

**Tese de Mestrado**

**Estudo da Formação de Momento Magnético no Fe Diluído  
em Matrizes de Ag, Pb e Yb Sob a Forma de Filmes**

**Marco Antonio Moraes torres**

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

Rio de Janeiro, agosto de 1997.

*A la autora de mis días,  
con el gran aprecio que por  
ella tengo.*

## **Agradecimentos**

Nestas linhas, gostaria de agradecer primeiramente à Professora Elisa Baggio-Saitovitch e ao Dr. Edson Passamani Caetano pela sugestão do tema, pela orientação, discussão e revisão desta tese, e por todas as ajudas as quais deram um feliz termino a este trabalho.

Meu sincero agradecimento também aos Professores. Xia Sike e Boris Giordanengo, pelas proveitosas discussões e pela amizade compartilhada.

Agradeço aos meus colegas e amigos do Lab. de Filmes Finos: Dr. Mauricio Antonio C. de Mello e Henning Walf, pelas discussões e pelos conhecimentos técnicos transmitidos.

Agradeço ao Eng. Alexandre Mello pela assistência técnica e total apoio oferecidos.

Meu agradecimento ao Sr. Henrique Duarte da Fonseca e ao Sr. Ivanildo Aquino de Oliveira pela grande amizade e pela assistência técnica oferecida na área de criogenia mesmo nos finais de semana.

Agradeço a todos os amigos que fiz nestes anos, pelas ajudas acadêmicas, hospitalidade, pela força e companheirismo sinceros.

Através do CBPF e CNPq agradeço a este grande povo Brasileiro pela oportunidade que me deu para fazer este trabalho.

## Resumo

Neste trabalho serão apresentados o estudo da formação de momentos magnéticos e os possíveis sítios ocupados pelos átomos do Fe nas matrizes da Ag, Pb e Yb. O estudo foi feito sobre ligas em forma de filmes, com uma concentração do Fe entre 1%at e 0.5%at. A técnica empregada para a obtenção dos filmes consiste na condensação de vapor dos metais de alta pureza sobre um substrato mantido na temperatura de 20K. A técnica de análise é a espectroscopia Mössbauer (EM) com e sem campo magnético aplicado, e foram também feitas medida de EM em função da temperatura.

Através do estudo dos espectros em função da temperatura, encontramos que existem principalmente duas componentes paramagnéticas, as quais apresentam valores de deslocamentos isoméricos que são característicos de prováveis sítios: substitucional ou intersticial octahedral. Estas afirmações são confirmadas com os valores das áreas relativas para os subespectros em 7K, asquais guardam relação com a distribuição binomial de probabilidades para a formação de aglomerados de Fe.

Adicionalmente foram feitas medidas de EM com campos magnéticos aplicados de 1,5 e 3,7 teslas. Com estas medidas confirmamos a localização do Fe no sítio intersticial octahedral na rede do Pb, através da cancelação de seu momento magnético, e também mostramos a formação de momento magnético para o átomo de Fe no sítio intersticial octahedral na matriz do Yb. Em relação aos sítios substitucionais mostramos a localização do

Fe sobre a matriz da Ag, e a possível localização de partículas de Fe tipo dímeros, trímeros sobre a matriz do Pb e o Yb.

Os resultados obtidos foram comparados com trabalhos de implantação, e estes mostraram grandes semelhanças, indicando a possibilidade de obter com nossa técnica amostras tão boas como aquelas que são obtidas com técnicas sofisticadas e onerosas como implantação.

## Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| Agradecimentos.....                                 | III       |
| Resumo.....   | IV        |
| Sumário.....  | VI        |
| Lista de figuras.....                               | VIII      |
| Lista de tabelas .....                              | XIII      |
| <b>Capítulo 1- Introdução.....</b>                  | <b>1</b>  |
| 1.1 - Sistema Fe: <b>Ag</b> .....                   | 5         |
| 1.2 - Sistema Fe: <b>Pb</b> .....                   | 11        |
| 1.3 - Sistema Fe: <b>Yb</b> .....                   | 13        |
| <b>Capítulo 2- Espectroscopia Mössbauer</b>         |           |
| 2.1- Introdução.....                                | 15        |
| 2.2- Fator $f$ .....                                | 16        |
| 2.3- Interação Hiperfina.....                       | 17        |
| 2.3.1- Deslocamento Isomérico.....                  | 17        |
| 2.3.2- Interação Quadrupolar Elétrica.....          | 22        |
| 2.3.3- Interação Hiperfina Magnética.....           | 25        |
| <b>Capítulo 3- Procedimentos Experimentais.....</b> | <b>29</b> |
| 3.1- Introdução.....                                | 29        |
| 3.2- Congelamento do vapor.....                     | 29        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.2.1- Introdução.....  | 29         |
| 3.2.2- Criostato-Evaporador.....  | 30         |
| 3.2.3- Preparação dos Filmes.....   | 35         |
| 3.2.4- Espectroscopia Mössbauer.....  | 39         |
| <b>Capítulo 4- Apresentação dos Resultados.....</b>                                 | <b>43</b>  |
| 4.1- Sistema Fe: <u>Ag</u> .....  | 44         |
| 4.1.1- Filme de Fe <sub>0.01</sub> Ag <sub>0.99</sub> (T <sub>s</sub> =20K).....    | 44         |
| 4.1.2- Filme de Fe <sub>0.01</sub> Ag <sub>0.99</sub> (T <sub>s</sub> =300K).....   | 54         |
| 4.1.3- Filme de Fe <sub>0.03</sub> Ag <sub>0.97</sub> (T <sub>s</sub> =20K).....    | 58         |
| 4.2- Sistema Fe: <u>Pb</u> .....  | 63         |
| 4.2.1- 1º Filme de Fe <sub>0.01</sub> Pb <sub>0.99</sub> (T <sub>s</sub> =20K)..... | 64         |
| 4.2.2- 2º Filme de Fe <sub>0.01</sub> Pb <sub>0.99</sub> (T <sub>s</sub> =20K)..... | 72         |
| 4.3- Sistema Fe: <u>Yb</u> .....  | 77         |
| 4.3.1- Filme de Fe <sub>0.05</sub> Yb <sub>0.95</sub> (T <sub>s</sub> =20K).....    | 78         |
| 4.3.2- Filme de Fe <sub>0.005</sub> Yb <sub>0.995</sub> (T <sub>s</sub> =20K).....  | 82         |
| <b>Capítulo 5- Discussão.....</b>   | <b>85</b>  |
| <b>Capítulo 6- Conclusões.....</b>  | <b>109</b> |
| <b>Referências.....</b>   | <b>113</b> |

## Lista de Figuras

|   | <i>pag.</i> |
|---|-------------|
| 1.1 - Contornos de fase para o filme $Fe_{1-x}Ag_x$ estudado por Kataoka e colaboradores[10].....   | 6           |
| 1.2 - Diagrama de fase magnético do sistema $Fe_xAg_{1-x}$ obtido por evaporação térmica por Zibold e colaboradores [15] e Manns e colaboradores [14]. FM: ferromagnético, PM: paramagnético, SG: spin glass, SGL: spin glass like..... | 8           |
| 2.1.- Esquema de decaimento para o isótopo $^{57}Co$ .....  | 15          |
| 3.1- Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises in situ dos filmes.....  | 32          |
| 3.2 - (a). Vista lateral do cabeçote na posição da evaporação sobre o cristal C1.(b) Detalhes dos elementos que se encontram sobre o cabeçote.(c)Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação dos materiais.....         | 34          |
| 3.3 - Corte Transversal da câmara de evaporação visto da parte superior.....  | 38          |
| 4.1.1.1 - Espectro Mössbauer in situ a 7K do filme $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ recém preparado.....  | 45          |
| 4.1.1.2 - Espectro Mössbauer in situ em função da temperatura do filme $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ .....   | 46          |
| 4.1.1.3 - Espectros Mössbauer do filme $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ , ex situ em função da temperatura.....   | 49          |
| 4.1.1.4 - Comportamento das áreas relativas em função da temperatura para os espectros Mössbauer do filme $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ medidas in situ e ex situ. As setas indicam a ordem em que foram feitas as medidas.....                  | 50          |



- 4.1.1.5 - Comportamento do deslocamento isomérico em função da temperatura dos espectros Mössbauer para o filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ , medidas in situ e ex situ. As setas indicam a ordem em que foram feitas as medidas ( $T_a$ ,  $T_f$ ; temperatura do absorvedor e da fonte).....51
- 4.1.1.6 - Comportamento do desdobramento quadrupolar em função da temperatura dos espectros Mössbauer para o filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ , medidas in situ e ex situ. As setas indicam a ordem em que foram feitas as medidas.....52
- 4.1.1.7 - Espectros Mössbauer in situ do filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ ,  $T_s=20K$ , medido em 7K com e sem campo magnético externo.....53
- 4.1.2.1- Espectro Mössbauer in situ do filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ ,  $T_s=300K$ , recém preparado.....55
- 4.1.2.2- Espectros Mössbauer ex situ do filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$  preparado com  $T_s=300K$ .....56
- 4.1.2.3- Espectro Curva das relações de campo magnético hiperfino contra a temperatura..58
- 4.1.3.1- Espectros Mössbauer do filme  $Fe_{0.03}Ag_{0.97}$ ,  $T_s=20K$ , tomados a 7K.....59
- 4.1.3.2- Espectros Mössbauer in situ em função da temperatura do filme  $Fe_{0.03}Ag_{0.97}$ ,  $T_s=20K$ , para o primeiro annealing de 7 até 95K-I.....60
- 4.1.3.3- Espectros Mössbauer in situ em função da temperatura do filme  $Fe_{0.03}Ag_{0.97}$ ,  $T_s=20K$ .....61
- 4.1.3.4- Comportamento das áreas relativas do filme  $Fe_{0.03}Ag_{0.97}$  em função da temperatura dos espectros Mössbauer in situ.....62

|   |    |
|---|----|
| 4.2.1.1- Espectros Mössbauer in situ do Filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ , $T_s=20K$ , no primeiro annealing.....   | 64 |
| 4.2.1.2- Espectros Mössbauer in situ do Filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ em função da temperatura para o segundo annealing até 160K, note a variação das áreas dos subspectros em 7K antes e depois do aquecimento..... | 65 |
| 4.2.1.3- Espectros Mössbauer in situ do Filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ em função da temperatura no ultimo annealing.....  | 66 |
| 4.2.1.4- Comportamento do deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar dos espectros em função da temperatura do filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ , $T_s=20K$ .....   | 68 |
| 4.2.1.5- Áreas relativas em função da temperatura dos espectros Mössbauer in situ para o Filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ .....   | 69 |
| 4.2.1.6- Espectro Mössbauer ex situ medido a temperatura ambiente do Filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ .....   | 69 |
| 4.2.1.7- Espectro Mössbauer ex situ do Filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ , os ajustes foram feitos usando uma distribuição de campos e uma interação magnética para um sitio cristalino.....                             | 70 |
| 4.2.1.8- Espectros Mössbauer in situ em 7K com campo magnético externo para o filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ , $T_s=20K$ .....  | 72 |
| 4.2.2.1- Espectro Mössbauer in situ do Filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ recém preparado.....  | 73 |
| 4.2.2.2- Espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ .....   | 74 |

|   |    |
|---|----|
| 4.2.2.3- <i>Comportamento das áreas relativas dos subespectros em função da temperatura para o filme <math>Fe_{0.01}Pb_{0.99}</math></i> .....              | 74 |
| 4.2.2.4- <i>Comportamento do desdobramento quadrupolar (DQ) em função da temperatura do Filme <math>Fe_{0.01}Pb_{0.99}</math></i> .....                     | 75 |
| 4.2.2.5- <i>Espectros Mössbauer in situ com campo magnético externo aplicado do filme <math>Fe_{0.01}Pb_{0.99}</math>, <math>T_s=20K</math></i> .....       | 76 |
| 4.3.1.1- <i>Espectros Mössbauer in situ, a 7K, do Filme <math>Fe_{0.05}Yb_{0.95}</math> para a amostra recém preparada</i> .....                            | 78 |
| 4.3.1.2- <i>Espectros Mössbauer in situ do Filme <math>Fe_{0.05}Yb_{0.95}</math>, em função da temperatura para os dois annealing: 7→110K, 7→300K</i> ..... | 79 |
| 4.3.1.3- <i>Áreas absolutas em função da temperatura dos espectros Mössbauer in situ para o Filme <math>Fe_{0.05}Yb_{0.95}</math></i> .....                 | 81 |
| 4.3.1.4- <i>Áreas relativas em função da temperatura dos espectros Mössbauer in situ para o Filme <math>Fe_{0.05}Yb_{0.95}</math></i> .....                 | 81 |
| 4.3.2.1- <i>Espectros Mössbauer a 7K do filme <math>Fe_{0.005}Yb_{0.995}</math> com e sem campo magnético externo aplicado</i> .....                        | 82 |
| 4.3.2.2- <i>Espectros Mössbauer em 7 e 300K (depois do annealing a 205K) do filme <math>Fe_{0.005}Yb_{0.995}</math></i> .....                               | 83 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.1- Campo Magnético hiperfino em função do campo magnético externo para o filme $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ .....  | 95  |
| 5.2- Comportamento das áreas absolutas em função da temperatura para o filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ .<br>As setas indicam a ordem em que foram tomados os espectros..... | 98  |
| 5.3- - Célula cúbica de cara centrada mostrando as posições dos átomos intersticiais octahedral e tetrahedral.....   | 100 |
| 5.4- Campo Magnético hiperfino em função do campo magnético externo para o filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ .....  | 103 |
| 5.5- Campo Magnético hiperfino em função do campo magnético externo para o filme $Fe_{0.005}Yb_{0.995}$ .....  | 108 |

## Lista de Tabelas

|   | <b>pag.</b> |
|---|-------------|
| <i>1.1 - Parâmetros hiperfinos para Fe implantado em Ag, por G. Marest e colaboradores [17].....</i>  | <b>10</b>   |
| <i>1.2 - Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas por implantação, no sistema Fe:Yb, os parâmetros foram obtidos usando a técnica de IBMS [30].....</i>      | <b>14</b>   |
| <i>4.1.1.1 Parâmetros hiperfinos do filme <math>Fe_{0.01}Ag_{0.99}</math>, para os espectros in situ obtidos em função da temperatura.....</i>                    | <b>47</b>   |
| <i>4.1.1.2 - Parâmetros hiperfinos dos espectros ex situ em função da temperatura.....</i>  | <b>50</b>   |
| <i>4.1.1.3 - Parâmetros hiperfinos do filme <math>Fe_{0.01}Ag_{0.99}</math> dos espectros in situ sem e com campo magnético externo na temperatura de 7K.....</i> | <b>54</b>   |
| <i>4.1.2.1- Parâmetros hiperfinos dos espectros ex situ do filme <math>Fe_{0.01}Ag_{0.99}</math> (<math>T_s=300K</math>) em função da temperatura.....</i>        | <b>57</b>   |
| <i>4.1.3.1- Parametros hiperfinos dos espectros Mössbauer in situ do filme <math>Fe_{0.03}Ag_{0.97}</math>, <math>T_s=20K</math>.....</i>                         | <b>62</b>   |
| <i>4.2.1.1- Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer in situ do filme <math>Fe_{0.01}Pb_{0.99}</math>, obtidos nas medidas em função da temperatura.....</i> | <b>67</b>   |
| <i>4.2.1.2- Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer ex situ do filme <math>Fe_{0.01}Pb_{0.99}</math>, <math>T_s=20K</math>.....</i>                         | <b>70</b>   |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2.2.1- Parâmetros hiperfinos do filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ para os espectros Mössbauer <i>in situ</i> obtidos nas medidas em função da temperatura.....   | 75  |
| 4.2.2.2- Parâmetros hiperfinos dos espectros <i>in situ</i> medidos em 7K com campo externo, para o filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ .....  | 77  |
| 4.3.1.1- Parâmetros hiperfinos do filme $Fe_{0.05}Yb_{0.95}$ para os espectros Mössbauer <i>in situ</i> obtidos nas medidas em função da temperatura.....   | 80  |
| 4.3.2.1- Parâmetros hiperfinos do filme $Fe_{0.05}Yb_{0.95}$ para os espectros Mössbauer <i>in situ</i> obtidos nas medidas em função da temperatura.....   | 84  |
| 5.1- Trabalho de implantação em Fe:Ag feito por Marest e colaboradores [17], Longworth e colaboradore [47].....   | 88  |
| 5.2- Parâmetros hiperfinos do filme $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ ( $T_s=300K$ ), e do trabalho de implantação feito por Longworth e colaboradores [47], ambos espectros foram tomados a temperatura ambiente..... | 89  |
| 5.3- Parâmetros hiperfinos do filme $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ dos espectros <i>in situ</i> sem e com campo externo na temperatura de 7K.....   | 91  |
| 5.4- Áreas dos subespectros em função da temperatura para o primeiro filme de $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ preparado com $T_s=20K$ .....  | 97  |
| 5.5- Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer medidos com campo magnético externo do filme $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ , $T_s=20K$ , $T_m=7K$ .....   | 101 |

*5.6- Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0.005}Yb_{0.995}$  para os espectros in situ obtidos nas medidas em função da temperatura. A linha separa os espectros antes e depois do annealing até 205K.. .....107*

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.- Introdução

A questão da formação de momentos magnéticos em impurezas e sua interação com sua vizinhança tem recebido considerável atenção nas últimas décadas, especialmente depois da primeira tentativa feita por Kondo -1964-[1] para explicar o comportamento peculiar observado em muitos sistemas magnéticos diluídos em matrizes não magnéticas: o aumento logarítmico da resistividade com a diminuição da temperatura.

A tentativa de medir os efeitos devido à interação entre os elétrons de condução e o momento localizado nos átomos de metais de transição tem sido o centro de esforço experimental em recentes anos; pois com tais medidas é que se torna viável a confirmação das predições teóricas. Um parâmetro importante é a concentração máxima das impurezas magnéticas abaixo da qual um sistema pode ser considerado como diluído; ele depende principalmente do tipo de matriz e impureza, em alguns casos uma concentração de ppm de conteúdo de impurezas não é o suficiente para ser considerado como diluído, por exemplo Borg [2] trabalhando com o sistema Fe:Au a 30mK encontrou, nas medidas de espectroscopia Mössbauer, um desdobramento magnético finito para uma concentração de Fe de 30ppm, enquanto que Steiner [3], com uma concentração de Fe de 10ppm no mesmo sistema, observou a presença de um pequeno desdobramento magnético. Portanto entendemos como diluído uma dada configuração na qual uma impurezas não consegue interagir



magneticamente com outra. O comportamento Kondo implica a ausência da interação RKKY, a qual é responsável pelo aparecimento de fases tipo vidro de spin.

Um átomo da série dos metais de transição com uma configuração metálica pode ter propriedades totalmente diferentes do átomo livre, ou daqueles que se encontram formando um bulk do mesmo material. Em particular, as propriedades magnéticas devido à camada incompleta “ $d$ ” são totalmente influenciadas e podem ser completamente apagadas[4] pela presença dos elétrons de condução da matriz, sempre que suas energias sejam comparáveis com aquelas dos estados desocupados  $3d$  das impurezas e exista uma superposição das funções de onda correspondentes (hibridização).

Os estudos microscópicos das interações entre as impurezas magnéticas e os elétrons de condução, e as condições nas quais um momento local poderia aparecer sobre uma impureza foi apresentado por Friedel [5], Anderson [6], Wolf [7] e outros. Todos estes modelos consideram a superposição em energia da banda de condução com os níveis dos estados localizados da impureza. Tais estados distendidos são chamados de estados virtuais. Devido às interações de troca intrátômicas diretas entre os elétrons  $d$  da impureza, é possível desdobrar o nível de energia desta camada em dois e dependendo de seus valores com respeito aos da banda de condução, é possível formar um estado virtual no qual o número de elétrons com spin  $+\sigma$  é diferente de aqueles de spin  $-\sigma$ , propiciando assim a formação do momento magnético. O modelo de Anderson[6] apresenta um Hamiltoniano que inclui a energia cinética dos elétrons de condução; o nível de energia  $E_d$  dos estados da impureza; a energia de repulsão coulombiana  $U$  entre os elétrons localizados na impureza, os elementos de matriz  $V_{sd}$  que combina os estados dos elétrons de condução e os estados  $d$ . O efeito deste termo é distender os estados  $d$  em uma quantidade :

$$\Delta = \pi N_c(0) V_{sd}^2 \quad (1)$$

Onde:  $N_c(0)$  é a densidade de estados dos elétrons da matriz perto da superfície de Fermi.

Recentemente tem sido desenvolvidas novas técnicas experimentais para a preparação de amostras e para sua análise, permitindo estudar o comportamento isolado de impurezas magnéticas, assim como o sítio que estas ocupam na rede da matriz. As amostras são preparadas usando técnicas de implantação a uma dose muito baixa (menores que 1ppm) e as análises são feitas com as técnicas de espectroscopia Mössbauer e distribuição angular perturbada em tempos diferenciais (TDPAD) [8]. Nesta última o intervalo de tempo usado nas medidas vai desde 20ns até 2 $\mu$ s, impedindo a formação de aglomerados de Fe. Paralelamente a estas foram também desenvolvidos métodos teóricos aplicáveis ao espaço real, para o estudo das impurezas magnéticas ocupando sítios intersticiais [9]. Com estes métodos, RS-LMTO-ASA (Real Space-Linear Muffin Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation) e introduzindo efeitos de relaxação na rede da matriz, Frota-Pessoa [9] determinou a estrutura eletrônica do Fe (ocupando sítios intersticiais) em matrizes: tetravalentes(Ti, Zr), trivalentes(Sc, Y), divalentes(Ba, Yb, Sr, Ca) e monovalente(K). Seus resultados mostram que:

- Para as **matrizes tetravalente e trivalente**, os efeitos de relaxação na rede não são cruciais na formação de momentos no Fe, devido a que o pico de ressonância da curva LDOS (Local Density of States  $N(E)$ ) contra energia, está muito abaixo do nível de Fermi, e portanto a densidade de estados  $N(E_F)$  neste nível é muito baixa.
- Para as **matrizes divalentes**, o pico de ressonância está próximo do nível de Fermi, com a aplicação de relaxação na rede o pico é deslocado em direção da energia de Fermi favorecendo assim a formação de momento.

- Para as **matrizes monovalentes** o pico de ressonância está “ancorado” no nível de Fermi e a impureza desenvolverá um momento magnético mesmo sem relaxar a rede.

O efeito Mössbauer é útil no estudo do comportamento magnético das impurezas diluídas pelas seguintes razões :

1. É possível a realização de medidas com concentrações o suficientemente baixas tais que as interações magnéticas impureza-impureza sejam desprezíveis.
2. O isótopos de  $^{57}\text{Fe}$  tem uma apreciável ressonância e tem um momento magnético nuclear conhecido. Na presença de um campo magnético, o núcleo do  $^{57}\text{Fe}$  apresenta um desdobramento magnético, o campo efetivo  $B_{\text{eff}}$  é a soma do campo aplicado (a direta interação de  $B_0$  sobre o momento nuclear do  $^{57}\text{Fe}$ ) e um campo interno  $B_i$  o qual surge principalmente da polarização dos elétrons  $s$  pelo spin resultante da camada  $3d$  do átomo do Fe.
3. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica microscópica que dá informações sobre uma escala atômica e mede diretamente mudanças na polarização de spins. Isto é importante porque a dimensão do estado compensado no efeito Kondo, como já foi mencionado, corresponde a uma esfera com um raio finito, que por exemplo para Fe(Cu) é de aproximadamente  $10^{-4}\text{cm}$ . Se o estado ligado Kondo consiste simplesmente de uma impureza com momento magnético rodeada por uma nuvem de elétrons de condução de spins opostos que levam a uma compensação efetiva do momento da impureza, então um experimento Mössbauer poderia dar uma evidência direta da redução do momento efetivo localizado sobre as impurezas magnéticas com a diminuição da temperatura.

A técnica Mössbauer determina o campo hiperfino efetivo  $B_{\text{eff}}$  no núcleo como uma soma de dois termos,  $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{int}}$  :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + A \left\langle \vec{\mu} \left( \frac{\mu B_0}{kT} \right) \right\rangle \quad (2)$$

onde;

$\vec{B}_0$  é o campo magnético aplicado.

A é uma constante que depende da polarização dos elétrons s no caroço e os da banda de condução, esta polarização é feita pelos elétrons 3d não emparelhados sobre o átomo de Fe. Já que a polarização dos átomos da matriz é proporcional a  $\vec{\mu}$  este também pode ser incluído em A.

$\langle \vec{\mu} \rangle$  é a média térmica do momento  $\vec{\mu}$ , na temperatura T.

O campo interno  $\vec{B}_{int}$  é igual a  $\vec{B}_{eff} - \vec{B}_0$ . Para um sistema de momentos magnéticos independentes temos:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \left( \frac{\vec{B}_0}{B_0} \right) \mu B_J \left( \frac{\mu B_0}{kT} \right) \quad (3)$$

donde:  $\mu = Jg\mu_B$  e  $B_J(x)$  é a função de Brillouin para o spin J, g é o fator de Landé usualmente igual a 2 em sistemas metálicos e  $\mu_B$  o magneton de Bohr.

Embora não tenhamos usado a expressão (3) para determinar o valor do momento efetivo do Fe nas matrizes estudadas, os conceitos apresentados nos aproximam mais à física envolvida em nossos sistemas.

A seguir mostraremos os resultados publicados nos sistemas Fe:**Ag**, Fe:**Pb**, Fe:**Yb**, em diferentes trabalhos que antecederam ao nosso.

## 1.1 - Sistema Fe:**Ag**

O sistema Fe/Ag tem sido abundantemente estudado nos últimos anos. Um dos primeiros a estudar ligas deste sistema foram Kataoka e colaboradores [10] que prepararam

filmes de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ag}_x$  para  $x=\{0.07, 0.14, 0.20, 0.46, 0.55, 0.62, 0.92\}$  usando a técnica de RF sputtering, com o substrato refrigerado com água gelada. Os espectros de raios-x apresentaram picos característicos da fase fcc da prata para altas concentrações, e picos da fase bcc para altas concentrações do Fe, havendo um faixa intermediária de concentrações com uma mistura de fases fcc e bcc, tal e como é apresentado na figura 1.1

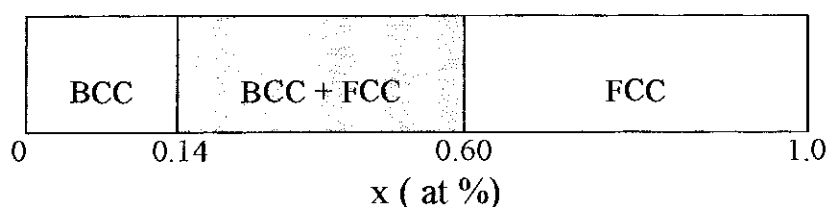


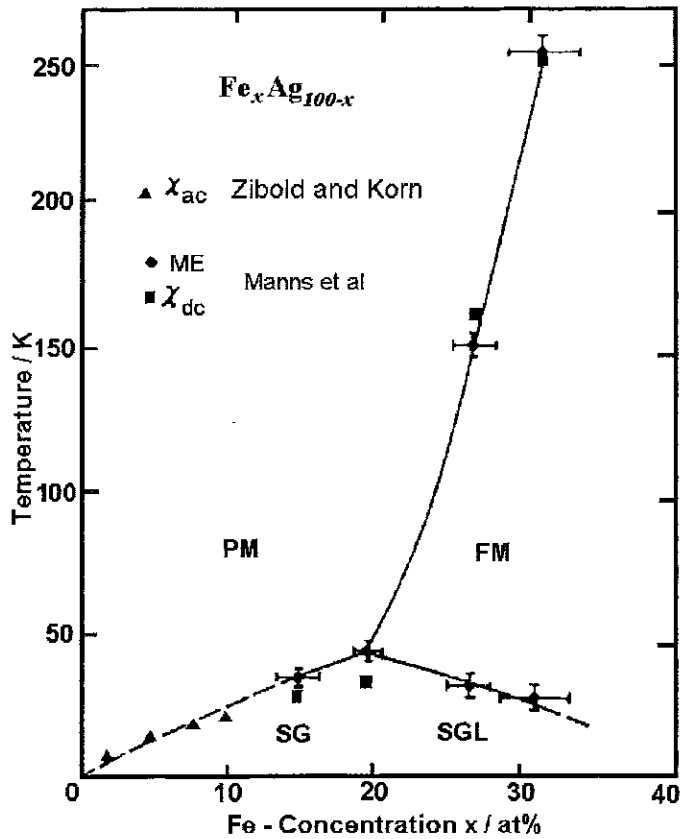
Fig. 1.1- Contornos de fase para o filme  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ag}_x$  estudado por Kataoka e colaboradores[10].

A partir das medidas de raios x foram calculados os parâmetros de rede que aumentam com a concentração da Ag. Das medidas de magnetização foi obtido que o momento magnético do Fe diminui monotonicamente com a concentração da prata. No lado rico em Fe, fase BCC, o momento magnético corresponde aproximadamente ao momento do Fe metálico ( $2.2 \mu_B$ ), enquanto que no lado rico em Ag, fase FCC, o momento magnético é zero a partir de  $x=0.95$ .

Ao contrario de Kataoka; Hauser [11] e Chien e colaboradores [12] obtiveram fases amorfas para  $x=0.5 \rightarrow 0.6$  e  $x=0.82$ . Nestes últimos trabalhos os filmes foram obtidos com os substratos mantidos na temperatura de Nitrogênio líquido, enquanto que no trabalho de Kataoka o substrato foi refrigerado com água à temperatura de  $0^\circ\text{C}$ . Da análise de Hauser e Chien se observa que uma menor temperatura do substrato traz como resultado uma menor

mobilidade dos átomos condensados e portanto menor segregação dos materiais imiscíveis, formando assim uma fase metaestável.

Considerando o efeito da temperatura do substrato na preparação dos filmes de Fe/Ag, Manns e colaboradores [13] estudaram o comportamento magnético e estrutural dos filmes  $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$  para  $x=\{0.15, 0.20, 0.27, 0.31 \text{ at}\%\}$  evaporados sobre um substrato à temperatura de 20K. Juntando seus resultados de susceptibilidade AC e espectroscopia Mössbauer aos de susceptibilidade AC *in situ* obtidos por Zibold e colaboradores [14] (nas concentrações de  $x=0.01-0.10 \text{ at}\%$ , temperatura do substrato igual a 4.2K), Manns e colaboradores conseguiram estabelecer o diagrama de fase magnético para esta liga. Neste diagrama é possível notar três regiões bem diferentes, por sua natureza: FM ferromagnética, PM paramagnética, SG (spin glass) vidro de spin, cada ponto das linhas que separam uma fase da outra corresponde à temperatura para a qual a susceptibilidade atinge seu valor máximo para uma certa concentração de Fe.



*Fig. 1.2 - Diagrama de fase magnético do sistema  $Fe_xAg_{1-x}$  obtido por evaporação térmica por Zibold e colaboradores [14] e Manns e colaboradores [13]. FM: ferromagnético, PM: paramagnético, SG: spin glass, SGL: spin glass like.*

Larica e colaboradores [15] prepararam filmes de  $Fe_xAg_{1-x}$ ,  $x = \{ 17, 30, 50, 54, 56 \text{ e } 80 \text{ at\%} \}$  por condensação simultânea de Ag e Fe sobre um substrato de Kapton, mantendo sua temperatura em 20K. As análises de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) para as amostras com  $x=17, 30, 50, 56 \text{ at\%}$ , mostraram que os filmes são homogêneos e que sua espessura varia entre 250 a 450 nm, enquanto que as análises de raios-X indicam uma estrutura fcc com tamanho de grão muito pequeno. Os parâmetros de rede obtidos são decrescentes para valores maiores na concentração do Fe, a comparação das curvas de parâmetro de rede contra concentração de Fe, entre o trabalho de Larica e o de Sumiyama e colaboradores [16] mostram uma queda mais acentuada para o trabalho do primeiro. Larica

interpretou isto como devido a uma maior homogeneidade de seus filmes, produto da menor temperatura da preparação do filme ( $T_s=20\text{K}$ ), Sumiyama preparou seus filmes com o substrato à temperatura de  $\approx 273\text{K}$ .

Os resultados de espectroscopia Mössbauer, para todas as amostras mostraram um desdobramento magnético em 5.5 K com  $B_{\text{hf}}$  e DI obtidos em distribuições, os espectros são assimétricos indicando uma desordem homogeneamente distribuída em todo o filme.

Recentemente Marest e colaboradores [17] usando a técnica de espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (CEMS), estudaram as vizinhança dos átomos de Fe implantados numa folha de Ag . As doses de implantação foram desde  $10^{15}$  até  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> que correspondem a concentrações médias de Fe,  $\langle x \rangle$ , de 0.25at% a 8.69at%. Dependendo da faixa de concentração, os espectros foram ajustados com 2, 3 e 4 subspectros, os de mais baixa concentração foram analisados com um singleto e um dubleto ( $\langle x \rangle = \{0.25, 0.48\text{at}\%$ ) para concentrações um pouco maiores foi usado adicionalmente um outro singleto, e para as concentrações maiores foi adicionado um sexteto ( $\langle x \rangle = 8.69\text{at}\%$ ). Esta implementação gradual de subspectros com o aumento da concentração do Fe, foi explicado a partir da formação de partículas cada vez maiores, de tal maneira que para os mais baixos valores de  $\langle x \rangle$  os átomos de Fe apresentam composições tipo monômeros, dímeros, trímeros e a implementação final correspondera a cluster de Fe- $\alpha$ , para maior clareza ver tabela 1.1.



