de transição acima do limite de percolação, e a interação indireta RKKY via elétrons de condução. A interação RKKY é importante para ligas 3d no regime diluído onde a interação direta não pode atuar, e surge da interação de um spin localizado com a polarização da banda de condução induzida por outro spin localizado. Uma característica da interação RKKY é o seu comportamento oscilante superposto com um amortecimento $1/r^3$ no caso cristalino, o qual deve ser ainda mais severo no caso amorfo, onde os estados eletrônicos são mais localizados. O caráter oscilante implica que a interação entre dois spins terá sinal positivo ou negativo, a depender da distância entre eles.

O diagrama de Slater-Neel apresentado na Figura 2.1, mostra como a constante de acoplamento varia em função da razão entre a distância interatômica com o diâmetro das camadas magnéticas, para o caso da interação de troca direta em metais do grupo 3d.

Pela sensibilidade de J com a distância pode-se prever que a distribuição das separações interatômicas, introduzidas pela desordem de ligação no sólido amorfo, leva a uma distribuição da interação de troca que pode, em certos casos, incluir interações com sinais positivos e negativos, como esquematizado na Figura 2.2. A coexistência simultânea de interações de troca com sinal positivo e negativo no sólido amorfo ocasiona o surgimento do fenômeno da frustração, que irá determinar o aparecimento de com-

plicadas estruturas magnéticas não colineares, algumas delas sem analogia com o caso cristalino. A desordem topológica em um sólido com interações antiferromagnéticas ($J < 0$), é sempre propensa a gerar frustração pela possibilidade de formar uma coordenação na qual um número ímpar de átomos magnéticos estejam interligados. No caso da interação RKKY a frustração é introduzida pela posição aleatória dos momentos magnéticos.

O termo frustração reflete os conflitos a nível microscópico a que é levado o sistema quando os seus momentos magnéticos tendem a responder a interações antagônicas. Um sistema frustrado é aquele que, não sendo capaz de alcançar um estado que satisfaça inteiramente aos seus vínculos microscópicos, possui uma multiplicidade de estados todos igualmente não satisfeitos, separados por pequenas barreiras de energia. Um estado frustrado, portanto, não possui um arranjo microscópico único para o seu estado fundamental; existe essencialmente um número infinito de estados equivalentes que podem ser adotados. Como resultado, um sistema magnético frustrado apresenta metaestabilidade, com relaxações temporais que tendem a levar o sistema para um estado de equilíbrio, bem como fenômenos que dependem da história térmica e magnética da amostra.

Na Figura 2.3 apresentamos, de forma esquemática, a definição das estruturas magnéticas não colineares, para $T = 0$, que surgem nos sólidos não cristalinos, de acordo com a classificação de Coey⁽⁹⁾, a saber, speromagnética, asperomagnética e speri-magnética. A característica essencial para o estabelecimento da ordem magnética em cada caso é a existência de uma componente do momento magnético constante no tempo. Neste sentido, ordem magnética nestas estruturas não colineares significa que não existem

flutuações apreciáveis na média dos momentos magnéticos dentro do tempo de medida experimental.

O aparecimento de um ou outro tipo de configuração irá depender do efeito da frustração, bem como da relação entre as forças de troca e de anisotropia. Para reconhecer a configuração, quase sempre é necessário a combinação de técnicas macroscópicas tais como magnetização, susceptibilidade, difração de neutrons, etc, e técnicas microscópicas como ressonância nuclear magnética, espectroscopia Mössbauer, etc.

Das três estruturas, vamos discutir brevemente a estrutura speromagnética, que é a que apresenta maior interesse para este trabalho.

Um estado magnético, no qual os momentos localizados de uma dada espécie atômica estão bloqueados em direções aleatórias com magnetização nula e sem estrutura local regular além dos primeiros vizinhos, é chamado estado speromagnético (do grego spero, significa espalhar em todas as direções). Em outras palavras, se $P(\phi)$ é a probabilidade de que um momento qualquer faça um ângulo ϕ com uma direção fixa, então $P(\phi)/\text{sen}\phi$ é uma constante (onde $\text{sen}\phi$ é proporcional ao ângulo sólido entre ϕ e $\phi+\Delta\phi$).

O estado speromagnético só existe abaixo de uma temperatura característica, chamada de temperatura de congelamento (T_f), que marca a temperatura onde o congelamento estático (dentro do tempo característico da medida) ocorre através da amostra. O arranjo dos spins não é único, mas possui uma multiplicidade de configurações, todas correspondendo ao mesmo valor de energia. Nem todos os momentos estão necessariamente congelados abaixo de T_f , pois os vínculos em um dado sítio podem se cancelar exatamente, originando os chamados "momentos soltos" ⁽¹¹⁾. Além disso, aglome-

merados de curto alcance remanescentes, podem dar origem a um comportamento superparamagnético acima de T_f , o que pode levar à determinação de diferentes temperaturas de congelamento a depender do tempo característico de medida de cada técnica.

O estado speromagnético pode ser pensado como um anti-ferromagnético aleatório e é chamado por muitos autores de estado vidro de spin concentrado.

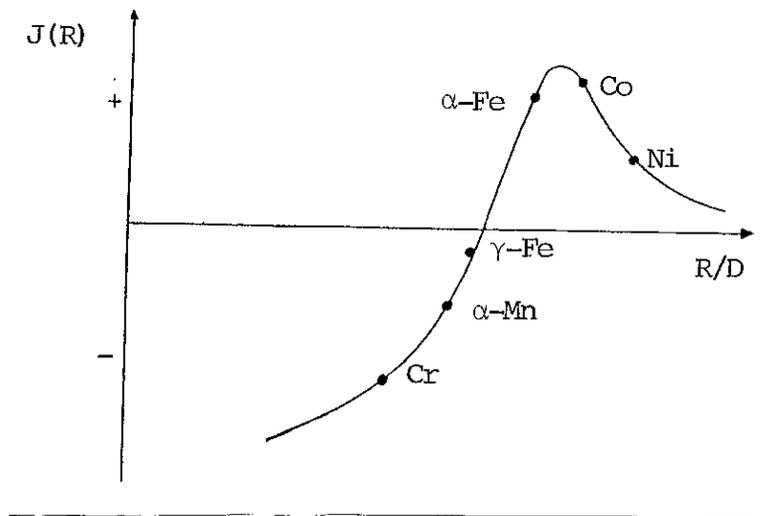


Figura 2.1 - Diagrama de Slater-Neel mostrando a dependência da constante de acoplamento com a razão entre distância interatômica (R) e o diâmetro (D) das camadas d parcialmente cheias, em metais de transição do grupo do ferro.

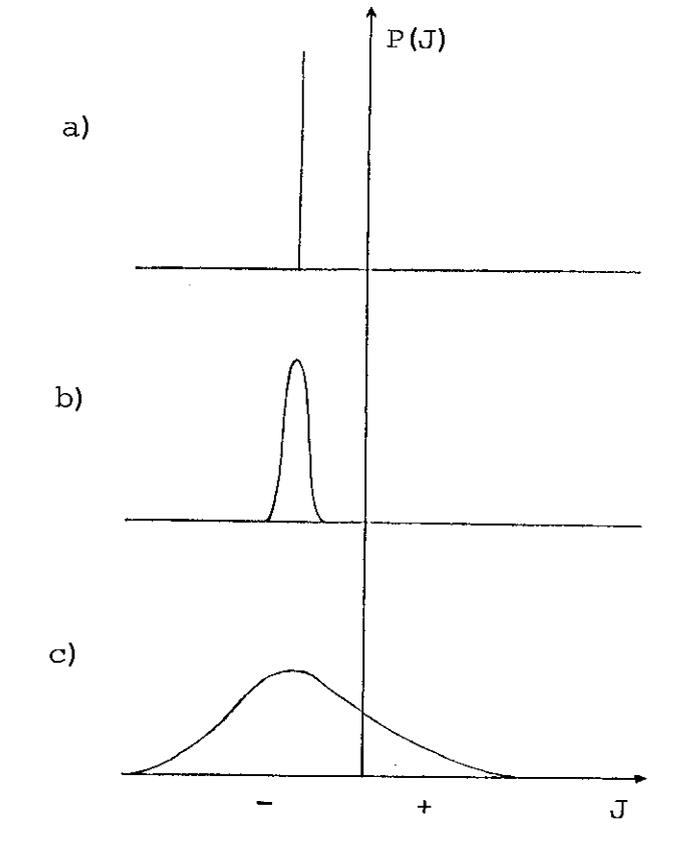


Figura 2.2 - Probabilidade de encontrar um dado valor da constante de acoplamento: a) em um cristal; b) e c) em um sólido amorfo com graus crescentes de desordem.

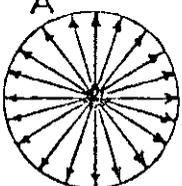
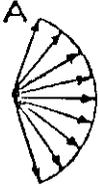
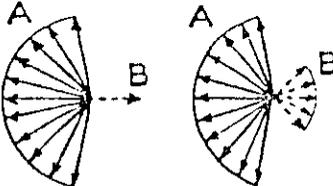
(a)	(b)	(c)	(d)
			
FERRO MAGNETISMO	SPERO MAGNETISMO	ASPERO MAGNETISMO	SPERI MAGNETISMO
Uma sub-rede magnética A			Duas sub-redes magnéticas A e B
ferromagné- tico colinear	antiferromag- nético aleató- rio ou vidro de spin con- centrado	ferromagné- tico aleató- rio	ferrimagnético aleatório
— magnetização não nula	— magnetização espontânea nula	— magnetiza- ção não nu- la	— magnetização não nula

Figura 2.3 - Representação esquemática das possíveis estruturas de spin para sólidos amorfos em $T = 0$: a) ferromagnetismo (ex.: a- $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$); b) speromagnetismo (ex.: a-TbAg, a- $\text{Gd}_{21}\text{Ag}_{79}$, a- YFe_2); c) asperomagnetismo (ex.: a- $\text{Dy}_{21}\text{Ni}_{79}$, a- YFe_3); d) sperimagnetismo (ex.: esquerda, a- $\text{Dy}_{23}\text{Co}_{77}$; direita a- $\text{Dy}_{21}\text{Fe}_{79}$). Entende-se por sub-rede magnética, uma sub-rede química constituída pelo conjunto de átomos que carregam um momento magnético apresentando interações magnéticas semelhantes. Nota: não foi considerada a distribuição em módulo dos momentos magnéticos.

AS TÉCNICAS DE MEDIDA

3.1 - O SISTEMA CRIOSTATO-EVAPORADOR PARA MEDIDAS "IN SITU"

O sistema a-SnMn obtido por congelamento do vapor a baixas temperaturas, que é o objeto de estudo deste trabalho, apresentou temperaturas de cristalização abaixo da temperatura ambiente para concentrações de manganês até 30% at. (ver seção 4.5). Além disso, o manganês é um elemento que se oxida com facilidade ao ar, condição que é agravada no nosso caso, por terem as amostras a dimensão de filmes com espessuras inferiores a 2.000 nanômetros (nm), e portanto, apresentam uma relação superfície/volume muito grande, o que evidencia sobremaneira qualquer oxidação superficial. Estas restrições impõem a necessidade de utilização de equipamento apropriado que possibilite a preparação e medida "in situ" das amostras. Isto é conseguido pelo sistema criostato-evaporador cujo esquema é dado na Figura 3.1.1, que permite a produção e medidas por Efeito Mössbauer e resistividade elétrica, no intervalo de temperatura de 4 a 370K, bem como a aplicação de campos magnéticos de até 41 KOe, sem haver manipulação da amostra. Ele foi projetado para a produção e estudo de sistemas isolados em matrizes de gases inertes, e construído pela firma alemã Stöhr, sendo por nós adaptado para a produção de filmes bi-metálicos amorfos.

O suporte do substrato possui internamente um pequeno reservatório para hélio líquido, o qual é alimentado por um capilar que não aparece no esquema da figura. Os filmes são preparados através de um evaporador com dois fornos resistivos em tântalo, cujas radiações térmicas são blindadas por três obturadores: o interno em molibidênio, que atua como refletor térmico; um segundo em cobre, refrigerado à água, e o terceiro também em cobre, refrigerado a nitrogênio líquido. Os fornos são alimentados por duas fontes estabilizadas de tensão alternada; trabalhamos no intervalo de 1 a 2 volts e correntes de 50 a 150 ampères. A temperatura dos fornos pode ser medida por um pirômetro ótico através de janelas existentes nas suas bases.

O criostato está ligado a um sistema de ultra alto vácuo (UHV) de alta velocidade de bombeamento, de marca Edwards. A bomba difusora, com vazão de 1.250 l/s, utiliza óleo Santovac e uma armadilha ("trap") a nitrogênio líquido. Apesar do grande volume da câmara de vácuo, consegue-se facilmente vácuos de 1×10^{-7} mbar com o sistema quente, e de 2×10^{-8} a 8×10^{-9} mbar após abastecer com hélio líquido. Durante a evaporação o vácuo cai a valores de até 4×10^{-8} mbar.

O cabeçote que suporta a amostra, é feito em cobre e nele estão ancorados dois termômetros, um resistor de germânio calibrado (Cryocal), para medidas de temperatura até 40 K, e outro de platina (Rosemount Eng. Co.) para a região de 40 a 370 K. Este cabeçote de grande capacidade térmica, ainda contém um resistor de 500 Ohms que é conectado a um controlador de temperatura para aquecimento da amostra.

3.2 - A ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Para as medidas de Espectroscopia Mössbauer (EM) ^{119}Sn , a fonte é introduzida ao longo do eixo cilíndrico do criostato e ligada ao vibrador por meio de uma longa vareta em aço inox. A fonte radioativa permanece em atmosfera de hélio, que atua como gás de troca para equilíbrio térmico. Por isso admite-se que a temperatura da fonte Mössbauer é sempre a mesma da do filme. A detecção do gama ressonante de 23,9 KeV é feita com eficiência por uma fotomultiplicadora com um cristal cintilador de NaI(Tl) de 2 milímetros de espessura. Filtra-se o raio X de 25,8 KeV com uma folha de Pd de 52 microns de espessura.

Para as medidas com a aplicação de campo magnético, foi necessário adaptarmos um guia ótico entre o cristal e a foto, devido ao grande vazamento de fluxo de campo magnético que ocorre na nossa geometria, resultante da grande relação diâmetro interno/altura, da bobina supercondutora, necessária para dar passagem ao cabeçote em bissel que suporta o filme. O guia ótico, se constitui em um cilindro de 75 centímetros de comprimento feito em lucite comercial, cujas superfícies foram polidas. Ao invés de óxido de alumínio ou de titânio, usou-se mylar aluminizado como refletor de luz para recobrir a superfície cilíndrica do guia. Apesar da refletividade ótica do alumínio ser um pouco menor, a eficiência do guia ótico assim formado foi de 90%.

As calibrações são feitas usando-se fonte de ^{57}Fe com absorvedor de ferro metálico ou de hematita sintética, a depender da faixa de velocidades. A fonte é de $^{119\text{m}}\text{Sn}$ na forma de CaSnO_3 (Amersham) com intensidade inicial de 6 mCi e que apresenta uma largura de linha de 0,98 mm/s, medida em relação a um absorvedor

de estanho beta. O deslocamento isomérico ao longo de todo este trabalho será dado sempre em relação ao BaSnO_3 (suposto igual ao CaSnO_3), para fonte e absorvedor à mesma temperatura. O equipamento Mössbauer é o tradicional para geometria de transmissão, a origem é Wissel com vibrador operando no modo senoidal, e o multi canal é um HP com 512 canais.

Tendo em vista os excelentes livros-textos sobre Espectroscopia Mössbauer, atualmente disponíveis (ver por exemplo (13) e (14)), não vamos rever aqui os princípios físicos desta técnica.

Os ajustes dos espectros Mössbauer são feitos pelo método de Window (15) em que se gera uma função distribuição de probabilidade de campos hiperfinos $P(H_i)$ em função do campo.

O método consiste em expandir a distribuição de campos hiperfinos em uma série de Fourier:

$$P(H_i) = \sum_{n=1}^N a_n f_n(H_i) \quad , \quad (3.2.1)$$

usando-se funções trigonométricas do tipo:

$$f_n(H_i) = \cos\left(\frac{n\pi H_i}{H_{\max}}\right) - (-1)^n \quad (3.2.2)$$

sujeita às condições de fronteira:

$$\left(\frac{dP}{dH}\right)_{H=0} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{dP}{dH}\right)_{H=H_{\max}} = 0 \quad (3.2.3)$$

O espectro teórico em cada canal I , $YC(I)$, será gerado por:

$$YC(I) = \sum_{H_{\min}}^{H_{\max}} \sum_{n=1}^N a_n f_n L_6(H, I) \quad (3.2.4)$$

onde a primeira somatória se faz entre os valores mínimos e máximos do campo com incrementos constantes (passo), sendo $L_6(H_i, I)$ a contribuição do sexteto ao campo H_i no canal I. Os sextetos são constituídos de lorentzianas de mesma largura de linha, apresentando todos eles o mesmo centro de gravidade. Os coeficientes a_n são obtidos minimizando a soma quadrática entre o espectro teórico e o experimental.

O programa é apresentado no Apêndice F em duas rotinas: a primeira gera o espectro teórico $YC(I)$, e a segunda constroi, a partir dos coeficientes a_n minimizados, a distribuição de campos hiperfinos $P(H_i)$, em que $\sum_{H_i} P(H_i) = 1$, fornecendo o valor médio do campo $\bar{H} = \sum_{H_i}^{H_i^{\max}} H_i P(H_i)$, o seu valor mais provável (ou valor de pico) H_p , bem como o desvio padrão σ , obtido numa aproximação gaussiana.

A forma da distribuição de campos hiperfinos é muito sensível à escolha do centro de gravidade do espectro teórico, bem como ao número de coeficientes na série trigonométrica. Ela vai depender ainda da largura de linha e da relação desta com o passo da distribuição. Empiricamente notamos que o melhor valor do passo parece ser igual à metade da largura de linha. A largura de linha, para o ajuste da fase magnética, é obtida da largura de linha da fase paramagnética mais um termo de correção (ΔW) estimada em:

$$\Delta W = 2(QS^2)^{1/2} = \frac{\overline{QS}}{\sqrt{5}} \quad (3.2.5)$$

onde \overline{QS} é o valor médio do desdobramento quadrupolar (QS).

Em sistemas amorfos, o gradiente de campo elétrico está distribuído aleatoriamente em relação ao campo hiperfino local, e o seu valor médio, considerando todas as direções no espaço, se anula. Isto é responsável pelo desdobramento quadrupolar aparente nulo dos espectros Mössbauer magnéticos em fases realmente amorfas. Entretanto esta média espacial leva ao alargamento das linhas dado pela equação (3.2.5) como é demonstrado na referência (16).

Para o ajuste dos espectros paramagnéticos utiliza-se basicamente o mesmo método, substituindo-se a função sexteto por uma dublete. Os espectros paramagnéticos do sistema a-SnMn se apresentam com a forma de um dublete assimétrico cuja assimetria não varia tanto por efeito de temperatura quanto por orientação em relação ao gama Mössbauer. Eles são ajustados impondo-se uma correlação linear entre o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar.

$$IS = b + a (QS - QS_{\min}) \quad (3.2.6)$$

onde a e b são parâmetros de correlação obtidos pelo ajuste dos espectros; QS_{\min} é o valor inferior permitido para os valores de QS, que no nosso caso é tomado sempre como zero. Quando $a = 0$, então $b = IS$, e estaremos ajustando o espectro com uma distribuição de dubletos quadrupolares, todos com o mesmo centro de gravidade. O valor de b é, em primeira aproximação, o valor do deslocamento isomérico que se obtém pelo ajuste do espectro com um único dublete. O programa correspondente é apresentado no Apêndice F, e da mesma forma fornece a distribuição de desdobramentos

quadrupolares $P(QS)$, o valor médio desta distribuição \overline{QS} , e o seu desvio padrão σ .

3.3 - A DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE ORDEM MAGNÉTICA

A determinação da temperatura de ordem magnética é feita usando-se o método de varredura térmica em velocidade constante. Para isso utilizamos um gerador de velocidade constante de origem Wissel, e um contador de pulsos acoplado a um circuito temporizador que pode acionar o contador em intervalos de tempo muito precisos.

Para exemplificar o método, vamos supor um ferromagnético cristalino que abaixo da temperatura de Curie apresente um sexteto bem resolvido, e que na fase paramagnética apresente um duplete quadrupolar. Vamos ajustar o vibrador Mössbauer em velocidade constante no ponto determinado por um dos picos do duplete quadrupolar (o mais intenso se for o caso) e contar em intervalos de tempo fixos o número de fótons em função da temperatura.

Ao aumentarmos a temperatura, a fase sexteto colapsa para a fase duplete com aumento da absorção, que será detectada pelo decréscimo na taxa de contagens no canal de velocidade fixado. A temperatura de transição magnética é definida como aquela em que se inicia o processo de ordenamento magnético, e pode ser facilmente determinada ao construir a curva do número de contagens contra temperatura. Para sistemas cristalinos, a curva apresenta uma variação bem marcada na temperatura de Curie. Já em sistemas magnéticos amorfos ela vai se apresentar mais suave, refletindo a

distribuição de campos hiperfinos internos

3.4 - A RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A resistividade elétrica d.c. dos filmes amorfos de SnMn depositados sobre um substrato de quartzo, é medida "in situ" usando-se o método dos quatro eletrodos. Para isso se faz necessário depositar sobre o substrato já limpo, os contactos elétricos, previamente à deposição do filme. Esta etapa é feita em um outro evaporador (usando as facilidades do Instituto Militar de Engenharia), sob UHV depositando-se primeiro uma camada de cromo (que possui ótima aderência com o quartzo) seguida de uma camada de prata. A geometria e o arranjo experimental podem ser vistos nas Figuras 3.4.1 e 3.4.2. Os eletrodos são conectados à fiação elétrica via quatro molas em cobre berílio montadas em um anel de teflon, com sapatas de índio, para garantir um bom acoplamento mecânico e elétrico.

Utilizamos uma fonte múltipla de corrente (um valor típico é 1 mA) construída pela Divisão de Eletrônica do CBPF, e um milivoltímetro d.c. Fluke 8810A de 5 1/2 dígitos (para medir valores típicos de 1 a 5 mV).

Como o nosso objetivo não é a determinação absoluta do valor da resistência, mas apenas a determinação de suas variações com a finalidade de caracterizar as amostras amorfas, nós não fazemos a correção da força eletromotriz de origem térmica, que surge devido à diferença de temperatura entre as duas extremidades da fiação elétrica onde se mede a diferença de potencial (d.d.p.). Este efeito poderia ser compensado fazendo-se uma medi-

da suplementar com a corrente elétrica em sentido inverso, tomando-se a média das duas medidas.

Uma vez medida a resistência (R) do filme, necessitamos conhecer a sua geometria para obtermos a resistividade (ρ), já que:

$$\rho = R \frac{A}{\ell} \quad (3.4.1)$$

onde $A = bh$ é a área da seção reta travessada pela corrente, sendo $b = 2,0$ cm o comprimento do eletrodo e h a altura do filme; $\ell = 0,2$ cm é a distância entre os eletrodos onde se mede a d.d.p. Os erros nas medidas de b e ℓ são reproduzidos pelo uso da mesma máscara por ocasião da deposição dos eletrodos. Já a medida da altura do filme é a fonte maior de erro. Tradicionalmente ela é medida por interferometria ótica, que funciona para espessuras acima de 50 nm, introduzindo erros mínimos de 10%.

No presente trabalho, vamos usar a calibração em massa dos cristais piezoelétricos de quartzo utilizados no controle da composição química (ver Sec. 4.3), para obter uma calibração em espessura para cada elemento a depositar e num segundo passo obter uma estimativa para a altura do filme. A relação entre massa e volume de um material é dada pela densidade, cuja determinação não é um problema trivial para o caso de filmes finos. Entretanto, para uma série enorme de vidros metálicos, a densidade do sistema amorfo é de apenas 2% inferior ao do correspondente estado cristalino⁽¹⁷⁾, com algumas exceções. Tal é o caso do estanho desordenado obtido por congelamento do vapor a temperaturas de hélio líquido, cuja densidade é estimada em $8,0 \text{ g/cm}^3$, ou seja, da ordem de 10% superior a do estanho metálico^(*).

