

Tese de Mestrado

Reações de estado sólido induzidas por moagem nos sistemas

Fe-Ag e Fe-Hf

Javier Antonio Gómez Romero

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, fevereiro de 1998

A mis padres y hermanos

Agradecimentos

Nesta pagina desejo agradecer em primeiro lugar à professora Elisa Baggio-Saitovitch pela sugestão do tema e orientação nesta tese, e a Edson Passamani Caetano pela colaboração no trabalho realizado. Meu agradecimento especial vai para o prof. Xia Sike quem colaborou imensamente no desenvolvimento e discussão de todo o trabalho.

Meu agradecimento a Boris Giordanengo pela ajuda nas medidas de susceptibilidade, resistividade e magnetorresistência.

Meu agradecimento ao prof. Armando Takeuchi e Flavio pelas medidas de magnetização.

Meu agradecimento ao prof. Romeu Abrão Pereira pelo trabalho de obter os difratogramas de raios X.

Meu agradecimento ao pessoal da criogenia, Sr Henrique Duarte da Fonseca e ao Sr. Ivanildo Aquilo de Oliveira pelas transferencias de hélio líquido, muitas de elas após o expediente normal de trabalho.

Meu agradecimento a todos meus colegas que sempre me deram força anímica nos momentos mais difíceis.

Meu agradecimento ao CNPq pela bolsa de estudos concedidas com a qual foi possível a realização deste trabalho de tese.

Meu agradecimento ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas facilidades brindadas durante a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho nós preparamos amostras dos sistemas binários Fe-Ag e Fe-Hf mediante a técnica de moagem (Mechanical Alloying, MA) para diferentes composições. O primeiro sistema tem uma entalpia de mistura positiva extremamente alta, o que faz suscetível a formação de “cluster” de um elemento na matriz do outro. O segundo sistema tem uma entalpia de mistura negativa com o qual é possível a formação de liga Fe-Hf.

O interesse na preparação de amostras do sistema Fe-Ag a partir da mistura de pós elementares de Fe e Ag, foi a produção partículas pequenas e monodomínios magnéticos de Fe dispersos na matriz de Ag. Estas partículas pequenas de Fe foram detectadas a partir de medidas de espectroscopia Mössbauer e magnetização. Com esta ultima medida pode-se fazer uma estimativa do raio médio das partículas de Fe a partir dos campos coercitivos. Fizemos medidas de magnetoresistência (MR) a 4.2 K para todas as amostras deste sistema e todas apresentam efeito de MR.

No sistema Fe-Hf estudou-se a formação de fases metaestáveis e fases desordenadas com estrutura dos compostos intermetálicos Fe_2Hf e $FeHf_2$. Todas as amostras deste sistema foram analisadas com medidas de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e susceptibilidade AC.

Também aplicamos moagem mecânica (Mechanical Milling, MM) sobre o composto intermetálico Fe_2Hf com a finalidade de comparar com o resultado de MA a partir de pós elementares deste sistema. Esta amostra foi analisada com medidas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer.

Sumário

Agradecimentos.....	III
Resumo.....	IV
Sumário.....	V
Lista de figuras.....	IX
Lista de tabelas.....	XV
Capítulo 1- Introdução.....	I
1.1- Sistema Fe-Ag.....	1
1.2- Sistema Fe-Hf.....	5
Capítulo 2- Moagem Mecânica.....	7
2.1- Introdução.....	7
2.2- Elementos básicos do processo.....	9
2.3- Amorfização por moagem mecânica.....	12
2.3.1- Caso : $\Delta H_{mez} \ll 0$	12
2.3.2- Caso : $\Delta H_{mez} < 0$	14
2.3.1- Caso : $\Delta H_{mez} > 0$	15
Capítulo 3- O efeito Mössbauer.....	17
3.1- Princípios.....	17
3.1.1- Forma espectral da linha e largura de linha.....	17
3.1.2- Ressonância nuclear.....	19
3.1.3- Perda de energia por recuo e alargamento térmico.....	20
3.1.4- O espectro Mössbauer.....	25

3.2- Interações hiperfinas.....	26
3.2.1- O deslocamento isomérico.....	27
3.2.2- O desdobramento quadrupolar.....	29
3.2.3- O desdobramento magnético.....	31
3.2.4- Interação magnética e elétrica combinadas.....	32
3.3- Esquemas de decaimento γ	34
Capítulo 4- Partículas pequenas e magnetoresistência em sistemas granulares.....	36
4.1- Partículas pequenas.....	36
4.2- Magnetoresistência em sistemas granulares.....	41
4.2.1- Resistividade elétrica em sistemas ferromagnético.....	42
4.2.2- Teoria para magnetoresistência em sistemas granulares.....	44
Capítulo 5- Parte experimental.....	48
5.1- Amostras do sistema Fe-Ag processadas por MA.....	48
5.2- Amostras do sistema $\text{Fe}_{0,30}(\text{Ag}_{0,89}\text{Pb}_{0,03}\text{Si}_{0,08})_{0,70}$ processadas por MA.....	50
5.3- Consolidação das amostra 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg.....	51
5.4- Amostras do sistema Fe-Hf processadas por MM e MA.....	51
5.4.1- Amostras processadas por MM.....	51
5.4.2- Amostras processadas por MA.....	52
5.5 Técnicas experimentais utilizadas.....	53
5.5.1- Difração de raios X.....	53
5.5.2- Espectroscopia Mössbauer.....	54
5.5.3- Medidas a temperatura de He líquido (4.2 K).....	57
5.5.4- Medidas a altas temperaturas.....	57