**Tabela 1.1** -Parâmetros hiperfinos para Fe implantado em Ag, por G. Marest e colaboradores [17].

| Parâmetros hiperfinos | Dose [at/cm <sup>2</sup> ]   |                    |                    |                    |                    |                    | Comentários  |
|-----------------------|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|
|                       | $1 \times 10^{15}$           | $2 \times 10^{15}$ | $5 \times 10^{15}$ | $1 \times 10^{16}$ | $2 \times 10^{16}$ | $5 \times 10^{16}$ |              |
|                       | Concentração média <x> [at%] |                    |                    |                    |                    |                    |              |
|                       | 0.25                         | 0.48               | 1.15               | 2.04               | 4.46               | 8.69               |              |
| <i>IS</i> [mm/s]      | 0,53                         | 0,56               | 0,54               | 0,51               | 0,53               | 0,57               |              |
| $\Gamma$ [mm/s]       | 0,22                         | 0,29               | 0,29               | 0,30               | 0,29               | 0,28               | Monômeros    |
| Área[%]               | 82                           | 68                 | 55                 | 40                 | 24                 | 6                  |              |
| <i>IS</i> [mm/s]      | 0,44                         | 0,45               | 0,44               | 0,44               | 0,42               | 0,48               |              |
| $\Gamma$ [mm/s]       | 0,22                         | 0,31               | 0,31               | 0,33               | 0,48               | 0,58               | Dímeros      |
| <i>QS</i> [mm/s]      | 0,82                         | 0,94               | 0,83               | 0,79               | 0,80               | 0,83               |              |
| Área[%]               | 18                           | 32                 | 37                 | 35                 | 34                 | 17                 |              |
| <i>IS</i> [mm/s]      | -                            | -                  | 0,01               | -0,03              | 0,00               | -0,07              |              |
| $\Gamma$ [mm/s]       | -                            | -                  | 0,29               | 0,50               | 0,60               | 0,57               | Clusters     |
| Área[%]               | -                            | -                  | 7                  | 25                 | 42                 | 7                  |              |
| <i>IS</i> [mm/s]      | -                            | -                  | -                  | -                  | -                  | 0,01               |              |
| <i>H</i> [Tesla]      | -                            | -                  | -                  | -                  | -                  | 32                 | $\alpha$ -Fe |
| Área[%]               | -                            | -                  | -                  | -                  | -                  | 70                 |              |

Um outro trabalho recente neste sistema foi apresentado por Hashi e colaboradores [18], eles usaram medidas de XAFS e cálculos de primeiros princípios para determinar a estrutura eletrônica. O aglomerado usado está constituído por 43 átomos de Ag e um átomo de Fe, a simetria é tipo fcc, há quatro sítios não equivalentes no aglomerado: (I) o átomo de

Fe no centro, (II) doze átomos de Ag como primeiros vizinhos, (III) seis átomos como os próximos vizinhos e (IV) vinte e quatro átomos como a camada mais externa. Os resultados mostram a presença de um momento magnético para o Fe de  $3.24 \mu_B$ , este valor guarda analogia com o achado por Davis e colaboradores [19], e Steiner e colaboradores [20]. Os átomos vizinhos ao Fe apresentam momentos magnético pequenos devido à hibridização das bandas  $3d-4s$ . Das populações de Mulliken reportadas é possível notar um comportamento oscilatório da densidade de spins a qual é observada também para as camadas mais externas (III e IV) do aglomerado.

## 1.2 - Sistema Fe:Pb

O diagrama de fases deste sistema [21] mostra que o Fe e o Pb não apresentam nenhuma solubilidade em toda a região sólida e somente uma pequena solubilidade nos extremos, na região líquida. Um trabalho pioneiro neste sistema foi feito por Y. Asada e colaboradores [22] preparando filmes de  $Fe_{0.74}Pb_{0.26}$  e  $Fe_{0.67}Pb_{0.33}$  com o substrato a temperatura ambiente  $T_s=RT$  (300K) e Nitrogênio líquido  $T_s=NL$  (80K) respectivamente, e estudaram a estrutura, resistividade elétrica e o magnetismo. A estrutura destes filmes foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Micrograph* - TEM) e difração eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Diffraction* - TED), as medidas de TEM mostraram para o filme com  $T_s=RT$ , muitos aglomerados com 0.76 e 0.24at% de concentração média do Pb e Fe respectivamente, enquanto que fora dos aglomerados a concentração média do Pb cai para 0.10, sendo estas diferentes do valor médio de 0.26 para todo o filme. As medidas de TED mostram um perfil levemente diferente dos

que pertencem ao Fe bcc e Pb fcc puros, mostrando a presença de aglomerados ricos em Fe e Pb.

Para o filme preparado com a  $T_s=NL$  nenhum aglomerado foi observado, as medidas de TED apresentam um perfil com halos, o qual indica a formação de uma fase amorfa.

Para o filme  $Fe_{0.47}Pb_{0.53}$  com  $T_s=RT$  a medida de resistividade apresentou um comportamento tipo metálico, enquanto que para outro filme com  $T_s=NL$  na mesma concentração, a curva da resistividade apresentou a forma característica de um material amorfo: resistividade com pendente negativa[23].

Bergmann [24] estudou o comportamento das impurezas magnéticas de Fe quando estão sobre uma superfície metálica: Pb, In e Sn , para este estudo foram evaporadas camadas atômicas de 2% , afim de evitar qualquer tipo de interação magnética entre os átomos de Fe, em especial a interação RKKY que apresenta uma importância maior em sistemas de duas dimensões. Foram feitas medidas de resistividade que consideram o efeito Hall anômalo; esta é uma técnica muito sensível para descrever o comportamento de impurezas magnéticas superficiais. Os resultados das medidas de resistividade Hall mostraram a existência de momentos magnéticos, os quais têm um comportamento que depende do quociente de  $B_{ext}/T$ . Para estudar o efeito de uma camada mais grossa de Fe sobre Pb, Bergmann fez camadas atômicas de até 80% em Fe, nestas últimas foi encontrado um comportamento tipo vidro de spin para os aglomerados de Fe formados. A fim de comparar o comportamento magnético do Fe na superfície e no Bulk da mesma matriz, Bergmann fez uma liga com 1%at de Fe ( $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ ), os resultados mostraram a presença de um momento magnético para o Fe.

Sielemann [25] estudou o comportamento isolado da impureza de Fe em Pb, usando a técnica de *in beam Mössbauer spectroscopy (IBMS)*. As impurezas de Fe são implantadas em

doses muito baixas ( $\ll 1\text{at}\%$ ) de tal maneira que é possível fazer uma análise em termos dos sítios que eles poderiam ocupar: substitucional ou intersticial. Os resultados de Sielemann mostraram que 100% dos átomos do Fe implantados ocupam um único sítio paramagnético, tipo *singlete*. Pela simetria e pelo processo de difusão rápida observado este sítio foi atribuído ao Fe numa configuração tipo intersticial octahedral.

Recentemente E. Passamani e colaboradores [26,27] estudaram a formação das ligas de  $\text{Fe}_x\text{Pb}_{1-x}$  (para  $x=\{0.10, 0.12, 0.20, 0.40, 0.42, 0.50, 0.63 \text{ e } 0.70\}$ ) em forma de filmes finos. Os filmes foram preparados com a temperatura do substrato em 20, 200 e 300K, com a finalidade de estudar o efeito da temperatura do substrato na formação das ligas. A análise revelou que o Fe entra na matriz do Pb com uma solubilidade de até 3%, para o substrato na temperatura de 20K enquanto que para o substrato a 200 e 300K os espectros apresentam uma ordem magnética que estaria indicando a formação de agregados de Fe. Em todos os filmes foi também observada uma forte difusão dos átomos do Fe.

### **1.3 - Sistema Fe:Yb**

Na literatura são registrados muito poucos trabalhos sobre Fe em TR (terras raras) devido basicamente a que Fe e TR são completamente imiscíveis, até mesmo no estado líquido no diagrama de fase em equilíbrio. Um dos primeiros é o trabalho de Passamani e colaboradores[28,29] que estudaram ligas diluídas, em forma de filmes de Fe nas matrizes das terras raras.

Um outro trabalho recentemente publicado foi o de Kapoor e colaboradores[30], eles prepararam suas amostras usando técnicas de implantação, e a análise foi feita com as

técnicas de distribuição angular perturbada em tempos diferenciais (TDPAD) e *In Beam Mössbauer Spectroscopy (IBMS)*, os resultados mostram a presença de dois sítios paramagnéticos para o Fe, representados através de dois *singletos*. No caso do sítio intersticial os cálculos para a determinação dos momentos magnéticos foram feitos, relaxando a rede do Yb em 14%. Os sítios foram identificados considerando os valores dos deslocamentos isoméricos, semelhante à análise feita por Sielemann [25] no sistema Fe:Pb.

*Tabela 1.2- Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas por implantação, no sistema Fe:Yb, os parâmetros foram obtidos usando a técnica de IBMS [30].*

| Parâmetros hiperfinos  | Sítio intersticial | Sítio substitucional |
|------------------------|--------------------|----------------------|
| DI (mm/s)              | -0,22 - -0,34      | +0,03(2)             |
| Campo hiperfino(sinal) | negativo           | positivo             |
| Momento magnético      | $2,2\mu_B$         | $3,14\mu_B$          |
| Temperatura Kondo      | 40K                | 40K                  |

## Capítulo 2

### Espectroscopia Mössbauer

#### 2.1 Introdução

A técnica de Espectroscopia Mössbauer (EM) descoberta por Rudolf L. Mössbauer [31], é baseada no fato que a radiação gama pode ser emitida e absorvida ressonantemente sem perdas de energia pela criação de fónons. Esta técnica permite estudar as interações hiperfina existente entre o núcleo e os elétrons nos átomos ressonantes e permite obter informações tanto eletrônicas como estruturais. A EM é uma técnica caracterizada por sua alta resolução em energia, permitindo resolver até uma parte em um total de  $10^{12}$ . O efeito Mössbauer ocorre em aproximadamente 100 transições nucleares de cerca de 40 elementos. Em nosso caso, estamos particularmente interessados na radiação gama de 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$ , que envolve a transição nuclear  $I=3/2 \rightarrow I=1/2$  (M1).

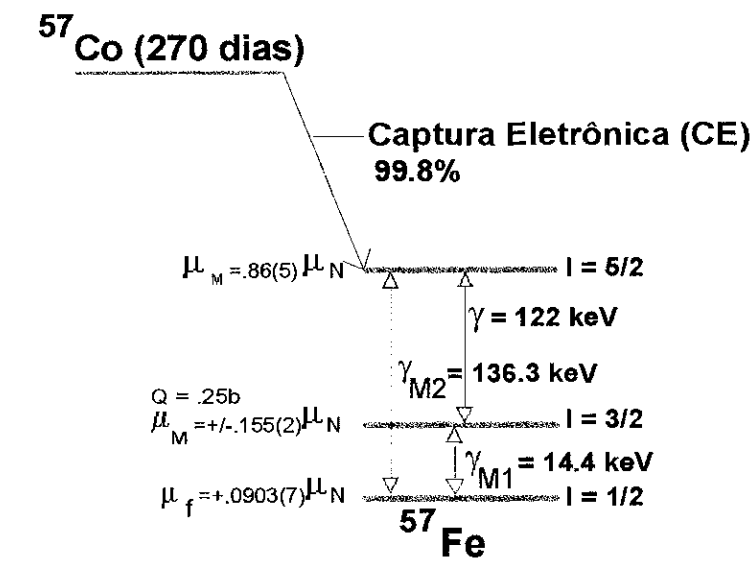


Figura 2.1. Esquema de decaimento para o nuclídeo  $^{57}\text{Co}$ .

## 2.2 Fator $f$

O fator  $f$  representa a probabilidade para que aconteça uma transição nuclear sem produzir mudanças no estado vibratório do sólido, sem criação de fónons. O fator  $f$  tem uma expressão similar ao fator de Debye -Weller, conhecido em difração de raios-x.

$$f = \exp\left[-\frac{\langle x^2 \rangle_T E_\gamma^2}{(\hbar c)^2}\right]$$

onde  $\langle x^2 \rangle_T$  é o valor médio térmico (para uma dada temperatura) da amplitude quadrática da vibração do núcleo ressonante ao longo do vetor de onda da radiação gama.

Segundo seja o modelo de sólido que adotemos (ou tipo de distribuição de frequências), sólido de Einstein, sólido de Debye, o fator  $f$  terá a seguinte forma:

Sólido de Einstein:

$$f_E = \exp\left\{-\frac{1}{k_B \Theta_E} \frac{\hbar^2}{2M\lambda^2} \cot\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)\right\}$$

para uma frequência única dada por :  $g_E = 3N\delta(w-w_E)$

Sólido de Debye:

$$f_D(T) = \left\{-\frac{6R}{k_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \Theta_D/T \int_0^{\Theta_D/T} \frac{xdx}{e^x - 1}\right]\right\}$$

para uma distribuição de frequências dada por :

$$g_D(w) = \frac{9N}{w_D^3} w^2, \quad (0 \leq w \leq w_D)$$

no limite de baixas temperaturas,  $T \ll \Theta_D$  :

$$f_D = \exp\left\{-\frac{R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\Theta_D^2} T^2\right)\right\}$$

no limite de altas temperaturas,  $T > \Theta_D/2$  :

$$f_D = \exp\left\{-\frac{6R}{k_B \Theta_D} \frac{T}{\Theta_D}\right\}$$

O fator  $f$  é responsável pela variação nas áreas relativa dos subspectros quando eles são obtidos em função da temperatura. Todavia, em algumas oportunidades esta variação é devida também a processos de difusão, os quais são ativados com o aquecimento do sistema. Um estudo deste tipo requer, depois de subir a temperatura descer a mesma para assim separar a parte do subspectro que foi modificada daquela que é devida ao fator  $f$ , se o processo de difusão não é reversível.

## 2.3 - Interações hiperfinas

### 2.3.1 - Deslocamento Isomérico

O deslocamento observado das linhas Mössbauer com respeito ao zero no eixo das velocidades é produzido pela interação eletrostática das distribuições de carga eletrônica e nuclear na região do núcleo. O deslocamento isomérico (DI) dá uma estimativa da densidade de carga eletrônica  $s$  total presente no núcleo, dependendo principalmente da configuração dos elétrons 3d e em menor extensão do tipo de ligação química.

O estado fundamental e excitado do núcleo Mössbauer têm diferentes raios efetivos, portanto a interação eletrostática com a carga eletrônica é diferente nos dois estados. Para uma transição nuclear de um estado excitado ao fundamental o DI é:



$$\delta E_{ex} - \delta E_{su} = \frac{2\pi}{5} (Ze^2) (R_{ex}^2 - R_{fu}^2) |\Psi_{(0)}|^2 \quad (1)$$

onde:  $R_{ex}$  e  $R_{fu}$  é o raio nuclear, para o estado excitado e fundamental respectivamente.

$|\Psi_{(0)}|$  é a densidade de carga eletrônica presente na região nuclear.

$Z$  é o numero atômico.

O deslocamento observado no EM é dado pela diferença entre os deslocamentos da fonte e o absorvedor:

$$DI = \frac{4\pi}{5} (Ze^2 R^2) (\delta R / R) \{ |\Psi_{ab(0)}|^2 - |\Psi_{fo(0)}|^2 \} \quad (2)$$

$$\delta R = R_{ex} - R_{fu} \quad ; \quad 2R = R_{ex} + R_{fu}$$

Onde o sinal e a magnitude de  $\delta R/R$  são conhecidos para muitos isótopos Mössbauer.

|                                | <sup>57</sup> Fe | <sup>119</sup> Sn | <sup>151</sup> Eu |
|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| $\Delta R/R$ ( $\times 10^4$ ) | -14              | +1.2              | +3                |

O deslocamento isomérico pode dar informação única sobre os estados de valência do Fe, em particular para o  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  de alto spin. Para  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  baixo spin os compostos de Fe têm deslocamentos isoméricos semelhantes, portanto é preciso considerar outros parâmetros Mössbauer a fim de distinguir entre estes dois casos.

Em adição ao DI as linhas Mössbauer também apresentam um deslocamento devido a contribuições Doppler de segunda ordem [32]. Este fenômeno pode ser interpretado das seguintes duas formas:

Primeiro, quando um fóton gama é emitido a massa do núcleo emissor é diminuída pela massa do fóton,  $m = h\nu/c^2$ , e esta diminuição da massa produz mudanças nas vibrações da rede e em suas energias [33].

A segunda interpretação é baseada no efeito Doppler relativístico [34-35] originário do movimento térmico dos íons sobre a rede. Segundo a forma relativística do efeito Doppler:

$$\nu = \nu_0 \left( \frac{1 - \frac{\vec{v} \cdot \hat{r}}{c}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \right) \quad (3)$$

Onde  $\nu_0$  é a frequência de emissão da fonte,

$\nu$  é a frequência detectada pelo absorvedor,

$\vec{v}$  é a velocidade relativa,

$\hat{r}$  é o vetor unitário que define a velocidade de avanço do fóton,

$c$  é a velocidade da luz,

Como o núcleo faz muitas vibrações durante o tempo de vida média de seu estado excitado e as frequências características das vibrações da rede estão entre  $10^{12}$  e  $10^{13}$   $\text{seg}^{-1}$ , o valor médio da quantidade  $(\vec{v} \cdot \hat{r} / c) \approx \langle v \rangle / c \approx 0$ , ( $\langle v \rangle$  é a contribuição Doppler de primeira ordem), e assim :

$$\langle \nu \rangle = \nu_0 \left( 1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2 \right)^{-1/2} \approx \nu_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \right) \quad (4)$$

só a contribuição Doppler de segunda ordem tem um efeito significativo, portanto a mudança na energia do fóton é dada por:

$$\langle \Delta E \rangle = h(\langle \nu \rangle - \nu_0) = h\nu_0 \left( \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \right) = E_\gamma \left( \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \right)$$

e em unidades de velocidade: 
$$v_{\text{DDSO}} = \frac{\langle \Delta E \rangle}{E_\gamma} c \quad (5)$$

onde o valor médio de  $v^2$  depende da temperatura. Nota-se que a energia do raio gama decresce quando a temperatura do núcleo emissor aumenta, e isto é equivalente a que sua frequência diminui e portanto sua velocidade relativa em relação ao laboratório é maior.

Desde um ponto de vista experimental a quantidade que se mede é a diferença do deslocamento Doppler de segunda ordem (DDSO) dos raios gamas emitidos pelos átomos Mössbauer na fonte e no absorvedor:

$$\Delta v_{\text{DDSO}} = \frac{1}{2c} \left( \langle v^2 \rangle_{\text{fonte}} - \langle v^2 \rangle_{\text{abs}} \right)$$

Este deslocamento vai para zero unicamente se as matrizes da fonte e o absorvedor são idênticas, se as matrizes são diferentes em geral têm deslocamentos finitos. Estes efeitos são devido basicamente a:

- Diferentes movimentos de ponto zero.
- Diferente dependência com  $\langle v^2 \rangle$ , enquanto não se atinja o regime de altas temperaturas, onde  $\langle v^2 \rangle$  é independente das propriedades da rede.

Experimentalmente uma pesquisa do DDSO é feita elevando a temperatura da fonte ou absorvedor e fixando o outro. O deslocamento térmico dos fótons gama emitidos ou absorvidos num sólido é pequeno comparável ao valor mínimo da largura de linha, por exemplo no caso da ressonância em  $^{57}\text{Fe}$  (14.4keV) é esperada aproximadamente uma variação de:

$$\frac{\partial}{\partial T} (v_{\text{SOD}}) \approx -7.3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mm}}{\text{s K}}$$

por exemplo o deslocamento térmico é comparável com o valor mínimo da largura de linha se a temperatura da fonte e o absorvedor diferem em 300K,

$$\frac{\partial}{\partial T} (v_{\text{SOD}}) \approx -0.219 \text{mm/s. por cada } 300\text{K}$$

Nas medidas *ex-situ* de EM de nossas amostras encontramos diferenças importantes dos DI com respeito a seus similares *in-situ*, os desenhos **DI** versus **T** apresentam uma tendência importante para as medidas em que a temperatura da fonte (absorvedor) é maior que a temperatura do absorvedor (fonte), e descreve aproximadamente uma reta com uma inclinação maior que 90 graus (menor que 90 graus) o qual corresponde aos modelos apresentados.

O deslocamento isomérico também varia com a pressão, a qual modifica a densidade de carga eletrônica no núcleo. Assim, quando um material é comprimido,  $\Psi_{(0)}^2$  é aumentado por uma transferência maior de elétrons  $s$ ; Walker e colaboradores [36] obtiveram uma equação semiempírica que estabelece uma relação entre a densidade de elétrons  $s$  e o volume. O deslocamento isomérico (DI) deverá variar com o volume (para o  $^{57}\text{Fe}$ ) de acordo a:

$$\frac{\partial \text{DI}}{\partial \left( \frac{V}{V_0} \right)} = 0.014 \text{mm} / s \quad (6)$$

$V_0$  é o volume constante que ocupa o Fe livre de qualquer efeito de pressão.

Este argumento foi utilizado com êxito por R.Silemman e Y. Yoshida [37] na determinação dos sítios ocupados pelos átomos de Fe. A técnica que eles utilizaram para preparar suas amostras, implantação, lhes permite estudar os átomos de Fe isolados em diferentes matrizes tais como: Al, Sc, Ti, Zr, Nb, Au, Pb, etc. Os espectros Mössbauer examinados por eles têm geralmente duas componentes, as quais possuem DI que indicam diferenças nas densidades eletrônicas. O sítio substitucional corresponde a um DI maior (geralmente positivo), o que indica uma menor densidade de carga eletrônica  $s$  no núcleo do Fe, enquanto que o DI menor (geralmente negativo) foi associado ao Fe num sítio intersticial indicando uma maior contribuição de carga eletrônica  $s$ . Este último devido ao pequeno

volume que ele ocupa respeito do Fe-substitucional, aproximadamente 30% do volume para o sítio substitucional. Experimentalmente a diferença entre os DI do sítio substitucional e intersticial está entre 0.4-0.8 mm/s, se consideramos [38] que  $V \approx 0.3V_0$  e que

$$\partial DI / \partial (V / V_0) = 1.0 \text{ mm / s}$$

encontramos um aumento na densidade eletrônica que terá como efeito uma variação em 0.7mm/s no valor do deslocamento isomérico, o qual está de acordo com as diferenças experimentais encontradas no DI.

### 2.3.2 - Interação quadrupolar elétrica

A distribuição assimétrica das cargas (elétrons, íons) nas vizinhanças do núcleo do átomo Mössbauer dá lugar a um gradiente de campo elétrico (GCE) diferente de zero. A interação do gradiente de campo elétrico com o momento quadrupolar é conhecida como a interação quadrupolar elétrica e é descrita pela seguinte Hamiltoniana:

$$\hat{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I}+1) + \eta(\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2)] \quad (7)$$

onde:  $eq$  é o valor da componente z do gradiente do campo elétrico

$(V_{zz})$  no sítio do núcleo.

$Q$  é o momento quadrupolar do núcleo atômico ,

$\hat{I}$  é o spin nuclear e  $I_x$ ,  $I_y$  e  $I_z$  são os componentes dos operadores de spin nuclear  $\hat{I}$ .

$\eta$  é o parâmetro de assimetria

as componentes do gradiente de campo elétrico são escolhidos da seguinte maneira.:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (8)$$

tornado deste modo:  $0 < \eta < 1$ . Os autovalores do operador (7) são descritos pela relação:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I+1)} [3m_i^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (9)$$

onde  $m_i$  é o número quântico magnético nuclear, com valores de:  $I, I-1, \dots, -I$ .

O número de níveis de energia (ou linhas Mössbauer) que origina a interação quadrupolar depende dos números quânticos magnéticos  $m_i$ .

O Fe nos diferentes compostos geralmente apresentam os seguintes estados iônicos:  $\text{Fe}^{+2}$  ( $3d^6$ ) e  $\text{Fe}^{+3}$  ( $3d^5$ ). Devido ao campo cristalino a degenerescência dos cinco orbitais  $3d$  é removida, para um campo não cúbico os cinco orbitais se desdobram em dois conjuntos: um triplete  $t_{2g}$  (orbitais:  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) e um dublete  $e_g$  (orbitais:  $d_{x^2-y^2}, d_z^2$ ), permanecendo a degenerescência dos spins. Se a separação em energia entre o  $t_{2g}$  e  $e_g$  é pequena (o sistema obedece as regras de Hund), é favorecida uma configuração com um número máximo de spins não emparelhados, a qual é conhecida como configuração de alto spin. Quando o desdobramento entre os níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  é grande comparado com a interação intraatômica de Coulomb entre os elétrons  $d$  (interação de troca), a configuração favorecida é uma de baixo spin, nesta situação começam a aparecer efeitos de covalência.

No íon ferro de alto spin  $\text{Fe}^{3+}$ , o gradiente de campo elétrico é causado pelas cargas externas (íons da rede) e não pelos elétrons do próprio íon, devido ao fato que o  $\text{Fe}^{3+}$  está no estado  $S$  ( ${}^6S_{5/2}$ ) e portanto tem uma distribuição eletrônica esfericamente simétrica. Em contraste o íon de ferro de alto spin,  $\text{Fe}^{2+}$ , tem um elétron adicional e um tipo de configuração interna semelhante ao  $\text{Fe}^{3+}$ . O GCE surge assim deste elétron adicional e das contribuições das cargas iônicas sobre a rede. Neste caso o GCE depende fortemente da temperatura.

Como foi dito, o GCE é a soma de dois tipos de contribuições: contribuições devidas aos íons sobre a rede e as contribuições dos elétrons 3d do próprio átomo Mössbauer. Esta última contribuição em alguns casos resulta mais importante que as outras.

O GCE ( $eq$ ) devido às contribuições dos íons é calculado considerando como se estas fossem cargas pontuais  $Q_i$ :

$$eq = \sum_i Q_i \frac{z_i^2 - r_i^2}{r_i^5}; \quad \eta = \frac{1}{eq} \sum_i Q_i \frac{3x_i^2 - 3y_i^2}{r_i^5} \quad (10)$$

A contribuição ao GCE devido aos elétrons é:

$$eq = eq_{zz} = -e \int_V \Psi^*(r, \theta, \varphi)_{n,l,m} \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \Psi(r, \theta, \varphi)_{n,l,m} dV \quad (11)$$

onde:  $\rho(r, \theta, \varphi) = -e \Psi^*(r, \theta, \varphi)_{n,l,m} \Psi(r, \theta, \varphi)_{n,l,m}$ , é a densidade de carga dos elétrons 3d do átomo Mössbauer.

$\Psi(r, \theta, \varphi)_{n,l,m} = R(r)_{n,l} Y_{m,l}(\theta, \varphi)$  é a função dos orbitais 3d,  $n=3$ ,  $l=2$ .

Se transformamos a equação (10) a coordenadas polares e integramos temos:

$$q_{n,l,m} = 2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,l} \frac{3m^2 - l(l+1)}{(2l+3)(2l+1)} \quad (12)$$

onde:  $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,l}$  é o valor esperado de  $1/r^3$  relativo aos números quânticos  $n$ ,  $l$ .

As contribuições individuais ao GCE dos elétrons 3d são:

$$\begin{aligned} q_{d_y} &= \frac{4}{7} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle & q_{d_x} &= -\frac{2}{7} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle & q_{d_z} &= -\frac{2}{7} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \\ q_{d_{x^2-y^2}} &= \frac{4}{7} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle & q_{d_{z^2}} &= \frac{4}{7} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \end{aligned} \quad (13)$$

A soma das contribuições dos 5 elétrons é:

$$q = q_{a_{xy}} + q_{a_{xz}} + q_{a_{yz}} + q_{a_{x^2-y^2}} + q_{a_{z^2}} = 0 \quad (14)$$

Como foi mencionado este resultado era esperado numa configuração tipo  $Fe^{13}$ .

### 3.2.3 - Interação Hiperfina Magnética

Nesta seção daremos um breve resumo das contribuições principais às interações hiperfinas magnéticas, que têm especial enfoque no tema de nosso trabalho.

A interação hiperfina magnética é descrita pela interação Zeeman do momento magnético dipolar nuclear com o campo efetivo  $\vec{B}_{ef}$ , esta interação levanta totalmente a degenerescência dos estados nucleares, a energia dos subestados nucleares é deslocada pela quantidade:

$$E_m = -g_N \mu_N m_I B_{ef}$$

que são os autovalores da Hamiltoniana:  $\hat{H} = -g_N \mu_N \hat{I} \cdot \vec{B}_{ef}$

onde:  $g_N$  é o fator giromagnético do estado nuclear.

$\mu_N$  é o magneton nuclear.

$m_I$  é o autovalor de  $\hat{I}$ . O estado excitado do  $^{57}Fe$  ( $I_e=3/2$ ) se desdobra em quatro estados  $m_{I_e} = \pm 3/2, \pm 1/2$  e o estado fundamental ( $I_f=1/2$ ) em dois, para  $m_{I_f} = \pm 1/2$ .

O campo magnético hiperfino que o núcleo de Fe experimenta pode ter sua origem nele mesmo,  $\vec{H}_{ion}$ , ou/e pode ser gerado pelos íons da rede,  $\vec{H}_{int}$ , o pode ser devido a um campo magnético aplicado,  $\vec{H}_{ext}$ .



$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{ion} + \vec{H}_{lat} + \vec{H}_{ext}$$

O campo induzido (campo transferido) pelos momentos magnéticos dos íons da vizinhança,  $\vec{H}_{lat}$ , se origina a partir da interação dipolar entre os momentos dos íons e os spins dos elétrons de condução (por polarização da banda de condução). Em nosso caso as matrizes: Ag, Pb e Yb não possuem momento magnético.  $\vec{H}_{lat}$  contém ambos o campo demagnetizante e o campo de Lorentz, e pode ser calculado no sítio  $i$  somando as contribuições dos spins iônicos individuais,  $\vec{S}_j$ , sobre os sítios  $j$  (sítio do núcleo sonda):

$$\vec{H}_{lat} = g\mu_B \sum_j \left\{ \frac{\vec{S}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - \frac{3\vec{r}_{ij}(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right\}$$

onde :  $g$  e  $\mu_B$  são o fator giromagnético e o magneton de Bohr.

$\vec{r}_{ij}$  é o vetor diferença entre os sítios  $i$  e  $j$  da rede.

Para o termo  $\vec{H}_{ion}$ , existem três contribuições:

$$\vec{H}_{ion} = \vec{H}_{cf} + \vec{H}_{dip} + \vec{H}_{orb}$$

o primeiro termo é o campo de contato de Fermi, numa derivação quântica a contribuição devido a cada elétron, com spin  $\vec{s}$  e densidade eletrônica  $|\Psi_s(0)|^2$  na região nuclear, pode ser dada por:

$$\vec{H}_{cf} = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \sum_i |\Psi_s(0)|^2 \vec{s}_i$$

nesta região unicamente os elétrons  $s$  contribuem ao  $\vec{H}_{cf}$ , geralmente o campo gerado por um spin *up* é compensado pelo gerado por um spin *down*. No caso do Fe o átomo isolado alinha o momento magnético de seus elétrons  $3d$  ao longo de um campo aplicado. Seus spins são antiparalelos a seus momentos, por convenção chamaremos estes spins de “spin *up*” .Uma

interação de troca intraatômica direta produz uma atração entre os elétrons  $3d$  e os elétrons  $s$  com spin paralelo, aumentando assim a densidade de elétrons  $s$  de spin *down* na região nuclear. A direção do campo de contato de Fermi é antiparalela a este spin. Consequentemente o campo de contato de Fermi é negativo por definição, o que significa ser antiparalelo aos momentos magnéticos dos elétrons  $3d$ .

O segundo termo  $\vec{H}_{\text{dip}}$  tem a forma da contribuição magnética dos íons da rede  $\vec{H}_{\text{lat}}$  ao campo magnético no sítio do Fe, no contexto da discussão  $\vec{H}_{\text{dip}}$  é o campo gerado pelos próprios elétrons do átomo do Fe com spin  $\vec{s}_j$  na posição  $\vec{r}_{ij}$  relativa ao núcleo no sítio  $j$ .

$$\vec{H}_{\text{dip}} = g\mu_B \sum_j \left\{ \frac{\vec{s}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - \frac{3\vec{r}_{ij}(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right\}$$

$\vec{r}_{ij}$  é o vetor diferença entre as posições do próprio elétron no átomo Mössbauer e o núcleo.

O último termo  $\vec{H}_{\text{orb}}$  representa a contribuição orbital ao campo efetivo, que para os elétrons com momento orbital  $\vec{l}$  na posição  $\vec{r}_{ij}$ , numa descrição clássica, pode ser escrito assim:

$$\vec{H}_{\text{orb}} = -2\mu_B \sum_i \frac{\vec{l}_i}{|\vec{r}_i|}$$

O acoplamento spin-órbita alinha o spin eletrônico paralelo ao momento magnético orbital, portanto  $\vec{H}_{\text{orb}}$  é positivo, paralelo ao momento magnético dos elétrons  $3d$ .