(*) Esta estimativa é feita com base na variação do deslocamento isomérico que é maior na fase amorfa. Comunicação pessoal com H. Micklitz, da Ruhr-Universität.

A calibração em espessura para um filme de estanho de sordenado (HSn) pode então ser obtida: o cristal utilizado possui uma área de $1,23 \text{ cm}^2$ e são necessários 20 nanogramas para produzir uma variação de um Hertz na sua frequência de oscilação, então:

$$HSn = \frac{20 \times 10^{-9} \text{ g/Hz}}{8,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 1,23 \text{ cm}^2} = 0,0203 \text{ nm/Hz} \quad (3.4.2)$$

A correspondente calibração em espessura para o mangânês amorfo (HMn) pode ser obtida supondo a densidade de seu estado amorfo como sendo $7,18 \text{ g/cm}^3$, correspondente à sua fase cristalina f.c.c. (Apêndice B):

$$HMn = \frac{20 \times 10^{-9} \text{ g/Hz}}{7,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 1,23 \text{ cm}^2} = 0,0226 \text{ nm/Hz} \quad (3.4.3)$$

Vamos exemplificar a estimativa da resistividade para o caso da amostra amorfa $\text{Sn}_{80}\text{Mn}_{20}$:

São dados experimentais:

taxa média de deposição de Sn	:	1,2 Hz/s
taxa média de deposição de Mn	:	0,14 Hz/s
tempo total de deposição	:	3.000 s

Então, a espessura parcial de estanho será:

$$1,2 \frac{\text{Hz}}{\text{s}} \times 3.000 \text{ s} \times 0,0203 \frac{\text{nm}}{\text{Hz}} = 73,1 \text{ nm} \quad (3.4.4)$$

Da mesma forma, a espessura parcial de mangânês será:

$$0,14 \frac{\text{Hz}}{\text{s}} \times 3.000 \text{ s} \times 0,0226 \frac{\text{nm}}{\text{Hz}} = 9,7 \text{ nm} \quad (3.4.5)$$

Vamos fazer a hipótese de que a espessura do filme da liga binária (h) possa ser dada pela soma das espessuras parciais obtidas para estanho e manganês:

$$h = (73,1 + 9,7) \text{ nm} = 82,8 \text{ nm} \quad (3.4.6)$$

O valor da resistência para a liga $\text{Sn}_{80}\text{Mn}_{20}$ que estamos considerando, medida a 5,5K logo após a condensação do filme, foi $R = 2,301 \Omega$, e a resistividade dada pela eq. (3.4.1) será:

$$\rho(5,5\text{K}) = \frac{Rbh}{l} = \frac{2,301\Omega \times 2,0\text{cm} \times 82,8 \times 10^{-7}\text{cm}}{0,2\text{cm}} = 190\mu\Omega.\text{cm} \quad (3.4.7)$$

valor que não está em desacordo com os resultados da referência (5).

A metalurgia das ligas de a-SnMn para concentrações acima de 50% at.Mn é muito pobre. A partir de uma certa espessura (em geral maior do que 100 nm) os filmes começam a estalar com a formação de múltiplas rachaduras ("cracking"), resultando um filme com aspecto de um agregado pulverulento. Este processo altera a medida da resistência, a qual deve ser feita antes de sua ocorrência. Por isso as medidas de resistividade em filmes amorfos com uma metalurgia pobre devem ser feitas no intervalo de espessura de 40 a 100 nm.

No nosso caso, fazemos a resistividade elétrica e o Efeito Mössbauer ^{119}Sn no mesmo filme. À medida que a concentração de estanho diminui, temos que aumentar a espessura dos filmes, para mantermos uma densidade superficial de átomos de ^{119}Sn , que nos proporcione uma razoável absorção no espectro Mössbauer. Por isso a espessura dos nossos filmes varia de 80 nm na fase rica em

estanho, até 2.100 nm na fase com 95% at. de Mn. Com isso não podemos evitar as rachaduras dos filmes das fases concentradas em manganês, o que não nos permitiu nesta região a determinação das variações térmicas da resistividade. Ainda assim, a medida relativa da resistividade e sua variação temporal pode ser usada para caracterizar o estado amorfo, mesmo nestas fases ricas em manganês, servindo ainda para monitorar processos de oxidação ou de oclusão de gases por ocasião da abertura da câmara de vácuo.

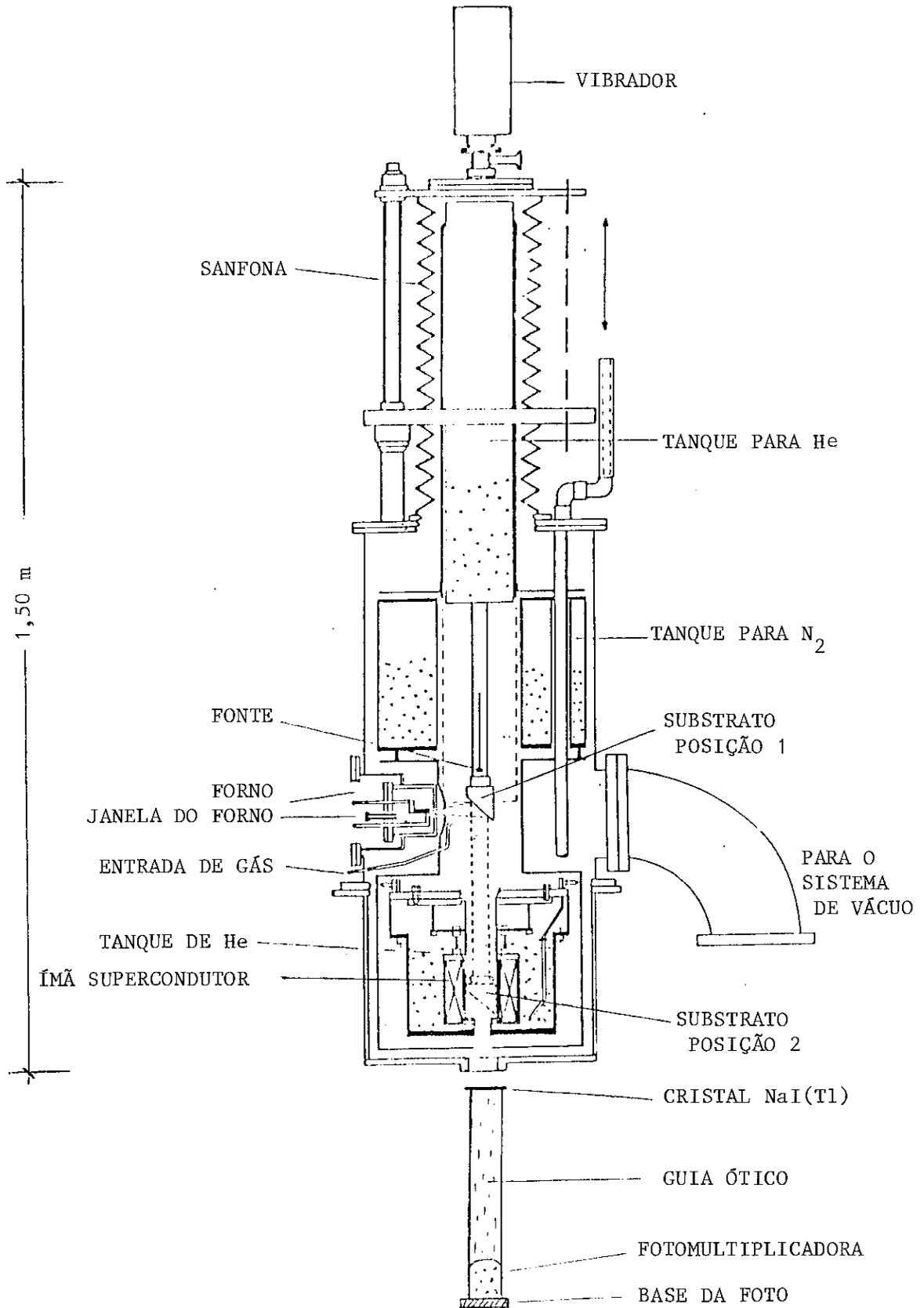


Figura 3.1.1 - O sistema criostato-evaporador para análises "in situ". A amplitude de percurso da parte móvel é de 37 cm.

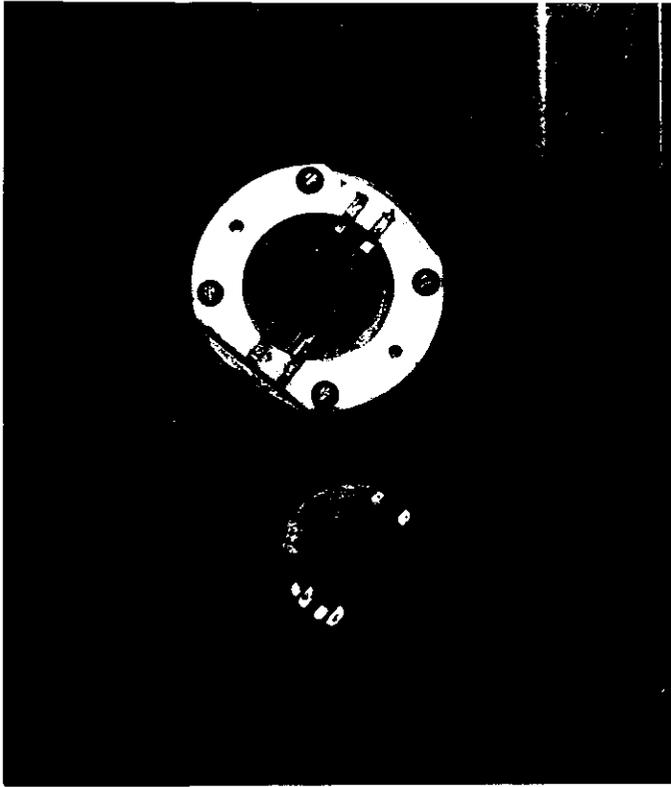


Figura 3.4.1 - A montagem do substrato para as medidas de resistividade. Es -
querda: o substrato com os eletrodos de cromo-prata já depositados; Superior:
a montagem do anel de Teflon com as 4 molas; Inferior: o filme depositado após
a retirada da câmara de vácuo.

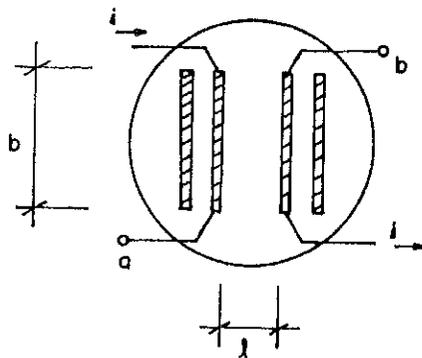


Figura 3.4.2 - A geometria dos quatro eletrodos: i = corrente elétrica; a , b
são pontos de medida da diferença de potencial; $b = 20\text{mm}$, $l = 2\text{mm}$.

A PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS AMORFAS

4.1 - A TÉCNICA DE CONGELAMENTO DO VAPOR

A evaporação simultânea de dois elementos químicos, com a condensação do feixe de seus vapores sobre um substrato frio, é uma técnica conhecida há mais de três décadas para a produção de ligas binárias amorfas ^(2,18,19), embora não tenha sido muito utilizada até há poucos anos atrás. Os dois componentes da liga desejada são condensados sobre um substrato mantido a temperaturas suficientemente baixas, para diminuir ao máximo a mobilidade atômica durante a condensação. Este processo é conhecido como "congelamento do vapor".

Quando o substrato é resfriado a temperaturas do hélio líquido, estima-se que a energia de condensação de um átomo pode ser dissipada em poucas oscilações atômicas, correspondendo a taxas de resfriamento de 10^{10} K/s ⁽²⁰⁾. Para termos de comparação a taxa de resfriamento na produção de vidros metálicos pelo método do tambor girante ("melt spinning"), é nos melhores casos de 10^6 K/s. Já no método da implantação iônica, que apresenta a condensação mais rápida possível de se atingir experimentalmente, a taxa de resfriamento é estimada em 10^{14} K/s ⁽¹⁷⁾.

Quando diferentes espécies de átomos chegam a um substrato frio e de grande condutividade térmica eles perdem muito

rapidamente as suas energias cinéticas, sendo obrigados a se misturar aleatória e homogeneamente formando uma liga, em geral, amorfa. Na prática a desordem é ainda aumentada, pelo fato de que o substrato frio atua como uma bomba criogênica, condensando os gases residuais da câmara de vácuo. Estes gases atuam como um terceiro componente que tende a estabilizar a fase amorfa. Vem daí um dos motivos de se trabalhar com ultra alto vácuo e com grande velocidade de bombeamento.

A liga amorfa, produzida pelo congelamento do vapor, pode apresentar um ordenamento de curto alcance (SRO) bastante diferente daquele produzido por congelamento do líquido, o qual tende a preservar o SRO já existente no líquido⁽¹⁾.

A técnica do congelamento do vapor tem se mostrado muito efetiva para produzir ligas amorfas ou meta-estáveis, que não apresentam nenhuma miscibilidade no diagrama de fases de equilíbrio^(2,3). Ela é usada no presente trabalho para preparar ligas amorfas de estanho e manganês em ampla faixa de concentração, as quais não existem no correspondente estado de equilíbrio, já que estanho e manganês são pouco solúveis no estado sólido (ver diagrama de fases no Apêndice C). Eles formam apenas três componentes intermetálicos, cujas propriedades cristalográficas e magnéticas são resumidas no Apêndice C.

4.2 - O PAPEL DO SUBSTRATO

A temperatura do substrato, durante a deposição do filme, possui uma influência muito marcada sobre as condições de formação do condensado meta-estável. Quando se eleva a temperatura do

substrato de 4K para 300K, ocorre uma mudança dramática no processo de congelamento do vapor, podendo haver a condensação de ligas meta-estáveis com diferentes graus de cristalinidade. A maioria das fases amorfas só pode ser formada se o substrato é mantido a baixas temperaturas, não obstante as taxas de resfriamento serem extremamente altas, mesmo com o substrato a temperatura ambiente ⁽²⁰⁾. Já alguns metais puros como Ni ⁽⁵²⁾, Cu, Pb e o Sn ⁽²⁰⁾ não podem ser obtidos no estado amorfo, mesmo quando depositados a 4K e em UHV.

Um bom substrato para a deposição de um filme amorfo deve satisfazer várias condições simultaneamente:

- 1) Deve possuir uma boa condutividade térmica a baixas temperaturas e estar muito bem acoplado à fonte fria, de forma a transportar o calor de condensação, bem como à radiação térmica dos fornos, sem elevar significativamente a temperatura do filme que está sendo formado;
- 2) Deve ser um excelente isolante elétrico para não interferir nas medidas de resistividade elétrica, e possuir uma certa rigidez mecânica, para permitir usar o atual método de medida das quatro pontas;
- 3) Deve possuir uma estrutura eletrônica a mais dissemelhante possível da do filme a ser depositado, para conjuntamente com a baixa mobilidade por difusão, eliminar a possibilidade de formação de centros de nucleação. Acredita-se que um substrato amorfo (por exemplo, colódio) deve favorecer a obtenção de um condensado amorfo ⁽²¹⁾;
- 4) Por último, o substrato deve ser transparente à radiação gama de 23,9 KeV, para permitir as medidas por Efeito Mössbauer ¹¹⁹Sn.

Neste trabalho, testamos os seguintes tipos de substratos: safira, quartzo, mica, kapton e o berílio recoberto com colóidio. Os dois últimos não permitem fazer as medidas de resistividade elétrica. Já a mica pareceu bastante satisfatória, entretanto tivemos dificuldades de encontrar amostras absolutamente isentas de estanho. A safira sintética, polida ao grau do polimento ótico, é o substrato universalmente usado por ser um ótimo dielétrico e apresentar alta condutibilidade térmica a baixas temperaturas. Para nós, entretanto, ela possui alguns inconvenientes: é material importado e de alto custo, além de absorver 60% do gama Mössbauer por milímetro de espessura. Por isso testamos com sucesso, substratos de quartzo sintético, polidos ao grau de polimento ótico, produzidos no mercado nacional e de baixo custo. Eles são preparados na forma de discos de 25 mm de diâmetro e 0,33 mm de espessura. O quartzo é conhecido como excelente dielétrico, sendo a sua condutibilidade térmica a 4,2K um pouco pior do que a da safira. Entretanto na temperatura de 10K, que é muito próxima da nossa temperatura de deposição, a condutibilidade térmica do quartzo é equivalente à da safira, valendo ambos 10W/cmK (ver Apêndice E). A temperatura dos filmes de SnMn durante o processo de deposição, medida com um termo-par cuidadosamente ancorado diretamente no centro do substrato, é sempre inferior a 20K. A transparência do quartzo à radiação gama é semelhante à da safira, restando a possibilidade de se trabalhar com lâminas ainda mais finas (0,25 mm), as quais já se tornam bastante frágeis e devem ser usadas com muito cuidado.

4.3 - O CONTROLE DA COMPOSIÇÃO

Para podermos programar a realização de uma experiência, onde as medidas serão realizadas "in situ", é absolutamente necessário a determinação prévia da composição química da fase a ser formada. Para tal, precisamos monitorar as taxas de deposição de cada um dos dois feixes de vapor metálico, de preferência durante todo o processo de deposição. Para isso nós utilizamos cristais osciladores de quartzo, que possuem uma sensibilidade para detecção de pequenas quantidades de massa, ainda melhor do que uma micro-balança tradicional.

O monitor utiliza as propriedades piezoelétricas do quartzo, para construir um transdutor, na forma de uma pastilha que, contactada em suas faces é feita parte de um circuito oscilador, cuja frequência de ressonância é inversamente proporcional à espessura da pastilha. Os coeficientes de temperatura da frequência do transdutor piezoelétrico possuem termos positivos e negativos cuja magnitude depende da direção de vibração com respeito aos eixos cristalográficos. Desde que as variações de frequência resultantes de flutuações de temperatura afetam a precisão das determinações de massa, os cristais de quartzo são cortados numa orientação onde os coeficientes de temperatura da frequência tendem a se compensarem mutuamente. Tal é o caso do chamado "corte AT", que forma um ângulo com o eixo c do cristal de quartzo, compreendido no intervalo de $35^{\circ}10'$ a $35^{\circ}20'$ (19).

Para a medida da frequência usamos um equipamento digital (deposímetro), que utiliza um segundo transdutor comparador em frequência fixa, o que permite uma leitura precisa com até sete dígitos e em larga faixa de frequência. Ele trabalha acoplado com

um micro-processador o qual fornece a variação média da frequência a cada intervalo de 10 segundos. Este deposímetro que oferece ainda outras possibilidades, foi especialmente desenvolvido pela Divisão de Informática do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Utilizamos cristais de quartzo circulares do "corte AT", levemente biselados, com 12,5 mm de diâmetro e 0,33 mm de espessura, que apresentam uma frequência de ressonância em 5 MHz. Eles são adquiridos sob encomenda à firma Radio Cristais do Brasil, S.A., e se comportaram bem melhor do que cristais importados de várias origens, por nós testados. Eles apresentam uma sensibilidade para a detecção de massa depositada de 20 nano-gramas/Hz. Estes cristais se prestam especialmente para o monitoramento no intervalo de temperatura de 4 a 25 K, onde apresentam uma variação linear da frequência com a temperatura possuindo um coeficiente muito pequeno da ordem de 1 Hz/K ⁽²²⁾. Após o equilíbrio térmico, o deposímetro possui uma ótima estabilidade em frequência, sempre melhor do que 1 Hz por hora.

Utilizamos uma configuração com três monitores. Dois deles são fixos e medem uma fração do fluxo de massa de cada um dos feixes de vapor. O terceiro é móvel na direção vertical, e mede a deposição conjunta dos dois feixes. Com isso podemos garantir que a composição química do filme é constante durante todo o seu processo de deposição.

Atenção especial é dada na focalização dos fornos com o objetivo de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano do substrato. Para isso é necessário trabalhar com as colimações dos fornos bem abertas para obtermos uma maior divergência dos feixes, sendo que o substrato irá interceptar apenas uma pequena área da zona "iluminada" por eles. Isto implicou na queda do rendimento dos for

nos a valores da ordem de 1 %. Dito de outra forma, de cada cem partes evaporadas apenas uma é condensada sobre o substrato.

Após a retirada das amostras da câmara de vácuo a composição das ligas é confirmada por métodos químicos, seja por Absorção Atômica método da micro-injeção, que apresenta uma sensibilidade melhor do que 1 p.p.m.^(*) ou por Fluorescência de Raios X.

4.4 - O PREPARO DOS FILMES

O substrato de quartzo, onde será depositado o filme, é previamente limpo com a mesma técnica usada em limpeza ótica de vidros: primeiro ele é submerso no detergente "Extran MA02 Neutral" da Merck por cerca de duas horas, depois segue para um limpador a ultra-som por cerca de 15 minutos. A seguir é lavada com água corrente, água destilada, água de-ionizada e, finalmente, com acetona P.A.

O estanho utilizado é enriquecido em 85% no isótopo Mössbauer ^{119}Sn , adquirido sob a forma de óxido, com pureza de 99,99% (4N). Ele é reduzido às vésperas da sua utilização em corrente de hidrogênio purificado, por 2 horas a 600°C . O manganês é de origem Johnson Matthey Chemicals, obtido eletroliticamente na forma de flocos com pureza de (4N5). Entretanto o manganês é um elemento muito reativo e, mesmo em frascos recém abertos, já é visível a sua oxidação superficial. Por isso, esta oxidação é removida, no momento da sua utilização, pela corrosão com ácido clorídrico diluído a 10%, até a peça apresentar uma cor branca metálica.

^(*) Comunicação pessoal Prof. H. Mickleley, Departamento de Química, PUC-RJ.

ca. A seguir ela é lavada, o mais rapidamente possível, em água de-ionizada e submersa em éter de petróleo P.A., que a protege de novas oxidações pelo oxigênio e vapor de água ambientes. A partir de então, o manganês é triturado, transferido para o cadinho de alumina, o qual segue para o evaporador, e deste para a câmara de vácuo, sempre imerso em éter de petróleo, o qual só será eliminado através do sistema de vácuo.

A fim de garantir a pureza das ligas a serem formadas, deve-se aquecer previamente o material a evaporar para eliminar todos os gases de oclusão. O estanho funde a 232°C apresentando pressão de vapor muito baixa, até 700°C , o que permite o seu degasamento sem nenhum problema. Já o manganês apresenta alta pressão de vapor a temperaturas bem inferiores a do seu ponto de fusão (ver Apêndice E). Agravando o problema, o processo de corrosão superficial com ácido clorídrico a que foi submetido, parece introduzir significativas quantidades de hidrogênio com a possível formação de um hidreto. Por isso, o manganês é evaporado previamente fora da região do substrato, em pressão de vapor de 10^{-3} mbar e por tempos de 10 a 15 minutos, o que, pela indicação do transdutor de quartzo, parece ser suficiente para eliminar todos os gases por ele absorvidos.

Os nossos filmes são feitos sempre com baixas taxas de crescimento, no intervalo de 0,1 a 0,2 nm/s, o que com a nossa geometria, exige pressões de vapor da ordem de 10^{-3} mbar, correspondendo a temperaturas de evaporação de $\sim 1.100^{\circ}\text{C}$ para o estanho, e de $\sim 860^{\circ}\text{C}$ para o manganês.

Uma tentativa de evaporar com taxas de 1 nm/s, na fase 50% at.Mn, mostrou a formação predominante de β -Sn, mais um intermetálico com campo hiperfino de ~ 138 KOe à temperatura ambiente,

que não coincide com o dos intermetálicos conhecidos. Este resultado pode ser explicado em parte porque com o aumento da taxa de condensação aumenta-se a probabilidade de formação de dímeros, trímeros, etc., formando-se aglomerados mais lerdos que irão se constituir em centros de nucleação, os quais propiciam a formação da fase cristalina.

4.5 - A CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO AMORFO

O estado amorfo é um estado meta-estável e tende a se transformar continuamente em estados termodinâmicos progressivamente mais estáveis. A evolução do sistema se dá por dois tipos de processos: por relaxação estrutural e por cristalização. Tanto por tratamento térmico como também por efeito do tempo, a estrutura interna do material amorfo vai relaxando, através, principalmente, dos mecanismos de difusão atômica, no sentido de corrigir tensões internas congeladas no processo de condensação do filme.