5.5.5- Determinação do peso do absorvedor.....	57
5.5.6- Medidas de susceptibilidade magnética.....	59
5.5.7- Medidas de resistividade AC.....	60
5.5.8- Medidas de magnetoresistência.....	61
Capítulo 6- Apresentação e discussão dos resultados do sistema Fe-Ag.....	62
6.1- Difração de raios X das amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg.....	62
6.2- Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra 30FeAg.....	63
6.2.1- Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente.....	63
6.2.2- Parâmetros hiperfinos a temperatura de He líquido.....	66
6.3- Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra 20FeAg.....	70
6.3.1- Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente.....	70
6.3.2- Parâmetros hiperfinos a temperatura de He líquido.....	73
6.4- Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra 15FeAg.....	76
6.4.1- Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente.....	76
6.4.2- Parâmetros hiperfinos a temperatura de He líquido.....	79
6.5- Difração de raios X da amostra $Fe_{0,30}(Ag_{0,89}Pb_{0,03}Si_{0,08})_{0,70}$	83
6.6- Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra $Fe_{0,30}(Ag_{0,89}Pb_{0,03}Si_{0,08})_{0,70}$	85
6.6.1- Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente.....	85
6.6.2- Parâmetros hiperfinos a temperatura de He líquido.....	89
6.6.3- Espectros Mössbauer com variação da temperatura.....	91
6.7- Medidas de magnetização a TA das amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg.....	96
6.8- Medida de resistividade elétrica AC da amostra 30FeAg.....	100
6.9 Medidas de magnetoresistência das amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg.....	104

VIII

Capítulo 7- Apresentação e discussão dos resultados do sistema Fe-Hf.....	109
7.1- Medidas de difração de raios X para a amostra $MMFe_2Hf$	109
7.2- Medidas de difração de raios X das amostras $MAFe_xHf_{(1-x)}$ $x = 0.67, 0.50$ e 0.35	111
7.3- Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra $MMFe_2Hf$	115
7.3.1- Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente.....	115
7.3.2- Parâmetros hiperfinos a temperatura de hélio líquido.....	119
7.4- Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra $MAFe_{0.67}Hf_{0.33}$	121
7.4.1- Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente.....	121
7.4.2- Parâmetros hiperfinos a temperatura de hélio líquido (4.2 K).....	124
7.5- Medidas de espectroscopia Mössbauer das amostras $MAFe_xHf_{(1-x)}$ ($x=0.67, 0.50, 0.35$) com 20 horas MA.....	126
7.5.1- Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente.....	126
7.5.2- Parâmetros hiperfinos a temperatura de hélio líquido (4.2 K).....	128
7.6.- Medidas de susceptibilidade AC do sistema Fe-Hf.....	130
7.6.1- Medidas de susceptibilidade AC para a amostra $MAFe_{0.67}Hf_{0.33}$	130
7.6.2- Medidas de susceptibilidade AC para a amostra $MAFe_{0.35}Hf_{0.65}$	131
Capítulo 8- Conclusões.....	134
8.1- Sistema Fe-Ag.....	134
8.2- Sistema Fe-Hf.....	135
8.2.1- MM do intermetálico Fe_2Hf	135
8.2.2- MA dos sistemas $Fe_xHf_{(1-x)}$ com $x = 0.67, 0.50$ e 0.35	135
Referências	137

Lista de Figuras

2.1- Representação esquemática da formação dos composites quando se inicia da mistura de pós elementares A e B.....	10
2.2- Representação esquemática da evolução da microestrutura de uma partícula quando se parte de um composto intermetálico A_NB_M	11
2.3- Representação esquemática das etapas do processo de moagem mecânica segundo o tipo de amostra inicial com que se inicia o processo.....	12
2.4- Representação esquemática de uma interdifusão atômica simétrica numa das interfaces de metais A-B.....	13
3.1- Sobreposição para o átomo livre.....	21
3.2- Princípio de um aparato Mössbauer.....	25
3.3- Origem do deslocamento isomérico e o resultante do espectro Mössbauer.....	27
3.4- a) Deslocamento quadrupolar do ^{57}Fe com $I=3/2$ no estado excitado e $I=1/2$ no estado fundamental; b) espectro Mössbauer resultante.....	30
3.5- Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante.....	32
3.6- Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).....	34
3.7- Esquema do decaimento γ para o ^{57}Co mostrando as transições Mössbauer de 14.41 keV e 136.32 keV.....	35
4.1- Variação da coercitividade com o tamanho da partícula.....	39
4.2- (a) Curvas de magnetização para as partículas de ferro com 22 Å de raio suspensas em mercúrio; (b) superposição das curvas de M vs. H/T.....	40

4.3- Sistema de referencia $x'y'z'$ com respeito ao sistema xyz . A p -ésima partícula está centrada no sistema de referencia primado. O campo \mathbf{H} é paralelo ao eixo z e o momento \mathbf{m}_p é paralelo ao eixo z'	45
5.1- Esquema de um equipamento de moagem tipo sistema vibrante.....	49
5.2- Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.....	55
5.3- Diagrama de bloco do sistema de susceptibilidade AC.....	59
5.4- Diagrama de bloco do sistema de resistividade AC.....	61
6.1- Padrão de difração de raios X para as amostras 30FeAg , 20FeAg e 15FeAg com 761, 202 e 215 horas MA respectivamente.....	63
6.2- Espectros Mössbauer a 300 K da amostra 30FeAg correspondentes aos tempos de moagem indicados.....	64
6.3- Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra 30FeAg	66
6.4- Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra 30FeAg correspondentes aos tempos de moagem indicados.....	68
6.5- Mudança percentual das áreas das componentes ao espectro Mössbauer a 4.2 K para amostra 30FeAg	69
6.6- Espectros Mössbauer a 300 K da amostra 20FeAg correspondentes aos tempos de moagem indicados.....	71
6.7- Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra 20FeAg	73
6.8- Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra 20FeAg correspondentes aos tempos de moagem indicados.....	74

6.9- Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a 4.2 K para a amostra 20FeAg.....	76
6.10- Espectros Mössbauer a 300 K da amostra 15FeAg correspondentes aos tempos de moagem indicados.....	77
6.11- Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra 15FeAg.....	79
6.12- Espectros Mössbauer a 4.2 K das amostras 15FeAg correspondentes aos tempos de moagem indicados.....	80
6.13- Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a 4.2 K para a amostra 15FeAg.....	81
6.14- Padrão de difração de raios X para a amostra $Fe_{0.70}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$ em função do tempo de moagem.....	84
6.15- Padrão de difração de raios x para a amostra $Fe_{0.70}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas MA tomadas após 21 meses.....	84
6.16- Padrão de difração de raios X para a amostra $Fe_{0.70}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas MA numa escala ampliada.....	85
6.17- (a)Espectros Mössbauer a 300 K das amostras $Fe_{0.70}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) (em cor azul) e componentes cristalinas (linhas cheias).....	86
6.18- Mudança percentual das áreas relativas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra $Fe_{0.70}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$	89
6.19- (a)Espectros Mössbauer a 4.2 K das amostras $Fe_{0.70}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD em cor azul e HFMD* em cor magenta) e componentes cristalinas (linhas cheias).....	90