Se a contribuição a  $\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$  é muito pequena em relação às contribuições ao campo cristalino, podemos assumir que o momentum orbital é apagado. Em um campo central um íon livre tem um momentum angular  $\mathbf{L}$  definido em direção e em magnitude, normalmente

dado pela a componente  $z$ ,  $L_z$ , o que significa que  $L^2$  e  $L_z$  são constantes de movimento. Mas quando o íon é exposto a um campo elétrico não homogêneo devido aos íons da vizinhança,  $L$  permanece definido em magnitude enquanto que  $L_z$  não é mais uma constante de movimento e freqüentemente é positivo e negativo, de tal modo que  $\langle L_z \rangle$  é igual a zero, o qual é conhecido como que o momentum angular orbital é apagado pelo campo cristalino. Neste caso  $L$  e  $S$  são desacoplados pelo campo do cristal e portanto  $J$  já não é mais um bom número quântico. O acoplamento spin-órbita pode dar lugar a alguma polarização ou distorção da função de onda orbital pelo spin.

Se existe alguma interação do spin nuclear com a parte não apagada do momento orbital, será representada pela seguinte expressão

$$2\mu_B\mu_N g_I (g - 2) \frac{\bar{S} \cdot \bar{I}}{\langle r^3 \rangle}$$

onde:  $g$  é a razão giromagnética, que devido ao quenching é geralmente muito próximo a 2, assim esta contribuição não gera um valor grande.

## Capítulo 3

### Procedimentos Experimentais

#### 3.1 - Introdução.

Neste capítulo descrevemos a técnica de preparação dos filmes em forma de ligas binárias, e também faremos uma descrição do sistema criostato-evaporador e os procedimentos que devem ser obedecidos para seu funcionamento. Mencionaremos a técnica de espectroscopia Mössbauer(EM) usada para a caracterização dos filmes.

#### 3.2 - Congelamento do Vapor (*vapor quenching*)

##### 3.2.1 - Introdução

Nosso método de preparação consiste na condensação do vapor dos metais sobre um substrato que se encontra na temperatura ( $T_s$ ) menor do que a temperatura dos vapores ( $T_v$ ). A técnica de vapor quenching pode ser dividida em duas classes, dependendo da forma em que os vapores são produzidos: por evaporação ou por sputtering, o método utilizado por nós é evaporação. Estas técnicas envolvem elevadas taxas de resfriamento do filme, da ordem de  $10^{10}$  K/s[39] quando comparadas com outras técnicas como "melt-spinning" na qual pequenas gotas de líquido são resfriadas (quenched) à razão de  $10^6$  K/s[40]. Com taxas tão elevadas de resfriamento é possível reduzir rapidamente a mobilidade atômica no substrato frio, limitando a difusão térmica[41], ao mesmo tempo que permite absorver o calor de condensação sem

alterar significativamente a temperatura do substrato. Na literatura existem muitos trabalhos que analisam o efeito da temperatura do substrato na qualidade dos filmes. Y. Asada e colaborador[22] estudaram a estrutura de filmes de Fe-Pb usando a técnica de microscopia por transmissão eletrônica (TEM, Transmission Electron Micrograph) e microscopia eletrônica analítica (AEM, Analytical Electron Microscopy). Os resultados obtidos mostram que os filmes preparados com o substrato a altas temperatura apresentam aglomerados ricos em Pb com concentrações aproximadamente iguais ao triplo da composição média, estas inhomogeneidades diminuem a medida que a temperatura do substrato é reduzida, na preparação do filme.

O material do substrato escolhido possui também um papel muito importante no que se refere às propriedades dos filmes, e também deve facilitar as medidas de caracterização, como por exemplo, nas medidas de EM, onde deve apresentar transparência à radiação gama, nas medidas de EM em função da temperatura, onde tem que apresentar boa condutividade térmica. Esta técnica é limpa porque a evaporação é feita em condições de alto vácuo ( $\approx 10^{-8}$ - $10^{-9}$  mbar).

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) sobre um substrato a baixa temperatura, o suficiente para inibir a mobilidade atômica dos vapores condensados no substrato.

### **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. 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

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 Alto Vácuo** usado possui uma alta velocidade de bombeamento. Este consiste de uma bomba mecânica de dois estágios (vácuo  $\approx 10^{-2}$  mbar) e uma difusora ( $\approx 10^{-8}$  -  $10^{-9}$  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 uma pressão residual de  $4 \times 10^{-7}$  mbar ( $\approx 4$  h de bombeamento), mesmo quando o sistema está à temperatura ambiente. Depois de abastecer o criostato com He líquido é acionada uma bomba iônica, descendo a pressão até  $2 \times 10^{-8}$  à  $5 \times 10^{-9}$  mbar. 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.

As pressões parciais encontradas durante a preparação dos filmes são:

$$P_p(\text{N}_2) = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar.}$$

$$P_p(\text{O}_2) = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar.}$$

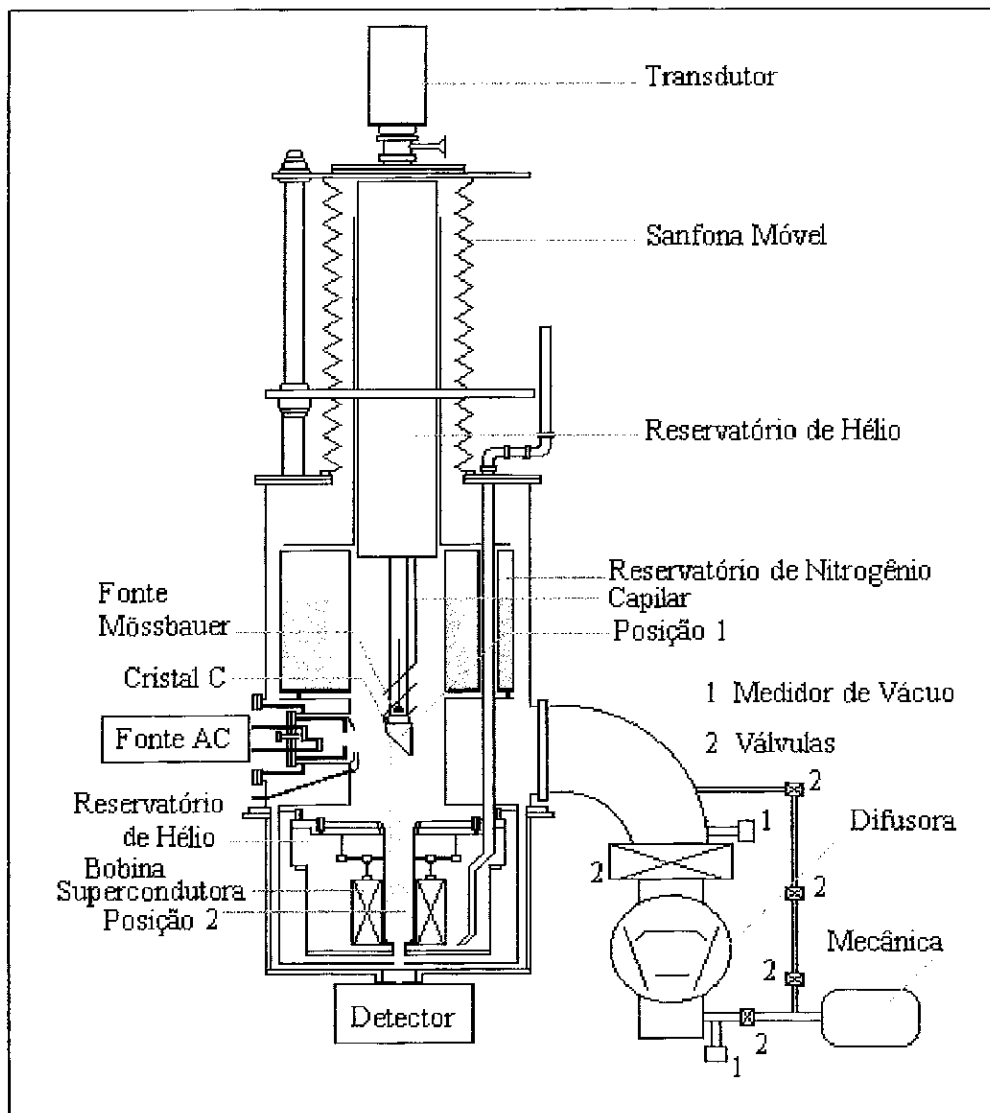
$$P_p(\text{C}) = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar.}$$

$$P_p(\text{CH}_4) = 8 \cdot 10^{-10} \text{ mbar.}$$

$$P_p(\text{He}) = 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mbar.}$$

$$P_p(\text{H}_2\text{O}) = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ mbar.}$$

$$P_{\text{TOTAL}} = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar.}$$

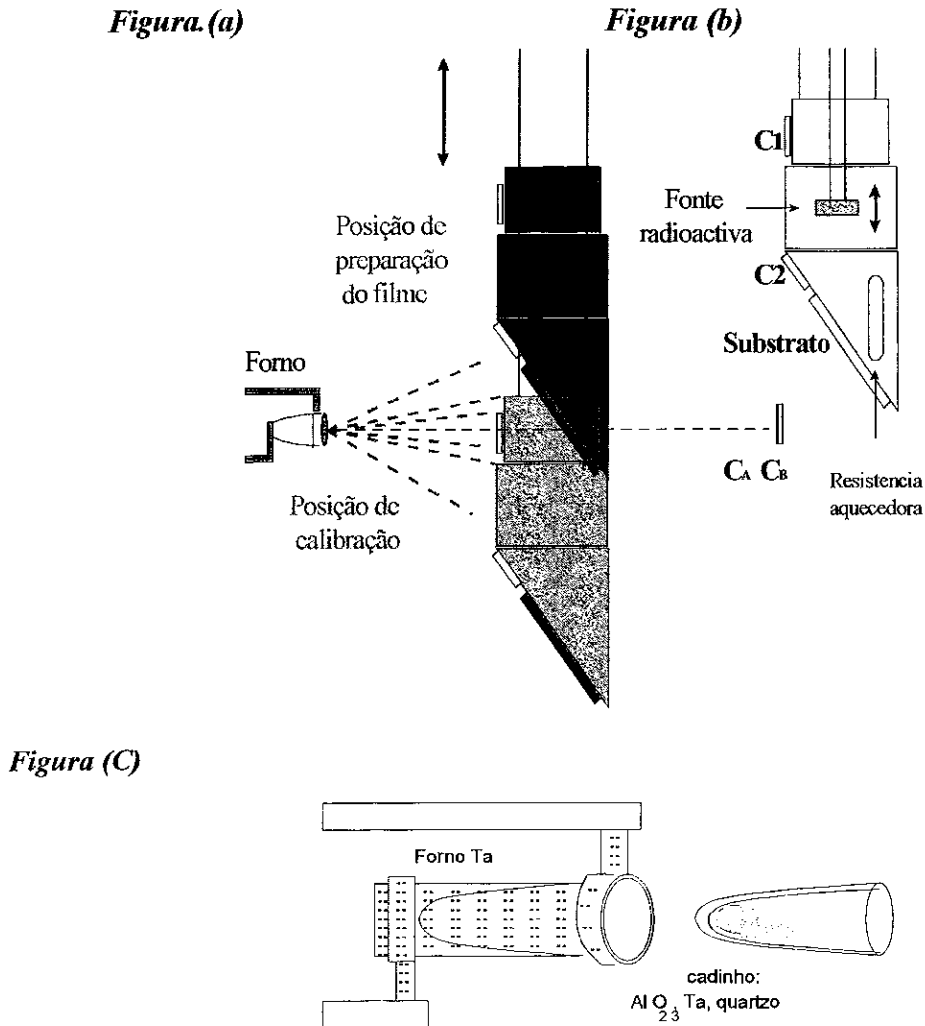


*Fig. 3.1 - Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises in situ dos filmes.*

O Sistema criogênico é composto por um tanque de Nitrogênio (N) líquido na parte superior, cuja função principal é blindar termicamente o inserte (tanque de He que contém um dedo frio onde é preparada a amostra), ligado a este tanque se encontra uma blindagem cilíndrica de Cu que desce até um segundo tanque na parte inferior do criostato. A função principal do tanque superior e a blindagem cilíndrica é blindar termicamente o inserte, bloqueando a radiação térmica produzida pelo aquecimento dos fornos, assim como a radiação que provém da parede externa do criostato. Para uniformizar a temperatura ao longo da blindagem cilíndrica é colocado N no tanque inferior do criostato. No interior deste segundo tanque se encontra uma bobina supercondutora com a qual é possível aplicar campos magnéticos de até 7 Teslas. Para seu uso coloca-se primeiro N líquido até que fique termalizada, e depois tiramos este para logo colocar He líquido. Depois de ligar o campo, a medida é feita mantendo a bobina abastecida continuamente com He.

O segundo tanque de He líquido é disposto como um inserte na parte móvel do criostato, sanfona que permite variar a altura em três valores: *a)* colocando o cristal ( $C_1$ ) no feixe de vapores dos metais para o alinhamento, *b)* preparação do filme, e *c)* para levar a amostra o mais próxima possível do detetor. O inserte abastecido de He resfria o suporte da amostra (substrato) através de um capilar, e mantém a mesma a 7 K por volta de 7 a 8 horas.





**Fig. 3.2 (a).** Vista lateral do cabeçote na posição da evaporação sobre o cristal C1. (b) Detalhes dos elementos que se encontram sobre o cabeçote. (c) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação dos materiais.

O Sistema Evaporador consiste de dois fornos resistivos de Ta, dispostos de modo que os vapores passem 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 uma temperatura aproximada de Nitrogênio líquido. O material de cada elemento a ser evaporado é inserido em cadinhos diferentes e é colocado no forno, tal como se mostra na Fig. 3.2 (a). Os cadinhos utilizados podem ser de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Ta, grafito ou quartzo, e sua escolha

depende da natureza dos materiais a serem evaporados[42], em nosso caso utilizamos um cadinho de alumina para o Fe, cadinho de Ta para evaporar a Ag, e o Pb e Yb foram evaporados diretamente nos fornos, isto devido à grande quantidade de material necessário para atingir o tempo de evaporação programado: 1 hora aproximadamente. Os fornos são alimentados por fontes de tensão independentes, trabalhando no intervalo de 0 a 300 Ampères e de 0 a 4 Volts. O material evaporado é condensado sobre um substrato de kapton disposto na parte inferior do inserte, cabeçote (Fig. 3.2 (b)). O cabeçote é feito de Cu e sobre ele encontra-se um sensor de temperatura (perto do porta amostra ); este sensor é um diodo do tipo GaAlAs da Lakeshore calibrado para trabalhar em uma faixa de temperatura desde 1.4 até 325 K. Além deste sensor térmico, o cabeçote contém um resistor de 500  $\Omega$  usado para aquecer a amostra, para as medidas de resistividade e espectroscopia Mössbauer *in situ* em função da temperatura.

### 3.2.2 - Preparação dos Filmes.

A preparação de um filme requer uma atenção especial para garantir sua qualidade, evitando problemas de inhomogeneidade, de aderência, e de contaminação com os gases residuais do criostato. Estes problemas são evitados alinhando bem os fornos, limpando bem os substratos e atingindo um bom vácuo. As seqüências 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).** A calibração dos fornos é feita com a finalidade de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano do substrato, geralmente isto é feito com cada forno em duas etapas :

- Aplicando uma potência constante ao forno evaporamos Ag (a prata é escolhida por ser fácil de evaporar). Os vapores da Ag são depositados sobre o cristal  $C_1$  e é registrada a variação de frequência ( $\Delta f$ ) correspondente. Esta operação é repetida a diferentes alturas acima e abaixo da linha horizontal que passa pelo sistemas de fornos. Do máximo valor de

$\Delta f$  determinamos a altura em que deve ser colocado o substrato para que se obtenha a maior quantidade de material depositado.

- Ainda sem quebrar o vácuo, subimos o inserte até uma certa altura que é determinada a partir da distancia fixa (5,7 cm) que existe entre os centros do cristal  $C_1$  e do substrato, e a altura para a qual se obteve um máximo em  $\Delta f$ . Ato seguido começamos a evaporar novamente a Ag, para depositá-la sobre o substrato (para este teste usamos um substrato feito com folha de papel comum).
- Quebramos o vácuo e verificamos se a deposição sobre o papel está bem centrada e homogênea, se não for assim manualmente alteramos a direção do forno, conforme o observado na folha depositada. A seguir voltamos novamente ao processo inicial, até conseguir um bom alinhamento.

O alinhamento dos fornos em nosso caso foi crítico, pois a  $\Delta f$  usada para o Fe, elemento essencial para a espectroscopia Mössbauer, foi muito baixa  $\approx 5$  at%.

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, correspondendo a uma eficiência de aproximadamente 1%.

**2.- Controle da composição** - Havendo decidido já a composição relativa da fase a ser formada, se procede à determinação dos parâmetros que estão sob nosso controle, para isso utilizam-se cristais osciladores de quartzo, os quais possuem 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 eles é dada pela expressão:

$$\Delta f = -18 \cdot 10^{-8} \frac{M}{A} (g / cm^2) = -18 \cdot 10^{-8} t \langle \rho_{filme} \rangle (g / cm^2) \quad (3.1)$$

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

No caso do sistema  $A_xB_{1-x}$  (em unidades de at%) 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 os sistemas que estudamos a relações anteriores tem a forma seguinte:

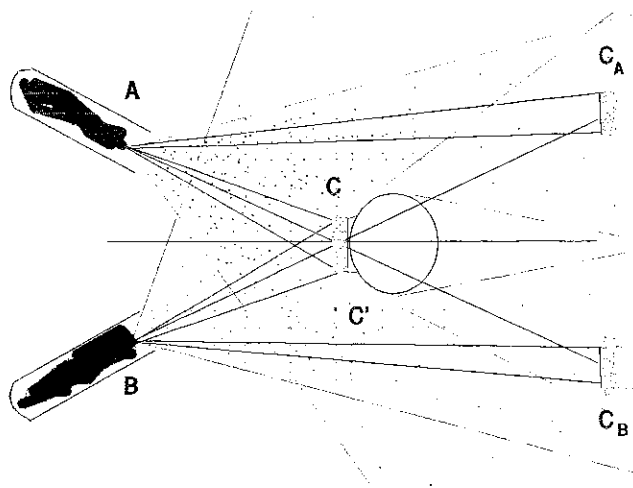


$$\Delta f^A = \frac{x}{(1-x)} \frac{M^A}{M^{Fe}} \Delta f^{Fe}$$

onde o valor de  $M^{Fe} = 55.84$  g/mol, e o valor de  $\Delta f^{Fe}$  foi considerado igual a -5Hz, a partir deste valor foram calculados as  $\Delta f^A$  para  $A=\{Ag, Pb, Yb\}$ .

A determinação das correntes (tensões) necessárias para alimentar cada um dos fornos é obtida respeitando as taxas de deposição de cada um dos materiais,  $\Delta f^A$  e  $\Delta f^{Fe}$ .

Para fazer o controle das taxas de evaporação na co-deposição usam-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.*

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, e porque é possível aquecê-lo até 500K sem danificá-lo. 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 as medidas de espectroscopia Mössbauer.

Para sua limpeza, o kapton é submerso no detergente "Extran MA 02", neutro da Merck por 12 horas, depois é submetido às vibrações de um aparelho de ultra-som por 15 minutos. A seguir são aplicados banhos consecutivos com água destilada e acetona até retirar todo o detergente e ficar limpo, finalmente é 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 determinadas as voltagem e correntes correspondentes às variações de frequência adotadas e atingido um bom vácuo ( $\approx 2 \times 10^{-8}$  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.

### 3.2.3 - Espectroscopia Mössbauer.

As medidas de espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  foram feitas introduzindo a fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}:\underline{\text{Rh}}$ , em um eixo cilíndrico longo através do criostato. 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 à mesma temperatura. A detecção dos gamas ressonantes de 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$  é feita através de um detector de gás proporcional com mistura de Kr/Co<sub>2</sub>. 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 de alto vácuo 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 de oxidação. 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 são feitas principalmente quando é necessário aquecer os filmes a temperaturas maiores de 370K, e tomar os espectros correspondentes, quando vai se fazer medida de suscetibilidade o de magnetometria.

### 3.4 - Técnicas de ajuste de espectros Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram ajustados com os Programas Normos-90 de R.A. Brand [43]. 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  $^{57}\text{Fe}$  (SITE-DIST), tais como:  $^{119}\text{Sn}$  (SITE-DIST),  $^{197}\text{Au}$  (SITE-DIST),  $^{151}\text{Eu}$  (SITE) e  $^{121}\text{Sb}$  (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***, tais como: o formato de dados, o ponto tentativo de "folding", velocidade máxima, sinal e forma 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 apresenta a possibilidade de ajustar os espectros por solução exata da Hamiltoniana estática para qualquer transição Mössbauer (HAMILT=.TRUE.,). Esta modalidade necessita dos valores do spin nuclear no estado fundamental e no estado excitado, além do valor da razão do fator  $g_N$  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 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.

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.

Para o ajuste dos espectros considerados neste trabalho usamos as opções: **SITE**, rotina: EFGB=.TRUE., a qual permite fitar espectros usando a expressão de Blaes [44] para a solução exata da Hamiltoniana, para espectros que apresentam um gradiente de campo elétrico de direção aleatória e magnitude constante, em presença de um campo magnético fixo. Este é um modelo apropriado para um sistema policristalino que apresenta uma



interação quadrupolar constante e é submetido aos efeitos de um campo magnético de magnitude e direção constantes.

Esta opção foi também usada para fitar os espectros que apresentam componentes ou subespectros tais como *singleto*, *dubleto* e *sextetos*.

**DIST**, foram usadas rotinas com distribuições de campos magnéticos correlacionadas com pequenas variações do deslocamento isomérico. Os espectros considerados nestes ajustes correspondem às amostras com concentrações maiores de 1at% para o Fe, ou aquelas que apresentaram oxidação depois que foram retiradas do criostato.

## Capítulo 4

### Apresentação dos resultados

Neste capítulo apresentaremos os resultados de Espectroscopia Mössbauer *in situ* e *ex situ* dos sistemas estudados. Em todos os casos as medidas foram feitas em alta velocidade ( $\approx 7\text{mm/s}$ ), imediatamente depois da evaporação, com a finalidade de observar a existência de alguma componente com ordenamento magnético. Depois foram tomados espectros a uma velocidade menor a fim de definir melhor a estrutura do espectro. O tempo utilizado nesta primeira medição foi o suficiente para definir claramente o espectro. Depois foram tomados dois espectros com campo magnético externo ( $B_{\text{ext}}$ ) de 1,5 e 3,66 tesla. Logo após estas amostras foram medidas novamente com  $B_{\text{ext}}=0$  à 7K, para determinar algum efeito de remanência magnética. A partir daí foram feitas medidas em função da temperatura. Em alguns casos foram feitas também medidas *ex situ*.

Para uma melhor clareza na apresentação dos resultados, de todos os filmes, primeiro apresentaremos o espectro para a amostra recém preparada e seguiremos com os espectros em função da temperatura, medidas *in situ* e *ex situ* ao final apresentaremos os espectros medidos com campo magnético aplicado.

## 4.1 - Sistema Fe:Ag

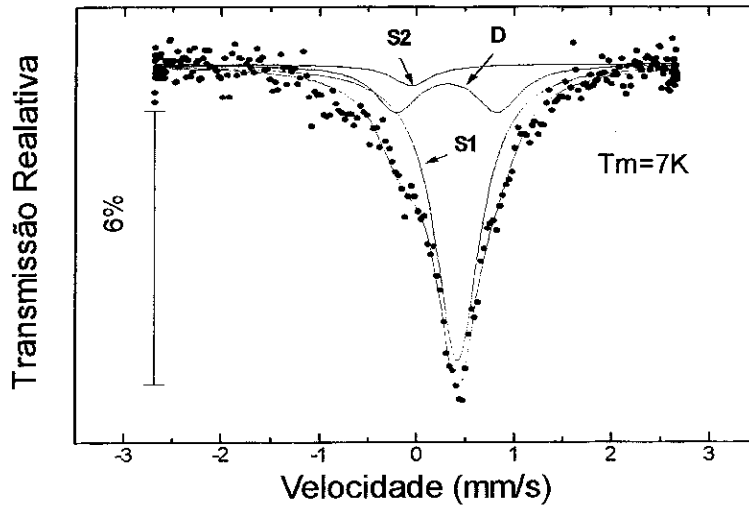
Foram preparados três filmes de Fe/Ag de igual composição: dois com a temperatura do substrato ( $T_s$ ) em 20K e um com o substrato a 300K.

A escolha dos subespectros nos ajustes foi feita considerando as mudanças observadas nos espectros em função da temperatura, ver fig. 4.1.1.2, onde é possível notar a presença de um subespectro tipo *singlete* na parte central, e aos lados uma leve assimetria apresentada no espectro em 7K que vai se acentuando com o aumento da temperatura até 300K, indicando a presença de um subespectro tipo *dubleto* com uma área crescente com o aumento da temperatura. Para um melhor ajuste foi considerado um terceiro subespectro tipo *singlete*. Em toda a faixa de temperatura estudada, observa-se que existe uma mudança considerável na área de absorção de um dos sítios em favor dos outros. Estas mudanças poderiam estar indicando a existência de processos de difusão. Por ativação térmica parte dos átomos do Fe, que ocupam posições não estáveis migram para outras posições mais estáveis. Estes processos requerem uma certa energia mínima para serem ativados.

Agora passaremos a discutir individualmente as três amostras do sistema Fe:Ag.

### 4.1.1 - 1º Filme de Fe<sub>0,01</sub>Ag<sub>0,99</sub> ( $T_s=20K$ )

O primeiro espectro que apresentamos na figura 4.1.1.1 corresponde ao filme recém preparado, é importante notar a assimetria que ele apresenta.



*Fig. 4.1.1.1 - Espectro Mössbauer in situ a 7K do filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$  recém preparado.*

Os sítios correspondentes ao Fe com seus respectivos deslocamentos isoméricos (DI), (ref.  $\alpha$ -Fe) são :

- S1* singleto de DI  $\approx 0,53$  mm/s.
- D* dubleto de DI  $\approx 0,42$  mm/s.
- S2* singleto de DI  $\approx 0,04$  mm/s .

Foi realizada uma série de medidas em função da temperatura após as medidas realizadas com o campo aplicado, conforme mostrado na figura 4.1.1.2. Após o aquecimento até 200K a amostra foi resfriada a 7K (B), para determinar se a variação da área dos subespectros é devida a variações no fator  $f$  ou a algum tipo de difusão.

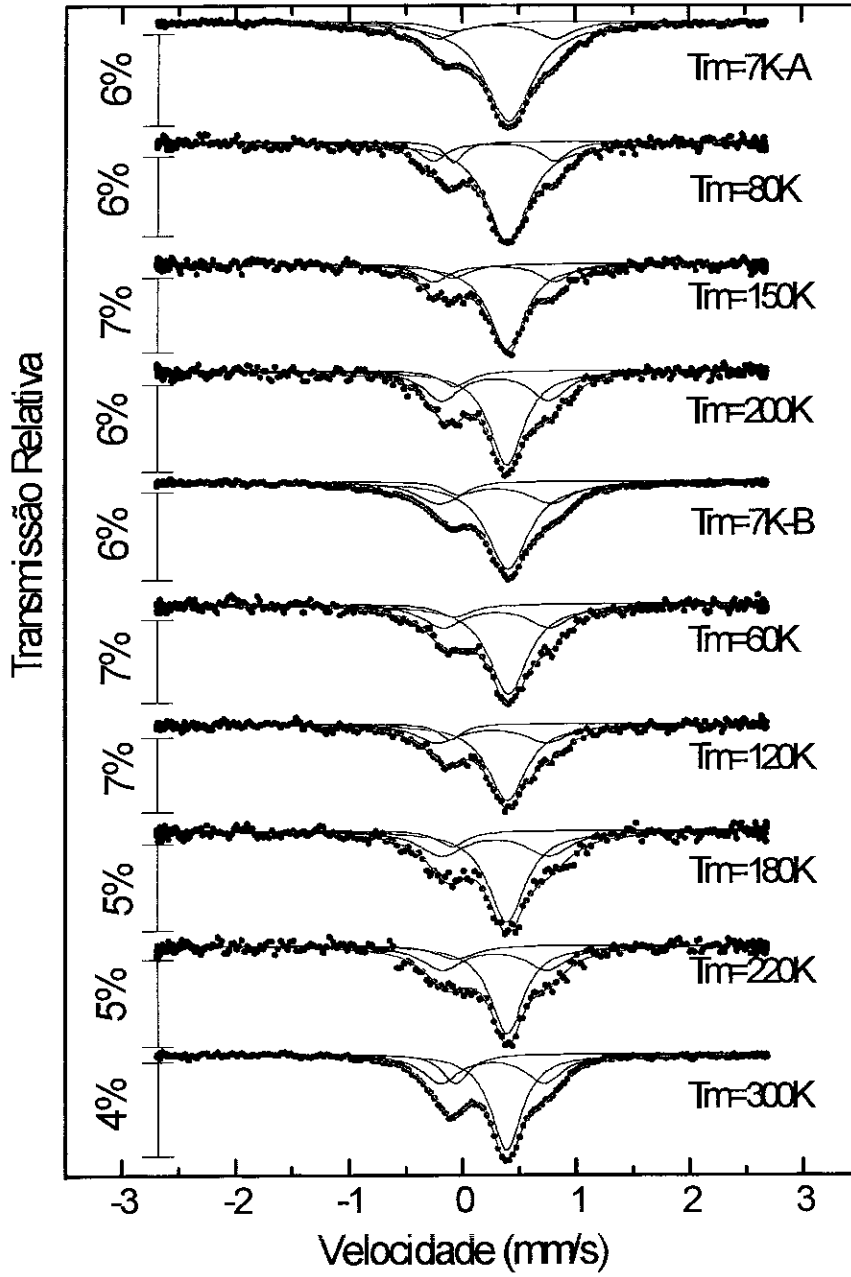


Fig.4.1.1.2- Espectro Mössbauer *in situ* em função da temperatura do filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ .

*Tabela 4.1.1.1 - Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ , para os espectros in situ obtidos em função da temperatura.*

| Temp<br>(K)    | Componente S1 |          |       | Componente D |         |          |       | Componente S2 |          |       |
|----------------|---------------|----------|-------|--------------|---------|----------|-------|---------------|----------|-------|
|                | DI            | $\Gamma$ | A     | DI           | DQ      | $\Gamma$ | A     | DI            | $\Gamma$ | A     |
| 7 <sup>A</sup> | 0,53(2)       | 0,50(3)  | 73,99 | 0,42(1)      | 1,06(1) | 0,41(1)  | 18,75 | 0,04          | 0,41(3)  | 7,26  |
| 25             | 0,53(1)       | 0,43(1)  | 73,82 | 0,42(1)      | 1,04(3) | 0,28(2)  | 19,09 | 0,06(2)       | 0,25(2)  | 7,10  |
| 80             | 0,53(1)       | 0,45(1)  | 71,76 | 0,41(1)      | 1,03(1) | 0,36(3)  | 20,74 | 0,03(2)       | 0,25(3)  | 7,50  |
| 150            | 0,52(1)       | 0,37(2)  | 62,65 | 0,41(1)      | 1,01(2) | 0,37(3)  | 30,38 | 0,03(5)       | 0,30(1)  | 6,97  |
| 200            | 0,51(1)       | 0,38(3)  | 62,30 | 0,41(2)      | 0,95(3) | 0,32(4)  | 31,10 | 0,04(5)       | 0,35     | 6,60  |
| 7 <sup>B</sup> | 0,51(1)       | 0,45(1)  | 61,55 | 0,42(1)      | 0,97(3) | 0,49(3)  | 31,58 | 0,05(2)       | 0,35     | 6,87  |
| 40             | 0,52(1)       | 0,44(1)  | 61,53 | 0,42(2)      | 0,97(3) | 0,42(4)  | 30,80 | 0,05(2)       | 0,35     | 7,67  |
| 60             | 0,52(1)       | 0,42(3)  | 60,48 | 0,41(2)      | 0,94(6) | 0,44(1)  | 32,24 | 0,04(4)       | 0,35     | 7,28  |
| 120            | 0,51(1)       | 0,40(2)  | 58,64 | 0,38(2)      | 0,95(7) | 0,47(6)  | 34,16 | 0,02(1)       | 0,35     | 7,20  |
| 180            | 0,51(1)       | 0,40(1)  | 56,20 | 0,40(1)      | 0,94(2) | 0,47(3)  | 35,90 | 0,02(1)       | 0,31     | 7,89  |
| 220            | 0,51(1)       | 0,35(2)  | 53,46 | 0,40(2)      | 0,92(3) | 0,42(3)  | 36,46 | 0,05          | 0,36(3)  | 10,07 |
| 300-I          | 0,50(1)       | 0,33(1)  | 49,10 | 0,38(1)      | 0,90(1) | 0,41(1)  | 36,93 | 0,04(1)       | 0,31(2)  | 14,07 |

*obs.:* DI ref.  $\alpha$ -Fe

A partir dos parâmetros apresentados na tabela acima e da Fig.4.1.1.2 pode notar-se que a área do singlete S1 apresenta uma mudança com a temperatura, favorecendo as populações dos outros sítios. Na primeira vez que atingimos a temperatura de 200K a área do S1 sofre uma redução de 17% em relação ao valor a 7K-B, enquanto que a variação foi de

13% quando a temperatura foi de 7-B até 220K na segunda vez. A redução total na área do S1 foi de 33.6%, enquanto que nos outros subspectros o incremento na área foi majoritariamente para o *dubleto* D, com 63% e 5% nos dois *annealing* respectivamente, acumulando um total de 94% a em relação à área inicial.

