

1996/01

c128

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE FILMES FINOS, SOB
FORMA DE LIGAS E MULTICAMADAS,
ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA
MÖSSBAUER DO ^{57}Fe e DO ^{151}Eu .**

Edson Passamani Caetano

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, 04 de Março de 1996

834-135-2
C 1996

À minha esposa, amiga e companheira Andressa.

À meus pais Luiz e Delita pela força e amor.

Aos meus sogros pelas ajudas.

Agradecimentos

É nesta página da minha tese que poderei talvez retribuir, ou mesmo mostrar meus sentimentos e agradecimentos, às pessoas que estiveram envolvidas neste trabalho assim como aquelas que me apoiaram e me incentivaram durante a sua realização.

* - Tenho assim o prazer de agradecer por escrito à Profa. **Elisa Baggio Saitovitch** pela sua orientação, compreensão nas horas difíceis e também por sempre me apoiar nas dificuldades pessoais.

* - Meus agradecimentos também a minha esposa **Andressa Mafezoni** que foi compreensiva quando precisei ausentar-me de casa à noite, feriados, finais de semanas e idas as conferências onde pude trabalhar em prol desta tese.

* - Meus agradecimentos ao meu amigo do peito **Victor A. Peña Rodriguez** por nossas incríveis discussões.

* - Meus agradecimentos também aos Profs. **Armando Takeuchi e Romeu Abraão** pelas ajudas do dia a dia. Ao Eng. **Alexandre Mello** por sua total e competente aplicação durante os momentos que mais eu precisei para a realização dos experimentos. Aos técnicos **Henrique Duarte e Ivanildo Oliveira** pela ajuda nas transferências de He, muitas vezes após o horário normal de trabalho. À **Gregorio e Eduardo** pela sua assistência ágil e competente nas horas em que os problemas computacionais e eletrônicos se tornavam mais complicados.

* - Meus agradecimentos ao Prof. **H. Micklitz** pelas proveitosas discussões na etapa final deste trabalho

* - Agradeço também a todos dos laboratórios do CBPF pela amizade adquirida durante todos esses anos: Rosa, Izabel, Joice, Magda, Sergey, Xia, Mohamed, Vanoni, Dalber, Angel, Julio, Ada, Henning, Amal, Maurício, Luiz Sampaio, Flavio brinquinho, Flavio nensinho, Paulo, Ricardo, Fabrício, Carlos e todos que não citei aqui, mas fazem parte dos outros laboratório do CBPF.

*Agradeço às nossas prestativas secretárias Jacira, Betânia, Líbera e em particular à Joana que contribuiu nas correções da gramática inglesa. Não esqueço também de agradecer à Myrian Coutinho por sua assistência contínua como secretária da pós-graduação e ao Prof. Caruso pela sua coordenação.

* - Finalmente tenho o grande prazer de agradecer ao povo Brasileiro, **um povo sofrido**, que pagando seus impostos contribuiu para que eu pudesse realizar esta tese e ao **CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS** por ter me proporcionado todas as facilidades do ponto de vista infra-estrutural e econômico para participação em conferências internacionais e nacionais.

Resumo

Neste trabalho serão apresentados os estudos das propriedades magnéticas obtidas principalmente através da espectroscopia Mössbauer (EM) do ^{57}Fe e ^{151}Eu em filmes finos sob a forma de ligas binárias e de multicamadas preparadas a baixas temperaturas. Os filmes finos em forma de ligas binárias são formados de Fe diluído nas matrizes de terras-raras (TR=Eu, Dy, Ho, Er, Tm e Yb), enquanto as multicamadas são formadas através do "sanduíche" de Eu com metal de transição (MT=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb). Ambos os sistemas são obtidos por evaporação de metais de alta pureza (4N) em um sistema de ultra alto vácuo.

Nos filmes finos a base de Fe diluído nas matrizes de TR, nós observamos por meio das medidas de EM realizadas *in situ*, num intervalo de 7 à 300 K, que existem duas componentes nos espectros Mössbauer, podendo este fato ser atribuído à ocupação de sítios substitucional e intersticial. O Fe no sítio substitucional apresenta densidade eletrônica s no núcleo, bem menor do que para o sítio intersticial. Por outro lado, os valores de campo magnético hiperfino, para o sítio substitucional, variam de 5.3 (2) T para o Dy até 1.9 (4) T para o Tm, ajustando-se dentro do previsto pela teoria RKKY padrão, enquanto para o sítio intersticial não existe uma sistemática no comportamento do campo magnético hiperfino e seu valor médio está por volta de 1.7 T. Observamos também o efeito de difusão rápida dos átomos de Fe localizados intersticialmente nas matrizes de Eu e Yb

Estudamos, também, as propriedades magnéticas das multicamadas, por meio de medidas de magnetização e EM nos sítios de ^{57}Fe e ^{151}Eu . As medidas de magnetização mostram um comportamento Curie-Weiss para as multicamadas de V/Eu, Cr/Eu, Cu/Eu e Nb/Eu com temperatura de ordem magnética por volta de 100 K, exceto para a multicamada de Cu/Eu, onde a transição magnética foi observada para valores menores; um acoplamento antiferromagnético entre as camadas adjacentes de Eu

e MT (MT = Fe e Co) e um acoplamento ferromagnético no caso da multicamada de Ni/Eu.

As medidas de EM a 4.2 K nos sítios de ^{151}Eu para as multicamadas de V/Eu, Cr/Eu, Fe/Eu e Co/Eu mostram a co-existência de duas componentes magnéticas: uma componente que é relacionada à região central das camadas, cujos valores dos parâmetros hiperfinos são similares aos do Eu metálico, e a outra componente, que é atribuída a região de interface, cujos valores dos campos magnéticos hiperfinos são drasticamente reduzidos. A componente de campo magnético reduzido aparece em todas as multicamadas de Eu/MT estudadas e sua origem está baseada na transferência de carga e/ou devido à polarização das camadas de MT adjacentes.

Entretanto, para as multicamadas de Cu/Eu e Ni/Eu, medidas de raio-X mostram um pico de Bragg alargado em torno da direção (110) do Eu, indicando que a estrutura das camadas de Eu se encontram bastante desordenadas Eu (estado amorfo). Por outro lado, os espectros Mössbauer dos sítios de ^{151}Eu a 4.2 K apresentaram uma componente sem nenhum ordenamento magnético, indicando assim que os átomos de Eu no estado amorfo possuem configuração eletrônica dos íons de Eu^{+3} .

Abstract

In this work will be presented the studies of magnetic properties obtained mainly by Mössbauer spectroscopy (MS) of the ^{57}Fe and ^{151}Eu in thin films of binary alloys and multilayer, prepared at low temperatures. The films of binary alloys were made from Fe diluted in earth-rare matrices ($R = \text{Eu, Dy, Ho, Er, Tm}$ and Yb), while the multilayer films were made from sandwiching Eu and several transition metal elements ($T = \text{V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu}$ and Nb). Both systems were obtained from evaporation of pure metals (4N) in an ultra high vacuum system.

In the case of the thin films of Fe diluted in R matrices, we observed by ^{57}Fe MS obtained *in situ*, in the temperature range of 7 to 300 K, two components in the Mössbauer spectra, which can be attributed to distinct crystallographic sites, interstitial and substitutional. The Fe atoms in the substitutional site has a s electron density smaller than those Fe atoms in the interstitial site. On the other hand, the values of the magnetic hyperfine fields, for substitutional Fe, changes from 5.3(2) T for the Dy to 1.9 (4) T for the Tm, following the predictions of standard RKKY theory, while for the interstitial sites there is no systematic behavior of the magnetic hiperfine field values which average around 1.7 T. Also, we have observed the fast diffusion of Fe atoms sitting in interstitial site in Eu and Yb matrices.

The magnetic properties of the multilayers were studied by magnetization measurements and ^{57}Fe and ^{151}Eu MS. The magnetization measurements show a Curie-Weiss behavior for the V/Eu, Cr/Eu, Cu/Eu and Nb/Eu multilayers, with magnetic ordering temperature around 100 K, except for the Cu/Eu multilayer, where the observed magnetic ordering temperature was lower; an antiferromagnetic coupling between the adjacent layers of Eu and T ($T = \text{Fe, Co}$) for the Fe/Eu and Co/Eu multilayers, and a ferromagnetic coupling for the case of Ni/Eu multilayer.

The ^{151}Eu MS at 4.2 K for the V/Eu, Cr/Eu, Fe/Eu and Co/Eu multilayers show the co-existence of two magnetic components: one which is attributed to the inner parts

of the Eu layers, whose hyperfine parameters are close to those of metallic Eu and the other component, which is attributed to the interface region and has the magnetic hyperfine field drastically reduced. The latter component appears for all the Eu/T multilayers and its explanation is based on the charge transfer mechanism and/or due to polarization of adjacent layers of T.

Nevertheless, for the Cu/Eu and Ni/Eu multilayers, x-ray diffraction patterns show that the Eu layers that grow around the preferential orientation (110) of the bcc crystalline Eu, are completely disordered. However, the MS at 4.2 K show a non-magnetic component around zero velocity, indicating that the Eu atoms in the amorphous state have electronic configuration of Eu^{+3} ions.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Lista de figuras.....	vii
Lista de tabelas.....	xiii
Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
Capítulo 2.....	9
Conceitos básicos de campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}) nos sítios de ^{57}Fe e ^{151}Eu	9
2.1 - Introdução.....	9
2.2 - Origem do \vec{B}_{hf} em materiais magnéticos.....	11
2.2.1 - Contribuição orbital para o \vec{B}_{hf}	11
2.2.2 - Contribuição dipolar de spin para o \vec{B}_{hf}	13
2.2.3 - Contribuição do termo de contato de Fermi para o \vec{B}_{hf}	14
2.2.4 - Soma das contribuições para o \vec{B}_{hf} total.....	16
2.3 - Contribuições do \vec{B}_{hf} nos sítios de ^{57}Fe diluídos em matrizes ferromagnéticas de terras-raras.....	17
2.4 - Contribuição para o \vec{B}_{hf} nos sítios de $^{151}\text{Eu}^{+2}$	21
Capítulo 3.....	27
Procedimento Experimental.....	27
3.1 - Introdução.....	27
3.2 - Congelamento do Vapor.....	27
3.2.1 - Introdução.....	27

3.2.2 - Criostato-Evaporador.....	28
3.2.3 - Preparação dos Filmes.....	32
3.3 - Preparação dos filmes em forma de multicamadas.....	36
3.4 - Técnicas de medidas.....	39
3.4.1 - Difração de Raio-X.....	39
3.4.2 - Medidas de magnetização e susceptibilidade A.C.....	41
3.4.3 - Espectroscopia Mössbauer.....	43
3.4.3.1 - Experimental.....	45
3.4.3.2 - Interações hiperfinas.....	46
3.4.3.3 - Fator f.....	50
3.4.3.4 - Técnicas de ajuste de espectros Mössbauer.....	52
Capítulo 4.....	55
Resultados e discussões dos sistemas Fe/TR.....	55
4.1 - Introdução.....	55
4.2 - Filmes finos de Fe diluídos nas matrizes de TR.....	56
4.2.1 - Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe	56
4.2.2 - Discussão dos resultados dos sistema Fe:TR (TR=magnético).....	79
Capítulo 5.....	87
Resultados e discussões das multicamadas de Eu/MT.....	87
5.1 - Introdução.....	87
5.2 - Multicamadas magnéticas.....	87
5.2.1 - Difração de raio-x.....	87
5.2.2 - Medidas de magnetização volumétrica.....	92
5.2.3 - Espectroscopia Mössbauer.....	97
5.2.3.1- Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe	97

5.3.3.2- Espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu	100
Capítulo 6	117
Conclusões.....	117
6.1 - Filmes finos de Fe diluídos nas matrizes de TR.....	117
6.2 - Multicamadas Magnéticas.....	119
Apêndice A - Diagramas de Fase em equilíbrio para os sistemas Fe/TR.....	122
Apêndice B - Programa de cálculo da temperatura de Debye	125
Referências:.....	128

Lista de figuras

Figuras	Páginas
1.1 - Ordem magnética em metais de TR pesados.....	3
2.1 - Quadro da interação $4f(\text{TR})-3d(\text{MT})$	10
2.2 - Diagrama de fator "g" para uma transição dipolar magnética entre dois estados de spins $5/2$ e $7/2$, tendo o momento magnético com o mesmo sinal. A linha A'-A ajusta o espectro do ^{151}Eu e os pontos negros são as oitos linhas do espectro experimental. Os números se referem as intensidades relativas destas linhas.....	22
3.1 - Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises in situ de filmes.....	29
3.2 - (a) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação do material e (b) vista lateral do cabeçote na posição da câmara de evaporação.....	31
3.3 - Corte Transversal da câmara de evaporação visto da parte superior.....	33
3.4 - Sistema Criostato-Evaporador para preparação das multicamadas.....	36
3.5 - Método em ângulo rasante de difração de raios-X.....	40
3.6 - Diagrama de bloco do sistema de medida de susceptibilidade A.C.....	42
3.7 (a) - Esquema de decaimento para o isótopo ^{57}Co	44
3.7 (b) - Esquema de decaimento para o isótopo ^{151}Sm	45
4.1 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): <u>Eu</u> tomados em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	57
4.2 - Comportamento das áreas relativas das componentes obtidas pelos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe(5%): <u>Eu</u> . As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.....	58
4.3 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): <u>Dy</u> tomados em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	61

4.4 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(x): <u>Dy</u> tomados a 7 K para concentrações de Fe de 3, 5 e 7 %. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	62
4.5 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): <u>Ho</u> tomados em função da temperatura. Os pontos são experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos como descrito no texto.....	63
4.6 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(6%): <u>Ho</u> tomados em função da temperatura. Os pontos são experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos como descrito no texto.....	65
4.7 - Espectro Mössbauer da liga de Fe(6%): <u>Ho</u> tomados a 7 K após as medidas de Mössbauer a altas temperaturas. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos do programa descrito no texto.	66
4.8 - Fator f normalizado ao valor obtido a temperatura mais baixa versus temperatura. A linha sólida é resultado do ajuste de mínimos quadrados obtidos utilizando o modelo de Debye e os pontos são dados experimentais.....	67
4.9 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): <u>Er</u> tomados a 7 e 300 K. Os pontos são experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos como descrito no texto.....	68
4.10 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): <u>Tm</u> tomados em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	70
4.11 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): <u>Tm</u> tomado a 4.2 K ex-situ . Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	70
4.12 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): <u>Tm</u> tomados a 7 e 300 K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	72

4.13 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): Tm tomado a 7 K após as medidas de Mössbauer a altas temperaturas. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	73
4.14 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): Tm preparada a 300 K e tomados ex-situ em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	74
4.15 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%): Yb tomados em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	76
4.16 - Comportamento das áreas relativas das componentes obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme Fe(5%): Yb . As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.....	77
4.17 - Comportamento do DI das componentes obtidas pelos ajustes dos espectros Mössbauer a 7 K em função do volume atômico dos TR. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.....	79
4.18 - Comportamento do DQ das componentes obtidas pelos ajustes dos espectros Mössbauer a 7 K em função do volume atômico dos TR. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.....	80
4.19- Comportamento do B_{hf} das duas componentes versus $(g_J-1)J$. Os símbolos estrelas são os valores obtidos por implantação para os sítios intersticial e substitucional, enquanto os demais símbolos são resultados deste trabalho. As linhas pontilhada são os resultados dos ajustes usando a equação $B_{hf} \approx C (g_J-1)J$	82
4.20 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(10%): TR (TR=Dy, Ho e Tm) tomados a 7K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	84

5.1 (a)- Difratomogramas obtidos à TA na região de baixos ângulos para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(xÅ) [x=30, 70 e 200] .(b) expansão da região indicada na figura anterior.....	88
5.2 (a) - Difratomogramas obtidos à TA na região de altos ângulos para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(xÅ) [x=30, 70 e 200]. (b) expansão da região indicada na figura anterior.....	89
5.3 (a)- Difratomogramas obtidos à TA na região de baixos ângulos para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb]. (b) expansão da região indicada na figura anterior.....	90
5.4 - Difratomogramas obtidos à TA na região de altos ângulos para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb].....	91
5.5 (a), (b), (c) e (d) - Inverso da "susceptibilidade" (χ^{-1}) ($\text{cm}^3/\text{emu T}$) em função da temperatura para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=V, Cr, Nb e Cu] para diferentes campos magnéticos externos aplicados como indicado nas figuras ($B_{\text{ex}}=1.2; 2.4$ e 5.0T).....	93 e 94
5.6 (a), (b) e (c) - Magnetização (emu/cm^3) em função da temperatura para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=Fe, Co e Ni] para diferentes campo magnético externo aplicado como indicado nas figuras ($B_{\text{ex}}= 1.2, 2.4$ e 5.0 T).....	95
5.7 - Susceptibilidade magnética (χ') em função da temperatura para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=V, Fe].....	96
5.8 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para a multicamada de Fe(40Å)/Eu(30Å) tomados à TA e a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	99
5.9 (a) - Espectro Mössbauer da liga de $\text{Fe}_{0.05}\text{Eu}_{0.95}$ tomados a 7 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	99

5.9 (b) - Espectro Mössbauer da "liga" de $\text{Fe}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}$ tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	100
5.10 (a) - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de $\text{Fe}(40\text{Å})/\text{Eu}(X\text{Å})$ [200, 70 e 30] tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	101
5.11 (b) - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de $\text{V}(40\text{Å})/\text{Eu}(X\text{Å})$ [200, 70 e 30] tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	101
5.12 - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de $\text{Fe}(100\text{Å})/\text{Eu}(3000\text{Å})$ $\text{Fe}(1\text{Å})/\text{Eu}(4\text{Å})$ tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos pelo com o programa descrito no texto.....	102
5.13 - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu e correspondente distribuição de campo magnético hiperfino para as multicamadas de $\text{Fe}(40\text{Å})/\text{Eu}(30\text{Å})$ tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	103
5.14 (a) - Comportamento da área da componente-B em função da espessura da camada de Eu nas multicamadas de $\text{Fe}(40\text{Å})/\text{Eu}(X\text{Å})$ [$X= 200, 100, 70$ e 30]. As linhas são guias para os olhos.....	105
5.14 (b) - Comportamento da área da componente-B em função da espessura da camada de Eu nas multicamadas de $\text{V}(40\text{Å})/\text{Eu}(X\text{Å})$ [$X= 200, 100, 70$ e 30]. As linhas são guias para os olhos.....	105
5.15 - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de $\text{TM}(40\text{Å})/\text{Eu}(30\text{Å})$ [TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb] tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto....	106
5.16 - B_{hf} e DI da componente-B como função da configuração eletrônica de TM para as multicamadas de $\text{TM}(40)/\text{Eu}(30)$ (as linhas sólidas são somente guias para os olhos,	

enquanto a linha tracejada vertical mostra a mudança de estrutura cristalina dos MT). "x" e "y" são os números de elétrons s e d, respectivamente, enquanto [Ar] é a configuração do gás nobre argônio.....	109
5.17 - Área relativa da componente-B com função da configuração eletrônica de TM para as multicamadas de TM(40)/Eu(30) (a linha sólida é somente guia para os olhos). "x" e "y" são os números de elétrons s e d, respectivamente, enquanto [Ar] é a configuração do gás nobre argônio.....	110
5.18 (a) - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(XÅ) [200, 70 e 30] tomados a 300 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	111
5.18 (b) - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de V(40Å)/Eu(XÅ) [200, 70 e 30] tomados a 300 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	111
5.19 - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para a multicamada de Fe(100Å)/Eu(3000Å) tomados em função do tempo e da temperatura de medida. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.....	112
A.1 - Diagrama de fase em equilíbrio para o sistema Fe/Dy.....	123
A.2 - Diagrama de fase em equilíbrio para o sistema Fe/Yb.....	124
B.1 - Diagrama de fluxo do programa principal.....	126

Lista de tabelas

Tabelas	Páginas
3.1 - Informações relativas aos filmes preparados por CV tais como: temperatura do substrato durante a evaporação, taxa de deposição (Taxa), espessura do filme (e) e temperatura de medida na ordem das medidas.....	35
3.2 - Informações relativas às multicamadas preparados por EA tais como: temperatura do substrato durante a evaporação, taxa de deposição (Taxa) e temperatura de medida na ordem das medidas.....	38
4.1- Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%): <u>Dy</u> (Ts=20 K).....	60
4.2 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%): <u>Ho</u> (Ts=20 K).....	64
4.3 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (6%): <u>Ho</u> (Ts=20 K).....	66
4.4 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%): <u>Er</u> (Ts=20 K).....	68
4.5 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%): <u>Tm</u> (Ts=20 K).....	71
4.6 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%): <u>Tm</u> (Ts=20 K) (Filme-B).....	72
4.7 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%): <u>Tm</u> (Ts=300 K).....	75
4.8 - Área relativa(%) de cada componente obtida pelos ajustes dos espectros Mössbauer e os valores calculados usando a distribuição binomial de probabilidades. (P(n=0) é a probabilidade para Fe isolado na matriz e P(n=1) a probabilidade de ter um Fe como vizinho mais próximo).....	83

5.1 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados a 4.2 K para todas as multicamadas de TM(40Å)/Eu(xÅ) (TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb) [X=200, 100, 70 e 30]. (A) - correspondente à componente-A and (B) - correspondente à componente-B.....108

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos houve um grande crescimento na área de novos materiais no que diz respeito ao número de cientistas e das tecnologias utilizadas para a preparação de amostras que só podem ser preparadas artificialmente, quer em forma de ligas metálicas, quer de multicamadas. Estas amostras são preparadas através da condensação de vapores metálicos sobre um substrato mantido a temperaturas relativamente mais baixas do que a temperatura dos vapores, inibindo assim uma difusão atômica. Dentre as técnicas mais utilizadas para a preparação destes sistemas artificiais, em forma de filmes finos de ligas metálicas e de multicamadas, estão a de "sputtering", evaporação convencional, e MBE ("molecular beam epitaxy").

Os filmes finos em forma de ligas metálicas, que são obtidos por deposição simultânea de dois ou mais vapores metálicos sobre um substrato frio, têm atraído bastante atenção dos cientistas desde o início da década de 60. Como a temperatura do substrato (T_s) é muito inferior à dos vapores metálicos, estes últimos são condensados de forma a inibir ao máximo uma possível difusão atômica, pois quanto menor T_s menor a difusão. Portanto, devido às altas taxas de resfriamento, é possível obter ligas em forma de filmes finos fora das condições em equilíbrio, mesmo para aqueles sistemas que não apresentam solubilidade no diagrama em fase em equilíbrio. Espera-se que os sistemas assim formados possuam novas propriedades estruturais, magnéticas, etc. Sistemas interessantes são aqueles que apresentam baixas concentração de um dos dois elementos nas ligas binárias e não apresentam solubilidade no diagrama de fase em equilíbrio, permitindo estudar a competição entre a ocupação de sítios intersticial e substitucional, bem como fazer um estudo sistemático das interações hiperfinas sobre estas impurezas (elemento com baixa concentração) diluídas em diferentes matrizes de uma mesma série na tabela periódica. Este estudo sistemático pode levar a informações importantes sobre a

estrutura eletrônica das impurezas nas matrizes, a retenção de momento pela impureza e sua interação com os elétrons de condução das matrizes.

Do outro lado, e com papel tão importante como os filmes finos em forma de ligas metálicas, estão as multicamadas metálicas, que correspondem a empilhamentos alternados de dois ou mais elementos que podem ser puros ou até mesmo ligas metálicas, formando algo como um sanduíche de metais. Estes sistemas tem atraído bastante atenção principalmente pelas suas propriedades magnéticas, pois o fato de existir uma região de interface entre dois materiais leva ao aparecimento de interessantes propriedades magnéticas, quer devido a efeitos intrínsecos da região de interface, quer devido a efeitos que são provenientes da interação entre as camadas adjacentes. Os efeitos intrínsecos da região de interface são melhor estudados através de técnicas microscópicas como por exemplo a espectroscopia Mössbauer, onde é possível obter informações das propriedades magnéticas da interface variando a posição de uma fina camada de um dado isótopo Mössbauer dentro da multicamada e observando, por exemplos, os efeitos provenientes do contato entre diferentes metais, efeitos de superfície, etc., como foi feito por Landes e colaboradores^[1]. Por outro lado, o efeito de acoplamento entre as camadas foi estudado por S. S. Parkin e colaboradores^[2], M. B. Salamon e colaboradores^[3] e Majikrzak e colaboradores^[4], que fizeram um estudo sistemático do acoplamento de camadas magnéticas separadas por camadas não magnéticas e constataram que o acoplamento poderia ser do tipo ferro ou antiferromagnético, dependendo da espessura da camada não magnética, ou seja, uma das primeiras confirmações diretas do modelo RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida) em filmes.

Em se tratando das propriedades magnéticas que poderão surgir nestes sistemas preparados artificialmente, não podemos deixar de comentar que elas podem tornar-se muito mais interessantes quando combinamos os metais de transição $3d^n$ (n = número de elétrons), que apresentam como característica o magnetismo itinerante, ou seja, magnetismo de banda, com os metais de terras-raras (TR) pesadas, que apresentam o magnetismo localizado $4f$, com um grande momento angular orbital

acompanhado por uma forte anisotropia magnética e estruturas magnéticas complexas (vide Fig. 1.1 abaixo). A estrutura complexa de spin das TR é resultado essencialmente de duas interações: a interação de troca indireta entre os momentos localizados 4f via elétrons de condução 5d-6s, que é responsável por uma ordem magnética espontânea, e a interação com o campo cristalino. A interação de troca é de longo alcance e sua amplitude oscila favorecendo um ordenamento periódico de spin do tipo helicoidal ou ondas longitudinais. A interação com o campo cristalino dá origem à orientação dos momentos magnéticos com respeito ao eixo-c, já que as TR pesadas possuem estrutura cristalina hcp, com exceção do Yb (fcc). Esta última interação dá origem à anisotropia magnética, que é o resultado da interação entre o campo cristalino das TR e os momentos de multipolos da distribuição de elétrons 4f.

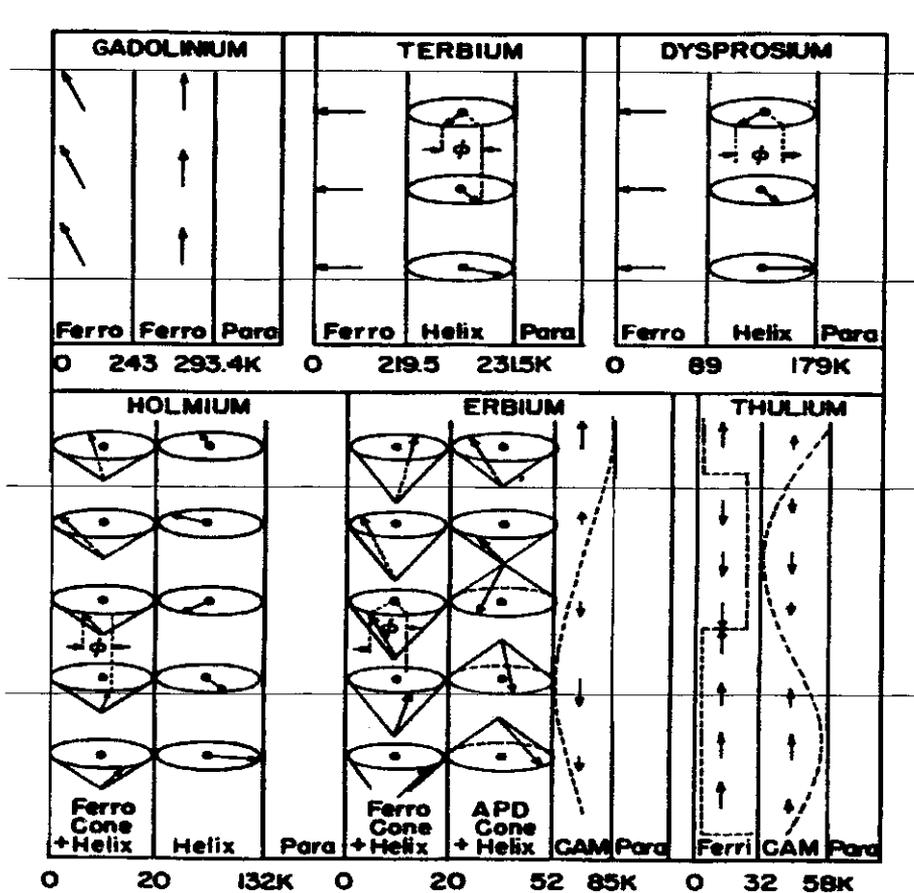


Fig. 1.1 - Ordem magnética em metais de TR pesados. Ref.[5]

Entre os TR, o **Eu** é um dos elementos químicos mais utilizados na espectroscopia Mössbauer devido a sua grande meia vida, sua energia gama (E_γ) de 21.6 keV e temperatura de Debye (θ_D) de 140 K[6]. Por outro lado, entre os MT o **Fe** que é um dos poucos elementos químicos puros em forma metálica, que apresenta ordem ferromagnética à temperatura ambiente (TA) e o mais utilizado em estudos baseados na espectroscopia Mössbauer.

Neste trabalho nós combinamos o Fe com os metais de TR, formando ligas desde o Eu (exceto Gd e Tb, devido as dificuldades de evaporação) até o Yb, para estudar, por meio da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , tanto a competição entre a ocupação de sítios substitucional e intersticial pelo Fe; como a influência do magnetismo 4f dos íons de TR (matriz) sobre os átomos de Fe nestes sítios. Os filmes são preparados na região diluída em ferro, região esta que apresenta problema de "imiscibilidade" no diagrama de fase em equilíbrio dos metais de TR e Fe. Por outro lado, preparamos multicamadas de Eu, que apresenta sua camada 4f semi-cheia, com diversos metais 3d (MT= V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb), para estudar através da espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu , a influência destes últimos elementos (3d) sobre o magnetismo nos sítios dos átomos de Eu na região da interface.

Existe um número muito grande de trabalhos sobre o estudo das propriedades magnéticas nas ligas de metal de transição (MT) e TR na região rica em MT, onde ocorre um número considerável de compostos intermetálicos (vide apêndice A os diagramas de fase dos sistemas de Fe/Dy e Fe/Yb). Este número tem crescido bastante nos últimos anos principalmente com respeito aos sistemas contendo Fe[7,8,9,10,11,12]. Alguns poucos dados experimentais são encontrados na literatura sobre o estudo da ocupação de sítios cristalográficos intersticial e substitucional, e das propriedades magnéticas de impurezas de Fe em matrizes de TR pesadas, principalmente com os elementos Gd[13,14] e Tb[14,15].

O magnetismo oriundo das diferentes matrizes de TR pesadas tem sido estudado através da espectroscopia Mössbauer do ^{197}Au , onde se tem diluído **Au** nas diversas matrizes de TR pesadas[16]. Como o elemento químico Au é

diamagnético no "bulk", todo magnetismo medido sobre o sítio que o mesmo ocupar deve ser originado dos íons vizinhos de que é composta a matriz. Os espectros Mössbauer de $^{197}\text{Au}:\text{TR}$ foram ajustados assumindo a existência de uma componente possivelmente associada a um sítio substitucional. O campo magnético hiperfino medido diminui quase linearmente do Gd para o Dy.

Com relação ao estudo dos sistemas contendo Fe, o que se conhece são os seguintes resultados: Forker e colaboradores^[15] preparou amostras com pequenas quantidades de Co radioativo em lingote de TR e estudou por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Co (isótopo pai do ^{57}Fe), à temperatura ambiente (TA), a localização dos átomos de Co nestas matrizes. Os espectros são principalmente compostos de um único dubleto quadrupolar cujo desdobramento quadrupolar (DQ) $\approx 0.47\text{mm/s}$ e com deslocamentos isoméricos (DI) $\approx 0.20\text{ mm/s}$. Para a matriz de Tb foram realizadas medidas em função da temperatura, onde observou-se que a componente quadrupolar se ordenava magneticamente por volta de 70 K, com um campo magnético hiperfino (B_{hf}) da ordem de 2.5 T. Forker concluiu que os átomos de Co entram em sítios intersticiais ou formam algum tipo de micro-composto intermetálico com as TR.

Pouco tempo depois da publicação de Forker, Sawicka e colaborador^[17] estudaram por meio de implantação iônica e espectroscopia Mössbauer, também à TA, a localização dos átomos de Fe nas matrizes de TR. Os espectros Mössbauer eram compostos de três dubletos quadrupolares: dois deles foram atribuídos ao óxido de Fe^{+3} e a formação de dímeros de Fe, enquanto o terceiro, com DI negativo com relação ao $\alpha\text{-Fe}$, foi atribuído a átomos de Fe em uma região amorfa nas matrizes de TR (DI $\approx -0.17\text{ mm/s}$ DQ $\approx 0.56\text{mm/s}$). Esta última atribuição foi feita, baseada na diferença de raio atômico entre os átomos de Fe e TR.

Mais recentemente Brewer e colaboradores^[14] estudaram, através de "in-beam time-differential perturbed angular distribution" (IBPAD), a competição da ocupação entre os sítios intersticial e substitucional para os átomos de Fe nas matrizes de Gd e Tb. Como principal resultado eles determinaram que os átomos de

Fe em sítios substitucionais apresentavam valores maiores dos B_{hf} do que para os sítios intersticiais. Este resultado foi confirmado por cálculos de estrutura eletrônica^[14]; que também mostraram valor de deslocamento isomérico (DI) mais negativo para o sítio intersticial do que para o substitucional, no caso da matriz de Gd.

Como constatamos, existem poucos dados publicados na literatura sobre estudos de Fe nas matrizes de TR (Fe:TR), assim como sobre a ocupação de diferentes sítios cristalográficos (intersticial e/ou substitucional) nestes sistemas. A principal razão para a escassez de dados referentes a estes sistemas é a baixíssima solubilidade existente no diagrama de fase em equilíbrio entre os elementos (Fe e TR) na região rica em TR. Logo, é necessário usar técnicas alternativas como a de congelamento do vapor ou implantação iônica para a formação das ligas diluída de Fe em TR.

É bom fazermos aqui um breve comentário referente aos sistemas em estudos: quando falamos de ligas metálicas e mencionamos "problema de solubilidade" estamos querendo nos referir à região no diagrama de fase em equilíbrio que não apresenta nem compostos intermetálicos e nem solução sólida. Quando existe esta região no diagrama de fase em equilíbrio é muito difícil fazer um estudo de qualquer propriedade do sistema desejado, já que estes não formarão as ligas dentro das condições de equilíbrio. Por outro lado, este problema ("imiscibilidade") é de primordial importância no que se refere ao estudo das multicamadas, pois sempre se deseja um maior controle da região de interface, ou seja uma região bem definida nas interfaces das multicamadas. Portanto, a "imiscibilidade" dos metais que compoem as multicamadas é essencial para que haja uma região de interface o mais definida possível. Assim, as características que dificultam o estudo de ligas de Fe/TR, são necessárias para a obtenção de interfaces definida em multicamadas MT/TR.

Este ponto foi explorado no estudo realizado em multicamadas de Fe/TR, através de medidas de espectroscopia Mössbauer no sítio ^{57}Fe , por Mibu e colaboradores^[18], onde eles observaram uma interface bem definida entre as

camadas de Fe e TR, um efeito de anisotropia magnética nos momentos magnéticos dos Fe, causados pelas camadas de metais de TR adjacentes para diferentes espessuras de Fe e TR em diferentes temperaturas de medidas, bem como o magnetismo oriundo da região de interface entre as camadas. Por exemplo, nas multicamadas de Fe(40Å)/Eu(30Å), observaram que os espectros Mössbauer eram compostos de duas componentes magneticamente ordenadas, uma com campos magnéticos hiperfinos da ordem do α -Fe, e portanto atribuída a região central das camadas, enquanto a outra, com campo ligeiramente reduzido, atribuída a região de interface. O efeito de anisotropia magnética se encontra ausente para temperaturas entre 4.2 e 300 K neste sistema.

O número de trabalhos com relação aos sistemas a base de Eu é muito restrito, devido a grande facilidade de oxidação a que está sujeito este elemento; e em se tratando de filmes finos essas dificuldades podem ser ainda maiores, devido a relação área e volume. Assim, o que se conhece da literatura a respeito a filmes em forma de ligas binárias está relacionado ao estudo, por meio da espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu , da formação das ligas com Sn e S[19,20], enquanto que nos casos das multicamadas à base de Eu nada até então havia sido publicado, principalmente utilizando a espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu . Porém, mais recentemente foi reportado um estudo através de medidas de magnetização no sistema Eu/Sr[21], onde se pode observar uma contribuição para a magnetização dos íons Eu^{+2} e aquelas provenientes do EuH_2 .

Com relação as multicamadas de Eu/MT (MT= V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb) é importante mencionar que: a) Dentre estes sistemas existem alguns compostos intermetálicos à base de Ni[22] e Cu[23], mas de um modo geral eles não formam solução sólida e são completamente "imiscíveis". b) Ni e Cu em forma policristalina apresenta uma estrutura fcc, enquanto o Co estrutura hcp. Os demais elementos apresentam estruturas cristalinas bcc similar ao do metal Eu. Entretanto, existe uma discordância considerável entre os parâmetros das células unitárias do Eu que é de

4.61Å e os metais de transição (MT) que variam de 3.02Å (V) até 3.30Å(Cu), eliminando assim a possibilidade de crescimento epitaxial dos filmes.

Como técnicas físicas de caracterização nós utilizamos a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e do ^{151}Eu , Raios-X e medidas de magnetização para um estudo das propriedades estruturais e magnéticas destes sistemas.

Os assuntos dos próximos capítulos serão: Capítulo 2 relacionado a conceitos básicos de campos magnéticos hiperfinos nos sítios de ^{57}Fe e ^{151}Eu . Capítulo 3 que descreve o procedimento experimental para a preparação das amostras e as técnicas para a caracterização das mesmas. A apresentação e discussão dos resultados experimentais para o sistemas Fe/TR está no capítulo 4, enquanto que no capítulo 5 apresentam-se as multicamadas magnéticas. No último capítulo temos as conclusões deste trabalho. Além destes capítulos temos os apêndices onde estão os diagramas de fase em equilíbrio das ligas a base de Fe com Dy e Yb e finalmente o programa utilizado no cálculo da temperatura de Debye via os dados experimentais obtidos das medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura para o sistema Fe/Ho.

Capítulo 2

Conceitos básicos de campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}) nos sítios de ^{57}Fe e ^{151}Eu .

2.1 - Introdução.

Como hoje em dia existem bons livros sobre magnetismo[24], aqui faremos apenas uma breve apresentação de alguns conceitos importantes.

O magnetismo surge devido às camadas eletrônicas nos átomos estarem incompletas e possuem como principais fontes o momento orbital dos elétrons e seus próprios momentos de spin.

Nos metais de transição (MT), o momento magnético vem dos elétrons de condução 3d e estes elementos são conhecidos por terem magnetismo itinerante, enquanto nos metais terras-raras o magnetismo provém das camadas 4f internas e chama-se magnetismo localizado. Assim, ao associar os metais 3d que possuem uma alta temperatura de Curie aos metais 4f que possuem alta anisotropia magnetocristalina e um forte acoplamento spin-órbita, de modo que este último leva os elétrons 4f fixarem os spins a sua órbita (o acoplamento é dado pela regra de Hund), nós podemos esperar para o produto final interessantes características magnéticas.

Como regra geral tem-se observado que os momentos magnéticos de spin das TR e dos MT (MT=Fe, Co e Ni) se acoplam antiferromagneticamente. O resultado desse efeito se verifica no acoplamento magnéticos dos MT e das TR, que se acoplam paralelamente no caso das TR leves, enquanto o acoplamento é antiparalelamente no caso das TR pesadas.

A interpretação de tal fenômeno foi proposta por Campbell[25]. Como os elétrons 4f possuem um caráter localizado e portanto não poderão interagir diretamente com aqueles provenientes dos MT, foi natural supor que as interações fossem mediadas via elétrons 5d das TR. Por outro lado, sabemos que a banda 5d

está menos que a metade cheia para as TR e ainda que a interações 4f-5d entre os spins dos elétrons são positivas para os metais de TR. Logo, as interações 3d-5d podem ser discutidas considerando em termos de banda. No Fe a banda d está mais que a metade cheia e nas TR pesadas menos que a metade preenchida, logo é esperado que o acoplamento seja antiparalelo entre os momentos de spins dos elétrons 3d-5d. Portanto, a interação indireta entre 4f-3d ($4f-5d \leftrightarrow 5d-3d$) é esperada ser antiparalela entre os MT e as TR pesadas, como observada por Brewer em Fe:Gd[14]. A Fig.2.1 abaixo mostra uma representação de como poderia ser feita a interação 4f-3d no caso dos MT com as TR leves e pesadas.