6.20- (a) Espectros Mössbauer com variação a altas temperaturas da amostra $\text{Fe}_{0.70}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas MA. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) (em cor azul) e componentes cristalinas (linhas cheias).....	92
6.21- Mudança percentual das áreas relativas das contribuições ao espectro Mössbauer em função da temperatura para a amostra $\text{Fe}_{0.70}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas MA.....	95
6.22- Valores normalizados do campo hiperfino vs. temperatura para a amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$. As curvas foram calculadas usando o modelo de Handrich [45].....	95
6.23- Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para o Fe.....	97
6.24- Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para a amostra 30FeAg com 425 e 761 horas MA a TA.....	97
6.25- Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para a amostra 20FeAg com 202 horas MA a TA.....	97
6.26- Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para a amostra 15FeAg com 120 e 215 horas MA a TA.....	98
6.27- Medidas de resistividade normalizada para a amostra 30FeAg com 443 horas MA.....	101
6.28- Valores de $R_{\uparrow\downarrow}(T)$ a qual ajusta a equação (3.3) com os dados experimentais da amostra 30FeAg com 443 horas MA.....	101
6.29- Medida de resistividade normalizada para a amostra 30FeAg com 761 horas MA.....	102
6.30- Resistividade normalizada versus $\text{Ln}T$ da amostra 30FeAg com 761 horas MA numa escala ampliada.....	103
6.31- Medidas de magnetoresistência a 4.2 K para as amostra 30FeAg com 443 e 761 horas MA.....	104

6.32- Medidas de magnetoresistência a 4.2 K para as amostra 20FeAg com 60, 120 e 202 horas MA.....	105
6.33- Medidas de magnetoresistência a 4.2 K para as amostra 15FeAg com 60, 120, 170 e 215 horas MA.....	106
7.1- Padrão de difração de raios X para a amostra MMFe ₂ Hf em função do tempo de moagem. Os planos a 0 horas MM indicam a fase de Laves C14 do tipo MgZn ₂	110
7.2- Padrão de difração de raios X para a amostra MMFe ₂ Hf com 0 e 30 horas MM. Os planos indexados indicam a fase hexagonal do tipo MgZn ₂	110
7.3- Variação dos parâmetros de rede da amostra MMFe ₂ Hf com estrutura hexagonal.....	111
7.4- Padrão de difração de raios X para a amostra MAFe _{0.67} Hf _{0.33} em função do tempo de moagem. Na figura superior se indicam os planos do Fe e do Hf dos pós elementares. Na parte inferior se indicam os planos em preto e purpura da fase hexagonal do tipo MgZn ₂ e MgNi ₂ respectivamente.....	112
7.5- Padrão de difração de raios X para a amostra MAFe _x Hf _(1-x) com 20 horas MA em função da composição. Os planos em preto e purpura indicam a fase hexagonal tipo MgZn ₂ e MgNi ₂ respectivamente, e os planos em azul indicam a fase cúbica do tipo NiTi ₂	113
7.6- (a) Espectros Mössbauer a TA da amostra MMFe ₂ Hf. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) e componentes cristalinas (linhas cheias).....	116
7.7- Mudanças percentual das áreas relativas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra MMFe ₂ Hf.....	118
7.8- (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra MMFe ₂ Hf. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) e componentes cristalinas (linhas cheias).....	120

7.9- (a) Espectros Mössbauer a TA da amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$. (b) Distribuição de desdobramentos quadrupolares (QSD). (c) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) e componentes cristalinas (linhas cheias).....	122
7.10- Mudanças percentual das áreas relativas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$	124
7.11- (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) e componentes cristalinas (linhas cheias).....	125
7.12- (a) Espectros Mössbauer a TA da amostra $\text{MAFe}_x\text{Hf}_{(1-x)}$. (b) Distribuição de desdobramentos quadrupolares (QSD). (c) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD).....	127
7.13- (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra $\text{MAFe}_x\text{Hf}_{(1-x)}$. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD).....	129
7.14- Susceptibilidade AC da amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ com 11 horas MA em função da temperatura.....	131
7.15- Susceptibilidade AC da amostra $\text{MAFe}_{0.35}\text{Hf}_{0.65}$ com 20 horas MA em função da temperatura.....	132
7.16- Diagrama de entalpias do sistema Fe-Hf, para as fases amorfa, solução sólida e mistura de pós elementares segundo o modelo de Miedema [21].....	133

Lista de Tabelas

5.1- Tempos de MA para o recolhido de amostras do sistema Fe-Ag.....	50
5.2- Tempos de MA para o recolhido de amostras do sistema $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$	50
5.3- Informações do tipo de medida para a amostra MMFe_2Hf	52
5.4- Informação do tipo de medida para as amostras $\text{MAFe}_x\text{Hf}_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.50, 0.35$). Na tabela estão especificados os tempos de MA (horas).....	53
6.1- Parâmetros hiperfinos a TA da amostra 30FeAg.....	66
6.2- Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra 30FeAg.....	69
6.3- Parâmetros hiperfinos a TA da amostra 20FeAg.....	72
6.4- Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra 20FeAg.....	75
6.5- Parâmetros hiperfinos a TA da amostra 15FeAg.....	78
6.6- Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra 15FeAg.....	81
6.7- Parâmetros hiperfinos a TA da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$	88
6.8- Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$	91
6.9- Parâmetros hiperfinos da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas MA no processo de aquecimento e resfriamento a uma pressão de 10^{-4} atm.....	94
7.1- Parâmetro de rede da amostra MMFe_2Hf em função do tempo de MM.....	111
7.2- Parâmetros hiperfinos a TA da amostra MMFe_2Hf	118
7.3- Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra MMFe_2Hf	121
7.4- Parâmetros hiperfinos a TA da amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$	123
7.5- Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$	126
7.6- Parâmetros hiperfinos a TA da amostra $\text{MAFe}_x\text{Hf}_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.50$ e 0.35) com 20 horas MA.....	128