Os espectros *in situ* medidos em toda a faixa de temperatura (ver tabela 4.1.1.1), apresentam um valor quase constante dos deslocamentos isoméricos para todos os sítios.

### Medidas ex situ

Para estudar o processo de segregação do Fe em Ag, foi necessário retirar o filme do criostato, transferindo-o para um forno apropriado. A temperatura máxima à que pode estar o substrato sem danificá-lo é de 500 K, por esta razão não fizemos medidas a temperaturas mais altas. Antes do aquecimento do filme, foi tomado um espectro *ex situ* a 300K-I que indicou os mesmos parâmetros hiperfínos do espectro *in situ* à mesma temperatura. Assim, foram tomados espectros *ex situ* nas temperaturas de 340, 380, 420, 470, e 300K novamente, o DQ nesta última temperatura, 0.89mm/s, foi o mesmo da medida feita antes do aquecimento do filme.

A figura 4.1.1.3 mostra os espectros em função da temperatura e pode-se notar a troca de assimetria que ocorre quando passamos da temperatura de 470K para 300K-II. A área relativa da componente S1 diminui em toda a faixa de temperaturas medidas enquanto que as áreas das componentes D e S2 aumentam, o efeito final é a assimetria mostrada no espectro a 300K-II.

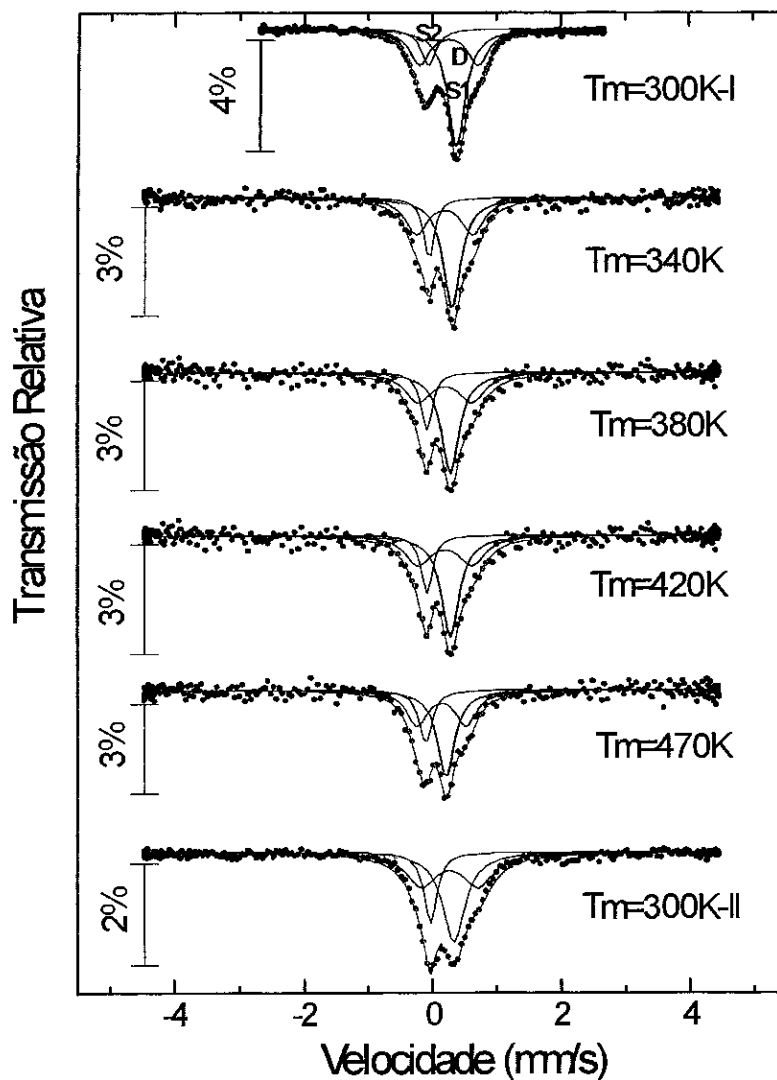


Fig. 4.1.1.3 - Espectros Mössbauer do filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ , *ex situ* em função da temperatura.

As áreas encontradas dos subespectros em toda a faixa de temperatura estudada, desde 7K até 470K (medidas *in situ* e *ex situ*), apresentam a seguinte variação:

Para o singleto *S1*: 74% → 42%

Para o dubleto *D*: 19% → 39%

Para o singleto *S2*: 7% → 19%.

Na figura 4.1.1.4 mostramos as variações das áreas relativas para as medidas *in situ* e *ex situ*.



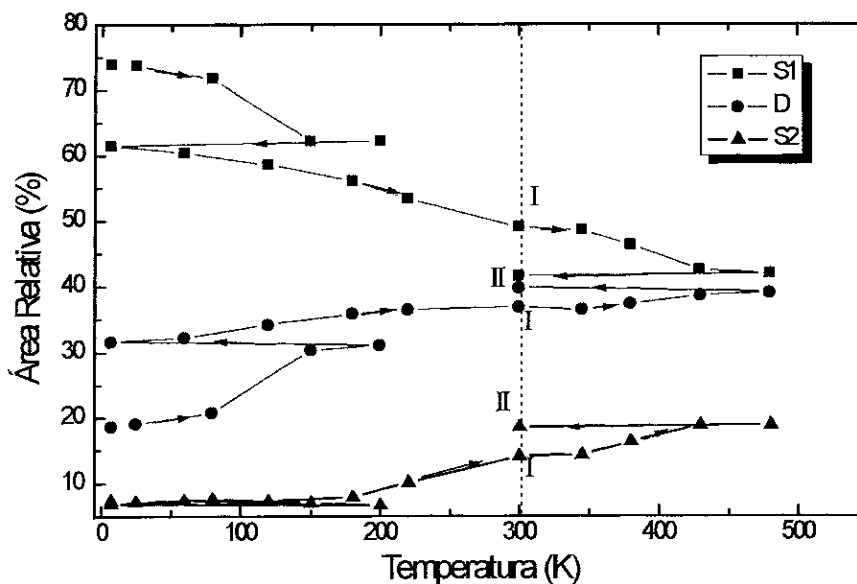


Fig. 4.1.1.4 - Comportamento das áreas relativas em função da temperatura para os espectros Mössbauer do filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ , medidas *in situ* e *ex situ*. As setas indicam a ordem em que foram feitas as medidas.

Os valores encontrados refletem em certo grau a estabilidade (pelo menos até a temperatura considerada) dos sítios encontrados para o Fe.

Tabela 4.1.1.2- Parâmetros hiperfinos dos espectros *ex situ* em função da temperatura.

| Temp<br>(K) | Componente S1 |          |       | Componente D |         |          |       | Componente S2 |          |       |
|-------------|---------------|----------|-------|--------------|---------|----------|-------|---------------|----------|-------|
|             | DI            | $\Gamma$ | A     | DI           | DQ      | $\Gamma$ | A     | DI            | $\Gamma$ | A     |
| 300-I       | 0,50(1)       | 0,33(1)  | 49,10 | 0,38(1)      | 0,90(1) | 0,41(1)  | 36,93 | 0,04(1)       | 0,3      | 14,07 |
| 340         | 0,43(05)      | 0,34(1)  | 47,00 | 0,33(2)      | 0,88(1) | 0,43(5)  | 38,00 | 0,06(1)       | 0,24(2)  | 15,00 |
| 380         | 0,41(1)       | 0,34(6)  | 44,99 | 0,33(3)      | 0,82(2) | 0,40(2)  | 38,16 | 0,03(1)       | 0,24(1)  | 16,85 |
| 420         | 0,36(1)       | 0,30(2)  | 43,07 | 0,29(1)      | 0,75(2) | 0,30(3)  | 38,99 | 0,04(1)       | 0,24(3)  | 17,94 |
| 470         | 0,33(1)       | 0,33(2)  | 42,24 | 0,29(2)      | 0,73(2) | 0,24(4)  | 38,99 | 0,0(1)        | 0,24(3)  | 18,36 |
| 300-II      | 0,46          | 0,42(2)  | 41,65 | 0,39(1)      | 0,89(1) | 0,47(2)  | 39,47 | 0,08(1)       | 0,24(1)  | 18,56 |

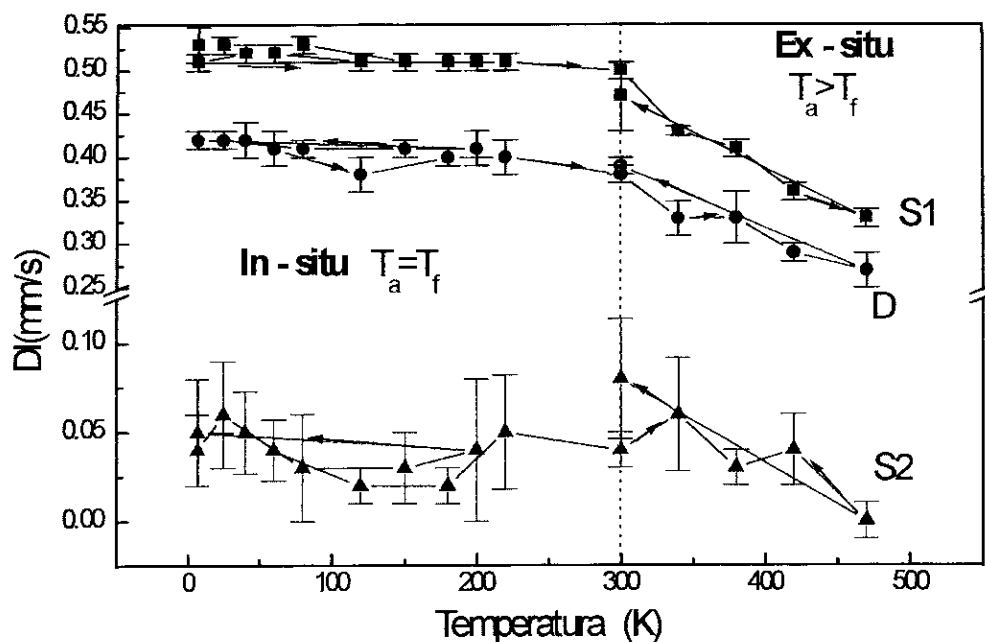
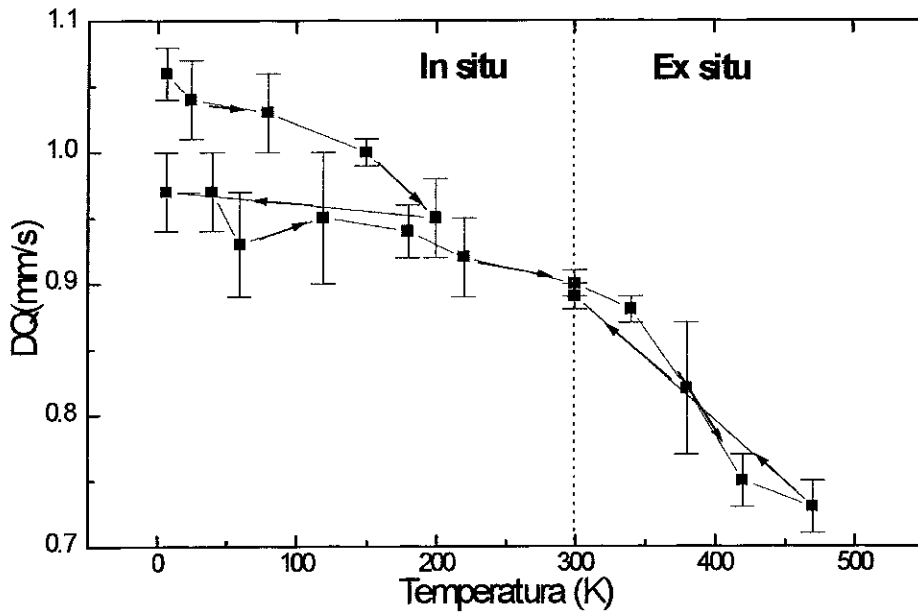


Fig. 4.1.1.5 - Comportamento do deslocamento isomérico em função da temperatura dos espectros Mössbauer para o filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ , medidas *in situ* e *ex situ*. As setas indicam a ordem em que foram feitas as medidas ( $T_a$ ,  $T_f$ ; temperatura do absorvedor e da fonte).

Da figura anterior, os valores do deslocamento isomérico para o *singlete* S1 e *dubleto* permanecem quase constante (dentro da margem de erro) até a temperatura de 300K, a partir desta temperatura os DI diminuem progressivamente até a temperatura de 470K. Já no resfriamento até 300K o valor final do DI coincide aproximadamente com o DI obtido ao iniciar o processo. Este processo de aquecimento foi feito fora do criostato-evaporador, onde preparamos o filme. As condições em que foram feitas estas medidas *ex situ* influenciaram marcadamente nesta variação, uma vez que a amostra e a fonte se encontram em diferentes temperaturas. A amostra se encontra no forno a temperaturas maiores de 300K, e a fonte a temperatura ambiente (300K). Este efeito é esperado com base nas contribuições Doppler de segunda ordem ao deslocamento isomérico.



**Fig 4.1.1.6** - Comportamento do desdobramento quadrupolar em função da temperatura dos espectros Mössbauer para o filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$  medidas *in situ* e *ex situ*. As setas indicam a ordem em que foram feitas as medidas.

O desdobramento quadrupolar no espectro a 7K é de 1,06 mm/s, depois do primeiro *annealing* até 200K à amostra é resfriada e observa-se que o DQ não volta ao valor inicial, este efeito pode ser entendido considerando as contribuições ao gradiente do campo elétrico dos defeitos e as vacâncias na vizinhança do átomo de Fe; estas geram regiões onde existe uma maior concentração de carga eletrônica, e com o aquecimento estas vacâncias migram e são ocupadas por outros átomos do Fe ou Ag, ou a rede é relaxada de tal forma que o valor final do gradiente do campo elétrico diminui.

### Medidas com campo magnético externo

Na figura 4.1.1.7 mostramos os dois espectros com  $B_{\text{ext}}$ ; é importante notar nestes últimos a falta de estrutura, fato que dificultou muito sua análise. Para o ajuste do *dubleto* foi considerada a solução exata da Hamiltoniana para uma interação combinada, com uma orientação fixa do  $B_{\text{hf}}$  e uma orientação randomica do Gradiente de Campo Elétrico (GCE). Este último foi considerado pelas características intrínsecas da técnica que usamos para a preparação de nossos filmes, os quais são policristalinos. Os ajustes dos *singletos* foram feitos considerando os átomos do Fe numa simetria cúbica, afetados por uma interação magnética.

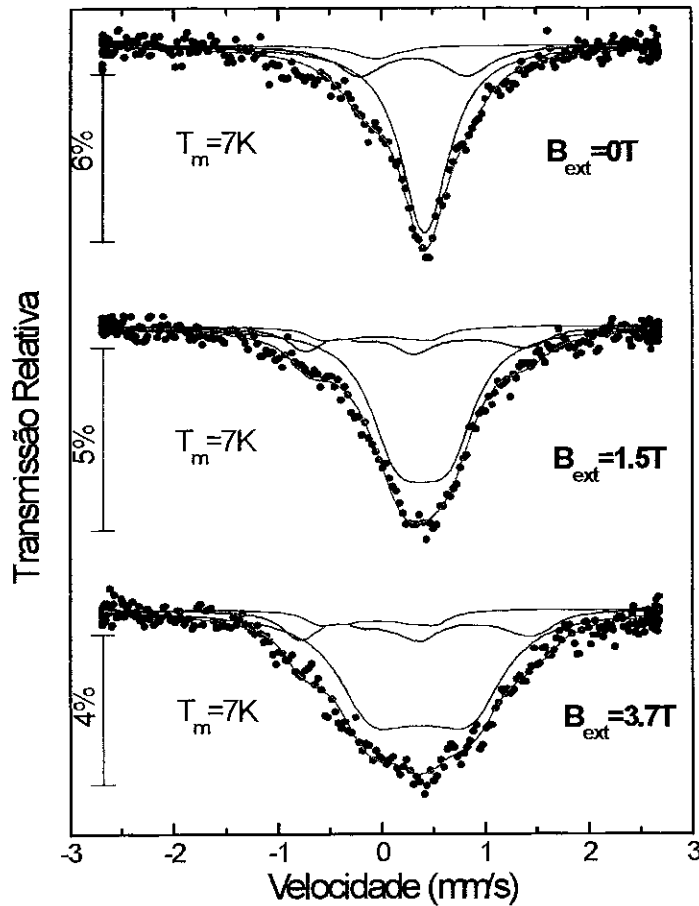


Fig. 4.1.1.7 - Espectros Mössbauer *in situ* do filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ ,  $T_s = 20K$ , medidos em 7K sem e com campo magnético externo.

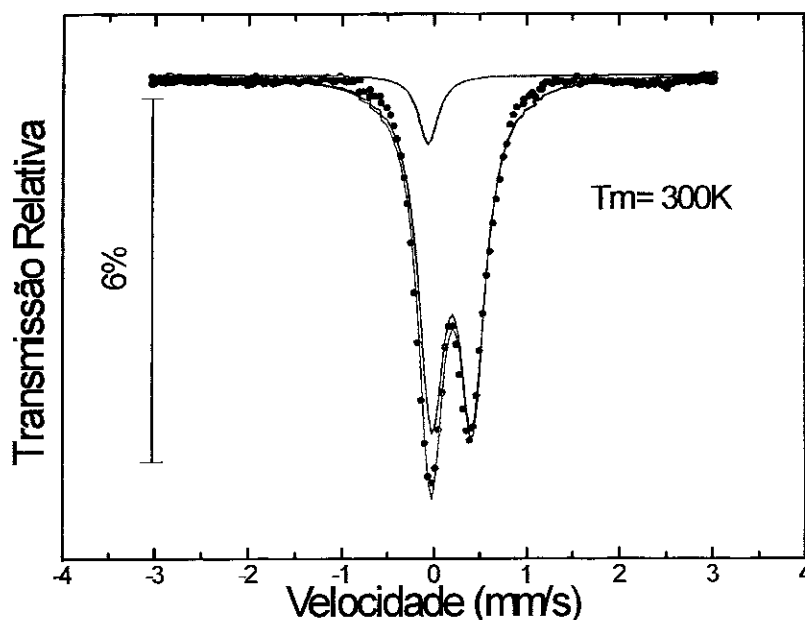
A seguir mostramos uma tabela com os parâmetros hiperfinos das medidas com  $B_{\text{ext}}$  em 7K, e para comparação são apresentados também os parâmetros do espectro sem campo externo.

*Tabela 4.1.1.3- Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$  dos espectros in situ sem e com campo magnético externo na temperatura de 7K.*

| $B_{\text{ext}}$<br>(Tesla) | Componente S1 |          |                 |       | Componente D |      |          |                 |       | Componente S2 |          |                 |      |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------|-------|--------------|------|----------|-----------------|-------|---------------|----------|-----------------|------|
|                             | DI            | $\Gamma$ | $B_{\text{hf}}$ | A     | DI           | DQ   | $\Gamma$ | $B_{\text{hf}}$ | A     | DI            | $\Gamma$ | $B_{\text{hf}}$ | A    |
| 1,5                         | 0,51          | 0,56     | 1,82            | 73,82 | 0,45         | 1,04 | 0,38     | 4,44            | 18,65 | 0,07          | 0,34     | 3,31            | 7,54 |
| 3,7                         | 0,49          | 0,63     | 3,24            | 73,29 | 0,45         | 1,05 | 0,38     | 4,90            | 19,37 | 0,07          | 0,34     | 3,08            | 7,34 |

#### 4.1.2 -Filme $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ ( $T_s=300K$ )

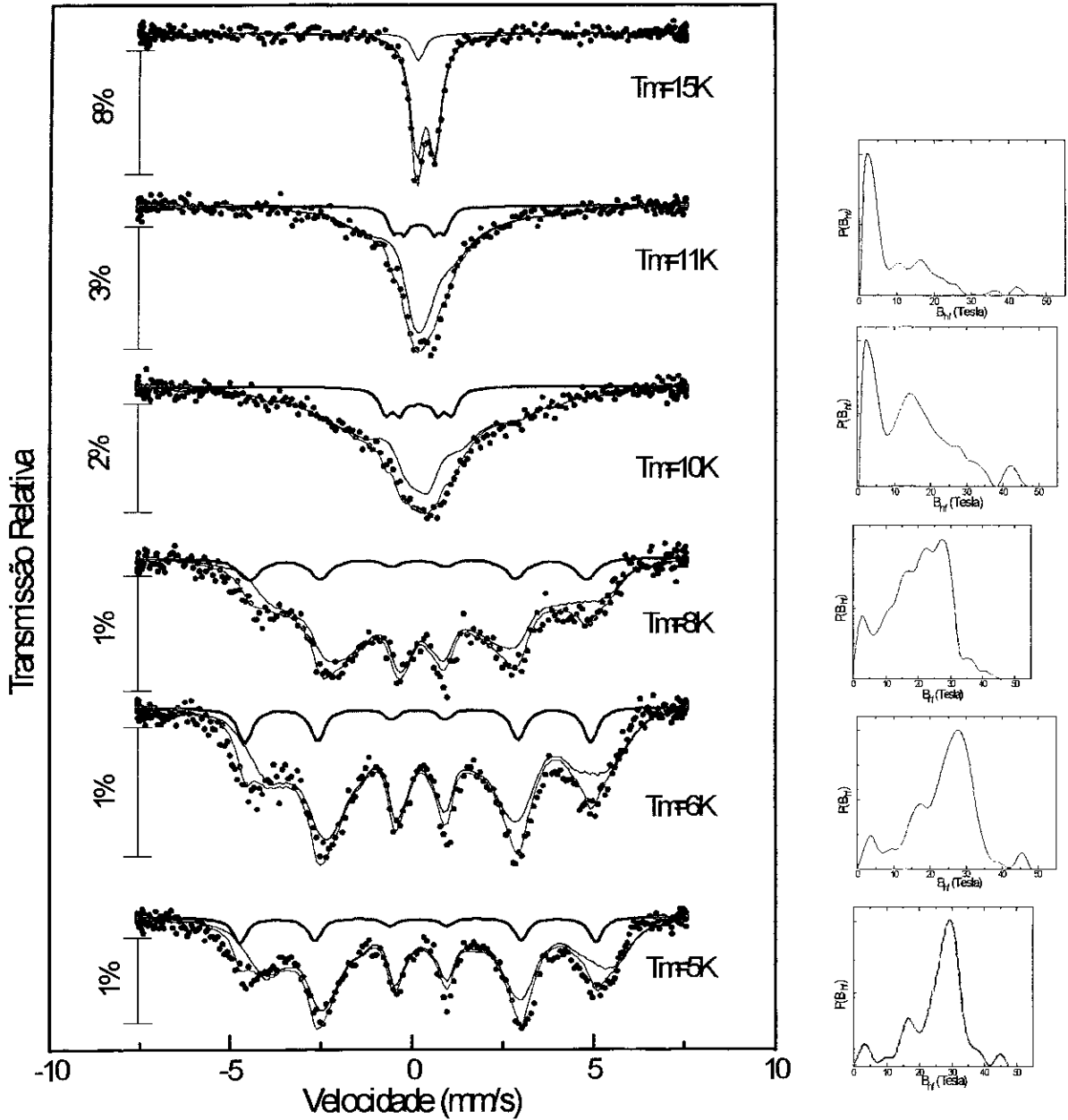
Este filme foi preparado com o substrato à temperatura ambiente com o objetivo de saber quais das espécies (sítios do Fe) que já tínhamos encontrado nas outras amostras - quando as condições restritas de mobilidade do vapor (átomos) condensados não são suficiente para deter a formação de clusters de Fe- são repetidas em uma situação na qual a formação de *clusters* dos componentes é favorecida. Para fazer efetiva a comparação indicada, foi respeitada a concentração do Fe e da Ag.



*Fig. 4.1.2.1 - Espectro Mössbauer in situ do filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$ ,  $T_s=300K$ , recém preparado.*

O espectro *in situ* da amostra recém preparada ( ver figura 4.1.2.1), tem a forma de um *dubleto* assimétrico. Os ajustes foram feitos considerando dois sítios para o Fe: um *singlete* de  $DI=0,06$  mm/s e um *dubleto* de  $DI=0,31$  mm/s e  $DQ=0,44$ mm/s. O primeiro deles já tínhamos encontrado na amostra anterior, o sítio está associado a agregados de Fe tipo  $\alpha$ -Fe, enquanto que o *dubleto* corresponde a uma espécie nova que poderia estar associado a clusters de Fe nos que a simetria não é cubica.

Os espectros apresentados na figura 4.1.2.2 correspondem às medidas *ex situ*, e nesta figura é possível ver que o desdobramento magnético começa a aparecer entre 11 e 15K. Note-se a diminuição de 8% para 3% da intensidade dos picos, e a estrutura que vai tomando forma na base do espectro. Nas figuras das distribuições os valores de campo mais prováveis vão se deslocando desde valores menores, próximos a 3T até 30 T, para as temperaturas de 11 e 4,8K respectivamente.



**Fig.4.1.2.2-** Espectros Mössbauer *ex situ* do filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$  preparado com  $T_s=300K$ .

Na tabela 4.1.1.3 apresentamos os valores dos parâmetros hiperfinos para os espectros *ex situ* tomados nas diferentes temperaturas. Nesta pode-se notar que para temperaturas menores que 15K começa a aparecer um desdobramento magnético, o qual é representado pelo valor do  $\langle B_{hf} \rangle$  (valor do campo hiperfino médio na distribuição), os valores dos DI

correspondem também aos  $\langle \text{DI} \rangle$ , já que a distribuição de  $\mathbf{B}_{\text{hf}}$  foi feita considerando uma variação linear dos deslocamentos isoméricos. Portanto a partir de 11K os valores dos DI, na tabela, correspondem aos valores mais prováveis de  $\mathbf{B}_{\text{hf}}$ .

Outro efeito importante que precisamos destacar é que as medições de espectroscopia Mössbauer foram feitas num criostato onde a fonte e absorvedor têm temperatura diferentes, a fonte está a temperatura ambiente e o absorvedor se encontra nas temperaturas indicadas: 300K  $\rightarrow$  4,8K. Esta configuração do sistema deslocará os DI a valores maiores, tal como pode-se apreciar na tabela 4.1.1.3. Por esta razão a discussão dos sítios que ocupam os átomos de Fe será feita considerando preferencialmente o espectro na temperatura de 300K.

*Tabela 4.1.2.1 - Parâmetros hiperfinos dos espectros ex situ do filme  $\text{Fe}_{0,01}\text{Ag}_{0,99}$  ( $T_s=300\text{K}$ ) em função da temperatura.*

| T<br>(K) | <i>Singlete</i> |          |  |       | <i>Dublete</i> |      |          |  |       |
|----------|-----------------|----------|--|-------|----------------|------|----------|--|-------|
|          | DI              | $\Gamma$ | $\langle \mathbf{B}_{\text{hf}} \rangle$ | A     | DI             | DQ   | $\Gamma$ | $\langle \mathbf{B}_{\text{hf}} \rangle$ | A     |
| 300      | 0,07            | 0,30     | ---                                      | 9,63  | 0,32           | 0,44 | 0,34     | ---                                      | 90,37 |
| 15       | 0,25            | 0,36     | ---                                      | 10,47 | 0,51           | 0,45 | 0,38     | ---                                      | 89,53 |
| 11       | 0,30            | 0,34     | 4,42                                     | 10,98 | 0,57           | 0,45 | 0,35     | 2,75                                     | 89,02 |
| 10       | 0,30            | 0,4      | 5,69                                     | 12,50 | 0,55           | 0,45 | 0,35     | 2,80                                     | 87,50 |
| 8        | 0,29            | 0,45     | 28,74                                    | 11,83 | 0,57           | 0,45 | 0,35     | 26,12                                    | 88,17 |
| 6        | 0,30            | 0,48     | 29,49                                    | 11,66 | 0,57           | 0,45 | 0,35     | 27,50                                    | 88,34 |
| 4,8      | 0,29            | 0,45     | 30,34                                    | 12,16 | 0,47           | 0,45 | 0,35     | 28,87                                    | 87,84 |

Dos dados apresentados na tabela anterior (para o *singlete*), apresentamos a figura 4.1.2.2 do campo magnético hiperfino reduzido como uma função da temperatura reduzida. A temperatura considerada na redução corresponde à temperatura para a qual este sítio se ordena



magneticamente ( $T_c \approx 13^\circ\text{C}$ ). O pequeno valor desta temperatura sugere que temos partículas de tamanho muito reduzido [3,4].

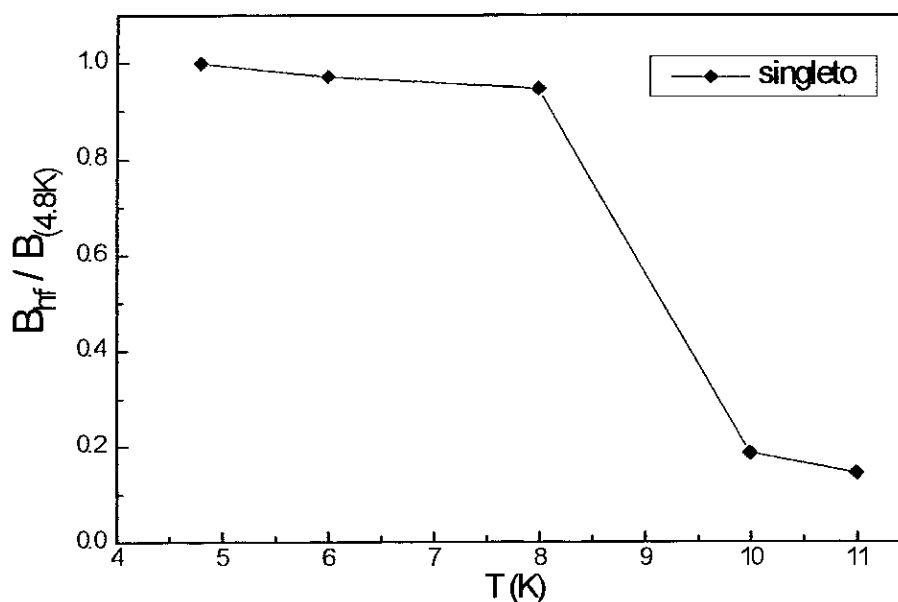


Fig. 4.1.2.3 - Curva das relações de campo magnético hiperfino contra a temperatura.

#### 4.1.3 - Filme $\text{Fe}_{0.03}\text{Ag}_{0.97}$ ( $T_s=20\text{K}$ )

Este filme apresenta componentes com uma ordem magnética à temperatura de 7K antes e depois do annealing até 100K. Depois do tratamento, os valores de campo hiperfinos são deslocados para valores menores, que são mostrados nas figuras 4.1.3.1 e 4.1.3.3. Os sítios que apresentam ordenamento magnético são aqueles que têm a maior contribuição em área, aproximadamente 70 e 21% do espectro total, para os deslocamentos de 0.53 (*singleto* S1) e 0.37mm/s (*dubleto* D) respectivamente, enquanto que a terceira componente (*singleto* S2) permanece em seu estado paramagnético. Os subespectros S1 e D foram ajustados usando uma distribuição de campos hiperfinos para cada um e um sítio cristalino para o *singleto* S2.

A partir das distribuições mostradas na figura 4.1.3.1, notamos que os valores de  $B_{hf}$  que têm maior probabilidade são de 2.8 T para o S1 e 13.6 T para o D, enquanto que para o espectro medido na mesma temperatura depois do *annealing*, os valores de  $B_{hf}$  são 1.9 e 12 tesla para os mesmos sítios.