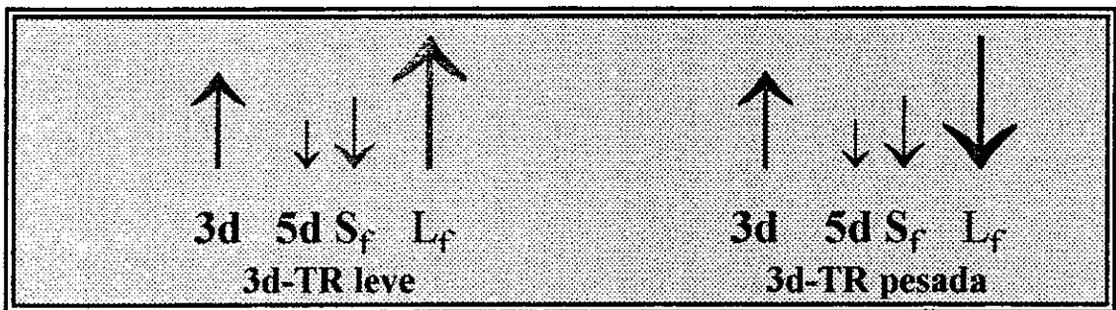


Fig. 2.1 - Quadro da interação 4f (TR)-3d (MT=Fe, Co e Ni)

Em se tratando de materiais magnéticos é esperado um campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}) no núcleo dos átomos. A determinação experimental deste \vec{B}_{hf} em metais e em ligas metálicas tem-se tornado um fator importante para melhor compreender as origens do magnetismo. O fato de que a densidade de spin no núcleo dos átomos produzem sobre os mesmos um campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}) com um sinal e magnitude definidos, tem ajudado muito no entendimento das propriedades magnéticas tanto de metais puros quanto de ligas metálicas.

Métodos experimentais que proporcionam medidas magnéticas locais tais como: ressonância nuclear magnética (RNM), orientação nuclear (ON), correlação angular (CA) e espectroscopia Mössbauer (EM) são técnicas nucleares que tem contribuído muito para estudar as origens do \vec{B}_{hf} . Todavia, cada uma destas técnicas possui suas próprias limitações. Neste trabalho, nós utilizaremos a EM para o estudo

de \vec{B}_{hf} dos isótopos Mössbauer, ^{57}Fe e ^{151}Eu , em filmes finos sob forma de ligas metálicas ou de multicamadas, com intuito de obter informações sobre as propriedades magnéticas intrínsecas dos materiais em que se encontram estes isótopos Mössbauer, bem como aquelas causadas pelos elétrons de condução (EC) dos átomos vizinhos aos sítios em que se encontram estes átomos Mössbauer; já que se mede simultaneamente a densidade de carga, proporcional ao deslocamento isomérico (DI), e a densidade de spin, proporcional ao campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}) no núcleo destes isótopos Mössbauer.

Neste capítulo começaremos descrevendo a origem dos campos magnéticos hiperfinos nos materiais metálicos magnéticos, depois descreveremos as contribuições para o campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}) de átomos de Fe diluídos em matrizes de terras-raras (TR) e, finalmente, apresentaremos uma revisão geral sobre as propriedades magnéticas do ^{151}Eu metálico, bem como as possíveis origens do seu campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}).

2.2 - Origem do \vec{B}_{hf} em materiais magnéticos.

O campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}) é definido a partir da energia de interação magnética ($W^{\text{hf}} = \vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_{\text{hf}}$) entre os elétrons na vizinhança do núcleo e o momento magnético nuclear. Por uma razão didática faremos um tratamento semi-clássico e identificaremos as principais contribuições para o \vec{B}_{hf} gerado pelos elétrons dos próprios átomos.

O \vec{B}_{hf} possui três contribuições principais para o caso de íons isolados: a contribuição devido ao momento angular orbital dos elétrons, uma outra devido a uma distribuição de spins dos elétrons não s fora do núcleo, a uma última, que surge da presença dos elétrons s no núcleo dos átomos em questão.

2.2.1 - Contribuição orbital para o \vec{B}_{hf} .

Esta contribuição pode ser vista como sendo devida ao fato de que os elétrons circulando em suas órbitas constituem uma corrente elétrica, a qual produz

um campo magnético hiperfino onde estão situados os núcleos dos átomos. Aqui, daremos somente uma idéia de como obter as contribuições para \bar{B}_{hf} sem apresentar deduções matemáticas. Portanto, temos que partir da energia de interação orbital (W^{orb}) entre os núcleos e a densidade de corrente eletrônica \bar{J}^{orb} , gerado pelo momento angular orbital de uma densidade de carga dq . Do eletromagnetismo temos:

$$W^{orb} = - \int \bar{A}(\bar{r}) \cdot \bar{J}^{orb}(\bar{r}) dv \quad (2.1)$$

onde $\bar{A}(\bar{r})$ é o vetor potencial magnético da distribuição de corrente nuclear e dv o elemento de volume. A distribuição de corrente nuclear pode ser escrita como uma série de termos que diminuem rapidamente em magnitude com a distância, onde o primeiro termo é um dipolo magnético, o segundo octopolo, e assim por diante. Desprezando todos os termos que decaem mais rapidamente do que o dipolo magnético, o vetor potencial em um ponto \bar{r} da origem é [26]:

$$\bar{A}(\bar{r}) = \mu_0 \frac{(\bar{\mu}_I \times \bar{r})}{4\pi r^3} \quad (2.2)$$

onde $\bar{\mu}_I$ é o momento magnético nuclear e μ_0 a permeabilidade no vácuo. Substituindo (2.2) em (2.1) e $\bar{J}^{orb} dv = \bar{v} dq$ e $\frac{h \bar{I}}{2\pi} = m_e (\bar{r} \times \bar{v})$ obtemos:

$$W^{orb} = - \frac{\mu_0 h}{8\pi^2 m_e} \int \frac{\bar{\mu}_I \cdot \bar{I}}{r^3} dq \quad (2.3)$$

onde m_e é a massa de um elétron e h a constante de Planck. Como a integral é sobre toda a distribuição de carga podemos trocá-la por uma soma sobre todos os elétrons, e ao mesmo tempo substituímos dq/r^3 por uma média para cada camada eletrônica dada por $-e \langle r_i^{-3} \rangle$, onde e é a magnitude da carga dos elétrons. A energia de interação fica:

$$W^{orb} = - \frac{e \mu_0 h}{8\pi^2 m_e} \sum_i \bar{\mu}_I \cdot \bar{I}_i \langle r_i^{-3} \rangle \quad (2.4)$$

Os elétrons em uma camada com os mesmos números quânticos n, l são esperados terem os mesmos valores de $\langle r_l^{-3} \rangle$, tal que a somatória será nula para todas as camadas fechadas e semi-cheias. Além do mais, esta interação será nula para os elétrons tipo s cujo momento angular orbital é nulo. Logo, somente elétrons não s em camadas não fechadas contribuirão para a energia de interação orbital.

Comparando a equação (2.4) com a expressão para a energia de interação hiperfina (W^{hf}) podemos obter o campo magnético hiperfino proveniente da contribuição orbital e será escrita como:

$$\bar{B}_{hf}^{orb} = - \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) 2\mu_B \langle r_l^{-3} \rangle \sum_i \bar{I}_i, \quad \text{com } \mu_B = \frac{e h}{4\pi m_e} \quad (2.5)$$

, onde é levado em conta o fato de que em uma mesma camada os elétrons são esperados terem o mesmo valor de $\langle r_l^{-3} \rangle$.

2.2.2 - Contribuição dipolar de spin para o \bar{B}_{hf} .

Esta contribuição para o \bar{B}_{hf} surge do fato de que os elétrons possuem um momento angular de spin, podendo assim serem vistos classicamente como um dipolo magnético pontual. Supondo a aproximação de um dipolo magnético para os elétrons, então estes poderão produzir um campo magnético no sítio do núcleo, e que é chamado de campo magnético dipolar de spin (\bar{B}_{hf}^{d-s}). Esta aproximação dá uma idéia do efeito do momento angular de spin sobre o núcleo, mas não é levada em conta uma distribuição de spins dos elétrons. Portanto, começaremos por um tratamento clássico do problema. A energia de interação dipolar de spin (W^{d-s}) entre dois dipolos magnéticos pontuais $\bar{\mu}_I$ na origem e $\bar{M}^{sp}(\bar{r})$, separado deste por um vetor \bar{r} , é dada por:

$$W^{d-s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \{ \bar{\mu}_I \cdot \bar{M}^{sp}(\bar{r}) - 3 (\bar{\mu}_I \cdot \hat{r}) (\bar{M}^{sp}(\bar{r}) \cdot \hat{r}) \} / r^3 \quad (2.6)$$

onde \hat{r} é o vetor unitário na direção de \bar{r} .

Se tomarmos em conta que o elétron não é um dipolo discreto, é necessário interpretar $\bar{M}^{sp}(\bar{r})$ como uma densidade de magnetização de spin dos elétrons no

ponto \vec{r} . Portanto, a magnetização total de spin dos elétrons em \vec{r} será a soma sobre todos os elétrons naquele ponto e assim $\vec{M}^{\text{SP}}(\vec{r})$ torna-se:

$$\vec{M}^{\text{SP}}(\vec{r}) = -2 \mu_B \sum_i \vec{s}_i \rho_{s_i}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

onde \vec{s}_i é o spin do i -ésimo elétron e $\rho_{s_i}(\vec{r})$ é sua densidade de spin do elétron. O fator 2 que aparece acima deve-se ao fato de que o fator "g" para o spin do elétron seja 2. Substituindo (2.7) em (2.6) e integrando sobre toda a distribuição radial do i -ésimo elétron e por analogia com a energia de interação hiperfina, nós podemos extrair o $\vec{B}_{\text{hf}}^{\text{d-s}}$ como sendo:

$$\vec{B}_{\text{hf}}^{\text{d-s}} = 2 \mu_B \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \sum_i \{ (\vec{s}_i - 3(\vec{s}_i \cdot \hat{r})\hat{r}) \langle \vec{r}_{\text{ds}}^{-3} \rangle_i \} \quad (2.8)$$

onde abreviamos a notação: $\langle \vec{r}_{\text{ds}}^{-3} \rangle_i = \int \left[\frac{\rho_{s_i}(\vec{r})}{r^3} \right] dr$

Se a densidade de spin do elétron é esfericamente simétrica, como por exemplo, em um único elétron s ou para uma camada completamente cheia e não polarizada, então a energia ($W^{\text{d-s}}(\mathbf{r})$) será desprezível e o $\vec{B}_{\text{hf}}^{\text{d-s}}$, por sua vez, é nulo. Portanto, a contribuição para o $\vec{B}_{\text{hf}}^{\text{d-s}}$ vem das camadas não s não fechadas.

2.2.3 - Contribuição do termo de contato de Fermi para o \vec{B}_{hf}

Como vimos na seção anterior, as distribuições simétricas de spin eletrônicos excluem os elétrons s da contribuição dipolar de spin ao campo magnético hiperfino. Existe um outro mecanismo por meio do qual os elétrons s produzem uma contribuição significativa para o \vec{B}_{hf} . Este mecanismo vem do fato de que os elétrons s possuem uma probabilidade diferente de zero de se encontrarem "no núcleo", em outras palavras em de interagir magneticamente com estes. O método que aplicamos para descrever a interação dipolar de spin não é mais válida quando $\vec{r} \rightarrow 0$. Portanto, devemos tentar outro método para descrever a energia de contato de Fermi (W^{cF}). Nós nos concentraremos diretamente em obter o campo magnético hiperfino efetivo, gerado por uma distribuição esfericamente simétrica de magnetização de spin no núcleo, e chamaremos este campo de contato de Fermi ($\vec{B}_{\text{hf}}^{\text{cF}}$). Para obter $\vec{B}_{\text{hf}}^{\text{cF}}$

partiremos do fato de que uma distribuição de densidade de corrente \vec{J}^{ps} é gerada a partir de uma distribuição espacial de magnetização de spin dada por:

$$\vec{J}^{sp} = \nabla \times \vec{M}^{sp}(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Supondo que a densidade de spin é paralela à direção do eixo z espacial, então $\vec{M}^{sp}(\vec{r}) = -2\mu_B \sum_i \vec{s}_i \rho_{si}(\vec{r})$, junto com uma distribuição de densidade esférica para $\rho_{si}(\vec{r})$ teremos:

$$\vec{J}^{ps} = \left[-2 \mu_B \frac{y}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left\{ \sum_i \vec{s}_{zi} \rho_{si}(\vec{r}) \right\}; 2 \mu_B \frac{x}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left\{ \sum_i \vec{s}_{zi} \rho_{si}(\vec{r}) \right\}; 0 \right] \quad (2.10)$$

A densidade de corrente descrita pela eq. (2.10) produzirá um campo magnético hiperfino na direção do eixo z, que pode ser obtido através de uma integral de volume dada por:

$$\vec{B}_{hf}^{cF} = -2 \mu_B \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \int \frac{r^2 \sin^2 \theta}{r^4} \frac{\delta}{\delta r} \left\{ \sum_i \vec{s}_{zi} \rho_{si}(\vec{r}) \right\} dv. \quad (2.11)$$

Como a simetria é esférica, podemos integrar em coordenadas esféricas e escrever a densidade de spin eletrônico no núcleo como o módulo quadrado da função de onda na origem, ou seja, $\rho_{si}(\vec{r}) = |\psi_s(0)|_i^2$ e que é assumida constante sobre todo o volume. Logo, a expressão para a contribuição contato de Fermi fica:

$$\vec{B}_{hf}^{cF} = -2 \mu_B \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{8\pi}{3} \right) \sum_i s_{zi} |\psi_s(0)|_i^2 \quad (2.12)$$

A contribuição \vec{B}_{hf}^{cF} , como descrito pela eq. (2.12), deve-se somente a um elétron s de camadas não completamente cheia. Embora este termo seja importante, não é este que dá a maior contribuição para o \vec{B}_{hf}^{cF} dos materiais magnéticos. Por causa de um efeito bem conhecido em magnetismo, o de "polarização de troca", as camadas s fechadas podem contribuir para o \vec{B}_{hf}^{cF} , pois exibem densidade de spin não nula no núcleo. Então, a contribuição total para o \vec{B}_{hf}^{cF} dependerá da densidade de spin dos elétrons s não emparelhados e aqueles gerados pela "polarização de troca", assim:

$$\rho_s(\vec{r}=0) = \sum_{ns} \{ |\psi_{ns}(0, \uparrow)|^2 - |\psi_{ns}(0, \downarrow)|^2 \} \quad (2.13)$$

onde a soma na eq. (2.13) é agora realizada sobre todas as camadas ns, fechadas e não fechadas. Um pequeno desbalanceamento no sítio nuclear entre a densidade de spin para cima e para baixo levará a uma contribuição muito significativa para $\bar{B}_{\text{hf}}^{\text{CF}}$, que pode ser muito maior para as camadas mais internas.

2.2.4 - Soma das contribuições para o \bar{B}_{hf} total.

A resultante de todas as contribuições para o campo magnético hiperfino é dada pela soma das eqs.(2.5), (2.8) e a equação (2.12) modificada. Assim, podemos escrever:

$$\bar{B}_{\text{hf}} = A \sum_i \{ \bar{l}_i \langle r_l^{-3} \rangle_i - [(\bar{s}_i - 3\hat{r}(\bar{s}_i \cdot \hat{r})) \langle r_{ds}^{-3} \rangle_i] + \frac{8\pi}{3} \sum_{ns} [|\psi_{ns}(0, \uparrow)|^2 - |\psi_{ns}(0, \downarrow)|^2] \} \quad (2.14)$$

onde, $A = -2 \mu_B \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)$.

Na eq. (2.14) é mantida a possibilidade de que $\langle r_l^{-3} \rangle \neq \langle r_{ds}^{-3} \rangle$, pois se a densidade de spin eletrônico em qualquer lugar for igualmente proporcional à densidade de carga eletrônica então $\langle r_l^{-3} \rangle_i = \langle r_{ds}^{-3} \rangle_i$, a soma sobre todos os termos envolvendo essa igualdade é nula, para as camadas fechadas. Todavia, para um átomo com uma camada interna semi-cheia, a "polarização de troca" pode ocorrer e a igualdade pode deixar de ser válida.

2.3 - Contribuições do \bar{B}_{hf} nos sítios de ^{57}Fe diluídos em matrizes ferromagnéticas de terras-raras.

Um estudo sistemático das interações hiperfinas de impurezas em metais pode dar informações sobre estrutura eletrônica da impureza e da matriz metálica, como por exemplo através da competição na ocupação dos sítios intersticiais e substitucionais como foi relatado por Sielemann[27] e ainda determinar a formação ou retenção de momentos localizados sobre as impurezas e sua interação com a matriz[28,29]. No caso de impurezas de metais de transição 3d, o momento angular orbital é geralmente considerado "quenched" (apagado). Logo, o campo magnético hiperfino é proveniente da matriz (interação hiperfina de campo transferido e através da polarização dos EC da matriz, no caso dessas possuírem ordenamento magnético) e dos próprios íons das impurezas (contribuição local)[30,31,32]. Portanto, o que geralmente é feito é tentar separar as distintas contribuições para o campo magnético hiperfino no sítio das impurezas. Assim, podemos escrever o campo magnético hiperfino (\bar{B}_{hf}) no sítio da impureza como:

$$|\bar{B}_{hf}^{eff}| = |\bar{B}_{hf}^{Int} + \bar{B}^{mat}| \quad (2.15)$$

$$\text{onde: } \bar{B}_{hf}^{Int} = \bar{B}_{hf}^{loc} + \bar{B}_{hf}^{tran} \quad \text{e} \quad \bar{B}^{mat} = \bar{B}^{Lor} + \bar{B}^{dip} \quad (2.16)$$

O campo \bar{B}^{mat} é simplesmente o campo magnético sentido pelo núcleo da impureza oriundo da magnetização da vizinhança da matriz onde este (núcleo) se encontra. Esta contribuição para o campo magnético hiperfino contém o campo de Lorentz (\bar{B}^{Lor}), tanto quanto, o campo dipolar da matriz (\bar{B}^{dip}) devido aos momentos dentro da esfera de Lorentz. A soma destas duas contribuições geralmente é muito pequena da ordem de 1 à 2 T.

Já o campo \bar{B}_{hf}^{Int} no núcleo da impureza é consequência dos elétrons da própria impureza e aqueles provenientes da matriz. Este por sua vez, pode ser decomposto em um campo transferido (\bar{B}_{hf}^{tran}) mais um campo local (\bar{B}_{hf}^{loc}).

O \bar{B}_{hf}^{tran} é formado de duas outras componentes: uma devido à superposição de volume iônico (\bar{B}_{hf}^{vol}), que no caso de Fe em TR pode ser tomado como nulo, pois os íons de Fe possuem um raio iônico muito menor do que os das TR e a outra contribuição referente a polarização dos elétrons de condução (\bar{B}_{hf}^{EC}). Esta última geralmente leva a correções devido ao efeito de volume quando o primeiro não é levado em conta, como no caso do Fe em TR. Tal contribuição para o campo magnético hiperfino (\bar{B}_{hf}^{EC}) pode ser obtida experimentalmente colocando impurezas não magnéticas do início e final da série em uma dada matriz de TR, por exemplo, e interpolando os valores de campo magnético hiperfino no sítio dessas impurezas. Este procedimento ignora os efeitos de vizinhança local (EVL), ou seja, não leva em conta a mudança do momento magnético dos íons da matriz próximo aos sítios da impureza, o qual levaria indiretamente uma a mudança no \bar{B}_{hf}^{EC} . Todavia, esta é somente uma maneira aproximada de obter a contribuição referente aos elétrons de condução. Como nas TR pesadas a maior contribuição para os momentos magnéticos vem da camada 4f interna, o fato de desprezarmos EVL parece não ser um problema muito grave. Em ligas metálicas, onde o magnetismo orbital dos elétrons de condução é importante, o \bar{B}_{hf}^{EC} pode ser escrito como a soma de quatro termos[33]:

$$\bar{B}_{hf}^{EC} = \bar{B}_{hf}^d + \bar{B}_{hf}^s + \bar{B}_{hf}^{10} + \bar{B}_{hf}^{21} \quad (2.17)$$

Os dois primeiros termos são devido à polarização de spin e são proporcionais ao momento de spin da matriz, $(g_J - 1) \langle J_z \rangle$, onde g_J é o fator de Landé da matriz e $\langle J_z \rangle$ é o valor médio da projeção sobre o eixo z do momento angular total, que geralmente é tomado como seu valor máximo $\langle J_z \rangle = J$, quando são desprezados efeitos de campo cristalinos. O primeiro termo é devido à polarização dos elétrons s internos dos íons da impureza pela interação com os spins polarizados dos elétrons de condução tipo d, este é proporcional a constante de campo hiperfino da polarização de caroço R_{cp} , calculada por Freeman e Watson[34]. O segundo termo é o campo gerado pelo fato de que os elétrons de

condução polarizados tipo s possuem uma densidade finita no núcleo da impureza, que por sua vez é proporcional a constante $A(Z)$ calculada por Campbell[28] e Watson[35]. Os dois últimos termos são devidos às interações orbitais e spin-dipolar dos elétrons de condução, respectivamente, sendo proporcionais ao momento magnético da matriz $(2 - g_J) \langle J_z \rangle$ e $C_n \langle J_z \rangle$, onde C_n é o elemento de matriz calculado por Dunlap e colaboradores[33]. A eq. 2.17 foi originalmente proposta para explicar os desvios entre o \bar{B}_{hf}^{EC} , nos sítios dos íons não magnéticos, e os valores de $(g_J - 1) J$ ao longo da série das matrizes de TR.

O campo magnético hiperfino local no sítio da impureza (\bar{B}_{hf}^{loc}) pode também ser decomposto. Desprezando as contribuições de segunda ordem na interação dipolar de spin[36], teremos:

$$\bar{B}_{hf}^{loc} = \bar{B}_{hf}^{PC} + \bar{B}_{hf}^{PS} + \bar{B}_{hf}^{orb} + \bar{B}_{hf}^{SD} \quad (2.18)$$

A equação acima contém termos de contribuições locais para o campo hiperfino. Na realidade esta equação é aquela obtida na seção anterior (eq.2.14), mas é bom fazermos alguns comentários adicionais.

Os dois primeiros termos devem-se a formação de momentos de spin ($\bar{\mu}_s$) nas impurezas e são dados respectivamente por: campo hiperfino de polarização do caroço (\bar{B}_{hf}^{PC}), que é igual $R_{cp}\bar{\mu}_s$, onde R_{cp} é a constante de polarização de caroço do campo hiperfino calculada por Freeman e Watson [34] mencionada acima, e a outra contribuição que é proveniente da auto-polarização dos spins (\bar{B}_{hf}^{PS}) sendo igual $A(Z)p_s\bar{\mu}_s$, onde $A(Z)$ é a constante devida ao campo magnético hiperfino gerado pela interação dos elétrons s polarizados, com uma densidade finita no núcleo e cujos cálculos para $A(Z)$ foram obtidos por Watson e colaboradores[35]. A polarização local (nos spins dos elétrons s), p_s , é produzida por um momento de spin de um magneton de Bohr (μ_B). Na verdade estes dois termos combinados geram um "campo de spin local" \bar{B}^S que é reescrito como:

$$\bar{B}^S = R_{cp}\bar{\mu}_s + A(Z)p_s\bar{\mu}_s = R_s\bar{\mu}_s \quad (2.19)$$

Esta última equação é a mesma obtida para a contribuição dos elétrons tipo s incluindo efeitos de polarização (eq. 2.13). Logo, é possível definir uma constante de campo magnético hiperfino de spin efetivo $R_s = R_{cp} + A(Z)p_s$. É conhecido que \bar{B}_{hf}^{PC} assume valores negativos, enquanto \bar{B}_{hf}^{PS} assume valores positivos. Logo, a soma das duas contribuições leva a valores da constante R_s menores do que as obtidas para a constante R_{cp} , quando calculada para uma configuração pura $3d^n$, onde n é o número de elétrons no orbital d. Estas contribuições não podem ser separadas experimentalmente, mas com medidas de difração de Neutrons é possível obter o valor da constante R_s [36].

Os outros dois termos referentes ao campo local são as contribuições provenientes do campo orbital ($\bar{B}_{hf}^{orb} = R_{orb}\bar{\mu}_{orb}$) e o campo dipolar de spin. Ambas contribuições variam com $\langle r^{-3} \rangle$, são pequenas e/ou desprezíveis em simetria cúbica. Todavia, deve-se tomar um cuidado todo especial quando se deseja determinar os valores de momentos de spins das impurezas, pois tais termos são geralmente positivos e o fato de desprezá-los poderia levar a valores de momento de spin super-estimados, se por outro lado forem negativos os valores serão subestimados. Assim, supondo que ambas contribuições sejam positivas, graficando uma curva sistemática dos momentos de spins das impurezas 3d versus o seu número atômico (em uma dada matriz), esta curva pode estar deslocada para valores mais negativos quando as impurezas se tornam mais pesadas. A curva acima mencionada é apresentada por J. Boysen e colaboradores[36], onde eles mostraram que mesmo as contribuições que possuem valores pequenos não devem ser desprezadas quando se deseja obter correções para os valores \bar{B}_{hf} , como por exemplo, no caso de impurezas de elemento de Fe (3d) nas matrizes de Co (Hex) e do Ni (Cúbica). Resumindo, quando se deseja estimar as contribuições para o momento de spin ou qualquer outra das contribuições devemos tomar um cuidado todo especial no tratamento do problema, pois o fato de estarmos desprezando termos que contribuem com valores absoluto baixos podem levar a erros importantes no momento de spin total.

2.4 - Contribuição para o \bar{B}_{hf} nos sítios de $^{151}\text{Eu}^{+2}$.

O Eu metálico possui a configuração eletrônica 4f do íon divalente (Eu^{+2}) e uma estrutura cristalina bcc. Estudos sobre ordem magnética do Eu tem sido obtidos através de medidas de espectroscopia Mössbauer e por difração de neutrons em função da temperatura, onde se observou um comportamento antiferromagnético começando em 89 K, de tal maneira que abaixo desta temperatura os momentos magnéticos formam uma estrutura magnética tipo helicoidal[37,38]. As medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura em materiais a base de Eu não são facilmente obtidas devido a baixa temperatura de Debye do Eu ($\theta_D \leq 140 \text{ K}$ [6]) e geralmente só são feitas em amostras que apresentam uma quantidade razoável de Eu. Por outro lado, o Eu metálico é facilmente oxidado e portanto medidas demoradas poderiam ser prejudicadas pelo processo de oxidação. O Eu apresenta um outro comportamento crítico que está relacionado com sua valência, mudando-a conforme o sistema a que está ligado. Contudo, o Eu^{+2} é um dos mais fascinantes elementos químicos entre as terras-raras (TR), pois possui sua configuração eletrônica dada por: $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2; 8S_{7/2}$; onde a camada 4f está semi-cheia. Diferentemente dos outros metais com camadas semi-cheia e com simetria cúbica, a contribuição do campo magnético hiperfino (\bar{B}_{hf}) para o Eu possui origens mais complexas do que simplesmente aquelas dos níveis mais baixos não perturbados, pois o primeiro nível excitado possui um "gap" de energia muito próximo do estado fundamental. A contribuição orbital dos elétrons 4f pode é considerada desprezível para no estado fundamental, $8S_{7/2}$ [39].

O espectro Mössbauer do ^{151}Eu metálico obtido à 4.2 K é composto de um multipletto magnético com quatro linhas de mesma intensidade centradas em torno de $-0.81(3)\text{cm/s}$ (fonte), duas linhas com intensidades reduzidas a 1/4 da intensidade das linhas centrais e duas linhas mais externas de baixíssima intensidade[39]. O \bar{B}_{hf} pode ser derivado deste espectro Mössbauer à 4.2 K, desde de que se conheça o fator "g" dos estados envolvidos nas transições nucleares. Portanto, a posição relativa dos níveis de energia gerado por um campo magnético hiperfino em

quaisquer estados isoméricos é dada pelos autovalores de energia $E = -AM_I$ (desdobramento Zeeman nuclear). Para um dado conjunto de spins nucleares e um dado sinal entre a razão dos momentos magnéticos nucleares dos dois estados isoméricos envolvidos na transição, todos os possíveis espectros hiperfinos são dados pelo diagrama de fator "g", como mostra o exemplo dado na Fig.2.2 para a transição $7/2 \rightarrow 5/2$. Na ordenada é dada a razão entre os fatores "g" dos dois estados nucleares envolvidos na transição e o seu intervalo vai de zero até infinito, enquanto a abscissa tem a dimensão de energia. O espectro experimental do ^{151}Eu cai sobre a linha tracejada A'-A.

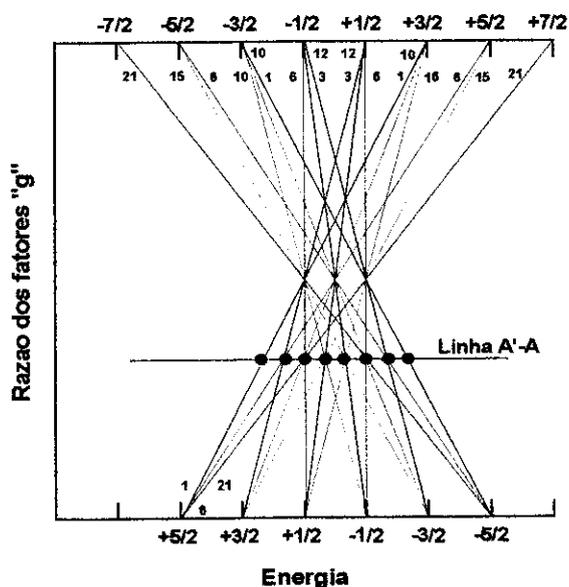


Fig.2.2 - Diagrama de fator "g" para uma transição dipolar magnética entre dois estados de spins 5/2 e 7/2, tendo o momento magnético com o mesmo sinal. A linha A'-A ajusta o espectro do ^{151}Eu e os pontos negros são as oitavas linhas do espectro experimental. Os números se referem as intensidades relativas destas linhas.

A posição relativa da componente Zeeman sobre estas linhas é exatamente igual a posição relativa no espectro experimental. O estado fundamental de spin e o momento magnético nuclear correspondente ao ^{151}Eu são $5/2$ e $+3.419\mu_N$, respectivamente. A transição do ^{151}Eu de 21.6 keV é dipolar magnética e, o spin do estado excitado pode ser $3/2$, $5/2$ e $7/2$. Das seis possíveis combinações entre o estado de spin e o sinal do momento magnético do estado excitado, a escolha que

melhor ajusta os dados experimentais é aquela dada por spin $7/2$ e momento magnético positivo. A razão entre os fatores "g" (g_1/g_0) obtida do ajuste é $+0.528(5)$. Logo, o momento magnético do estado excitado é $+2.53(3)\mu_N$ e o campo magnético hiperfino (\bar{B}_{hf}) gerado é de $-26.4(8)$ T.

Geralmente a estrutura eletrônica dos íons em metais é descrita em termos de duas contribuições principais: uma contribuição devido ao caroço iônico, que compreende os elétrons das camadas abaixo da de condução, que no caso do Eu metálico seriam as camadas que dão origem até a configuração $4f^7$ e a segunda contribuição seria aquela proveniente dos elétrons de condução e/ou valência, $6s^2$ para o Eu. Supondo, que o \bar{B}_{hf} do metal Eu fosse realmente formado por tão simples modelo, é evidente, desprezando todos os efeitos de polarização dos elétrons de condução, o valor de \bar{B}_{hf} de $-26.4(8)$ T encontrado acima seria devido aos elétrons até a camada 4f. Mas na realidade, existem contribuições para o \bar{B}_{hf} provenientes dos elétrons de condução (EC) do próprio Eu e dos EC dos átomos vizinhos. Principalmente, tratando-se de um metal de TR, como é o caso do Eu, onde grande parte das informações sobre o magnetismo são carregadas pelos EC. Cálculos destas contribuições para o \bar{B}_{hf} não são facilmente obtidos, mas experimentalmente pode-se separar as possíveis contribuições de \bar{B}_{hf} no núcleo do Eu^{+2} metálico (EC, Vizinhança, etc). Usualmente o que se faz é utilizar uma aproximação grosseira, que consiste em diluir um elemento em uma dada matriz. Neste caso o elemento a ser diluído seria o Eu, de modo que suas distâncias seriam aumentadas; e podendo assim, supor que a contribuição ao \bar{B}_{hf} existente entre os momentos magnéticos localizado dos Eu diluídos são relativamente pequenas, ou seja, desprezando as contribuições devido a polarização dos íons vizinhos e aquelas provenientes dos EC de outros Eu. A matriz deve apresentar uma estrutura eletrônica muito semelhante a do Eu, exceto pela camada 4f, e que não contribua para o campo magnético hiperfino, como por exemplo, o Yb e o Ba.

Técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia Mössbauer (EM) têm ajudado a obter as contribuições para o B_{hf} do Eu^{+2} para o

estado $8S_{7/2}$. Medidas de RPE em diferentes vizinhanças para o Eu^{+2} tem mostrado um valor da constante A_{151} , que entra nos auto-valores de energia da expressão dos desdobramentos Zeemann acima, no intervalo de 0.003008 até 0.00341 cm^{-1} , os quais correspondem a campos magnéticos hiperfinos (\bar{B}_{hf}) de $-32.1(8)$ até $-34.3(9)$ T [40,41].

S. Hüfner e colaboradores[6] estudaram a formação das ligas a base de Eu com Yb e Ba em todo o intervalo de concentração e constataram que o espectro Mössbauer era composto de somente uma componente magnética, donde conclui-se a existência de uma interação magnética de longo alcance nestes sistemas. Também notou-se que à medida que a concentração de Eu era reduzida, o campo magnético hiperfino (\bar{B}_{hf}) diminuía, com um valor extrapolado de -15 T para 100 % de Yb e/ou Ba. Com o valor de \bar{B}_{hf} de -34 T [42], obtido com diluição de Eu em matrizes isolantes diamagnéticas de CaF_2 , concluí-se que -26 T é originado dos elétrons s internos a camada 4f e -8 T é originado dos elétrons 4f. A contribuição de -8 T, não é bem entendida, e é resultado possivelmente de um desvio do acoplamento de Russell-Saunders, pois existe a possibilidade da mistura uma pequena quantidade de estado $6P_{7/2}$ com o fundamental. Todavia, a posição deste estado ($6P_{7/2}$) não muda para diferentes compostos. Portanto, a contribuição dos elétrons até a camada 4f para o \bar{B}_{hf} não varia, e assim podemos dizer que o valor de -34 T para o Eu^{+2} não muda com a matriz em que se encontram os átomos de Eu. Na realidade, as possíveis contribuições dos elétrons s e f não são muito claras, mas sabe-se que o valor de -34 T é constante, e não depende das diferentes vizinhanças dos átomos de Eu. Esta contribuição será chamada de polarização do caroço devido a efeitos de polarização do mesmo (PC).

S. Hüfner e colaboradores[6] observaram experimentalmente que o DI é mantido constante em função da composição de Eu. Portanto, a densidade de carga no núcleo permanece constante para todo o intervalo de composição de Yb e/ou Ba, enquanto existe uma redução considerável para o \bar{B}_{hf} , refletindo assim a existência

de um efeito forte de polarização dos spins, já que não é esperada uma contribuição orbital para o campo em regiões diluídas, pois o Eu possui estado fundamental $8s_{7/2}$.

Portanto, podemos escrever a expressão para o campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}) composta de três e/ou quatro contribuições dadas por:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_{hf}^{PC} + \vec{B}_{hf}^{EC} + \vec{B}_{hf}^V + \vec{B}^D \quad (2.20)$$

A primeira contribuição já foi mencionada acima e toma valor constante de -34 T para as diferentes vizinhanças. É conhecida como polarização do caroço (\vec{B}_{hf}^{PC}). Já o segundo termo para o campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}^{EC}) tem duas contribuições para a polarização dos elétrons de condução:

(a) uma devido aos próprios elétrons da camada 4f ($\vec{B}_{hf}^{EC(a)}$),

(b) e outra provenientes dos elétrons da camada 4f de todos os íons vizinhos ($\vec{B}_{hf}^{EC(b)}$).

Todavia, estes dois termos refletem numa polarização direta e indireta das camadas s fechadas dos íons. Logo, o valor de -15 T obtido da extrapolação do sistema Eu/Yb com concentração nula de Eu, é atribuído somente a soma das contribuições ($\vec{B}_{hf}^{PC} + \vec{B}_{hf}^{EC(a)}$) desde que estes não sejam afetados por efeito de diluição. Portanto, obtemos um valor de +19 T que é atribuído à polarização dos elétrons de condução (EC) pelos próprios elétrons da camada 4f.

A terceira contribuição para o campo magnético hiperfino (\vec{B}_{hf}^V) reflete a covalência e/ou as superposições das funções de ondas da vizinhança dos átomos de Eu. Tal contribuição é atribuída a uma polarização indireta das camadas s fechadas dos íons e geralmente tem valores de campos menores do que 1 T. Portanto, o campo de -11.5 T, que é encontrado da diferença entre o valor de campo de -26.5 T medido experimentalmente do ^{151}Eu metálico e as duas contribuições de campo acima mencionadas ($\vec{B}_{hf}^{PC} + \vec{B}_{hf}^{EC(a)}$), é atribuído a efeitos de vizinhos mais próximos e gerado pelas contribuições $\vec{B}_{hf}^V + \vec{B}_{hf}^{EC(b)}$. Como efeitos de covalências e superposição observados até agora são pequenos, gerando também

campos da ordem de 1 T, o valor de $\bar{B}_{\text{hf}} - 11.5 \text{ T}$, deve-se exclusivamente à efeitos de polarização dos elétrons de condução. Finalmente, a última das contribuições para o campo magnético hiperfino (\bar{B}^{D}) na eq. 2.20 é proveniente do campo de interação dipolar da matriz, este por sua vez, possui um valor muito pequeno, podendo assim ser desprezada, já que esta é da ordem de 1 T

Efeitos das vizinhanças sobre o \bar{B}_{hf} foram estudado por Nowik e colaboradores^[43] através de medidas de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo em compostos intermetálicos, tal como o EuCu_2 que é conhecido ser antiferromagnético ^[44] com \bar{B}_{hf} da ordem de - 18 T à 4.2 K, onde foi concluído que a contribuição da vizinhança é da ordem de 1 T. Estudos do ^{151}Eu metálico sob pressão foram realizados por Klein e colaboradores^[45] que observaram uma redução de mais ou menos 10% do valor do campo de saturação para uma pressão de 16 kbar. Uma redução drástica no campo magnético do ^{151}Eu só foi observada até agora, nos compostos intermetálicos EuPd_2 , EuPt_2 com valor de saturação da ordem de -5 T. A partir desta descrição do campo hiperfino no ^{151}Eu tentaremos analisar o comportamento dos átomos de Eu na região de interface das multicamadas de Eu/MT.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 - Introdução.

Neste capítulo descreveremos as técnicas de preparação dos filmes em forma de ligas binárias, as quais designaremos simplesmente por ligas, e aqueles em forma de multicamadas. Descreveremos ainda, os sistemas criostatos-evaporadores e os procedimentos que devem ser obedecidas para a obtenção de uma boa amostra. Mencionaremos as técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes tais como: Raio-X, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e do ^{151}Eu , susceptibilidade A.C. e magnetização D.C., dando assim uma breve descrição das mesmas.

3.2 - Congelamento do Vapor.

3.2.1 - Introdução.

A técnica de congelamento de vapor é baseada, como o próprio nome sugere, no congelamento sobre um substrato, que deve ser encontrado a temperaturas (T_s) menores do que a temperatura dos vapores (T_v) produzidos ao aquecer os materiais (em nosso caso metais de altíssima pureza 4-N (quatro nove)) em temperaturas suficientemente altas. Esta técnica envolve elevadas taxas de resfriamento, da ordem de 10^{10} K/s[46] quando comparadas com outras técnicas como "melt-spinning" na qual pequenas gotas de líquido são congeladas (quenched) à razão de 10^6 K/s[47]. Com taxas tão elevadas de resfriamento é possível reduzir rapidamente a mobilidade atômica no substrato frio, limitando a difusão térmica[48], ao mesmo tempo que permite absorver o calor de condensação sem alterar significativamente a temperatura do substrato. A escolha do material para o substrato deve ser feita cuidadosamente já que este possui um papel muito importante no que se refere às propriedades dos filmes depositados sobre o mesmo, e também deve facilitar as medidas de

caracterização, como por exemplo, na medida de espectroscopia Mössbauer, onde este deve ser transparente à radiação gama.