7.7- Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra $\text{MAFe}_x\text{Hf}_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.50$ e 0.35) com 20 horas MA.....	130
---	-----

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho de tese nós utilizamos a técnica de moagem mecânica de pós elementares (Mechanical alloying; MA) e compostos intermetálicos (Mechanical Milling, MM), que se baseia no processo de impacto de bolas de altas energias, que foram ferramentas de moagem utilizadas. Quando se aplica MA a pós elementares produz-se fratura e repetidas soldas a frio dos grãos o que leva ao aparecimento de estruturas laminares com interfaces separando os distintos elementos. Uma reação de estado sólido ocorre nestas interfaces com interdifusão dos metais de um elemento no outro, que no caso de entalpia de mistura negativa, fica cineticamente favorecida, de outro modo se produziria formação de partículas nanocristalinas. Quando aplicamos MM sobre um composto intermetálico, ocorre um armazenamento de energia proveniente do choque das bolas no material na forma de defeitos como : vacâncias, interstícios, deslocações, etc. de tal forma a gerar uma transição a fases metaestáveis.

Em resumo, por MA e MM pode-se produzir fases metaestáveis tais como soluções sólidas supersaturadas, material amorfo, fases nanocristalinas, etc.

Neste trabalho, nós exploramos o processo de moagem estudando o sistema não miscível Fe-Ag (produzidos por MA) cuja entalpia de mistura é altamente positiva, e o sistema Fe-Hf (produzido por MA e MM) cuja entalpia de mistura é negativa.

1.1 Sistema Fe-Ag

É sabido que sistemas binários metálicos, que apresentam um valor positivo de calor de mistura (ΔH), são sistemas que têm uma solubilidade quase zero ($\ll 1\%$) quando se faz uso de técnicas convencionais para produção de ligas tal como forno do arco.

Existem muitas técnicas que permitem produzir ligas metálicas metaestáveis como por exemplo: vapour quenching (VQ), melt spinning, deposição química, etc. Outra técnica pela qual pode-se obter fases amorfas e ligas metaestáveis a partir de pós elementares a temperatura ambiente é a técnica de Moagem (Mechanical Alloying MA).

O sistema Fe-Ag é um dos exemplos de sistema binário com solubilidade quase nula o qual tem um calor de mistura positivo muito elevado ($\Delta H = 28$ kJ/mol para a liga na fase líquida $Ag_{50}Fe_{50}$) portanto é um sistema não miscível mesmo no estado líquido. São reportados trabalhos feitos neste sistema pela técnica de vapour quenching por Kataoka *et al.*[15], C. L. Chien *et al* [22] e por Larica *et al* [16], nos quais eles obtiveram as fases bcc e fcc, com solubilidade estendidas, em uma grande proporção.

Também têm sido reportados trabalhos no mesmo sistema binário usando a técnica de “Mechanical Alloying” por Kuyama *et al.*[6] que obtiveram, após 800 horas de moagem, estruturas nanocristalinas de até 5 nm para composições enriquecidas em ferro, mas pouca quantidade de solução sólida.

Considerando esta característica do sistema Fe/Ag nós tentamos produzir amostras por MA consistindo de “cluster” ou monodomínios magnéticos de Fe na matriz de Ag com a intenção de obter magnetoresistência gigante (GMR), já que foram relatados trabalhos feitos por esta técnica, como por exemplo o sistema Co/Ag [1]. Os sistemas que geralmente são utilizados na produção destes materiais consistem de um metal de transição magnético na matriz de outro metal condutor, não magnético. Os mais utilizados como elemento magnético

são o Co e o Fe, e como matrizes não magnéticas podem ser outros metais de transição que tenham pouca ou desprezível solubilidade com os primeiros. Os trabalhos feitos por MA serão resumidos a seguir ressaltando seus principais resultados.

O primeiro trabalho de medidas de GMR de amostras preparadas por MA foi o de S. M. Thompson [1], no sistema Co-Ag na composição $Ag_{70}Co_{30}$, encontrando um efeito de GMR de -16% a um campo externo de 14 kOe a uma temperatura de 5 K sem apresentar saturação. Ele explicou que este fato ocorre devido à presença de partículas superparamagnéticas de Co na matriz de Ag com uma temperatura característica de bloqueio. Outra medida de MR e magnetização foi feita no mesmo sistema por Coey *et al* [2], que constatou que as medidas de magnetização dependem da história termomagnética (FC ou ZFC) da amostra, na qual as partículas de Co são acopladas por interações magnéticas fracas e que os átomos de Co nas interfaces Co-Ag têm momentos magnéticos aumentados.

O trabalho de Siddharth [3], utilizando a técnica de MA no sistema Fe-Cu numa composição a 15% de Fe, também apresentou um efeito de MR de -5.5% a 4.5 K, e um acréscimo a -7.5% após tratamento térmico a 300°C por 20 min. Todas as medidas de GMR foram feitas até um campo de 50 kOe. Nas medidas de susceptibilidade AC resfriadas, com campo (FC) e sem campo (ZFC) apresentam uma temperatura de bloqueio de ~20 K.

Yermakov [4] fez medidas de MR nos sistemas $Cu_{1-x}Co_x$ e $Cu_{1-x}Fe_x$ ($x = 20, 30\%$), compostos obtidos por MA. Nas medidas de GMR da amostra $Cu_{80}Co_{20}$ com 16 horas MA apresentam um efeito de MR de -2.5, -3.75 e -7% a 300, 77 e 4.2 K respectivamente. A amostra $Cu_{80}Fe_{20}$ apresenta um efeito de MR de -4.5% a 77 K. Todas estas medidas de MR foram feitas até um campo de 30 kOe. Tratamento térmico da amostra $Cu_{80}Co_{20}$ a 400°C por duas horas apresenta um efeito de GMR de -17% a 4.2 K até um campo de 80 kOe, apresentando saturação com um brusco crescimento da GMR até 20 kOe e variação mais

moderada em 20-80 kOe. Tratamento desta amostra a temperaturas mais altas resultaram numa diminuição da GMR. Tratamentos da amostra $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ a 350 e 500°C pelo tempo de 5min. resultaram numa diminuição da GMR.