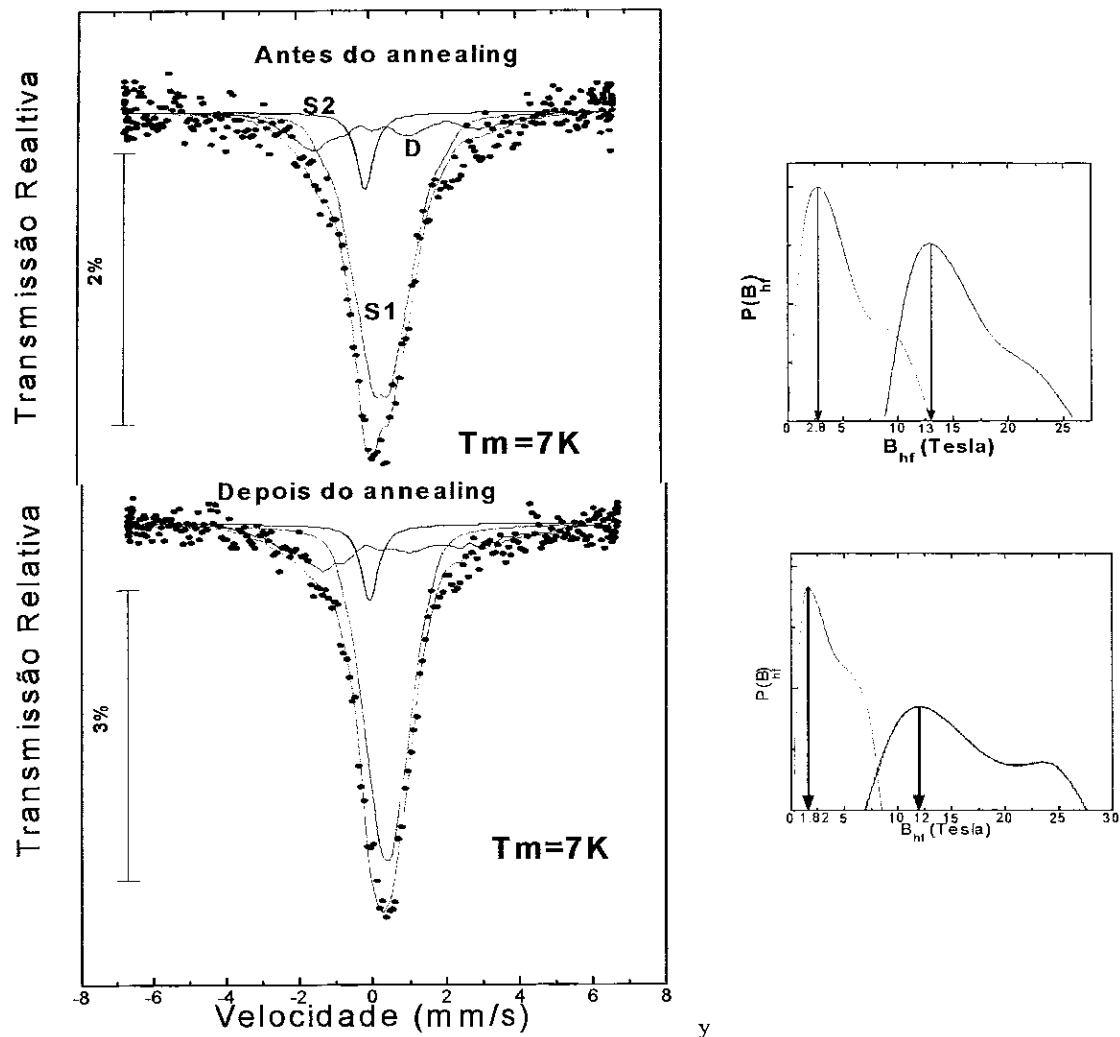


Fig. 4.1.3.1 - Espectros Mössbauer do filme  $Fe_{0,03}Ag_{0,97}$ ,  $T_s=20K$ , tomados a 7K.

As temperaturas consideradas para os espectros tomados depois de 7K, foram de 80 e 95K. Nestes já se observa uma leve variação das áreas relativas, o que indica um possível

processo de transformação do S1 para o sítio D, ou também poderia ser uma variação devida a diferenças no fator de Debye Waller, enquanto que a área do S2 permanece quase constante.

Nestes dois espectros percebe-se já um desdobramento quadrupolar similar ao encontrado na primeira amostra, o mesmo acontece com os deslocamentos isoméricos dos dois singletos, enquanto que o *dubleto* tem um DI levemente menor,  $DI=0.37$  mm/s.

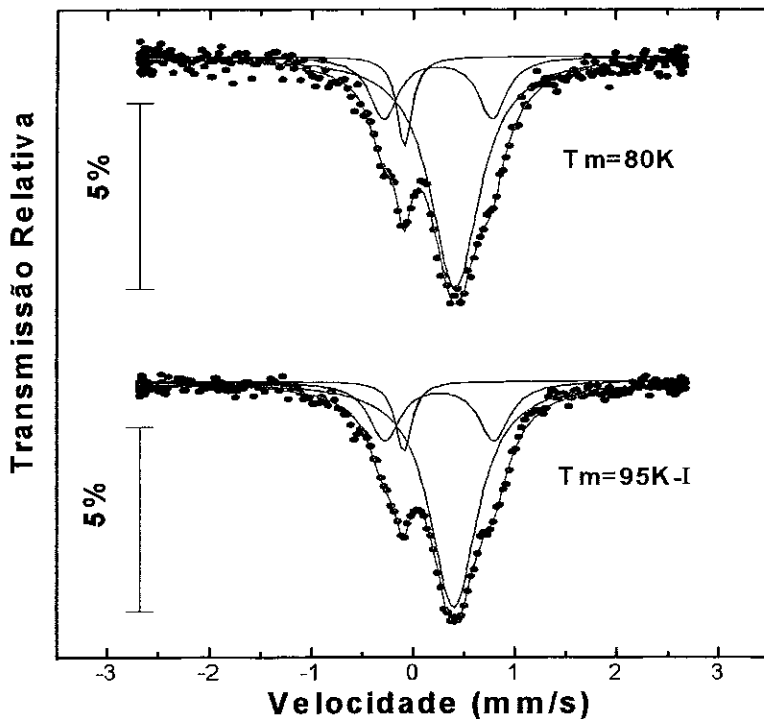


Fig. 4.1.3.2 - Espectros Mössbauer *in situ* em função da temperatura do filme  $Fe_{0.03}Ag_{0.97}$ ,  $T_s=20K$ , para o primeiro *annealing* de 7 até 95K-I.

Depois do primeiro *annealing* e de resfriar o filme a 7K, foram obtidos espectros em função da temperatura até 300K (ver figura. 4.1.3.3); o *singleto* S1 apresenta a maior área relativa. A assimetria do espectro muda com o aumento da temperatura, devido à maior área relativa do *dubleto* e o *singleto* S1, e na faixa de temperaturas entre 80K e 300K as áreas são incrementadas em 72% e 54% respectivamente.

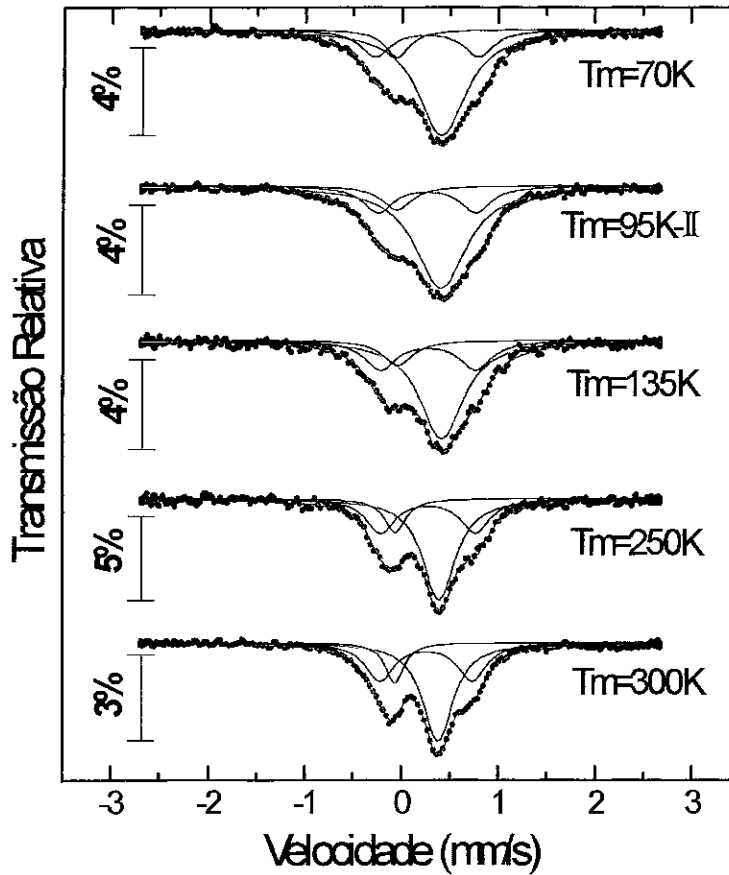
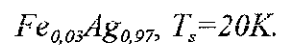


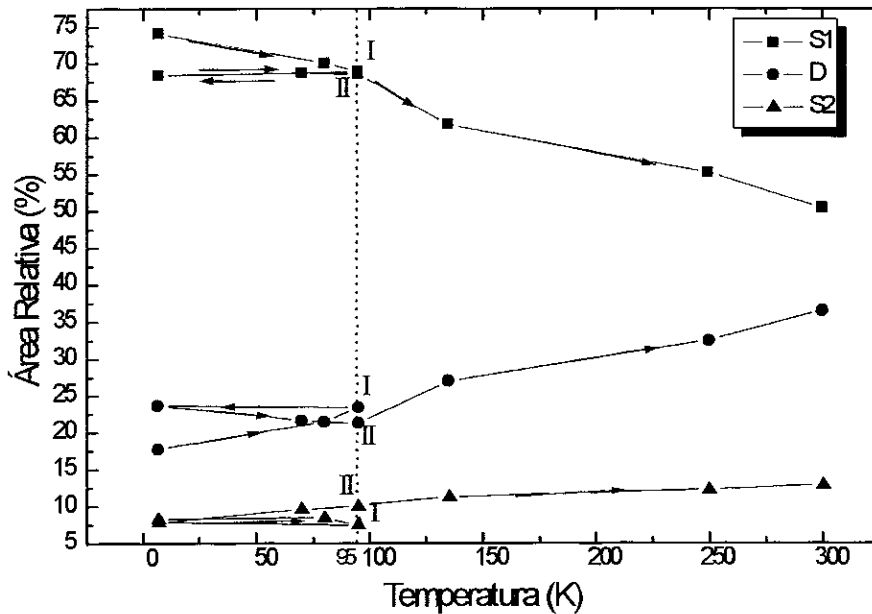
Fig. 4.1.3.3 - Espectros Mössbauer *in situ* em função da temperatura do filme



A seguir mostramos uma tabela com os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes dos espectros *in situ*, e finalmente na figura 4.1.3.4 mostramos o comportamento das áreas relativas com a temperatura de medida para todos os espectros.

Tabela 4.1.3.1- Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer *in situ* do filme $Fe_{0,03}Ag_{0,97}$ ,  $T_s=20K$ .

| Temp<br>(K) | Componente S1 |          |       | Componente D |          |         |       | Componente S2 |          |       |
|-------------|---------------|----------|-------|--------------|----------|---------|-------|---------------|----------|-------|
|             | DI            | $\Gamma$ | A     | DI           | $\Gamma$ | DQ      | A     | DI            | $\Gamma$ | A     |
| 80          | 0,54(1)       | 0,56(2)  | 68,02 | 0,37(1)      | 0,36(4)  | 1,06(1) | 21,98 | 0,03(1)       | 0,29     | 10,0  |
| 95-I        | 0,53(1)       | 0,55     | 68,48 | 0,38(1)      | 0,36(1)  | 1,07(2) | 21,15 | 0,02(1)       | 0,30(1)  | 10,38 |
| 70          | 0,53(1)       | 0,60(1)  | 68,77 | 0,37(1)      | 0,38(3)  | 1,07(1) | 21,64 | 0,06          | 0,42(4)  | 9,58  |
| 95-II       | 0,52          | 0,64(1)  | 68,60 | 0,37(1)      | 0,39(2)  | 1,01(1) | 21,32 | 0,06          | 0,39(4)  | 10,09 |
| 135         | 0,53(1)       | 0,54(3)  | 61,77 | 0,39(1)      | 0,41(3)  | 0,98(1) | 27,01 | 0,06          | 0,38(2)  | 11,23 |
| 250         | 0,51(1)       | 0,39(2)  | 51,49 | 0,39(1)      | 0,38(2)  | 0,95(1) | 36,30 | 0,05(1)       | 0,31(1)  | 12,22 |
| 300         | 0,50          | 0,36(1)  | 45,02 | 0,38(1)      | 0,38(1)  | 0,90(1) | 41,23 | 0,05(1)       | 0,32     | 13,76 |

\* DI,  $\Gamma$  e DQ expressados em mm/s.Fig. 4.1.3.4 - Comportamento das áreas relativas do filme  $Fe_{0,03}Ag_{0,97}$  em função da temperatura dos espectros Mössbauer *in situ*.

## 4.2- Sistema Fe:Pb

O objetivo principal de nosso estudo neste sistema é determinar se o Fe tem momento magnético para os diferentes sítios que estes ocupam, além disso tratamos de obter informações adicionais sobre o comportamento dos sítios em função da temperatura. Para este estudo foram preparados três filmes de Fe:Pb com a mesma composição à mesma temperatura (20K). No primeiro deles só foi possível estudar o comportamento dos espectros em função da temperatura, isto devido a problemas com o vácuo do criostato que não permitiram aplicar campo externo. A determinação dos subespectros foram obtidos fazendo um estudo sistemático em função da temperatura, as temperaturas consideradas estão entre 7 e 300K. A altas temperaturas unicamente um sítio tipo *dubleto* é percebido, enquanto que a baixas temperaturas uma leve assimetria é apresentada nos subespectros, e esta se vai fazendo mais notória na medida que tomamos espectros a temperaturas cada vez maiores (a assimetria é considerada com respeito de uma linha tipo *singleto*, que domina o espectro a baixas temperaturas). Esta assimetria desaparece quando a linha tipo *singleto* desaparece. Assim, o espectro a 7K (ver *figura 4.2.1.1*) tem duas componentes paramagnéticas: um *singleto* de DI igual a 0,49 mm/s. e um *dubleto* de DI=0,32 mm/s. Estas mesmas componentes já foram encontrados nos filmes estudados por Passamani [27]; em todos os filmes preparados os valores do DI do *singleto* são similares e aproximadamente iguais ao encontrado por Sielemann[25].

#### 4.2.1 - 1<sup>ro</sup> Filme de $\text{Fe}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}$ ( $T_s=20\text{K}$ )

Este filme apresenta duas componentes paramagnéticas: um *dubleto* e um *singlete*. Para o espectro do filme recém preparado (medido em 7K-I) a área relativa do *singlete* é aproximadamente quatro vezes maior que a área do *dubleto*.

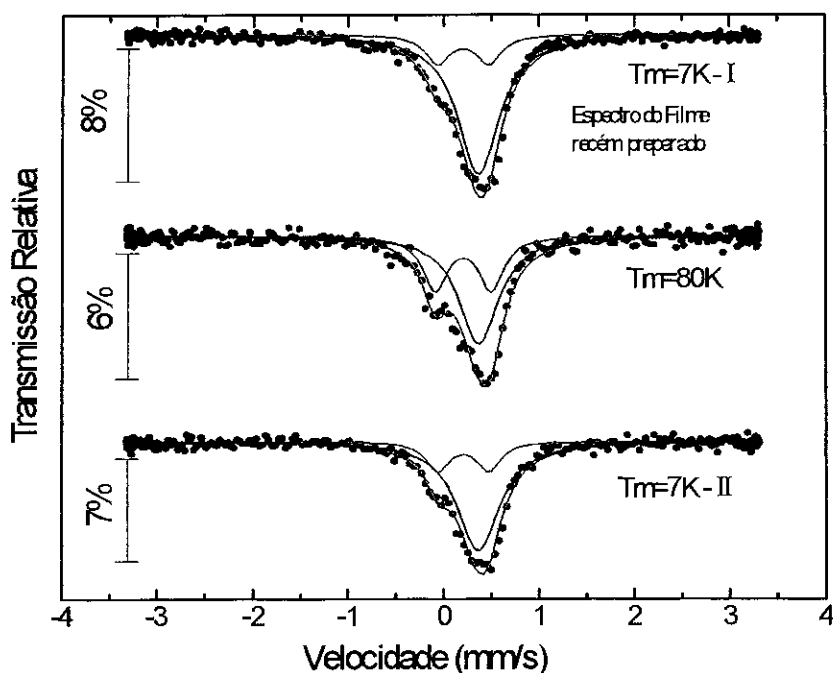
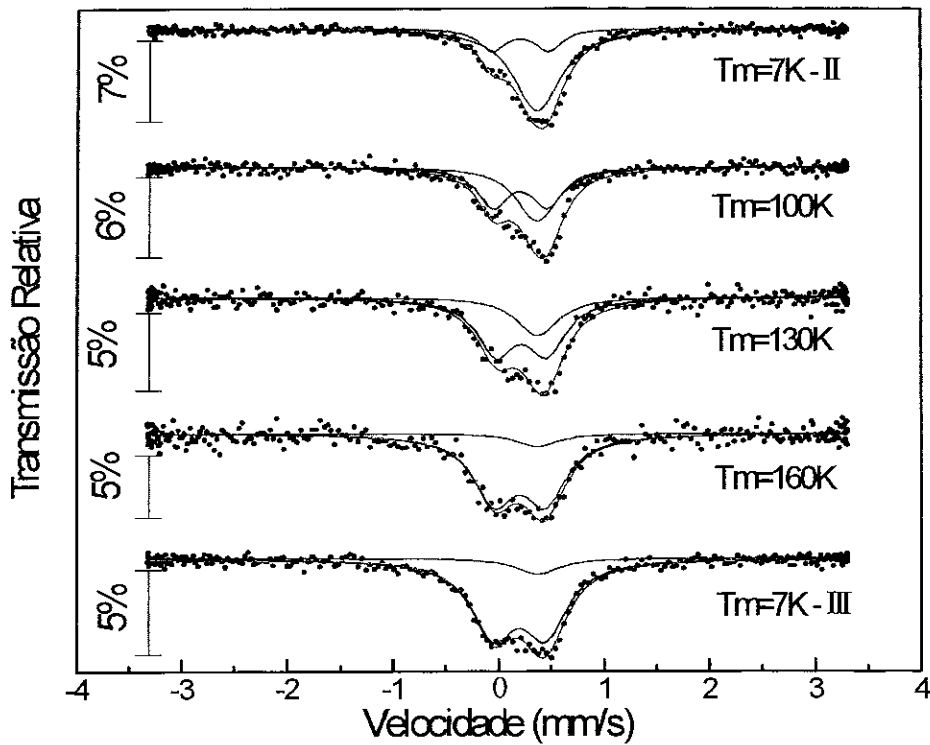


Fig .4.2.1.1 - Espectros Mössbauer *in situ* do Filme  $\text{Fe}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}$ ,  $T_s=20\text{K}$ , no primeiro *annealing*.

Para estudar os efeitos dinâmicos produzidos com o aquecimento, elevamos a temperatura do filme até 80K, e depois de obter um espectro nesta temperatura resfriamos a 7K-II. A área relativa dos sítios no espectro correspondente é parcialmente reproduzida com uma leve diferença de  $\approx 3\%$  para o *singlete*, isto poderia ser explicado a partir de uma diminuição na fração ressonante dos átomos que correspondem ao *singlete* (diminuição no fator de Debye Weller do sítio), o qual poderia estar ligado com a temperatura de Debye do

Pb ( $\Theta_D=105K$ ). O efeito de maior área relativa do *dubleto* é consequência da diminuição da área total ressonante produzida pelo *singleto*, ver figura. 4.2.1.1; o desdobramento quadrupolar em todo este primeiro processo permanece constante. Depois o filme foi aquecido até 160K e novamente resfriado até 7K-III, ver figura 4.2.1.2, nesta temperatura o espectro acusou uma variação de 87% na área relativa do *singleto* comparada com a medida anterior feita a 7K-III.



*Fig. 4.2.1.2 - Espectros Mössbauer in situ do filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$  em função da temperatura para o segundo annealing até 160; note a variação das áreas dos subspectros em 7K antes e depois do aquecimento.*



No ultimo annealing desde 7K-III até 300K, as áreas relativas do *singleto* (10.15%) e *dubleto* (89.95%) foram variando até o *dubleto* ficar com 100% da área relativa total, ver figura 4.2.1.3. Nas figuras correspondentes colocamos os espectros antes e depois do *annealing* como uma referência.

Uma tabela com os parâmetros hiperfinos para o conjunto de espectros em função da temperatura é apresentada na tabela 4.2.1.1; são mostrados também os valores das áreas relativas e absolutas.

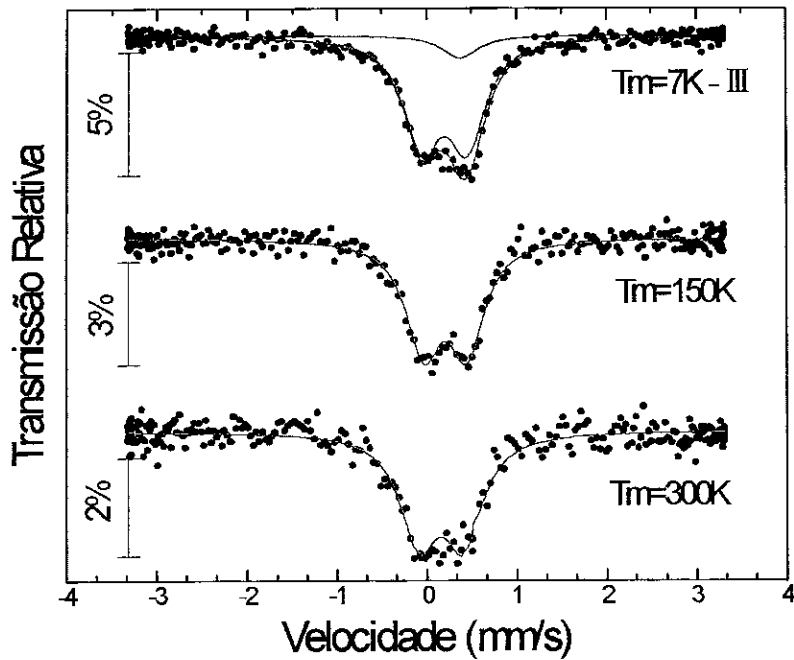


Fig. 4.2.1.3 - Espectros Mössbauer *in situ* do filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$  em função da temperatura no ultimo annealing.

**Tabela 4.2.1.1 - Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer in situ do filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$  obtidos nas medidas em função da temperatura.**

| <b>T<br/>(K)</b> | <b>Singleto</b> |                            |                                 |  | <b>Dubleto</b> |           |                            |                                 |  |
|------------------|-----------------|----------------------------|---------------------------------|--|----------------|-----------|----------------------------|---------------------------------|--|
|                  | <b>IS</b>       | <b><math>\Gamma</math></b> | <b><math>A_{rel}(\%)</math></b> | <b><math>A_{abs}(\text{mm/s})</math></b> | <b>IS</b>      | <b>DQ</b> | <b><math>\Gamma</math></b> | <b><math>A_{rel}(\%)</math></b> | <b><math>A_{abs}(\text{mm/s})</math></b> |
| 7-I              | 0,49(1)         | 0,54(2)                    | 80,93                           | 0,060316                                 | 0,32(2)        | 0,54      | 0,35(4)                    | 19,07                           | 0,014213                                 |
| 80               | 0,49(1)         | 0,51(3)                    | 62,50                           | 0,035491                                 | 0,32(2)        | 0,55      | 0,35(3)                    | 37,50                           | 0,021292                                 |
| 7-II             | 0,48(1)         | 0,54(2)                    | 77,46                           | 0,052992                                 | 0,32           | 0,54      | 0,34(2)                    | 24,32                           | 0,015417                                 |
| 100              | 0,47(1)         | 0,49(4)                    | 48,82                           | 0,024582                                 | 0,32           | 0,52      | 0,36(4)                    | 51,18                           | 0,025768                                 |
| 130              | 0,48(2)         | 0,50(3)                    | 29,27                           | 0,013461                                 | 0,32           | 0,49(2)   | 0,44(3)                    | 70,73                           | 0,032525                                 |
| 160              | 0,48            | 0,48(4)                    | 9,24                            | 0,003627                                 | 0,32           | 0,49(2)   | 0,48(2)                    | 90,76                           | 0,035639                                 |
| 7-III            | 0,49            | 0,48(3)                    | 10,15                           | 0,006564                                 | 0,31           | 0,50(1)   | 0,47(3)                    | 89,85                           | 0,058094                                 |
| 150              | —               | —                          | —                               | —  | 0,31(2)        | 0,48(3)   | 0,46(2)                    | 100,00                          | 0,040643                                 |
| 250              | —               | —                          | —                               | —  | 0,27(1)        | 0,49(1)   | 0,49(3)                    | 100,0                           | 0,030342                                 |
| 300              | —               | —                          | —                               | —  | 0,26(1)        | 0,50(2)   | 0,47(2)                    | 100,0                           | 0,028989                                 |

O desdobramento quadrupolar apresenta uma leve variação nas temperaturas consideradas, em 7K é igual a 0,54mm/s e a 300K é de 0,50 mm/s. O DI do *singleto* permanece quase constante em toda a faixa de temperatura, enquanto que para *dubleto* o DI ficou constante, até a terceira vez em que elevamos a temperatura desde 7K-III (DI=0,31mm/s) até 300K, onde o DI foi de 0,26 mm/s. Os detalhes correspondentes são apresentados na figura 4.2.1.4.

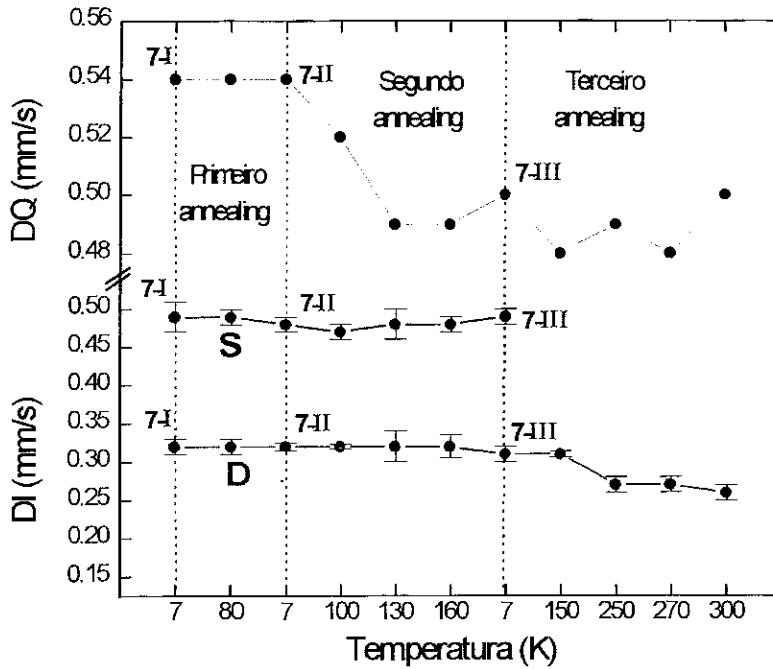


Fig. 4.2.1.4 - Comportamento do deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar dos espectros em função da temperatura do filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ ,  $T_s=20K$ .

O comportamento das áreas absolutas dos subspectros em toda a faixa de temperatura estudada é apresentado na figura 4.2.1.4. Nela pode-se observar a temperatura para a qual a contribuição do *singlete* é cancelada ( $\approx 150K$ ). As referências 7-I, 7-II e 7-III correspondem às temperaturas de medida para: espectro do filme recém preparado (7-I) e para as temperaturas de retorno depois do primeiro (7-II) e segundo (7-III) *annealing*.

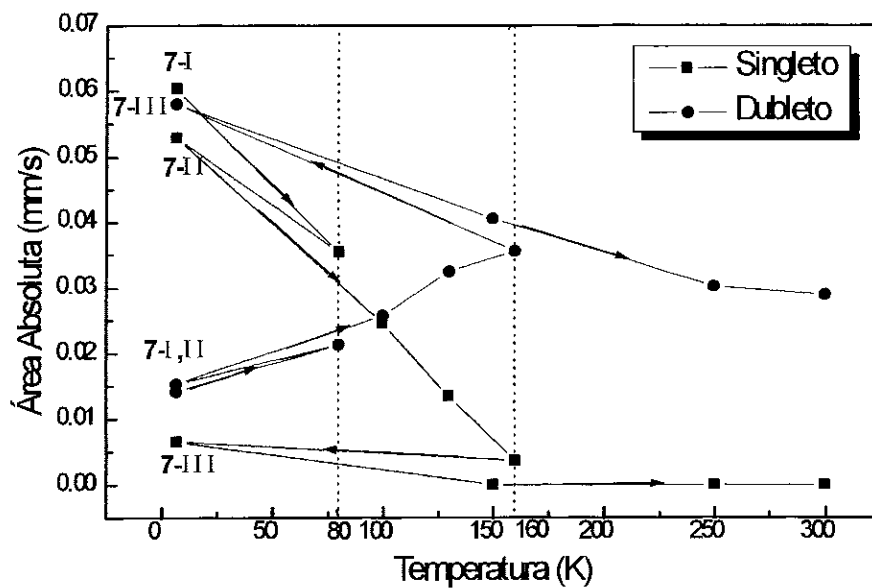


Fig. 4.2.1.5 - Áreas relativas em função da temperatura dos espectros Mössbauer *in situ* para o filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$

#### Medidas *ex situ*

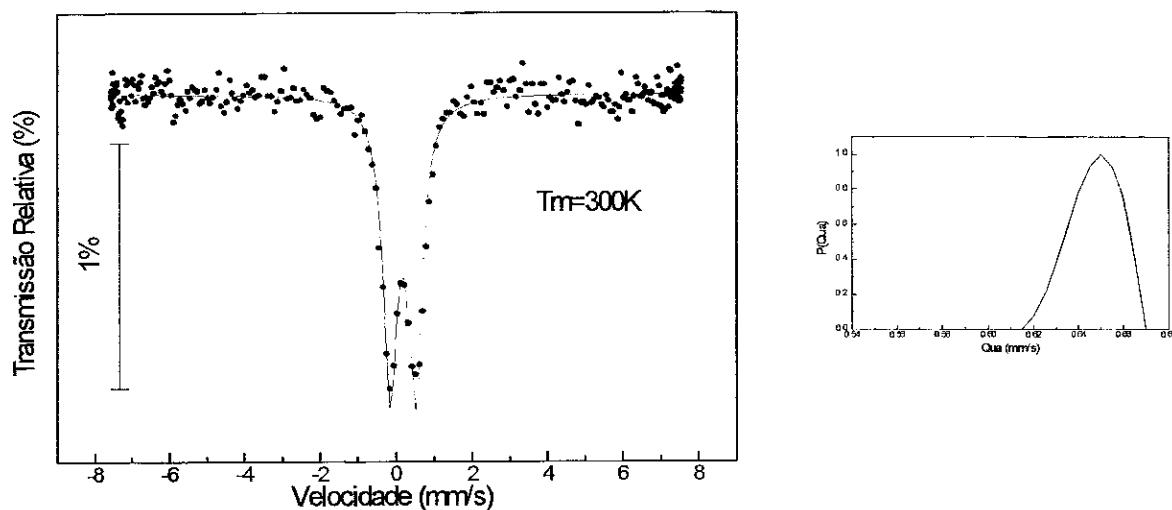


Fig. 4.2.1.6 - Espectro Mössbauer *ex situ* medido a temperatura ambiente do filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$

Para estudar o comportamento deste filme fora das condições de alto vácuo fizemos medidas *ex situ* nas temperaturas de 4.7K e 300K. À temperatura ambiente o espectro foi ajustado com um *dubleto*, sendo seu DI igual ao obtido na medida *in situ* na mesma

temperatura. Em 4.7 K o espectro foi ajustado com duas componentes: uma distribuição de campos hiperfinos e um sítio cristalino de parâmetros similares ao do espectros em 300K medidas *in situ*. Ver tabela 4.2.1.2.

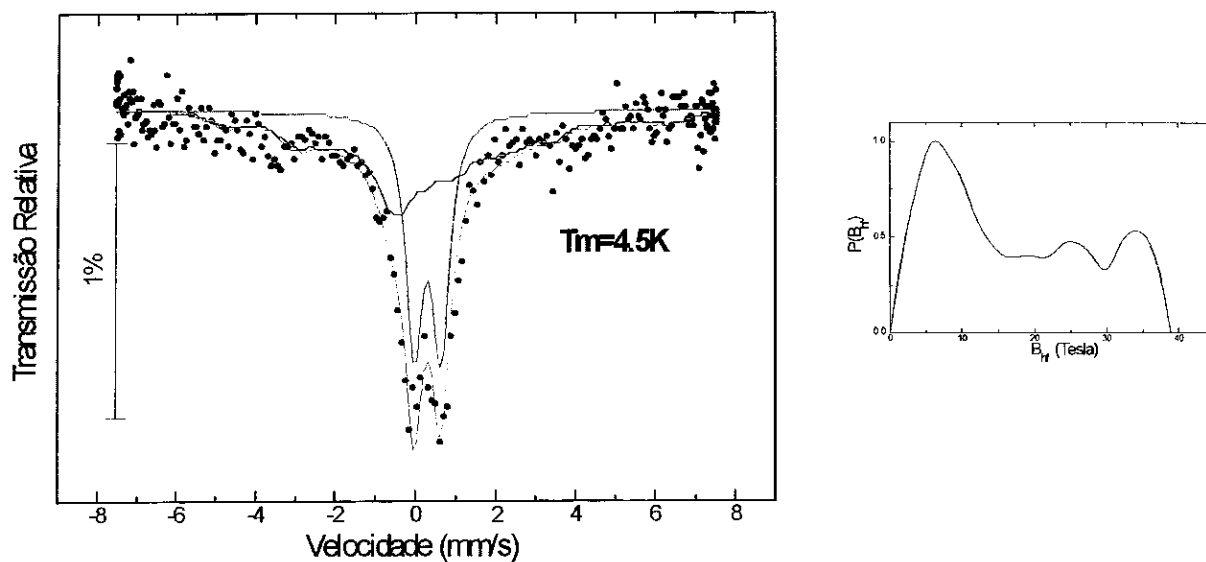


Fig. - 4.2.1.7 - Espectro Mössbauer *ex situ* do filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ ; os ajustes foram feitos usando uma distribuição de campos e uma interação magnética para um sítio cristalino.