Neste trabalho foi utilizada a co-deposição do vapor (CVQ) de dois metais, que apresentam regiões não solúveis no diagrama de fase em equilíbrio ("imiscibilidade"), a baixas temperaturas para inibir de modo mais efetivo a mobilidade atômica no substrato. Portanto, sendo possível obter a liga destes sistemas fora das condições de equilíbrio. Esta técnica vem sendo amplamente utilizada desde a década de 70 para a formação de materiais desordenados química e/ou topologicamente[49]. Aqui nós apresentamos os resultados da aplicação da CVQ na preparação de soluções sólidas desordenadas no intervalo de composição de Fe de $3 \leq x \leq 10$ para os sistemas Fe:TR (TR =Eu, Ho, Dy, Er, Tm and Yb).

Por outro lado, utilizamos a evaporação alternada (EA) de metais que apresentam "imiscibilidade" no diagrama de fase de equilíbrio, para obter uma região de interface mais definida possível. Aqui também serão apresentados os resultados obtidos da EA em ultra alto vácuo, para a preparação das multicamadas magnéticas a base de Eu(xÅ)/MT(40Å) (MT = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb) com $4 \leq x \leq 3000$.

3.2.2 - Criostato-Evaporador.

A Fig. 3.1 apresenta o esquema do criostato-evaporador utilizado para a preparação e caracterização, através da espectroscopia Mössbauer *in situ*, dos filmes de ligas binárias nas faixas de concentração "miscíveis". Este equipamento permite fazer medidas de Efeito Mössbauer, com aplicação inclusive de campo magnético externo de até 8 T, e resistividade elétrica, no intervalo de temperatura de 7 até 370 K, sendo também as duas últimas caracterizações feitas *in situ*.

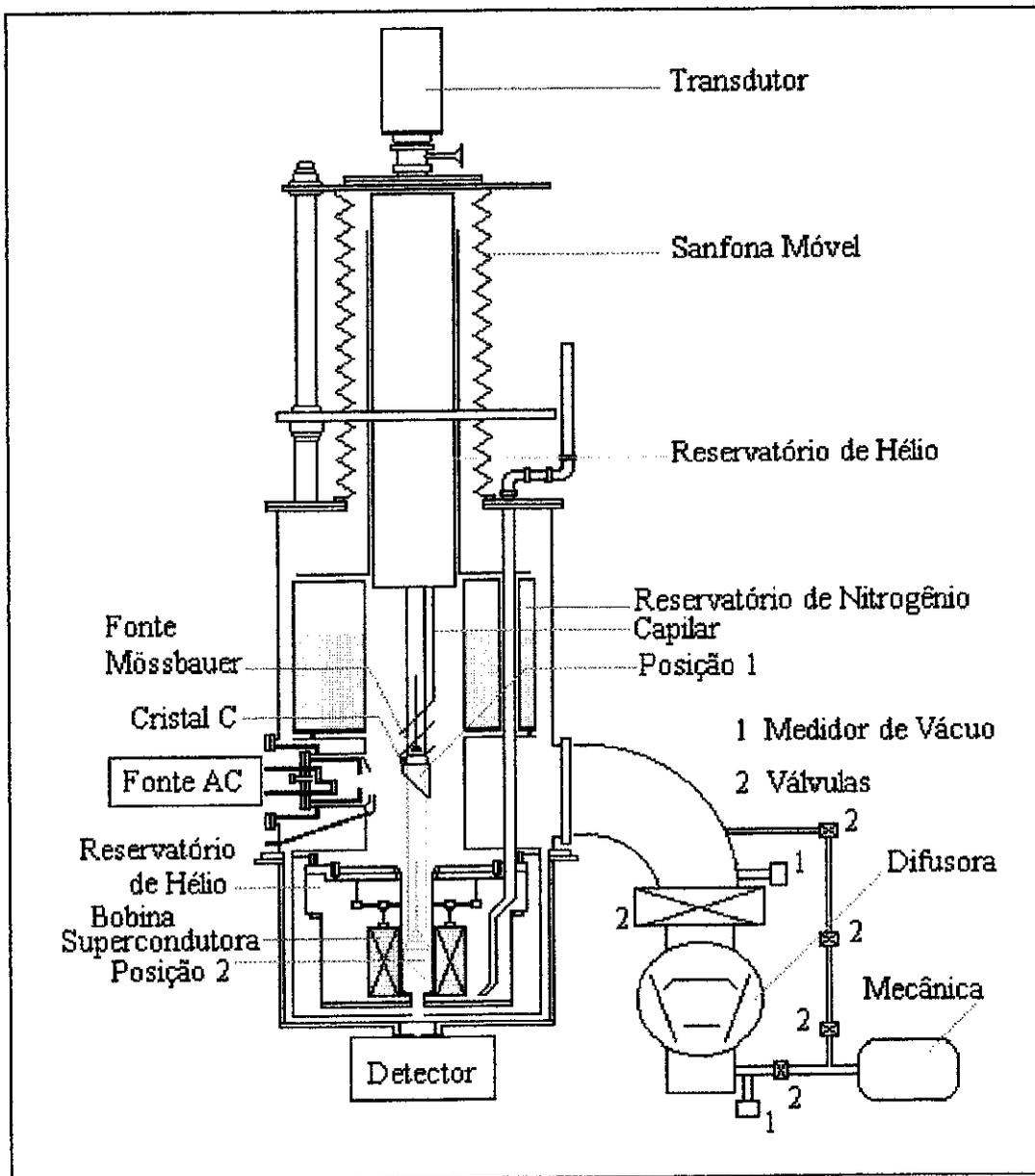


Fig. 3.1 Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises in situ de filmes em forma de ligas metálicas.

O criostato-evaporador é composto de 4 partes principais:

- 1.- Sistema de Ultra Alto Vácuo.
- 2.- Sistema Criogênico.
- 3.- Sistema Evaporador.
- 4.- Sistemas de Medidas *in situ*.

O Sistema de Ultra Alto Vácuo (UHV) usado, possui uma alta velocidade de bombeamento. Este consiste de uma bomba mecânica (vácuo $\approx 10^{-2}$ mbar) e uma difusora ($\approx 10^{-8}$ à 10^{-9} mbar), com vazão de 1250 l/s, que utiliza uma armadilha a nitrogênio líquido. Embora o volume da câmara de vácuo seja grande, é possível atingir com facilidade pressão residual de 4×10^{-7} mbar (≈ 5 h de bombeamento), mesmo quando o sistema está a temperatura ambiente, descendo até 2×10^{-8} à 5×10^{-9} mbar após abastecer o criostato com He líquido. O medidor de vácuo utilizado é um espectrômetro de massa, que além de medir a pressão residual na saída da câmara, permite também determinar as pressões parciais dos gases residuais e diversos vapores orgânicos. Quando o criostato se encontra abastecido com He líquido uma terceira bomba iônica é acionada.

O Sistema Criogênico é composto por um tanque de N_2 líquido na parte superior que é usado como blindagem térmica, e que também serve para o resfriamento do criostato por meio de condução (parte interna em Cu). Para obter um resfriamento mais rápido e mais eficaz coloca-se N_2 líquido no tanque de He, na posição inferior onde se encontra a bobina supercondutora para medidas *in situ* de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo. Um terceiro tanque para He líquido, disposto como um inserte na parte móvel do criostato (sanfona que permite variar a altura colocando o cristal no feixe de vapores dos metais para obtenção da taxa de evaporação adequada e levar a amostra mais próxima o possível do detector), alimenta o suporte da amostra (substrato) através de um capilar, e mantém a mesma (amostra) a 7 K por volta de 10 à 12 horas para as medidas *in situ*.

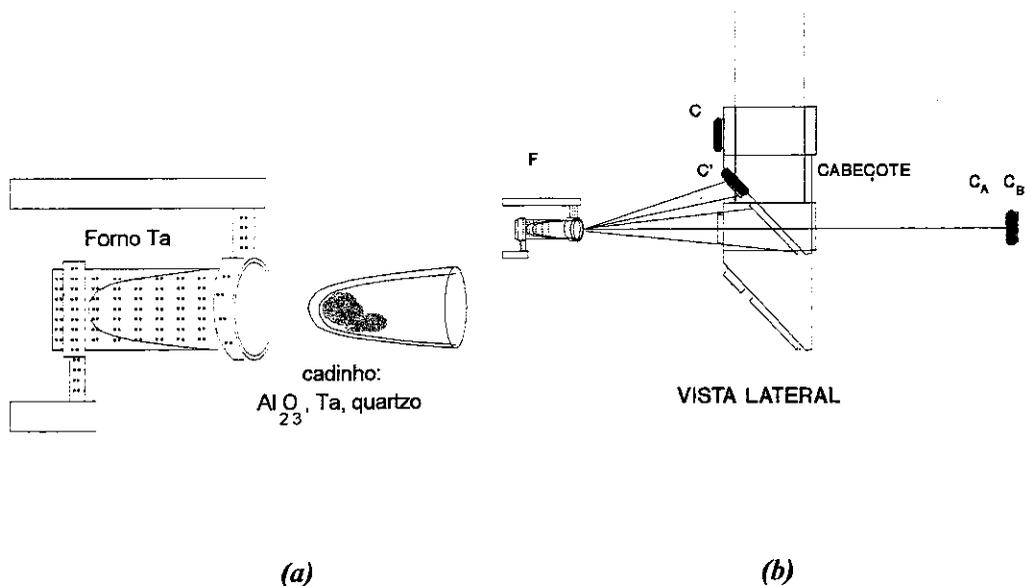


Fig. 3.2 (a) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação do material e (b) vista lateral do cabeçote na posição da câmara de evaporação.

O Sistema Evaporador consiste de dois fornos resistivos de Ta, dispostos de modo que os vapores passam por três obturadores: um interno de Mo ou Ta, que atua como refletor térmico, um segundo de Cu refrigerado a água e um terceiro também de Cu refrigerado a N_2 líquido, já mencionado anteriormente quando foram descritos os tanques de He e N_2 líquido. O material de altíssima pureza (99.99%) de cada elemento a ser evaporado é inserido num cadinho, o qual é colocado no forno, tal como se mostra na Fig. 3.2 (a). No caso do sistema Fe/Eu é necessário fazer todo o procedimento de colocar o material Eu em atmosfera de Ar, pois o Eu oxida-se em fração de minutos. Os cadinhos utilizados podem ser de alumina (Al_2O_3), Ta ou quartzo, e sua escolha depende da natureza dos materiais a serem evaporados. Os fornos são alimentados por duas fontes de tensão, trabalhando no intervalo de 0 à 300 Amp. e 0 à 4 V. O material evaporado é condensado sobre um substrato de kapton, que está disposto sobre um porta-substrato que fica no cabeçote da extremidade inferior do inserte (Fig. 3.2 (b)). O cabeçote é feito de Cu e sobre ele encontram-se dois sensores de temperatura, o mais próximo possível do porta

amostra (filme), um de Ge para medidas de temperatura até 40 K, e outro de Pt para o intervalo de 40 à 370 K. Além dos sensores térmicos, o cabeçote contém um resistor de 500 Ω usado para aquecer a amostra, nas medidas em função da temperatura.

3.2.3 - Preparação dos Filmes.

A preparação de um filme requer uma atenção especial para garantir sua qualidade evitando problemas de homogeneidade, de aderência, e de contaminação com os gases residuais do criostato. As sequências de operações utilizadas na preparação de um filme no criostato-evaporador são:

1.- Focalização dos fornos (alinhamento dos fornos com respeito a região em torno do centro do substrato), com a finalidade de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano do substrato. A divergência dos feixes depende da pressão de vapor de cada um dos elementos e em alguns casos pode acontecer que de cada cem partes evaporadas apenas uma seja condensada sobre o substrato.

2.- Controle da composição, com a finalidade de determinar previamente a composição química nominal da fase a ser formada. Para isso utilizam-se cristais osciladores de quartzo, os quais possuem uma sensibilidade para detecção de pequenas quantidades de massa, baseados nas suas propriedades piezoelétricas. Estes cristais apresentam uma frequência de ressonância em 5 MHz. A variação na frequência devido à massa depositada sobre ele é dada pela expressão^[50]:

$$\Delta f = - 1,8 \cdot 10^{-8}(\text{g/cm}^2) m/A = - 1,8 \cdot 10^{-8}(\text{g/cm}^2) t \langle \rho_{\text{filme}} \rangle \quad (3.1)$$

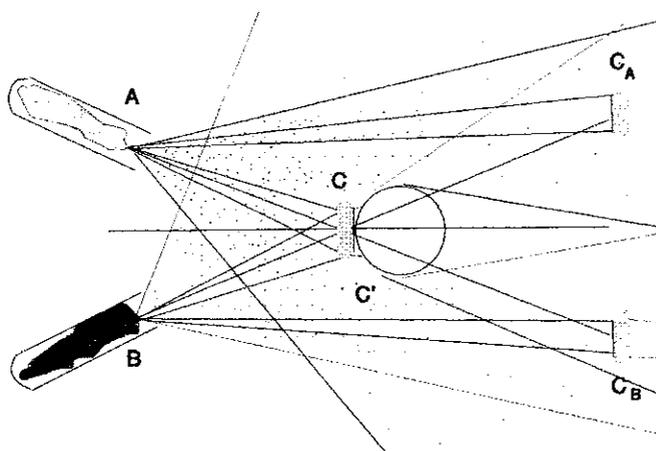
onde: m é a massa, A é a área, t é a espessura e $\langle \rho_{\text{filme}} \rangle$ é a densidade média do filme calculada assumindo valores das grandezas do volume dos elementos químicos puros tais como densidade e massa atômica.

Para programar a preparação de um filme é preciso determinar as correntes (tensões) necessárias para alimentar cada um dos fornos, de maneira que as taxas de deposição de cada um dos feixes dos vapores metálicos conservem a composição

química da fase desejada. No caso do sistema $A_xB_{(1-x)}$ a relação entre as variações de frequência é dada por:

$$\frac{\Delta f^A}{\Delta f^B} = \frac{x}{(1-x)} \frac{M^A}{M^B} \quad (3.2)$$

onde: M^A e M^B são as massas atômicas dos elementos A e B, respectivamente. Para fazer este controle usa-se quatro cristais de quartzo, dispostos tal como se indica na Fig. 3.3, correspondentes a uma vista superior. Nesta Figura, C corresponde ao chamado cristal central usado para determinar a composição nominal do sistema que se deseja preparar, de acordo com a relação (3.2). C' é o cristal mais próximo da amostra usado para acompanhar a deposição e verificar se a taxa se mantém constante. C_A e C_B são cristais localizados na parte posterior, e usados para controlar a evaporação de cada cadinho.



VISTA SUPERIOR

Fig. 3.3 Corte Transversal da câmara de evaporação visto da parte superior

Na Fig. 3.2 (b) apresenta-se uma vista lateral da disposição dos fornos e dos cristais, nela é possível observar duas posições para o cabeçote, uma usada para



determinar a composição nominal do sistema a preparar (C) e a outra, para a deposição do filme (C').

3.- Limpeza do substrato, com a finalidade de garantir uma boa adesão do filme. No nosso caso, usou-se como substrato o kapton por ser um material que possui uma boa condutividade térmica a baixas temperaturas. De maneira que, quando o substrato está bem acoplado à fonte fria, ele transporta o calor de condensação, bem como a radiação térmica dos fornos, sem elevar significativamente a temperatura do filme que está sendo formado, e portanto evitando assim um possível "annealing" do filme durante a sua preparação. Por outro lado, o kapton é transparente à radiação gama necessária para a medida de espectroscopia Mössbauer.

Para a limpeza, o kapton é submerso no detergente "Extran MA 02", neutro da Merck por 24 horas ou primeiramente mantido por 12 horas no banho de "Extran MA 02" e depois levado a um equipamento de ultra-som por 20 à 30 minutos. A seguir é levado a um banho de água corrente, e depois lavado em banhos consecutivos com água destilada e acetona até ficar limpo e, finalmente, retirado do banho de água com muito cuidado para evitar adesão de gotículas pequenas de água sobre a superfície.

4.- Deposição do filme, uma vez feito o controle da composição e atingido um bom vácuo ($\approx 3 \times 10^{-7}$ mbar à temperatura ambiente e $\approx 2 \times 10^{-8}$ à 10^{-9} mbar à He) começa-se a deposição do filme. Sua espessura "média" é estimada através da relação (3.1) com os valores das taxas obtidas no cristal C, próximo a posição 1.

Finalmente, na tabela 3.1 registramos informações referentes às temperaturas dos substratos (T_s), as taxas de deposição, as espessuras e as temperaturas das medidas Mössbauer *in situ* de todos os filmes preparados com o criostato evaporador descrito acima.

Tabela 3.1

Informações relativas aos filmes preparados por CV tais como: temperatura do substrato durante a evaporação, taxa de deposição (Taxa), espessura do filme (e) e temperatura de medida na ordem em que foram realizadas.

Filmes	T _s (K)	Taxa (Å/s)	e (Å)	T _{md} (K)
Fe(5%): <u>Eu</u>	20	0.9	3000	7, 30, 120, 150, 180, 7 200, 250, 300
Fe(3%): <u>Dy</u>	20	1.2	1500	7
Fe(5%): <u>Dy</u>	20	0.9	2700	7, 90, 120, 160, 250, 7, 300.
Fe(7%): <u>Dy</u>	20	0.6	2900	7
Fe(10%): <u>Dy</u>	20	0.5	3700	7, 140, 7, 50, 80, 90, 110, 130, 190, 250, 7, 280, 300
Fe(5%): <u>Ho</u>	20	0.9	4500	7, 30, 80, 150, 300, 7.
Fe(6%): <u>Ho</u>	20	0.9	5800	7, 12, 40, 50, 80, 100, 180, 230, 7, 30, 60, 70, 90, 120, 140, 160, 180, 7, 220, 250, 270, 300, 130, 150, 230, 250, 270, 280, 300.
Fe(10%): <u>Ho</u>	20	0.5	3600	7, 80, 100, 11, 130, 170, 7, 280, 300
Fe(5%): <u>Er</u>	20	0.9	2200	7, 300.
Fe(5%): <u>Tm</u>	20	0.9	3900	7, 40, 160, 7 230 e 300; 4.2 (ex-situ).
Fe(5%): <u>Tm</u>	20	0.9	1500	7, 300, 7.
Fe(5%): <u>Tm</u>	300	0.9	4000	300; 6, 15, 20, 25, 30, 60 e 300 (ex-situ).
Fe(10%): <u>Tm</u>	20	0.5	3800	7, 30, 60, 80, 110, 140, 250, 300.
Fe(10%): <u>Yb</u>	20	0.85	2900	7, 18, 40, 75, 100, 180, 7, 100, 160, 240, 300

3.3 - Preparação dos filmes em forma de multicamadas.

As multicamadas de Eu/metalo de transição (TM) são preparadas por deposição alternada através de um sistema de canhões de elétrons em UHV ($\approx 10^{-9}$ mbar) pelo grupo do Prof. T. Shinjo em Kyoto (Japão). Os detalhes do sistema de deposição são mostrados na tese de doutorado de K. Mibu[51] e de forma esquemática na Fig. 3.4, abaixo.

Para obter-se um vácuo de 10^{-9} mbar na câmara de evaporação, esta é primeiramente evacuada através de uma bomba turbo molecular com retorno através de uma bomba mecânica. O sistema evaporador possui ainda uma bomba criogênica, três tanques resfriados com N_2 líquido: dois próximos aos fornos e um terceiro no meio da câmara evaporadora.

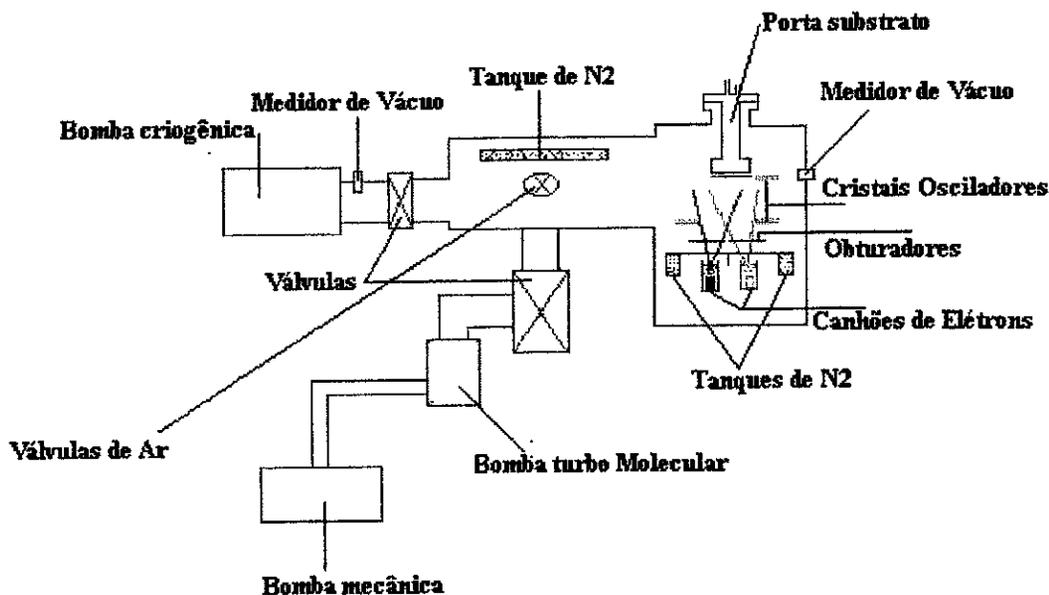


Fig. 3.4 - Sistema criostato-evaporador utilizado para a preparação das multicamadas.

As espessuras das camadas são também medidas através de cristais osciladores de quartzo. A deposição das mesmas é controlada mecanicamente através de um obturador ("shutter") conectado a um microcomputador PC. As densidades volumétricas dos metais são usadas para estimar a espessura da camada

de massa depositada, que afeta a frequência dos cristais osciladores de quartzo (efeito piezoelétrico), da mesma maneira que se estima a espessura no caso das ligas (eq. 3.1). As camadas individuais dos MT ficaram fixas em 40Å, enquanto as camadas de Eu variaram de 4 à 3000 Å. A espessura total das multicamadas foi da ordem de 2000 à 3200 Å, de tal maneira que as propriedades magnéticas destas não fossem função de sua espessura, como observado por Sato[52]. A taxa de deposição foi mantida em 0.3 Å/sec. Como esta é muito baixa, é necessário que o vácuo se encontre no intervalo de valores $\leq 10^{-8}$ mbar para proteger, principalmente as camadas de Eu, contra a oxidação[53,54]. A deposição começou e terminou com uma camada de Cu, Cr ou Au da ordem de 200 Å, e logo após esta, sempre a posterior ("top" do filme) ou a anterior ("bottom" do filme) era uma camada de MT, impedindo assim que a camada de Eu ficasse exposta diretamente ao ar quando o filme fosse retirado do criostato evaporador. Como o Eu e alguns MT possuem estruturas cristalinas diferentes e ainda devido a grande diferença entre os parâmetros de rede é eliminada a possibilidade de crescimento epitaxial, ou seja empilhamento de átomos de Eu diretamente sobre aqueles de MT. O substrato usado é o kapton (mesmo substrato utilizado para preparação dos filmes em forma de ligas) sendo mantido por volta de 180 K durante a deposição para prevenir uma interdifusão na região da interface. Aqui também foram seguidas as regras para obtenção de um bom filme em forma de multicamadas, como por exemplo, alinhamento dos fornos, limpeza do substrato, controle da deposição, etc. A posição geométrica do substrato se mantém fixa durante toda a deposição, cadinho e os monitores de espessura são mostrados com maiores detalhes na referência [51]. A tabela 3.2 abaixo apresenta informações relativas as multicamadas preparadas por evaporação alternada (EA).

Tabela 3.2

Informações relativas as multicamadas preparados por EA tais como: temperatura do substrato durante a evaporação, taxa de deposição (Taxa), e temperatura de medida na ordem em que foram realizadas.

Filmes	T _s (K)	Taxa (Å/s)	T _{md} (K)
[V(40Å)/Eu(200Å)] ^{x10} V(40Å)/Au(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[V(40Å)/Eu(100Å)] ^{x24} V(40Å)/Cr(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[V(40Å)/Eu(70Å)] ^{x35} V(40Å)/Cr(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[V(40Å)/Eu(30Å)] ^{x60} V(40Å)/Cr(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[Cr(40Å)/Eu(30Å)] ^{x60} Cr(40Å)/Au(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[Fe(100Å)/Eu(3000Å)] ^{x1} Fe(100Å)	180	0.3	4.2, 110, 300, 4.2 (1 mês)
[Fe(40Å)/Eu(200Å)] ^{x18} Fe(40Å)/Cu(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[Fe(40Å)/Eu(100Å)] ^{x25} Fe(40Å)/Cu(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[Fe(40Å)/Eu(70Å)] ^{x30} Fe(40Å)/Cu(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[Fe(40Å)/Eu(30Å)] ^{x60} Fe(40Å)/Cu(200Å)	180	0.3	4.2, 300.
[Fe(1Å)/Eu(4Å)] ^{x800} Fe(1Å)/Cu(200Å)	180	0.3	4.2, 300.
[Co(40Å)/Eu(30Å)] ^{x60} Co(40Å)/Cr(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[Ni(40Å)/Eu(30Å)] ^{x60} Ni(40Å)/Cr(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[Cu(40Å)/Eu(30Å)] ^{x60} Cu(40Å)/Au(200Å)	180	0.3	4.2, 300
[Nb(40Å)/Eu(30Å)] ^{x60} Nb(40Å)/Cr(200Å)	180	0.3	4.2, 300

OBS: Utilizaremos a nomenclatura abreviada para as multicamadas:

Eu(xÅ)/TM(40Å), onde x é a espessura de Eu e TM os vários metais de transição.

3.4 - Técnicas de medidas.

3.4.1 - Difração de Raio-X.

A técnica de difração de raios-X é um método poderoso para obter informações estruturais sobre filmes em forma de ligas ou de multicamadas. Esta técnica foi de fundamental importância para a caracterização das multicamadas magnéticas, pois permite testar a periodicidade artificial e ainda a formação de alguma fase nova, que poderia surgir da interdifusão dos elementos na região da interface, dentro dos limites de resolução das medidas.

Entretanto, os filmes finos em forma de ligas apresentaram um sério problema no que diz respeito à sua retirada do criostato. Eles desprendiam do substrato quando o vácuo era quebrado, impossibilitando assim as medidas de raio-X. Este efeito de desprendimento dos filmes do substrato tem algumas causas principais: uma devido a condensação dos vapores residuais sobre o substrato frio que funciona como uma bomba criogênica (durante o resfriamento do criostato), uma outra causa devido ao fato de que os materiais (substrato e a liga) possuem coeficientes de dilatação diferentes e ao serem levados a altas temperaturas as tensões residuais tendem a aumentar ativando o processo. Além disso, existem as variações de pressão a que estão sujeitos os filmes quando o vácuo do criostato-evaporador é quebrado. Por outro lado, também tinha o processo de oxidação que é bem crítico no caso dos filmes em geral, e principalmente em filmes de Fe/TR. Todavia, a gravidade da oxidação foi mais clara para o sistema Fe/Eu, onde num vácuo de 10^{-4} mbar, após ao término do He no tanque que abastece a amostra, o filme oxidava.

A técnica usada para a difração de raios-X em filmes finos é a de ângulo rasante, uma vez que a difração convencional é inadequada devido à espessura dos filmes, de modo que os padrões de difração de raio-X do substrato predominam no difratograma, impedindo a definição dos picos das ligas ou dos elementos puros. A Fig. 3.5 apresenta o esquema de um difratômetro de raio-X disposto para medidas de ângulo rasante. Neste método usa-se raio-X quase paralelos à superfície da amostra.

A escolha do melhor ângulo de incidência pode ser feita calculando a penetração do raio-X incidente, de maneira que o padrão de difração de raio-X não apresente os picos que provêm do substrato que no nosso caso é amorfo (kaptan).

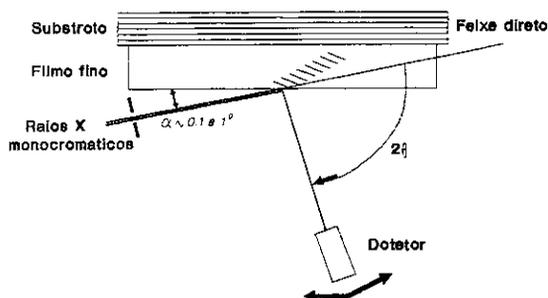


Fig. 3.5 Método em ângulo rasante de difração de raio-X

Para filmes de espessuras da ordem de 1000 \AA , ângulos de 1° podem ser suficientes, porém para obter informação com maior detalhe da profundidade dos mesmos, ângulos da ordem de 0.1° são necessários. Variando o ângulo de incidência rasante é possível obter informações adicionais, como por exemplo:

- 1.- a presença de orientações preferenciais no filme fino,
- 2.- a caracterização do filme através de sua profundidade, e
- 3.- a diferenciação dos picos de raio-X que provêm do substrato.

Os difratogramas das multicamadas foram obtidos em Kyoto com um difratômetro de eixo duplo com um alvo de Cu. A radiação $K\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) foi obtida através de um analisador instalado entre o porta-amostra e o detector. Usualmente, a amostra e o detector são rodados em um intervalo de ângulo de $0-2\theta$ com vetor de onda da radiação espalhada sempre perpendicular ao plano do filme.

A cristalinidade, orientação preferencial e tamanho de grão de cada camada foram estudados por difração de raio-X na região de altos ângulos, ou seja, de 25° à 90° . O tamanho de grão (T) pode ser estimado através da equação de Scherrer dada por:

$$T=52.3\lambda/(Wx\cos\theta) \quad (3.3)$$

onde W é a largura à meia altura do pico na região de altos ângulos.

Já a periodicidade, no caso das multicamadas, é confirmada para medidas de raio-X na região de baixos ângulos. O período artificial (ξ), por sua vez, é estimado do pico de difração na posição de 2θ com a equação de Bragg (eq. 3.4 abaixo).

$$\xi = \lambda / 2 \sin \theta \quad (3.4)$$

Na realidade, a eq. 3.4 deve ser modificada se quisermos realmente obter uma periodicidade mais realística, já que os picos que aparecem no difratograma na região de baixos ângulos são sempre deslocados para valores mais altos devido a efeitos de refração^[55]. Como a periodicidade artificial nominal em nossas multicamadas encontram-se no intervalo de $70 \text{ \AA} < \xi < 3100 \text{ \AA}$, a região que corresponde a esta espessura seria a de baixos ângulos no difratograma ($< 10^\circ$).

3.4.2 - Medidas de magnetização e susceptibilidade A.C.

Medidas de magnetização são feitas nos filmes com o intuito de investigar propriedades magnéticas macroscópicas. No caso das multicamadas, as amostras possuem diâmetro de 0.60 mm e são cortados da parte central do filme depositado sobre substrato de kapton de $85 \times 85 \text{ mm}^2$, onde as camadas são depositadas com suas espessuras nominais pre-determinadas. As curvas de magnetização são obtidas com um magnetômetro "SQUID" que possui campos externos de até 5.0 T, num intervalo de temperatura de 5 até 300 K. As amostras são resfriadas de 300 para 5 K e depois um certo campo magnético externo pré-determinado (1.2, 2.4 e 5.0 T) é aplicado de modo a diminuir a influência deste último sobre os domínios magnéticos.

Os valores de magnetização são frequentemente expressos pela magnetização por unidade de volume, ou seja emu/cm^3 . O volume utilizado é estimado a partir da espessura nominal das camadas.

A susceptibilidade A.C. é uma medida da resposta magnética do material quando este é submetido a um campo magnético externo. Tal medida consiste na

determinação da susceptibilidade complexa que leva em conta termos de dispersão e absorção:

$$\chi = \chi(\omega, H, T) = \chi' - i \chi'',$$

onde: χ' e χ'' correspondem aos termos que provém da dispersão e absorção, respectivamente. Sendo ω a frequência do sinal A.C., H o valor do campo magnético alternado e T a temperatura.

A Fig. 3.6 apresenta um diagrama de bloco do sistema de medida usado para determinar a dependência da temperatura de χ' e χ'' , que está baseado no método indutivo.

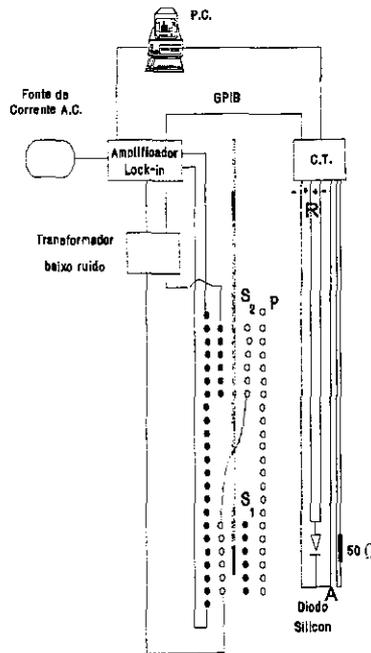


Fig. 3.6 Diagrama de bloco do sistema de medida de susceptibilidade A.C.

Um sinal A.C. de 500 Hz é transmitido através da bobina primária P, gerando um campo magnético uniforme menor do que 1 Oe no eixo central. As bobinas secundárias S₁ e S₂ são usadas como sensores e encontram-se ligadas em série, com seus enrolamentos em sentidos contrários, de modo que o sinal venha somente da amostra e não proveniente do sinal induzido pelo campo AC, ou seja, a força

eletromotriz induzida pelo campo AC pode ser considerada como nula. O sinal medido na saída de cada uma delas é proporcional à indutância (L). As medidas em cada uma delas servem para tirar uma média mais representativa da voltagem de saída, de modo que a variação da indutância depende da susceptibilidade χ da amostra colocada no interior, isto é:

$$V \propto L \propto \chi.$$

Para comparação usa-se uma amostra de referência (R) conhecida, tal como $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, que possui um momento efetivo $\mu_{\text{ef}} \approx 5.89\mu_{\text{B}}$. De maneira que, a susceptibilidade normalizada da amostra desconhecida pode ser expressa como:

$$\chi_A = \frac{V_A}{V_R} \chi_R.$$

A precisão das medidas depende da quantidade de pontos obtidos para V em cada temperatura. O sistema em conjunto fica imerso num criostato resfriado à temperatura de He líquido (4.2 K). Para ter um controle da temperatura, C.T., usa-se uma resistência de aquecimento de 50Ω e sensores de Si, que permitem variar a temperatura de 4.2 à 300 K. Este sistema foi usado para estudar a dependência com a temperatura do magnetismo nas multicamadas de V/Eu e Fe/Eu.

3.4.3 - Espectroscopia Mössbauer.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada no efeito que leva seu nome, ou seja, a fluorescência nuclear sem perda de energia por recuo. Esta técnica permite estudar as interações hiperfinas existente entre os núcleos e os elétrons nos átomos ressonantes. Estas medidas dão informações sobre as estruturas eletrônicas dos átomos em estudo, as quais podem ser relacionadas com a ordem topológica e magnética local. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica caracterizada por sua alta resolução em energia, permitindo resolver até uma parte em um total de 10^{12} .

Embora o efeito Mössbauer ocorra em aproximadamente 100 transições nucleares de cerca de 40 elementos, em nosso caso, estamos particularmente

interessados nas transições Mössbauer de: 14.4 keV do ^{57}Fe , que envolve a transição nuclear $I=3/2 \rightarrow I=1/2$ (M1) e 21.6 keV do ^{151}Eu cuja a transição nuclear é de $I=7/2 \rightarrow I=5/2$ (M1) (vide Fig. 3.7).

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica muito utilizada em várias áreas de pesquisas (Biologia, Arqueologia, Geologia, Física, Engenharia, etc.), principalmente para estudar sistemas contendo Fe. Existem, como já foi mencionado, vários elementos químicos que apresentam a este efeito, entre eles temos Eu que apresenta uma facilidade muito grande de oxidação quando exposto ao ar (poucos minutos). Portanto, devido a esta dificuldade, o estudo de sistemas contendo o Eu tem sido realizado numa escala muito restrita quando comparada com aquela do Fe, principalmente em se tratando daqueles sistemas em forma de filmes finos, onde o processo de oxidação é acelerado devido à dimensionalidade (relação superfície/volume).

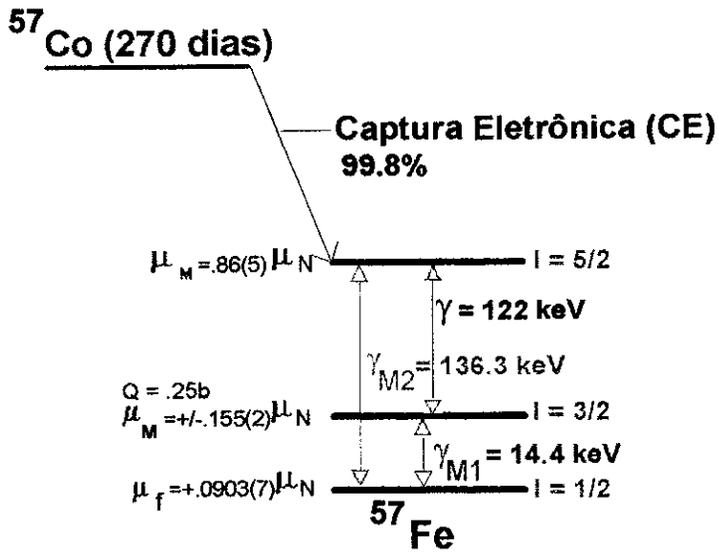


Fig. 3.7 (a) - Esquema de decaimento para o isótopo ^{57}Co [56]

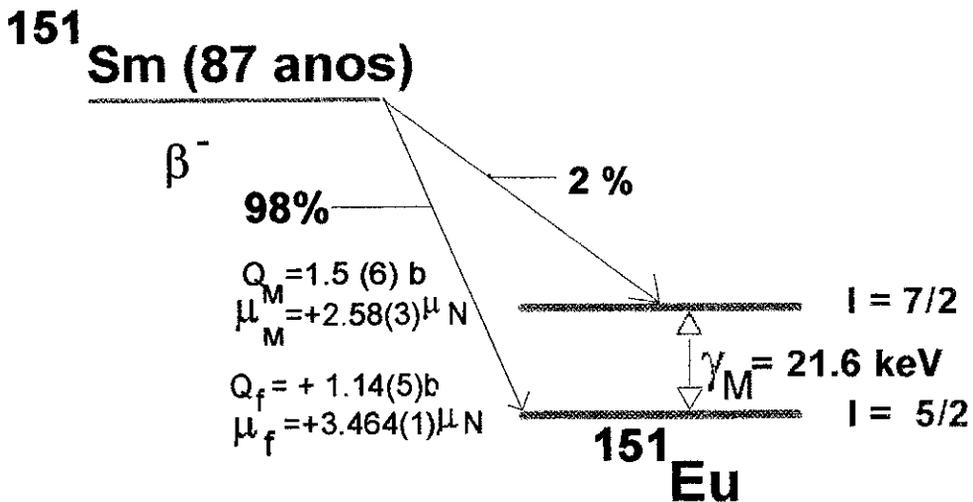


Fig. 3.7 (b) - Esquema de decaimento para o isótopo ¹⁵¹Sm [56].

3.4.3.1 - Experimental

As medidas de espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e ¹⁵¹Eu foram feitas introduzindo as fontes radioativas de ⁵⁷Co:Rh ou ¹⁵¹Sm:SmF₃, em um eixo cilíndrico longo através dos criostatos. A fonte é ligada ao transdutor por meio de uma longa vareta de aço inoxidável que é cuidadosamente alinhada para evitar possíveis erros do movimento de oscilação da fonte. Os experimentos são realizados com fonte e absorvedor a mesma temperatura. A detecção dos gamas ressonante de 14.4 keV (⁵⁷Fe) e 21.6 keV (¹⁵¹Eu) é feita através de um detector de gás proporcional com mistura de Kr/Co₂. O equipamento Mössbauer é o tradicional para geometria de transmissão, é da marca Wissel com um transdutor operando no modo senoidal, e o multicanal é um MBMCA comandado por um PC através de uma interface. As calibrações das velocidades são feitas usando um absorvedor padrão de Fe metálico. As medidas são classificadas em dois tipos:

1.- Medidas *in situ*, usadas quando não se deseja alterar as condições em que as amostras foram preparadas, ou quando se deseja acompanhar diretamente alguma evolução física do sistema, sem influência de fatores externos.