Mahon [5] trabalhou no composto $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ produzido por MA pelo tempo de 16 horas. Medidas de DSC desta amostra apresenta um pico exotérmico ao redor de 400°C o qual representaria a decomposição da liga Cu-Co. Medidas de MR deste composto após tratamento térmico a 390°C pelo tempo de 20 min. mostram um efeito de -22% a 4.5 K medidos com um campo de até 50 kOe.

Como se pode ver nos trabalhos acima mencionados é possível produzir pela técnica de MA materiais que têm efeitos de GMR contendo partículas magnéticas de Fe e Co em diferentes matrizes Ag e Cu. Os trabalhos até agora publicados envolvem os sistemas binários Cu-Fe, Ag-Co e Cu-Co. O sistema Fe-Ag não tem sido reportado na literatura uma vez que é extremamente insolúvel e de difícil produção de ligas mesmo no processo de moagem [6]. Porém existem vários trabalhos no sistema Fe-Ag [7-14], que apresentam inclusive efeito de GMR, produzidos pela técnica de Sputtering como o trabalho de S. A. Makhlof no sistema $\text{Fe}_{14}\text{Ag}_{86}$ com um efeito de 55% a 4.2 K a um campo de até 140 kOe.

Nosso trabalho neste sistema binário permitiu preparar amostras com diferentes composições e acompanhar as mudanças que acontecem nas estruturas e na solubilidade, com o tempo de MA. Nós fizemos o acompanhamento do processo de MA com as seguintes técnicas de medidas : espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X, magnetização, resistividade elétrica e magnetoresistência.

1.2 Sistema Fe-Hf

Para um sistema binário com entalpia de mistura negativa, a formação de uma liga é favorecida termodinamicamente. O estado estrutural final de um produto sob certos métodos de preparação depende das propriedades termodinâmicas e da cinética de formação. Nesta parte da tese, nós estudamos o sistema binário Fe-Hf, processado por MM e MA. Este sistema tem dois compostos intermetálicos: Fe_2Hf e FeHf_2 . O primeiro deles tem fase de Laves C14 do tipo MgZn_2 [17] e o segundo tem uma estrutura de tipo TiNi_2 [18].

Se destruíssemos a fase cristalina de um composto intermetálico por MM esta poderia dar origem a formação de duas fases, quer dizer, fase amorfa e solução sólida desordenada. Não obstante, a formação de fases amorfas é termodinamicamente favorável, já que a fase amorfa tem uma menor entalpia que a correspondente a soluções sólidas, na faixa de composições incluindo os dois componentes intermetálicos [20,21].

Nós produzimos ligas desordenadas a partir do composto intermetálico Fe_2Hf por MM estudando sua estrutura, a variação das ligações químicas de curto alcance bem como suas correspondentes mudanças das propriedades magnéticas. Para comparação, nós também estudamos ligas desordenadas do sistema Fe-Hf, produzidos a partir da mistura de pós elementares por MA.

Em resumo nós podemos dizer que MM e MA representam dois processos cinéticos diferentes, os quais podem afetar o estado estrutural final do sistema binário.

Nós utilizamos três técnicas de medida : Difração de raios X (XRD), espectroscopia Mössbauer e susceptibilidade AC. Com XRD nós seguimos as mudanças na intensidade das linhas de difração das superestruturas. Mediante a espectroscopia Mössbauer nós obtivemos informação sobre parâmetros hiperfinos os quais são o resultado das interações químicas locais

no núcleo Mössbauer, e mediante medidas de susceptibilidade nós obtivemos informação acerca das transições magnéticas do sistema em conjunto.

Nesta parte do trabalho nós estudamos o sistema Fe-Hf preparando amostras por MA para três tipos de concentração $\text{Fe}_x\text{Hf}_{100-x}$ com $x = 66, 50$ e 35 . Foi possível preparar material parcialmente amorfo para todas as concentrações, com a aparição de fase cristalina desordenada dos intermetálicos Fe_2Hf e FeHf_2 . Também obtivemos um composto intermetálico Fe_2Hf com fase de Laves C14 e neste caso procuramos uma transição da fase cristalina a uma fase amorfa.

Capítulo 2

Moagem Mecânica [71]

2.1 Introdução

A técnica de moagem mecânica é uma técnica de produção de novos materiais metálicos em fases fora do equilíbrio termodinâmico, tais como soluções sólidas estendidas, soluções sólidas amorfas, fases nanocristalinas, fases nanovitreas, quase-cristais, etc. A característica principal é que não precisa passar pelos elevados pontos de fusão dos metais ou das ligas metálicas: sendo considerada como uma técnica de fusão a “frio”, baseada em reações de estado sólido, através de processos de difusão atômica ultra rápidos.

O desenvolvimento desta técnica começou aproximadamente a 30 anos com a produção de super-ligas reforçadas baseadas em Ni. Originalmente no processo de moagem mecânica, usou-se bolas de alta energia durante o processamento de uma mistura de pós da liga sobre a qual adicionaram-se finas partículas de óxido. Desde então, este método foi evoluindo e adaptando-se segundo a natureza das aplicações. Atualmente os equipamentos de moagem têm uma série de dispositivos adicionais, tais como sensores de temperatura externos, sistemas de refrigeração, etc, os quais asseguram um melhor controle do processo de moagem.

A partir dos últimos 20 anos, a moagem mecânica tem sido desenvolvida como uma nova técnica de misturar metais, na forma de sistemas desordenados. Isto permitiu superar algumas das limitações das técnicas convencionais, criando ligas de metais ou “composites” metal - não metal que são difíceis ou impossíveis de produzir por outras técnicas. Como exemplo podemos mencionar as super-ligas reforçadas Ni-Cr ou os ímãs permanentes Nd-Fe-B. No caso de ligas amorfas, os métodos convencionais para a preparação destas, tais como as baseadas no resfriamento rápido das fases líquidas ou vapor, requerem usualmente taxas de

resfriamento muito elevadas a fim de evitar a nucleação e o crescimento de fases cristalinas. Por exemplo, as técnicas mais conhecidas são “melt spinning” ou “splat cooling”, baseadas no resfriamento rápido de uma fase líquida, requerem de taxas de resfriamento do ordem de 10^4 a 10^8 K/s. Nestes casos convém trabalhar em concentrações próximas aos pontos eutéticos. Enquanto que outras técnicas como “vapor quenching”, baseadas na condensação do vapor metálico, são necessárias taxas do ordem de 10^8 a 10^{10} K/s. Isto produz uma configuração semelhante ao resfriamento de um líquido ou um gás, conhecido como vidro metálico.