Os processos de cristalização são, em geral, muito complexos e dependem da soma de um número de parâmetros cinéticos, bem como de fatores termodinâmicos. Taxas de nucleação e de crescimento, as quais dependem da entropia de fusão e da energia da interface amorfo-cristalina, passam a ser parâmetros importantes. Vários modos de cristalização são refletidos em diferentes morfologias cristalinas e dependem tanto da temperatura do processo quanto da composição química da liga⁽²³⁾, bem como do método de preparação.

A difração de elétrons e a microscopia eletrônica são técnicas muito utilizadas para a caracterização do estado amorfo

de um material. Entretanto, abaixo de 2 nm elas perdem resolução, além de serem técnicas sofisticadas.

Devido ao livre caminho médio em sistemas amorfos ser da ordem de $0,2 \text{ nm}$ ⁽¹⁰⁾ a resistividade elétrica pode ser sensível não só à transição amorfo-cristalina, mas também aos processos de relaxação da estrutura amorfa. Por isso ela tem sido utilizada com confiança para a caracterização do estado amorfo e de seus processos de transformação, especialmente em filmes obtidos pelo congelamento do vapor, onde ela pode ser facilmente realizada "in situ", sem a quebra das condições de UHV, o que significa trabalhar com a amostra limpa.

Para a grande maioria dos sistemas amorfos, os processos de relaxação da estrutura são detectadas por um decréscimo contínuo da resistividade elétrica com a temperatura (coeficiente de temperatura da resistividade (TCR) negativo), sendo que na transição amorfo-cristalina (caracterizada por uma temperatura de rápida cristalização) o decréscimo é intenso e marcado. Tal é o caso do sistema a-SnMn, onde estudo publicado recentemente ⁽⁵⁾ mostra que o valor (negativo) do TCR se anula na mesma concentração em que se anula a temperatura de transição amorfo-cristalina. Este fato demonstra, segundo o autor da referência ⁽⁵⁾, que para o sistema a-SnMn, o sinal negativo do TCR é característico da estrutura amorfa.

Uma curva típica da variação da resistividade com a temperatura por nós obtida é apresentada na Figura 5.1 para a fase a-Sn₇₅Mn₂₅, onde podemos ver que, para esta concentração, a cristalização já se processa numa faixa de temperatura mais alargada. Para concentrações inferiores em manganês o processo é mais marcado. Após o ciclo térmico mostrado na figura, o espectro Mössbauer

já apresenta uma mistura de fase amorfa mais estanho beta, indicando que houve a cristalização parcial da liga em questão. Após ficar uma semana à temperatura ambiente ela cristaliza completamente com a segregação de β -Sn e α -Mn, de acordo com os espectros de EM e difração de raios X.

A Figura 5.2 mostra as variações da resistividade para a fase $a\text{-Sn}_{40}\text{Mn}_{60}$, onde a numeração de zero a quatro indica o caminho térmico seguido pela amostra. Os pontos zero e um estão separados por um lapso de tempo de 8 horas (mantida a temperatura fixa em 5,5K) durante o qual ocorre um decréscimo de 14% no valor da resistividade. Acreditamos que este acentuado decréscimo temporal da resistividade em 5,5K deva ser atribuído, principalmente, à relaxação na configuração dos spins da fase magnética vidro de spin, pois como podemos ver pela Figura 5.2, as relaxações estruturais só se tornam pronunciadas acima de 50K. Diferentemente do caso anterior, as variações da resistividade mostradas para a fase $a\text{-Sn}_{40}\text{Mn}_{60}$ não correspondem a processos de cristalização detectáveis por EM ou difração de raios X.

Na Tabela 5.1 apresentamos alguns dados inferidos das medidas de resistividade em função da concentração de Mn. O parâmetro $(\frac{R_f - R_i}{R_i})_{5K}$ é usado para acompanhar o sinal de TCR, sendo R_i = resistência inicial do filme recém condensado, R_f = resistência após tratamento térmico à temperatura ambiente, ambas medidas a 5,5K. Como os efeitos dos processos de relaxação são, em geral, dependentes da temperatura e do tempo, e como foi discutido na Seção 3.4, a resistividade é feita no mesmo filme em que se faz o Efeito Mössbauer, sendo este a ferramenta principal deste estudo, a história térmica das amostras é condicionada pelas medidas de EM. Por causa disso, na Tabela 5.1 a temperatura de cristalização

(T_{cr}) é dada apenas em relação à temperatura ambiente (TA), e o coeficiente de temperatura é apresentado qualitativamente em termos do seu sinal.

Para valores de x inferiores a 30, as amostras cristalizam abaixo da TA com a formação de β -Sn e α -Mn detectados por EM e difração de raios-X. Com o aumento da concentração de manganês elas vão se tornando mais estáveis, cristalizando-se lentamente à TA, podendo levar vários dias ($x = 30$) ou até um ano ($x = 68$) para ocorrer a cristalização de mais de 50% do material. Na faixa concentrada em manganês o processo de cristalização parece ser bem mais complicado com a formação de um intermediário meta-estável cujos parâmetros de EM e de raios-X não coincidem com nenhum dos intermetálicos conhecidos. Aparentemente é este intermediário que está sendo formado a partir da fase amorfa, que vai se decompor, com a segregação final da liga nos elementos β -Sn e α -Mn.

O que é mais notório na Tabela 5.1 é a inversão do sinal do coeficiente de temperatura da resistividade a partir de 68% at. manganês. Como comentamos acima, para o sistema a-SnMn o sinal negativo de TCR é característico da fase amorfa, enquanto que o sinal positivo está associado à fase cristalina, o que nos permite concluir que a inversão do sinal de TCR deve estar refletindo algum grau de cristalização ainda que incipiente. Queremos ressaltar que esta possível cristalização parcial absolutamente não é detectada por difração de raios-X, mesmo após deixar as amostras por vários dias à temperatura ambiente.

Por outro lado, a variação temporal da resistividade vai diminuindo ao nos aproximarmos da região concentrada em manganês, sendo muito pequena em $x = 85$, e totalmente ausente em $x = 95$. Co

mo veremos no Capítulo 5, a ausência da relaxação temporal da resistividade estará relacionada à ausência da fase vidro de spin.

TABELA 4.5.1 - Sinal do coeficiente de temperatura da resistividade, e temperatura de cristalização (T_{cr}) para o sistema $a-Sn_{100-x}Mn_x$ (ver texto).

x	$\left(\frac{R_f - R_i}{R_i}\right)_{5,5K}$	T_{cr}
9	negativo	< TA
16	negativo	< TA
25	negativo	< TA
30	negativo	~ TA
44	negativo	> TA
47	negativo	> TA
60	negativo	> TA
68	positivo	> TA
85	positivo	> TA
95	positivo	> TA

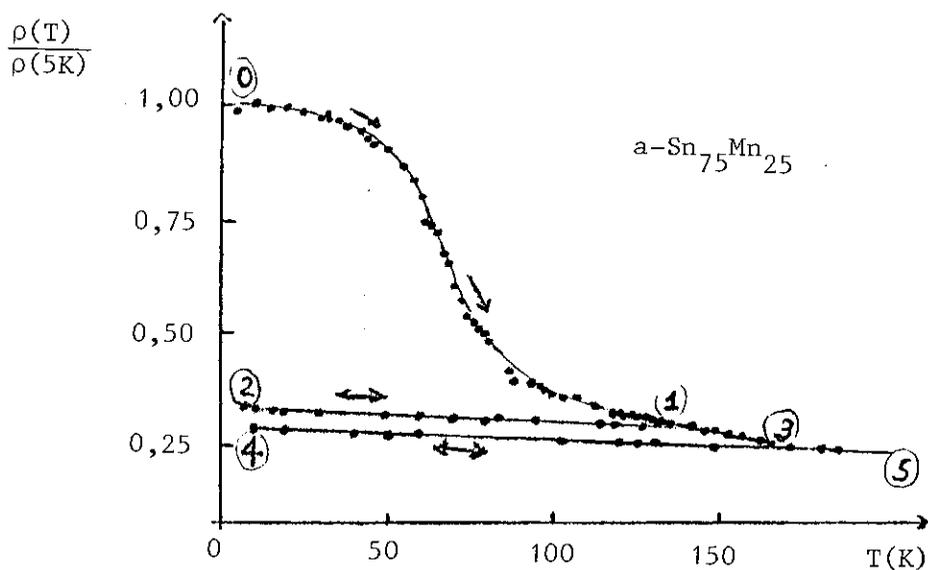


Figura 4.5.1 - Resistividade elétrica em função da temperatura para a fase $a\text{-Sn}_{75}\text{Mn}_{25}$. Os ramos reversíveis são indicados por flechas duplas.

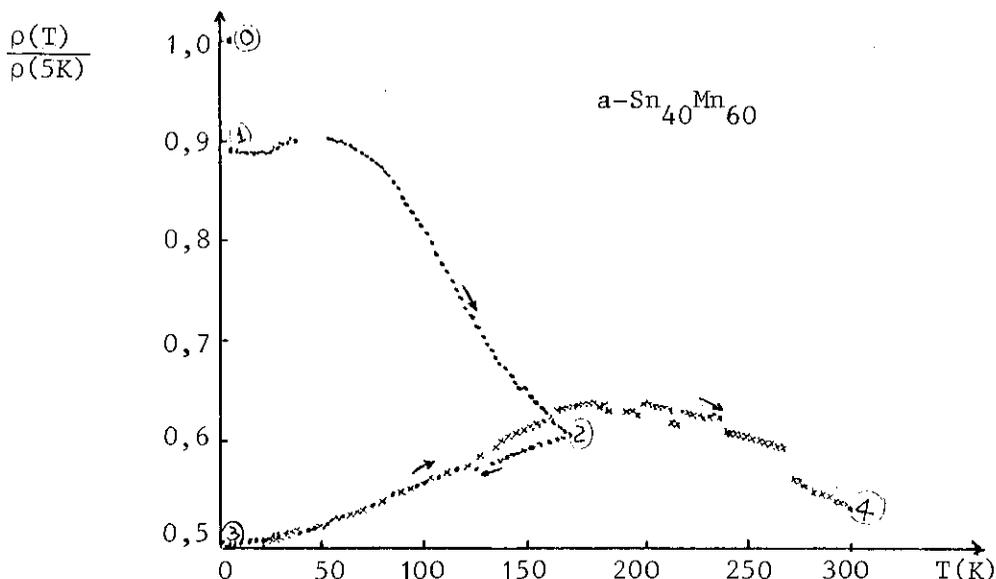


Figura 4.5.2 - Resistividade elétrica em função da temperatura para a fase $a\text{-Sn}_{40}\text{Mn}_{60}$. Entre os pontos 0 e 1 há um intervalo em tempo de 8 horas. Os pontos indicam o primeiro ciclo térmico mostrando a relaxação estrutural incompleta, que tende a se completar no segundo ciclo (cruzinhas). A descontinuidade da curva acima de 170K surge devido a problemas metalúrgicos.

O SISTEMA AMORFO $\text{Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$:
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS MÖSSBAUER

O sistema amorfo $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ foi produzido por congelamento do vapor a temperaturas próximas à de hélio líquido, na faixa de concentração de 9 a 95% atômico de manganês, conforme descrito no Capítulo 4, e os resultados das medidas experimentais realizadas "in situ", tal como descrito no Capítulo 3, serão agora apresentados e discutidos. Alguns resultados preliminares já foram publicados em (24).

5.1 - O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

Ao combinarmos dois elementos A e B em uma liga binária AB, a variação de deslocamento isomérico que se observa em função da concentração tem sua origem nas possíveis variações de volume atômico ocasionadas por pressão da rede ou em processos de transferência de carga.

O volume atômico do estanho metálico (considerando os raios de Goldschmidt) é $v(\text{Sn}) = 27 \text{ \AA}^3$ e o correspondente volume atômico do manganês é $v(\text{Mn}) = 12 \text{ \AA}^3$, ou seja, um átomo de estanho em uma rede de manganês sentiria uma significativa redução de volume de: $((27-12)/27) \times 100 = 54\%$, que dá origem à pressão da

rede.

Não conhecemos medidas de efeitos de pressão sobre o deslocamento isomérico para o sistema SnMn, porém existem medidas de EM ^{119}Sn no sistema análogo SnFe (0,5% at. Sn em ferro) que fornecem ⁽²⁵⁾ para o sítio do Sn:

$$\frac{\partial \text{IS}}{\partial P} = 4,4 \times 10^{-4} \text{ (mm/s)/Kbar} \quad . \quad (5.1.1)$$

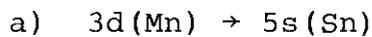
Podemos esperar que o módulo de $\partial \text{IS}/\partial P$ varie com a concentração, porém vamos admitir que não ocorram mudanças de sinal. Vamos supor também que ferro e manganês, quando dissolvidos em estanho, se comportam de forma semelhante do ponto de vista da pressão. Então, tal como no sistema estanho-ferro, também no sistema estanho-manganês, um acréscimo de pressão deverá produzir uma variação positiva no deslocamento isomérico.

Na Figura 1.1 e Tabela 1.1 apresentamos os valores do deslocamento isomérico em função da concentração de manganês, que correspondem ao baricentro dos espectros hiperfinos magnéticos a 5,5K. Notamos o decréscimo acentuado e de forma não linear de IS, que reflete uma diminuição continuada na densidade de elétrons s no núcleo do átomo de estanho, à medida que aumentamos a concentração de manganês. O deslocamento isomérico mede diretamente a densidade de elétrons s no núcleo ($\rho_s(0)$) do átomo Mössbauer, sendo que para o caso do ^{119}Sn , quanto maior o IS maior será $\rho_s(0)$ ⁽¹⁴⁾.

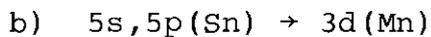
O efeito de pressão da rede se fosse o determinante neste caso, deveria agir no sentido de aumentar o deslocamento isomérico, pois a pressão da rede aumenta à medida que o volume atômico diminui, ou seja, à medida que aumenta a concentração de manganês, o que é o oposto do observado. Logo, concluímos que a varia

ção do deslocamento isomérico no sistema a-SnMn não tem sua origem principal em efeitos de pressão da rede, devendo o seu decréscimo ser atribuído a processos de transferência de carga.

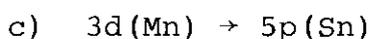
Vamos agora tentar estabelecer, ainda que de forma empírica, qual o tipo principal de transferência de carga que ocorre entre os átomos de estanho e manganês. Para tal vamos analisar três possibilidades:



A transferência de carga da banda 3d do Mn para a banda 5s do estanho faria $\rho_s(0)$ do estanho crescer, e portanto, deveria crescer o IS no estanho, ao contrário do que foi observado.



Para testar esta possibilidade vamos fazer uma analogia com o sistema amorfo a-SnFe, obtido também pelo congelamento do vapor, e onde o deslocamento isomérico decresce com a concentração de ferro quando medido, tanto no sítio do estanho quanto no sítio do ferro⁽⁷⁾. Uma transferência de elétrons da banda sp do Sn para a banda d do Fe, faria aumentar a densidade de elétrons d aumentando a blindagem sobre os elétrons s, o que faria $\rho_s(0)$ decrescer, o que para o caso do ferro deveria fazer o IS crescer, ao contrário do observado em (7). Portanto, por analogia com o sistema a-SnFe nós vamos concluir que também no sistema a-SnMn não ocorre transferência de elétrons da banda sp do estanho para a banda d do manganês.



Este processo faz crescer a densidade de elétrons p no átomo de Sn, o que aumenta o efeito de blindagem sobre os elé -

trons s, fazendo decrescer $\rho_s(0)$ no estanho e portanto decrescer o deslocamento isomérico medido no ^{119}Sn , o que de fato é observado. Este processo também explica a diminuição do IS medido no ^{57}Fe com o aumento da concentração de ferro observado no sistema a-SnFe ⁽⁷⁾: o decréscimo na densidade de elétrons 3d do ferro, diminui a blindagem sobre os elétrons s o que faz crescer $\rho_s(0)$ no ferro e, portanto, diminuir o IS no ^{57}Fe .

Variações não lineares do deslocamento isomérico com a concentração, tal como na Figura 1.1, são típicas de processos de transferência de carga. A variação total de $\sim 0,8$ mm/s indica que o processo deve envolver também uma diminuição na densidade de elétrons s do Sn concomitante ao mecanismo descrito acima, sugerindo que a configuração de primeiros vizinhos do átomo de estanho não obedece a uma distribuição aleatória, como prognosticado pelo modelo de empacotamento denso de esferas duras (DPHS), mas sim que ela deve se estabelecer de acordo com determinadas preferências químicas, o que aponta no sentido de uma estrutura com uma ordem de curto alcance (SRO) definida ⁽⁴⁾.

Na Figura 1.1 vemos que o deslocamento isomérico dos compostos intermetálicos, diferem razoavelmente das correspondentes fases amorfas, o que é uma indicação de que a coordenação ao redor do átomo de estanho nas fases amorfas não deve corresponder à sua coordenação nos estados cristalinos correspondentes, donde somos induzidos a concluir que a SRO que se estabelece no estado amorfo do sistema a-SnMn não deve corresponder à SRO dos compostos intermetálicos correspondentes.

5.2 - FASE PARAMAGNÉTICA

Todas as fases do sistema $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$, para x entre 9 e 95, por nós analisadas, apresentaram temperaturas de cristalização bem acima da temperatura de ordenamento magnético. Isso tornou possível a medida da interação quadrupolar, no seu estado amorfo, ao longo de toda a faixa de concentração. Para evitar a possibilidade da formação de aglomerados de curto alcance, remanescentes da fase magnética, as medidas da fase paramagnética foram feitas na temperatura de 150K, que é três vezes maior do que as correspondentes temperaturas de ordenamento magnético (ver Seção 5.3).

Os espectros Mössbauer paramagnéticos, em função da concentração de manganês, são apresentados nas Figuras 2.1(a) e (c). Para $x = 9$ ocorre apenas uma linha de absorção com largura de 0,98 mm/s, igual à que se obtém com um absorvedor padrão de $\beta\text{-Sn}$, e portanto, o desdobramento quadrupolar (QS) desta fase está abaixo da sensibilidade do método. Para $x = 16$ em diante surge uma série de dupletos paramagnéticos de linhas alargadas mas, surpreendentemente bem definidos. Devido à desordem introduzida no processo de amorfização do sistema, devemos esperar que os valores do gradiente de campo elétrico (EFG) variem de sítio para sítio. Entretanto, é surpreendente o fato de se observar um dupletos quadrupolar bem definido, tendo em vista que não podemos "a priori" esperar uma distribuição estreita de EFG.

A segunda característica marcante dos espectros paramagnéticos é que eles se apresentam na forma de um dupletos assimétrico até x próximo de 85. A assimetria do dupletos não depende da orientação relativa da amostra com a direção da radiação gama, o que nos indica que ela não é causada por efeitos de textura. A as

simetria também não muda com a variação da temperatura na faixa de 70 a 300K, o que indica, como era de se esperar em um sólido amorfo, que ela não pode ser atribuída ao efeito Goldanskii-Karyagin. De fato, dubletos paramagnéticos assimétricos são exibidos por praticamente todos os sólidos amorfos de metal de transição com metalóide.

Devido à não equivalência dos sítios em um sólido amorfo, podemos esperar que haja, não só uma distribuição de desdobramentos quadrupolares, mas também de deslocamentos isoméricos. Entretanto, se estas duas distribuições forem independentes, elas geram sempre dubletos simétricos. A única possibilidade de explicar o surgimento de um dubleto assimétrico é assumir uma correlação entre a distribuição de desdobramentos quadrupolares e a de deslocamentos isoméricos ⁽²⁶⁾. Para tal, a correlação mais simples possível é a linear ⁽²⁷⁾ do tipo:

$$IS = b + a (QS - QS_{\min}) \quad , \quad (5.2.1)$$

onde a e b são parâmetros de correlação obtidos do ajuste dos espectros. Vale notar, desde que os valores ajustados para a são muito pequenos ($|a| \leq 0,070$), a forma exata da correlação (5.2.1) não apresenta um efeito notável na distribuição de deslocamentos isoméricos. O resultado dos ajustes assim obtidos está resumido na Tabela 2.1, e as correspondentes distribuições de desdobramentos quadrupolares, $P(QS)$, são apresentadas nas Figuras 2.1(b) e (d). As variações de \overline{QS} com a concentração são também apresentadas na Figura 2.2.

A vantagem deste processo de ajuste é uma descrição acurada dos espectros permitindo que as mudanças produzidas ao vari-

amos a concentração possam ser monitoradas prontamente através dos parâmetros a , b , \overline{QS} , \overline{IS} e σ .

O terceiro ponto a ressaltar nos espectros paramagnéticos apresentados na Figura 2.1 é a inversão na assimetria do duplo quadrupolar que ocorre em concentração um pouco inferior a 60% at.Mn, e que pode ser acompanhada pela inversão do sinal do parâmetro a na Tabela 2.1. Em particular, quando a é positivo, os átomos de Sn que possuem maior QS também apresentam maior IS; quando a é negativo, quanto maior QS menor será IS. Para $x = 85$ e 95 vemos que a assimetria do duplo desaparece ($a = 0$), acompanhada pela diminuição do valor de \overline{QS} , e também da largura das distribuições de QS, como podemos acompanhar pela diminuição nos valores dos desvios padrão correspondentes (Tabela 2.1).

Vale ressaltar que os parâmetros a e b são interdependentes dentro de um certo intervalo, definido em parte pela qualidade dos dados experimentais. Outrossim, a e b são ajustados por processos de tentativa e erro e, portanto, o significativo não são os seus valores estritos, mas as suas tendências de variação em função da concentração, comparando, sempre que possível, espectros de mesma estatística.

A Tabela 2.1 mostra que o deslocamento isomérico médio (obtido pela relação $\overline{IS} = b + a\overline{QS}$) apresenta a mesma tendência de variação do deslocamento isomérico da fase magnética a 5,5K, o qual é reproduzido na coluna 7. Comparando-se as colunas 2 e 7, pode-se ver que o parâmetro b não possui valores arbitrários, mas está intimamente relacionado ao deslocamento isomérico não correlacionado, apresentando a mesma tendência de variação. Portanto, a equação (2.1) deve ser mais do que uma simples equação algébrica, podendo ter o parâmetro a também um significado físico de -

finido.

Acreditamos que a inversão na assimetria do dubleto deve estar refletindo mudanças significativas com a concentração, a nível do ordenamento dos primeiros vizinhos do átomo de estanho. Colocamos como uma hipótese a possibilidade desse evento, que é acompanhado pela inversão do sinal do parâmetro a , estar refletindo a inversão no sinal do EFG à medida que variamos a concentração.

De passagem, é importante lembrar que, em metais não cúbicos, a contribuição local (eq^{loc}) ao EFG que surge da distribuição não esférica dos seus elétrons de condução, é sempre preponderante comparada à contribuição eletrostática (eq^{ion}), isto é : $eq^{loc} = -K eq^{ion}$, onde $K = +3$ para a grande maioria dos sistemas metálicos ⁽²⁸⁾. Desde que os sistemas amorfos são eletronicamente bem mais localizados, a contribuição local ao EFG pode ser ainda mais significativa, portanto, a inversão do sinal de EFG é uma perspectiva fisicamente viável ao variarmos a concentração.

A inversão na assimetria do dubleto quadrupolar com a variação da concentração, foi também observada recentemente em dois sistemas onde ocorre SRO, quais sejam o a-CoSn ⁽⁸⁾ e o a-FeZr ⁽²⁹⁾, permanecendo a sua interpretação um problema ainda em aberto.

A significativa variação do desdobramento quadrupolar médio em função da concentração apresentada na Figura 2.2, é totalmente incompatível com o modelo de empacotamento denso de esferas duras, refletindo a existência de uma ordem de curto alcance que se modifica à medida que varia a concentração. Se a SRO que se estabelece, estivesse relacionada às correspondentes SRO das fases cristalinas, deveríamos esperar um estreitamento na largura

das distribuições de desdobramentos quadrupolares na região de concentração correspondente às fases intermetálicas. Entretanto, o desvio padrão apresentado na coluna 6 da Tabela 2.1 parece não confirmar esta possibilidade.