Tabela 4.2.1.2 - Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer *ex situ* do filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ ,  $T_s=20K$ .

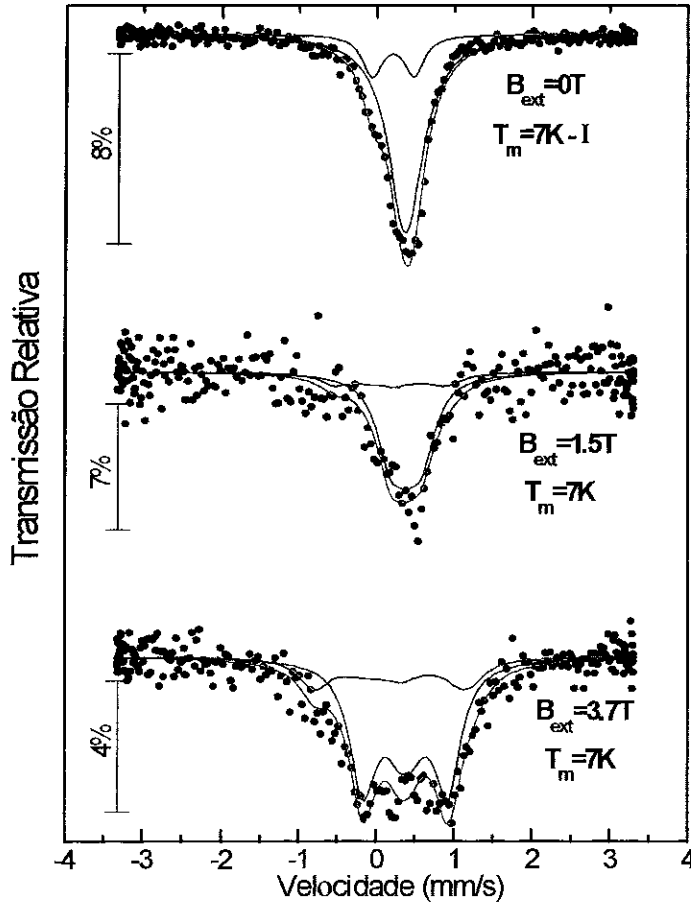
| T<br>(K) | IS   | $B_{hf}$ | $\langle DI \rangle$ | $\langle B_{hf} \rangle$ | DQ   | $\Gamma$ | A    | DI      | DQ      | $\Gamma$ | A    |
|----------|------|----------|----------------------|--------------------------|------|----------|------|---------|---------|----------|------|
| 300      | ---- | ----     | ----                 | ----                     | ---- | ----     | ---- | 0,31(1) | 0,65(1) | 0,5      | 100  |
| 4,7      | 39,3 | 6,0      | 29,14                | 0,37                     | 0,64 | 0,5      | 57,4 | 0,40(2) | 0,65    | 0,5      | 42,6 |

Em 4.7 K o DI tem um valor diferente ao obtido nas medidas *in situ* em 7K; a pequena diferença na temperatura não é a razão disto pois geralmente as manifestações Doppler de segunda ordem se apresentam quando existem diferenças maiores de temperaturas. Os sistemas Mössbauer dos criostatos utilizado para estas medidas são diferentes, no criostato- evaporador a fonte e a amostra estão à mesma temperatura, enquanto que no criostato usado para as medidas *ex situ* a fonte está à temperatura ambiente e a amostra à temperatura de Helio liquido. O valores de deslocamento isomérico e campo hiperfino entre brackets representam aos valores médios encontrados na distribuição, entanto que o valor máximo de campo hiperfino é caracterizado com os valores de DI e  $B_{hf}$ . Os espectros correspondentes foram mostrados na *figuras* 4.2.1.5 e 4.2.1.6.

### **Medidas com campo Magnético externo**

As medidas com  $B_{ext}$  foram feitas em condições críticas, pois o tanque no qual está a bobina superconductor apresentou uma fuga fria, levando o gás de He em direção ao interior do criostato, mas ainda com este problema decidimos continuar com a termalização da bobina para depois aplicar o campo magnético externo  $B_{ext}$ . Tínhamos a nosso favor o fato de ter um considerável efeito (8%) no espectro a 7K. Os tempos de medida foram de 0,5 e 3 horas para os valores de campo de 1,5 e 3,7 Tesla respectivamente, os tempos de medida foram curtos uma vez a que persistiam os problemas com o vácuo. Os espectros foram ajustados considerando uma interação magnética para o *singlete*, e a solução exata da Hamiltoniana para uma interação combinada, com uma orientação fixa do  $B_{hf}$  (orientação definida pelo campo externo) e uma orientação randômica do gradiente de campo elétrico, para o *dubleto*. A qualidade

dos espectros em 1,5 T e 3,7 teslas não é o suficiente para fazer um bom ajuste, por tal razão decidimos preparar uma outra amostra de características similares. Os espectros correspondentes são mostrados na figura 4.2.1.7.

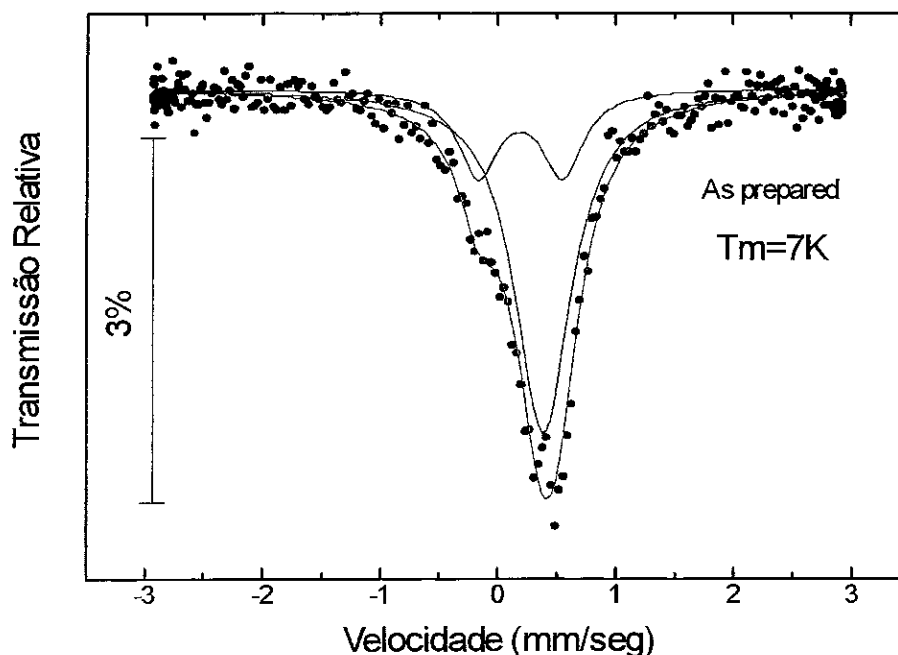


*Fig. 4.2.1.8 - Espectros Mössbauer in situ em 7K com e sem campo magnético externo para o filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ ,  $T_s = 20K$ .*

#### 4.2.2 - 2<sup>do</sup> Filme de $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ ( $T_s = 20K$ )

Neste filme os deslocamentos isoméricos (IS) e as áreas relativas são aproximadamente as mesmas da primeira amostra, enquanto que o desdobramento quadrupolar é maior em aproximadamente 20%. O primeiro espectro é apresentado na figura 4.2.2.1. Muitos cuidados foram considerados para manter isolado o tanque da bobina do

criostato. Parte desses cuidados foi desmontar o criostato para apertar os parafusos da tampa do tanque da bobina supercondutora, e assim pressionar a vedação de Índio que se encontra entre eles .



*Fig.4.2.2.1-Espectro Mössbauer in situ do filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$  recém preparado.*

Terminadas as medidas com campo (os resultados serão apresentados ao final desta seção) foram feitas medidas em função da temperatura até 300K. Em aproximadamente 160K o *singlete* desaparece, tal como tínhamos encontrado nos outros filmes, e acima desta temperatura observa-se somente a presença de um *dubleto* simétrico, ver figura.4.2.2.2. O comportamento das áreas relativas em função da temperatura é apresentado na figura 4.2.2.3 e de uma maneira similar são apresentados nas figuras 4.2.2.4 e 4.2.2.5 as correspondentes ao IS e o DQ. Uma tabela de todos os parâmetros hiperfinos encontrados deste último filme neste sistema é apresentada a continuação; notar nela como a área relativa do *singlete* diminui até ficar em zero na temperatura entre 140 e 170K.



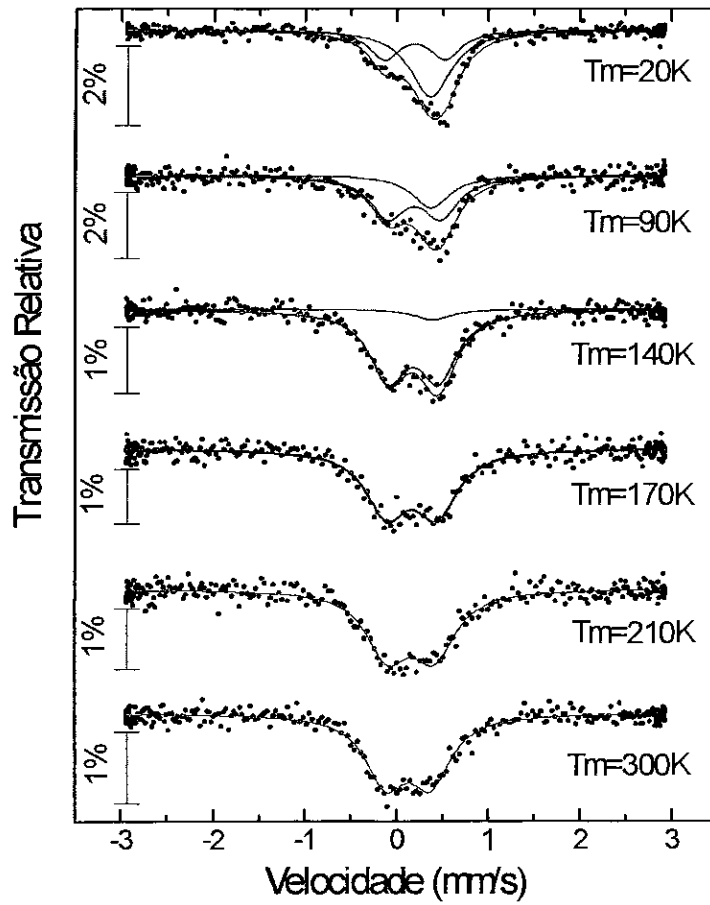


Fig. 4.2.2.2 - Espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$ .

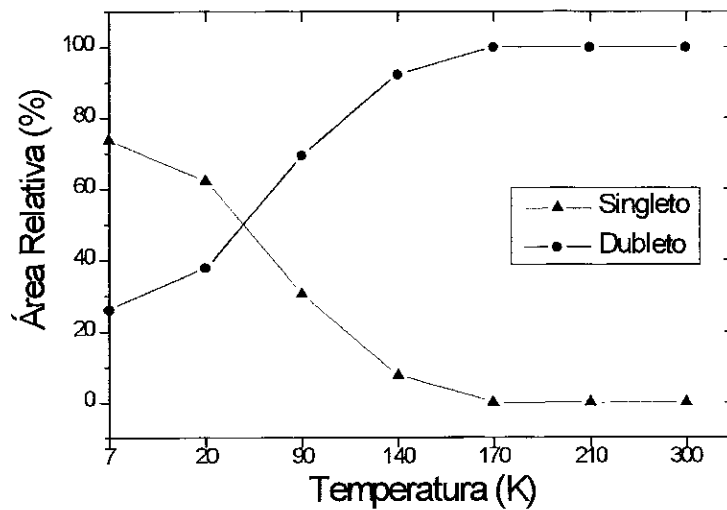
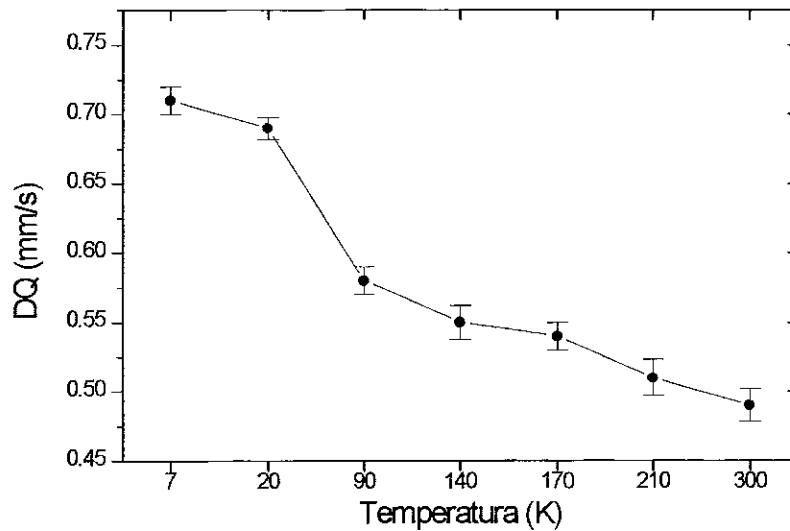


Fig. 4.2.2.3- Comportamento das áreas relativas dos subespectros em função da temperatura para o filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$

*Tabela 4.2.2.1 - Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$  para os espectros Mössbauer in situ obtidos nas medidas em função da temperatura.*

| <i>T</i><br>(K) | <i>Singleto</i> |          |       | <i>Dubleto</i> |         |          |       |
|-----------------|-----------------|----------|-------|----------------|---------|----------|-------|
|                 | IS              | $\Gamma$ | A(%)  | IS             | DQ      | $\Gamma$ | A(%)  |
| 7,0             | 0,49(1)         | 0,56(4)  | 68,24 | 0,31(2)        | 0,68(4) | 0,40(1)  | 31,76 |
| 20              | 0,49(1)         | 0,50(3)  | 62,11 | 0,31(2)        | 0,69(3) | 0,47(2)  | 37,89 |
| 90              | 0,49(1)         | 0,49(4)  | 30,54 | 0,32(3)        | 0,58(3) | 0,49(4)  | 69,46 |
| 140             | 0,50(1)         | 0,49(5)  | 7,70  | 0,30(2)        | 0,55(2) | 0,49(4)  | 92,30 |
| 170             | —               | —        | —     | 0,29(1)        | 0,54(2) | 0,55(3)  | 100,0 |
| 210             | —               | —        | —     | 0,28(1)        | 0,51(2) | 0,56(2)  | 100,0 |
| 300             | —               | —        | —     | 0,25(2)        | 0,49(1) | 0,54(3)  | 100,0 |



*Fig 4.2.2.4 - Comportamento do desdobramento quadrupolar (DQ) em função da temperatura do filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$ .*

## Medidas com campo Magnético externo

As medidas com campo externo foram feitas em tempos prolongados; para o  $B_{\text{ext}}$  de 1.5 tesla o tempo de medida foi de 9 horas, e para o  $B_{\text{ext}}$  de 3.7 tesla o tempo empregado foi de 25 horas. O espectro de campo externo maior é a soma de três espectros tomados em três dias consecutivos, e depois de todo este tempo a qualidade da estatística dos espectro melhorou muito, ver figura 4.2.2.5. O ajuste do *dubleto* foi feito considerando a solução exata da Hamiltoniana para uma interação combinada com uma orientação fixa do  $B_{\text{hf}}$  e uma orientação aleatória da componente z do gradiente de campo elétrico, enquanto que para o *singlete* foi considerada a interação do núcleo do Fe com um campo magnético fixo.

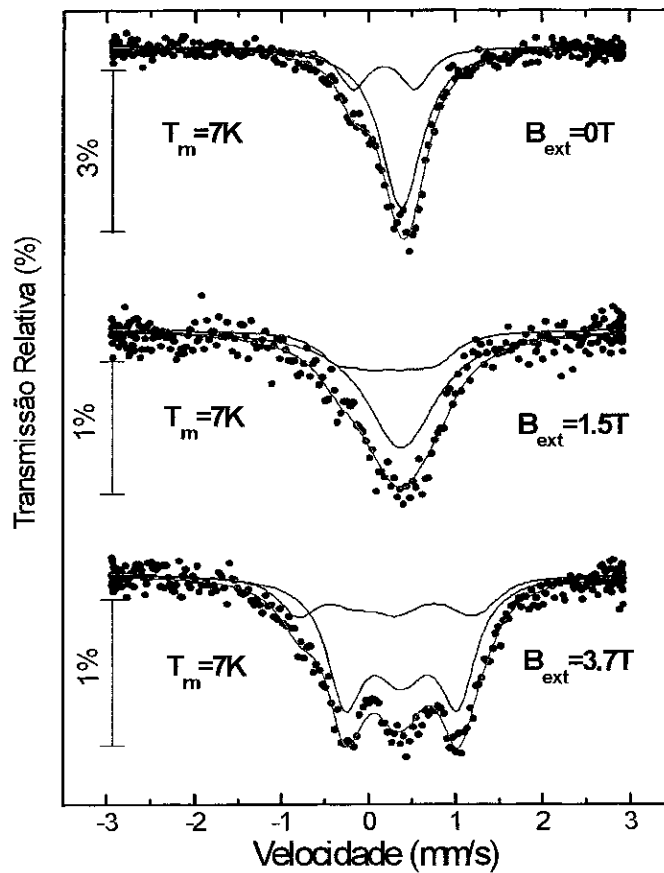


Fig.4.2.2.5 - Espectros Mössbauer *in situ* com campo magnético externo aplicado do filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ ,  $T_s=20K$ .

Os parâmetros hiperfinos destes espectros concordam bem com a relação das áreas relativas observadas para o filme recém preparado, assim como os valores dos deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares. Um resumo destes parâmetros é apresentado na tabela 4.2.2.2.

*Tabela 4.2.2.2 - Parâmetros hiperfinos dos espectros in situ medidos em 7K com campo externo, para o filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$*

| $B_{ext}$<br>(T) | <i>Singleto</i> |          |             |      | <i>Dublete</i> |      |             |          |      |
|------------------|-----------------|----------|-------------|------|----------------|------|-------------|----------|------|
|                  | IS              | $\Gamma$ | $B_{hf}$    | A(%) | IS             | DQ   | $B_{hf}$    | $\Gamma$ | A(%) |
| 1.5              | 0.49            | 0.55     | <b>1.58</b> | 70   | 0.33           | 0.70 | <b>1.89</b> | 0.40     | 30   |
| 3.7              | 0.49            | 0.55     | <b>3.8</b>  | 70   | 0.33           | 0.70 | <b>5.04</b> | 0.54     | 30   |

Depois de cada medida com campo externo, foram tomados espectros a 7K para observar possíveis efeitos de remanência magnética, a comparação da forma dos espectros não acusou nenhuma diferença.

### 4.3 -Sistema Fe:Yb

A matriz Yb corresponde ao penúltimo elemento da série dos lantanídeos, e que por ter sua camada  $4f$  cheia não apresenta momento magnético, seu tipo de estrutura é similar aos outros sistemas estudados, fcc. Neste sistema preparamos dois filmes em diferentes concentrações, a continuação apresentamos o primeiro deles.

#### 4.3.1 - 1<sup>o</sup> Filme do $\text{Fe}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}$ ( $T_s=20\text{K}$ )

Neste filme estudamos as posições, tipo dos subspectros e os sítios correspondentes ocupados pelos átomos de Fe. O estudo sistemático dos espectros em função da temperatura (7K até 300K) mostra a presença de três subspectros paramagnéticos: dois tipo *dubletos* e um tipo *singleto*. O espectro para a amostra recém preparada é apresentado na Fig. 4.3.1.1:

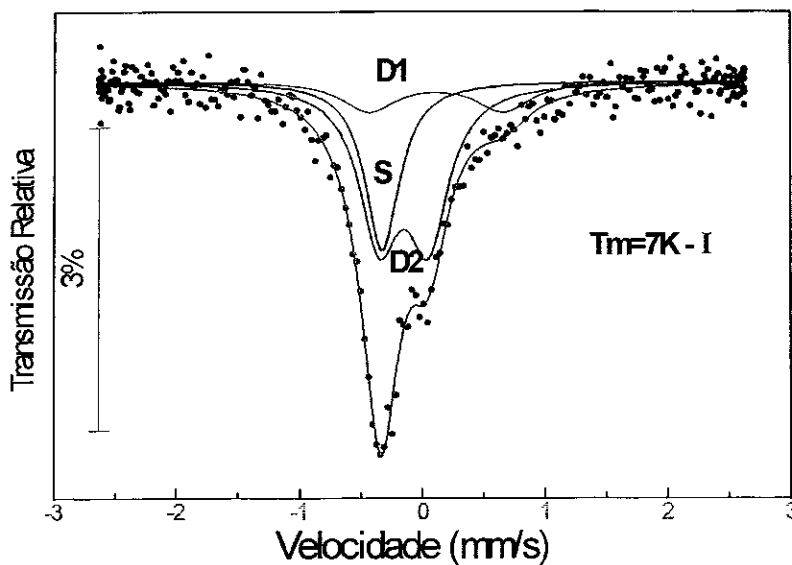
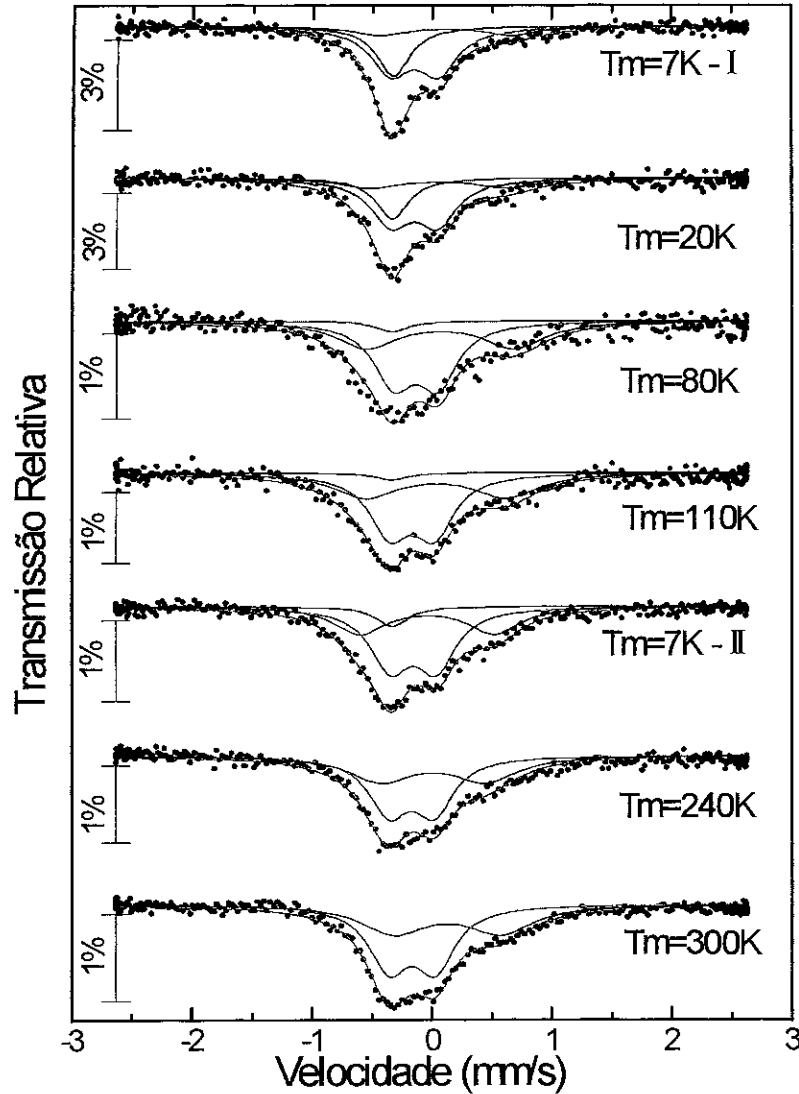


Fig. 4.3.1.1 - Espectros Mössbauer *in situ*, a 7K, do filme  $\text{Fe}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}$  para a amostra recém preparada.



*Fig. 4.3.1.2 - Espectros Mössbauer in situ do filme  $Fe_{0,05}Yb_{0,95}$ , em função da temperatura para os dois annealing: 7→110K, 7→300K.*

Nos espectros em função da temperatura se observa uma forte variação na área relativa do *singlete*, no primeiro tratamento térmico até 110K a área relativa é de  $\approx 3\%$ , e quando o filme é resfriado até 7K-II a área relativa é incrementada em  $\approx 5\%$ , esta diferença na área relativa é interpretada como sendo devida a variações no fator de Debye Waller. Uma tabela de parâmetros hiperfínicos é mostrada a continuação:

*Tabela 4.3.1.1 - Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0,05}Yb_{0,95}$  para os espectros Mössbauer in situ obtidos nas medidas em função da temperatura.*

| <i>T</i><br>(K) | <i>Dubleto1</i> |           |          |          | <i>Singlete</i> |          |          | <i>Dubleto2</i> |           |          |          |
|-----------------|-----------------|-----------|----------|----------|-----------------|----------|----------|-----------------|-----------|----------|----------|
|                 | <i>IS</i>       | <i>DQ</i> | $\Gamma$ | <i>A</i> | <i>IS</i>       | $\Gamma$ | <i>A</i> | <i>IS</i>       | <i>DQ</i> | $\Gamma$ | <i>A</i> |
| 7-I             | -0,04           | 0,40(2)   | 0,4      | 56,75    | -0,21           | 0,33(1)  | 27,59    | 0,22(6)         | 1,09(1)   | 0,54     | 15,66    |
| 20              | -0,03           | 0,39(2)   | 0,4      | 56,76    | -0,22           | 0,33     | 22,44    | 0,17(2)         | 1,15(2)   | 0,6      | 20,80    |
| 80              | -0,02           | 0,37(1)   | 0,4      | 56,96    | -0,22           | 0,33     | 4,29     | 0,18(1)         | 1,03(1)   | 0,6      | 39,76    |
| 110             | -0,05           | 0,37(1)   | 0,4      | 57,52    | -0,22           | 0,33     | 3,01     | 0,15(2)         | 1,10(1)   | 0,6      | 39,47    |
| 7-II            | -0,04           | 0,38(2)   | 0,4      | 56,77    | -0,21           | 0,33     | 8,15     | 0,19(3)         | 1,1(1)    | 0,55     | 35,08    |
| 240             | -0,05           | 0,38(1)   | 0,4      | 56,52    | ---             | ---      | ---      | 0,22            | 0,89(5)   | 0,6      | 43,48    |
| 300             | -0,05           | 0,39(1)   | 0,4      | 56,49    | ---             | ---      | ---      | 0,22            | 0,89(2)   | 0,6      | 43,51    |

As variações das áreas em função da temperatura para os subspectros é apresentada nas figuras 4.3.1.3 e 4.3.1.4; elas descrevem as áreas em seus valores absolutos e percentuais respectivamente. Na primeira figura, entre as temperaturas de 7 e 110K, pode-se notar como a área absoluta do *dubleto2* é aumentada enquanto que as áreas absolutas do *singlete* e *dubleto1* são diminuídas. Depois de resfriar até 7K e subir a temperatura até 300K, as áreas dos subspectros variam muito pouco, indicando uma certa estabilidade dos sítios ocupados pelos átomos de Fe.

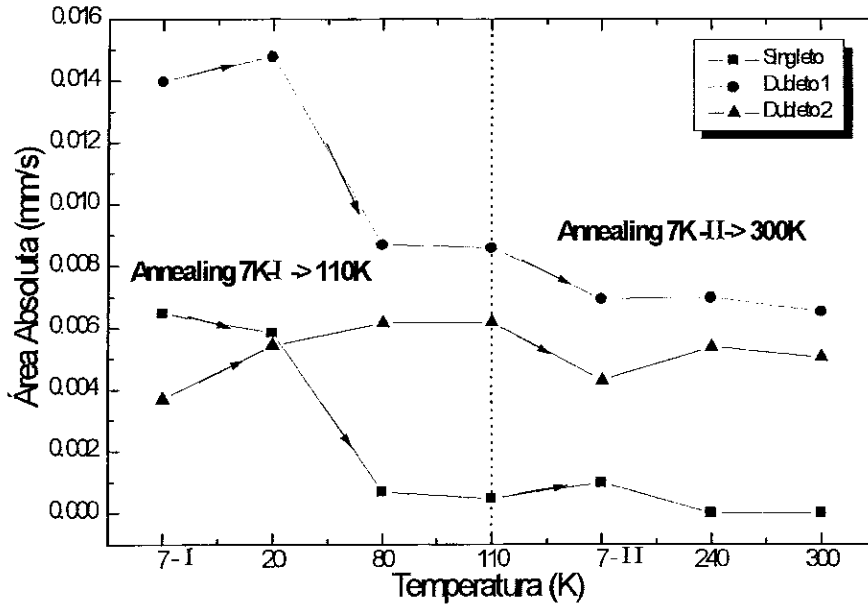


Fig. 4.3.1.3 - Áreas absolutas em função da temperatura dos espectros Mössbauer in situ para o Filme  $Fe_{0,05}Yb_{0,95}$ .

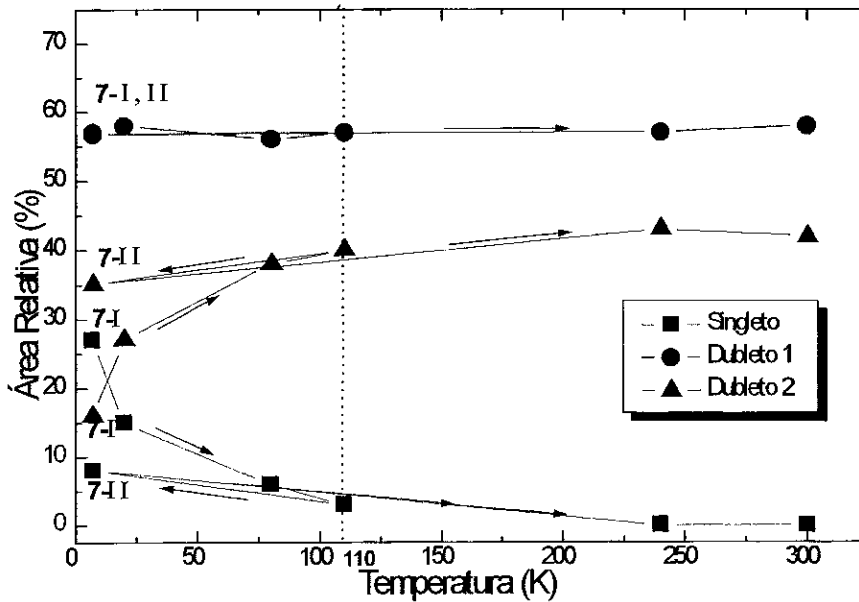


Fig. 4.3.1.4 - Áreas relativas em função da temperatura dos espectros Mössbauer in situ para o filme  $Fe_{0,05}Yb_{0,95}$ .



### 4.3.2 - 2<sup>do</sup> Filme do $Fe_{0.005}Yb_{0.995}$ ( $T_s=20K$ )

O espectro recém preparado apresentou a forma de uma dupla linha assimétrica em intensidade. Na faixa de temperaturas estudadas os espectros apresentaram um comportamento sistemático de duas componentes paramagnéticas tipo *singleto* e *dublete*. Devido a um problema no vácuo do criostato, um annealing inesperado de 205K aconteceu, depois das medidas com campo externo de 3.7T. Esta variação na temperatura trouxe como consequência a diminuição da área relativa do *singleto* em quase 60%.

O espectro em 7K para a amostra recém preparada e os espectros com campo externo aplicado são mostrados na figura 4.3.2.1.