Por exemplo, no caso dos filmes em forma de ligas, o criostato-evaporador permite realizar medidas Mössbauer *in situ* imediatamente após a preparação do filme, mantendo as condições iniciais de pressão e temperatura. Isto permite reduzir os

processos naturais de oxidação e acompanhar o processo de "annealing" dos filmes que possam ocorrer. Também é possível acompanhar a evolução do sistema num amplo intervalo de temperatura, que vai de 7 K até 370 K, estudando possíveis transições de fase magnética ou a determinação da temperatura de Debye de cada sítio cristalográfico do Fe.

No caso das medidas *ex-situ*, estas principalmente feitas para as multicamadas, foram realizadas em um criostato de banho que pode conter He líquido possibilitando medidas à TA e a 4.2 K.

3.4.3.2 - Interações hiperfinas

Considerando que atualmente existem excelentes livros sobre espectroscopia Mössbauer[57,58,59] onde se apresentam os princípios físicos desta técnica, neste trabalho não vamos rever estes conceitos, mas apresentaremos as principais informações que se obtém do estudo das interações hiperfinas sobre os isótopos ^{57}Fe e ^{151}Eu .

É conhecido que a interação entre o núcleo Mössbauer e a distribuição de carga eletrônica ao redor do mesmo produz o deslocamento isomérico (DI) e o desdobramento quadrupolar (DQ) dos estados nucleares. O DI pode ser considerado como uma correção nos níveis de energias nucleares devido ao fato de que as vizinhanças eletrônicas dos núcleos fontes e absorvedor são diferentes. O DQ provém do acoplamento entre os momentos quadrupolares dos estados nucleares, envolvidos nas transição Mössbauer, com o gradiente de campo elétrico (GCE) gerado pelas distribuições de carga eletrônica e/ou iônicas ao redor dos átomos Mössbauer. Também é possível obter informações de carácter magnético, pois a interação dos momentos magnéticos dos elétrons com o núcleo gera sobre o mesmo um campo magnético, o qual será denominado de campo magnético hiperfino (\mathbf{B}_{hf}).

O DI é um parâmetro importante, permitindo identificar os diferentes estados de valência dos átomos Mössbauer nas amostras. A partir daí pode-se determinar a presença de uma liga, de diferentes estados de oxidação, fases espúrias, precipitações

de partículas pequenas, dentre outras informações importantes para caracterizar as amostras. Neste trabalho os valores dos DI obtidos dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe serão dados com relação ao $\alpha\text{-Fe}$ à TA, enquanto os dos ^{151}Eu são dados com relação a fonte de SmF_3 .

O DQ reflete o grau de distorção, de uma distribuição esférica de carga eletrônica ou/e um GCE gerado por uma distribuição de íons ao redor de cada sítio não equivalente dos átomos Mössbauer. Isto permite a identificação dos sítios cristalográficos. A intensidade relativa das linhas de absorção pode dar informação sobre orientações preferenciais ou efeitos de texturas nas amostras. A aplicação de um campo magnético externo ou o campo interno permitem a determinação da direção principal e o sinal do GCE.

Os campos hiperfinos magnéticos (\mathbf{B}_{hf}) são importantes no estudo microscópico do magnetismo de materiais. Em algumas ligas o momento magnético local é em primeira ordem proporcional ao \mathbf{B}_{hf} e sua dependência com a temperatura é proporcional à magnetização local. Portanto, a partir da dependência da temperatura dos espectros Mössbauer é possível determinar a temperatura de ordem magnética de um sistema. Aplicando um campo magnético externo é possível determinar a natureza da ordem magnética e estudar possíveis anisotropias magnéticas.

No restante desta seção iremos dar algumas idéias de como isso pode ser encontrado nos casos do ^{57}Fe e do ^{151}Eu , respectivamente.

1) No caso do ^{57}Fe : quando o átomo Mössbauer do Fe se encontra em uma região de GCE e \mathbf{B}_{hf} nulos, o espectro Mössbauer apresentará uma única linha. Já se estes átomos estiverem em uma região de GCE diferente de zero e \mathbf{B}_{hf} nulo, o primeiro estado excitado $I=3/2$ desdobra-se em dois sub-estados, enquanto que o estado fundamental $I=1/2$ permanece degenerado, uma vez que a distribuição de carga nuclear é nula para este estado. Consequentemente, os espectros Mössbauer apresentam duas linhas de absorção, bem definidas, de acordo com as regras de

transição da mecânica quântica. Para uma fonte γ não polarizada a intensidade relativa (probabilidade de transição) destas duas linhas é dada por:

$$(5-3\cos^2\theta):(3+3\cos^2\theta) \quad (3.5)$$

onde θ é o ângulo entre a componente principal do GCE e a direção de incidência do raio γ .

Quando um núcleo experimenta uma interação magnética pura ($\mathbf{B}_{\text{hf}} \neq 0$), como por exemplo no α -Fe, o estado excitado $I=3/2$ se desdobra em 4 sub-níveis, já o estado base $I=1/2$ em 2 sub-níveis. O que dá lugar a 6 transições permitidas das 8 existentes ($\Delta m = 0, \pm 1$) de maneira que no espectro Mössbauer aparecem 6 linhas, cujas intensidades relativas são como:

$$3 : x : 1 : 1 : x : 3 \quad (3.6)$$

onde $x = 4\text{sen}^2\theta/(1+\cos^2\theta)$. Onde θ corresponde ao ângulo entre a direção do raio γ e o campo hiperfino magnético (\mathbf{B}_{hf}). Para amostras policristalinas todas as direções são igualmente prováveis exigindo uma média de x em relação a θ , de maneira que em geral as intensidades relativas comportam-se como $3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$.

Quando o GCE coexiste com \mathbf{B}_{hf} os estados podem misturar-se e os espectros Mössbauer apresentam-se com até no máximo 8 linhas. No caso onde as interações elétrica e magnética possuem a mesma ordem de magnitude a Hamiltoniana geralmente não possui solução analítica, somente numérica. A Hamiltoniana do sistema é escrita como:

$$\mathfrak{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] - g\beta B_{\text{hf}} [\cos\theta \hat{I}_z + \text{sen}\theta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)/2] \quad (3.7)$$

onde Q é o momento quadrupolar elétrico nuclear, e carga elétrica, V_{zz} o gradiente de campo elétrico na direção z , \hat{I} é o operador momento angular nuclear do estado I , \hat{I}_+ e \hat{I}_- são os operadores levantamento e abaixamento de estados de momentos angulares nucleares que são combinações lineares dos operadores momentos angulares nucleares nas direções x e y (\hat{I}_x e \hat{I}_y), \hat{I}_z é operador momento angular

nuclear na direção z, η é o parâmetro de assimetria definido como $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, g é a razão entre os momentos magnéticos nuclear dos estados envolvidos na transição, β o magneton nuclear, B_{hf} o campo magnético hiperfino no núcleo e finalmente θ é o ângulo entre o campo magnético hiperfino e o momento angular nuclear \hat{I} . Um caso particular para obtenção de uma solução exata da Hamiltoniana, mesmo no caso de interações elétricas e magnéticas possuem a mesma ordem de magnitude, é quando η e θ são nulos.

2) No caso do ^{151}Eu , quando o GCE e o B_{hf} são nulos, o espectro Mössbauer também apresentará uma única linha de absorção. Já se estes átomos estiverem em uma região de GCE não nulo e B_{hf} nulo, o primeiro estado excitado $I=7/2$ desdobra-se em quatro (4) sub-estados ($\pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$), enquanto que o estado fundamental $I=5/2$ desdobra-se em três (3) sub-estados ($\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$). O número de transições possíveis para um espectro com interação quadrupolar é 8 ($M1; \Delta m = 0, \pm 1$), mas experimentalmente os espectros Mössbauer apresentam duas linhas assimétricas, indicando que existe uma superposição nas posições das linhas.

Entretanto, quando os núcleos dos átomos de ^{151}Eu experimentam uma interação magnética, o primeiro estado excitado $I=7/2$ se desdobra em 8 sub-níveis, já o estado fundamental $I=5/2$ em 6 sub-níveis. Isto dá lugar a 18 transições permitidas (regras de seleção da mecânica quântica $M1; \Delta m = 0, \pm 1$), como mostra a Fig. 2.1 no Cap. 2. Entretanto, o espectro Mössbauer obtido experimentalmente apresenta somente 8 linhas, pois algumas das transições possuem a mesma energia. As intensidades relativas em uma amostra policristalina serão dadas por:

$$21 : 15 : 10 : 6 : 3 : 1 : 6 : 10 : 12 : 12 : 10 : 6 : 1 : 3 : 6 : 10 : 15 : 21 \quad (3.8)$$

3.4.3.3 - Fator f

O efeito Mössbauer está fundamentalmente relacionado aos processos de absorção e de emissão gama ressonante nuclear sem perda de energia por recuo. A probabilidade de ocorrer uma transição nuclear sem alteração dos modos vibracionais no sólido, ou seja, "sem perda de energia por recuo" é dada pelo fator f . Considerando os estados vibracionais da rede inicial $|L_i\rangle$ e final $|L_f\rangle$, então, para processos de absorção (ou de emissão) de zero fónons, onde os modos de vibração da rede devem permanecer inalterados, tem-se que $L_i = L_f$. Adicionalmente, se levarmos em consideração que as forças nucleares de curto alcance não perturbam os estados vibracionais da rede, então a probabilidade f pode ser expressa somente em termos dos números quânticos que descrevem os estados da rede, isto é:

$$f = \text{const} \times \left| \langle L_i | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} | L_i \rangle \right|^2 \quad (3.9)$$

onde o termo exponencial corresponde à parte da Hamiltoniana de interação entre a radiação γ e o núcleo, que depende da posição deste último. \mathbf{k} é o correspondente vetor de onda do fóton γ , absorvido ou emitido. Esta relação, apesar de não levar em conta transições entre estados degenerados da rede e processos multi-fonônicos, constitui uma boa aproximação e é geralmente usada[57].

Assumindo que as forças inter-atômicas são harmônicas, numa primeira aproximação, e fazendo uma adequada expansão da relação (3.9), esta transforma-se na conhecida expressão:

$$f = e^{-ik^2 \langle x^2 \rangle} = e^{-i(E_\gamma/\hbar c)^2 \langle x^2 \rangle} = e^{-i(2\pi/\lambda)^2 \langle x^2 \rangle} \quad (3.10)$$

onde: E_γ e λ correspondem à energia e ao comprimento de onda do fóton γ , emitido ou absorvido, respectivamente. Pode-se notar que esta relação permite estudar efeitos sobre os espectros Mössbauer resultantes do movimento dos átomos, cujas vibrações térmicas são representadas através do termo $\langle x^2 \rangle$, aliás este termo depende da rigidez das ligações químicas, o que permite determinar a temperatura de Debye característica do sólido. Nota-se também que o fator f depende da fração $\langle x^2 \rangle$

$1/\lambda^2$, portanto a amplitude de oscilação dos átomos devem ser menores que os comprimentos de onda dos raios γ para que o efeito Mössbauer seja detectável.

Considerando o modelo de Debye para descrever os modos vibracionais num cristal, então a expressão (3.10) para f transforma-se em:

$$f = e^{\left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right]} \quad (3.11)$$

onde: $E_R = (E_\gamma)^2/Mc^2$, sendo M a massa do átomo e θ_D é a temperatura de Debye.

Para baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$) a equação anterior pode ser aproximada para:

$$f = e^{\left[\frac{-E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\} \right]}$$

já para altas temperaturas ($T \gg \theta_D/2$) aproxima-se por:

$$f = e^{\left[\frac{-6E_R T}{k\theta_D^2} \right]}$$

Estas equações permitem relacionar a dependência com a temperatura do fator f obtida através da medição das áreas de absorção dos espectros Mössbauer com a correspondente temperatura de Debye, θ_D . São conhecidas as limitações do modelo de Debye, particularmente para sistemas sólidos complicados ou para sistemas com impurezas, apesar disto, no presente trabalho este método será usado para estudar propriedades dinâmicas na rede de fases diluídas de Fe.

Outro efeito dinâmico dos átomos Mössbauer na rede pode ser estudado, através do valor quadrático médio da velocidade, $\langle v^2 \rangle$. Este efeito é conhecido como efeito Doppler de Segunda Ordem (DSO) e produz um deslocamento nas linhas de absorção Mössbauer com a temperatura. A origem deste efeito está na contribuição relativista ao deslocamento isomérico dependente da temperatura, o que produz uma tendência a valores do deslocamento isomérico mais negativos quando a temperatura aumenta. Maiores detalhes podem ser vistos no livro sobre deslocamentos isoméricos de G.K. Shenoy e F.E. Wagner^[60].

O deslocamento isomérico devido ao efeito Doppler de Segunda Ordem pode ser escrito como:

$$\delta_{DSO} = -\langle v^2 \rangle / 2c \quad (3.12)$$

O valor quadrático médio da velocidade, segundo o modelo de sólidos de Debye, pode ser aproximado no limite de temperaturas baixas, $T \ll \theta_D$, por:

$$\langle v^2 \rangle \approx \frac{9}{8} \frac{k\theta_D}{M} + \frac{3\pi^4}{5} \frac{kT}{M} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3,$$

e para temperaturas altas, $T \gg \theta_D/2$, tem-se:

$$\langle v^2 \rangle \approx \frac{3kT}{M} \left\{ 1 + \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{1680} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4 + \dots \right\},$$

de modo que nota-se um comportamento linear do δ_{DSO} com a temperatura, ao desprezar os termos $(\theta_D/T)^n$ ($n \geq 2$), resultando:

$$\delta_{DSO} = -\frac{3k_B T}{2Mc}.$$

No caso particular do ^{57}Fe , esta inclinação característica, válida para o intervalo de altas temperaturas, é de $7.7 \times 10^{-4} \text{ mm/s K}^{-1}$. Em muitos casos o efeito DSO pode ser desprezível comparado com o deslocamento isomérico. Todavia, este efeito pode ser bem acentuado, como veremos para medidas em função da temperatura para o sistema Fe(5%):**Tm** preparado à 300 K.

3.4.3.4 - Técnicas de ajuste de espectros Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram ajustados com os Programas Normos de R.A. Brand[61]. Este Programa pode ser aplicado a dois casos distintos: o Programa Normos para os Sítios não equivalentes (SITE) e o Programa Normos para uma distribuição contínua de campos hiperfinos magnéticos e/ou gradientes de campos elétricos (DIST). No presente trabalho usaram-se os dois programas, a escolha de um

ou de outro dependeu da natureza dos espectros analisados. O programa SITE é geralmente usado quando existem sítios definidos, sem nenhuma correlação entre seus parâmetros hiperfinos, ou ainda, quando a magnitude das interações hiperfinas (magnética/elétrica) nos sítios dos isótopos Mössbauer são da mesma ordem. O programa DIST é usado quando existe uma ou mais distribuições de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos.

Os Programas Normos tem múltiplas possibilidades de aplicação a diversos isótopos Mössbauer, além do ^{57}Fe (SITE-DIST), tais como: ^{119}Sn (SITE-DIST), ^{197}Au (SITE-DIST), ^{151}Eu (SITE) e ^{121}Sb (SITE). Os dois programas foram construídos com estruturas semelhantes, de modo que ambos requerem duas entradas de informações para iniciar o processo de ajuste:

- a) - uma entrada (DATA - Namelist Data), onde se especificam os parâmetros de controle dos dados que provém do espectro experimental, tais como: o formato de dados, o ponto tentativo de "folding", velocidade máxima, forma de sinal do "driver", número de canais que foram usados, etc., e os parâmetros de controle do tipo de avaliação teórica que será usado, como por exemplo: ajuste do espectro, simulação de espectro ou comparação de um espectro teórico com o experimental, além dos parâmetros de controle da saída dos dados ajustados;
- b) - outra entrada (PARAM - Namelist Parameters), onde se indicam os parâmetros de controle das diferentes variáveis hiperfinas. De acordo com o tipo e método de ajuste escolhido, esta parte é diferente para cada programa, SITE ou DIST.

O programa SITE pode ajustar singletos, dubletos quadrupolares, sextetos ou octetos magnéticos (cálculos da primeira ordem de perturbações). Adicionalmente este programa possui outra possibilidade de ajustar os espectros por solução exata da Hamiltoniana estática para qualquer transição Mössbauer (HAMILT=.TRUE.,). Esta modalidade necessita dos valores dos spins no estado fundamental e no estado excitado, além do valor da razão do fator g nuclear entre estes estados. A versão SITE pode ser aplicada tanto para amostras mono-cristalinas (IFSC=.TRUE.,) como amostras em forma de pó (IFSC=.FALSE.,) ou com evidência de efeitos de texturas

(IFGK=.TRUE.,). Este programa tem a possibilidade de considerar casos especiais de formas de linha, diferente da Lorentziana (VOIGT=.TRUE.), e de ajustar alguns espectros que mostram casos simples de relaxação (IRELAX=.TRUE., e SRELAX=.TRUE.,).

O programa DIST permite ajustar espectros Mössbauer com distribuições de parâmetros hiperfinos, tanto quadrupolares como magnéticos, adicionalmente podem ser considerados até 5 sítios cristalinos. O número máximo de sub-espectros é de 40, incluídos os espectros cristalinos, e o número máximo de blocos de distribuição é 2.

No presente trabalho nós utilizamos as duas possibilidades que apresentam os programas Normos para ajustar espectros Mössbauer de ^{57}Fe e de ^{151}Eu de filmes finos em forma de ligas e multicamadas. No caso das Multicamadas a base de Eu, nós usamos a versão SITE para os ajustes dos espectros. Neste caso se usa a opção HAMILT=.T., , mas não é possível obter informação com relação à direção do momento magnético e a radiação γ . Esta versão também foi utilizada no caso de Fe diluído nas terras-raras, pois a magnitude das interações elétricas e magnéticas são da mesma ordem nestes sistemas. Já a versão distribuição de campo hiperfino foi utilizada no caso dos filmes finos em forma de liga com concentração de 10 % Fe:TR. O método utilizado foi o de simples distribuição de campos magnéticos hiperfinos (Método 1). Este, por sua vez, oferece uma possibilidade de ajuste rápido basicamente de sextetos ou octetos (EXACT=.TRUE.,) considerando assimetrias muito simples, ou seja, levando uma correlação linear entre o campo magnético hiperfino ou quadrupolo elétrico e o deslocamento isomérico.

Finalmente, efeitos da espessura da amostra podem ser levados em conta usando a opção da integral de transmissão (IFTRAN =.TRUE.,). Neste caso é preciso entrar com os valores da espessura do absorvedor, o fator de Debye-Waller da fonte e, a largura da linha da fonte.

Capítulo 4

Resultados e discussões dos sistemas Fe/TR.

4.1 - Introdução.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe realizada nos filmes finos de Fe/TR em forma de ligas binárias preparados por co-evaporação à baixas temperaturas e na região de baixa concentração de Fe. Os resultados aqui apresentados se concentram nas medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas *in situ* num intervalo de temperatura de 7 à 300 K, com pressões residuais no criostato de 10^{-7} até 10^{-9} mbar. As medidas devem ser realizadas *in situ* porque os sistemas de Fe/TR em geral apresentam um problema crítico de oxidação e estabilidade, com exceção do sistema Fe/Tm, onde se pode retirar o filme da câmara de evaporação sem maiores danos. Além do mais, como são preparados à baixas temperaturas, os filmes ao serem retirados do criostato-evaporador se desprendiam do substrato, e somente uma quantidade muito pequena de material ficava sobre o mesmo, impossibilitando assim as medidas de caracterização convencional que poderíamos utilizar tais como raios-X, magnetização e/ou susceptibilidade AC.

Neste capítulo apresentaremos os resultados de acordo com cada sistema seguindo a tabela periódica desde o Eu até o Yb. Os sistemas com Gd e Tb não puderam ser estudados devido a um problema experimental (temperatura necessária para evaporação ser muito alta), mas utilizaremos os valores encontrados na literatura para poder discutir os resultados, pois estes são os únicos sistemas até então estudados. Gostaríamos de mencionar aqui que os resultados para os sistemas Fe/Eu e Fe/Yb serão apresentados e discutidos, enquanto nos demais sistemas faremos primeiro uma apresentação geral dos resultados e finalmente os discutiremos.

4.2 - Filmes finos de Fe diluídos nas matrizes de TR.

4.2.1 - Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .

A) - O sistema $^{57}\text{Fe}:\underline{\text{Eu}}$.

O sistema Fe/Eu é completamente "imiscível" no diagrama de fase em equilíbrio. Por outro lado, como foi mencionado no cap. 2, o Eu é muito sensível ao oxigênio, logo é necessário um sistema de ultra alto vácuo para poder preparar filmes contendo este elemento (Eu). A Fig. 4.1 mostra os espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme de Fe(5 %):Eu preparado a 20 K. Desta figura é possível observar a co-existência de duas componentes a 7 K: uma magnética e a outra paramagnética. A designação de cada uma das componentes componentes do espectro será dada mais adiante com a análise todas dos resultados das medidas em função da temperatura.

Entretanto, à medida que a temperatura aumenta uma outra componente paramagnética (indicada pela seta) começa aparecer nos espectros Mössbauer. Para melhor analisar os resultados e verificar de onde estava surgindo a nova componente paramagnética, o filme foi novamente resfriado a 7 K e um novo espectro Mössbauer foi tomado, após o aquecimento até 200 K. Portanto, como pode ser visto da figura, o novo espectro Mössbauer a 7 K é composto de três (3) componentes, enquanto o do filme recém preparado apresentava somente duas (2).

O ajuste do espectro Mössbauer tomado a 7 K para a amostra recém preparada é feito com um sexteto magnético e um dubleto quadrupolar. Os parâmetros hiperfinos do sexteto magnético obtidos pelo ajuste, DI (≈ 0.02 mm/s) e B_{hf} (≈ 33 T), são similares aos valores do $\alpha\text{-Fe}$, enquanto a componente quadrupolar possui $DI \approx 0.20(6)$ e $DQ = 0.60(2)$ mm/s. Os demais espectros Mössbauer tomados em função da temperatura são ajustados com 3 componentes, sendo as duas obtidas para a amostra recém-preparada e uma terceira componente ajustada com um singleto, com $DI \approx -0.01$ mm/s. O espectro Mössbauer tomado a 7K após a medida a 200 K, mostra que o sistema é não reversível e sofreu um processo de "annealing" com a temperatura. Todavia, os espectros Mössbauer

obtidos após este processo de aquecimento e resfriamento, apresentam uma mudança importante no que se refere a componente quadrupolar como pode ser visto na Fig.4.1, para as temperaturas de 120 e 250 K. Assim, estes espectros obtidos a 120 e 250 K são ajustados com o sexteto e o singlete, mas com um novo dubleto quadrupolar ($DI \approx 0.32\text{mm/s}$ e $DQ \approx 0.83\text{mm/s}$), cujos parâmetros hiperfinos são similares ao do óxido de Fe^{+3} . Este efeito aconteceu também em um outro filme com maior concentração de Fe (10%). Os espectros para este último filme apresentam as mesmas características apresentadas para o filme de $\text{Fe}(5\%):\underline{\text{Eu}}$.

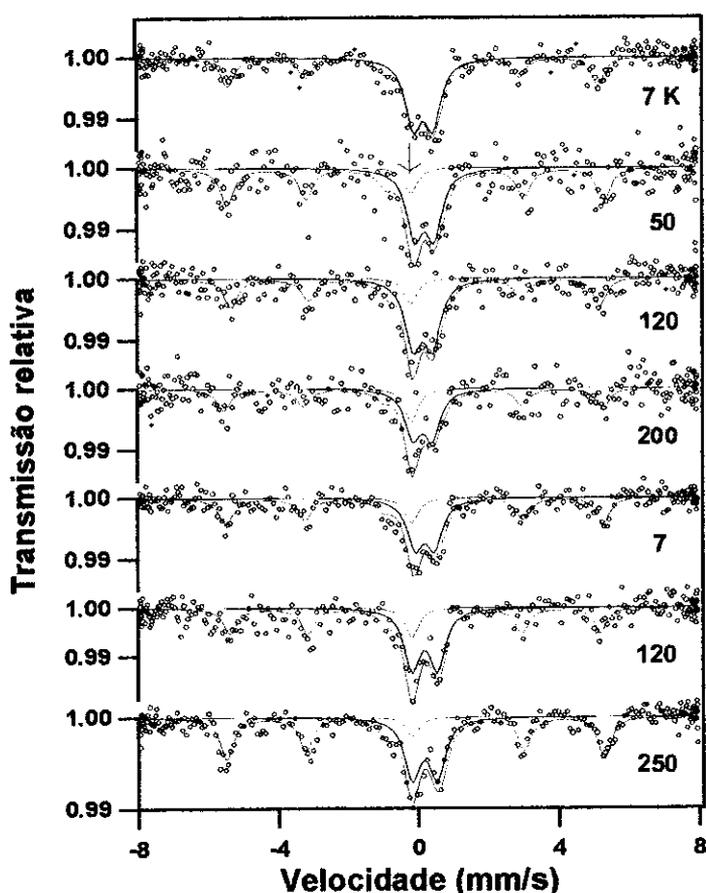


Fig. 4.1 - Espectros Mössbauer da liga de $\text{Fe}(5\%):\underline{\text{Eu}}$ tomados em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

A Fig. 4.2 mostra o comportamento das áreas relativas das componentes obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer em função da temperatura de medida. Desta figura, notamos que a área relativa correspondente ao sexteto magnético

permanece constante dentro de um erro de $\pm 4\%$ em todo o intervalo de temperatura. Por outro lado, a área do singlete aumenta de zero até um valor de 16% às custas da área do dubleto. A redução na área percentual do singlete a 250 K é devido ao efeito de oxidação que sofreu o filme.

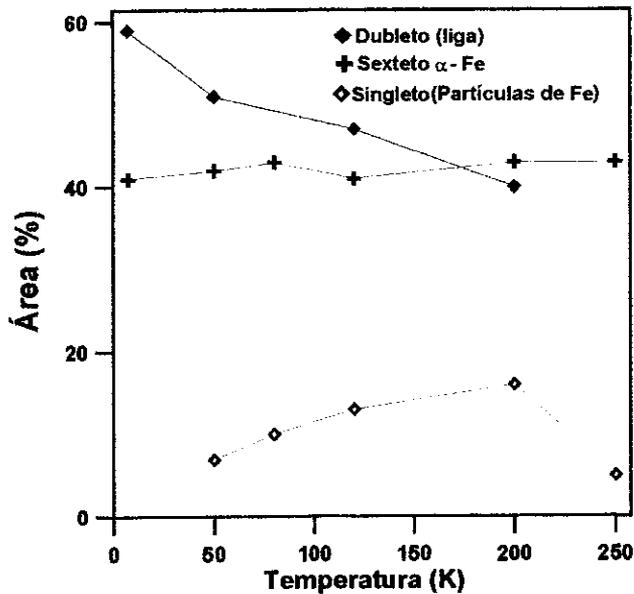


Fig. 4.2 - Comportamento das áreas relativas das componentes obtidas pelos ajustes dos espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme de Fe(5%):Eu. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

Dos resultados apresentados até agora podemos concluir que: o sexteto está relacionado com aglomerados de α -Fe, o dubleto quadrupolar relacionado à átomos de Fe na matriz de Eu. Átomos esses que possivelmente se encontram em sítios intersticiais devido ao efeito de difusão rápida observado com as medidas em função da temperatura ("annealing"). A nova componente paramagnética, singlete, que aparece no espectro Mössbauer para temperaturas mais altas possui o DI próximo de zero. Logo, esta pode estar relacionada a partículas de Fe muito pequena no estado superparamagnético. Portanto, podemos concluir que os filmes apresentam 60% do Fe em forma de liga com Eu e 40% precipitado de α -Fe. Isto equivale a um limite de 3% de Fe solúvel em Eu.

B) - O sistema $^{57}\text{Fe}:\underline{\text{Dy}}$

A Fig. 4.3 mostra os espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme de Fe (5%): $\underline{\text{Dy}}$. O espectro a 7 K é muito complicado, pois pode estar composto de pequenos quadrupolos e/ou interação magnética. Esta complexidade que aparece no espectro de Fe: $\underline{\text{Dy}}$ a 7 K, também é observado nos demais sistemas de Fe: $\underline{\text{TR}}$. (TR=Ho, Er, Tm). Somente com as medidas em função da temperatura é que podemos fazer uma análise do espectro a 7 K.

Como podemos observar dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura, a assimetria que se encontra no lado positivo das velocidades (espectro a 7 K) muda para o lado negativo para temperaturas mais altas. A TA (temperatura ambiente) onde as interações magnéticas são desprezíveis neste sistema, o espectro é composto somente das contribuições quadrupolares. Portanto como pode ser visto na figura, o espectro Mössbauer (300 K) é analisado com duas componentes quadrupolares (componentes A e B) bem resolvidas com valores distintos dos parâmetros hiperfinos, valores estes mostrados na tabela 4.1.

Como trataremos de interações combinadas, temos acesso ao ângulo θ entre o B_{hf} e V_{zz} . Como podemos observar da tabela 4.1, o ângulo θ da componente-A parece mudar com a temperatura mesmo que o erro a temperaturas mais elevadas são razoavelmente grandes. Essa possível mudança na direção do B_{hf} poderia ser uma indicação da mudança da orientação dos momentos magnéticos do Fe devido ao efeito de anisotropia magnética que é oriunda dos átomos de TR. Todavia, é claro dos valores de θ , que à medida que a temperatura aumenta a precisão nos valores obtidos torna-se quase nula. Estes efeitos são observados em todos os filmes de Fe/TR. Por outro lado, as larguras de linhas foram fixadas por volta dos valores obtidos a 300 K para ambas as componentes.

A estabilidade do sistema foi confirmada experimentalmente com o resfriamento da amostra após a mesma ter sido aquecida até 130 K. Entretanto, os espectros a 7 K (antes (a) e após o aquecimento (b)) foram analisados com duas componentes tendo interações elétricas e magnéticas combinadas, seguindo os

nossos resultados de altas temperaturas e os resultados experimentais obtidos por Brewer e colaboradores^[14] obtidos para Fe implantado nas matrizes de **Gd** e **Tb**. Portanto, dos ajustes dos espectros Mössbauer obtidos em função da temperatura, é possível obter informações tais como: o DI das componentes (A e B) ficam constante dentro do erro como esperado, já que fonte e absorvedor se encontram na mesma temperatura durante a medida, o DQ diminui como esperado^[62]. Estes comportamentos também foram observados para os outros sistemas de Fe:**TR** como poderemos ver mais adiante quando tratarmos deles.

Tabela 4.1- Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%): Dy (Ts=20 K)

Temp. medida (K)	Componente - A					componente-B					
	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	A
	(mm/s)	(mm/s)		(T)	(°)	(mm/s)	(mm/s)		(T)	(°)	(%)
7	.24(2)	.63(4)	.7	5.3(2)	47(9)	.06(1)	.41(4)	.35	.9(1)	47(6)	38
90	.25(1)	.58(3)	.7	1.2(9)	33(30)	.08(1)	.38(2)	.35	---	----	38
130	.25(3)	.56(4)	.7	----	-----	.07(3)	.37(3)	.35	---	----	37
250	.26(2)	.55(3)	.7	----	-----	.09(3)	.36(3)	.35	---	----	37
300	.26(2)	.53(2)	.7	----	-----	.08(2)	.36(3)	.35	---	----	38

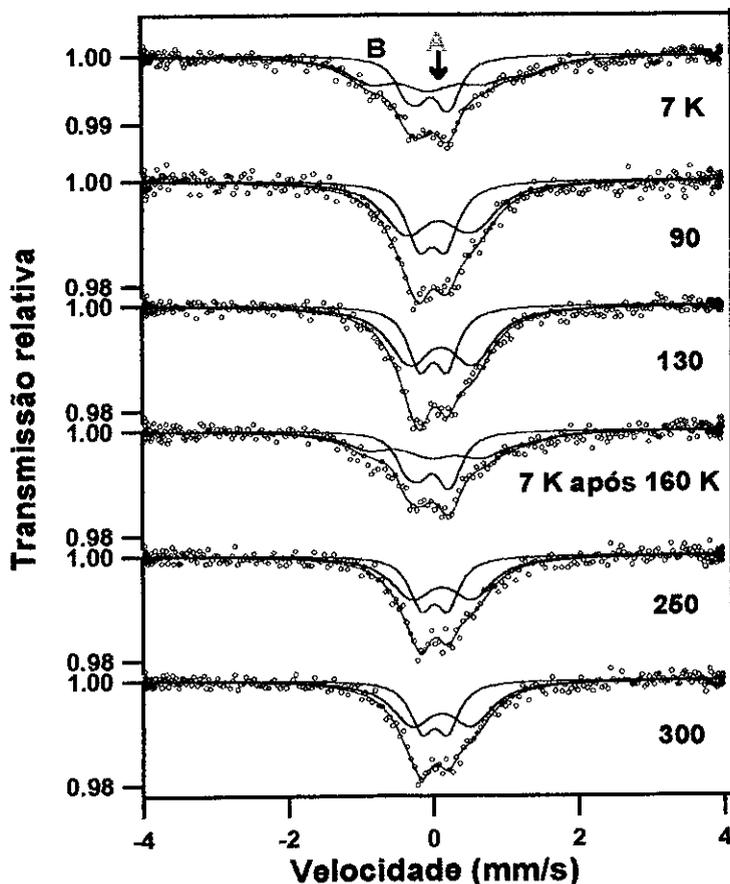


Fig. 4.3 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%):Dy tomados em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Na Fig. 4.4 comparamos os espectros Mössbauer a 7 K para dois (2) filmes de Fe(x):Dy com concentrações de Fe (x) de 3 e 7 % e o anterior de 5%. Os ajustes dos espectros são feitos também supondo o modelo acima mencionado para o filme com 5% de Fe. Todavia, os valores de θ e a área percentual relativa obtidas dos ajustes variam. No caso das áreas esta mudança pode chegar até uma diferença de 10% ($\Delta A(x)=10\%$). Por outro lado, os demais parâmetros hiperfinos DI , DQ , B_{hf} se mantêm aproximadamente iguais ao valores obtidos para o filme Fe(5%):Dy.

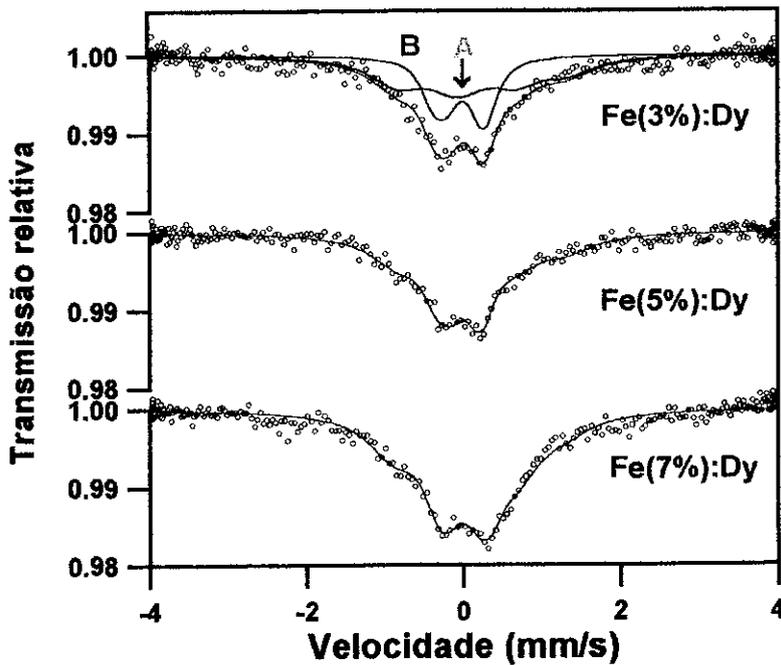


Fig. 4.4 - Espectros Mössbauer da liga de $Fe(x):Dy$ tomados à 7 K para concentrações de Fe de 3, 5 e 7 %. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

C) - O sistema $^{57}Fe:H_o$

Os espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme de $Fe(5%):H_o$ são mostrados na Fig. 4.5. Como no caso do filme de $Fe(5%):Dy$, os espectros Mössbauer tomados à baixas temperaturas são também muito complicados e suas análises vem das medidas de altas temperaturas e seguindo os resultados obtidos por Brewer e colaboradores^[14]. Como podemos observar dos espectros Mössbauer, à medida que a temperatura aumenta, dois dubletos quadrupolares vão ficando mais evidentes. Uma assimetria (próxima a velocidade zero) gerada pela superposição de duas das linhas dessas componentes, vai se tornando mais clara.

A irreversibilidade do sistema foi comprovada com a obtenção de um espectro Mössbauer à 7 K após a medida à 300 K; indicando assim que a amostra sofreu um processo de "annealing" durante o aquecimento. Esse processo de "annealing" parece ser simplesmente uma rearranjo da estrutura cristalina, pois um grande número de defeitos é esperado por esta técnica. Por outro lado, também não é bem claro o aparecimento de uma nova componente, efeito de segregação, nos espectros tomados a 300 e 7 K (após 300 K), pois o DI das componentes

permanecem quase constantes. Também dos ajustes dos espectros podemos dizer que a temperatura de ordem magnética da matriz fica em torno de 80 K (veja tabela 4.2). Temperatura esta inferior à temperatura obtida por medidas de magnetização do Ho puro que é de 131 K[5]. Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer são dados na tabela 4.2.

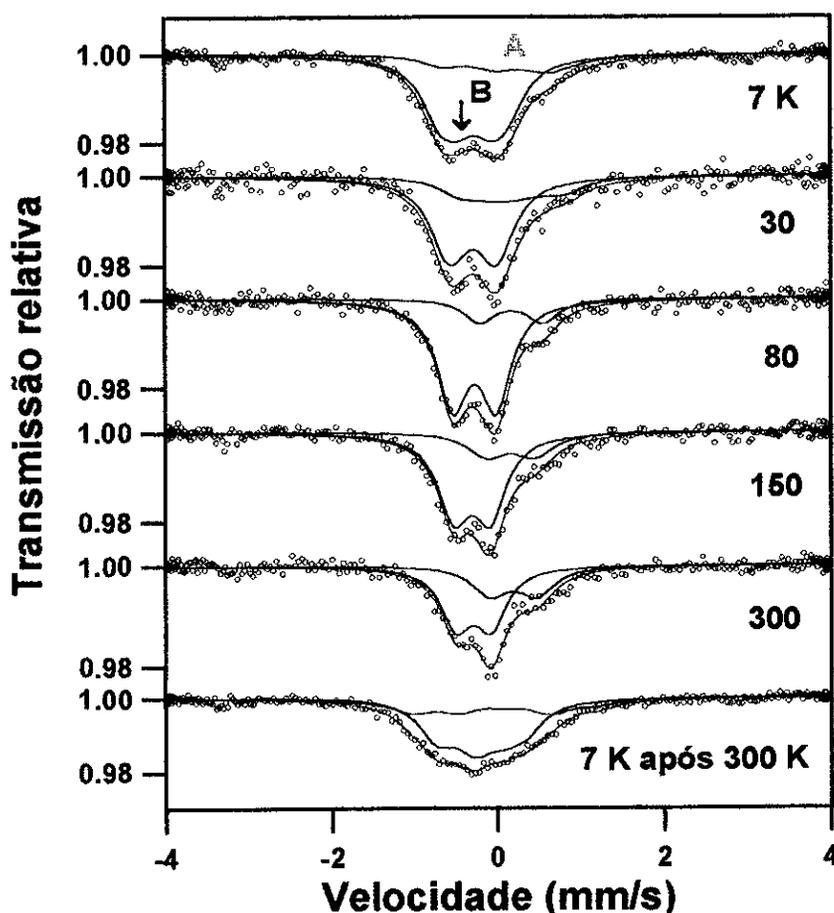


Fig. 4.5 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%):Ho tomados em função da temperatura. Os pontos são experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos como descrito no texto.