É conhecido que sistemas metálicos desordenados apresentam graus de liberdade extra que permitem controlar suas propriedades físicas. Por exemplo as ligas amorfas podem ser preparadas mediante a moagem mecânica numa ampla faixa de concentrações, muito maior que o intervalo previsto para os vidros metálicos. Isto leva a uma variação quase contínua de suas propriedades físicas, tais como a temperatura de Curie ou a estrutura eletrônica local destes novos materiais. Adicionalmente, esta classe de materiais apresentam outras propriedades importantes como resistência a corrosão, à ruptura, elevada dureza. Muitas destas propriedades estão relacionadas à estrutura topologia e química, pelo qual é importante a realização de estudos básicos que possam dar informações sobre estes aspectos.

Outro aspecto importante é que é possível obter produtos em quantidades maiores do que as obtidas a partir de outras técnicas que permitem preparar a mesma classe de materiais.

2.2 Elementos básicos do processo

A moagem mecânica pode produzir:

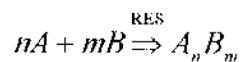
- “composite” de pós metálicos com uma microestrutura controlada, ou,
- sínteses de soluções sólidas estendidas supersaturadas, ou,
- sínteses de soluções sólidas amorfas.

Estas situações são possíveis devido, primeiro, a quebra e solda repetitivas “a frio” da mistura inicial de partículas em pó pela ação das bolas de alta energia. Esta fase corresponde a deformação plástica do processo. Em segundo lugar, as condições locais de pressão e temperatura no interior da microestrutura determinarão os diferentes processos de sínteses. Nesta etapa procura-se a ativação de reações de estado sólido (RES).

Existem duas maneiras de iniciar um processo de moagem mecânica, partindo:

- de uma mistura de pós elementares metálicos, ou,
- de uma amostra pulverizada de um composto intermetálico.

A fig. 2.1 mostra uma ilustração da primeira situação. Observa-se uma partícula “composite” resultante depois de certo tempo de aplicação da ação mecânica sob uma mistura de pós elementares A e B. Em geral, isto ocorre numa fase de deformação plástica, onde se definem as interfaces dos metais A-B. De maneira que continuando com o processo, e se as condições de temperatura e de pressão nas interfaces são adequadas, poderia se ativar uma RES nas ditas interfaces :



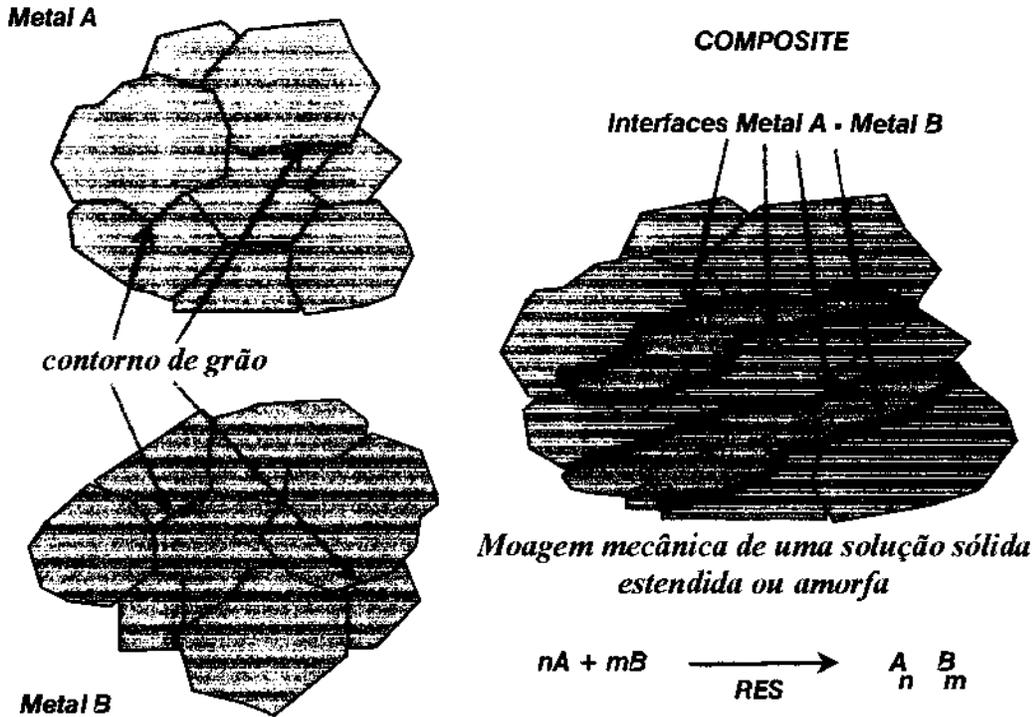
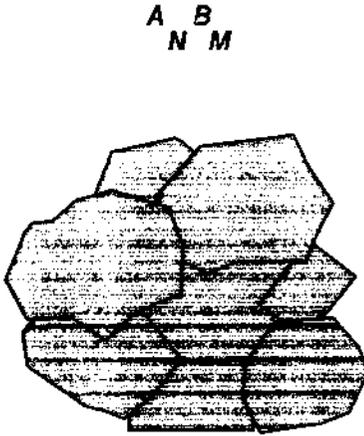


Fig. 2.1 Representação esquemática da formação dos composites quando se inicia da mistura de pós elementares A e B.

A Fig. 2.2 mostra uma representação esquemática da evolução da microestrutura de uma partícula quando se parte de um composto intermetálico A_nB_m . Neste caso, considera-se a estabilidade termodinâmica do sistema inicial, sendo necessária de uma “driving force” (força motora); a qual se consegue se o sistema é capaz de reter parte da energia mecânica das bolas. Esta energia poderia ser utilizada na formação de defeitos, tais como vacâncias, deslocções, ou simplesmente pela introdução de desordem atômica.