Qualquer modelo estrutural para sólidos amorfos deverá necessariamente explicar todos estes eventos a nível de ordem de curto alcance. Neste sentido, a Espectroscopia Mössbauer representa um teste muito mais severo para os modelos estruturais, do que a função de distribuição radial, que se obtém de experiências de difração de raios-X ou de elétrons.

O prosseguimento a nível experimental no sentido de um maior detalhamento da SRO, deverá ser feito com a determinação do sinal do EFG nas fases amorfas e cristalinas, o que se consegue com a aplicação de campos magnéticos intensos na correspondente fase paramagnética da amostra.

5.3 - A FASE MAGNÉTICA

Os espectros Mössbauer do sistema $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ a 5,5 K, onde eles mostram a presença de um campo hiperfino transferido ao núcleo do Sn, são apresentados na Figura 3.1, juntamente com as respectivas distribuições de campo $P(H_1)$. Em $x = 16$ temos uma linha alargada, típica de distribuição de campos, que irá se separar em um dubleto magnético, já bem delineado em $x = 30$, no qual cada linha corresponde a um tripleto não resolvido. Com o aumento da concentração de manganês, a separação do dubleto magnético de início aumenta, para depois inverter o comportamento. A evolução pode ser melhor acompanhada com o resultado dos ajustes por

distribuição de campo, apresentados na Tabela 3.1, e pela Figura 3.4, que apresenta os valores médios do campo hiperfino de saturação $\bar{H}(0)$, em função da concentração de manganês. Podemos ver que, de início $\bar{H}(0)$ cresce linearmente com a concentração, vai tendendo a um valor de saturação por volta de $x = 68$, para começar a diminuir em $x = 85$, diminuição que se torna notável em $x = 95$. A curva teria a mesma tendência se considerássemos os valores de pico do campo hiperfino (H_p), conforme os dados da Tabela 3.1.

A extrapolação à esquerda da curva de $\bar{H}(0,x)$, mostra que o campo hiperfino tende a valores nulos para $x \sim 8,5$. De fato, as medidas realizadas para $x = 9$, mostram a $T = 5,5$ K, apenas uma linha única com largura de $1,10$ mm/s, que diminui para $1,00$ mm/s ao subir a temperatura, o que indica que o alargamento em $5,5$ K é devido a um incipiente campo hiperfino transferido. Portanto, não existe na curva de $\bar{H}(0,x)$, nenhuma transição marcada, que possa identificar um limite de percolação magnético (pelo menos à sua esquerda).

A determinação da temperatura de ordem magnética (T_f), feita pelo método de varredura térmica em velocidade constante, é apresentada para duas amostras na Figura 3.2. Para usarmos um critério único, T_f é determinada pela pendente máxima à curva experimental, conforme mostrado na Figura 3.2(b).

5.3.1 - A FASE VIDRO DE SPIN

Recentemente, Henger e Korn⁽⁶⁾ publicaram um estudo "in situ" por susceptibilidade a.c. (χ_{ac}), em filmes de $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ para $x = 3$ até 60 , usando um método semelhante ao nosso, em condi-

ções um pouco diferentes. Eles fazem uso de "flash evaporation" sobre um substrato refrigerado a hélio líquido e com vácuos de 10^{-7} a 10^{-6} mbar. Estes autores concluem que a fase magnética à baixa temperatura, apresenta um ordenamento do tipo vidro de spin em toda a faixa de concentração por eles analisada. A identificação é feita pela presença do pico agudo na susceptibilidade a.c., o qual define as temperaturas de congelamento (T_f), que são reproduzidas na Figura 3.3 (triângulos) para podermos comparar com as temperaturas de ordenamento por nós determinadas (ver Tabela 3.1) usando a Espectroscopia Mössbauer, método da varredura térmica em velocidade constante (pontos).

A concordância dos dados medidos pelas duas técnicas (Figura 3.3) é muito boa, sendo que T_f determinada por EM é sempre um pouco superior à determinada por χ_{ac} , refletindo a presença de aglomerados de curto alcance, remanescentes da fase magnética, só detectáveis por EM, tendo em vista que o seu tempo característico de medida (10^{-8} segundos), é significativamente menor do que o tempo característico de medida de χ_{ac} (da ordem de segundos). Portanto as medidas Mössbauer estão coerentes com a descrição feita por Henger e Korn⁽⁶⁾ de que o sistema a-SnMn apresenta a baixas temperaturas um ordenamento magnético do tipo vidro de spin (SG) para concentrações até 60% at.Mn.

Na Figura 3.3 vemos que T_f escala com a concentração de Mn até $x \sim 30$, o que é uma das características de um vidro de spin canônico, sendo consequência de interações que decaem com $1/r^3$, como é o caso da interação de longo alcance RKKY, a qual deve ser a interação dominante nesta região diluída. A lei de escala está refletindo então que T_f deve depender apenas da separação entre os íons magnéticos⁽³⁰⁾.

Na região concentrada, a manutenção do estado vidro de spin deve resultar principalmente da frustração das interações antiferromagnéticas imposta pela estrutura amorfa, havendo também a possibilidade da contribuição de interações competitivas de curto alcance, tendo em vista a conhecida⁽³¹⁾ sensibilidade da integral de troca com a distância interatômica, para os átomos de Mn em seus compostos e ligas.

O estado vidro de spin concentrado é chamado por muitos autores de estado speromagnético. Nós não fazemos esta distinção por acreditarmos que no nosso caso, a fase vidro de spin que se estabelece em região diluída é essencialmente a mesma para regiões mais concentradas.

Comparando-se as Figuras 3.3 e 3.4 podemos dizer que a curva de variação da temperatura de congelamento com a concentração possui, a "grosso modo", a mesma tendência da variação do campo hiperfino em função da concentração. Isso reflete a sensibilidade do campo hiperfino transferido medido no núcleo do ^{119}Sn , às mudanças da estrutura magnética local produzidas pelos átomos de manganês, em função da concentração de manganês. Este fato, também pode ser concluído da Figura 3.5, na qual podemos ver que o campo hiperfino escala com a temperatura de congelamento (para $x = 16$ até 68). A dependência linear de $\bar{H}(0)$ com T_f revela que estes parâmetros estão acoplados pelos mesmos mecanismos, devendo possuir origens comuns.

5.3.2 - A APLICAÇÃO DE CAMPOS MAGNÉTICOS EXTERNOS

As Figuras 3.6 a 3.8, bem como a Tabela 3.2, mostram o resultado da aplicação de campos magnéticos externos em três fa -

ses distintas. A fase para $x = 16$ apresentou uma resposta positiva ao campo externo tipo ferromagnética, como se pode ver pela variação positiva do valor de pico do campo hiperfino H_p , acompanhado pelo estreitamento das respectivas distribuições. Já as fases para $x = 47$ e $x = 68$ se apresentaram magneticamente "duras" em relação ao campo externo, ocorrendo uma nítida diminuição da população de spins próxima a campos nulos, acompanhada do estreitamento das distribuições de campo. A Tabela 3.2 mostra que aparentemente ocorre uma pequena resposta com sinal negativo, como se pode ver pela diminuição tanto de \bar{H} quanto de H_p , o que indica que nestas duas fases o momento magnético do núcleo do ^{119}Sn se orienta em oposição ao campo externo, explicitando diferentes mecanismos de indução de campo em relação à fase $x = 16$.

O comportamento em campo externo, apresentado pelas três fases analisadas, está em acordo com a atribuição de uma ordem vidro de spin feita no diagrama da Figura 3.3. Era de se esperar, que a aplicação de campos de até 40 KOe num sistema vidro de spin, a temperaturas bem abaixo da temperatura de congelamento, não apresentasse resposta significativa por conseguir apenas uma fraca polarização da configuração de spins aleatoriamente congelada. Tal é o que aconteceu nas fases $x = 47$ e $x = 68$. De fato, para se atingir a magnetização de saturação em sistemas não colineares pode ser necessário campos de 10^6 Oe ou mais⁽¹⁾.

A fase $x = 16$ entretanto, apresentou um comportamento "mole", que pode ser entendido considerando que a sua temperatura de congelamento é mais baixa, $T_f = 25\text{K}$, e o fato de que a aplicação de campos magnéticos externos faz decrescer significativamente a temperatura de congelamento, por valores de -7 a -8K para cada 10 KOe aplicado, como demonstrado experimentalmente pela pri -

meira vez para a liga $\text{Cr}_{75}\text{Fe}_{25}$ ⁽³²⁾. Isto significa que, ao aplicarmos campos de 14 e 24 KOe, a $T = 4,2$ K, na fase $x = 16$, devemos estar próximos da transição para a fase paramagnética, estando a configuração de spins apenas parcialmente congelada; daí a sua pronta resposta ao campo externo.

5.3.3 - A FASE TIPO ANTIFERROMAGNÉTICA

Passamos agora a comentar as fases para $x = 85$ e $x = 95$ para as quais ocorre uma diminuição do campo hiperfino com o aumento da concentração de manganês, acompanhada pelo abaixamento da temperatura de ordem magnética.

A única possibilidade capaz de promover um decréscimo no campo hiperfino local (considerando que não haja variações significativas nos momentos magnéticos) é que ao passarmos para a região concentrada em manganês, estejamos favorecendo os mecanismos que tendem a acoplar os spins de forma antiparalela, favorecendo o estabelecimento de uma ordem do "tipo anti ferromagnética", identificada como AF no diagrama da Figura 3.3.

A linha pontilhada à direita da Figura 3.3, extrapolando a temperatura de congelamento para valores nulos em $x = 100$ (o mesmo vale para a curva $\bar{H}(0,x)$ na Figura 3.4) é baseada no resultado da referência ⁽³³⁾, que mostra que não ocorre ordenamento magnético para o manganês puro amorfo, até temperaturas de 1,5K. Por outro lado, o $\beta\text{-Mn}$, que também não mostra ordem magnética até 1,5K ⁽³⁴⁾, passa a apresentar um ordenamento antiferromagnético abaixo de 36 K ao se dissolver 5% at. de estanho em sua rede ⁽³⁵⁾, o que mostra que o aparecimento de uma ordem magnética para o manganês puro pela adição de 5% at. de Sn não é exclusiva da fase amorfa.

Os espectros Mössbauer a 5,5K, para $x = 85$ e $x = 95$, (Figura 3.1c), apresentam uma pequena assimetria, que pode ser ajustada admitindo-se um pequeno desdobramento quadrupolar residual (da ordem de 0,30 mm/s), o que aparentemente indica que começa a ocorrer alguma correlação entre o eixo principal do gradiente de campo elétrico e o momento magnético local, fato que pode estar refletindo a presença de alguma organização estrutural, ainda que incipiente. Esta possibilidade parece ser também induzida pelos dados das correspondentes fases paramagnéticas (Tabela 2.1), que mostram a sensível diminuição do valor médio do desdobramento quadrupolar, acompanhada pela diminuição das larguras de linha do dupletto (que se reflete no estreitamento da largura das distribuições P(QS)).

Conforme os dados da Seção 4.5, esta possível organização estrutural parcial, não foi detectada por difração de raios X, mas deve estar relacionada com a mudança do sinal do coeficiente de temperatura da resistividade. Além disso, a ausência de relaxações temporais nas medidas de resistividade para estas duas fases tende a indicar a diminuição do grau de frustração sobre as interações antiferromagnéticas, que deve ser o mecanismo responsável pela manutenção do estado vidro de spin concentrado. A diminuição do grau de frustração reflete necessariamente a diminuição do grau de desordem interna no sólido.

O problema da caracterização da ordem magnética em um sólido amorfo com a predominância de interações antiferromagnéticas, é basicamente o de determinar a faixa sobre a qual se estende a correlação antiparalela dos spins. A diminuição do grau de frustração, pode tornar esta coordenação razoavelmente larga, estendendo-a por, pelo menos, umas dez camadas de átomos primeiros

vizinhos, quando então podemos falar de ordem antiferromagnética ⁽³⁶⁾, ao passo que, com o aumento do grau de frustração, a ordenação pode se dar só sobre uma ou duas camadas, e então a ordem será do tipo vidro de spin.

5.3.4 - A FASE MISTA

Por fim, vamos comentar a faixa central do diagrama de fases proposto, identificado na Figura 3.3 como fase mista. Na Figura 3.9 apresentamos a variação dos espectros Mössbauer com a temperatura, para a fase $\text{Sn}_{32}\text{Mn}_{68}$. O resultado dos ajustes está na Tabela 3.3 e na Figura 3.10, onde apresentamos as variações do campo hiperfino médio em função da temperatura, em valores normalizados. Nela, vemos um caso típico de dupla transição magnética; o primeiro ordenamento ocorrendo a 65 K e o segundo em $\sim 13,5$ K. Esta segunda transição magnética, explica a "anomalia" das curvas da Figura 3.2 (região pontilhada) explicitando ao mesmo tempo a potencialidade do método de varredura térmica em velocidade constante.

Uma segunda análise em temperatura, para a fase $x = 44$, mostrou um comportamento completamente análogo, com uma primeira transição a 55,5 K e a segunda em $\sim 10,5$ K.

A dupla transição magnética pode estar associada a um fenômeno de reentrância ⁽³⁷⁾ ou a efeitos de inhomogeneidade magnética dos filmes, onde então cada transição corresponderia ao ordenamento de fases magnéticas distintas.

A Figura 3.9(b) mostra que as distribuições de campo hiperfino para $T = 4,2$ e 8 K são assimétricas, apresentando um

ombro para campos altos. Este ombro, aparentemente desaparece para temperaturas de 30K em diante, o que nos induz a interpretá-lo como representante de uma segunda fase magnética que se ordena em $\sim 13,5$ K e, portanto, a associar o fenômeno da dupla transição à não homogeneidade magnética da amostra.

A região do diagrama de fases, caracterizada como fase mista, deve ser entendida então, no sentido de uma mistura de fases, com a presença de uma fase vidro de spin cujo ordenamento é dado pela curva $T_f(x)$, e de uma outra fase do "tipo antiferromagnética" com ordenamento a temperaturas mais baixas. À medida que aumenta a concentração de Mn vamos favorecendo o predomínio da fase tipo antiferromagnética, devido à diminuição do grau de frustração e o conseqüente aumento da correlação de spins.

Note que a inomogeneidade magnética não deve corresponder a uma inomogeneidade química, como parecem demonstrar os bem definidos dubletos quadrupolares das correspondentes fases paramagnéticas.

Por causa da instabilidade das amostras, não foi possível repetir as medidas em função da temperatura para caracterizar o fenômeno da dupla transição magnética com mais cuidado, próximo à segunda transição. A interpretação atual, no sentido da inomogeneidade magnética foi baseada na observação de um efeito de pequena magnitude e deverá ser confirmada com medidas de boa qualidade ao longo de toda a faixa de concentração, não estando completamente descartada a possibilidade da ocorrência do fenômeno de reentrância.

TABELA 5.1.1 - O deslocamento isomérico medido a 5,5 K em função da concentração de manganês. Valores em mm/s \pm 0,02.

% at.Mn	9	16	25	30	44	47	60	68	73	85	95
IS(5K)	2,54	2,50	2,44	2,40	2,30	2,25	2,14	2,05	2,00	1,85	1,70

TABELA 5.2.1 - Desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico resultante do ajuste por distribuição de QS: a e b são parâmetros de correlação definidos na equação (2.1); \overline{QS} e \overline{IS} são os valores médios de QS e IS; $\sigma(QS)$ é o desvio padrão da distribuição. Valores medidos a 150 K. IS(5K) é o deslocamento isomérico da fase magnética, reproduzido da Tabela 1.1. Valores em mm/s \pm 0,02.

x	b	a	\overline{QS}	\overline{IS}	$\sigma(QS)$	IS(5K)
16	2,65	-0,070	0,93	2,53	0,60	2,50
25	2,44	-0,035	1,18	2,40	0,81	2,44
30	2,29	-0,024	1,20	2,26	0,76	2,40
47	2,20	-0,020	1,18	2,18	0,80	2,25
60	2,00	+0,015	1,21	2,02	0,89	2,14
68	2,03	+0,030	1,25	2,07	0,86	2,05
73	2,00	+0,032	1,24	2,04	0,94	2,00
85	1,87	0	1,11	1,87	0,72	1,85
95	1,70	0	0,97	1,70	0,66	1,70

TABELA 5.3.1 - O valor da temperatura de congelamento (T_f) bem como o resultado dos ajustes por distribuição de campo dos espectros Mössbauer medidos a 5,5 K, em função da concentração de manganês. $\bar{H}(0)$ é o valor médio do campo de saturação; $\bar{H}(5,5K)$ valor médio do campo a 5,5K; H_p valor do pico da distribuição de campo; $\sigma(H)$ desvio padrão da distribuição. Unidades de campo em KOe, erro estimado $< \pm 2KOe$.

x	T_f (K)	$\bar{H}(0)$	F(5,5K)	H_p (5,5K)	$\sigma(H)$
16	25	34	26	0	23
25	41	70	61	46	42
30	-	73	64	47	45
44	55,5	90	81	70	48
47	59	91	83	71	46
60	-	108	99	81	45
68	65	109	100	83	46
85	65,7	106	97	80	41
95	52	96	86	65	35

TABELA 5.3.2 - Resultado do ajuste por distribuição de campo dos espectros Mössbauer a 4,2 K em vários valores de campo externo aplicado (H_{ext}) e para três concentrações do sistema a-SnMn. Unidades de campo em KOe.

x	H_{ext}	\bar{H}	H_p	$\sigma(H)$
16	0	28	0	20
	14	28	19	20
	24	33	26	17
47	0	85	67	47
	20,5	76	62	42
	27,4	81	65	41
68	0	102	76	48
	20,5	86	72	46
	41	87	72	40

TABELA 5.3.3 - Resultado do ajuste por distribuição de campo dos espectros Mössbauer em função da temperatura para a fase a-Sn₃₂Mn₆₈. Unidade de campo em KOe.

T (K)	\bar{H}	H_p	$\sigma(H)$
4,2	102	83	46
8	91	76	47
30	73	66	45
38	64	46	43
48	47	0	40
55	32	0	34
60	13	0	11

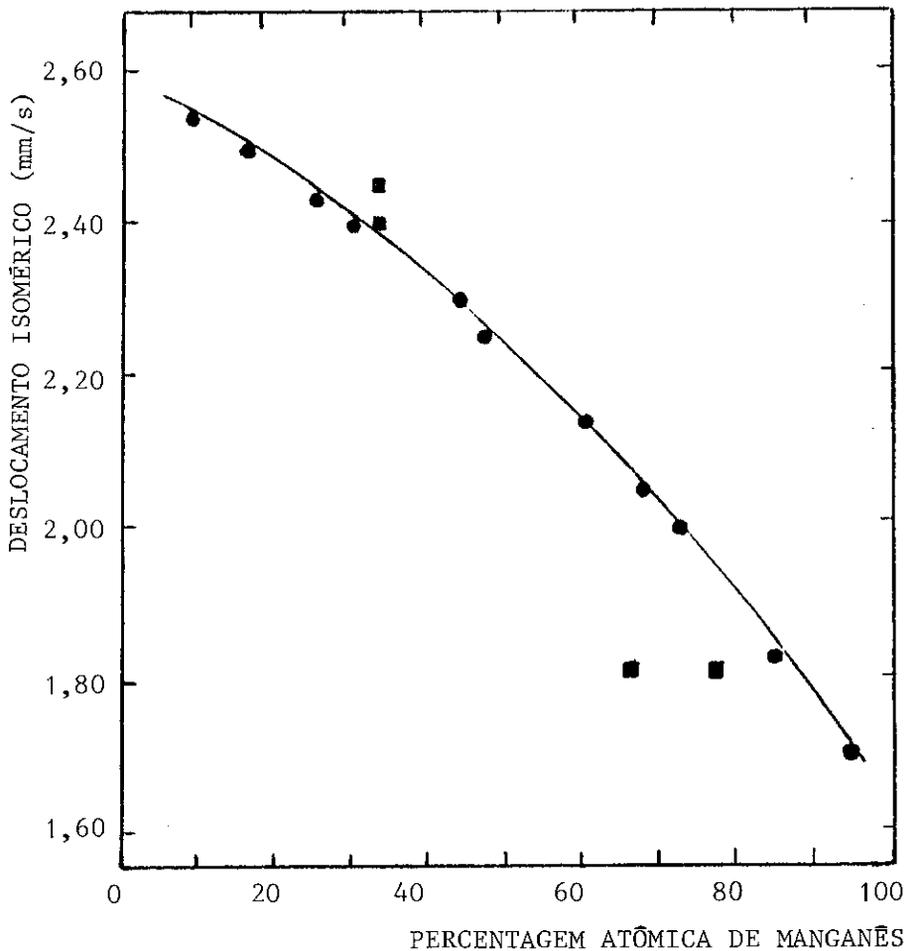


Figura 5.1.1 - Deslocamento isomérico a 4,2K em função da concentração de manganês para o sistema a-SnMn. A linha sólida é apenas um guia para os olhos. Os quadrados representam o deslocamento isomérico dos compostos intermetálicos correspondentes, publicado na literatura.

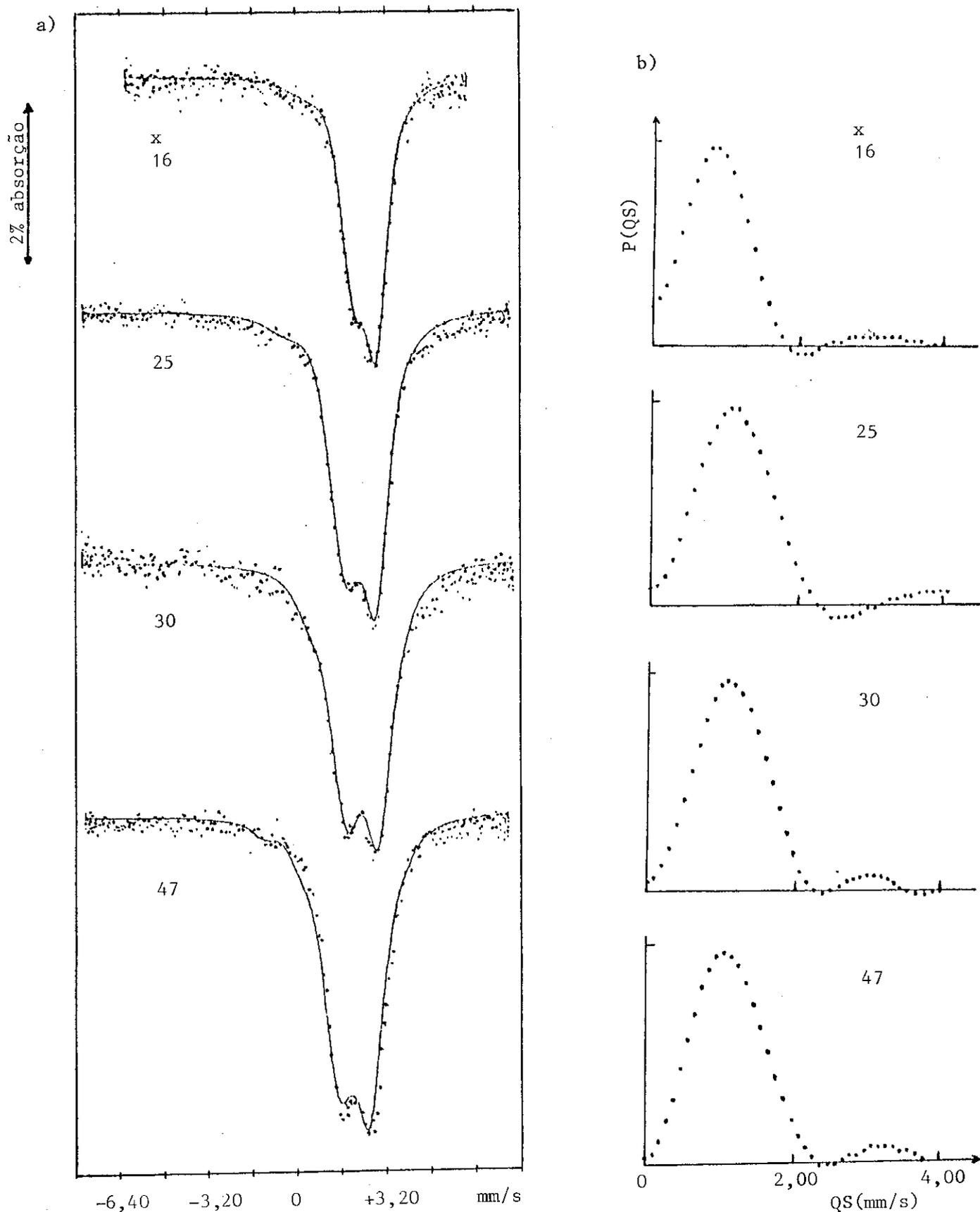


Figura 5.2.1 - a) Espectros Mössbauer do sistema $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ em função de x , medidos na fase paramagnética a 150K; b) as respectivas distribuições de desdobramentos quadrupolares, $P(QS)$.