Tabela 4.2- Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%):Ho (Ts=20 K)

Temp. Medida (K)	componente-A					componente-B					
	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	A
	(mm/s)			(T)	(°)	(mm/s)		(T)	(°)	(%)	
7	.26(1)	.61(2)	.57	3.8(4)	90(74)	-.14(3)	.44(2)	.47	1.4(2)	66(6)	77
30	.26(1)	.60(4)	.57	2.3(2)	49(15)	-.14(2)	.43(1)	.47	0.9(1)	90(89)	75
80	.27(1)	.59(2)	.57	0.6(2)	50(45)	-.15(5)	.42(2)	.47	0.2(1)	89(92)	76
150	.28(2)	.58(4)	.57	----	-----	-.15(2)	.41(3)	.47	----	-----	75
300	.31(2)	.56(3)	.57	----	-----	-.12(6)	.40(1)	.47	----	-----	72
7	.25(7)	.62(4)	.56	4.5(7)	14(10)	-.12(3)	.46(2)	.47	2.5(6)	66(3)	70

A Fig. 4.6 mostra os espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe(6%):Ho. Um comportamento anômalo é observado neste filme como se pode ver dos espectros Mössbauer, pois acima de 70 K somente uma componente quadrupolar está presente. Todavia, o espectro a 7 K apresenta duas componentes (A e B) com mesmos valores de DI. Por outro lado, os espectros à altas temperaturas são ajustados com somente uma componente. Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos ajustes dos espectros Mössbauer do filme de Fe(6%):Ho em função da temperatura são mostrados na tabela 4.3. Este sistema mostra uma estabilidade até a temperatura de 180 K, já que o espectro tomado a 7 K (Fig. 4.7) após 180 K, não mostra uma diferença apreciável.

Por outro lado, tendo em vista a boa resolução dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura podemos tirar informações importantes tais como: a temperatura de Debye da matriz obtida por espectroscopia Mössbauer (θ_D), a temperatura de ordem magnética do sistema, e como já mencionado acima, a estabilidade térmica do mesmo. Com relação à temperatura de ordem magnética do sistema, nós podemos dizer que no caso do Fe(6%):Ho a temperatura de ordem magnética fica por volta de 70 K, valor este muito menor do que o valor obtido por

medidas de magnetização do Ho puro, que é por volta de 131K[5]. Este resultado é idêntico ao obtido para o filme de Fe(5%):Ho. O mesmo comportamento com a temperatura de ordem magnética desse sistema foi também observada nos outros sistemas de Fe:TR pesados, como já foi visto acima para o Dy, e será apresentado para Tm, que também é magnético. Este está relacionado ou com uma desordem na estrutura cristalina do sistema Fe:TR que é característica do método de preparação das amostras e/ou devido ao fato de estarmos formando algum tipo de micro composto intermetálico como proposto por Forker e colaboradores[15], já que era de se esperar que a curva de magnetização dos sistemas Fe:TR seguissem a curva de magnetização da matriz de TR (elemento puro) como foi observado por Brewer e colaboradores[14].

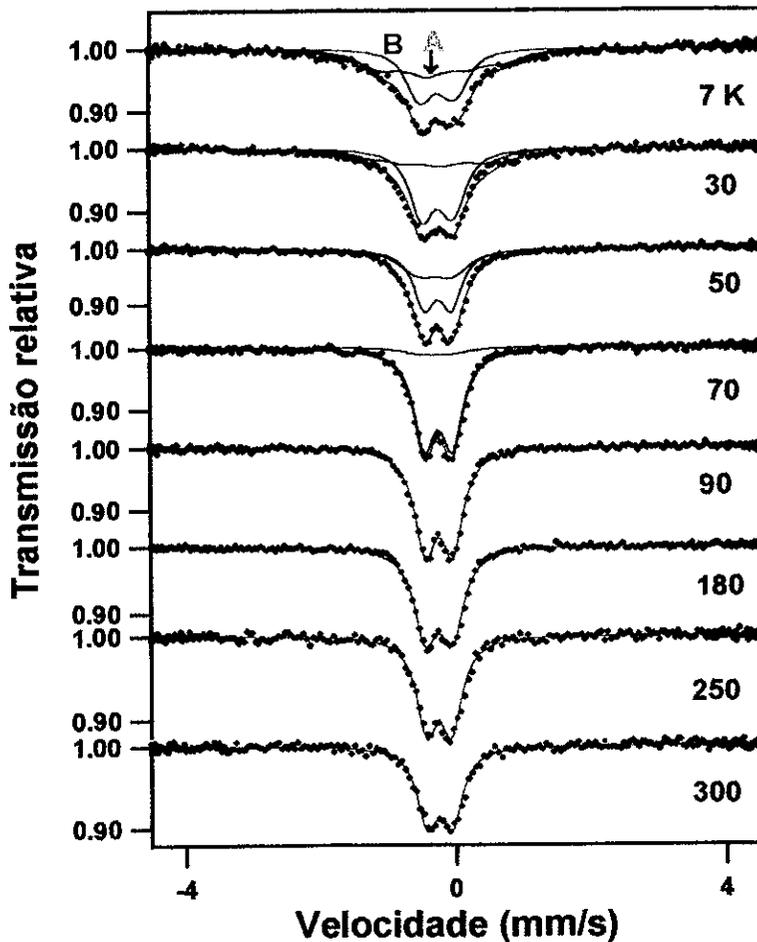


Fig. 4.6 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(6%):Ho tomados em função da temperatura. Os pontos são experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos como descrito no texto.

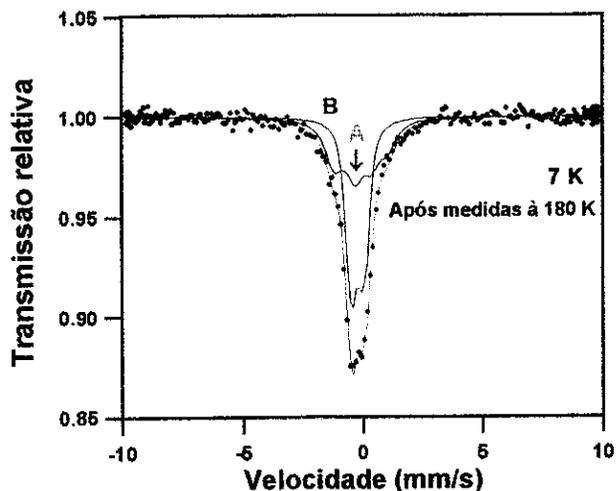


Fig. 4.7 - Espectro Mössbauer da liga de Fe(6%):Ho tomado a 7 K após a medida a 180 K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos do programa descrito no texto.

Tabela 4.3- Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe(6%):Ho ($T_s=20$ K)

Temp. Medida (K)	componente-A					componente-B					
	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	A
	(mm/s)			(T)	(°)	(mm/s)			(T)	(°)	(%)
10	-.15(3)	.42(1)	.67	4.8(2)	60(6)	-.12(2)	.38(2)	.37	1.1(4)	65(11)	58
30	-.13(2)	.35(3)	.67	3.2(1)	74(8)	-.12(1)	.35(1)	.37	0.6(2)	50(30)	61
50	-.14(2)	.33(2)	.67	2.4(8)	85(9)	-.12(1)	.33(2)	.37	0.3(4)	60(70)	71
70	-.13(2)	.28(9)	.67	0.4(2)	64(50)	-.12(1)	.34(3)	.37	----	-----	79
90	-----	-----	---	-----	---	-.12(2)	.32(2)	.37	----	-----	100
140	-----	-----	---	-----	---	-.12(1)	.31(1)	.37	----	-----	100
180	-----	-----	---	-----	---	-.12(1)	.30(2)	.37	----	-----	100
250	-----	-----	---	-----	---	-.12(1)	.29(2)	.37	----	-----	100
300	-----	-----	---	-----	---	-.12(2)	27.(1)	.37	----	-----	100

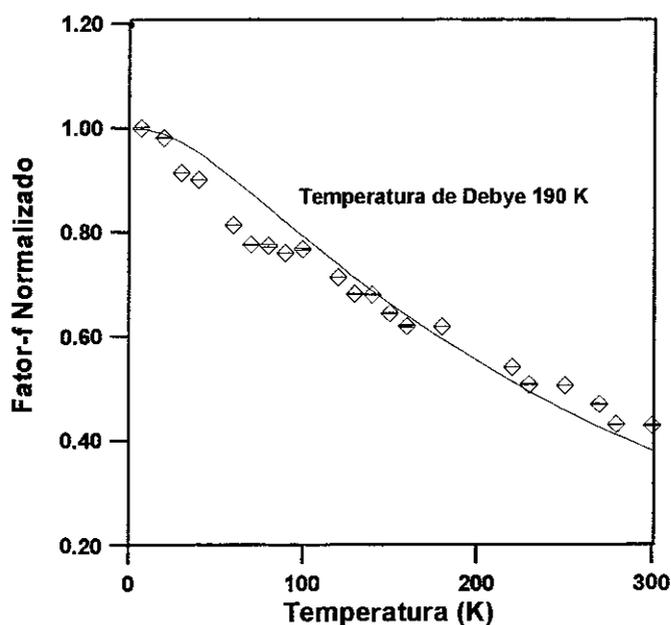


Fig. 4.8 - Fator f normalizado ao valor obtido à temperatura mais baixa versus temperatura. A linha sólida é resultado do ajuste de mínimos quadrados obtidos utilizando o modelo de Debye e os pontos são dados experimentais.

Como foi mencionado acima, das medidas em função da temperatura podemos também obter a temperatura de Debye Mössbauer (θ_D) da matriz. O filme de Fe(6%):Ho foi escolhido devido à melhor resolução da linha de base dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura. Assim, como o fator- f é proporcional às áreas em mm/s abaixo do espectro Mössbauer, nós estimamos θ_D da matriz através da expressão 3.11 descrita no capítulo 3. A linha sólida na Fig. 4.8 é o resultado do ajuste obtido pelo método de mínimos quadrados utilizando a equação 3.11 através dos dados experimentais. O valor θ_D de 190 K obtido está em bom acordo com os valores obtidos por técnicas de calor específico para os metais de TR, por exemplo, o do Dy que é 210[63].

D) - O sistema $^{57}\text{Fe}:\text{Er}$

A Fig. 4.9 mostra os espectros Mössbauer do filme Fe(5%):Er tomados a 7 e 300 K. Novamente, a análise do espectro tomado a 7 K é muito complicada e vem baseada nas medidas de altas temperaturas e da sistemática até aqui apresentada para os outros filmes de Fe:TR. O espectro Mössbauer obtido a 300 K é ajustado

supondo a existência de três componentes quadrupolares, sendo duas delas as componentes designadas até aqui por A e B, e uma terceira componente com parâmetros hiperfinos $DI \approx 0.36(2)$ mm/s e $DQ \approx 0.91(3)$ mm/s, está relacionada com a formação de alguns dos compostos intermetálicos ricos em Fe ou solução sólida entre Fe/TR, e que não se encontra nitidamente no espectro a 7 K, que é ajustado com as componentes A e B, pois esta (componente C) se encontra magneticamente ordenada, gerando campos hiperfinos muito superiores e as medidas foram realizadas em escala de baixas velocidades. Este último argumento será melhor compreendido quando apresentarmos o sistema Fe:Tm que apresentou a mesma característica para uma das amostras. Parâmetros hiperfinos das componentes A e B obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer a 7 e 300 K são apresentados na tabela 4.4.

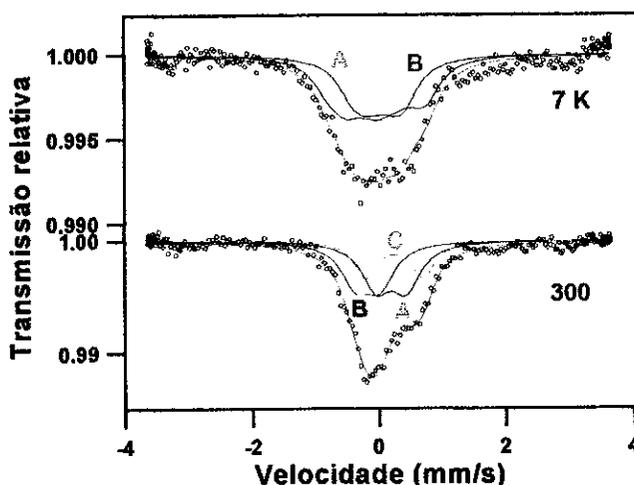


Fig. 4.9 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(6%):Er tomados a 7 e 300 K. Os pontos são experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos como descrito no texto.

Tabela 4.4- Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%):Er ($T_s=20$ K)

Temp. Medida (K)	componente-A					componente-B					
	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	A
	(mm/s)			(T)	(°)	(mm/s)			(T)	(°)	(%)
7	.26(1)	.59(1)	.57	2.6(3)	89(15)	-.09(1)	.45(2)	.53	2.4(8)	81(55)	51
300	.27(3)	.53(4)	.56	----	-----	-.08(2)	.39(1)	.53	----	-----	49

E) - O sistema $^{57}\text{Fe}:\underline{\text{Tm}}$

A Fig. 4.10 mostra os espectros Mössbauer do filme de $\text{Fe}(5\%):\underline{\text{Tm}}$ tomados em função da temperatura. Como podemos observar, a forma dos espectros Mössbauer muda com o aumento da temperatura; indicando a existência de uma ordem magnética, comportamento esse também observado nos outros filmes de $\text{Fe}:\underline{\text{TR}}$. Os espectros Mössbauer tomados a temperaturas altas são ajustados com três componentes, sendo duas delas as componentes designadas por A e B, e uma terceira componente que é proveniente do "background" magnético bem definido como pode ser visto na Fig. 4.11.

Os parâmetros hiperfinos, DI e B_{hf} dessa terceira componente são respectivamente: $0.34(2)$ mm/s e $24.2(9)$ T. Portanto, podemos concluir que esta componente de campos altos que aparece nos espectros Mössbauer para os sistemas $\text{Fe}:\underline{\text{Er}}$ e $\text{Fe}\underline{\text{Tm}}$, somente obtidos com altas velocidades, é proveniente de aglomerados ricos em Fe com TR, ou seja, algum tipo de solução sólida de Fe/TR. O espectro Mössbauer a 7 K é analisado com as duas componentes (A e B) que possuem uma interação magnética e elétrica combinadas.

A estabilidade do sistema foi confirmada a partir do espectro Mössbauer obtido a 7 K após a medida a 160 K, conforme mostra figura abaixo. O espectro Mössbauer a 7 K após 160K, parece ter alguma diferença quando comparado com aquele obtido para a amostra recém-preparada. Todavia, a medida a 4.2 K ex-situ (veja Fig.4.11), mostrou que não houve uma grande mudança no espectro (parte central do espectro). Este sistema pôde ser retirado do criostato talvez devido ao fato de farmarmos a solução sólida de Fe/TR sobre a superfície de cima do filme. Esta fase a princípio seria indesejável, e é proveniente do término do material (Tm) do cadinho como será mostrado mais tarde. Portanto, como o espectro da amostra recém preparada foi obtido com 3 dias de medida, enquanto o espectro após o "annealing" foi tomado com 1 dia, as diferenças entre os espectros talvez possam ser entendidas devidas à estatística. Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer são apresentados na tabela 4.5.

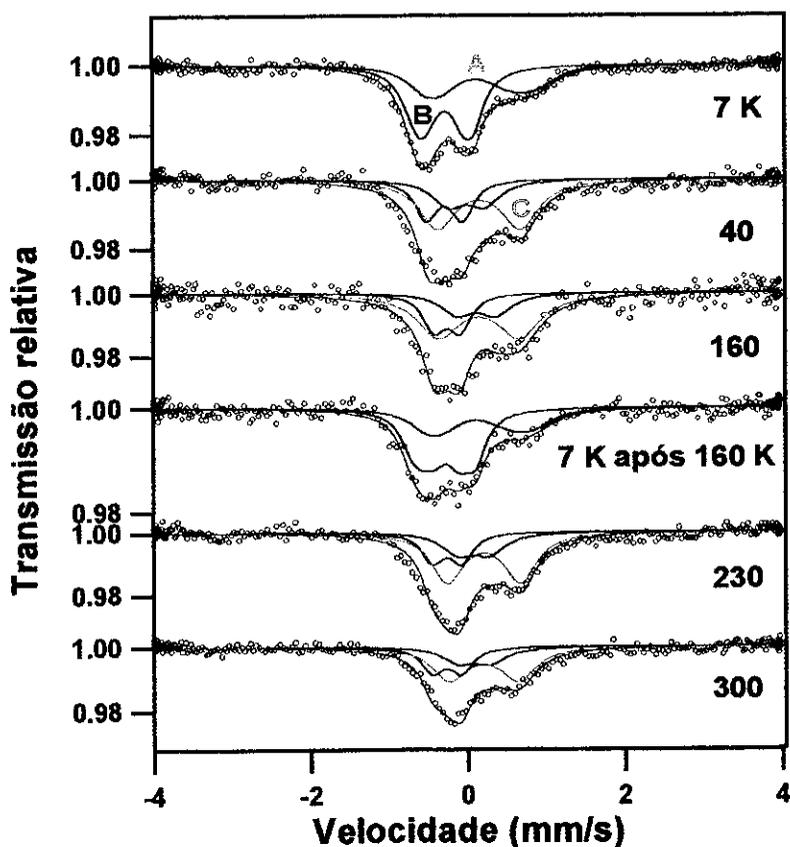


Fig. 4.10 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%):Tm tomados em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

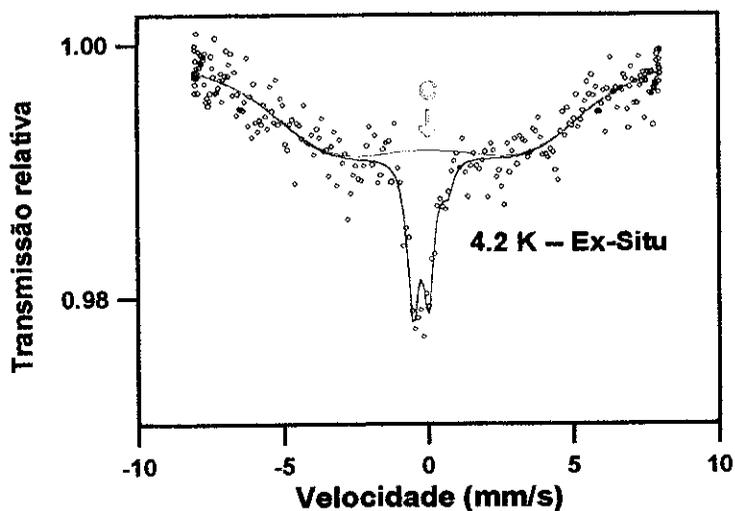


Fig. 4.11 - Espectro Mössbauer da liga de Fe(5%):Tm tomado a 4.2 K ex-situ. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Tabela 4.5- Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%):Tm (Ts=20 K)

Temp. Medida (K)	componente-A					componente-B					
	DI	DQ	Γ	B_{hf}	(θ)	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	A
	(mm/s)			(T)	(°)	(mm/s)		(T)	(°)	(%)	
7	.19(5)	.56(2)	.54	1.9(2)	42(18)	-.12(2)	.44(4)	.35	1.1(4)	90(6)	55
40	.20(2)	.51(1)	.54	----	-----	-.15(3)	.41(1)	.35	----	-----	53
160	.21(3)	.50(3)	.54	----	-----	-.13(1)	.38(3)	.35	----	-----	56
7	.26(5)	.53(2)	.54	1.8(3)	43(10)	-.16(2)	.43(4)	.35	1.4(7)	72(20)	59
230	.21(6)	.46(5)	.54	----	-----	-.15(1)	.37(2)	.35	----	-----	57
300	.23(2)	.44(1)	.54	----	-----	-.14(2)	.36(2)	.35	----	-----	58

Um filme de Fe(5%):Tm foi preparado nas mesmas condições que o anterior, com exceção do tempo de deposição e a qualidade do elemento Tm utilizado que foi de apenas 3 noves (3N). Designaremos este de filme-B e os espectros Mössbauer obtidos a 7 e 300 K são mostrados na Fig.4.12. O espectro obtido a 300 K apresenta claramente duas componentes quadrupolares. A estabilidade do mesmo é confirmada a partir do resfriamento da amostra a 7 K após a mesma ter sido levada a 300 K. O espectro Mössbauer a 7 K após a medida a 300 K é mostrado na Fig. 4.13. Desta figura podemos observar que não existe nenhuma grande alteração no espectro e ainda não está presente a componente de campo alto proveniente de uma possível precipitação de alguns dos compostos intermetálicos ou solução sólida ricas em Fe, durante o processo de "annealing", confirmando assim que a componente de campo alto (veja Fig. 4.11) que aparece nos espectros Mössbauer dos sistemas Fe:Er e Fe:Tm (filme-A) é proveniente de um problema experimental como mencionado acima.

Este problema é portanto explicado através da obtenção dos filmes a diferentes tempos de deposição, mantendo a mesma taxa. Nos casos dos filmes de Fe:Er e Fe:Tm (filme-A), o tempo de deposição foi grande quando comparado com

a quantidade de TR (valor limite que podíamos colocar nos cadinhos) a ser evaporada, pois geralmente a partir de 1h de evaporação os cristais de quartzo que servem para controle das taxas de deposição se tornavam instáveis e perdíamos o controle do crescimento. A necessidade de deposição prolongada era para obter uma espessura maior de Fe diminuindo assim o tempo de medida, já que em alguns casos chegamos a medir quase uma semana em He, por exemplo, o filme de Fe(5%):Dy.

Tabela 4.6- Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe (5%):Tm (Ts=20 K) (Filme-B)

Temp. medida (K)	Componente - A					componente-B					
	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	DI	DQ	Γ	B_{hf}	θ	A
	(mm/s)			(T)	(°)	(mm/s)			(T)	(°)	(%)
7	.22(2)	.63(6)	.54	1.9(3)	76(15)	-.14(4)	.42(1)	.36	1.1(2)	37(8)	60
300	.26(4)	.56(4)	.54	-----	-----	-.15(3)	.31(3)	.36	-----	-----	58

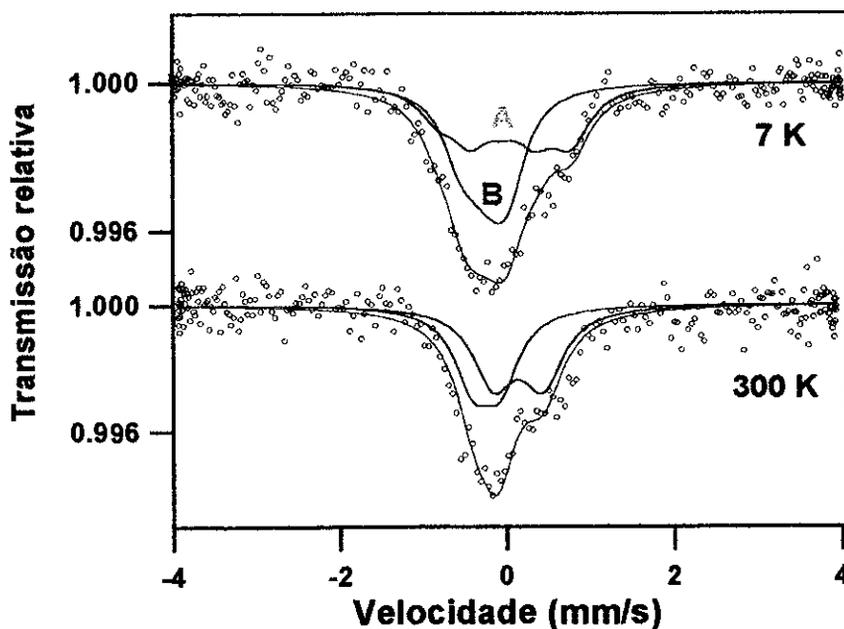


Fig. 4.12 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%):Tm tomados a 7 e 300 K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

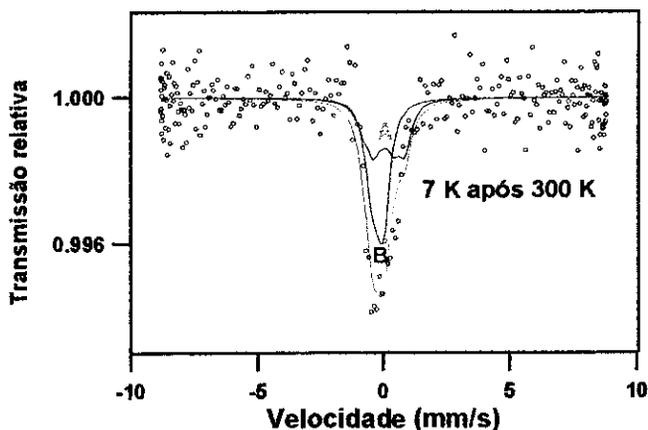


Fig. 4.13 - Espectro Mössbauer da liga de Fe(5%):Tm tomado a 7 K após as medidas de Mössbauer a altas temperaturas. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos do programa descrito no texto.

Já que o sistema Fe/Tm parece ser estável até temperaturas mais altas, ou seja, conseguimos tirar os filmes sem grandes danos, resolvemos preparar um filme de Fe(5%)Tm a 300 K. A Fig. 4.14 mostra os espectros Mössbauer obtidos *ex-situ* em função da temperatura. Um espectro Mössbauer a 300 K, foi também tomado *in situ* e não mostra nenhuma diferença quando comparado com o espectro obtido *ex-situ*. As medidas em função da temperatura foram realizadas em um outro criostato de temperatura variável, sendo que neste "set up" fonte e absorvedor são mantidos a diferentes temperaturas durante a medida.

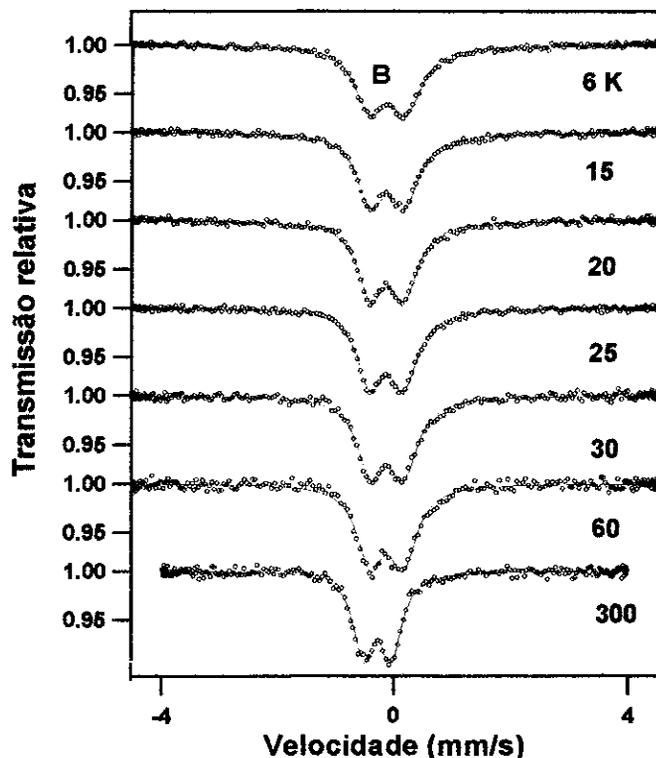


Fig. 4.14 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%):Tm preparada a 300 K e tomados ex-situ em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Os espectros Mössbauer são formados de somente uma componente. Esta componente, por sua vez, vai se alargando à medida que a temperatura diminui; indicando assim a existência de um ordenamento magnético. Os espectros são deslocados para a direita à medida que a temperatura diminui devido ao efeito Doppler de segunda ordem, pois como já havíamos mencionado acima fonte e absorvedor são mantidos a temperaturas distintas durante as medidas. Os parâmetros hiperfinos são mostrados na tabela 4.7. Da análise dos espectros Mössbauer, podemos observar que os parâmetros hiperfinos obtidos para esse filme são muito semelhantes aos parâmetros hiperfinos da componente-B obtidos para o filme-A de Fe:Tm preparado a 20 K e ainda a temperatura de ordem magnética dessa componente parece em torno de 25 K.

Tabela 4.7- Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme de Fe(5%):Tm (Ts=300 K).

Temperatura medida (K)	Componente -B				
	DI	DQ (mm/s)	Γ	B_{hf} (T)	(θ) ($^{\circ}$)
6	-0.01(1)	.44(2)	0.36	1.36(2)	90
15	-0.02(2)	.42(3)	0.36	1.00(1)	90
20	-0.02(1)	.42(2)	0.36	0.60(1)	90
25	-0.03(1)	.41(1)	0.36	0.40(1)	90
30	-0.04(1)	.40(2)	0.36	-----	---
50	-0.06(1)	.39(1)	0.36	-----	---
300	-.14(1)	.37(2)	0.36	-----	---

E) - O sistema $^{57}\text{Fe}:\text{Yb}$

O sistema Fe:Yb é um caso especial dentre as TR pesadas, pois este sistema é completamente "imiscível" até mesmo no estado líquido no diagrama de fase de equilíbrio (vide apêndice A), embora apresente dois compostos intermetálicos. Além disso, a estrutura cristalina do Yb a 300 K é fcc, enquanto todas as outras TR pesadas são hcp. Os espectros Mössbauer em função da temperatura são apresentados na Fig. 4.15. Como o Yb puro é diamagnético quando na forma metálica, não é esperado nenhum ordenamento magnético das componentes na região de baixa concentração de Fe. Portanto, os ajustes dos espectros Mössbauer são realizados supondo somente componentes paramagnéticas. Todavia, os ajustes dos espectros Mössbauer são realizados a partir de uma sistemática tomada em função da temperatura, como tem sido feito para os outros sistemas até então estudados. Assim, o espectro a 7 K é basicamente composto de duas componentes, e à medida que a temperatura aumenta podemos observar o crescimento de uma outra componente. A irreversibilidade das componentes é testada a partir do resfriamento da amostra após a mesma ter sido levada a 170 K. O espectro tomado a 7 K, após este processo de "annealing" do filme, mostra uma clara mudança; indicando assim que alguma(s) da(s) componente(s) é (são) perdida(s) gradualmente com o aumento da temperatura e a perda parece total após 240 K. Assim, os espectros Mössbauer

são ajustados supondo a co-existência de dois dubletos quadrupolares e um singlete. A partir das áreas percentuais (Fig.4.16), obtidas pelos ajustes dos espectros Mössbauer, podemos notar que o dubleto menor (componente-A), que possui $DI \approx -0.03(2)$ mm/s e $DQ \approx .39(6)$ mm/s se mantém constante, enquanto o dubleto maior (componente-C) cujos parâmetros hiperfinos são: $DI \approx 0.20(6)$ mm/s e $DQ \approx 1.2(2)$ mm/s, aumenta às custas da componente singlete (componente-B) que possui $DI \approx -0.22(3)$ mm/s.

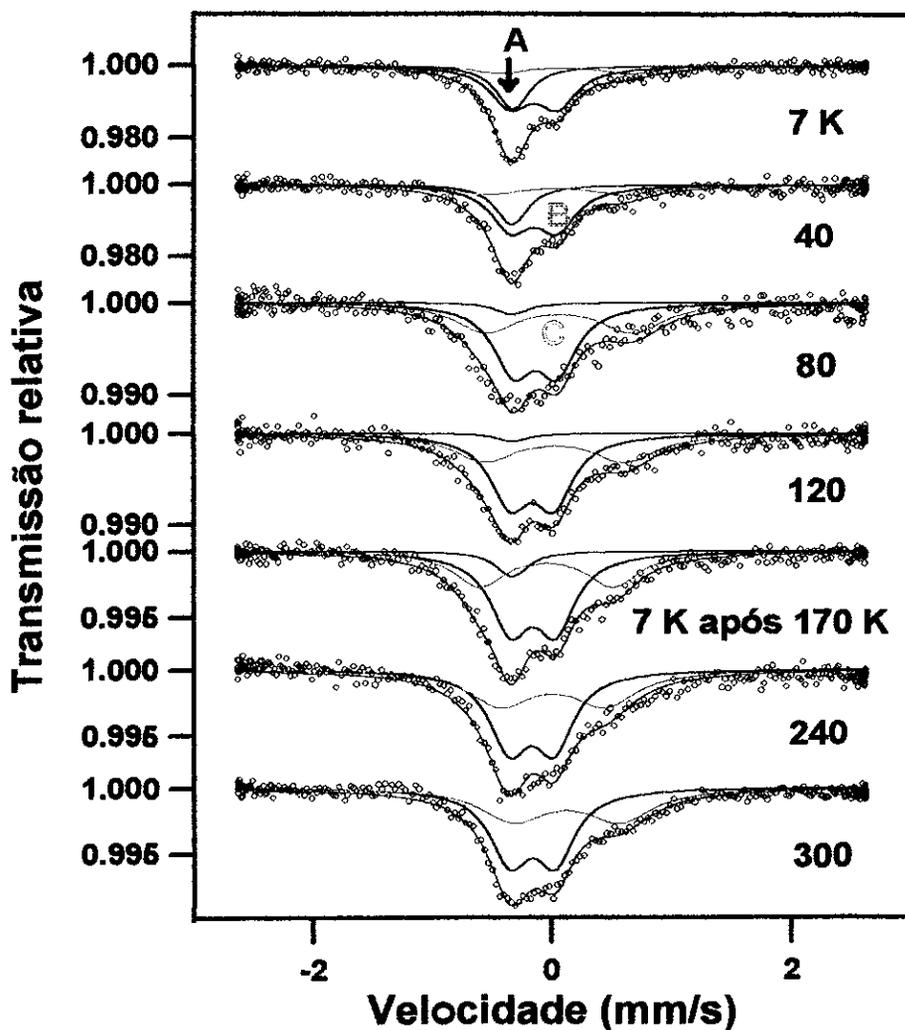


Fig. 4.15 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(5%):Yb tomados em função da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

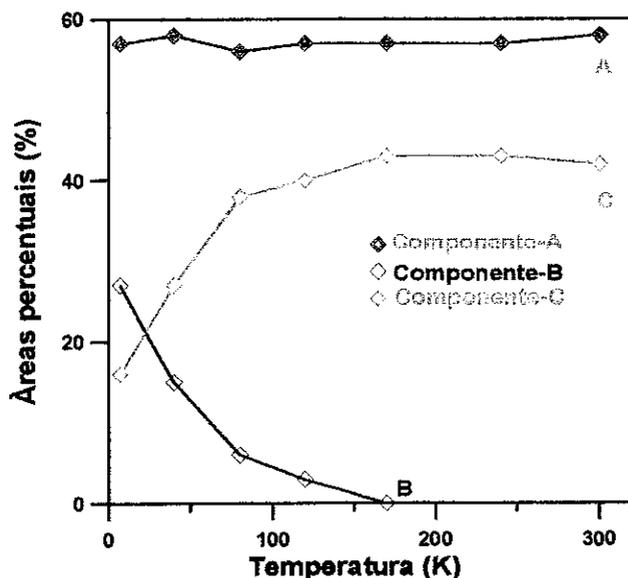


Fig.4.16 - Comportamento das áreas relativas das componentes obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para o filme Fe(5%):Yb. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

É conhecido na literatura que os valores de DI das impurezas de Fe em diversas matrizes metálicas apresentam-se uma certa sistemática para os sítios intersticiais e substitucionais[27]. É observado por exemplo, que o DI das impurezas de Fe em sítios intersticiais possuem uma densidade eletrônica s maior do que aquelas dos sítios substitucionais. A grande densidade eletrônica s observada no núcleo da impureza de Fe é explicada através de uma redução do volume da célula unitária dos átomos de Fe neste sítio (intersticial). Baseado, no comportamento do DI para os sítios intersticiais e substitucionais de Fe nas diversas matrizes metálicas, e ainda, é esperado efeito de difusão rápida das impurezas de Fe em sítios intersticiais nas mais diversas matrizes metálicas, devido as impurezas de Fe serem consideradas pequenas dentro da matriz e tem um espaço grande para difundir-se.

Assim, com os resultados obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer podemos concluir que: a componente-B (singleto) que apresenta um efeito de difusão rápida, possui DI com alta densidade eletrônica s no núcleo de Fe, pode ser atribuída aos átomos de Fe em sítios intersticiais na matriz de Yb. Este efeito de difusão rápida também foi observado por nós no sistema de Fe diluído na matriz de Pb[64]. O elemento químico Pb possui várias características semelhantes ao do

elemento Yb como por exemplo, ambos são diamagnéticos, isoeletrônicos a menos das camadas 5d e 4f, possuem a mesma estrutura cristalina fcc, etc. Todavia, o singlete que é atribuído aos Fe em sítio intersticial no sistema Fe:Pb possui DI positivo e sua atribuição é baseada no efeito de difusão rápida observado com as medidas em função da temperatura. Por outro lado, a componente-A possui DI positivo, e é estável no processo de "annealing" do filme. Assim, esta é atribuída a Fe substitucional na matriz de Yb, atribuição que está também baseada no valor do DI, que possui baixa densidade eletrônica s no núcleo de Fe. Já a componente-C, que aparece no espectro Mössbauer às custas da componente-B, é devida a aglomerados de Fe, talvez com alguns átomos de Yb, formando algum tipo de solução sólida ou um dos compostos intermetálicos, já que esta componente aparece da difusão dos átomos de Fe.

4.2.2 - Discussão dos resultados dos sistema Fe:TR (TR=magnético)

Após a apresentação geral dos resultados obtidos para os sistema Fe:TR pesados magnéticos, nós agora iremos discutir o comportamento dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a 7 K em função de alguns dos parâmetros característicos dos elementos químicos TR. A Fig. 4.17 mostra o comportamento do DI de ambas as componentes (A e B) em função do volume atômico dos TR.

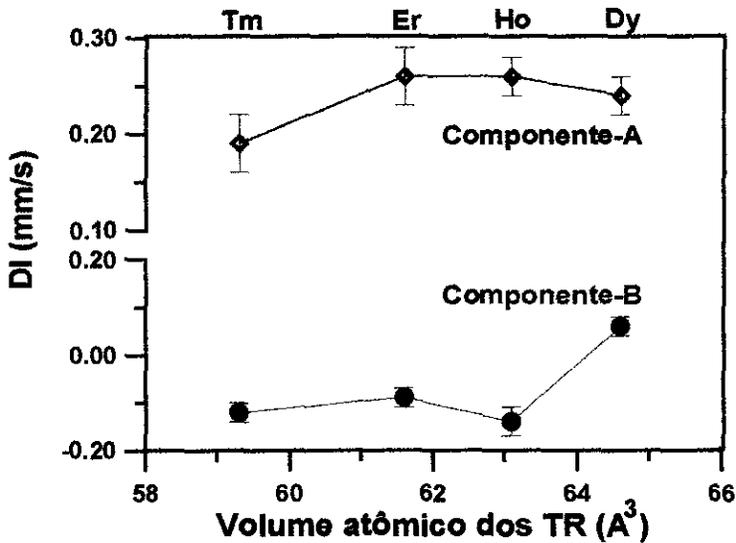


Fig.4.17 - Comportamento do DI das componentes obtidas pelos ajustes dos espectros Mössbauer a 7 K em função do volume atômico dos TR. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

Como podemos observar na figura acima, o DI da componente até agora designada por A, apresenta um pequeno aumento do Dy até o Er e depois tem uma ligeira diminuição para o Tm. Na realidade, esta componente apresenta um DI constante dentro das barras de erros. O DI da componente B decai do Dy para o Ho e se mantém quase constante dentro do erro. Entretanto, os valores do DI para cada uma das componentes em função das diferentes matrizes de TR se mantém muito próximos, fato este bastante razoável, já os elementos químicos TR possuem configuração eletrônica muito similares, com exceção ao número de elétrons da camada 4f. Portanto, se considerarmos essas pequenas diferenças nos DI de cada

uma das componentes, elas deveriam ser originadas simplesmente do efeito de volume como mencionada na referência [17].

O comportamento do DQ de cada uma das componentes obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer a 7 K em função do volume atômico dos TR é mostrado na Fig.4.18. Se acreditarmos nas linha conectando os pontos experimentais, dá uma impressão de que componente A diminui suavemente do Dy até o Tm, como também foi observado por Forker e colaboradores[15]. Por outro lado, a componente-B parece aumentar um pouco mais rápido do Dy para o Ho, depois este crescimento não parece ser tão grande para as demais TR. Entretanto, parece ser claro desta figura que o DQ, dentro do erro, não muda em valores absolutos em função do volume atômico dos TR.