Partícula do hipotético intermetálico



Partícula após certo tempo de moagem

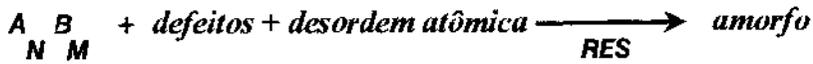
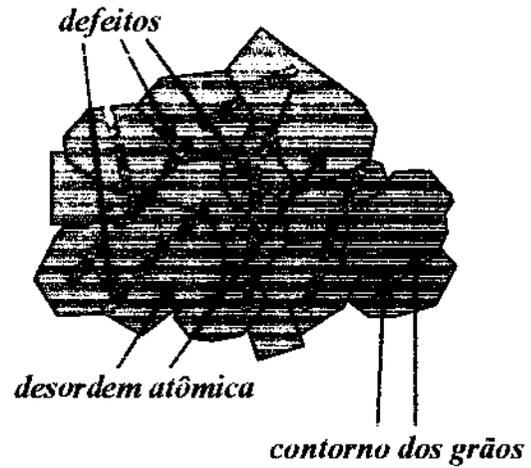
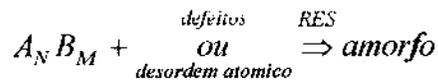


Fig. 2.2 Representação esquemática da evolução da microestrutura de uma partícula quando se parte de um composto intermetálico $A_N B_M$

Se isto se consegue, então poderia se ativar uma RES que permitiria sintetizar uma fase amorfa, de modo que :



A fig. 2.3 mostra um resumo das formas de abordar os processos de moagem mecânica, em termos da amostra inicial e das entalpias de formação das ligas que se desejam sintetizar. Também indicam-se as diferentes etapas do processo de moagem mecânica.

MOAGEM MECÂNICA

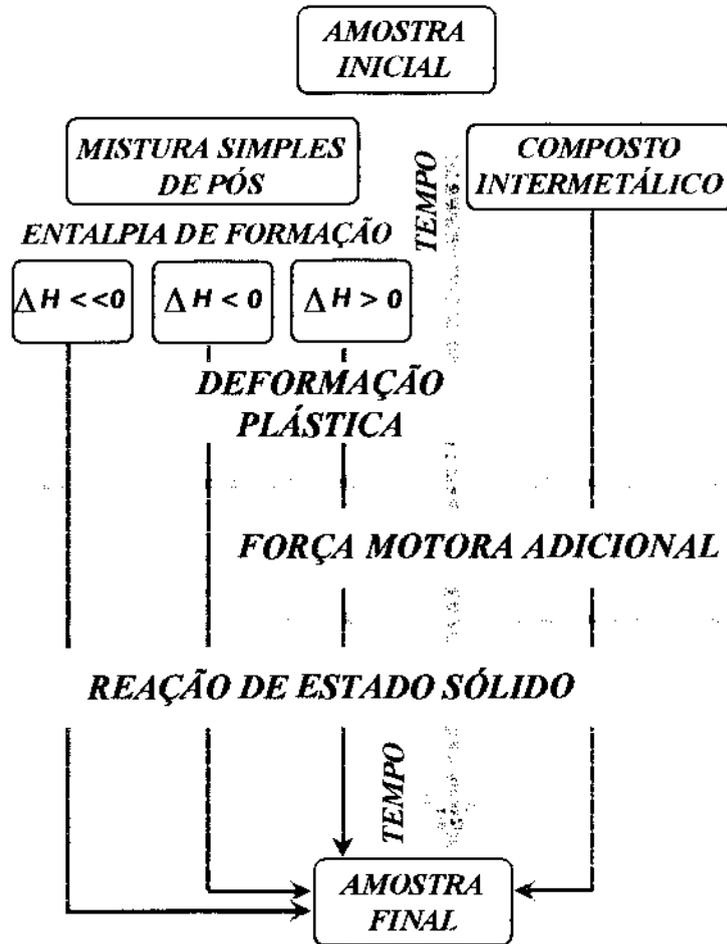


Fig. 2.3 Representação esquemática das etapas do processo de moagem mecânica segundo o tipo de amostra inicial com que se inicia o processo.

2.3 Amorfização por moagem mecânica

2.3.1 Caso : $\Delta H_{mez} \ll 0$

Na primeira etapa do processo da moagem mecânica de uma mistura de pós elementares A-B, as partículas são deformadas plasticamente formando microestruturas laminares de multicamadas AB, tal como se mostrou na fig. 2.1. Posteriormente o calor gerado pelo trabalho mecânico das bolas resulta ser tal que, cada ciclo de deformação também representa um ciclo de aquecimento, com temperaturas locais do ordem dos 300-500 °C. Em tal situação, critérios cinéticos e termodinâmicos com $\Delta H_{mez} \ll 0$, proporciona a “força

motora” necessária para a mistura ou para ativar a RES. Muitos trabalhos reportam que esta “força motora” é posteriormente aumentada devido a efeitos de volume e aos contornos dos grãos gerados pela intensa deformação. Os diversos efeitos gerados pelo trabalho a frio aceleram a cinética da mescla atômica reduzindo as energias de ativação.

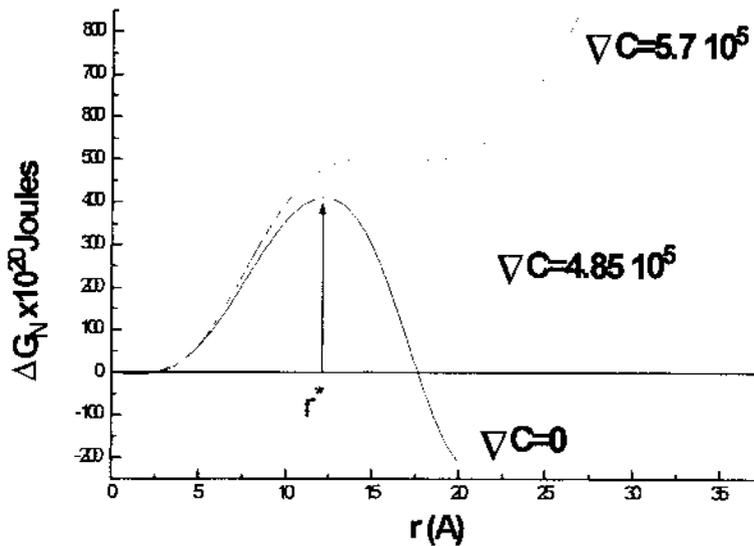


Fig. 2.4 Representação esquemática de uma interdifusão atômica simétrica numa das interfaces de metais A-B.