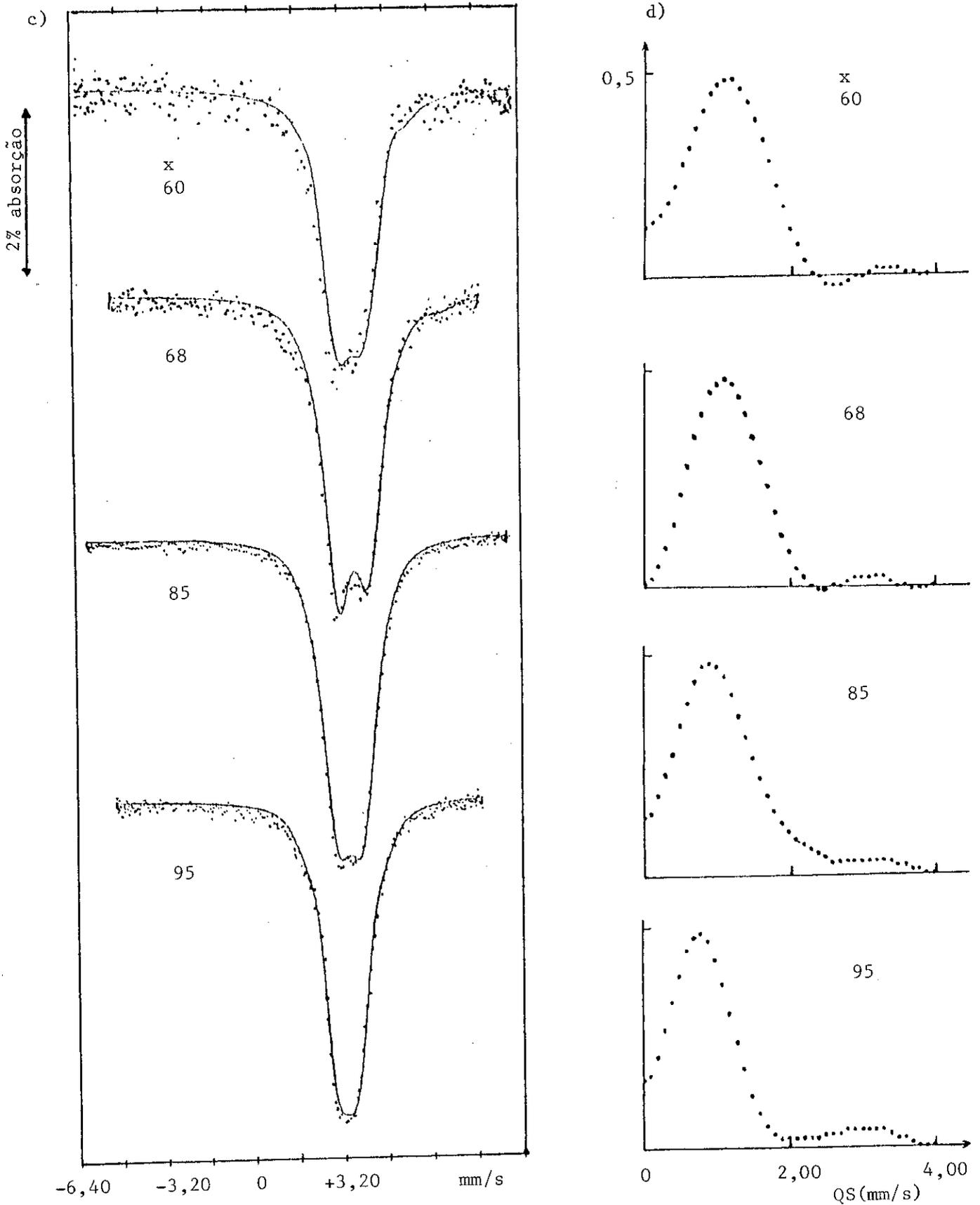


Figura 5.2.1 - c) Espectro Mössbauer do sistema $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ em função de x, medidos a 150K na fase paramagnética (continuação); d) as suas respectivas distribuições de desdobramentos quadrupolares.

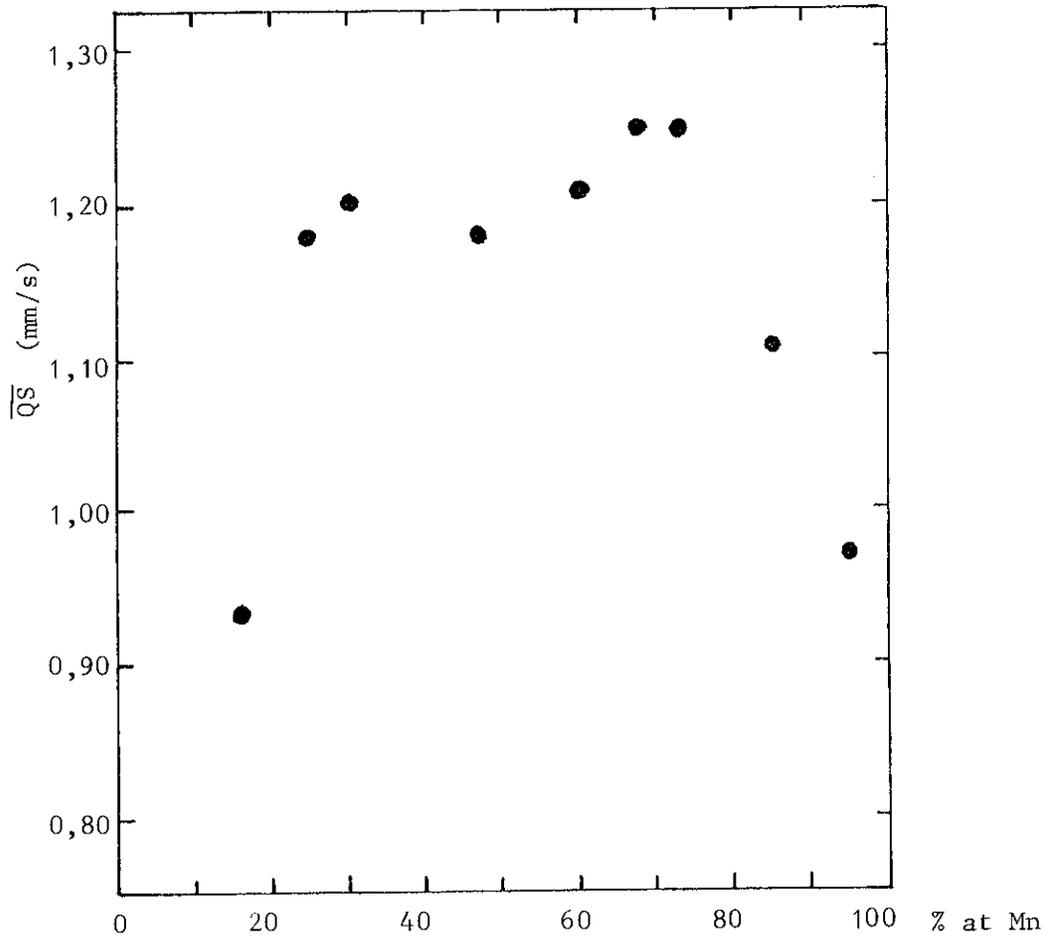


Figura 5.2.2 - O valor médio do desdobramento quadrupolar em função da concentração de manganês.

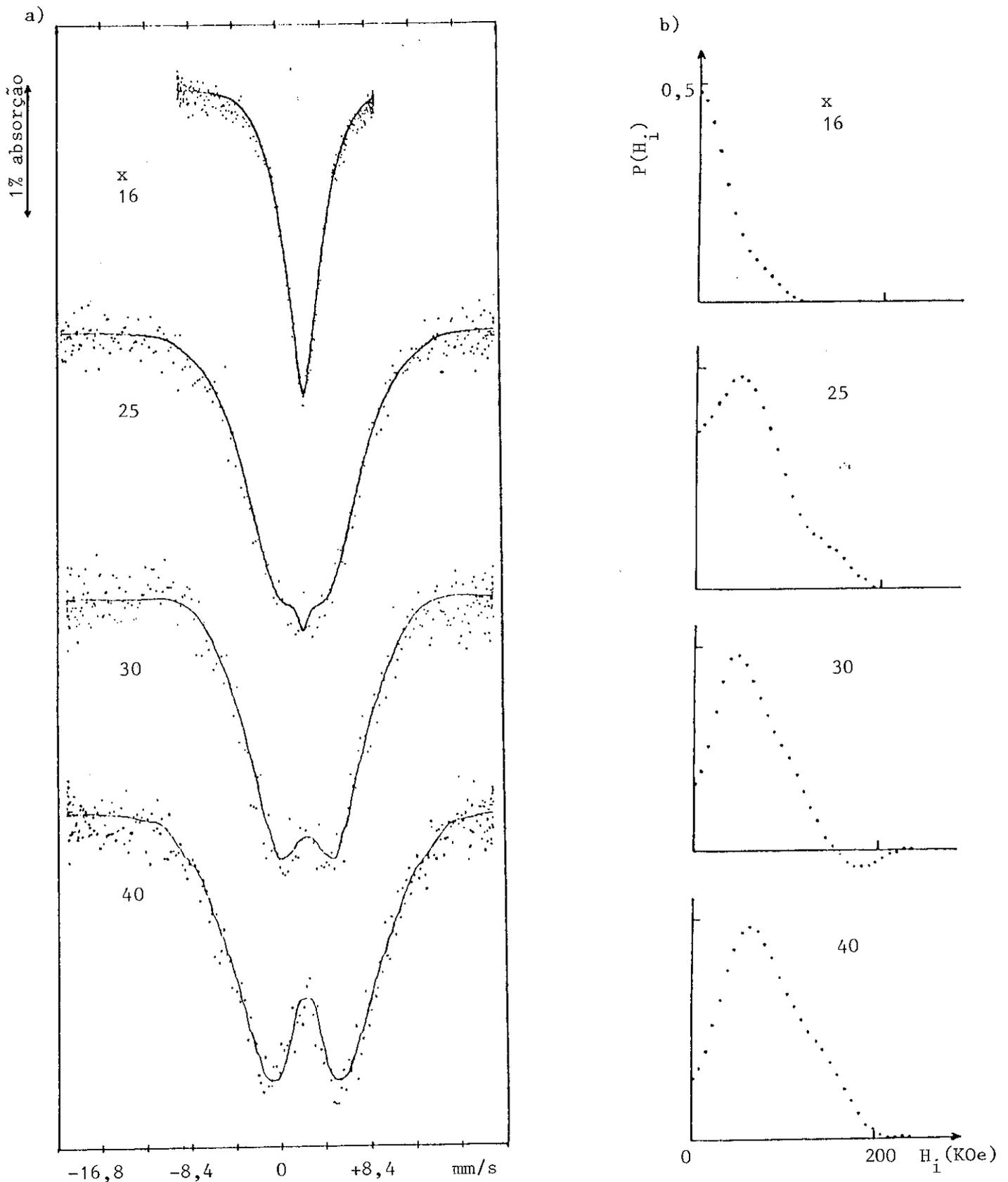


Figura 5.3.1 - a) Espectros Mössbauer do sistema $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ à temperatura de 5,5K para valores crescentes de x; b) as correspondentes distribuições de campo hiperfino $P(H_1)$; continua na página seguinte.

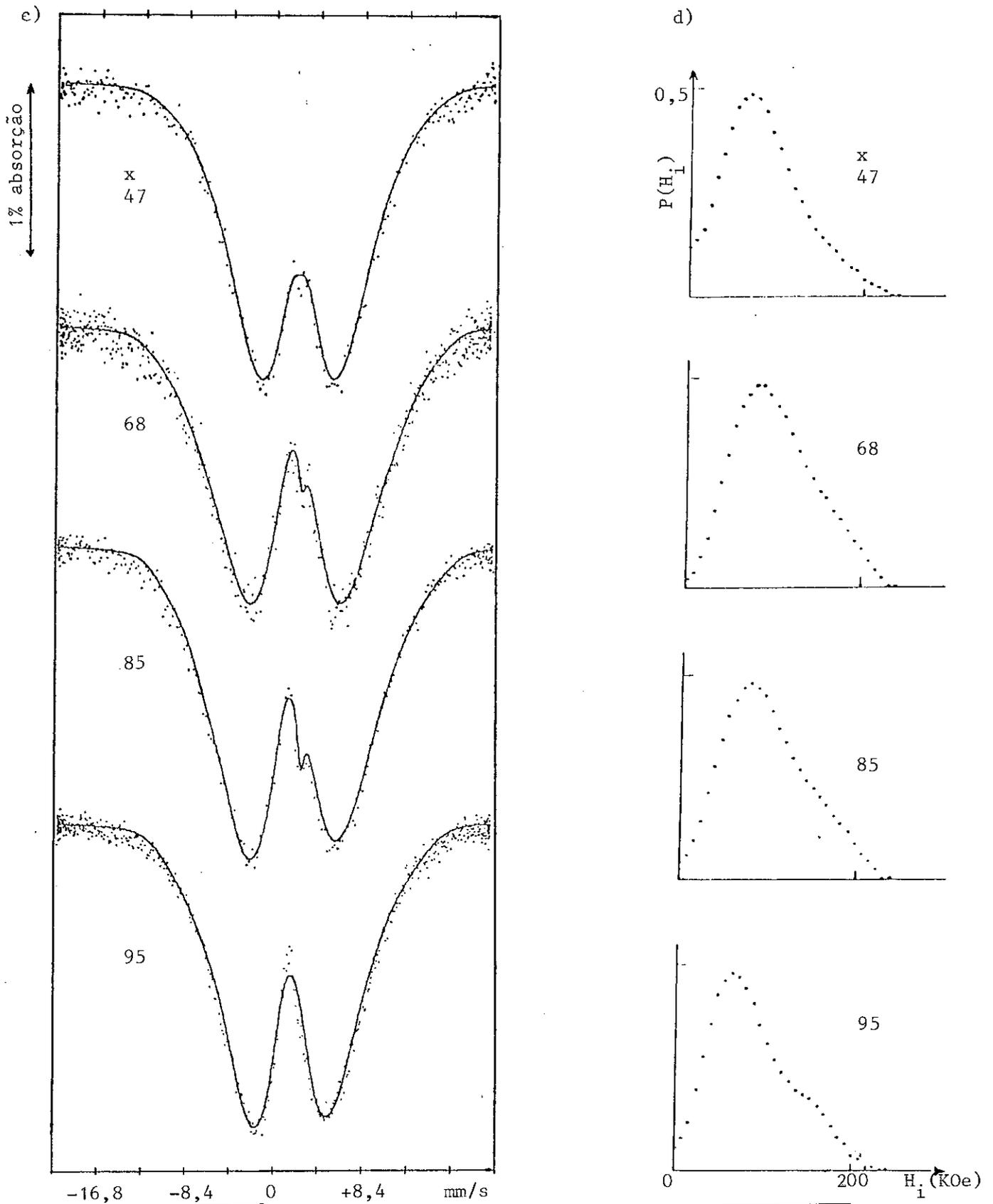


Figura 5.3.1: c) Espectro Mössbauer do sistema $\alpha\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ à temperatura de 5,5 K, para valores crescentes de x, continuação; a linha estreita em velocidade $\sim 2,60$ mm/s corresponde a impurezas de $\beta\text{-Sn}$; b) as correspondentes distribuições de campo hiperfino $P(H_i)$.

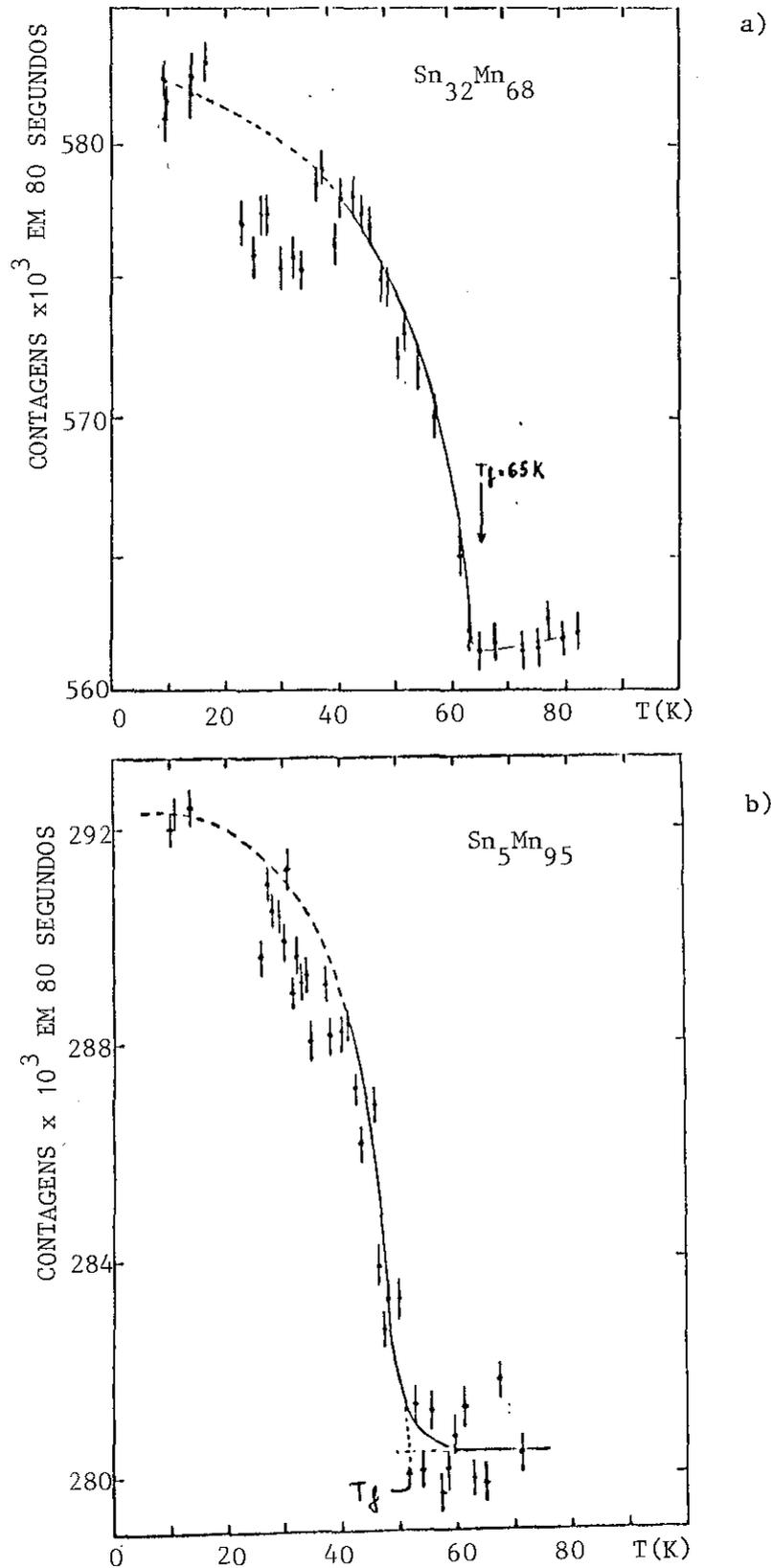


Figura 5.3.2 - A determinação da temperatura de ordem magnética (T_f) pelo método da varredura térmica em velocidade constante; a) $T_f = 65\text{ K}$ para a fase $\text{Sn}_{32}\text{Mn}_{68}$; b) $T_f = 52\text{ K}$ para a fase $\text{Sn}_5\text{Mn}_{95}$.

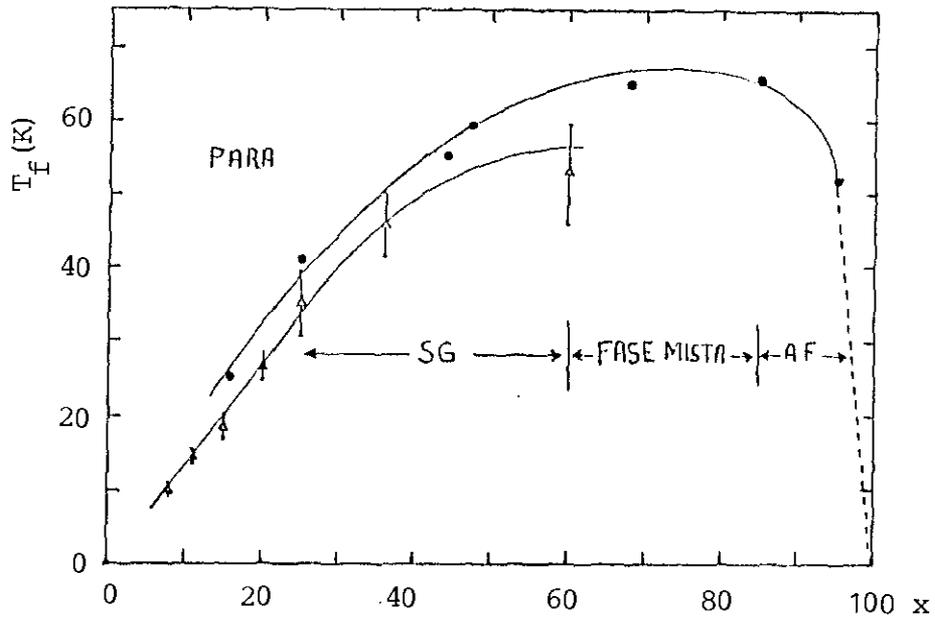


Figura 5.3.3 - O diagrama de fases magnéticas do sistema $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$; os triângulos são resultados de $\chi_{ac}^{(6)}$, os pontos são obtidos por EM neste trabalho.

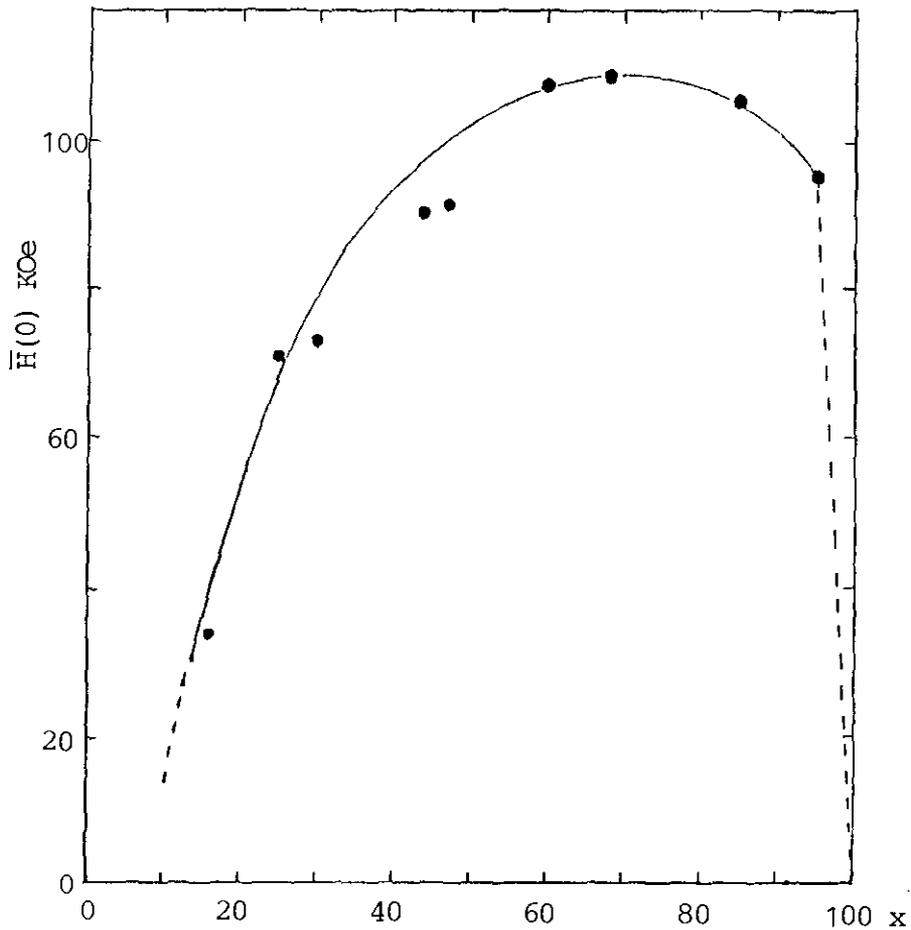


Figura 5.3.4 - Campo hiperfino de saturação em função da concentração de manganês, no sistema $a\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$.