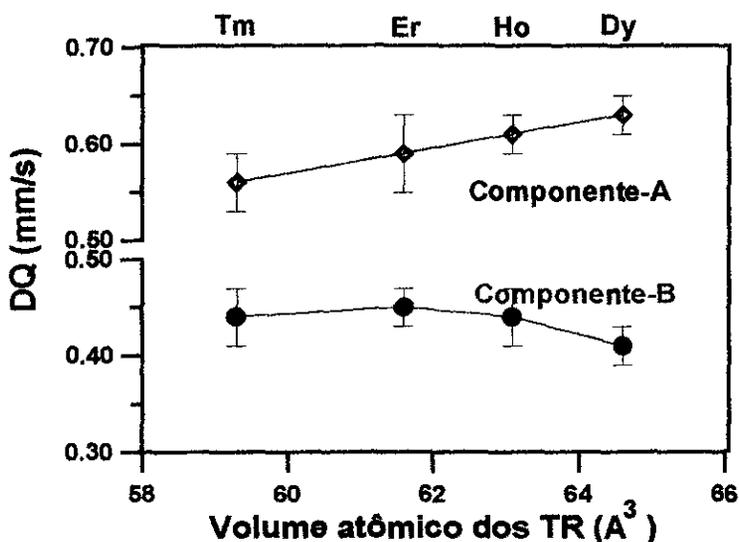


Fig.4.18 - Comportamento do DQ das componentes obtidas pelos ajustes dos espectros Mössbauer a 7 K em função do volume atômico dos TR. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

Finalmente, vamos discutir o comportamento B_{hf} de cada uma das componentes presentes nos espectros Mössbauer a 7 K em função das diferentes matrizes de TR. Os valores pequenos de B_{hf} são provenientes do acoplamento antiferromagnético entre os momentos magnéticos dos Fe com aqueles oriundos das TR, ou seja, esses valores pequenos de B_{hf} são devido a uma contribuição negativa

cancelando, como foi observado através dos cálculos feitos por Frotta-Pessoa e colaboradores^[14]. Entretanto antes de levarmos mais adiante a discussão sobre o comportamento do B_{hf} nós queremos relembrar aqui que Brewer e colaboradores^[14] calcularam valores de B_{hf} e de DI para dois sítios distintos de Fe:Gd: sítio substitucional que possui baixa densidade de elétrons s no núcleo da impureza (DI mais positivo) e com valores de B_{hf} maiores do que aqueles obtidos para sítio intersticial cujo DI possui uma alta densidade de elétrons s (DI mais negativo). Portanto, a ênfase vai ser dada ao analisar os sistemas supondo a existência desses dois sítios (substitucional e intersticial).

A Fig. 4.19 mostra o comportamento de cada uma das duas componentes utilizadas para o ajuste dos espectros a 7 K em função das matrizes de TR. Nesta figura nós incluímos dados obtidos pela técnica de implantação feita por Brewer e colaboradores^[14] para os sistemas Fe:Gd e Fe:Tb. A componente-A que possui o campo maior é atribuída a Fe substitucional na matriz de TR, enquanto a componente-B (campo menor) atribuída a Fe intersticial na matriz de TR. Dentro da estrutura da teoria padrão RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), o B_{hf} pode ser escrito como: $B_{hf} \approx C (g_J - 1) \langle J_z \rangle$ ^[16], onde C é uma constante dependente de cada impureza através da série dos lantanídeos^[33]. Se supusermos que efeitos de campos cristalinos nas TR podem ser considerados desprezíveis, então nós temos que: $\langle J_z \rangle = J$. A quantidade $(g_J - 1)$, a qual é a projeção do spin S sobre o momento angular total J dos íons de TR, diminui quase linearmente com o aumento no número atômico das TR. Nós realizaremos um ajuste pelo método dos mínimos quadrados sobre os pontos experimentais das componentes, assumindo que B_{hf} fosse dado simplesmente pela teoria padrão RKKY, e usando C como parâmetro de ajuste. As linhas pontilhadas são resultados destes ajustes.

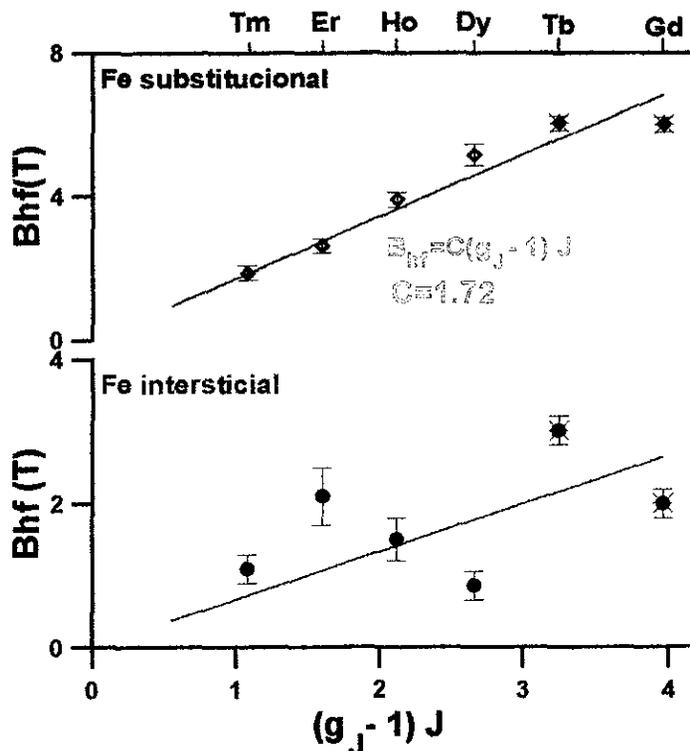


Fig.4.19 - Comportamento do B_{hf} das duas componentes versus $(g_J - 1)J$. Os símbolos tipo estrela são os valores obtidos por implantação para os sítios intersticial e substitucional, enquanto os demais símbolos são resultados deste trabalho. As linhas pontilhadas são os resultados dos ajustes usando a equação $B_{hf} \approx C (g_J - 1)J$.

Os valores de B_{hf} obtidos para a componente-A (Fe substitucional) são razoavelmente bem descritos pela teoria RKKY. Todavia, a componente-B (Fe intersticial) possui alguma dispersão que talvez possa ser explicada da mesma maneira que Dunlap e colaboradores^[33] tem mostrado, ou seja, desvios da relação linear entre B_{hf} medidos em sítios de elementos não magnéticas (Sn, Hf, etc.), e $(g_J - 1)J$ podem ocorrer devido a outras contribuições tais como a interação orbital e spin-dipolar dos EC. Por outro lado, Leal e Troper^[65] tem feito ajuste de dados experimentais de através da teoria RKKY extendida e os resultados tem sido bastantes satisfatórios. Em nosso caso, todavia, estes desvios entre B_{hf} e $(g_J - 1)J$ podem ser ainda maiores, pois estamos trabalhando com impureza magnéticas e como estas impurezas de Fe se encontrem em sítios intersticiais, efeitos de pressão também devem ser levados em conta.

Mesmo que a componente-B, atribuída a Fe em sítios intersticiais nas matrizes de TR, não possua um comportamento sistemático, esta atribuição é

Mesmo que a componente-B, atribuída a Fe em sítios intersticiais nas matrizes de TR, não possua um comportamento sistemático, esta atribuição é entretanto apoiada por cálculos teóricos realizados por Miedema e colaboradores^[66] para impurezas de metal de transição em matrizes de TR, onde eles tem mostrado que nas condições de equilíbrio as impurezas de Fe em geral preferem localizar-se em sítios intersticiais em uma solução sólida cristalina ao invés de sítios substitucionais. Esta previsão foi confirmada com a preparação da amostra de Fe(5%):Tm a 300 K, onde o espectro era composto de somente uma componente com valor de DI negativo (alta densidade eletrônica s no núcleo) (vide Fig.4.14).

Gostaríamos agora de discutir outro modelo no qual as duas componentes que aparecem nos espectros Mössbauer do $^{57}\text{Fe}:\underline{\text{Dy}}, \underline{\text{Ho}}, \underline{\text{Tm}}, \underline{\text{Er}}$ and $\underline{\text{Yb}}$ poderiam ser explicadas. Neste modelo a distribuição de probabilidade para diferentes vizinhos próximos de Fe é tomada em conta. Para discutirmos este modelo, tomaremos os resultados obtidos dos espectros Mössbauer para os filmes de Fe(x): $\underline{\text{Dy}}$, onde x=3, 5 e 7% (Tab.4.8).

Tabela 4.8 - Área relativa(%) de cada componente obtida pelos ajustes dos espectros Mössbauer e os valores calculados usando a distribuição binomial de probabilidades (supondo estrutura hexagonal = 12 vizinhos). (P(n=0) é a probabilidade para Fe isolado na matriz e P(n=1) a probabilidade de ter um Fe como vizinho mais próximo).

Fe(x): $\underline{\text{Dy}}$	valores experimentais		valores calculados	
	componente-A (%)	Componente-B (%)	P(n=0) (%)	P(n=1) (%)
x = 3 %	59	41	73	27
x = 5 %	62	38	61	39
x = 7 %	71	29	53	47

Comparando os resultados obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer para estas três amostras com diferentes composições de Fe e os valores calculados usando a distribuição binomial de probabilidade para a ocorrência de diferentes vizinhos próximos de Fe (veja tabela 4.8), nós atribuímos a componente-A (maior campo)

probabilidade calculada para Fe com mais do que um vizinho próximo de Fe ($n = 2, 3, \dots$) são tão pequenas que estas configurações poderiam ser desprezadas. Além do mais, estas configurações provavelmente levariam, no espectro Mössbauer, em regiões de B_{hf} grandes e portanto desapareceriam na linha de base do espectro, ou na escala de velocidade que temos usado não teria nenhuma relevância grande como foi observado para os sistemas Fe(5%):Er e Fe(5%):Tm (filme-A). Para confirmar esta última suposição, a de contribuições com maiores números de vizinhos, nós preparamos amostras com 10% de Fe:Dy, Ho e Tm e os resultados são mostrados na Fig. 4.20.

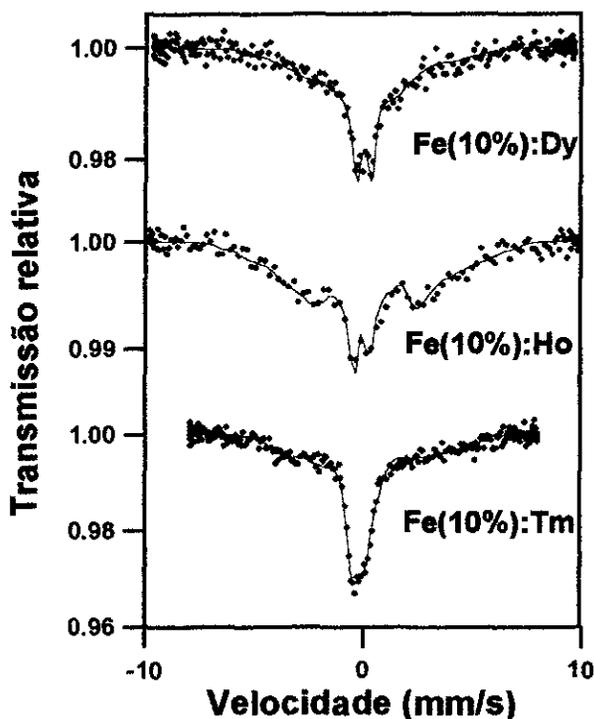


Fig. 4.20 - Espectros Mössbauer da liga de Fe(10%):TR (TR=Dy, Ho e Tm) tomados a 7K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Os espectros tomados a 7 K mostram uma distribuição de campo magnético hiperfino bem alargada próxima a linha de base, com valores de campo magnético hiperfino em torno de 27 T; indicando assim que com alta concentração de Fe existe

hiperfino em torno de 27 T; indicando assim que com alta concentração de Fe existe a probabilidade muito grande de formar ligas de Fe/TR, com aglomerados mais ricos em Fe, como era já esperado.

Este modelo (distribuição de vizinhos de Fe), por outro lado, parece não ser adequado, pois se nós observarmos o comportamento do B_{hf} para as duas componentes obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer a 7 K (Fig.4.19) nós temos: componente-A ajusta muito bem a previsão da teoria RKKY dentro de suas limitações, enquanto a componente-B não. No último modelo, ambas as componentes deveriam mostrar similares dependência para os valores de B_{hf} com os TR, já que é esperado 100 % de ocupação em sítios intersticial ou substitucional.

Finalmente, existe ainda uma outra possibilidade para explicar as componentes dos espectros Mössbauer dos filmes. Este modelo está baseado no comportamento das larguras de linhas obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer de Fe:TR. Como é mostrado nas tabelas dos parâmetros hiperfinos dos diferentes filmes de Fe:TR, a largura de linha da componente A é sempre maior do que a da componente B, refletindo assim um grau de desordem maior da sua vizinhança. Portanto, gostaríamos aqui de mencionar que a componente-A poderia estar relacionada a uma solução sólida desordenada, enquanto a componente-B a formação de micro-cristal de composto intermetálico. Esta hipótese seria reforçada pelo fato de que a amostra preparadas a altas temperaturas (300K) aumenta a fração da componente B, indicando que a formação de micro-cristal de compostos intermetálicos seria favorecida, em analogia com os resultados obtidos por Forker e colaboradores[15].

Resumindo, devido a complexidade dos sistemas aqui estudados e mediante os modelos mencionados, aquele que parece melhor descrever os dados experimentais obtidos é o modelo dos sítios distintos, pois é apoiado pelo comportamento de duas grandezas hiperfinas, DI e B_{hf} enquanto o último modelo mencionado está baseado simplesmente no comportamento da largura de linha (Γ). Portanto, tomaremos o modelo dos sítios distintos (intersticial e substitucional), mas

não descartando completamente a validade do último modelo (micro-cristal de composto intermetálico e solução sólida).

Capítulo 5

Resultados e discussões relativas às multicamadas de Eu/MT

5.1 - Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho referente às multicamadas magnéticas formadas de Eu com metal de transição. O capítulo é dividido em seções que correspondem às medidas realizadas para a caracterização dos filmes e aquelas medidas realizadas para obtenção das informações sobre as propriedades magnéticas macroscópicas e microscópicas relativas aos sistemas preparados.

5.2 - Multicamadas magnéticas.

5.2.1 - Difração de raio-x.

A técnica de difração de raio-x é uma das mais poderosas utilizadas pelos físicos de estado sólido para caracterização de estruturas cristalinas de materiais. Esta técnica foi usada para os sistemas em forma de multicamadas (amostras recém preparadas) com o objetivo de verificar a formação de uma estrutura periódica artificial que é o caso das multicamadas. Portanto, foram feitas medidas na região que denominamos de baixos ângulos ($2\theta \leq 10^\circ$) para um estudo da periodicidade, como uma confirmação da qualidade das multicamadas (periodicidade artificial). Por outro lado, as medidas realizadas na região de altos ângulos ($2\theta > 20^\circ$) propiciam uma análise da formação das estruturas cristalinas bem como de efeitos de textura, formação de intermetálicos ou solução sólida, efeitos de pressões ("strain"), etc, na região da interface e no centro das camadas.

Começaremos então apresentando os resultados das multicamadas de Fe/Eu e V/Eu, onde um estudo sistemático da variação da espessura de Eu com estes elementos foram realizados em um intervalo de 30 à 200Å. A Fig. 5.1 mostra os difratogramas obtidos à temperatura ambiente (TA), na região de baixos ângulos,

para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(xÅ) [$x = 30, 70$ e 200] em função da espessura das camadas de Eu. Nesta figura é possível observar que na região de ângulos da ordem de 1° , a intensidade do pico referente a reflexão parece divergir. Esta região poderia nos dar informações sobre a forma dos grãos, raio de giro do aglomerado, ou seja uma informação da estrutura como um todo. Já para os ângulos um pouco maiores, entre 1.0 e 4.0° , é possível observar picos referentes à periodicidade artificial das multicamadas, confirmando a qualidade das mesmas.

Os difratogramas apresentados para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(xÅ) [$x=30$ e 70] (Fig.5.1) mostram a existência de três (3) picos de Bragg em diferentes ângulos. Todavia comparando estes difratogramas podemos ver que as posições relativas dos picos estão em localizações diferentes; confirmando a diferença na periodicidade artificial das multicamadas. É bom lembrar que na região de baixos ângulos os picos são sempre deslocados para valores de ângulos maiores^[55] e a lei de Bragg deve ser modificada para poder obter uma periodicidade artificial mais correta.

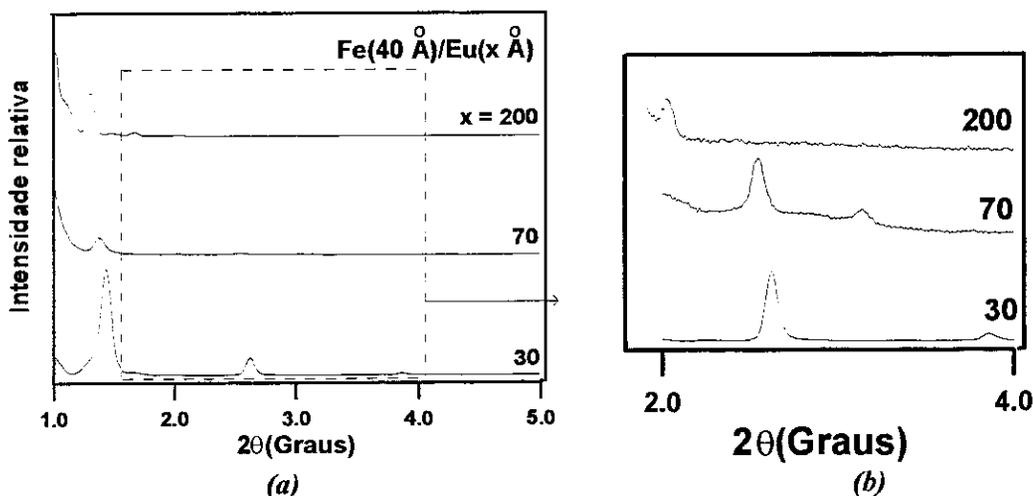


Fig. 5.1 (a) - Difratogramas obtidos à TA na região de baixos ângulos para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(xÅ) [$x=30, 70$ e 200]. (b) expansão da região indicada na figura anterior.

A estrutura cristalina de cada uma das camadas (Eu ou Fe), bem como a sua orientação preferencial, é mostrada na Fig. 5.2, onde temos os difratogramas para as

multicamadas de Fe(40Å)/Eu(xÅ) [$x = 30, 70$ e 200]. O difratograma da multicamada Fe(40Å)/Eu(30Å) mostra que as camadas de Fe possuem estruturas cristalinas semelhantes a um policristal de Fe puro e com orientação (110). O mesmo acontece com as camadas de Eu, também com orientação preferencial (110). Por outro lado, é possível notar que os picos de Bragg referentes as camadas de Fe estão um pouco alargados; indicando assim um efeito de redução no tamanho de grãos e/ou um tipo de desordem topológica nestas camadas. O pico de Bragg (211) do Fe aparece nitidamente somente na multicamada de Fe(40Å)/Eu(30Å), corroborando o que foi dito acima.

Entretanto, é bem claro nestes difratogramas, que à medida que a espessura de Eu vai diminuindo, os picos de Bragg referentes ao Eu vão se alargando e diminuindo de amplitude, indicando um efeito de diminuição no tamanho dos grãos (260Å→70Å) ou/e um aumento do efeito de desordem topológica nas camadas de Eu criadas devido aos diferentes tamanhos entre os raios atômicos dos elementos Eu e Fe na região da interface.

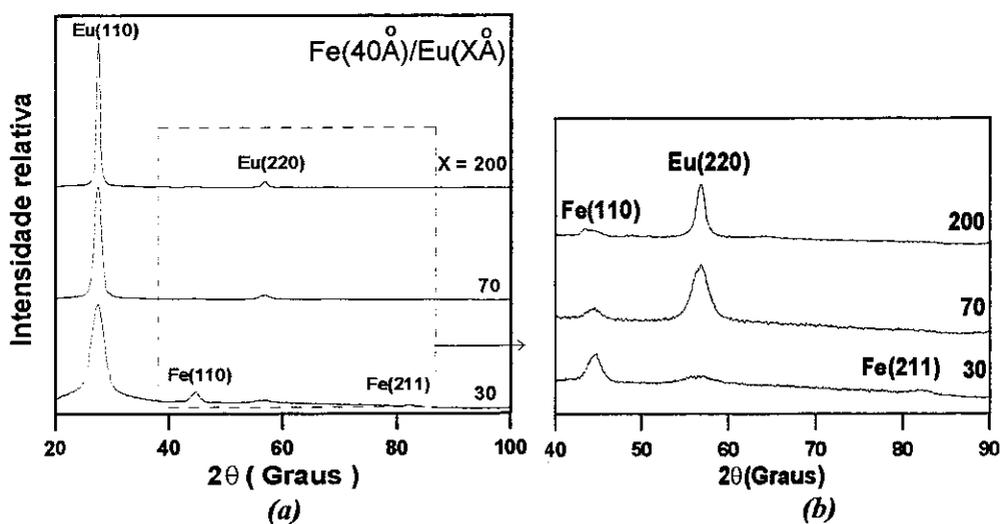


Fig. 5.2 (a) - Difratogramas obtidos à TA na região de altos ângulos para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(xÅ) [$x=30, 70$ e 200]. (b) expansão da região indicada na figura anterior.

As medidas de difração de raio-x nas multicamadas de V(40Å)/Eu(xÅ) [$x=30, 70$ e 200] apresentam as mesmas características obtidas para as multicamadas

de Fe(40Å)/Eu(xÅ), onde o V tem sua orientação preferencial cristalina na direção (110). Por outro lado, devido ao aparecimento mais pronunciado de novas contribuições magnéticas nos sítios de Eu na região de interface para as multicamadas de 30 Å de Eu para os sistemas de Fe e V, nós preparamos uma série de multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM = Cr, Co, Ni, Cu e Nb] e os resultados serão discutidos mais adiante. Logo, a Fig. 5.3 apresenta os difratogramas das multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) na região de baixos ângulos à TA. Como nós podemos observar, as multicamadas apresentam picos de Bragg por volta dos ângulos $2\theta = 1.4, 2.6$ e 3.8° , indicando uma estrutura periódica artificial. Se tomarmos a expressão de Bragg para $2\theta = 1.4$, teremos um valor do período de 68Å. Todavia, como mencionado no texto (raio-X) este pico de Bragg é deslocado para valores de ângulos maiores, indicando um período falso.

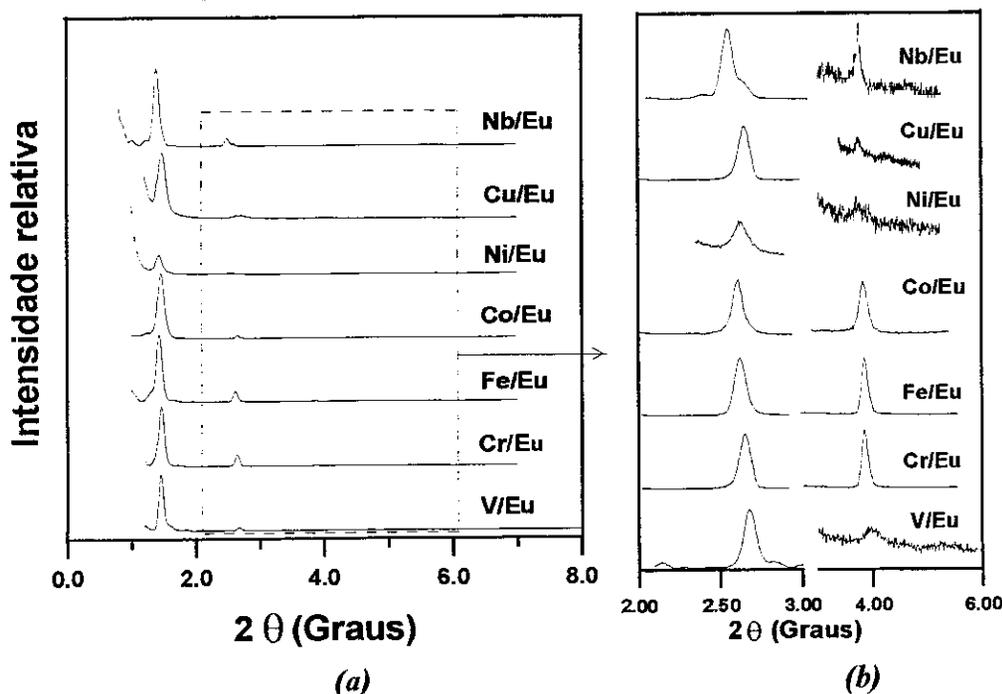


Fig. 5.3 (a) - Difratogramas obtidos à TA na região de baixos ângulos para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb]. (b) expansão da região indicada na figura anterior.

Os difratogramas de raio-x obtidos à TA na região de altos ângulos são mostrados na Fig. 5.4. As camadas dos MT (MT = V, Cr, Fe, Ni, Cu e Nb) tem orientações preferenciais referentes aos seus respectivos elementos policristalinos

puros com um pico de Bragg (110) para as estruturas bcc do V, Cr, Fe e Nb e o pico (111) para a estrutura fcc do Cu e Ni. Na multicamada de Co/Eu, as camadas de Co apresentam orientação preferencial (110) da estrutura cristalina hcp ou (220) da fcc. Todavia, não sabemos definir se as camadas de Co crescem com estrutura fcc, a qual é normal em filmes ou hcp, sua estrutura no volume, pois no difratograma para esta multicamada só existe um pico de reflexão, impossibilitando assim distinguir o tipo de estrutura cristalina. Os picos de menores intensidades nos difratogramas das multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=Cr, Fe, Ni e Nb] são mostrados na figura com seus respectivos índices de Miller.

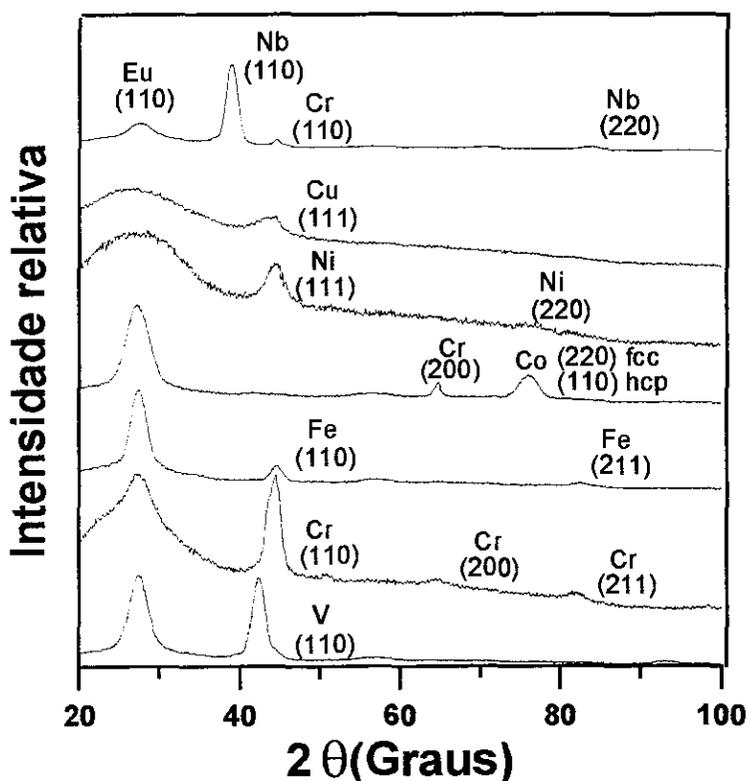


Fig. 5.4 - Difratogramas obtidos à TA na região de altos ângulos para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb].

As camadas de Eu apresentam estruturas policristalinas bcc com orientação preferencial (110) para todas as multicamadas de MT/Eu. Todavia, é bem claro que no caso das multicamadas Cr(40Å)/Eu(30Å), Ni(40Å)/Eu(30Å) e Cu(40Å)/Eu(30Å), o pico de Bragg (110) referente às camadas de Eu apresenta-se

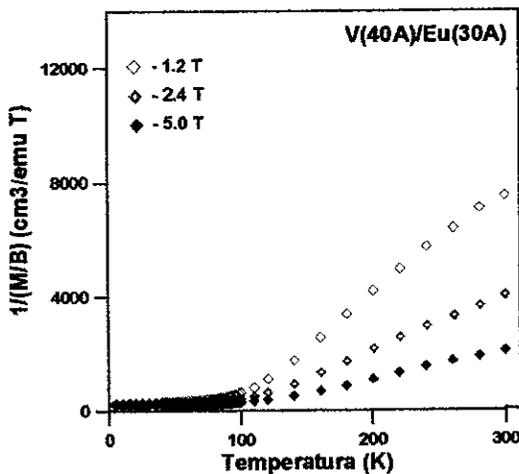
mais alargado do que nas outras multicamadas, indicando uma desordem topológica (estrutura amorfa) mais pronunciada do que nos outros sistemas. Neste caso, a multicamada contendo Cr apresenta as camadas de Eu menos desordenada do que as multicamadas com Ni e Cu. Estas últimas parecem perder totalmente a ordem topológica das camadas de Eu. Entretanto, não devemos pensar simplesmente em desordem topológica, mas também na redução dos tamanhos de grãos das camadas de Eu. Levando em conta a redução no tamanho de grãos das camadas de Eu, os sistemas (Cr(40Å)/Eu(30Å), Ni(40Å)/Eu(30Å) e Cu(40Å)/Eu(30Å)) possuem tamanhos de grãos bem menores do que todo resto da série. É claro que a combinação de ambos os efeitos, perda de ordem topológica e redução do tamanho de grãos estão relacionados, assim devemos sempre pensar no efeito combinado dos mesmos.

5.2.2 - Medidas de magnetização volumétrica.

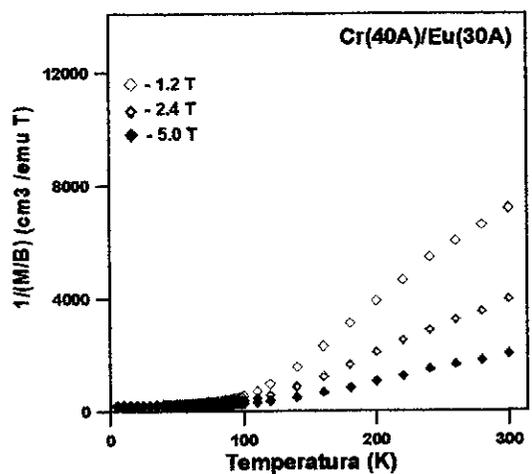
As medidas volumétricas de magnetização (magnetização e susceptibilidade AC) realizadas nas multicamadas magnéticas de MT/Eu (TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb) tiveram como objetivo o estudo das transições de ordem magnética que fossem provenientes das partes centrais das multicamadas, correspondentes ao "bulk" metálico, ou ainda, as transições magnéticas modificadas pelos efeitos de interfaces ou até mesmo de mudanças de estruturas ocorridas nestas multicamadas aqui estudadas. As medidas de magnetização com "SQUID" nas amostras foram feitas logo após as análises de raios-X, enquanto as medidas de susceptibilidade AC foram realizadas no CBPF após as medidas de espectroscopia Mössbauer a 4.2 e 300 K.

As Figs. 5.5 (a), (b), (c) e (d) correspondem às medidas do inverso da "susceptibilidade" em função da temperatura para as multicamadas de V(40Å)/Eu(30Å), Cr(40Å)/Eu(30Å), Nb(40Å)/Eu(30Å) e Cu(40Å)/Eu(30Å), com campo magnético externo aplicado paralelo ao plano dos filmes e com os valores indicados nas próprias figuras. As multicamadas de V(40Å)/Eu(30Å) (Fig.5.5(a)),

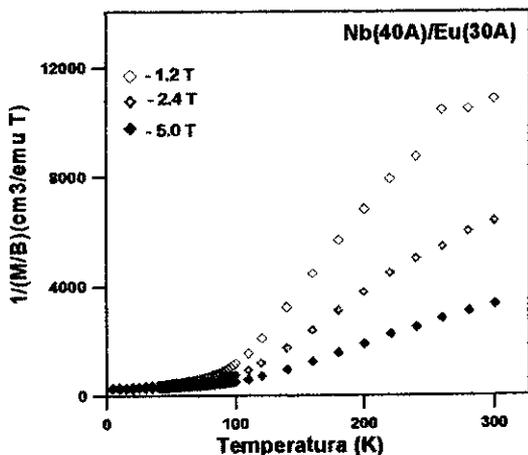
Cr(40Å)/Eu(30Å) (Fig. 5.5(b)) e Nb(40Å)/Eu(30Å) (Fig.5.5(c)) apresentam um comportamento tipo Curie-Weiss para temperaturas acima de 90 K e um ordenamento magnético logo abaixo desta temperatura proveniente principalmente das camadas de Eu que constituem as multicamadas e que têm $T_N \approx 90$ K. A multicamada Cu(40Å)/Eu(30Å) (Fig.5.5(d)) também parece apresentar um comportamento Curie-Weiss para campo externos baixos ($B_{ex}=1.2$ e 2.4 T) todavia para $B_{ex} = 5.0$ T parece fugir do comportamento Curie-Weiss. Como pode ser observado a temperatura de ordenamento magnético das camadas de Eu se encontra em valores bem mais baixos que 90 K, indicando assim que as camadas de Eu possuem uma temperatura de ordem mais baixa. Esta redução está correlacionada com a mudança da estrutura cristalina nas camadas de Eu como pode ser visto na Fig. 5.4.



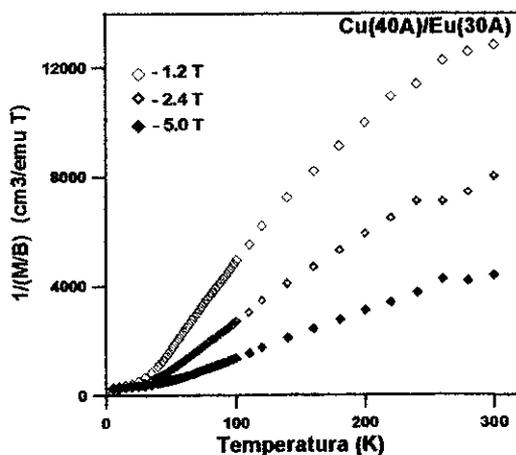
(a) - $V(40\text{\AA})/Eu(30\text{\AA})$



(b) - $Cr(40\text{\AA})/Eu(30\text{\AA})$



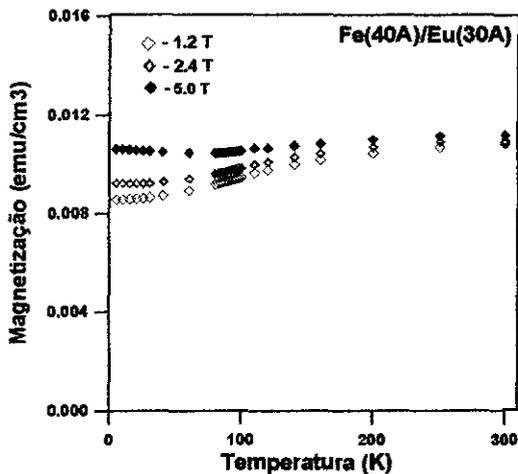
(c) - Nb(40Å)/Eu(30Å)



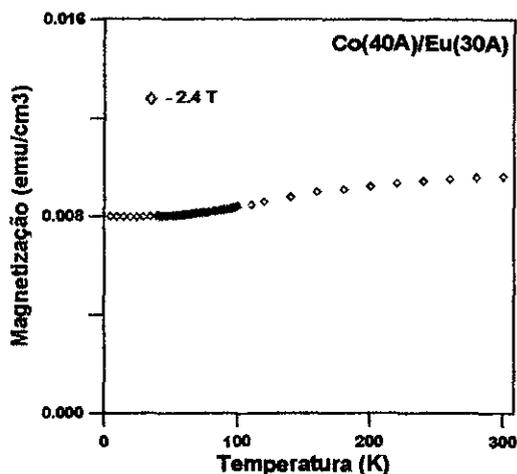
(d) - Cu(40Å)/Eu(30Å)

Figs. 5.5 (a), (b), (c) e (d) - Inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) ($\text{cm}^3/\text{emu T}$) em função da temperatura para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=V, Cr, Nb e Cu] para diferentes campo magnético externo aplicado como indicado nas figuras ($B_{\text{ex}}=1.2, 2.4$ e 5.0T).

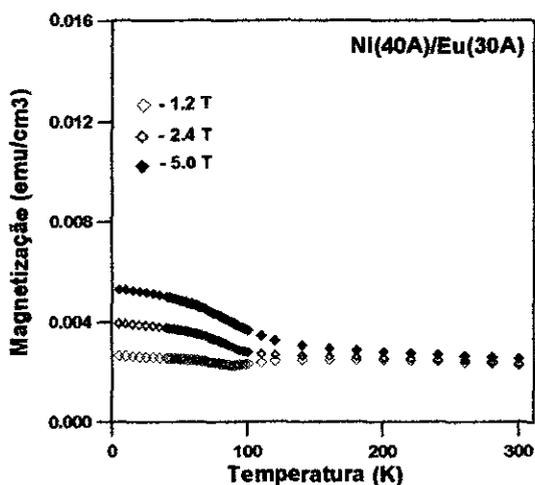
Nas Figs. 5.6 (a), (b) e (c) estão apresentadas as curvas de magnetização em função da temperatura para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(30Å), Co(40Å)/Eu(30Å) e Ni(40Å)/Eu(30Å), respectivamente. Como podemos observar nestas curvas, as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(30Å) e Co(40Å)/Eu(30Å) apresentam uma redução na magnetização por volta de 100 K, indicando que as camadas de Eu começam a se ordenar nesta temperatura e se acoplam antiferromagneticamente com as camadas de Fe e Co. Por outro lado, a multicamada de Ni(40Å)/Eu(30Å) também apresenta um ordenamento magnético, e possivelmente, se acopla ferromagneticamente com as camadas de Eu abaixo de 100 K, mas neste caso fica um pouco mais complicado, pois as camadas de Eu possuem uma estrutura amorfa como mostra o raio-X (Fig. 5.4).



(a) - Fe(40Å)/Eu(30Å)



(b) - Co(40Å)/Eu(30Å)



(c) - Ni(40Å)/Eu(30Å)

Figs. 5.6 (a), (b) e (c) - Magnetização (emu/cm^3) em função da temperatura para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=Fe, Co e Ni] para diferentes campo magnético externo aplicado como indicado nas figuras ($B_{\text{ex}} = 1.2, 2.4, 5.0 \text{ T}$).

A susceptibilidade magnética AC (χ') em função da temperatura para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(30Å) e V(40Å)/Eu(30Å), após as mesmas serem retiradas do criostato de He onde foram realizadas as medidas de espectroscopia Mössbauer, é mostrada na Fig. 5.7. Para a multicamada de Fe/Eu somente um pico muito alargado é observado em todo o intervalo de temperatura (120 à 280 K), impossibilitando assim, uma identificação correta da(s) possível(is) temperatura(s) de transição(ões) magnética(s).

Já no caso das multicamadas de V/Eu, podemos observar três picos muito claros no espectro de susceptibilidade magnética, que correspondem às seguintes transições antiferromagnéticas: a de 150 K, que é transição magnética relacionado com o óxido + 2 (Eu^{+2}), outra não muito clara por volta de 90K correspondente à transição antiferromagnética do Eu no "bulk" e a última delas por volta de 24 K e que está relacionada com a transição antiferromagnética do EuH_2 [67]. A última transição mencionada, no caso das multicamadas de V/Eu parece surgir devido a um efeito de "annealing" a que estes filmes de V/Eu estão sujeitos, após a medida de espectroscopia Mössbauer a 4.2K; pois tal composto apresenta uma componente com interação combinada com valores dos parâmetros hiperfinos $DI \approx -11,8$ mm/s, $B_{\text{hf}} \approx 27,4$ T e V_{ZZ} , componente axial do gradiente de campo elétrico, $\approx 2.4 \times 10^{24}$ cm^{-3} produzindo um espectro Mössbauer assimétrico[66], o qual não foi observado em nossas medidas para o ^{151}Eu . É possível que exista EuH_2 , mas em quantidade tão pequena que na absorção se encontra dispersa na linha de base. Todavia, este composto aparece na χ , devido ao fato de seu sinal magnético ser muito forte.

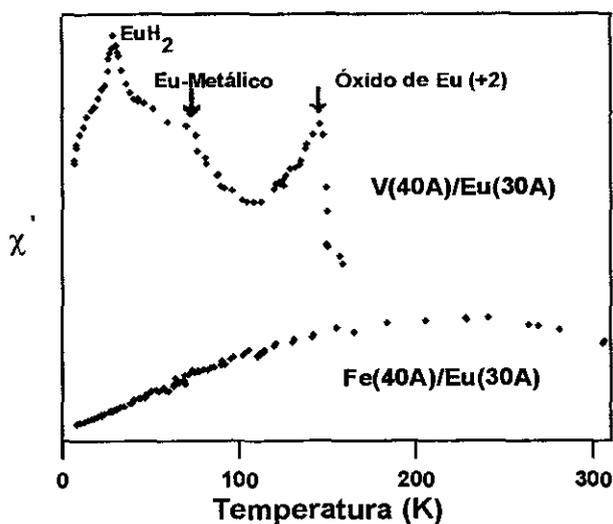


Fig. 5.7 - Susceptibilidade magnética (χ') em função da temperatura para as multicamadas de $\text{TM}(40\text{\AA})/\text{Eu}(30\text{\AA})$ [$\text{TM}=\text{V}, \text{Fe}$].