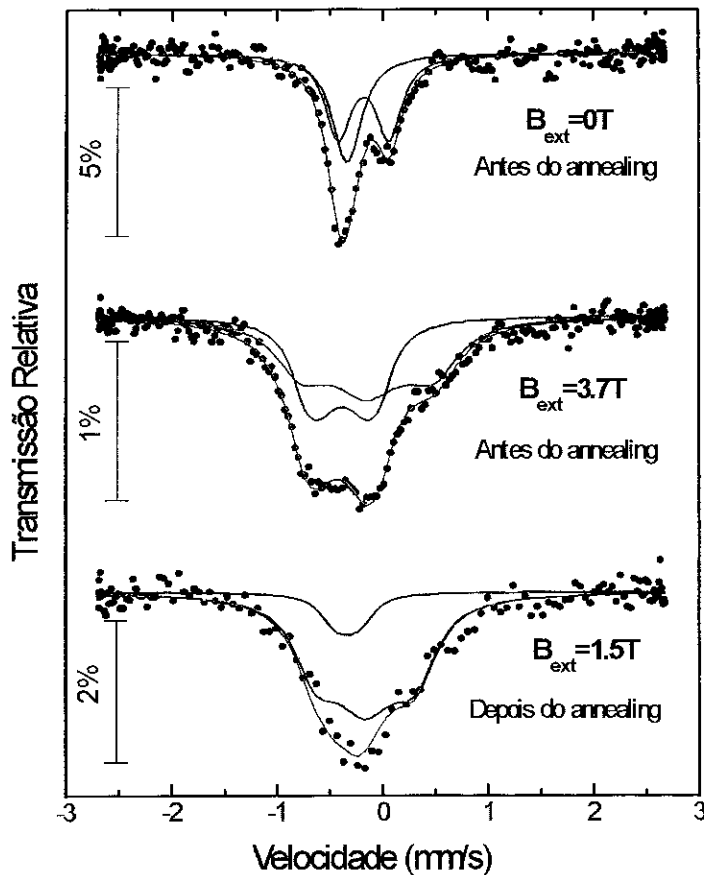
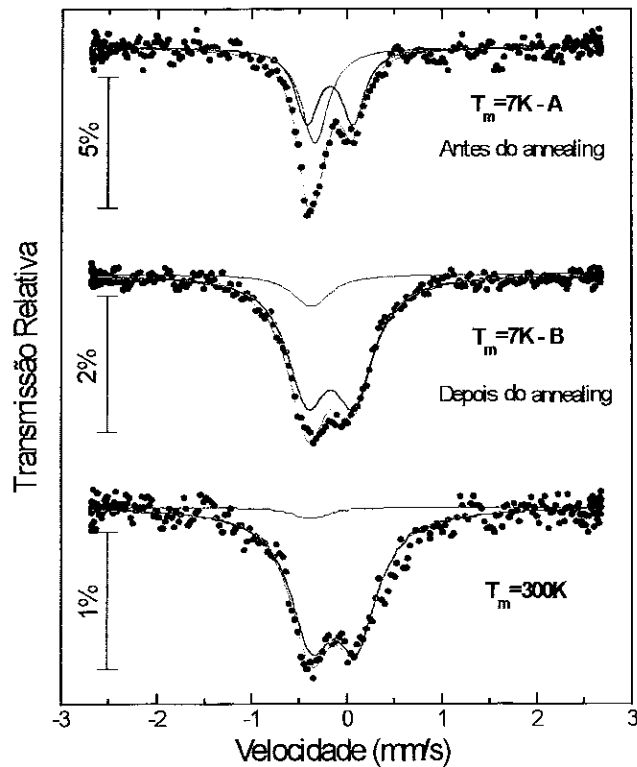


Fig. 4.3.2.1 - Espectros Mössbauer a 7K do filme  $Fe_{0.005}Yb_{0.995}$  com e sem campo magnético externo.

Os espectros com campo magnético aplicado foram ajustados mantendo a mesma sistemática dos sistemas **Fe:Pb** e **Fe:Ag**, quer dizer usamos para o *dubleto* uma distribuição aleatória da componente  $V_{zz}$  do gradiente de campo elétrico em presença de um campo magnético externo fixo, e para o *singlete* usamos o espectro característico de uma interação magnética Zeeman. O espectro com campo magnético externo de 1.5T corresponde à amostra tratada pelos efeitos do aquecimento.

Devido aos problemas com o vácuo os espectros tomados em função da temperatura só foram dois, 7 e 300K. As áreas absolutas dos subespectros à temperatura de 7K(A) antes e depois do annealing (7-B) variaram da seguinte maneira: a do *singlete* diminuiu em  $\approx 70\%$  e a do *dubleto* foi aumentada em  $\approx 57\%$ .



*Fig. 4.3.2.2 - Espectros Mössbauer em 7 e 300K (depois do annealing até 205K) do filme  $Fe_{0.003}Yb_{0.995}$ .*

**Tabela 4.3.2.1 - Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0,005}Yb_{0,995}$  para os espectros *in situ* obtidos nas medidas em função da temperatura.**

| <i>T</i><br>(K) | <i>B<sub>ext</sub></i><br>(Tesla) | <i>Singlete</i> |          |       |                       | <i>Dubleto1</i> |         |          |       |                       |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|-------|-----------------------|-----------------|---------|----------|-------|-----------------------|
|                 |                                   | IS              | $\Gamma$ | A(%)  | <i>B<sub>hf</sub></i> | IS              | DQ      | $\Gamma$ | A(%)  | <i>B<sub>hf</sub></i> |
| 7A              | 0                                 | -0,24(1)        | 0,34(3)  | 43,38 | ---                   | -0,05(2)        | 0,49(4) | 0,32(3)  | 56,62 | ---                   |
| 7               | 3,7                               | -0,26(2)        | 0,34(4)  | 43,34 | 2,15(2)               | -0,03(1)        | 0,49(1) | 0,56     | 56,66 | 2,8(8)                |
| 7B              | 0                                 | -0,25(1)        | 0,34(4)  | 12,21 | ---                   | -0,05(1)        | 0,49(2) | 0,50(1)  | 87,79 | ---                   |
| 7               | 1,5                               | -0,23(1)        | 0,31(2)  | 13,01 | 0,8(2)                | -0,04(1)        | 0,49(2) | 0,45(1)  | 86,99 | 1,7(1)                |
| 300             | 0                                 | -0,26(1)        | 0,45     | 3,83  | ---                   | -0,03(2)        | 0,47(1) | 0,54(1)  | 96,17 | ---                   |

Os parâmetros hiperfinos encontrados no *singlete* e *dubleto1* da primeira amostra são similares aos apresentados nesta segunda amostra. Do observado nos espectros das amostras  $Fe_{0,05}Pb_{0,95}$  e  $Fe_{0,005}Yb_{0,995}$  concluímos que o *dubleto2* usado nos ajustes do primeiro filme é devido à maior concentração em Fe.

## Capítulo 5

### Discussão

Um dos mais interessantes problemas no estudo de sistemas metálicos diluídos em Fe é a ocupação dos sítios pelos átomos de Fe e a formação de momentos magnéticos pelas impurezas nestes sítios. Para a determinação destas propriedades, usaremos os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer, de amostras em forma de filmes finos, com e sem a aplicação de campo magnético.

Na determinação do sítio consideraremos :

- O tipo de simetria que afeta aos átomos de Fe, sendo todas as matrizes fcc.
- Os valores relativos dos deslocamentos isoméricos.
- As populações relativas dos diferentes aglomerados de Fe.
- A formação de momento magnético nos átomos de Fe.

Na formação de momentos magnéticos consideraremos:

- Os valores dos campos magnéticos efetivos obtidos nos ajustes dos espectros Mössbauer com campo aplicado.
- O sítio ocupado pelos átomos de Fe.

Todas as matrizes consideradas neste trabalho apresentam uma rede tipo fcc.

É conhecido da literatura[45] que o deslocamento isomérico de impurezas de Fe em matrizes metálicas apresenta uma sistemática tanto para o sítio intersticial quanto para o substitucional ou seja:

$$DI(\text{sítios intersticiais}) < DI(\text{sítios substitucionais})$$

Por outro, lado com relação da localização do Fe, é conhecido que para soluções sólidas binárias diluídas, em uma de suas componentes (aleatórias), a probabilidade desta formar monômeros e agregados de 2, 3, 4 átomos, etc., é dada pela seguinte distribuição binomial de probabilidades:

$$P(n) = \binom{m}{n} x^n (1-x)^{m-n} \quad (1)$$

onde:  $m$ , é o número de primeiros vizinhos, característico do tipo de rede cristalina da matriz.

$n$ , é a quantidade de átomos de Fe como primeiros vizinhos.

Para uma concentração de 1at% e para uma matriz tipo fcc ( $m=12$ ) a probabilidade de encontrar monômeros (nenhum vizinho de Fe) e dímeros (1 vizinho de Fe) é:

$$P(0) = 88\%$$

$$P(1) = 11\%$$

estas probabilidades deverão indicar as tendências que deveriam seguir as áreas relativas dos subespectros encontradas em nossos sistemas (considerando que os átomos de Fe em cada sítio possuam o mesmo fator  $f$ ).

Uma pergunta que poderia surgir neste ponto da discussão, seria até onde é possível manter uma semelhança entre as amostras (filmes) preparadas por condensação de vapor e as preparadas por implantação iônica?

- A implantação de íons é caracterizada pela formação de um grande número de vacâncias, assim como de sítios intersticiais produzidos basicamente por colisões em cascata dos íons implantados, e por um rápido quenching das zonas danificadas. Estima-se que a colisão em cascata é completada em  $10^{-13}$  seg. aproximadamente, enquanto que o “quenching” é feito à razão de  $10^{10}$ - $10^{15}$  K/s. Portanto, existe certo paralelismo entre os materiais produzidos por implantação e os obtidos por condensação de vapor.
- Estudos feitos por B. D. Sawicka e colaboradores [45], assim com S. Nasu e colaboradores [46], no sistema Fe:Al, revelam que a técnica de “splat quenching” leva a uma distribuição dos átomos de Fe mais aleatória que a técnica de implantação.

## Sistema Fe:Ag

Considerando a análise anterior e os resultados obtidos por G. Longworth e colaboradores [47], e G. Marest e colaboradores [17] sobre o sistema Fe:Ag, preparado por implantação em várias doses (concentrações) e caracterizado por CEMS (“Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy”) podemos fazer a atribuição dos sítios para os três subspectros principais encontrados por nós :

- O *singleto1* corresponde ao Fe isolado num sítio substitucional na matriz da Ag.
- O *dubleto* corresponde a uma configuração do tipo dímero. Neste caso os átomos de Fe deverão estar ocupando dois sítios de mesmas características.
- O *singleto2* corresponde a agregados de Fe tipo  $\alpha$ -Fe.

A conclusão anterior é obtida através da comparação direta de nossos parâmetros hiperfinos, com os obtidos por Longworth e colaboradores [47], e Marest e colaboradores [17], estes parâmetros são apresentados na tabela 5.1:

*Tabela 5.1- Trabalho de implantação em Fe:Ag feito por Marest e colaboradores [17], Longworth e colaboradores [47].*

| <i>Técnica usada</i>                      | <i>Concentração Dose e/ou at%</i>    | <i>Singlete1(S1)</i> |          | <i>Dublete(D)</i> |           | <i>Singlete2(S2)</i> |           |          |
|---|--------------------------------------|----------------------|----------|-------------------|-----------|----------------------|-----------|----------|
|   |                                      | <i>DI</i>            | <i>A</i> | <i>DI</i>         | <i>DQ</i> | <i>A</i>             | <i>DI</i> | <i>A</i> |
| <b>Implantação</b><br>Marest<br>Longworth | 1,15at%                              |                      |          |                   |           |                      |           |          |
|   | $5 \cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> | 0,54                 | 63       | 0,44              | 0,83      | 37                   | 0,01      | 7        |
| <b>Condensação de vapor</b>               | $5 \cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> | 0,52(2)              | 49       | 0,39(5)           | 0,77      | 24                   | 0,05(6)   | 17       |
|   | 1,00at%                              | 0,53(2)              | 74       | 0,42(2)           | 1,06      | 19                   | 0,04(2)   | 7        |

*As áreas relativas(A) em %, os DI e DQ em mm/s.*

A partir da tabela anterior pode-se notar que a área relativa do *singlete (S1)* obtido por nós é maior que as encontradas nos dois trabalhos feitos por implantação, o que confirma que a técnica de condensação de vapor é capaz de proporcionar uma distribuição mais homogênea dos átomos de Fe na matriz que a técnica de implantação. A diferença encontrada nos valores dos desdobramentos quadrupolares, DQ é atribuída a uma certa quantidade de defeitos na rede da matriz (os quais são formados devido às altas taxas de deposição e o rápido resfriamento do vapor condensado). Estes defeitos não são eliminados porque nosso processo inibe qualquer tipo de migração dos átomos ou vacâncias, enquanto que nos processos de implantação em metais o número de vacâncias e sítios intersticiais formados são cancelados em tempos muito curtos após a implantação. Em nosso caso, uma possível diminuição no desdobramento quadrupolar é esperada após um tratamento térmico. A tabela - 4.1.1.2 mostra

que o desdobramento quadrupolar diminui de 1.06 a 0.97 mm/s quando é feito um annealing desde 7 até 200K.

Os parâmetros hiperfinos encontrados para o *singleto S2* correspondem a uma fase tipo  $\alpha$ -Fe, as partículas associadas a este sítio tem um caráter superparamagnético, de tamanho pequeno, tal que a temperatura de bloqueamento magnético é inferior aos 7K. Esta fase foi encontrada no trabalho de Longworth e colaboradores [47] para doses de implantação de  $2 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$  e  $2 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>, em todos eles a área relativa varia entre 15 e 43%, e os DI correspondem aproximadamente aos valores apresentados na tabela. A temperatura de bloqueamento magnético para o *singleto2* encontrada no filme com  $T_s=20K$  contrasta com a encontrada para o filme preparado com  $T_s=300K$ , em que esta é  $\approx 13K$ . Este é um indicativo de um maior tamanho da partícula, o qual é esperado se consideramos a maior mobilidade dos átomos de Fe quando o filme é feito sobre um substrato que se encontra a uma temperatura mais alta.

*Tabela 5.2- Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$  ( $T_s=300K$ ), e do trabalho de implantação feito por Longworth e colaboradores [47]; ambos espectros foram tomados a temperatura ambiente.*

| <i>Técnica usada</i>                                  | <i>Singleto1</i> |    | <i>Dubleto</i> |         |      | <i>singleto2</i> |     | <i>Oxido</i> |    |
|---|------------------|----|----------------|---------|------|------------------|-----|--------------|----|
|   | DI               | A  | DI             | DQ      | A    | DI               | A   | DI           | A  |
| Implantação<br>$2 \cdot 10^{15}$ ions/cm <sup>2</sup> | 0,510(2)         | 56 | 0,3(2)         | 0,81(8) | 18   | 0,07(4)          | 15  | 0,90(3)      | 11 |
| Vapor quenched<br>1,0at%<br>( $T_s=300K$ )            |                  |    | 0,30           | 0,44    | 90,4 | 0,07             | 9,6 | -            | -  |

Da tabela anterior nota-se a semelhança entre os parâmetros hiperfinos encontrados no trabalho de implantação e por nós. A diferença observada no desdobramento quadrupolar



pode ser entendida a partir das vantagens que apresenta nossa técnica com respeito aos agentes adicionais: à simetria não cubica, tais como vacâncias e defeitos na rede, que provocam o gradiente de campo elétrico. Em nosso caso, a alta temperatura do substrato na preparação do filme, favorece uma maior segregação dos elementos “imiscíveis”, assim como uma menor probabilidade na formação de vacâncias e defeitos.

Agora passaremos a discutir os resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo.

A técnica de condensação de vapor é apropriada para formar ligas com elementos que não apresentam solubilidade no diagrama de fase. Além disso, a temperatura de preparação das amostras (temperatura do substrato) influi diretamente na formação de ligas dos materiais. Isto foi observado nos trabalhos de Kataoka e colaboradores [10], Sumiyama e colaboradores [16] e Passamani [48] que fizeram suas amostras usando técnicas similares, e com os substratos nas temperaturas da água congelada, Nitrogênio líquido, e 20K. Eles concluíram que a região de fase mista de fcc-Ag e bcc-Fe (na região intermediária das concentrações de Ag e o Fe) é reduzida quando o substrato está mais frio.

Yuichi Hashi e colaboradores [18] fizeram cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica de um cluster de 43 átomos:  $\text{FeAg}_{42}$  ( $\text{Fe}_1\text{Ag}_{12}\text{Ag}_6\text{Ag}_{24}$ ) cujo parâmetro de rede foi obtido usando a técnica de XAFS. Nestas medidas a distância dos primeiros vizinhos corresponde ao valor  $\approx 4.1 \text{ \AA}$ , enquanto que os próximos vizinhos apresentam distâncias levemente deslocadas.

Os cálculos das populações eletrônicas (populações de Mulliken) mostram uma grande hibridização das camadas  $4s-4p$  do Fe, enquanto que para a Ag as camadas que têm um efeito maior são  $5s$  e  $5p$ . Para o Fe a população da camada  $3d$  ( $3d^{6.85}$ ) é maior que a do átomo livre

( $3d^6 4s^2$ ), e as camadas  $4s$  e  $4p$  apresentam a seguinte configuração: ( $4s^{0,26} 4p^{0,92}$ ). Os momentos magnéticos dos elétrons das camadas  $4s$  e  $4p$  são paralelos aos da camada  $3d$  de tal maneira que existe uma contribuição aditiva ao momento magnético atômico ( $\mu_{3d} + \mu_{4s} + \mu_{4p} = 3,24\mu_B$ ). Devido à hibridização as camadas de Ag vizinhas ao Fe desenvolvem pequenos momentos magnéticos e apresentam um comportamento oscilante. Estas contribuições ao momento magnético são basicamente dos orbitais  $5s$  e  $5p$ , enquanto que a  $4d$  mantém uma configuração próxima à do átomo livre ( $4d^0$ ) e um momento magnético quase nulo. O momento magnético total do agregado é levemente menor que o momento sobre o Fe.

Os valores do campo hiperfino efetivo  $B_{\text{eff}}$ , encontrados nos ajustes dos espectros Mössbauer com campo magnético externo em nossas amostras são mostradas na tabela 5.3:

*Tabela 5.3 - Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0,01}Ag_{0,99}$  dos espectros in situ sem e com campo externo na temperatura de 7K.*

| $B_{\text{ext}}$ | Componente S1 |          |                 |       | Componente D |          |      |                 |       | Componente S2 |          |                 |      |
|------------------|---------------|----------|-----------------|-------|--------------|----------|------|-----------------|-------|---------------|----------|-----------------|------|
|                  | DI            | $\Gamma$ | $B_{\text{ef}}$ | A     | DI           | $\Gamma$ | DQ   | $B_{\text{ef}}$ | A     | DI            | $\Gamma$ | $B_{\text{ef}}$ | A    |
| 1,5              | 0,51          | 0,56     | 1,82            | 73,82 | 0,45         | 0,38     | 0,98 | 4,44            | 18,65 | 0,07          | 0,34     | 3,31            | 7,54 |
| 3,7              | 0,49          | 0,62     | 3,24            | 73,29 | 0,45         | 0,38     | 0,95 | 4,90            | 19,37 | 0,07          | 0,34     | 3,08            | 7,34 |

*Obs. : Os parâmetros DI,  $\Gamma$ , DQ são expressados em mm/seg., as áreas A em porcentagem do espectro total e  $B_{\text{hf}}$  em Tesla.*

Na presença de um campo magnético externo o momento efetivo,  $\vec{\mu}_{\text{eff}}$ , do Fe precessiona em torno da direção do campo magnético tal que o spin nuclear reage unicamente ao valor médio da componente  $z$  (eixo de quantização definido pelo campo externo) do momento efetivo. Se esta componente é mantida um período de tempo maior que o tempo de

precessão Larmor do núcleo e da vida média de uma transição Mössbauer, então é possível obter um desdobramento magnético hiperfino.

A relação que tem que obedecer os campos magnéticos hiperfino, efetivo e externo é [49]:

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_{ext} \pm \vec{B}_{hip}$$

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_{ext} \pm A(\vec{B}_{ext}/B_{ext})\mu B_J(\mu B_{ext}/kT)$$

onde  $\mu = Jg\mu_B$ , e  $B_J(x)$  é a função de Brillouin para um spin  $J$ ,  $g$  é o fator de Landé.

A constante “ $A$ ” depende da polarização dos spin no núcleo e é usualmente negativa, o fator que acompanha a “ $A$ ” é a média térmica do momento magnético  $\mu$  na temperatura  $T$ . A expressão para o  $\vec{B}_{hip}$  só considera efeitos devido ao momento do Fe tais com a polarização eletrônica intraatômica e interatômica.

$$|\vec{B}_{ef}| = |\vec{B}_{ext} + \vec{B}_{hip}|$$

$$|\vec{B}_{ef}| \approx |\vec{B}_{ext}| + |\vec{B}_{hip}|$$

Existem duas soluções possíveis para o  $\vec{B}_{ef}$  ambas de igual magnitude e de sentidos opostos, segundo seja o sinal que adotemos, o vetor  $\vec{B}_{hip}$  pode ser paralelo ou não ao  $\vec{B}_{ext}$ :

$$+|\vec{B}_{ef}| \approx |\vec{B}_{ext}| + |\vec{B}_{hip}|$$

$$-|\vec{B}_{ef}| \approx |\vec{B}_{ext}| - |\vec{B}_{hip}|$$

Assim, a determinação do  $\vec{B}_{hip}$  será feita considerando só a contribuição do termo de contato de Fermi (com  $\vec{B}_{ef}$  de sentido oposto ao  $\vec{B}_{ext}$ ), porque as contribuições orbitais de impurezas 3d ao magnetismo do Fe, em matrizes metálicas podem ser consideradas nulas[50], uma evidência disto é o estudo da susceptibilidade local no sistema Fe:Au (10ppm em Fe)

feito por P. Steiner e colaboradores [51], onde a contribuição orbital encontrada é mais pequena que o erro experimental das medidas abaixo 4.2K.

**Para o singlete  $SI$ :**

para o campo magnético de 1,5T:

$$-1,82 = 1,5 - |\bar{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\bar{B}_{\text{hip}}| = 3,32 \text{ T}$$

para o campo magnético de 3,7T:

$$-3,24 = 3,7 - |\bar{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\bar{B}_{\text{hip}}| = 6,94 \text{ T}$$

Os valores negativos de  $|\bar{B}_{\text{hip}}|$  correspondem principalmente às contribuições ao campo hiperfino devido à interação de contato de Fermi. Esta afirmação foi mostrada no trabalho teórico de Y. Hashi e colaboradores [18], que apresentou a seguinte configuração eletrônica para o Fe:  $3d^{6,85}4s^{0,26}4p^{0,92}$ . O spin total eletrônico  $d$  leva principalmente à polarização das camadas  $s$ . Esta polarização é devida às interações de troca intraatômicas entre os spins dos elétrons  $d$  não emparelhados e os elétrons  $s$  de todas as camadas. A interação predominante é do tipo atrativa para os elétrons  $s$  de spin  $up$  e repulsiva para os de spin  $down$ , favorecendo assim um desbalanceamento da densidade eletrônica  $s$  com spin  $up$  e  $down$ , e portanto gerando uma maior densidade de elétrons  $s$  de spin  $down$  no núcleo do Fe. Ao contrário do que acontece para as camadas  $1s$  e  $2s$ , que contribuem com densidade de carga eletrônica de spin  $down$ , os elétrons  $3s$  e  $4s$  de spin  $up$  (as camadas  $3s$  e  $4s$  estão deslocadas acima dos  $3d$ ) apresentaram uma contribuição maior de carga eletrônica de spin  $up$  no núcleo, diminuindo assim (em valor absoluto) o valor de campo magnético hiperfino.

Portanto, a partir da definição do campo de contato de Fermi é esperado um valor negativo para esta contribuição, que deverá ser pequena por estar toda a camada 4s acoplada ferromagneticamente à camada 3d (em acordo com Hashi e colaboradores[18]).

***Para o dubleto :***

para o campo magnético de 1.5T:

$$-4,44 = 1,5 - |\vec{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\vec{B}_{\text{hip}}| = 6,94\text{T}$$

para o campo magnético de 3,7T:

$$-4,90 = 3,7 - |\vec{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\vec{B}_{\text{hip}}| = 8,6\text{T}$$

Os valores de  $|\vec{B}_{\text{hip}}|$  são decrescentes para valores do campo aplicado maiores. Isto é característico de contribuições ao campo hiperfino devido ao termo de contato de Fermi.

***Para o singlete2 :***

Este sítio por ter um deslocamento isomérico próximo de zero está associado a clusters de  $\alpha\text{-Fe}$  [17] e como é conhecido, as contribuições ao campo hiperfino são devidas basicamente ao campo de contato de Fermi, logo o  $|\vec{B}_{\text{hip}}|$  deve ser negativo.

Para o campo magnético de 1.5T:

$$-3,31 = 1,5 - |\vec{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\vec{B}_{\text{hip}}| = 4,81\text{T}$$

Para o campo magnético de 3,7T:

$$-3,08 = 3,7 - |\vec{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\vec{B}_{\text{hip}}| = 6,78\text{T},$$

Os valores de campo hiperfinos encontrados em todos os sítios para os dois valores de campo externo são mostrados na figura seguinte:

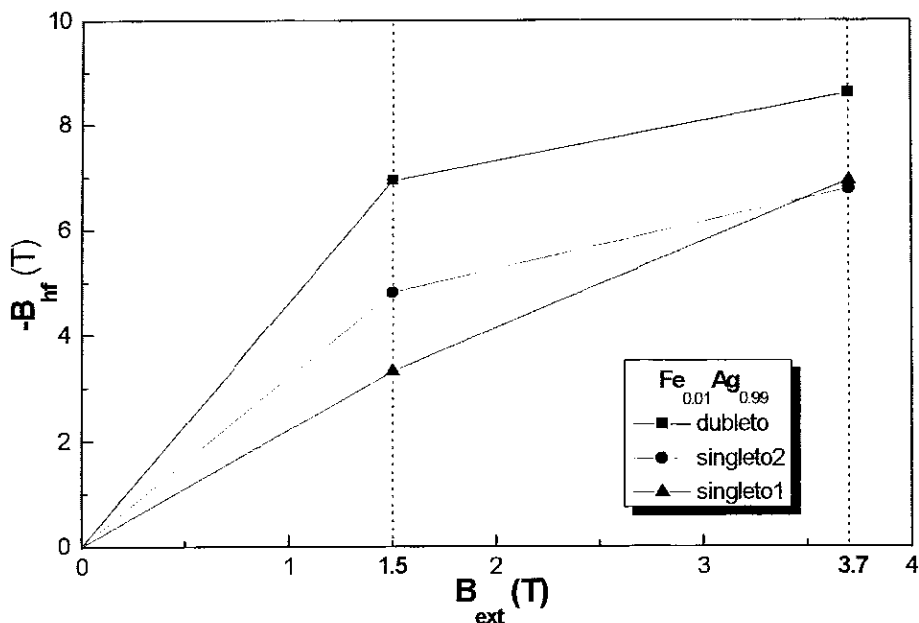


Fig. 5.1- Campo magnético hiperfino em função do campo magnético externo para o filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ .

## Sistema Fe:Pb

Uma característica notável neste sistema, e na maioria dos sistemas que possuem componentes de baixa solubilidade, é a rápida difusão de seus componentes. Um dos primeiros em estudar este tipo de efeitos foi Nakajima e colaboradores[52]. Em geral a difusibilidade de impurezas tais como Fe, Co, Ni, Cu, Au, etc., nos grupos do Ti(Ti, Zr), Sc(Sc, Y), metais alcalinos(Li, Na, K), grupo IVB (Sn, Pb) e em alguns semicondutores(Si, Ge), foi observada ser maior em várias ordens de grandeza com respeito da autodifusão, sendo a tendência final destas impurezas a formação de aglomerados. Sielemann [37] observou este tipo de efeito no sistema Fe/Pb, seus espectros Mössbauer apresentaram só uma componente tipo *singleto*. Fazendo estudos em função da temperatura observou um aumento

sistemático na largura de linha, que seguia a lei de Arrhenius. A partir destas variáveis determinou um coeficiente de difusão igual a  $2 \cdot 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ .

No nosso caso, o espectro Mössbauer em 7K tem duas componentes paramagnéticas, um *singleto* e um *dubleto*, devido a uma maior concentração de Fe. Os espectros em toda a faixa de temperaturas estudadas apresentam uma variação sistemática das áreas relativas e é estabelecida uma correlação entre os dois sítios. Como foi mencionado no capítulo 2, as áreas dos subespectros são proporcionais às populações dos átomos de Fe que estão emitindo ressonantemente os raios gama. Pelas características dos parâmetros hiperfinos os átomos que ocupam estes sítios são perfeitamente diferenciados. Em base a esses critérios passaremos a discutir como é que estas áreas estão correlacionadas e que função têm outras variáveis tais como o fator  $f$ .

As áreas apresentadas pelo programa de ajuste Normos '90 representam a área total ressonante do subespectro que é normalizada com respeito à linha de base do espectro. Estas são expressas em unidades de velocidade e a partir daí se obtém as áreas de relativas. Um estudo mais cuidadoso das componentes de um espectro através de suas áreas ressonantes tem que ser feito considerando as áreas absolutas. As áreas relativas são boas para indicar a proporção de um subespectro com respeito aos demais em um determinado espectro, mas não para fazer um estudo sistemático que envolva um conjunto de espectros (as áreas relativas são normalizadas em relação à área absoluta total). A seguir mostramos uma tabela com os valores correspondentes às áreas relativas e absolutas do sistema  $\text{Fe}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}$  (primeiro filme):

**Tabela 5.4** - Áreas dos subespectros em função da temperatura para o primeiro filme de  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$  preparado com  $T_s=20K$ .

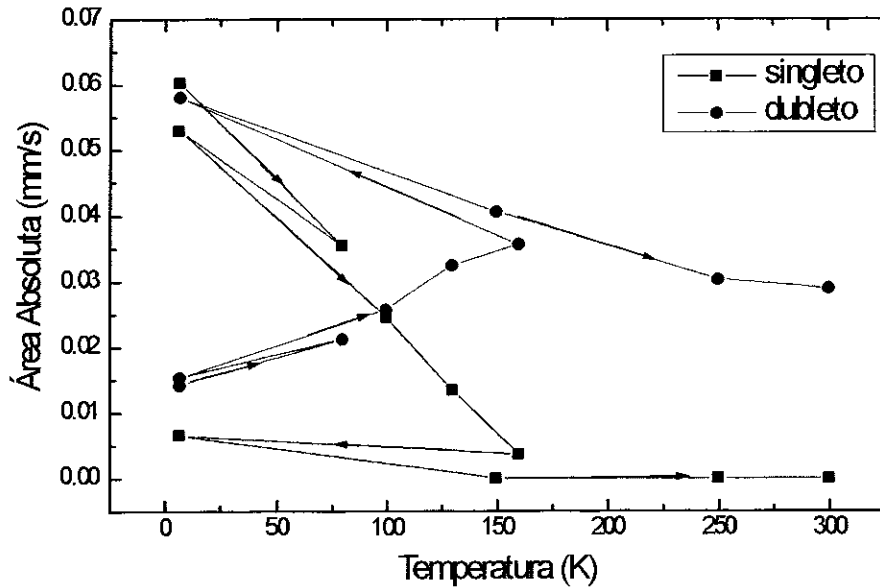
| Temp.<br>K | <i>Áreas singleto</i> |       | <i>Áreas dubleto</i> |        |
|------------|-----------------------|-------|----------------------|--------|
|            | (mm/s)                | (%)   | (mm/s)               | (%)    |
| 7A         | 0,061316              | 80,93 | 0,014213             | 19,07  |
| 80         | 0,035491              | 62,50 | 0,021299             | 37,50  |
| 7B         | 0,052992              | 77,46 | 0,015417             | 24,32  |
| 100        | 0,024582              | 48,82 | 0,025768             | 51,18  |
| 130        | 0,013461              | 29,27 | 0,032525             | 70,73  |
| 160        | 0,003627              | 9,24  | 0,035639             | 90,76  |
| 7C         | 0,006564              | 10,15 | 0,058094             | 89,85  |
| 150        | -----                 | ----- | 0,040643             | 100,00 |
| 250        | -----                 | ----- | 0,030342             | 100,00 |
| 300        | -----                 | ----- | 0,028989             | 100,00 |

*Obs.* os espectros foram ajustados com o programa Normos '90.

A partir dos valores apresentados nota-se a redução das áreas do singleto com o aumento da temperatura, e com isto um aumento na área do *dubleto*. Esta transformação é mais notória nas temperaturas de 160K→7K→150K, onde a área (*dubleto*) depois de atingir seu valor máximo, 0,058094 mm/s em 7K, inicia a queda até chegar a 0,028989 mm/s, em 300K. Esta queda acentuada na área ressonante do *dubleto* só se fez visível depois que o *singleto* deixa de contribuir. Isto poderia estar indicando que a diminuição na fração dos átomos ressonantes (fator: 1-f) que ocupam o *dubleto* é compensada e ultrapassada pela população de átomos de Fe que difundem desde o *singleto*, sendo o efeito resultante um valor



crescente de sua área. Assim a área do *dublete* é aumentada até que o *singleto* desaparece. A partir daí a área do primeiro inicia sua redução, agora só devida a uma diminuição do fator  $f$ .



*Fig. 5.2 - Comportamento das áreas absolutas em função da temperatura para o filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ . As setas indicam a ordem em que foram tomados os espectros.*

Um estudo formal do problema presente implica considerar para cada subespectro ambos efeitos:

- As variações térmicas temporais devido à difusão, pois em princípio para cada temperatura se precisa de um tempo muito grande para permitir que a difusão atinja sua saturação.
- As variações devidas às mudanças na fração de átomos ressonantes devido à dinâmica própria de cada sítio.