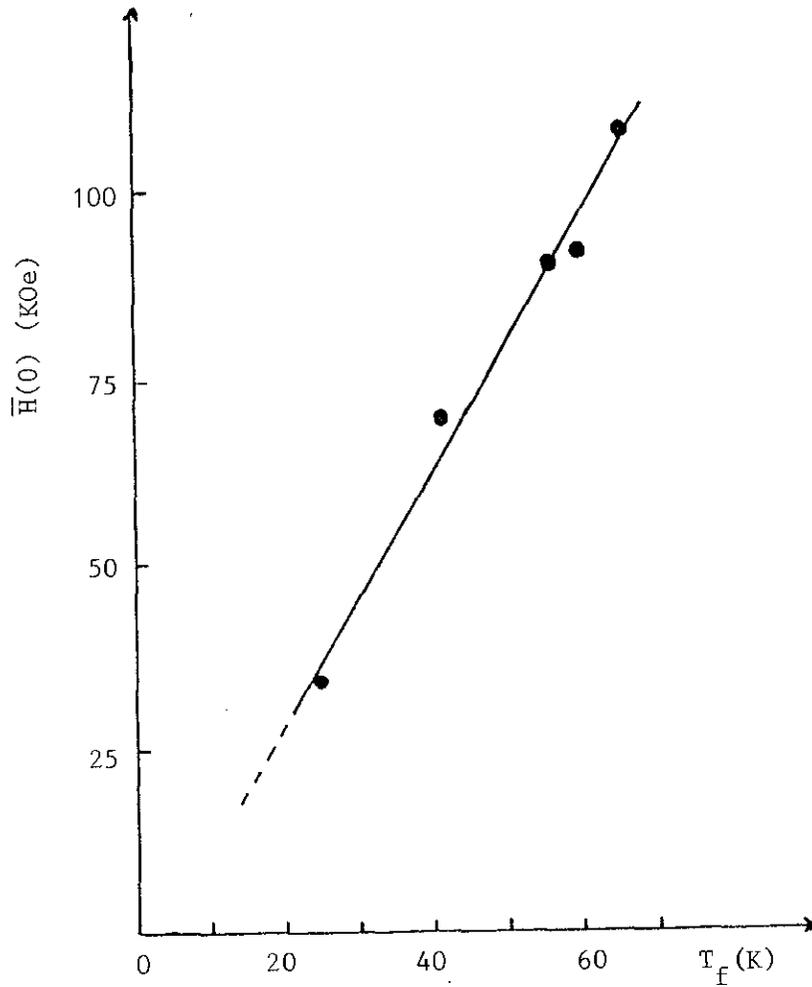


Figura 5.3.5 - Valor médio do campo hiperfino de saturação $\bar{H}(0)$, em função da temperatura de congelamento T_f , dentro do intervalo de 16 a 68% at.Mn.

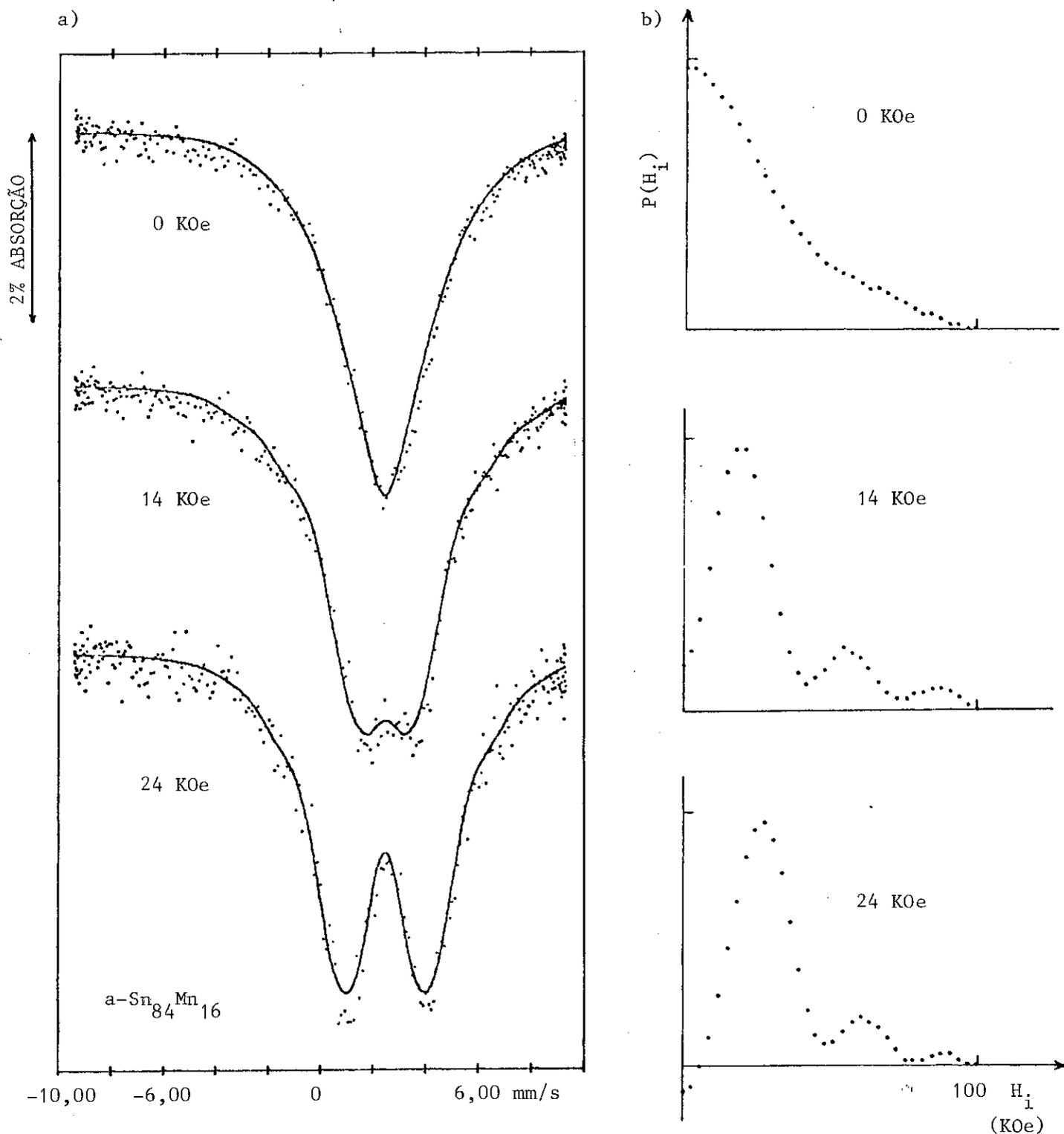


Figura 5.3.6 - a) Espectros Mössbauer da fase $\alpha\text{-Sn}_{84}\text{Mn}_{16}$ a 4,2 K para vários campos magnéticos, aplicados paralelamente ao gama; b) as correspondentes distribuições de campo hiperfino transferido.

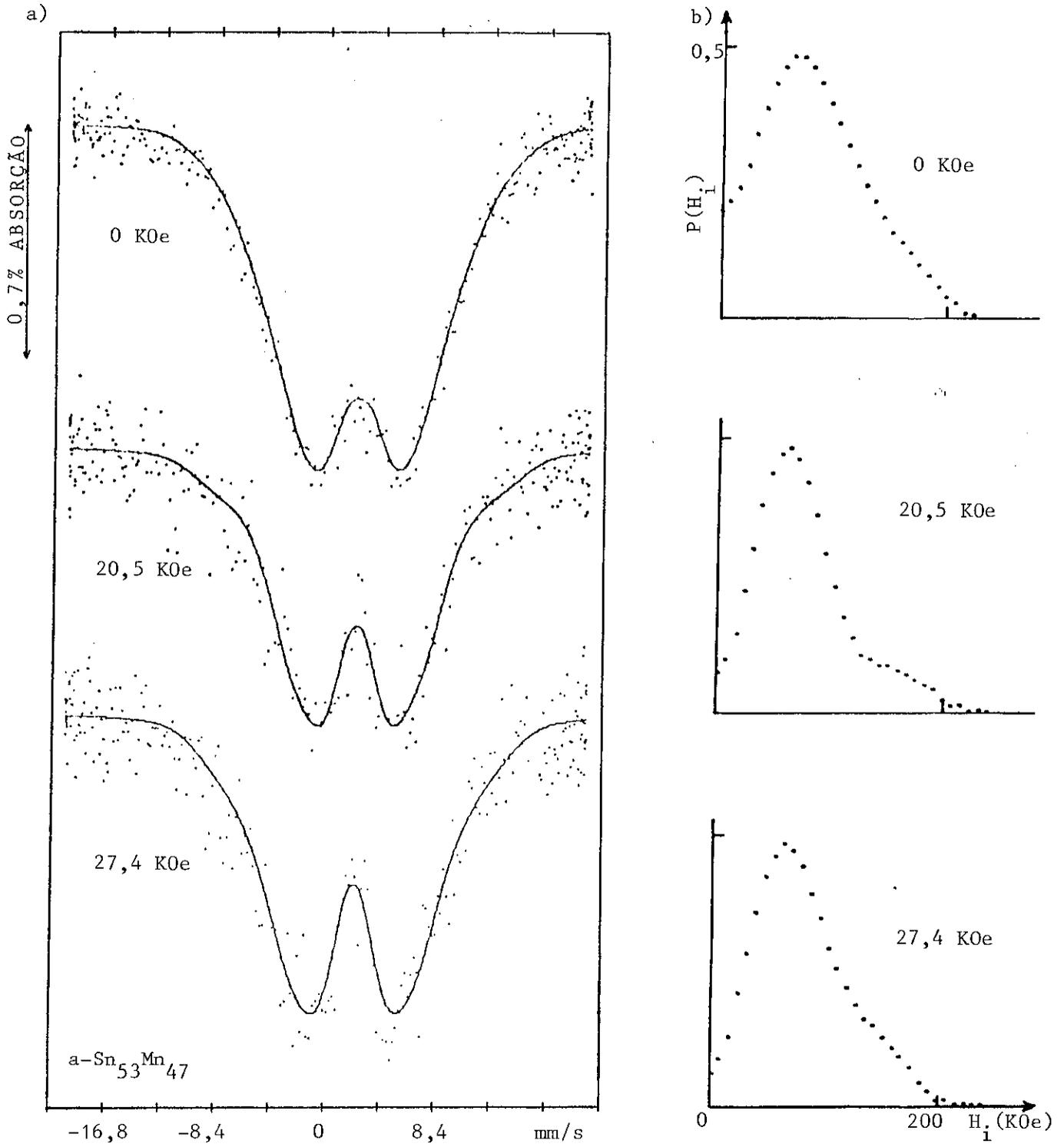


Figura 5.3.7 - Espectros Mössbauer da fase $\alpha\text{-Sn}_{53}\text{Mn}_{47}$ a 4,2 K para vários campos magnéticos, aplicados paralelamente ao gama; b) as correspondentes distribuições de campo hiperfino transferido.

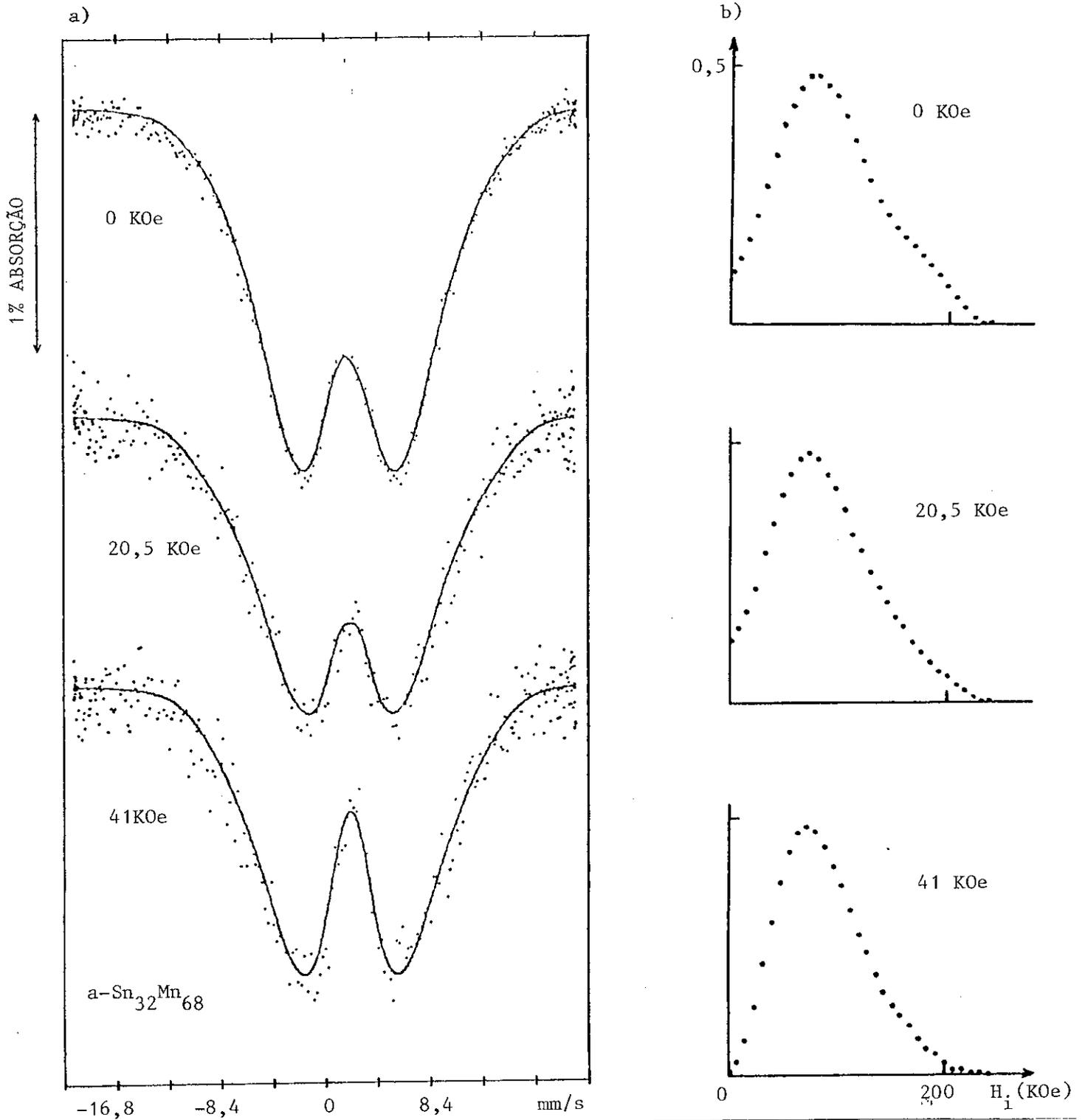


Figura 5.3.8 - a) Espectros Mössbauer da fase $\text{Sn}_{32}\text{Mn}_{68}$ a 4,2K para vários campos magnéticos, aplicados paralelamente ao gama; b) as correspondentes distribuições de campo hiperfino transferido.

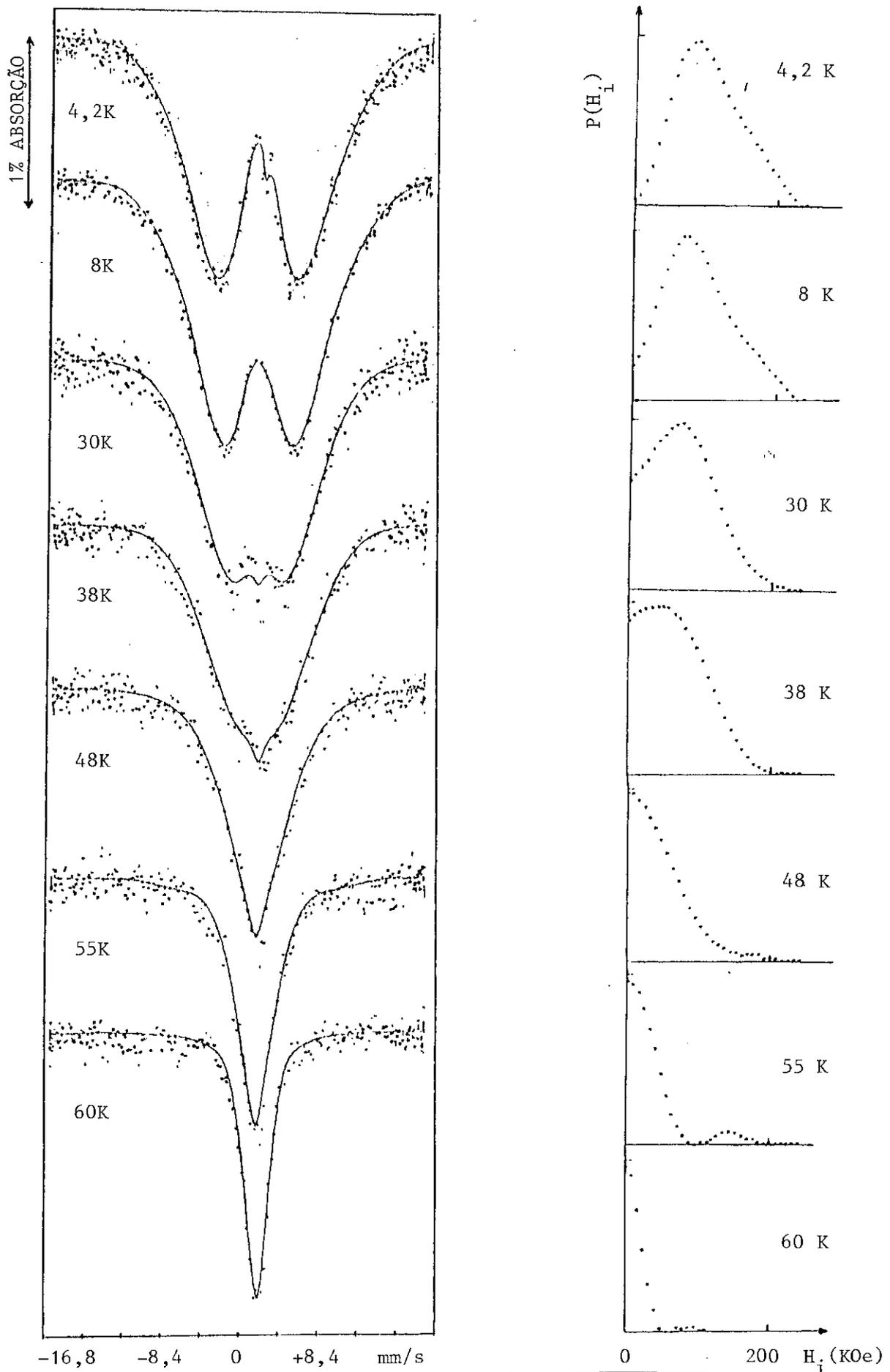


Figura 5.3.9 - a) Espectros Mössbauer da amostra $\text{Sn}_{32}\text{Mn}_{68}$ para as várias temperaturas indicadas; b) as correspondentes distribuições de campo hiperfino transferido.

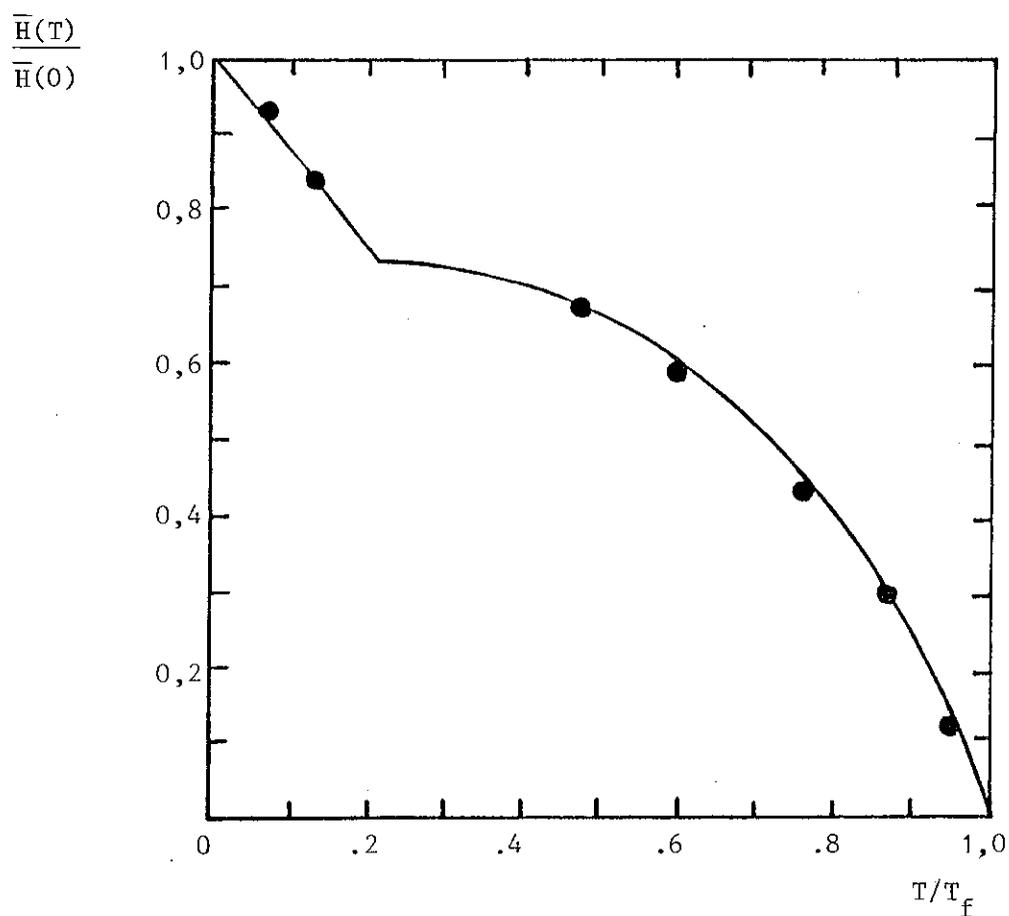


Figura 5.3.10 - Campo hiperfino em função da temperatura em valores normalizados, para a fase $\text{Sn}_{32}\text{Mn}_{68}$. A primeira transição se dá para $T_f = 65$ K e a segunda transição ocorre em 13,5 K.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Apresentamos um estudo por Espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn , do sistema $\alpha\text{-Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ produzido por congelamento do vapor, para concentrações de $9 \leq x \leq 95$.

O deslocamento isomérico decresce de forma não linear ao aumentarmos x , devido principalmente à transferência de cargas dos orbitais 3d do Mn para os orbitais 5p do Sn.

As variações do desdobramento quadrupolar com a concentração são incompatíveis com o modelo de empacotamento denso de esferas duras. Da análise, tanto do deslocamento isomérico quanto do desdobramento quadrupolar, conclui-se que deve ocorrer uma ordem de curto alcance, a qual parece não estar relacionada à ordem de curto alcance existente nas fases cristalinas do sistema.

Detectamos uma inversão da assimetria do dubleto quadrupolar que deve estar refletindo significativas mudanças a nível do ordenamento dos primeiros vizinhos do átomo Mössbauer.

Em baixas temperaturas, o sistema se ordena magneticamente na forma de um vidro de spin para $x \leq 60$, cuja origem em baixas concentrações de Mn é a interação RKKY juntamente com a distribuição aleatória dos spins; ao aumentarmos a concentração, a continuidade do estado vidro de spin deve ter sua origem no severo grau de frustração imposto às interações antiferromagnéticas pela estrutura amorfa.