5.2.3 - Espectroscopia Mössbauer

5.2.3.1- Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .

Um estudo sistemático através da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em multicamadas a base de Fe com metal terra-rara (TR), foi realizado por Mibu e colaboradores^[18], onde eles puderam observar efeitos de anisotropia magnética (reorientação do spin) com a temperatura e com a espessura das camadas de Fe e de TR. Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe para todas as multicamadas foram ajustados com duas componentes magnéticas: uma componente do $\alpha\text{-Fe}$ que foi relacionada com as partes centrais das camadas de Fe e a outra componente magnética com valor de campo magnético reduzido que foi ajustada com uma distribuição de campo magnético hiperfino. Esta última foi atribuída à região de interface entre as camadas. Em alguns casos, foi necessário introduzir uma outra componente paramagnética devido a formação de solução sólida na região da interface, como foi o caso das multicamadas de Fe/Y, Fe/Ho, etc. Entretanto, o valor de deslocamento isomérico (DI) dos espectros Mössbauer tomados à TA destas componentes magnéticas com relação ao $\alpha\text{-Fe}$ é praticamente zero ($\approx 0.01\text{mm/s}$).

A Fig. 5.8 mostra os espectros Mössbauer para a multicamada de Fe(40Å)/Eu(30Å), tomados à TA e à 4.2 K, que são também ajustados com as duas componentes magnéticas como mencionado acima. Entretanto, para as multicamadas de Fe/Eu, os momentos magnéticos dos Fe se encontram no plano, já que a razão entre as intensidades das linhas são: 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3, ou seja, o ângulo entre a radiação γ e o momento magnético é 90° . A partir da área relativa das duas componentes e supondo que a componente de campo magnético reduzido se refere à região de interface, nós podemos concluir que a espessura de Fe afetada na região da interface para a multicamada de Fe/Eu é menor do que 3Å, mostrando assim que a interface é quimicamente bem definida, provavelmente devido à "imiscibilidade" do sistema Fe/Eu.

Para estudar a formação de solução sólida fora do equilíbrio entre os elementos Fe e Eu, que são complementemente "imiscíveis" nas condições de equilíbrio,

utilizamos a técnica de CVQ e medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe realizadas *in situ* e os resultados são mostrados na seção 4.2.1. Entretanto, só para enfatizar o resultado principal, nós mostramos na Fig. 5.9 (a) o espectro Mössbauer à 7 K para a amostra de Fe(5%):Eu. O ajuste deste espectro foi feito com duas componentes: um dubleto paramagnético atribuído a liga de Fe em Eu ($DI \approx +0.20$ e $DQ = 0.60$ mm/s) e a outra componente magnética que é ajustada com uma distribuição de campo magnético hiperfino e cujos valores médios de parâmetros hiperfinos são muito semelhantes ao do α -Fe. Devido a dificuldades experimentais de geometria não foi possível realizar as medidas de EM nos sítios de ^{151}Eu para esta liga.

Por outro lado, na Fig. 5.9 (b) é mostrado o espectro Mössbauer do ^{57}Fe à 4.2 K para a multicamada de 1Å de Fe e 4Å de Eu (simulando uma "liga" de Fe(50%)). Este espectro é ajustado com uma distribuição de campo magnético hiperfino. A curva de distribuição de campo magnético hiperfino é bastante alargada e seus valores de parâmetros hiperfinos referentes ao pico da curva de distribuição são: $DI \approx 0.10$ mm/s e $B_{\text{hf}} \approx 32$ T. Logo, com estes resultados temos uma evidência de que a interface de nossas multicamadas é bem definida, não apresentando a formação de nenhuma solução sólida ou composto intermetálico, já que nem a componente quadrupolar atribuída a Fe intersticial na matriz de Eu e nem a componente de distribuição de campo hiperfino que aparece na liga de $\text{Fe}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}$ estão presentes nos espectros Mössbauer de Fe das multicamadas magnéticas.

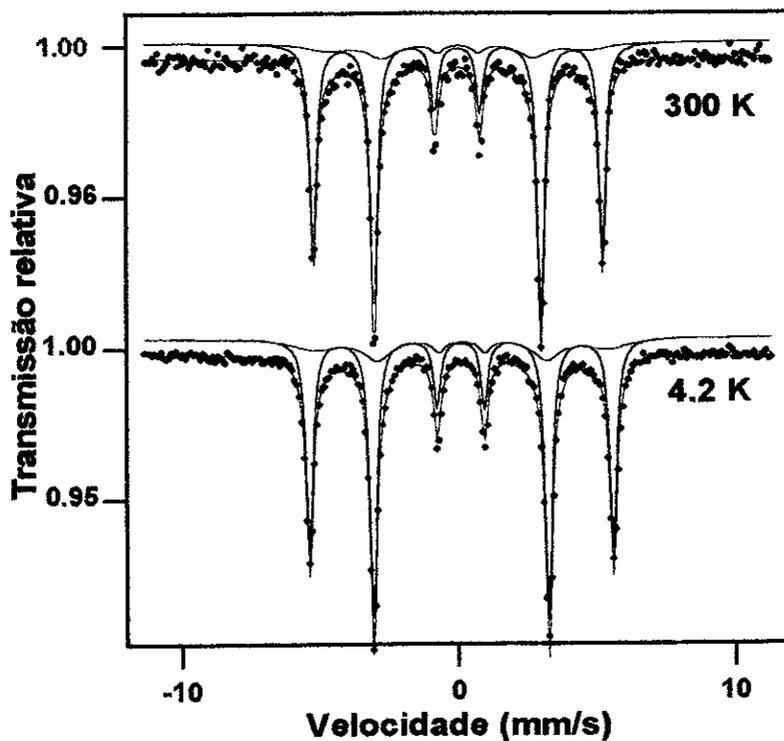


Fig. 5.8 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para a multicamada de $\text{Fe}(40\text{Å})/\text{Eu}(30\text{Å})$ tomados à TA e à 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

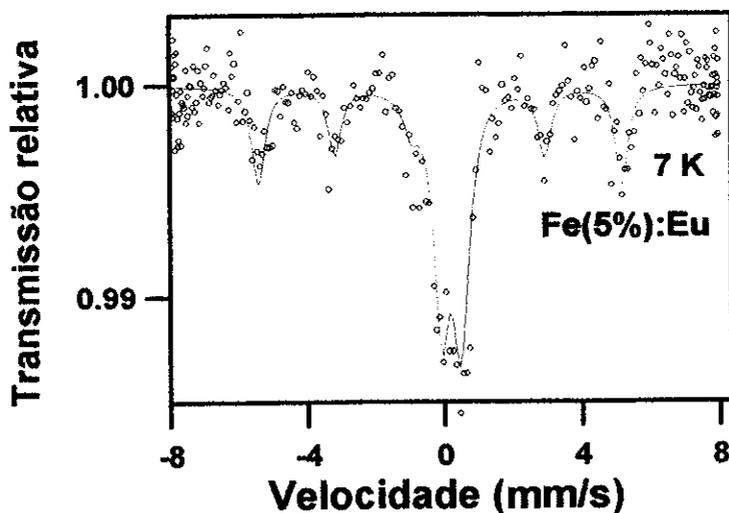


Fig. 5.9 (a) - Espectro Mössbauer da liga de $\text{Fe}_{0.05}\text{Eu}_{0.95}$ tomado a 7 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

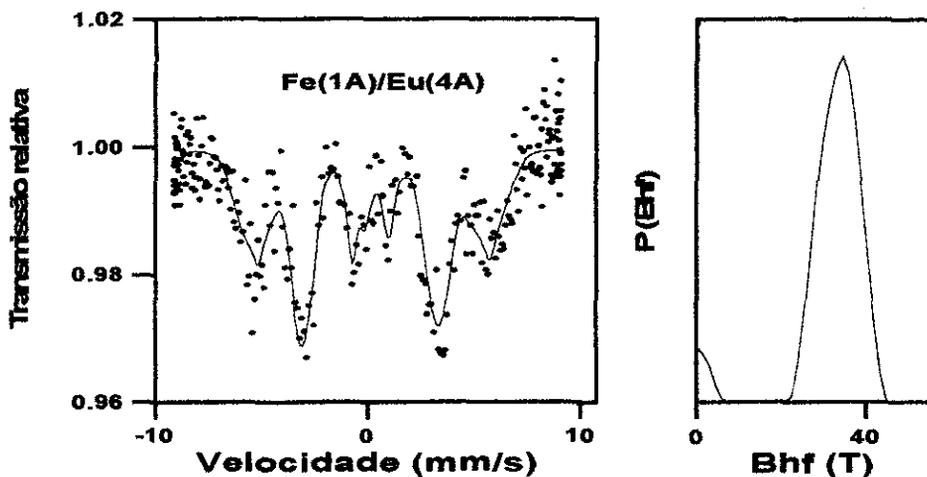


Fig. 5.9 (b) - Espectro Mössbauer da liga de $Fe_{0.50}Eu_{0.50}$, tomado a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

4.3.3.2- Espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu .

O isótopo Mössbauer ^{151}Eu tem transição $7/2 \rightarrow 5/2$, que resulta em 18 transições na presença de um campo magnético hiperfino. A coincidência de algumas dessas linhas resulta em um espectro Mössbauer de 8 linhas, como foi mencionado no capítulo 2.

As Figs. 5.10 (a) e (b) mostram os espectros Mössbauer do ^{151}Eu a 4.2 K para as multicamadas de $Fe(40\text{Å})/Eu(X\text{Å})$ e $V(40\text{Å})/Eu(X\text{Å})$ [$X = 200, 100, 70$ e 30]. Os espectros apresentam um ordenamento magnético a esta temperatura e são bastante simétricos, indicando assim as ausências de óxidos de Eu, do composto EuH_2 e ainda descartando qualquer possibilidade da existência de um GCE nos sítios de ^{151}Eu , pois principalmente os dois últimos fatores, GCE e/ou o composto EuH_2 , levaria a um espectro Mössbauer assimétrico no caso do Eu. É claro de se ver dos espectros Mössbauer que à medida que a espessura do Eu diminui uma componente de campo baixo, parte central dos espectros, torna-se mais pronunciada.

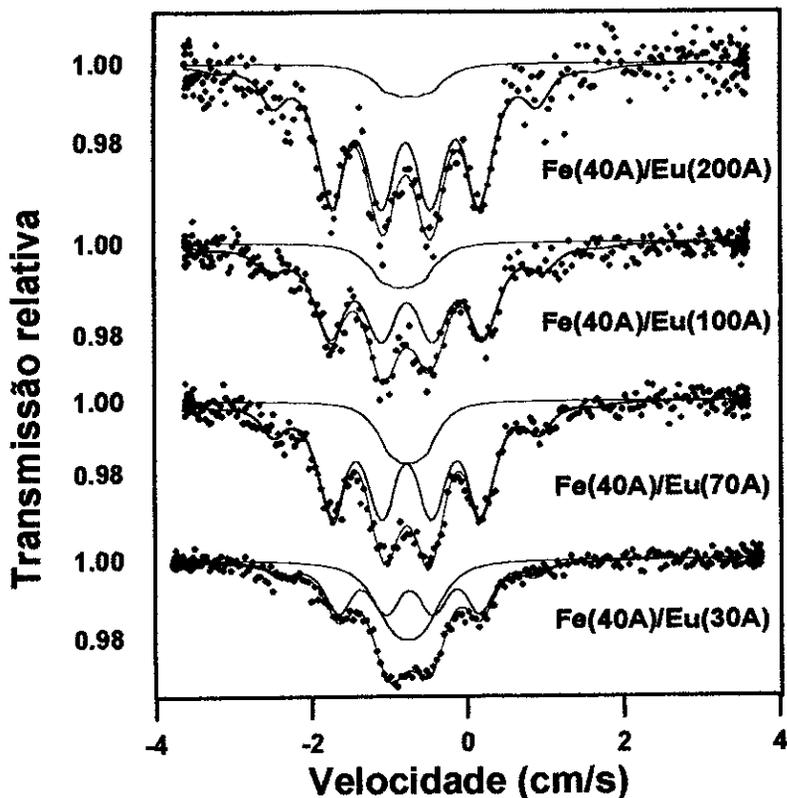


Fig. 5.10 (a) - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de $\text{Fe}(40\text{\AA})/\text{Eu}(X\text{\AA})$ [$X = 200, 100, 70$ e 30] tomados a 4.2 K . Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

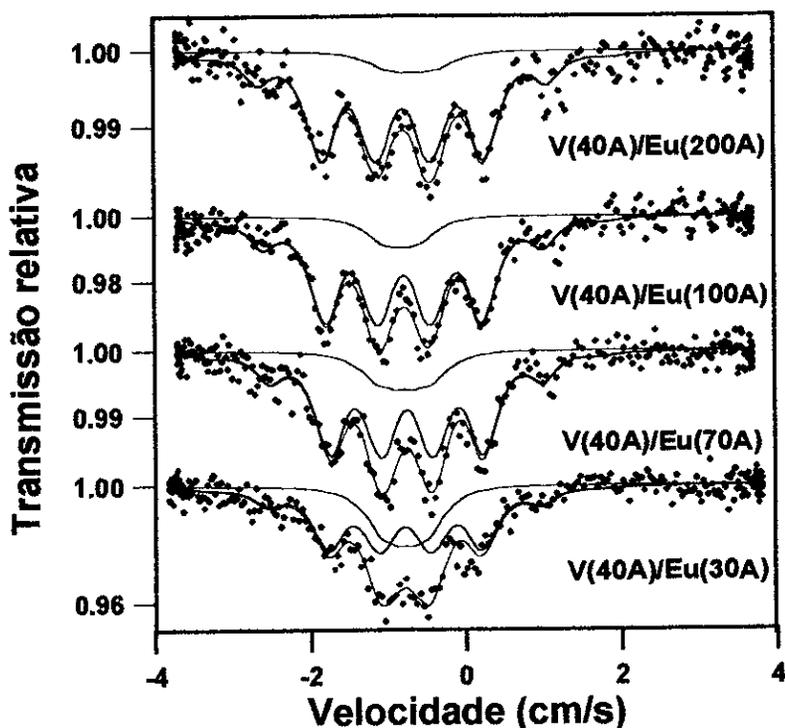


Fig. 5.10 (b) - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de $\text{V}(40\text{\AA})/\text{Eu}(X\text{\AA})$ [$200, 100, 70$ e 30] tomados a 4.2 K . Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Foram preparadas duas multicamadas de Fe/Eu que serviram de padrão: uma amostra com espessura das camadas de Fe de 1Å e de 4Å de Eu (estudo da formação da "liga" com 50% de Eu) e a outra amostra com espessura de Fe de 100Å e 3000Å de Eu (estudo do efeito de interface sobre o sítio de Eu). A Fig. 5.11 mostra os espectros Mössbauer do ^{151}Eu tomados a 4.2 K para estas multicamadas. Os ajustes foram feitos supondo a existência de somente uma componente magnética em cada um dos casos. Na multicamada com 3000 Å, o espectro foi analisado com a componente magnética tendo os parâmetros hiperfinos do Eu no "bulk", enquanto o espectro Mössbauer do ^{151}Eu da multicamada de 4Å foi analisado com uma componente de campo reduzida por volta de 6 T, $DI \approx -9.8$ mm/s e um Γ (largura de linha natural) de 5 cm/s, muito maior do que o Γ do Eu metálico que está por volta de 2.6 cm/s.

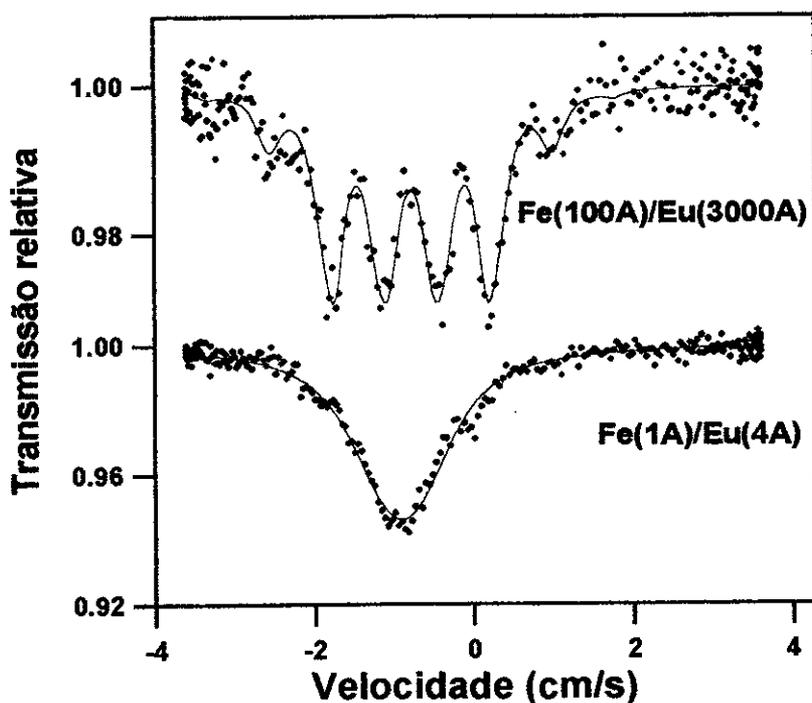


Fig. 5.12 - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de Fe(100Å)/Eu(3000Å) e Fe(1Å)/Eu(4Å) tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Por outro lado, os espectros Mössbauer para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(XÅ) e V(40Å)/Eu(XÅ) [X = 200, 100, 70 e 30] não podem ser analisados com uma única componente magnética. Portanto, baseados na variação dos espectros Mössbauer do ^{151}Eu com a espessura das camadas de Eu, supomos a coexistência de duas componentes magnéticas A e B. A componente-A possui os parâmetros hiperfinos, DI e B_{hf} muito próximos aos do Eu metálico, exceto pelo Γ que é muito maior, por volta de 3.5 cm/s. A outra componente (componente-B) possui o B_{hf} reduzido em relação ao do Eu metálico e Γ de 3.6 cm/s, que evidentemente é responsável pela parte central do espectro Mössbauer. Todavia, existe uma outra maneira de ajustar estes espectros Mössbauer, que é assumindo uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos que pode ser mais apropriado para o caso de multicamadas. Porém, os resultados dos ajustes não seria muito diferente dos obtidos com duas componentes, já que a distribuição de campo magnético hiperfino apresenta dois máximos próximos aos valores correspondentes as componentes A e B, respectivamente como pode ser vista na Fig. 5.12.

O ajuste com distribuição de campos magnéticos hiperfinos foi feito pelo professor Dr. R. Brand, da Universidade de Duisburg (Alemanha). Neste ajuste é levado em consideração que os momentos magnéticos do Eu se encontram no plano do filme ($\theta=90^\circ$). Todavia, este ajuste foi simplesmente um tentativa de mostrar a existência das duas componentes e portanto não foram levados em conta vários fatores que poderiam melhorar ainda mais a forma da distribuição de campo magnético hiperfino, entre eles o Γ utilizado foi de 2.9 mm/s. Atualmente, estamos desenvolvendo a rotina do Eu para ajuste com distribuição de campos magnéticos hiperfinos aqui no CBPF.

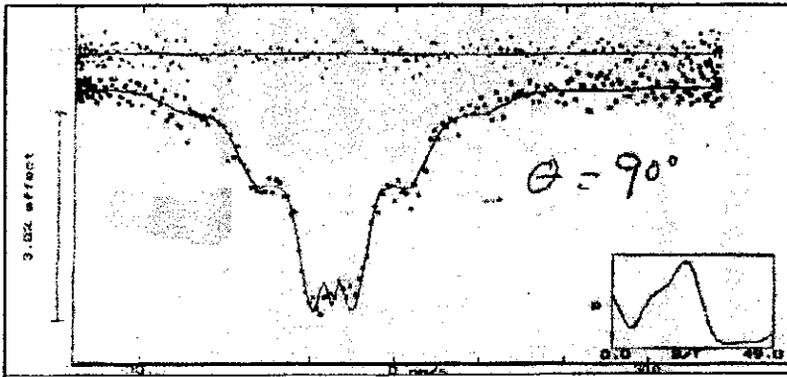


Fig. 5.12 - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu e correspondente distribuição de campo magnético hiperfino para as multicamadas de $\text{Fe}(40\text{Å})/\text{Eu}(30\text{Å})$ tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

O modelo que assume uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos é certamente mais apropriado para descrever as mudanças do campo magnético hiperfino do ^{151}Eu como função da distância entre as camadas dos metais de transição (TM). Todavia, trataremos a região da interface como uma componente "separada" com distribuição de campos magnéticos hiperfinos em torno de seus valores médios, ou seja assumiremos aqui o primeiro modelo. Entretanto, devemos manter sempre em mente que este modelo representa somente um quadro simplificado do problema.

A variação da área relativa da componente-B com a espessura da camada de Eu é mostrada nas Figs. 5.13 (a) e (b) para as multicamadas de Fe/Eu e V/Eu . A área relativa da componente-B aumenta com a redução da espessura da camada de Eu. Esta mudança sistemática permite-nos atribuir a componente-B à região da interface. A partir da razão entre as áreas das duas componentes de ^{151}Eu , nós podemos estimar a região da interface como sendo da ordem de 9Å para a multicamada de Fe/Eu , que é maior do que a região de interface dos Fe afetada que é de 3Å , conforme determinado na seção anterior. Já a multicamada de V/Eu possui uma região de interface é que menor do que 6Å . A contribuição da componente-B para estas duas multicamadas, Fe/Eu e V/Eu , parece maior para as multicamadas de

Fe/Eu do que para as de V/Eu, indicando assim que as camadas de Eu perderão as propriedades magnéticas do "bulk" mais facilmente nas multicamadas de Fe/Eu.

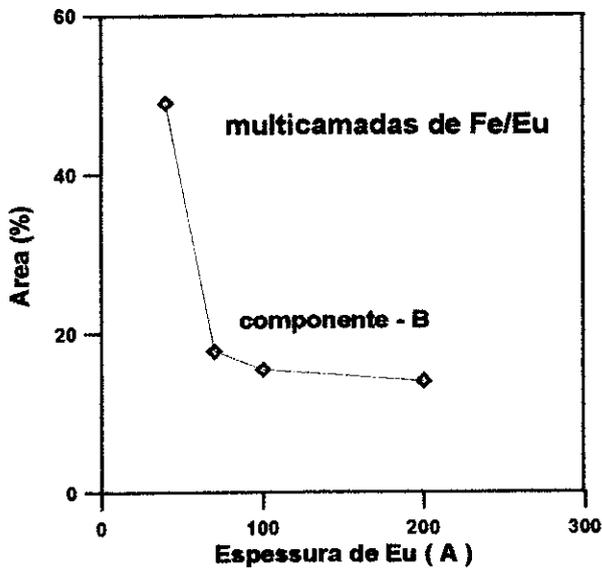


Fig. 5.13 (a) - Comportamento da área da componente-B em função da espessura da camada de Eu nas multicamadas de Fe(40Å)/Eu(XÅ) [X= 200, 100, 70 e 30]. As linhas são guias para os olhos.

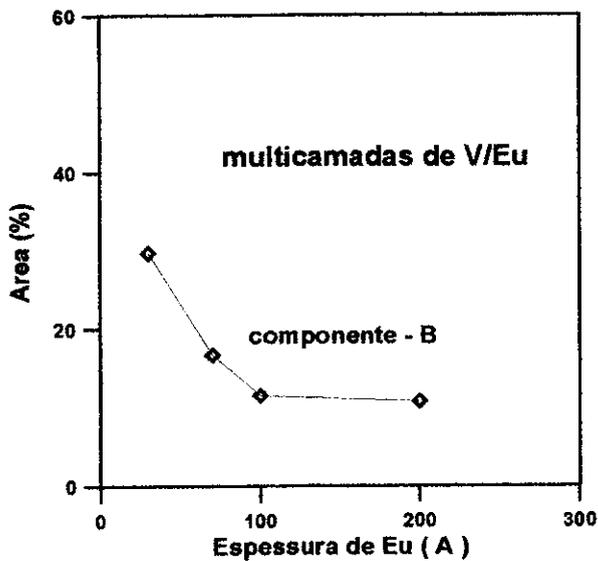


Fig. 5.13 (b) - Comportamento da área da componente-B em função da espessura da camada de Eu nas multicamadas de V(40Å)/Eu(XÅ) [X= 200, 100, 70 e 30]. As linhas são guias para os olhos.

Para obtermos mais informações a respeito da influência do tipo de MT sobre o campo magnético hiperfino na interface das camadas de Eu, foi preparada uma

série de multicamadas a base de Eu com espessura de 30Å com MT 40Å (TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=Cr, Co, Ni, Cu e Nb]). Os espectros Mössbauer do ^{151}Eu tomados à 4.2 K destas multicamadas, incluindo os já obtidos para as multicamadas de Fe(40Å)/Eu(30Å) e V(40Å)/Eu(30Å), são mostrados na Fig. 5.14. Como sugere esta figura os espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de V/Eu, Cr/Eu, Fe/Eu e Co/Eu podem ser ajustados também com as duas componentes A e B.

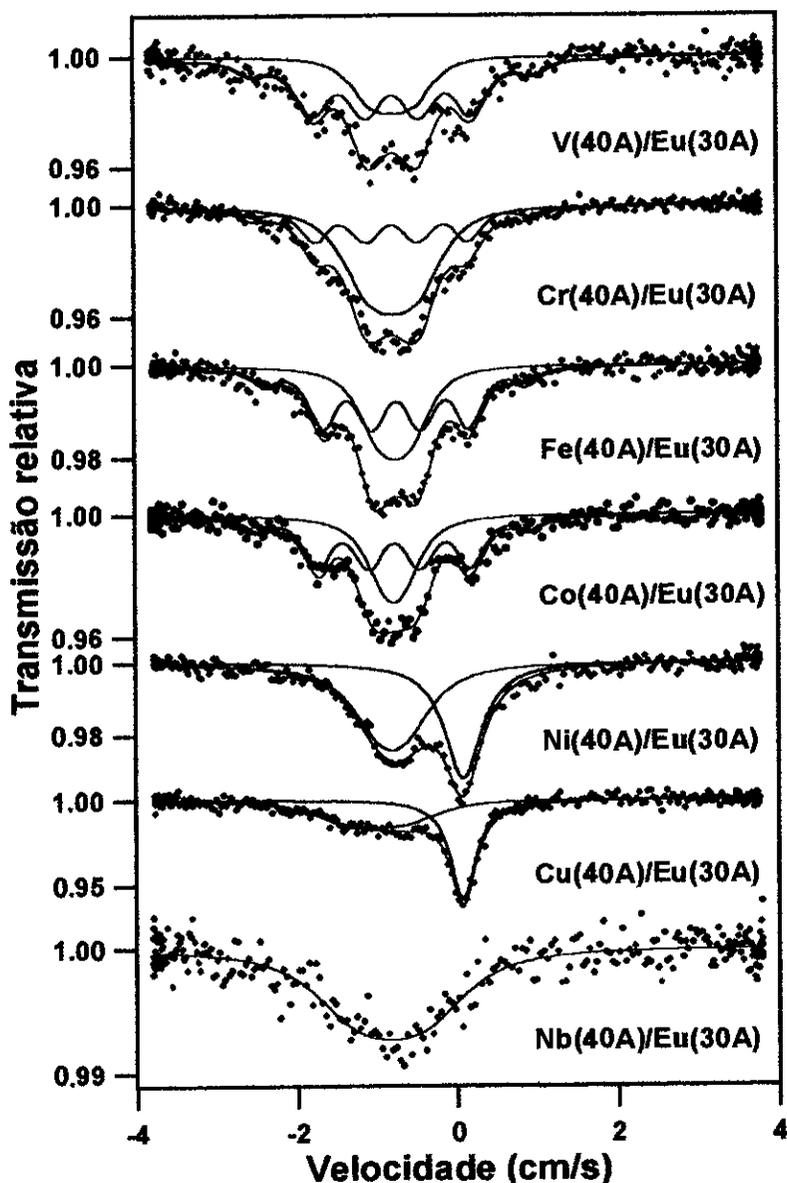


Fig. 5.14 - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) [TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb] tomados a 4.2 K. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Os espectros Mössbauer para as multicamadas de Ni/Eu e Cu/Eu, apesar de serem ajustados com duas componentes exigem uma análise separada, pois uma dessas componentes é a componente-B e a outra é uma linha única em torno da velocidade zero ($DI=0.07(6)$ mm/s). Esta última componente pode estar relacionada com o Eu^{+3} , provavelmente óxido de Eu no estado +3 em uma fase amorfa. Devido à ausência de qualquer óxido de Eu^{+2} na região da interface ($B_{hf} \approx 27$ T), queremos propor uma outra interpretação interessante: Os Eu sobre a forma de pequenas partículas amorfas no estado metálico poderiam se encontrar em um estado não magnético, Eu^{+3} . O último argumento da fase amorfa é assegurado pelos difratogramas de raios-X para estes sistemas (Ni/Eu e Cu/Eu), o qual mostram um pico alargado em torno da posição (110) do Eu, como já mencionado na acima (Veja Fig. 5.4). Já para a multicamada de Nb/Eu somente uma linha magneticamente alargada é observada no espectro Mössbauer, o qual possui uma baixa estatística. Os parâmetros hipefinos DI e B_{hf} das duas componentes são mostrados na tabela 4.7.

Tabela 5.1 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer tomados à 4.2 K para todas as multicamadas de TM(40Å)/Eu(xÅ) (TM=V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb) [X=200, 100, 70 e 30]. (A) - correspondente a componente-A e (B) - correspondente a componente-B.

Sistemas	DI ^A (mm/s)	B _{hf} ^A (T)	DI ^B (mm/s)	B _{hf} ^B (T)
V(40Å)/Eu(200Å)	-7.8(1)	-25.1(2)	-8.1(4)	6.8(1.1)
V(40Å)/Eu(100Å)	-7.9(1)	-25.5(2)	-7.4(4)	7.5(1.1)
V(40Å)/Eu(70Å)	-7.6(2)	-24.5(2)	-7.8(3)	8.8(1.1)
V(40Å)/Eu(30Å)	-7.8(1)	-24.6(3)	-7.8(3)	7.8(4)
Cr(40Å)/Eu(30Å)	-7.8(1)	-22.8(1.2)	-7.8(8)	7.5(3)
Fe(40Å)/Eu(200Å)	-7.7(8)	-23.6(1.0)	-7.3(2)	7.3(1.0)
Fe(40Å)/Eu(100Å)	-7.6(7)	-24.4(2)	-7.8(4)	6.8(7)
Fe(40Å)/Eu(70Å)	-7.7(3)	-23.7(6)	-7.8(6)	6.0(5)
Fe(40Å)/Eu(30Å)	-7.4(7)	-23.6(2.0)	-7.7(9)	6.2(4)
Co(40Å)/Eu(30Å)	-7.7(4)	-23.7(7)	-7.5(1)	4.7(5)
Ni(40Å)/Eu(30Å)	---	----	-8.1(1)	5.4(1)
Cu(40Å)/Eu(30Å)	---	----	-8.6(4)	8.9(3)
Nb(40Å)/Eu(30Å)	---	----	-8.3(1)	13.4(4)

OBS: Os DI são dados com relação a fonte de SmF₃.

Os DI e os B_{hf} da componente-B para o ¹⁵¹Eu (DI-B e B_{hf}-B) em função da configuração eletrônica dos MT são mostrados na Fig. 5.15. Esta figura mostra que até a multicamada de Co/Eu, o B_{hf}-B diminui suavemente e os DI permanecem constante dentro da precisão da medida. Todavia, o DI do Eu, em princípio, não é muito sensível à composição de Eu nas ligas[6,68]. Por outro lado, para as multicamadas de Ni/Eu e Cu/Eu, o B_{hf}-B é ligeiramente aumentado e o DI tem uma redução provavelmente devido a uma mudança da estrutura de bcc (V, Cr, Fe) para fcc (Ni e Cu) ou devido a formação de alguma solução sólida nas multicamadas de Ni/Eu e Cu/Eu; já que o Ni e o Cu possuem alguns compostos intermetálicos com

Eu. A multicamada de Nb/Eu tem um valor de B_{hf} -B maior e com mesmo valor de DI que as multicamadas de TM/Eu com estrutura bcc.

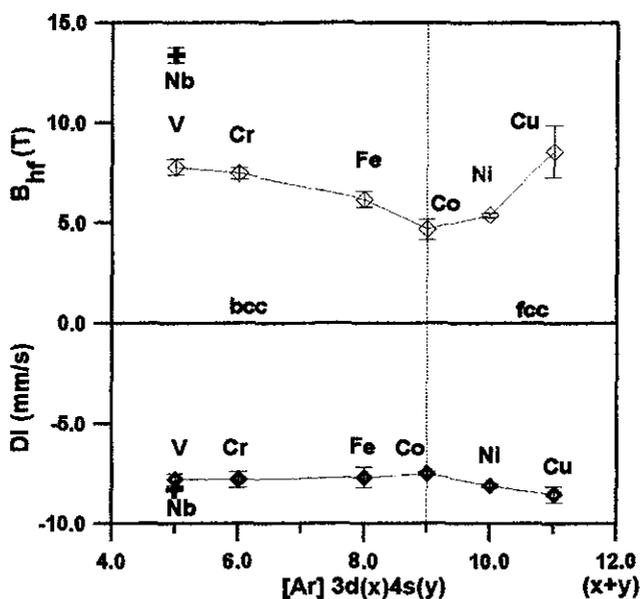


Fig. 5.15 - B_{hf} e DI da componente-B como função da configuração eletrônica de TM para as multicamadas de TM(40)/Eu(30) (as linhas conectando os pontos são somente guias para os olhos, enquanto a linha tracejada vertical mostra a mudança de estrutura cristalina dos MT). "x" e "y" são os números de elétrons s e d, respectivamente, enquanto [Ar] é a configuração do gás nobre argônio.

O comportamento da área relativa da componente-B para as multicamadas de TM(40Å)/Eu(30Å) é mostrada na Fig. 5.16. A área relativa da componente-B tem um valor máximo para a multicamada de Fe/Eu, indicando assim que neste sistema as camadas de Eu perdem as propriedades magnéticas do "bulk" mais facilmente do que nos outros sistemas.

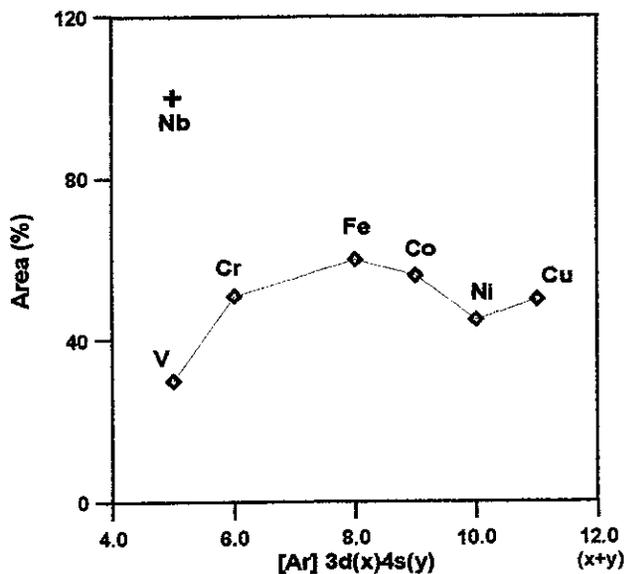


Fig. 5.16 - Área relativa da componente-B com função da configuração eletrônica de TM para as multicamadas de TM(40)/Eu(30) (a linha tracejada é somente guias para os olhos). "x" e "y" são os números de elétrons s e d, respectivamente, enquanto [Ar] é a configuração do gás nobre argônio.

Os espectros Mössbauer à 300 K do ^{151}Eu para a multicamadas de Fe(40Å)/Eu(XÅ), V(40Å)/Eu(XÅ) [X = 200, 70 e 30] são mostrados nas Figs. 5.17 (a) e (b). Estes espectros foram obtidos um dia após a medida Mössbauer à 4.2 K. Os ajustes foram feitos assumindo duas componentes: uma componente do Eu metálico e a outra referente ao óxido de Eu +2 ou +3 (indicadas com setas nas figuras). Por outro lado, os espectros Mössbauer mostram que as camadas de Eu não são ordenadas magneticamente à 300 K, nem mesmo para o caso do sistema Fe/Eu, onde as camadas de Fe já se encontram magneticamente ordenados a esta temperatura. Os momentos magnéticos dos Eu na região da interface, para o caso do sistema Fe/Eu, poderiam estar ordenados à 300 K devido à energia de troca com os momentos magnéticos dos Fe nesta região. Na realidade, a fração ordenada parece ser muito pequena para ser detectada por medidas Mössbauer do ^{151}Eu nesta temperatura.

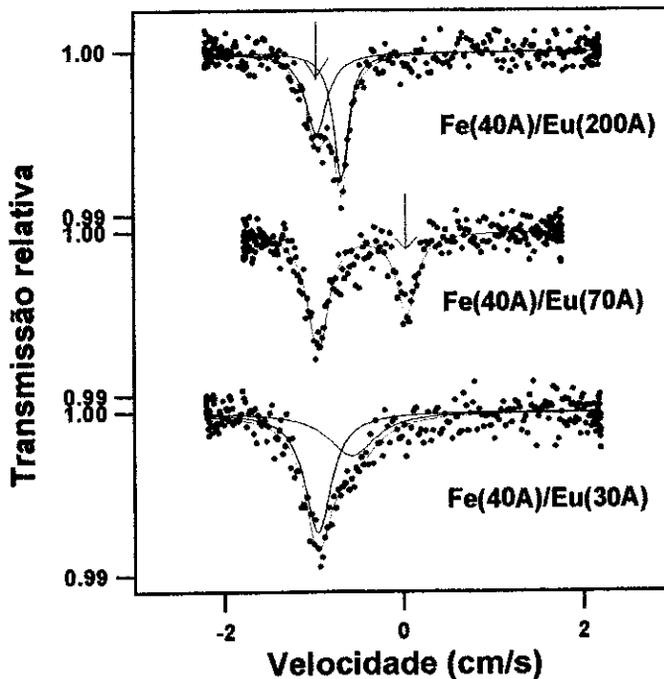


Fig. 5.17 (a) - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de $\text{Fe}(40\text{\AA})/\text{Eu}(X\text{\AA})$ e $V(40\text{\AA})/\text{Eu}(X\text{\AA})$ [200, 70 e 30] tomados a 300 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

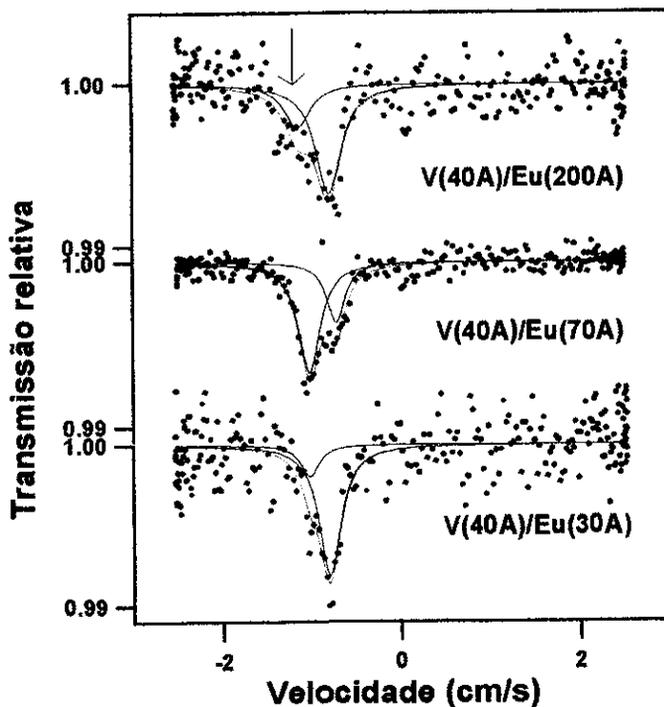


Fig. 5.17 (b) - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para as multicamadas de $V(40\text{\AA})/\text{Eu}(X\text{\AA})$ e $V(40\text{\AA})/\text{Eu}(X\text{\AA})$ [200, 70 e 30] tomados a 300 K. Os pontos são dados experimentais e a linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Na Fig. 5.18 são mostrados os espectros Mössbauer do ^{151}Eu da multicamada de $\text{Fe}(100\text{\AA})/\text{Eu}(3000\text{\AA})$ obtidos em função do tempo e da temperatura de medida.