O processo em questão é muito complexo, pois para cada temperatura a quantidade de átomos ( ressonantes + não ressonantes) de Fe ocupando um determinado sítio não é uma constante, em geral para uma temperatura  $T > 7K$  (depois do primeiro espectro ) encontra-se :

$$A_{\text{total}} (\text{mm/s}) = A_{\text{singleto}} + A_{\text{dubleto}}$$

$$A_{\text{total}} (T) = \underbrace{\frac{1}{4} \pi \Gamma_0 \sigma_s f_{\text{fonte}} f_{\text{ab}}^s (n_{\text{singleto}} - n_{\text{difu}})}_{\text{Area ressonante do singleto}} + \underbrace{\frac{1}{4} \pi \Gamma_0 \sigma_d f_{\text{fonte}} f_{\text{ab}}^d (n_{\text{dubleto}} + n_{\text{difu}})}_{\text{Area ressonante do dubleto}}$$

onde:  $f_{\text{fonte}}$ ,  $f_{\text{ab}}^s$ ,  $f_{\text{ab}}^d$  são os fatores Debye-Waller para a emissão de radiação gama ressonante na fonte e no absorvedor .

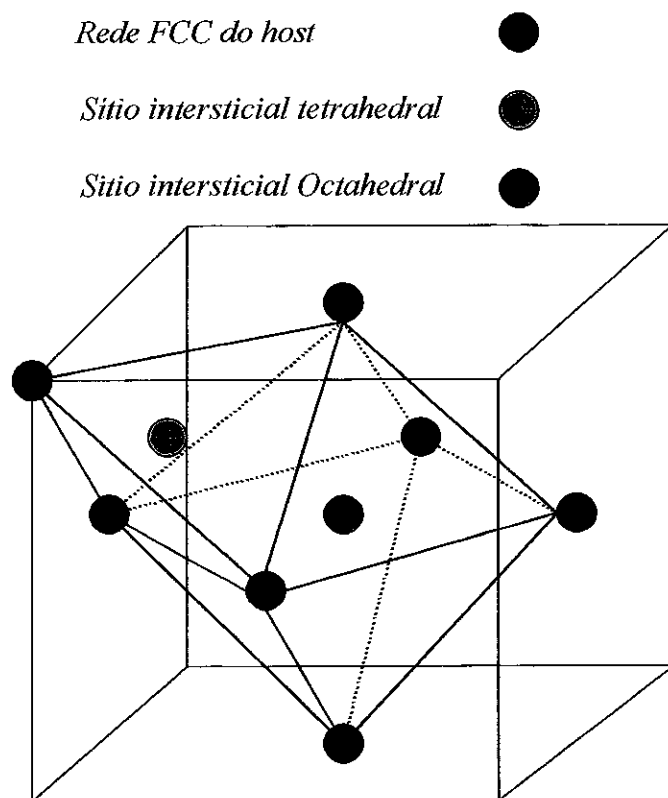
$n_{\text{dubleto}}$ ,  $n_{\text{singleto}}$ ,  $n_{\text{difu}}$  número total de átomos de Fe (átomos/cm<sup>2</sup>) que se encontram nos sítios do *singleto* e *dubleto* e os transformados do *singleto* em *dubleto*.

$\sigma_s$ ,  $\sigma_d$  seção eficaz de absorção para o *singleto* e *dubleto*.

Uma pergunta que poderia surgir é com respeito ao sítio final dos átomos de Fe difundidos, *dubleto*. Uma das possíveis respostas é que este último sítio poderia ser também um outro sítio intersticial (existem dois: octahedral e tetrahedral).

Considerando o trabalho de Sielemann, e o tipo de simetria que apresentaria um sítio substitucional (simetria cúbica), e o valor do deslocamento isomérico ( $DI(\text{dubleto}) < DI(\text{singleto})$ ), o *dubleto* apresenta uma maior densidade de carga eletrônica  $s$  na região nuclear), concluímos que o *dubleto* não poderia ser um sítio substitucional (existe a possibilidade de que o Fe poderia estar ocupando um sítio substitucional rodeado de defeitos, o qual geraria um gradiente de campo elétrico não nulo).

A possibilidade que este seja um outro sítio intersticial o poderíamos discutir considerando os valores dos deslocamentos isoméricos, o menor volume para o Fe no sítio intersticial tetraedral em relação ao Fe num sítio intersticial octaedral trai como consequência um deslocamento isomérico menor .



*Fig. 5.3 - Célula cúbica de face centrada mostrando as posições dos átomos intersticiais octahedral e tetrahedral.*

Outras evidências aparecerão a seguir na discussão das medidas com campo magnético externo. As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas com dois valores de campo magnético aplicado. Os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados são apresentados na tabela seguinte:

*Tabela 5.5 - Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer medidos com campo magnético externo do filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$ ,  $T_s=20K$ ,  $T_m=7K$ .*

| $B_{ext}$<br>(Tesla) | <i>Singleto</i> |             |          |      | <i>Dobleto</i> |     |             |          |      |
|----------------------|-----------------|-------------|----------|------|----------------|-----|-------------|----------|------|
|                      | IS              | $B_{hf}$    | $\Gamma$ | A(%) | IS             | DQ  | $B_{hf}$    | $\Gamma$ | A(%) |
| 1,5                  | 0,49            | <b>1,58</b> | 0,55     | 70   | 0,33           | 0,7 | <b>1,89</b> | 0,43     | 30   |
| 3,7                  | 0,49            | <b>3,8</b>  | 0,55     | 70   | 0,33           | 0,7 | <b>5,04</b> | 0,54     | 30   |

### Para o *singleto*

Para o campo magnético de 1,5T:

$$-1,58 = 1,5 - |\vec{B}_{hip}| \Rightarrow |\vec{B}_{hip}| = 0,08T$$

Para o campo magnético de 3,7T:

$$-3,80 = 3,7 - |\vec{B}_{hip}| \Rightarrow |\vec{B}_{hip}| = 0,10 T,$$

O campo magnético efetivo  $\vec{B}_{ef}$  encontrado nos ajustes corresponde aproximadamente (dentro de um erro de 0,1 Tesla) ao valor do campo aplicado. Sendo o Pb diamagnético, e supondo que não haja polarização dos átomos vizinhos ao Fe espera-se uma contribuição nula da matriz ao  $\vec{B}_{ef}$ . A ordem de grandeza do campo magnético efetivo encontra-se dentro da incerteza dos ajustes.

Este resultado pode ser esperado, já que o volume em que se encontra o Fe é muito pequeno, o que provoca uma grande hibridização do orbital  $3d$  trazendo como principal consequência a supressão das correlações de troca intraatômicas, as quais são responsáveis

pela formação de momentos magnéticos. Portanto podemos concluir que os átomos de Fe ocupando um sítio intersticial octahedral na rede do Pb não apresentam momento magnético.

### Para o *dubleto*

Para o campo magnético de 1,5T:

$$-1,89 = 1,5 - |\vec{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\vec{B}_{\text{hip}}| = 3,39 \text{ T}$$

Para o campo magnético de 3,7T:

$$-5,04 = 3,7 - |\vec{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\vec{B}_{\text{hip}}| = 8,74 \text{ T},$$

Os valores de campo hiperfino encontrados apresentam a sistemática esperada para uma contribuição do tipo de contato de Fermi. Este é importante na discussão do sítio que ocupa o Fe. Como foi dito, o *dubleto* poderia corresponder ao Fe ocupando um sítio intersticial tetrahedral. Se fosse assim teríamos que considerar o efeito de menor volume que este tem com respeito ao sítio intersticial octahedral. Este efeito facilita uma maior hibridização dos orbitais 3d com os eletrons de valência. A partir desta comparação poderíamos concluir que se para o Fe no sítio intersticial-octahedral (*singleto*) não foi possível desenvolver um momento magnético, então para o Fe num sítio intersticial-tetrahedral (*dubleto*) esperaríamos que esta possibilidade fosse quase nula.

Uma outra possibilidade é que o Fe neste sítio poderia estar formando uma partícula tipo dímero, trímeros, etc., tal e como foi proposto por Passamani [48] para o sistema Fe:Pb (para concentrações maiores de Fe) e por Marest e colaboradores [17] para o sistema Fe:Ag. Nesta configuração os dois átomos de Fe que formam o dímero poderiam estar localizados em

sítios substitucionais ou intersticiais octaédricos: o primeiro é possível se existe um número de vacâncias igual à quantidade de átomos difundidos além disso a distância mínima percorrida pelo Fe na difusão (desde o sítio intersticial octaédrico) deve ser igual à distância até os segundos vizinhos da rede da matriz. Isto pressupõe a existência de uma vacância, e que a contribuição electrostática desta ao gradiente de campo eléctrico é nula no sítio intersticial octaédrico.

Uma outra possibilidade é que o *dubleto* poderia dever-se a partículas pequenas de Fe presentes na interface entre duas ilhas ou entre os grãos. O mecanismo de difusão para os contornos de grão é uma característica dos sistemas imiscíveis .

Os valores de campo hiperfino encontrados em todos os sítios para os dois valores de campo externo são mostrados na figura seguinte:

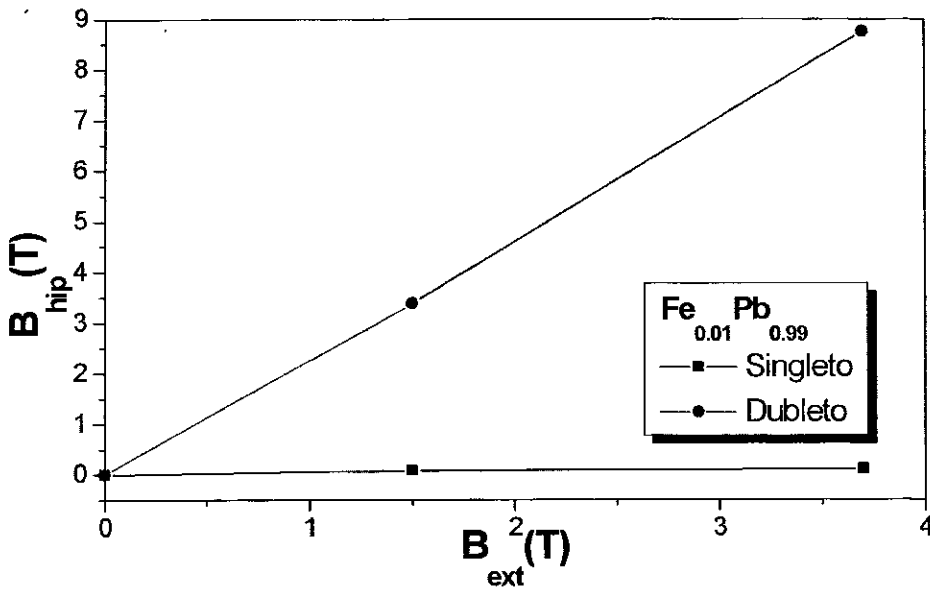


Fig. 5.4 - Campo magnético hiperfino em função do campo magnético externo para o filme  $Fe_{0.01}Pb_{0.99}$ .

## SISTEMA Fe:Yb

Foram estudados dois filmes em concentrações diferentes,  $\text{Fe}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}$  e  $\text{Fe}_{0.005}\text{Yb}_{0.995}$ . O primeiro destes filmes foi ajustado com três componentes, uma a mais que no segundo filme (*dubleto D1* e *singleto S*); este fato é entendido a partir da maior concentração da primeira amostra, para a discussão dos sítios ocupados pelos átomos de Fe, a amostra que tem a maior relevância é  $\text{Fe}_{0.005}\text{Yb}_{0.995}$ . Neste filme os parâmetros hiperfinos encontrados são iguais com relação a seus similares na primeira amostra. Os gráficos das áreas absolutas contra a temperatura, figura 4.3.1.3, mostram um rápido decrescimento das áreas do *dubleto D1* e *singleto*, entanto que a componente *dubleto D2*, tem um comportamento crescente e fica quase constante, juntamente com o *dubleto1* a partir do segundo annealing. Este último estágio parece indicar a estabilidade com a temperatura destes sítios. O comportamento observado para o *singleto* poderia ter como possíveis causas: variações no fator de Debye Waller ou que esteja ocorrendo algum processo de difusão; a primeira hipótese seria verdadeira se ao retornar à temperatura inicial (7K) a área do subespectro é recuperada, como isto não acontece a única possibilidade é a segunda: o processo envolvido é de difusão. O tipo de difusão não poderia ser afirmado a partir destes dados.

Pelo valor do deslocamento isomérico do *singleto*, menor em relação ao *dubleto1*, e pela variação nas áreas absolutas, o qual indica um processo de difusão, este sítio pode ser atribuído a um sítio tipo intersticial, e pela simetria apresentada, este sítio é tipo intersticial octahedral.

Para o *dubleto1* se consideramos o valor mais positivo de seu deslocamento isomérico poderíamos supor que este ocupa um sítio substitucional, mas o tipo de simetria (simetria cúbica) que apresenta a matriz não está de acordo com esta suposição. Uma outra

possibilidade é que devido a defeitos do tipo vacâncias ou deslocações, a rede da matriz apresenta ao Fe uma simetria aparentemente menor que a fcc, trazendo como consequência a formação de um gradiente de campo elétrico diferente de zero no núcleo do Fe; estes efeitos são possíveis pois a taxa de deposição do Yb, empregada na preparação do filme foi uma das maiores respeito dos filmes Fe:Ag e Fe:Pb.

As medidas com campo aplicado, foram feitas no filme mais diluído em Fe. Neste filme tivemos problemas com o vácuo do sistema, e um annealing inesperado aconteceu até 205K. Os dois primeiros espectros obtidos sem nenhum problema são: o espectro Mössbauer para a amostra recém preparada, e o espectro com campo magnético externo de 3.7 tesla. Embora a medida com campo magnético externo de 1.5T corresponde ao filme posterior a este annealing, nós o consideraremos para os efeitos de observar as variações do campo hiperfino.

*Tabela 5.6 - Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0,005}Yb_{0,995}$  para os espectros in situ obtidos nas medidas em função da temperatura. A linha separa os espectros antes e depois do annealing até 205K.*

| <i>T</i><br>(K) | <i>B<sub>ext</sub></i><br>(Tesla) | <i>Singlete</i> |          |       |                       | <i>Dubleto</i> |         |       |          |                       |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|-------|-----------------------|----------------|---------|-------|----------|-----------------------|
|                 |                                   | IS              | $\Gamma$ | A(%)  | <i>B<sub>hf</sub></i> | IS             | DQ      | A(%)  | $\Gamma$ | <i>B<sub>hf</sub></i> |
| 7               | 0                                 | -0,24(1)        | 0,34(3)  | 43,38 | ---                   | -0,05(2)       | 0,49(4) | 56,62 | 0,32(3)  | ---                   |
| 7               | 3,7                               | -0,26(2)        | 0,34     | 43,34 | 2,15(8)               | 0,03(1)        | 0,49(1) | 56,66 | 0,56     | 2,8(8)                |
| 7               | 0                                 | -0,25(1)        | 0,48(1)  | 12,21 | ---                   | -0,05(1)       | 0,49(2) | 87,79 | 0,50(1)  | ---                   |
| 7               | 1,5                               | -0,23(1)        | 0,31(2)  | 13,01 | 0,8(2)                | -0,04(1)       | 0,49(2) | 86,99 | 0,45(1)  | 1,7(1)                |
| 300             | 0                                 | -0,26(1)        | 0,45     | 3,83  | ---                   | -0,03(2)       | 0,47(1) | 96,17 | 0,54(1)  | ---                   |

Agora estimaremos os valores dos campos magnéticos hiperfinos para cada valor de campo magnético aplicado:



**Para o singleto :**

Para o campo magnético de 1,5T:

$$-0,8 = 1,5 - |\bar{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\bar{B}_{\text{hip}}| = 2,3\text{T}$$

Para o campo magnético de 3,7T:

$$-2,15 = 3,7 - |\bar{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\bar{B}_{\text{hip}}| = 5,84\text{T},$$

Os valores do  $|\bar{B}_{\text{hip}}|$  encontrados não correspondem exatamente aos valores de campo aplicado, como no caso do Fe em Pb (sítio intersticial octahedral), portanto o Fe neste sítio apresenta um valor do momento magnético diferente de zero. Da discussão anterior em relação ao sítio, foi estabelecido que este corresponde a um sítio intersticial octahedral; por referências existentes na literatura só existem dois tipos de matrizes que albergam ao Fe permitindo desenvolver momentos magnéticos em sítios intersticiais; Fe:K e Fe:Ca. Por outro, lado os valores de campo hiperfino encontrados são coerentes com uma maior polarização do caroço devido ao campo magnético aplicado, com o termo de contato de Fermi dominando a contribuição ao campo hiperfino. Estes valores de  $\bar{B}_{\text{ef}}$  dão uma evidencia da formação de momento neste sítio.

**Para o dubleto :**

Para o campo magnético de 1,5T:

$$-1,7 = 1,5 - |\bar{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\bar{B}_{\text{hip}}| = -3,2\text{T},$$

Para o campo magnético de 3,7T:

$$-2,8 = 3,7 + |\bar{B}_{\text{hip}}| \Rightarrow |\bar{B}_{\text{hip}}| = -6,5\text{T},$$

Um campo magnético externo maior tem o efeito de maior polarização das camadas  $s$  do caroço, incrementado assim a contribuição do campo de contato de Fermi e fazendo mais negativo o valor de  $|\bar{B}_{\text{hip}}|$ .

Os resultados apresentados neste sistema foram parcialmente confirmados pelo trabalho de J. Kapoor e colaboradores [30], que usando técnicas de implantação combinadas com técnicas de distribuição angular perturbada em tempos diferenciais (TDPAD), *in beam Mössbauer spectroscopy* (IBMS), e cálculos de densidade de spin local (LSD), obtiveram resultados similares ao nosso para um dos subespectros. O subespectro nosso que guarda concordância com os achados por eles é o *singlete*, os valores do deslocamento isomérico nosso é de  $-0.24\text{mm/s}$  enquanto que Kapoor e colaboradores obtiveram valores (calculados) na faixa de  $-0.22 \rightarrow -0.34\text{mm/s}$  (a faixa de valores é consistente com os efeitos de relaxação da rede). A atribuição deste sítio está em concordância com a feita por nós. Uma observação notável é que se comparamos as áreas relativas dos subespectros correspondentes, considerando a igualdade dos singletos, é que estas estão invertidas.

A contribuição ao campo magnético hiperfino dos Fe intersticiais é devida ao campo de contato de Fermi, tal como nós tínhamos encontrado.

A continuação mostramos uma figura do  $B_{\text{ef}}$  como uma função do  $B_{\text{ext}}$  que reúne os sítios: intersticial octahedral do Yb e o *dubleto* do Yb. Nesta podemos apreciar que para a temperatura de medida,  $7\text{K}$ , o sítio que pareceria estar mais próximo da saturação e o *dubleto do Yb* respeito do sítio intersticial octahedral. O comportamento linear do sítio intersticial octahedral poderia ser esperado devido ao grande valor da temperatura Kondo associado a este sítio [30] ( $T_K=40\text{K}$ ), enquanto que o *dubleto* parece estar mais próximo da saturação. Em principio deveríamos esperar um comportamento linear para este sítio se este fora um sítio

substitucional, já que sua temperatura Kondo também é de 40K. Do discutido pareceria ser que o *dubleto* não corresponde a um sítio substitucional na matriz do Yb. Estas afirmações poderiam ser confirmadas com medidas adicionais com campo magnético externo num novo filme, e assim verificar a saturação do *dubleto* para campos aplicados maiores.

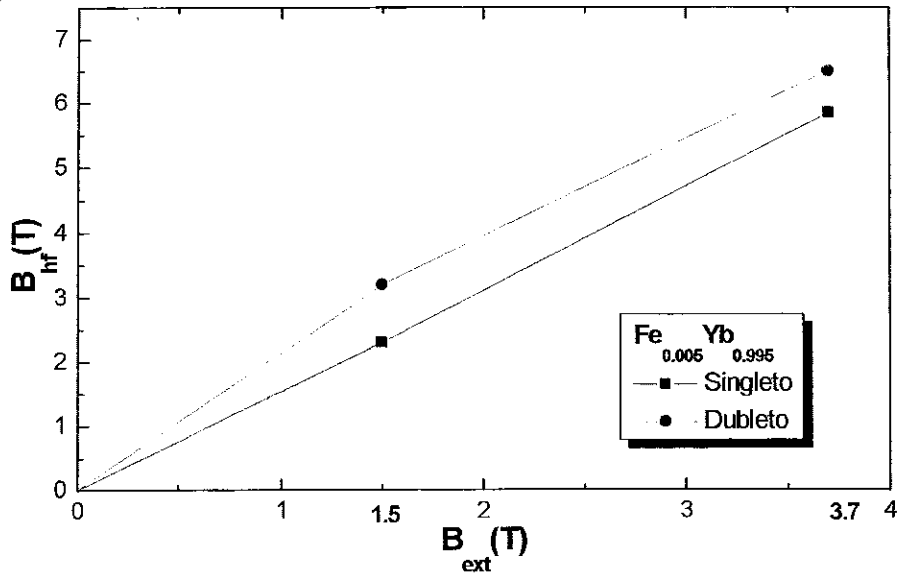


Fig. 5.5 - Campo magnético hiperfino em função do campo magnético externo para o filme  $Fe_{0.01}Yb_{0.99}$ .

## Capítulo 6

### Conclusões

Estudamos as ligas, em forma de filmes, de Fe diluído nas matrizes do Ag, Pb, Yb, através da técnica de espectroscopia Mössbauer *in situ* com aplicação de campo magnético externo. Os resultados foram bastante satisfatórios, ainda que as dificuldades experimentais sejam maiores para amostras com porcentagens de Fe menores de 1%at. A formação do momento magnético em cada sítio foi mostrada só qualitativamente. Uma determinação quantitativa requer fixar o valor do campo magnético aplicado e variar a temperatura de tal modo que se atinja o campo hiperfino de saturação, e através deste o momento magnético de saturação. Um estudo deste tipo implica um grande consumo de He líquido, já que se requer tempos prolongados de medida para cada espectro, nas diferentes temperaturas.

A técnica de condensação do vapor (Vapor Quenching) é apropriada para a preparação de ligas diluídas de Fe. Nossos resultados mostram certo paralelismo com os resultados obtidos por técnicas tão sofisticadas e custosas como a de implantação iônica. Nos três sistemas estudados Fe:X para X={Ag, Pb, Yb}, os resultados mostram concordância com aqueles publicados na literatura:

## • Fe:Ag

Os três sítios encontrados nos espectros Mössbauer *in situ* mostram parâmetros hiperfinos aproximadamente iguais, dentro do margem de erro, com aqueles apresentados por Marest e colaboradores [17] e Longworth e colaboradores [47]. Estes sítios são: (*singleto1*) *monômeros* sítio substitucional; *dímeros (dubleto)* par de átomos de Fe próximos ocupando sítios de iguais características, e agregados de Fe (*singleto2*).

Os valores das áreas relativas obtidas para nossos subespectros estão mais próximos daqueles que esperaríamos se consideramos a probabilidade de formação de diferentes agregados de Fe, usando a função de distribuição binomial. Isto é um indicativo de que nossa técnica produz amostras com o Fe mais homogeneamente disperso, em relação à técnica de implantação iônica.

As concentrações consideradas na preparação de nossos filmes,  $\text{Fe}_{0.01}\text{Ag}_{0.99}$ , são aproximadamente iguais à concentração média apresentada no trabalho de implantação de Marest ( $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ , para  $\langle x \rangle = 1.15\text{at}\%$ ), ver tabela 1.1 do Cap.1, isto é uma evidência mais da homogeneidade de nossos filmes. Uma análise da correspondência entre as composições nominais obtidas através de cristais piezoelétricos de quartzo, e as obtidas por EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia) em filmes de  $\text{Fe}_x\text{Pb}_{1-x}$  foram feitas por Passamani[48].

As medidas de espectroscopia Mössbauer com campo magnético aplicado revelam a formação de momento magnético para o Fe nos três sítios: sítio substitucional (*singleto1*), dímero (*dubleto*), aglomerados de  $\alpha\text{-Fe}$  (*singleto2*).

Para o filme preparado a temperatura ambiente,  $T_s=300\text{K}$ , os dois subespectros (*singleto* e *dubleto*) foram também confirmados. Os parâmetros hiperfinos do *singleto* são

aproximadamente iguais ao encontrado em nosso filme com  $T_s=7K$ , este também foi encontrado por Marest [17] e Longworth [47]. Este sítio é atribuído a agregados tipo  $\alpha$ -Fe. O *dubleto* foi confirmado por Longworth [47], e a atribuição que fazemos é que este poderia dever-se a agregados de Fe que contém alguns átomos da Ag, que quebram a simetria cúbica.

#### • **Fe:Pb**

Os subespectro *singleto* encontrado para o filme  $Fe_{0,01}Pb_{0,99}$  corresponde ao apresentado por Sielemann [25]. O processo de difusão observado para este sítio tem as mesmas características de difusão rápida observado por Sielemann. Este subespectro corresponde ao Fe num sítio intersticial octahedral da rede do Pb (tipo de rede fcc).

As medidas de espectroscopia Mössbauer com campo magnético aplicado confirmaram a atribuição do sítio, geralmente o Fe num sítio intersticial perde seu momento magnético.

Os subespectro *dubleto* poderia corresponder a um agregado de Fe tipo dímero que poderiam estar ocupando dois sítios substitucionais ou dois sítios intersticiais de iguais características.

As áreas absolutas do *singleto* e o *dubleto* estão correlacionados, portanto a população dos átomos de Fe neste último sítio é aumentada pelos átomos difundidos do *singleto*.

#### • **Fe:Yb**

A proporção das áreas relativas que indicam a população do Fe ocupando estes sítios, não mostram correlação com os valores encontrados a partir de uma distribuição binomial.

O *singleto* encontrado nos espectros Mössbauer corresponde ao Fe num sítio intersticial da rede do Yb, a simetria que este sítio apresenta é do tipo intersticial octahedral. Isto foi confirmado depois por Kapoor e colaboradores [30].

As medidas de espectroscopia Mössbauer com campo magnético aplicado mostram que o Fe no sítio intersticial octahedral sim tem momento magnético. Isto contrasta com o encontrado para o Fe no mesmo sítio em Pb onde o momento magnético é apagado. Este é o terceiro caso mostrado na literatura onde um átomo de Fe ocupando um sítio intersticial desenvolve momento magnético. Foram reportados casos similares para o Fe em K e Ca.

O *dubleto* poderia deve-se ao Fe ocupando um sítio substitucional da rede sendo que sua vizinhança apresenta defeitos os quais geram um gradiente de campo elétrico diferente de zero no núcleo do Fe, uma outra possibilidade é que este sítio poderia dever-se a pequenos agregados de Fe tipo dímeros, trímeros, etc. os quais deveriam estar ocupando sítios semelhantes sobre a rede do Yb.

## **Referências**

- 1 - J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 341 (1964).
- 2 - R. J. Borg, UCRL-522636, University of California (1978).
- 3 - P. Steiner, G. N. Beloserskij, D. Grumpeclit, W. V. Zdrojewski, S. Hufner,  
Sol. St. Com., **14**, 157 (1974).
- 4 - D. Guenzburger, D.E. Ellis, Phys. Rev. Lett. **67**, 3832 (1991),  
Phys. Rev. **B 45**, 285 (1992).
- 5 - J. Friedel, Nuovo Cimento Suppl. **7**, 287 (1958).
- 6 - P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- 7 - P. A. Wolff, Phys. Rev. **124**, 1030 (1961).
- 8 - D. Riegel, K.D. Gross, Nuclear Physics Applications on Material Science,  
editor E. Recknagel, J. C. Soares, *NATO-ASI Series E*, **144**, 327 (1988).
- 9 - S. Frota-Pessôa, Hyp. Int., **97/98**, 41 (1996).
- 10 - N. Kataoka, K. Sumiyama, Y. Nakamura, J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 1405 (1985).
- 11 - J. J. Hauser, Phys. Rev. **B 12**, 5160 (1975).
- 12 - C. L. Chien, K. M. Unruh, Phys. Rev. B **28**, 1214 (1983).
- 13 - V. Manss, B. Scholtz, W. Keune, K.P. Schletz, M. Braun, E. F. Wassermann,  
Trans. JIM **29** Suppl. 295 (1988).
- 14 - G. Zibold, D. Korn, J. M. M. M., **9**, 34 (1978).
- 15 - C. Larica, E. M. Baggio-Saitovitch, S. K. Xia, J. M. M. M., **110**, 106 (1992).
- 16 - K. Sumiyama, Y. Nakamura, Trans. Jpn. Inst. Met. **9**, 283(1988).



- 17 - G. Marest, H. Jaffrezic, J. Stanek, H. Binczycka  
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Research B **80-81**, 357 (1993).
- 18 - Y. Hashi, K. Ohno, Y. Kawazoe, Mater. Trans. JIM **37**, Vol. 3, 279 (1996).
- 19 - J. R. Davis, T. J. Hicks, J. Phys. F **9**, L7 (1979),
- 20 - P. Steiner, S. Hufner, Phys. Rev. B **12**, 842 (1975).
- 21 - O. Kubaschewsky, *Iron-Binary Phase Diagrams*, p. 87 (Springer Verlag).  
B. Burton, in: *Phase Diagrams of Binary Alloys*, p. 316 ( ).
- 22 - Y. Asada, H. Nosé, J. Magn. Magn. Mater., **35**, 229 (1983).
- 23 - B. L. Gallagher, D. Greig. J. Phys. F **12**, 1721 (1982).
- 24 - G. Bergmann, Solid Sta. Comm., **42**, 553(1982).
- 25 - R. Sielemann, Hyp. Int., **80**, 1293 (1993).
- 26 - E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, C. Larica, S. K. Xia, Hyp. Int., **83**, 307(1994)
- 27 - E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, C. Larica, S. K. Xia, J. Phys.:Con. Mat., **7**,  
8437 (1995).
- 28 - E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, H. Micklitz, Phys. Rev. B, **55**, 1(1997).
- 29 - E. C. Passamani, tese de Doutorado, pag.75-78 (199).
- 30 - J. Kapoor, D. Riegel, Yi Li , C. Polaczyk, J. Andres, F. Mezei, R. Sielemann, Y.  
Yoshida, W. D. Brewer, L.A. de Mello, S. Frota-Pessõa, Phys. Rev. Lett., **78**,  
1279 (1997).
- 31 - R.L. Mössbauer, Z. Physik, **151**, 124 (1958),
- 32 - R. V.Pound, G. A. Rebka, Phys. Rev. Lett., **4**, 274 (1960).

- 33 - B. J. Josephson, Phys. Rev. Lett., **4**, 341 (1960).
- 34 - J. Trooster, N. Benczer-Koller, Phys. Lett., **30**, 27 (1969).
- 35 - M. G. Clark, A. J. Stone, Phys. Lett., **30**, 144 (1969).
- 36 - L.R. Walker, G.K. Wertheim, V. Jaccarino, Phys. Rev. Lett. **6**, 88 (1961).
- 37 - R. Silemann , Y Yoshida, Hip. Int, **68**, 119 (1991).
- 38 - D. L. Williamsom, in Mössbauer Isomer Shifts. eds. G. K. Shenoy, F. E. Wagner  
(North Holland, Amsterdam, 1978) p. 171.
- 39 - W. Buckell, Diffraction Studies on Non-Cristalline Substances, Elsevier (1981),  
pag 713.
- 40 - A. L. Greer, Science, **267**, 1947 (1995).
- 41 - K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill (1969), pag. 137.
- 42 - K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill (1969), pag. 69-75.
- 43 - R. A. Brand, Normos Mössbauer Fitting Program, Laboratorium für Angewandte  
Physik. Universität Duisburg (1992).
- 44 - Blaes, Nucl. Instr. and Methods, **B9**, 201 (1985).
- 45 - B. D. Sawicka, M. Drwiega, J. Sawicki, J. Stanek, Hyp. Int., **5**, 147 (1978).
- 46 - S. Nasu, U. Gonser, P. H. S  
hingu, Y. Murakami, J. Phys., **F4**, L24 (1974).
- 47 - G. Lonworth, R. Jain, J. Phys.F: Metal Phys., Vol.8, **5**, 993 (1978).
- 48 - E. Passamami, Tese de Mestrado, CBPF.
- 49 - T. A. Kitchens, R. D. Taylor, Phys. Rev. B, **9**, 344 (1974).

- 50 - J. Boysen, J. Grimm, A. Kettschau, W. D. Brewer, G. V. Wilson,  
Phys. Rev. B, **35**, 1500 (1987).
- 51- P. Steiner, G. N. Beloserskij, D. Grumpeclit, W. V. Zdrojewski, S. Hufner,  
Sol. St. Com., **13** 1507 (1973).
- 51 - H. Nakajima, K. Ogasagara. S. Yamaguchi, M. Koiwa, Mater Trans.JIM, **31**,  
249(1990).
- 52 - D. Riegel, L. Büermann, K. D. Gross, M. Luszick-Bhadra, S. N. Mishra,  
Phys. Rev. Lett., **62**, 316 (1989).

“ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MOMENTO MAGNÉTICO NO FE  
DILUÍDO EM MATRIZES DE AG, BE E YB SOB A FORMA DE  
FILMES”

MARCO ANTONIO MORALES TORRES

Tese de Mestrado 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

Hercílio Rodolfo Rechenberg

Alberto Passos Guimarães Filho

Rio de Janeiro, 27 de agosto de 1997