Ao nos deslocarmos para regiões concentradas em Mn, o grau de frustração tende paulatinamente a diminuir (possivelmente devido a uma incipiente ordem estrutural local), o que permite o aumento da correlação antiparalela dos spins, gerando uma fase "tipo antiferromagnética", de início concorrente com a fase vidro de spin, mas que se tornará francamente majoritária no final do diagrama.

A formação da fase antiferromagnética, causa a diminuição do valor médio do campo hiperfino transferido, que é acompanhado pelo abaixamento da temperatura de ordem magnética correspondente.

Uma análise em temperatura revela uma dupla transição magnética, cuja interpretação atual é no sentido de uma inhomogeneidade magnética, mas que necessita ser estudada com mais detalhes.

APÊNDICE A

ALGUNS DADOS SOBRE O ESTANHO

1. Energia do gama Mössbauer, $E_0 = 23,9$ KeV
2. Meia vida do estado excitado (que dá o tempo característico da medida): $1,8 \times 10^{-8}$ s, correspondendo a uma largura natural de linha $\Gamma_0 = 0,63$ mm/s.
3. Resolução da espectroscopia ^{119}Sn : $\Gamma_0/E_0 = 2,3 \times 10^{-12}$
4. Fator de conversão de energia ^{119}Sn : 1 mm/s = $7,93 \cdot 10^{-8}$ eV
5. Absorção de raio X de 25 keV: filtro de Pd de $52\mu\text{m}$ de espessura
6. Deslocamento isomérico (relativo ao BaSnO_3 , fonte e absorvedor a 4K), configuração atômica e número de coordenação (N), (38,39):

$\alpha\text{-Sn}$:	$5s^{1,2}5p^{2,8}$	$\delta = 2,08$ mm/s	,	N = 4
$\beta\text{-Sn}$:	$5s^{1,72}5p^{2,28}$	$\delta = 2,60$ mm/s	,	N = 6
Sn II (98Kbar):		$\delta = 2,79$ mm/s	,	N = 8
Sn desordenado:		$\delta = 2,62$ mm/s	-	
Sn líquido:		-	,	N = 10

7. Fator de Debye-Waller (f) (40):

$\beta\text{-Sn}$:	$f = 0,714$	(T = 4,2 K)
	$f = 0,455$	(T = 77 K)
	$f = 0,039$	(T = 300 K)

MnSn_2 : $f = 0,50$ (T = 300 K), valor que se mantém

semelhante para todos os intermetálicos de Sn.

8. Raio atômico do Sn em sistemas amorfos ⁽⁴¹⁾: $r(\text{Sn}) = 1,51 \text{ \AA}$
9. Resistividade do Sn desordenado ⁽⁴¹⁾: 10 micro ohm.cm (T = 5K)
10. Densidade do Sn amorfo: $8,0 \text{ g/cm}^3$, estimada com base na medida de deslocamento isomérico.

APÊNDICE B

ALGUNS DADOS SOBRE O MANGANÊS

1. Alotropia ^(39,42) :

	densidade	resistividade a 20°C ($\mu\Omega\text{cm}$)	sistema cristalino	número de coordenação	distância entre vizinhos (Å)
α -Mn	7,43	185	b.c.c distorcido	12 a 16	2,24 a 3,00
β -Mn	7,29	91	cúbico	12	2,36 a 2,67
γ -Mn	7,18	45	2 sítios f.c.c.	12	2,73

Transformação:	$\alpha \rightarrow \beta$	$T = 678^{\circ}\text{C}$
	$\beta \rightarrow \gamma$	1.100°C
	$\gamma \rightarrow \delta$	1.138°C
	fusão	1.245°C

2. Ordem magnética

α -Mn: antiferromagnético, $T_N = 96 \text{ K}^{(34)}$

β -Mn: não se ordena até $1,5 \text{ K}^{(34)}$

γ -Mn: antiferromagnético, $T_N = 540 \text{ K}^{(43)}$

amorfo-Mn: não se ordena até $1,5 \text{ K}^{(33)}$

3. Resistividade do Mn amorfo: $(420 \pm 40) \text{ micro ohm.cm}^{(33)}$

4. Temperatura de cristalização do Mn amorfo: $380 \text{ K a } 420 \text{ K}^{(33,44)}$

5. Raio do Mn em sistema amorfos: $r(\text{Mn}) = 1,32 \text{ \AA}^{\circ}$.

APÊNDICE C

O DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA SnMn E SEUS INTERMETÁLICOS

O diagrama de fases do sistema Sn-Mn, apresentado na Figura C1 ⁽⁴⁵⁾, mostra que estanho e manganês não apresentam nenhum eutético profundo, havendo três pontos eutéticos apenas levemente definidos.

Com base em medidas de parâmetro de rede ⁽⁴⁵⁾, determinou-se que a solubilidade do estanho em alfa-manganês é bastante pequena e a solubilidade do manganês em estanho é negligenciável. Já a solubilidade do estanho em beta-manganês é bem maior, chegando a 8,7% atômico (ou 17% em peso).

Como podemos ver pela Figura C1, estanho e manganês formam três compostos intermetálicos cujas propriedades cristalinas e magnéticas vamos descrever sucintamente.

Mn_3Sn : Estrutura hexagonal tipo $Ni_3Sn(D019)$, onde cada átomo de estanho tem seis vizinhos manganês a $2,62 \text{ \AA}$ e mais seis a $2,65 \text{ \AA}$ ^(46,47). O composto só existe na forma não estequiométrica, podendo a concentração de estanho variar entre 23 a 24,5% atômico. O composto apresenta ordem antiferromagnética com temperatura de Neel variando de 423 a 365 K, a depender da estequiometria. A fase $Mn_{3,67}Sn$ apresenta $T_N = 365K$ e momento de dipolo magnético de $3,58\mu B$ por átomo de manganês. O campo hiperfino transferido medido por efeito Mössbauer ⁽⁴⁸⁾ é de: $H_i(0) = -45Koe$.

Mn_2Sn : Estrutura hexagonal tipo $Ni_2In(B8_2)$, constitui uma fase não estequiométrica homogênea no intervalo de 33 a 38% atômico de estanho ^(46,47). Se ordena de forma ferrimagnética, onde o manganês possui momentos de dipolo magnético de $3,5\mu_B$ para o sítio A e $2,2\mu_B$ para o sítio B (ver Figura C2) ⁽⁴⁹⁾. A temperatura de Curie varia de $T_c = 256$ K a $T_c = 269$ K, a depender inversamente da concentração de manganês. O campo hiperfino transferido medido por efeito Mössbauer é de $H_i(0) = +200$ KOe ⁽⁴⁸⁾.

$MnSn_2$: Estrutura tetragonal de corpo centrado tipo $CuAl_2(C16)$ estequiometricamente bem definida ⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾. Apresenta duas fases antiferromagnéticas, uma mais complexa com $T_{N_1} = 73$ K e a outra mais simples (ver Figura C3) com $T_{N_2} = 324$ K. O momento de dipolo magnético medido nesta última fase é de $2,36 \mu_B$. O campo hiperfino transferido medido por efeito Mössbauer ⁽⁴⁰⁾ apresenta três sítios magnéticos à temperatura de hélio líquido com 212 KOe, 103 KOe e 49 KOe, e dois sítios com 45 KOe e 27 KOe à temperatura ambiente.

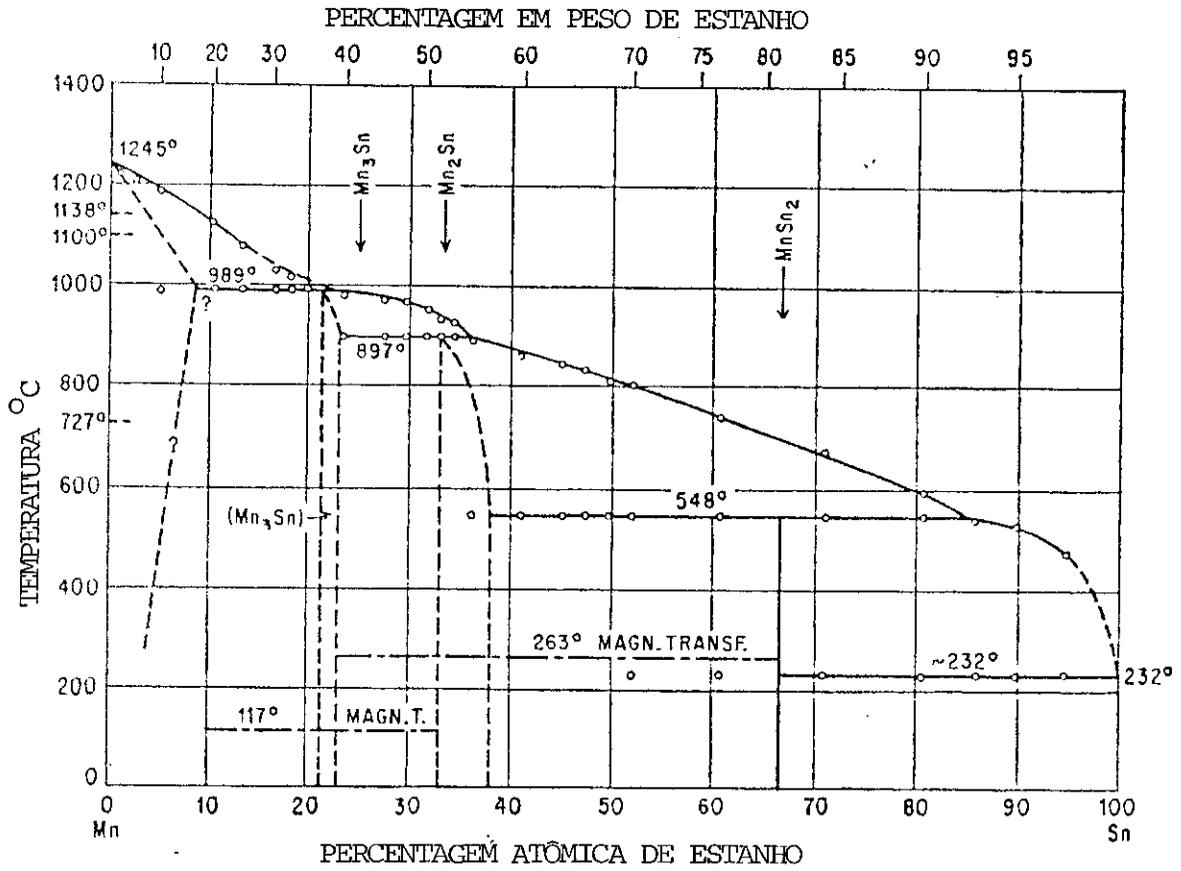


Figura C1 - O diagrama de fases do sistema Sn-Mn.

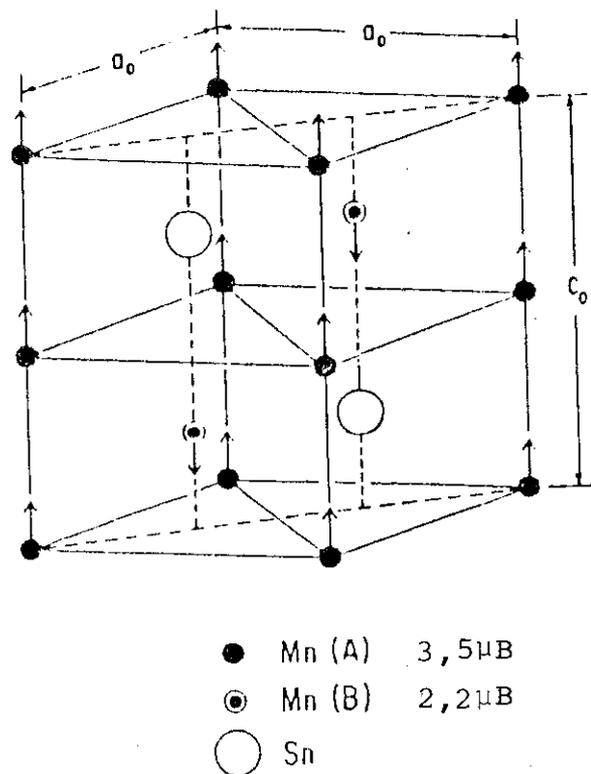


Figura C2 - A estrutura hexagonal B8 do Mn_2Sn .

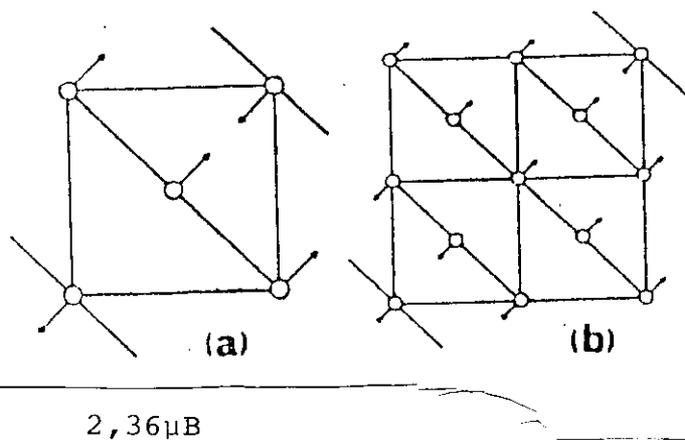


Figura C3 - Estrutura antiferromagnética do $MnSn_2$: a) Estado I: entre 324 K e 90 K; b) Estado II: abaixo de 73K.

APÊNDICE D

LIMITES DE PERCOLAÇÃO E SISTEMA CRISTALINO ⁽⁵⁰⁾

Sistema Cristalino	N	f (%)	p_c (%) *
fcc, hcp	12	74	19,5
bcc	8	68	24
sc	6	52	31
diamante	4	34	43

* considerando interações ferromagnéticas.

Onde: N = número de coordenação,

f = fator de enchimento ("filling factor"),

p_c = probabilidade crítica para percolação.

Nota: Em sistemas amorfos o modelo de empacotamento denso de esferas duras prevê $f = 63\%$ ⁽⁵¹⁾.

APÊNDICE E

TABELAS SOBRE PRESSÃO DE VAPOR
E CONDUTIVIDADE TÉRMICA

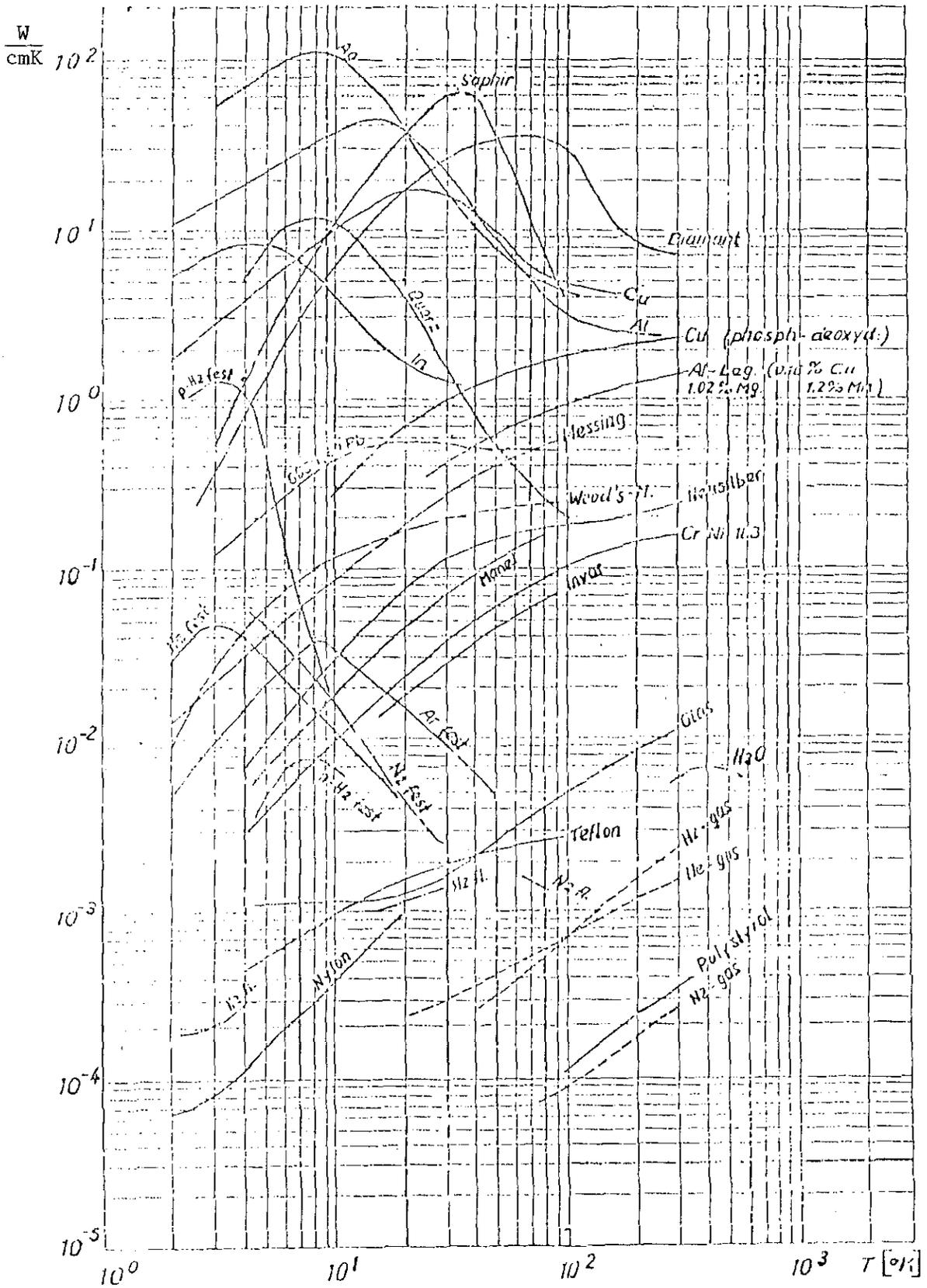


Figura E1 - Condutibilidade térmica em função da temperatura. Publicação interna da Leybold-Heraeus.

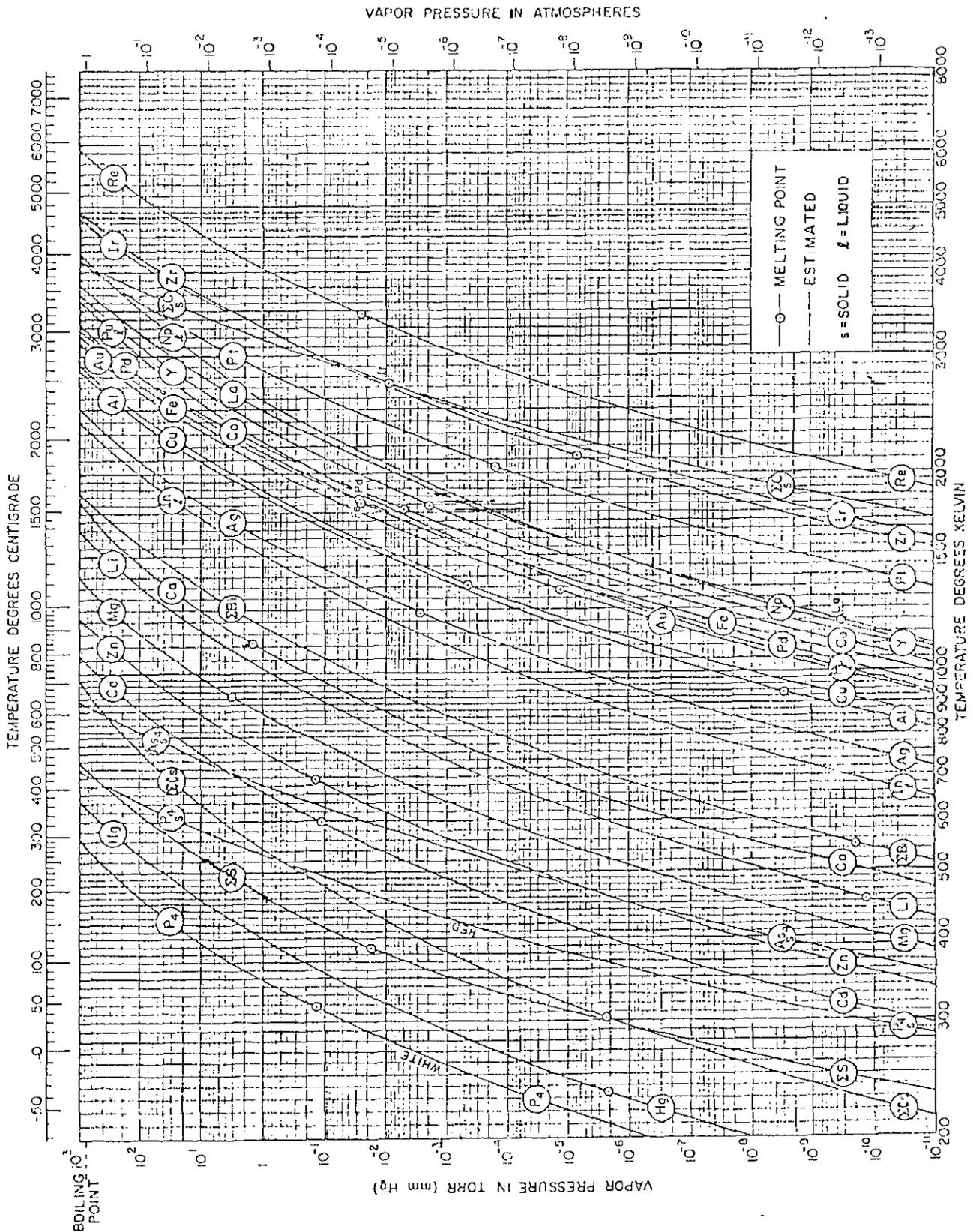


Figura E2 - a) Pressão de vapor dos elementos. Publicação interna da RCA Laboratories.