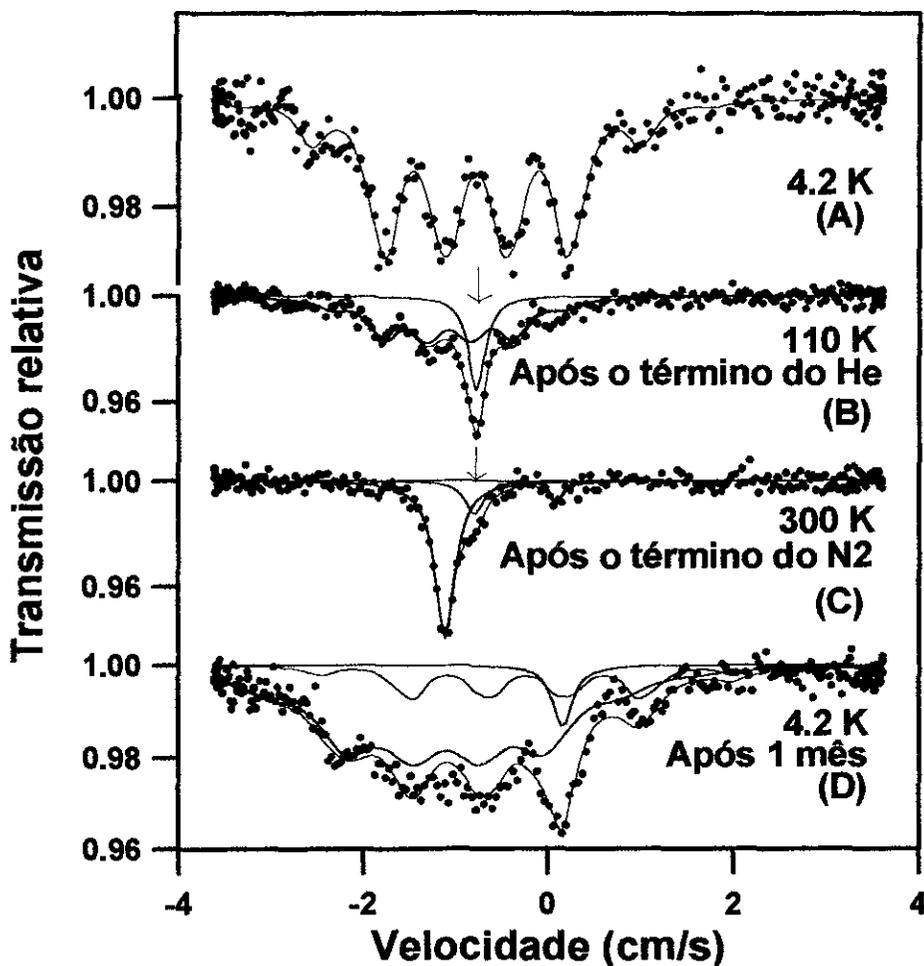


Fig. 5.18 - Espectros Mössbauer do ^{151}Eu para a multicamadas de $\text{Fe}(100\text{\AA})/\text{Eu}(3000\text{\AA})$ tomados em função do tempo e da temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas são os sub-espectros e ajustes obtidos com o programa descrito no texto.

Nesta figura o espectro denominado de (A) refere-se a medida de Mössbauer à 4.2 K da multicamada "logo após" a mesma ter sido preparada (este espectro é o mesmo da Fig. 5.12) e o ajuste é feito com somente uma componente (componente-A). Já o espectro (B) desta figura, é obtido após o término do He no criostato e cuja medida foi realizada em uma temperatura de 110 K, através do resfriamento com N_2 . Tal espectro é composto de duas componentes: uma magnética cujos

parâmetros hiperfínos são $DI \approx -10.9$ mm/s e $B_{hf} \approx 26.8$ T similares ao óxido de Eu^{+2} , e uma outra que corresponde ao Eu metálico ainda não oxidado no estado paramagnético. O espectro denominado de (C) é obtido à 300 K após o término do N_2 . Este como pode ser visto é composto de três componentes: a componente do Eu metálico (indicada pela seta) e as outras duas dos óxidos de Eu^{+2} e Eu^{+3} . O espectro desta amostra obtido após um mês do término (D) das medidas apresenta três componentes: duas referentes aos óxidos de Eu (Eu^{+2} , Eu^{+3}) e uma terceira componente que se estabilizou e que ainda é desconhecida na literatura e para nós ($DI \approx 1.7$ mm/s e $B_{hf} \approx 31.3$ T). É bom salientarmos aqui que após um mês, todos os Eu se encontram oxidados ou em uma outra fase desconhecida. Com estas medidas pudemos observar o efeito rápido de oxidação e "annealing" que sofreram os Eu em nossas multicamadas.

Agora iremos discutir o efeito da redução do campo hiperfino dos Eu na região da interface. Como já foi mencionado no capítulo 2, o campo magnético hiperfino do Eu metálico é usualmente dividido em três importantes contribuições que resumiremos novamente abaixo:

$$\bar{B}_{hf} = \bar{B}_{hf}^{PC} + \bar{B}_{hf}^{PEC} + \bar{B}_{hft}$$

O primeiro termo é o que dá a maior contribuição para o \bar{B}_{hf} e este é devido ao campo de polarização do caroço ($\bar{B}_{hf}^{PC} = -34$ T). O segundo termo é devido a polarização dos elétrons de condução pelos momentos dos próprios átomos ($\bar{B}_{hf}^{PEC} = +19$ T) e o último desses termos, \bar{B}_{hft} está relacionado com o campo magnético transferido por todos os momentos magnéticos vizinhos ($\bar{B}_{hft} = -11$ T).

O primeiro termo é suposto constante e independente da composição nas ligas de Eu^[6]. Nos compostos intermetálicos tipo EuPd₂, EuPt₂, EuCu₂, etc as duas últimas contribuições são responsáveis por uma drástica redução nos valores de campos magnéticos hiperfinos nos sítios de Eu^[67]. Todavia, até mesmo nos compostos intermetálicos ou nas ligas, é muito difícil obter informações separadas sobre cada contribuição para o \bar{B}_{hf} . Como não é claro para nós qual dos dois termos, \bar{B}_{hf}^{PEC} ou \bar{B}_{hft} , são responsáveis para o valor reduzido de $|\bar{B}_{hf}|$ na região da interface, propomos as seguintes possibilidades extremas:

(1) - A redução $|\bar{B}_{hf}|$ é devido a uma mudança em \bar{B}_{hf}^{PEC} . Neste caso, temos que supor que a região da interface é algum tipo de solução sólida entre os átomos de MT e de Eu. Transferência de carga entre os MT e Eu mudariam a densidade de estado no nível de Fermi tanto quanto o valor de \bar{B}_{hf}^{PEC} . A mudança sistemática de $|\bar{B}_{hf}|$ com o número de elétrons 3d (veja Fig.5.15) parece confirmar este modelo. A polarização dos elétrons de condução, em princípio, pode também ser mudada na interface das multicamadas por pressão ("strain"), efeitos intrínsecos das interfaces, mudança de estrutura. Os difratogramas de raio-X, todavia, tem mostrado que uma possível mudança de estrutura pode ocorrer somente nas multicamadas de Ni/Eu e Cu/Eu, mas para as outras multicamadas de MT/Eu não mostra nenhuma evidência

da mudança estrutural, efeitos de pressão, etc. Embora existam efeitos de pressão na região da interface das multicamadas, um estudo sistemático de efeitos de pressão sobre o Eu metálico, mostrou que para pressões de até 16Kbar o campo magnético hiperfino do Eu só reduz 10% do seu valor total[45].

(2) - A redução de $|\bar{B}_{hf}|$ é devido a mudança em \bar{B}_{hft} causada pela camadas de MT adjacentes (via interação RKKY). Neste caso, \bar{B}_{hft} poderia ser uma função que muda continuamente tendo desvio do valor máximo de \bar{B}_{hft} do metal na região da interface e aproximando do valor de \bar{B}_{hft} para o Eu metálico nas regiões afastadas da região da interface. Este modelo é apoiado pelo fato experimental de que o DI na região da interface é quase independente do MT. Esta suposição é o caso mais realístico em multicamadas, uma distribuição contínua de $|\bar{B}_{hf}|$ seria uma análise mais apropriada dos dados do que a separação em duas componentes (A e B) como uma consequência deste último modelo. Porém, não é possível escolher entre estes dois modelos, por que qualquer tipo de mistura desses dois modelos extremos possíveis pode ocorrer, provavelmente a redução de $|\bar{B}_{hf}|$ na região da interface ocorre devido a uma mudança de ambos os termos \bar{B}_{hf}^{PEC} e \bar{B}_{hft} .

Finalmente, nós queremos mencionar que a redução do $|\bar{B}_{hf-B}|$, em princípio, poderia ser explicada por um mecanismo dinâmico devido a pequenas partículas com tamanhos reduzidos de grãos de Eu nesta região. Neste modelo, os momentos magnéticos dos Eu na região da interface poderiam estar relaxando muito rapidamente mesmo a 4.2 K, ou seja, o tempo de relaxação magnética dos momentos seria muito mais rápido do que o tempo do decaimento gama. Esta aproximação pode ser bem razoável para os sistemas contendo MT não magnéticos (V/Eu, Cu/Eu, Nb/Eu) os quais podem não ter energia de troca suficientemente grande para alinhar os momentos magnéticos dos Eu nesta região. Todavia, no caso das multicamadas de Fe/Eu, a energia de troca dos momentos magnéticos de Fe na região da interface deveria ser suficientemente grande para alinhar os momentos magnéticos dos Eu

nesta região. Portanto, utilizando este último modelo parece ser difícil explicar a redução do $|\tilde{B}_{hf}|$ para ambos os MT, magnéticos e não-magnéticos.

Capítulo 6

Conclusões

6.1 - Filmes finos de Fe diluídos nas matrizes de TR.

Apresentamos um estudo dos sistemas de Fe:TR (TR = Eu, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) na região de composição de até 10 % em Fe. As amostras foram preparadas em forma de filmes finos à 20 K num vácuo de 10^{-8} mbar e analisadas através das medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas *in situ*, num intervalo de temperatura de 7 à 300 K, onde se pode fazer um acompanhamento da estabilidade térmica e da temperatura de ordem magnética dos sistemas estudados. Tais sistemas apresentaram como característica principal a competição na ocupação pelos átomos de Fe em dois sítios distintos, substitucionais e intersticiais.

A atribuição para os sítios de Fe é feita através do que se conhece da literatura sobre os DI e B_{hf} para este tipo de sistema. Os sítios substitucionais possuem baixas densidades eletrônicas s no núcleo da impureza e valores de B_{hf} maiores do que aqueles obtidos para sítios intersticiais cuja densidade eletrônica s no núcleo é mais alta. A sistemática acima mencionada foi observada em vários sistemas como por exemplo, em Fe:Gd[14], Fe:Y[69], etc. Além disso, como observamos nos casos dos sistemas Fe/Eu e Fe/Yb, a atribuição era também apoiada nos efeitos de difusão dos átomos de Fe, localizados em sítios intersticiais, que são menores do que os átomos de TR da matriz. No sistema Fe/Eu, entretanto, parece que os átomos de Fe preferem ocupar somente sítios intersticiais. Por outro lado, devido ao problema de oxidação a que está sujeito o metal Eu, não pudemos observar a difusão total dos átomos de Fe, pois os filmes oxidavam antes de completar o ciclo total.

Observamos também que os átomos de Fe, localizados nos sítios substitucionais para Fe:TR pesadas (TR=magnético), se comportam muito bem dentro da previsão da teoria RKKY, ou seja, os valores de B_{hf} medido diminuem

linearmente do Gd para o Tm, enquanto os átomos de Fe nos sítios intersticiais não apresentam nenhuma sistemática.

Por outro lado, das medidas em função da temperatura levantamos pontos importantes sobre os sistemas Fe:TR tais como: estabilidade térmica, temperatura de ordem magnética e temperatura de Debye. Com relação à estabilidade térmica pudemos observar que todos os sistemas são bem estáveis em média até uma temperatura de aproximadamente 160 K, com exceção dos sistemas Fe:Eu e Fe:Yb que apresentaram uma instabilidade muito grande com a temperatura. O sistema Fe:Tm, por outro lado, parece possuir uma estabilidade térmica até temperaturas mais altas. Assim, devido a estabilidade térmica e ao fato de que não era necessário temperatura elevadas para evaporar o elemento Tm, preparamos um filme a 300 K, e comprovamos a previsão dada por Miedema e colaboradores^[65] de que os átomos de Fe preferem sítios intersticiais ao invés de sítios substitucionais nas TR. Com respeito à temperatura de ordem magnética destes sistemas observamos que estas são bem mais baixas do que as temperaturas de ordem do metal puro, indicando assim que os sistemas por nós formados apresentam uma desordem considerável na estrutura cristalina. Por outro lado, o efeito redução drástica da temperatura comparado com o correspondente metal no "bulk", ainda hoje não é bem entendida. Existem outras explicações além desta dada acima para este efeito, como por exemplo, a interação de troca entre Fe-TR ser mais fraca do que a interação TR-TR, ou ainda, que esteja formando algum outro tipo de estrutura cristalina diferente da hcp das matrizes de TR, como por exemplo uma estrutura fcc. Na realidade, esta são algumas especulações e ainda não se tem definido algo em concreto.

Finalmente, obtivemos a temperatura de Debye (Θ_D) através da espectroscopia Mössbauer para o filme de Fe(6%):Ho. Este filme apresentou uma anomalia a respeito do DI das duas componentes que aparecem nos espectros Mössbauer a baixas temperaturas, ambas as componentes possuíam o mesmo DI. Como é conhecido, a técnica de CV por nós utilizada possui uma grande probabilidade de formação de Fe com um, dois, etc. número de Fe vizinho, talvez

esta anomalia esteja relacionada à formação desses pequenos aglomerados de Fe com diferentes números de vizinhos, ou ainda, devido à formação de micro-cristais de compostos intermetálicos como proposto por Forker e colaboradores[15]. Todavia, a temperatura de Debye obtida para esse filme foi de 190 K, valor este bem razoável quando comparado com os valores obtidos para outras TR por meio de outras técnicas de medidas, como por exemplo o Dy que possui $\Theta_D = 210$ K.

6.2 - Multicamadas Magnéticas.

Apresentamos os resultados das medidas de raios-X, magnetização, susceptibilidade e espectroscopia Mössbauer nos sítios de Fe e de Eu nas multicamadas a base de Eu(30Å)/MT(40Å) (MT = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Nb). Para as multicamadas de V e Fe com Eu, a espessura de Eu variou de 4 até 3000Å. Os filmes de multicamadas foram preparadas no Japão por meio de evaporação alternada num vácuo de 10^{-9} mbar.

Os resultados de raio-X para a região de baixos ângulos mostraram que as multicamadas apresentavam uma periodicidade artificial bem formada dando assim um veredito da qualidade das mesmas, enquanto na região de altos ângulos não foi observada o aparecimento de nenhum pico de Bragg referente a uma outra fase (solução sólida por exemplo), e ainda como principal resultado, foi observado uma que as camadas de Eu são amorfas no caso das multicamadas de Eu/Ni e Eu/Cu.

Já as medidas de magnetização apresentam um comportamento Curie-Weiss para as multicamadas de Eu/V, Eu/Cr, Eu/Cu e Eu/Nb para temperatura acima de 100 K, enquanto para as multicamadas de Eu/Fe e Eu/Co o tipo de acoplamento entre as camadas adjacentes (Eu/MT) foi antiferromagnético. Na multicamada de Ni/Eu, o acoplamento parece ser do tipo ferromagnético entre as camadas adjacentes de Eu/MT, mas na realidade este é bem mais complicado, pois este sistema as camadas de Eu apresentam-se com uma estrutura desordenada.

As medidas de susceptibilidade, após as amostras serem retiradas do criostato de He onde foram realizadas as medidas de espectroscopia Mössbauer,

apresentam picos oriundos do EuH_2 , óxido de Eu e do próprio Eu metálico para a multicamada de Eu/V, enquanto que para a multicamada de Fe/Eu não é observado nenhuma transição clara.

As medidas de espectroscopia Mössbauer nos sítios de Fe para as multicamadas de Fe/Eu mostram que as camadas de Fe estão magneticamente ordenadas a 300 K. Os espectros são ajustados com duas componentes de campo magnético hiperfino, uma componente com valores de parâmetro hiperfino do α -Fe e que é atribuída a parte central das camadas, enquanto uma outra componente de campo magnético cujo valor de campo magnético hiperfino é ligeiramente reduzido quando comparado com o do α -Fe. Esta componente é atribuída a região de interface e vem de um estudo sistemático feito por Mibu[51]. Os momentos magnéticos dos Fe nas camadas estão orientados no plano do filme e não existe nenhuma componente quadrupolar no espectro como aquela obtida pela técnica de co-evaporação térmica, indicando assim que a interface entre as camadas não apresenta formação de solução sólida de Fe diluído na matriz de Eu.

No sítio de Eu os espectros, tomados a 300 K, apresentam linha única, para a componente relacionada ao Eu metálico, descartando a possibilidade de qualquer interação quadrupolar e/ou magnética, mesmo no caso das multicamadas de Fe/Eu, onde as camadas de Fe estão magneticamente ordenadas a esta temperatura. Os espectros Mössbauer do ^{151}Eu a 4.2 K para as multicamadas de V/Eu, Cr/Eu, Fe/Eu e Co/Eu apresentam-se com duas componentes de campo magnético hiperfino: uma com valores dos parâmetros hiperfinos do Eu metálico, enquanto a outra componente com um valor de campo magnético hiperfino bastante reduzido é atribuída a região de interface. As multicamadas de Ni/Eu e Cu/Eu também tem duas componentes, sendo uma magnética com $|\bar{B}_{\text{hf}}|$ reduzido (componente-B) e uma outra não magnética atribuída a partículas pequenas de Eu no estado amorfo. Todavia, no caso da multicamada de Nb/Eu somente a componente de campo reduzido é encontrada. Esta redução drástica esta no valor de campo magnético hiperfino só foi observada até agora nos compostos intermetálicos de EuPt_2 e

EuPd₂. A redução no valor de campo é atribuída ao mecanismo estático de transferência de carga baseado no comportamento do campo magnético da componente atribuída a região da interface para os diferentes MT e/ou devido a efeito de polarização das camadas adjacentes a do Eu, ou seja, através de um campo magnético transferido das camadas de MT adjacentes.

Apêndice A - Diagramas de Fase em equilíbrio para os sistemas Fe/TR

Como todos os diagramas de fase de equilíbrio para os sistemas de Fe/TR pesados possuem as mesmas características, ou seja os mesmos compostos intermetálicos, mesma posição com respeito aos eutéticos locais, mesma região de "imiscibilidade", etc, com exceção do sistema Fe/Yb onde somente dois compostos intermetálicos estão presentes e ainda este sistema é completamente "imiscível" até mesmo no estado líquido, nós apresentaremos abaixo somente os diagramas de fase para os sistemas Fe/Dy e Fe/Yb, que são mostrados nas Figs. A1 e A 2, respectivamente.

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| 1. $DyFe_2 + DyFe_3$ | 2. $DyFe_3 + Dy_6Fe_{23}$ |
| 3. $Dy_6Fe_{23} + Dy_2Fe_{17}$ | 4. $Dy_2Fe_{17} + (\alpha - Fe)$ |
| 5. $Dy_2Fe_{17} + (\gamma - Fe)$ | 6. 1360 |
| 7. 1390 | 8. 1536 |
| 9. ~ 92 | 10. 1285 |
| 11. ~ 77.5 | 12. 1270 |
| 13. 1390 - Dy ($\alpha - \beta$) | 14. 1412 |
| 15. $DyFe_2$ | 16. $DyFe_3$ |
| 17. Dy_6Fe_{23} | 18. Dy_2Fe_{17} |
| 19. 1375 | 20. 1290 |
| 21. 1305 | 22. 890 |
| 23. ~ 28.5 | |

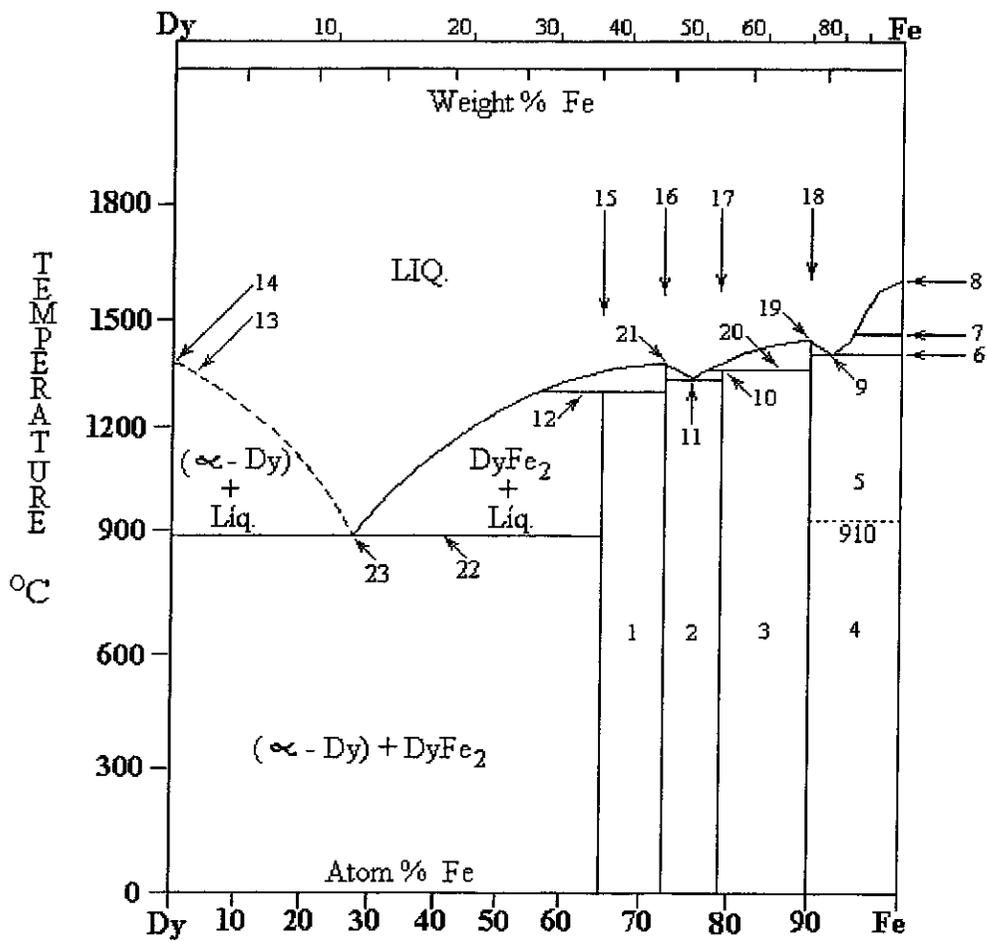


Fig. A.1 - Diagrama de fase em equilíbrio para o sistema Fe/Dy[70].

1. $\text{Fe}_{17}\text{Yb}_2$
2. $\text{Fe}_{23}\text{Yb}_6$
3. 1 ATM.BP of Yb 1700 °C.
4. 1535
5. 1310
6. 1390
7. $(\alpha - \text{Fe}) + \text{Fe}_{17}\text{Yb}_2$
8. 1290
9. 910
10. $\text{Fe}_{17}\text{Yb}_2 + \text{Fe}_{23}\text{Yb}_6$
11. $(\alpha - \text{Fe}) + \text{Fe}_{17}\text{Yb}_2$

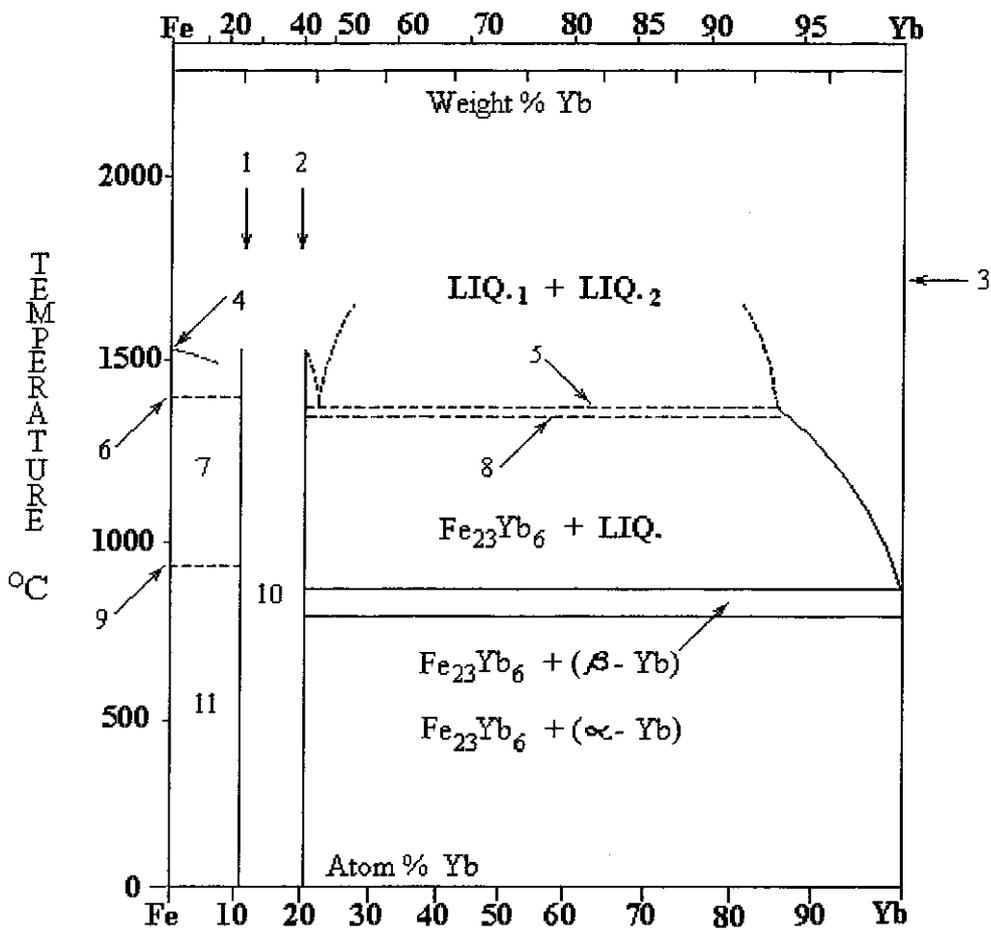


Fig. A.2 - Diagrama de fase em equilíbrio para o sistema Fe/Yb[70].

Apêndice B - Programa de cálculo da temperatura de Debye

A dependência com a temperatura das áreas dos espectros Mössbauer foram ajustadas usando um programa de cálculo numérico em linguagem C. Este programa foi construído assumindo o modelo de Debye e está baseado, no fato de que as áreas dos espectros Mössbauer estão relacionadas ao *fator f*. De modo que:

$$\text{Área} \propto f = e^{\left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \left(\frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right\} \right]} \dots \dots \dots \quad (\text{b.1})$$

Nota-se que neste caso, a temperatura de Debye (θ_D) pode ser usada como um parâmetro de ajuste, de modo que ele é escolhido fazendo uso do método dos mínimos quadrados, por exemplo. A Fig. B.1 mostra o diagrama de fluxo do programa principal, ele foi dividido em três partes:

-*A primeira parte*, onde a informação das áreas e as correspondentes temperaturas são lidas do arquivo de entrada. Nesta parte, para rodar o programa é necessário dar valor inicial para a temperatura de Debye (θ_D^0) e outro valor para o passo ($\Delta\theta$) que permita mudar a temperatura de Debye dentro de um intervalo assumido. As áreas são normalizadas tomando como referência um valor médio a baixas temperaturas.

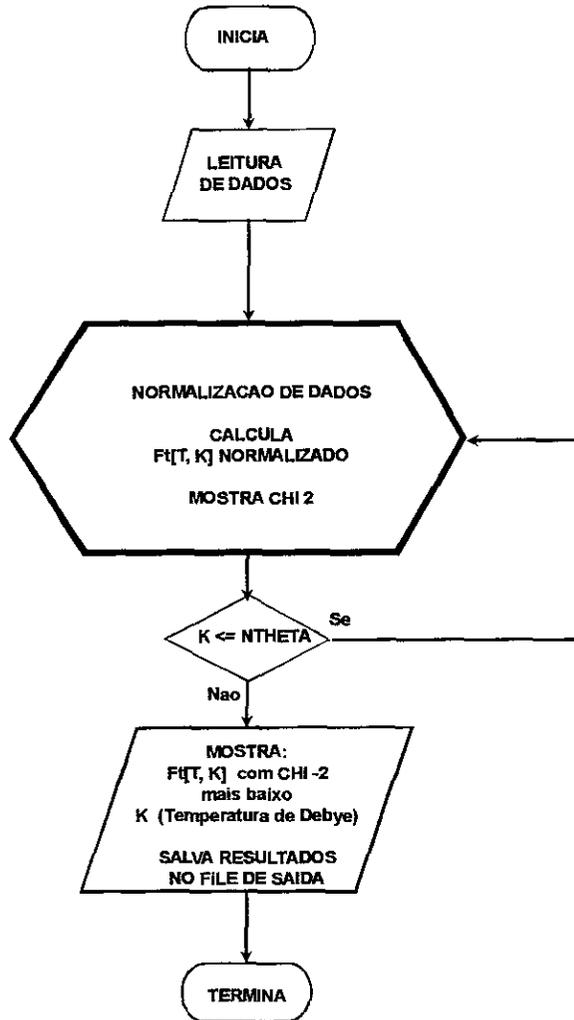


Fig. B.1 Diagrama de fluxo do programa principal

-A segunda etapa do programa, envolve o cálculo do valor normalizado da expressão (a.1), a qual chamamos $F_t[T, K]$, onde T é a temperatura de medição e K é um valor tentativo introduzido para a temperatura de Debye. Nesta forma K converte-se num parâmetro de ajuste ao comparar os diferentes $F_t[T, K]$ com os $F_e[T]$ experimentais. Assim sendo, K é um parâmetro, tal que:

$$\theta_D[K] = \theta_D^0 + (K - 1) * \Delta\theta, \quad K \leq NTHETA,$$

onde, $NTHETA$ é um valor máximo fixado.

É possível notar que a expressão (b.1) usada para calcular $F_t[T, K]$ possui um problema de divergência em $T = 0$. Este problema é resolvido mediante uma sub-rotina feita também em linguagem-C, baseada no método do trapézio.

- *A terceira etapa*, envolve os controles na saída para o gráfico teórico, os dados experimentais e os parâmetros numéricos do ajuste para as diferentes temperaturas de Debye.

Referências:

- ¹ J. Landes, Ch. Sauer, R. A. Brand, W. Zinn, S. Mantil e Zs. Kajcsos, *J. Mag. and Mag. Mat.* **86** (1990) 71.
- ² S. S. P. Parkin, N. More e K. P. Roche, *Phys Rev. Lett.* **64** (1990) 2304.
S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3598.
- ³ M. B. Salamon, S. Sinha, J. J. Rhyne, J. E. Cunningham, R. W. Erwin, J. Borchers e C. P. Flynn, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 259.
- ⁴ C. F. J. W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. B. McWhan, Y. Yafet, J. V. Wasczak e C. Vettier, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2700.
- ⁵ S. Legvold, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, Ed. E. P. Wohlfahrt (North-Holland, Amsterdam) (1980) 184.
- ⁶ S. Hüfner e J. H. Wernick, *Phys. Rev.* **2** (1968) 448.
- ⁷ R. Harris, M. Plischke e M. J. Zuckermann, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 160.
- ⁸ N. Heiman, K. Lee, R. I. Potter e S. Kirkpatrick, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 2035.
- ⁹ P. Hansen, S. Klahn, C. Clausen, G. Much e K. Witter, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 3194.
- ¹⁰ N. Heiman e K. Lee, *Phys. Letters* **55A** (1975) 297.
- ¹¹ P. Rai e S. K. Kulshreshtha, *J. Phys.* **41** (1980) 1487.
- ¹² K. H. J. Buschow e A. M. Van Der Kraan, *J. Mag. and Mag. Mat.* **22** (1981) 220.
- ¹³ W. D. Brewer e E. Wehmeier, *Phys. Rev.* **B 12** (1975) 4608.
- ¹⁴ W. D. Brewer, S. Hauf, D. Jones, S. Frota-Pessoa, J. Kapoor, Yi Li, A. Metz e D. Riegel, *Phys. Rev.* **B 18** (1995) 12595
- ¹⁵ M. Forker, R. Trzcinski e T. Merzhäuser, *Hyp. Int.* **15** (1983) 273
- ¹⁶ B. Perscheid e M. Forker, *Z. Phys.* **B31** (1978) 49
- ¹⁷ B. D. Sawicka, E. Letocha, J. A. Sawicki, T. Tyliszczak e H. Binczycka, *Phys. Letters* **100A** (1984) 45
- ¹⁸ K. Mibu, N. Hosoito e T. Shinjo, *J. Mag. and Mag. Mat.* **126** (1993) 343.

-
- 19 E. Baggio-Saitovitch, V. Drago e H. Micklitz, World Scientific (1990) 290.
- 20 B. Saftic, N. Rasula, W. Zinn e J. Chevallier, *J. Mag. and Mag. Mat.* **28** (1982) 305.
- 21 S. Tanuma, T. Ono, Y. Murakami e H. Suematsu, *J. Mag. and Mag. Mat.* **126** (1993) 602.
- 22 A. R. Miedema, *J. Less-Common* **46** (1976) 167
- 23 F. A. Shunk, *Materials Science and Engineering Series: Constitution of binary alloys (second supplement)* New York: McGraw-Hill (1969) 287.
- 24 Chih-Wen Chen, *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*, Dover Publications, Inc. New York (1986)
- J. Crangle, *The magnetic properties of solids*, Edward Arnold, London (1977).
- 25 I. A. Campbell, *J. Phys. F: Metal Phys.* **2** (1972) 48
- 26 B. I. Bleaney e B. Bleaney, *Electricity and magnetism*, Oxford: Clarendon Press (1965a) 139.
- 27 R. Sielemann, *Hyperfine Interactions*, **80** (1993) 1239.
- 28 I. A. Campbell, *J. Phys. C* **2** (1969) 1338.
- 29 M. B. Stearns, *Phys. Rev.* **B 13** (1976) 1183.
- 30 D. A. Goodings e V. Heine, *Phys. Rev. Lett.* **5** (1960) 370.
- 31 R. E. Watson e A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **123** (1961) 2027.
- 32 P. Leónard e N. Stefanou, *J. Phys.*, **43** (1982) 1497.
- 33 B. D. Dunlap, I. Nowik e P.M. Levy, *Phys. Rev.* **B 7** (1973) 4232
- 34 A. J. Freeman e R. E. Watson, in *Magnetism*, edited by G. T. Rado and H. Suhl (Academic, New York, 1965), Vol. IIA, Pág. 167.
- 35 R. E. Watson e L. H. Bennett, *Phys. Rev.* **B 15** (1977) 502.
- 36 J. Boysen, J. Grimm, A. Ketschau e W. D. Brewer, *Phys. Rev.* **B 35** (1987) 1500
- 37 N. G. Nereson, C. E. Olsen e G. P. Arnold, *Phys. Rev.* **A 1** (1964) 176.
- 38 R. L. Cohen, S. Hüfner e K. W. West, *Phys. Rev.* **B 2** (1969) 263.
- 39 P. H. Barrett e D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **B 1** (1963) 123.

-
- 40 W. Low, *Phys. Rev.* **106** (1956) 1827.
- 41 B. Bleaney e W. Low, *Proc. Phys. Soc. (London)* **A 68** (1955) 55.
- 42 J. M. Baker e F. I. B. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 267** (1962) 283
- 43 I. Nowik , B. D. Dunlap e J. H. Wernick, *Phys. Rev.* **B 1** (1973) 238.
- 44 J. H. Wernick, H. J. Williams e A. C. Gossard, *J. Phys. Chem. Solids* **28** (1966) 271.
- 45 U. F. Klein, G. Wortmann e G. M. Kalvius, *Solid State Communications*, **18** (1976) 291.
- 46 W. Buckell in : *Diffraction studies on non-crystalline substances* ed. : Elsevier (1981) 713.
- 47 A. L. Greer, *Science* **267** (1995) 1947
- 48 K. Sumiyama e Y. Nakamura, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **9** (1988) 283.
- 49 C. Larica, E. M. Baggio-Saitovitch e S. K. Xia, *J. Mag. and Mag. Mat.* **110** (1992) 106.
- C. L. Chien e K. M. Unruh, *Phys. Rev.* **B 28** (1983) 1214.
- V. Drago, E. Baggio-Saitovitch e M. M Abd-Elmeguid, *Phys. Rev.* **B 38** (1988) 8992.
- 50 K. Chopra. *Thin Film Phenomena. Chapter III*, (Mc. Graw-Hill Book Company) (1969) 92.
- 51 K. Mibu, tese de doutorado, Japão-Kyoto (1993).
- 52 N. Sato, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2514.
- 53 S. Umemura, H. Tajika, E. Kita e A. Tasaki, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-21** (1985) 1942
- 54 S. Umemura, H. Tajika, E. Kita e A. Tasaki, *Adv. Ceramics* **16** (1986) 621
- 55 N. Nakayama, I. Moritani, T. Shinjo, Y. Fujii e S. Sasaki, *J. Phys.* **F 18** (1988) 429.
- 56 J. G. Stevens e V. E. Stevens, *Mössbauer Effect Data Index*, IFI/Plenum, New York (1969).

-
- 57 N.N. Greenwood e T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall. (1971).
- 58 G. K. Shenoy e F.E. Wagner, editores, Mössbauer Isomer Shifts. North-Holland. (1978).
- 59 S. MØrup, Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy. Laboratory of Applied Physics II Technical University of Denmark Lyngby, Denmark. (1981).
- 60 G.K. Shenoy e F.E. Wagner. Mössbauer Isomer Shifts. North-Holland (1978).
- 61 R.A. Brand. Normos Mössbauer Fitting Program. Laboratorium für Angewandte Physik. Universität Duisburg. (1992).
- 62 H. E. Mahke, E. Dafni, M. H. Rafailovich, G. D. Sprouse e E. Vapirev, Phys. Letter A 71 (1979).
- 63 C. Kittel, Introdução a Física do Estado Sólido 5ª Ed., Guanabara dois (1978).
- 64 E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, S. K. Xia e C. Larica, J.Phys. F: Condensed Matter, 7 (1995) 8437
- 65 C. E. Leal e A. Troper, J. Ap. Phys. (1992).
- 66 A. R. Miedema e A. K. Niessen, Physica 114 B (1982) 367.
- 67 R. M. Bozorth e J. H. Van Vleck, Phys. Rev. B 115 (1960) 1493.
J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976) 103
- 68 M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz e G. Kaindl, Phys. Rev. B 23, (1981) 75
- 69 D. Riegel, A. Metz, J. Kapoor, R. Zeller, K. D. Gross, P. Schwalbach, M. Hartick, E. Kankeleit e W. D. Brewer. submetido Phys. Review Letters (1994)
- 70 O. Kubaschewski, Iron-Binary Phase Diagram, Springer-Verlag (1982) 113- 122

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FILMES
FINOS, SOB A FORMA DE LIGAS E MULTICAMADAS, ATRAVÉS
DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO ^{57}Fe E DO ^{151}Eu ”**

Edson Passamani Caetano

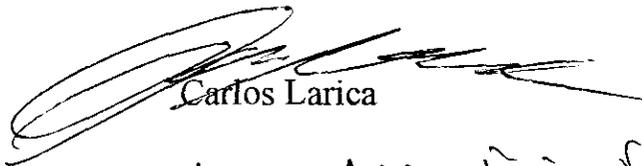
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Lívio Amaral



Carlos Larica



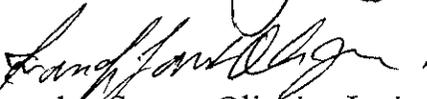
Antonio Alberto R. Fernandes - Convidado Especial



Alberto Passos Guimarães Filho



Diana Josefina Rosa Guenzberger



Ivan dos Santos Oliveira Junior - Suplente

Rio de Janeiro, 04 de março de 1996