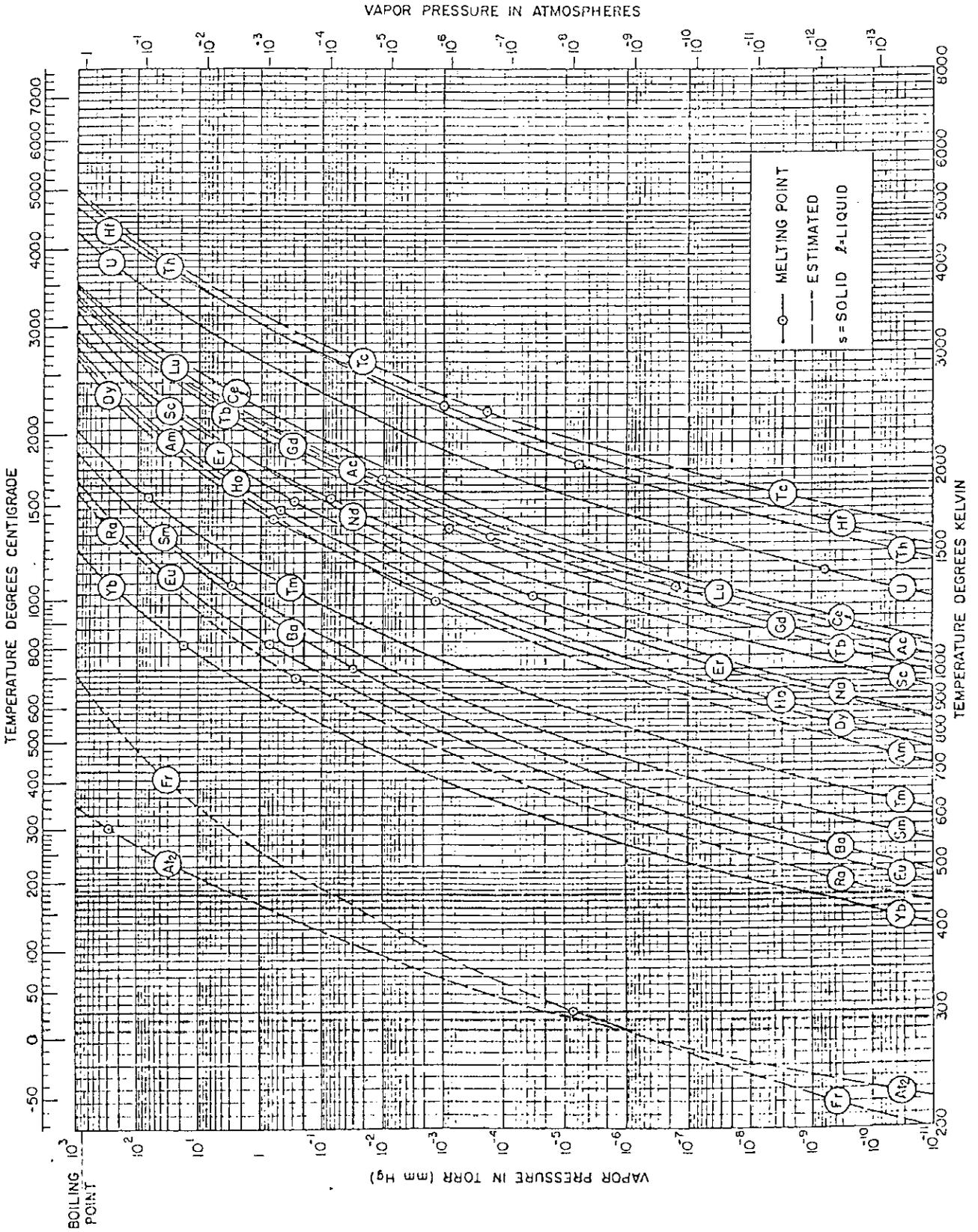


Figura E2 - b) Pressão de vapor dos elementos (continuação)

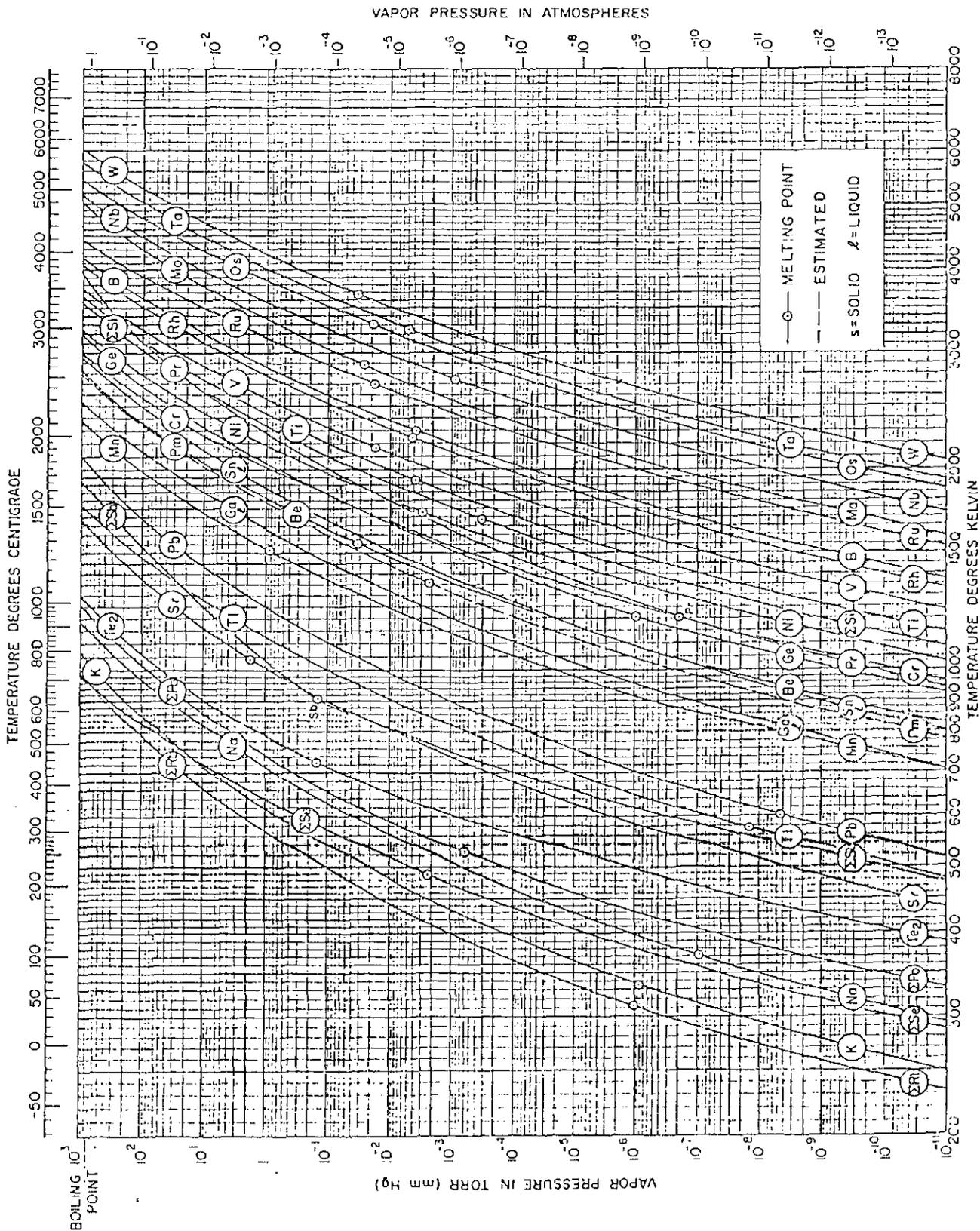


Figura E2 - c) Pressão de vapor dos elementos (continuação)

APÊNDICE F

OS PROGRAMAS DE AJUSTE DOS DADOS

SUB-ROTINA "CAMPO" PARA AJUSTES COM DISTRIBUIÇÃO DE CAMPO HIPERFINO

```
1          SUBROUTINE SPCALF(CALID, NF, N, F, X)
2 C SUB-ROTINA 'CAMPO' AJUSTES COM DISTRIBUICAO DE CAMPO, MÉTODO DE
3 C WINDOW, J. PHYSICS E; SCI. INSTRUM. 4 (1971) 401
4 C
5          DIMENSION CALID(J), TITUL5(J), F(520), X(35), G1(2), G2(4), T(6),
6          1          A(50), V(50,6), FCS(50,35), KD(2), KH(2)
7          PEAR 12, LE1, 122
8          COMMON /SPECTR/ YD(1050), YC(1050), XD(1050), YI(1050)
9          DATA TITUL5 /' CA', 'MPO ', ' ' /
10         DATA T /1., 0.66, 0.33, 0.33, 0.66, 1./, IND /1/
11         DATA FACT /3.9583911E-2/, GM, RM /-1.0410, -0.6436/
12 C
13 C IE => FACT=0.065675183 MM/S/KGAUSS GM=0.0902 RM=-1.7135
14 C          GEX=-0.1547
15 C
16 C SN => FACT=0.039583911 MM/S/KGAUSS GM=-1.0410 RM= -0.6436
17 C          GEX: 0.67
18 C
19 C FACT = (CF*C)/EO EO: 14.39E+03 ENERGIA MÖSSBAUER
20 C          C : 2.997925E+11 MM/S VELOCIDADE DA LUZ
21 C          CF: 3.1524E-09 EV/GAUSS MAGNETON NUCLEAR
22 C FAFA O SN A LARGURA DE 1.00MM/S CORRESPONDE A 7.5 KGAUSS
23 C EMPIRICAMENTE VIMOS QUE O MELHOR DH=1/2 DA LARGURA DE LINHA
24 C TOME A LARGURA DE LINHA DO ESPECTRO PARAMAGNETICO + EQQ/SQRTS
25          DC 10 MMN = 1, 3
26          CALID(MMN) = TITUL5(MMN)
27          10 CONTINUE
28 C
29          GC TO (20, 70), IND
30          20 CCNTINUE
31          QS = 0.00
32          S = 2.50
33          E = 1.50
34          N1 = N - 1
35          HMIN = 0.
36          EH = 10.
37          HMAX = 240.
38          IH = (HMAX - HMIN) / DH
39          IR = IR + 1
40          MIN = HMIN
41          MAX = HMAX
42          INC = IH
43          AG = 3.14159265 / HMAX
44          I = 0
45 C
46          DC 60 IP = MIN, MAX, INC
47          I = I + 1
48          H = IP
49          ARG = H * AG
50          XY = -1
51 C
52          DC 30 IN = 1, N1
53          XY = -1. * XY
54          FCS(I, IN) = COS(IN*ARG) + XY
55          30 CCNTINUE
56 C A CORRELACAO LINEAR ENTRE H E S PODE SER INSERIDA AQUI:
57 C
58          HG = -GM * H * FACT
59          PY = HG * RM
60          QX = QS / 6.
```

SUB-ROTINA "CAMPO", CONTINUAÇÃO

```
61      C
62      DC 40 J1 = 1, 2
63      G1(J1) = HG * (1.5 - J1) / 0.5
64      40  CONTINUE
65      C
66      DC 50 J1 = 1, 4
67      IZ = 2.5 - J1
68      G2(J1) = HX * IZ / 1.5 + QX * (3.*IZ*IZ - 3.75)
69      50  CCNTINUE
70      C
71      K = 0
72      C
73      DC 60 I1 = 1, 4
74      C
75      DO 60 J1 = 1, 2
76      IZ2 = 2.5 - I1
77      IZ1 = 1.5 - J1
78      IALOW = ABS(IZ1 - IZ2) + 1.0E-4
79      IF (IALOW .GE. 2) GO TO 60
80      K = K + 1
81      V(I,K) = (G2(I1) - G1(J1)) + S
82      60  CCNTINUE
83      C
84      INE = 2
85      70  CCNTINUE
86      C
87      DC 80 I = 1, IH
88      AME = 0.
89      C
90      DC 110 J = 1, N1
91      AMP = AMP + X(J + 1) * FCS(I,J) * 1.E-4
92      110  CONTINUE
93      C
94      A(I) = AMP
95      80  CONTINUE
96      C
97      DC 100 I = 1, NP
98      YC(I) = 0.0
99      C
100     DO 90 K = 1, IH
101     C
102     DO 90 J = 1, 6
103     YC(I) = YC(I) + A(K) * I(J) / ((2.*(AD(I) - V(K,J)
104     )/B)**2 + 1.)
105     90  CONTINUE
106     C
107     YC(I) = (1. - YC(I)) * X(1)
108     F(I) = (YD(J) - YC(I)) / SQRT(YD(I))
109     100 CONTINUE
110     C
111     RETURN
112     END
```

End of file

PROGRAMA PARA A DECONVOLUÇÃO DOS DADOS AJUSTADOS PELA SUB "CAMPO"

```
1      INTEGER  AST, BLK, PT, TR, SIG, ITAB(60)
2      DIMENSION A(20), P(200), IND(200)
3      DATA AST /'*/', BLK /' '/, PT /'.'/, ISG /'I'/, TR /'-'/,
4      1      ITAB /60*' '/
5      C      PROGRAMA PARA A DECONVOLUCAO DOS DADOS AJUSTADOS PELA SUB-
6      C      ROTINA CAMPO.
7      C      IER: HMN = MINIMO VALOR DO CAMPO
8      C      HMX = MAXIMO VALOR DO CAMPO
9      C      DH = TAMANHO DO PASSO DA DISTRIBUICAO DE CAMPO
10     C      NCOEF = NUMERO DE COEFICIENTES
11     C
12     REAL (5,90) HMN, HMX, DH, NCOEF
13     C
14     C      LEITURA DOS COEFICIENTES AJUSTADOS PELA SUB-ROTINA CAMPO
15     C
16     REAL (5,100) (A(I),I=1,NCOEF)
17     C
18     C      DETERMINO O NÚMERO DE PASSOS E VALORES EXTREMOS DO CAMPO
19     C
20     NH = (HMX - HMN) / DH + 1. + 1.E-4
21     MXH = HMX
22     MNH = HMN
23     IH = DH
24     C
25     DO 10 I = 1, 200
26     10 P(I) = U.
27     C
28     I = 0
29     C = 0.
30     AG = 3.14159265 / (HMX - HMN)
31     C
32     DO 30 TN = MNH, MXH, IH
33     I = I + 1
34     F = TN
35     X = AG * (H - HMN)
36     XY = -1.
37     C
38     DO 20 J = 1, NCOEF
39     XY = -1. * XY
40     R = J
41     P(I) = P(I) + A(J) * (COS(R*X) + XY)
42     20 CONTINUE
43     C
44     C = C + P(I)
45     30 CCNTINUE
46     C
47     I = 0
48     C
49     DO 40 K = MNH, MXH, IH
50     I = I + 1
51     IND(I) = K
52     E(I) = P(I) / C
53     40 CCNTINUE
54     C
55     AMAX = P(1)
56     AMIN = P(1)
57     C
58     DO 50 I = 1, NH
59     IF (P(I) .GT. AMAX) AMAX = P(I)
60     IF (P(I) .LT. AMIN) AMIN = P(I)
```

```
61      50 CONTINUE
62      C
63          DIFF = AMAX - AMIN
64      C
65          DO 60 IK1 = 1, 51
66              I = IK1 - 1
67              IX = I - 10 * (I/10)
68              ITAB(I + 1) = PT
69              IF (IX .EQ. 0) ITAB(I + 1) = ISG
70      60 CONTINUE
71      C
72          WRITE (6,110) (ITAB(I),I=1,51)
73          HMOY = 0.
74      C      HMOY = CAMPO MEDIO
75          DO 80 I = 1, NH
76              M = (P(I) - AMIN) / DIFF * 50 + 0.5
77      C
78          DO 70 JK2 = 1, 51
79              J = JK2 - 1
80              ITAB(J + 1) = BLK
81              IF (J .EQ. M) ITAB(J + 1) = AST
82      70 CONTINUE
83      C
84          L = IND(I)
85          LX = L - 50 * (L/50)
86          SIG = PT
87          IF (LX .EQ. 0) SIG = TR
88          HPCY = HMOY + P(I) * L
89          WRITE (6,120) L, P(I), SIG, (ITAB(K),K=1,51)
90      80 CONTINUE
91      C      CALCULO DO DESVIO PADRAO=SIGMA, VAR=VARIANCIA
92          VAR = 0.
93          DO 81 I = 1, NH
94      81 VAR = VAR + ((IND(I) - HMOY)**2) * ABS( P(I))
95          SIGMA = VAR **0.5
96      C
97          WRITE (6,130)
98          WRITE (6,140) (A(I),I=1,NCOEF)
99          WRITE (6,150) HMOY
100         WRITE (6,160) SIGMA
101         90 FORMAT (3F10.3, I5)
102         100 FORMAT (4E12.9)
103         110 FORMAT ('1', 5X, 'CAMPO', 9X, 'PROBABILIDADE', 19X, 51A1/)
104         120 FORMAT (5X, I5, E20.5, 18X, A1, 1X, 51A1)
105         130 FORMAT (///20X, 'COEFICIENTES DA DISTRIBUICAO'///)
106         140 FORMAT (6E15.5)
107         150 FORMAT (//20X, 'CAMPO MEDIO = ', E12.5)
108         160 FORMAT (//18X, 'DESVIO PADRAO = ', E12.5)
109         ENF
```

End of file


```
61      C
62      A(I) = AMP
63      80      CONTINUE
64      C
65      DC 100 I = 1, NP
66      YC(I) = 0.0
67      C
68      DO 90 K = 1, IQ
69      C
70      DO 90 J = 1, 2
71      YC(I) = YC(I) + A(K) / ((2.*(XD(I) - V(K,J)
72      )/B)**2 + 1.)
73      90      CONTINUE
74      C
75      YC(I) = (1. - YC(I)) * Y(1)
76      F(I) = (YD(I) - YC(I)) / SQRT(YD(I))
77      100     CONTINUE
78      C
79      RETURN
80      ENC
End of file
```

REFERÊNCIAS

- (1) - K. Moorjani and J.M.D. Coey, *Magnetic Glasses*, Elsevier, 1984, Capítulo I.
- (2) - P.J. Grundy, The structure and magnetic properties of amorphous magnetic thin films, *J. Mag. Mag. Mat.* 21(1980)1-23.
- (3) - C.L. Chien and K.M. Unruh, Comparison of amorphous and crystalline FeB, *Phys. Rev. B* 29(1984)207-211.
- (4) - P.H. Gaskell, *Models for the Structure of Amorphous Metals*, Chapter 2 in: *Glassy Metals II*, edited by H. Beck and H.J. Güntherodt, Springer-Verlag, 1983.
- (5) - D. Korn, Electrical Resistivity of Amorphous SnMn, *Phys. Stat. Sol.(b)* 126(1984)425-432.
- (6) - U. Henger and D. Korn, Initial Magnetic Susceptibility of Sn films with Cr, Mn, Fe, Co and Ni; *Physica* 138B(1986)231-238.
- (7) - M. Piecuch, Chr, Janot and G. Marchal, Charge transfer and atomic volume effect in Fe_xSn_{1-x} amorphous alloys, *J. de Physique*, C1-41(1980)C1-251-253.
- (8) - N. Nabli, M. Piecuch, J. Durand, G. Marchal and P. Delcroix, Study of short range order in Co_xSn_{1-x} amorphous alloys by NMR and Mössbauer Spectroscopy, *Hyp. Inter.* 27(1986)321-324.
- (9) - J.M.D. Coey, Amorphous Magnetic Order, *J. Appl. Phys.* 49(1978)1646-1652.
- (10) - J. Chappert in *Magnetism of Metals and Alloys*, Ed. M. Cyrot, North Holland, 1982, pg. 487.
- (11) - C.M. Hurd, Varieties of Magnetic Order in Solids, *Contemp. Phys.* 23(1982)469-493.

- (12) - R. Hasegawa, Editor, Glassy Metals: Magnetic, Chemical, and Structural Properties, CRC Press, 1983.
- (13) - N.N. Greenwood and T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, 1971.
- (14) - G.K. Shenoy and F.E. Wagner, editores, Mössbauer Isomer Shifts, North-Holland, 1978.
- (15) - B. Window, Hyperfine Field Distribution from Mössbauer Spectra, J. Phys. E. Sci. Instr. 4(1971)401-402.
- (16) - Hang Nam Ok and A.N. Morrish, Mössbauer Study of amorphous $Fe_{82}B_{12}Si_6$, Phys. Rev. B, 22(1980)4215-4222.
- (17) - K. Morjani and J.M.D. Coey, Magnetic Glasses, Elsevier, 1984, Capítulo II.
- (18) - S. Mader, Metastable Alloy Films, J. Vac. Sci. Tec. 2(1965), 35-41.
- (19) - R. Glang in Handbook of Thin Film Technology, editors: L. Moissel e R. Glang, McGraw-Hill, 1983, Capítulo 1.
- (20) - W. Buckell, in: Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances, edited by: I. Hargittai and W.J. Orville-Thomas, Elsevier, 1981, pg. 713-732.
- (21) - Yu. F. Komnik, Preparation and structure of low-temperature amorphous condensates of metals, Sov. J. Low Temp. Phys. 8(1982), 1 - 15.
- (22) - P.K. Barret and M. Pasternak, Low-temperature film thickness measurements by a quartz thickness monitor, J. Appl. Phys. 48(1977)5392-5393.
- (23) - U. Köster and U. Herold, Crystallization of Metallic Glasses, Chapter 10 in: Glassy Metals I, edited by: H.J. Güntherodt and H. Beck, Springer-Verlag 1981.
- (24) - a) V. Drago e E. Baggio Saitovitch, Mössbauer study of

$\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x$ amorphous alloys, Proceeding of Seventh International Conference on Hyperfine Interaction, Bangalore, India, September 1986.

- (25) - H.S. Möller, Influence of pressure on the magnetic field of ^{119}Sn in iron, Solid State Comm. 8(1970)527-528.
- (26) - C.L. Chien, Electrical field gradient in amorphous magnetic solids, Hyp. Inter. 4(1978)869-872.
- (27) - M. Kopcevicz, H.G. Wagner and U. Gonser, Quadrupole splitting distributions of amorphous transition metal-metalloid alloys, J.Phys.F: Met. Phys. 16(1986)929-935.
- (28) - R. Vianden, Systematics of Electric Field Gradients in Metals, Hyper. Inter. 15/16(1983)189-202.
- (29) - S.M. Fries, C.L. Chien, J. Curmmenauer, H.G. Wagner and U. Gonser, Mixed Hyperfine interaction in amorphous Fe-Zr sputtered films in external magnetic field - A ^{57}Fe Mössbauer study, Hyper. Inter. 27(1986)405-408.
- (30) - K. Moorjani and J.M.D. Coey, Magnetic Glasses, Elsevier, 1984, pag. 225.
- (31) - Seshu Bai V. and T. Rajasekharan, Evidence of a Critical Mn-Mn distance for the onset of ferromagnetism in NiAs type compounds, J. Mag. Mag. Mat. 42(1984)198-200.
- (32) - S.M. Dubiel, Ch. Sauer and W. Zinn, Mössbauer-effect Study of the reentrant transition in $\text{Cr}_{75}\text{Fe}_{25}$ alloy, Phys. Rev. B 31(1985)1643-1646.
- (33) - V.M. Kuz'menko and V.I. Mel'nikov, Possibility of magnetic ordering in amorphous manganese, Phys. Met. Metall. 50(1980)71-75.
- (34) - J.S. Kasper and B.W. Roberts, Antiferromagnetic Structure of α -Manganese and a magnetic structure study of β -Manganese, Phys. Rev. 101(1956)537-544.

- (35) - J.M. Williams and I.J. May, A Mössbauer investigation of magnetic ordering in α -Mn, Proceeding of the Inter.Conference on the Appl. of the Mössbauer Effect, Jaipur 1982 - The Indian Academy of Science.
- (36) - K. Moorjani and J.M.D. Coey, Magnetic Glasses, Elsevier, 1984, pág. 161.
- (37) - J. Lauer and W. Keune, Magnetic double transition in Au-Fe near the percolation threshold, Phys.Rev. Letters 48(1982) 1850-1853.
- (38) - J. Bolz and F. Pobell, Mössbauer Effect of ^{119}Sn in amorphous superconducting metals, Z.Physik B 20(1975)95-103.
- (39) - R. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1, Interscience,1964.
- (40) - G. Le Caer, ^{119}Sn hyperfine fields in MnSn_2 , Phys. Rev. B 26(1982)5085-5096.
- (41) - R. Ludwig, F. Razavi and H. Micklitz, Metal-insulator transition and superconductivity in Sn-Ar films, Solid State Comm. 39(1981)363-365.
- (42) - Metals Handbook, The American Society of Metals, 1958.
- (43) - T. Oguchi and A.J. Freeman, Magnetically induced tetragonal lattice distortion in antiferromagnetic fccMn, J. Mag. Mag. Mat. 46(1984)L1-L4.
- (44) - P.K. Leung and J.G. Wright, Structural investigation of amorphous transition elements films II. Chromium, Iron, Manganese and Nickel, Phil. Mag. 30(1974)995-1008.
- (45) - M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, second edition, McGraw-Hill, 1958, pg. 955.
- (46) - J.H. Westbrook, editor, Intermetallic Compounds, Wiley & Sons, 1967, pg. 558.
- (47) - W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures -

res of Metals and Alloys, Pergamon Press, 1958, p. 746.

- (48) - L. Meyer-Schützmeister, R.S. Preston and S.S. Hanna, Internal Magnetic Fields in Manganese-Tin Alloys, Phys.Rev. 122 (1961)1717-1720.

- (49) - M. Asanuma, The Magnetic Properties of B8 Type Structure Compounds in Transition Elements-Tin Systems, J. Phys.Soc. Japan 17(1962)300-306.

- (50) - H. Scher and R. Zallen, Critical Density in Percolation Processes, J. Chem. Phys. 53(1970)3759-3761.

- (51) - J.D. Bernal and J. Mason, Packing of Spheres, Nature 188 (1960)908-911.

- (52) - J. Wright, Amorphous Transition Metal Films, IEEE Trans.on Mag. Mag. 12(1976)95-102.

"ESTUDO DO SISTEMA AMORFO $\text{Sn}_{100-x}\text{Mn}_x$ POR
ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER ^{119}Sn "

VALDERES DRAGO

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

Elisa Baggio Saitovitch

Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente

Adalberto Vasquez (*)

Eustáquio Galvão da Silva (*)

Mucio Amado Continentino
Mucio Amado Continentino

Jacques A. Danon
Jacques A. Danon

Aldo Felix Craievich
Aldo Felix Craievich - Suplente

Rio de Janeiro, 09 de dezembro de 1986

(*) Membros ausentes à defesa; aprovaram a Tese através de pareceres escritos.