Comparando com as reações de estado sólido em multicamadas submetidas a tratamentos térmicos temos uma diferença fundamental. Para processos com difusividades $D_B \gg D_A$, a diferença de volumes atômicos $V_B < V_A$, gera grandes tensões internas, as quais energeticamente são opostas à “força motora” ΔH_{mez} . Nos processos por moagem mecânica, estas tensões têm as possibilidades de ser rapidamente relaxadas, dado que a interdifusão ocorre sob as condições de deformação plástica. Assim mesmo, a difusão assimétrica (Fig. 2.4) das espécies traz como vantagem de permitir a nucleação e crescimentos de fases cristalinas ao considerar o fluxo num só sentido.

2.3.2 Caso : $\Delta H_{mez} < 0$ (não exageradamente negativa)

A termodinâmica e cinética de formação de fases metaestáveis nos processos de moagem mecânica nos proporciona a seguinte relação para a espessura termodinâmica crítica x_c de uma camada amorfa :

$$x_c = \Delta C / \nabla C_c \approx 2\sigma \left(\partial^2 G_{am} / \partial C^2 \right)^{1/2} v / \left| \Delta G_{pc} \right|^{3/2} \quad (2.1)$$

onde :

ΔG_{am} : energia livre de Gibbs da fase amorfa

ΔG_{pc} : energia livre de Gibbs correspondente a cristalização polimorfa

∇C : gradiente de concentração das moléculas

v : volume da molécula

σ : energia interfacial

Esta equação pode ser usada quando é ativada uma RES nas interfaces de multicamadas A-B.

Vamos supor que $\Delta H_{mez} = 0$ para um sistema AB, por tanto:

$$\Delta G_a = \Delta H_{mez} - T\Delta S_{mez} = -RT[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (2.2)$$

usando a equação (2.1) temos que o espessura crítica x_c reduz-se a :

$$x_c \approx 2\sigma (RT / x_A x_B)^{1/2} v / \left| \Delta G_{pc} \right|^{3/2} \quad (2.3)$$

Para ter uma idéia do alcance de (2.3), consideremos o caso de uma liga amorfa típica com os seguintes valores típicos: $\Delta G_{pc} \approx 5 \text{ KJ} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $\rho \approx 0.1 \text{ at}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ e $\sigma = 300 \text{ mJ/m}^2$.

Substituindo na equação (2.3) e usando $x_A = x_B = 0.5$ a uma temperatura de 300°C, obtém-se $x_c = 2.4 \text{ nm}$. Isto significa que, em comparação, com o caso de NiZr com espessura de 60 nm, este tipo de multicamadas não poderia se amorfizar através somente de reações de estado

sólido. Existem trabalhos que sugerem que é possível obter amorfização com a técnica de moagem mecânica, reduzindo o deslocamento quadrático livre medio $\langle x^2 \rangle$ [72].

2.3.2 Caso : $\Delta H_{mez} > 0$

Recentemente vários autores tem reportado trabalhos acerca da formação de soluções sólidas e fases amorfas de sistemas “immiscíveis” (não solúveis) e com entalpia de formação positiva, como por exemplo: Cu-Ag [73], Fe-Ag [6], Cu-Cr [74], Cu-V [75], Cu-Ta [76], Cu-W [77], Cu-Fe [78] e Fe-Co [79]. Os mecanismos que levam a uma solução sólida com entalpia de formação positiva são todavia matéria de controvérsia. Basicamente 5 aproximações tem sido reportadas:

- 1) A influência do tamanho dos cristalitos. Veltl e colaboradores [80] sugerem que a energia armazenados contornos dos grãos serve como a “força motora” necessária para a formação da solução sólida.
- 2) A influência do conteúdo de oxigênio. Yaravi e colaboradores [81] suspeitaram que a liga de sistemas “immiscíveis” poderia ser devida a um alto conteúdo de oxigênio (do ordem de 5%), o qual conduziria a uma entalpia de formação positiva de uma nova mistura com multicomponentes. Tal poderia ser o caso de Fe-Ag, CuTa, Cu-V e Cu-W.
- 3) A influencia de pequenos fragmentos afiados. Yaravi e colaboradores [82] propuseram alternativamente outro mecanismo baseado na suposição que, durante a deformação do “composite”, são formados fragmentos alargados de pequenos raios. De maneira que, por capilaridade, os átomos são pressionados e dissolvidos sobre estes fragmentos.
- 4) Influência do aumento da densidade de deslocações ou defeitos. Eckert e colaboradores [78] sugeriram um quarto mecanismo, o qual explica a formação da liga por um aumento da solubilidade devido à alta densidade de deslocações durante a etapa inicial da moagem de pós nanocristalinos.

5) Influência das interfaces. Este mecanismo foi sugerido por C. Gente e colaboradores [79], segundo o qual, enfatizaram a importância das interfaces formadas como consequência da deformação plástica e demonstraram que a contribuição energética destas interfaces pode aumentar a energia livre do “composite”, proporcionando a “força motora” necessária para a formação de liga.

Capítulo 3

O Efeito Mössbauer

O fenômeno de emissão ou absorção de um fóton de raio γ sem perda de energia devido ao recuo do núcleo e sem alargamento térmico é conhecido como efeito Mössbauer. Este fenômeno foi descoberto por R. L. Mössbauer ao observar que o núcleo de ^{191}Ir ligado à uma rede cristalina de um sólido tem absorção ressonante sem perda de energia por recuo. Desde então a técnica de espectroscopia Mössbauer desenvolveu-se rapidamente e devido a sua versatilidade, é aplicada a uma ampla variedade de problemas químicos e de estado sólido.

Neste capítulo será apresentado um breve resumo dos conceitos básicos do efeito Mössbauer. Discussões mais detalhadas dos aspectos fundamentais podem ser encontrados nas referências [23-27].

3.1 Princípios

3.1.1 Forma Espectral da Linha e Largura Natural de Linha

O tempo de vida média τ do estado excitado determina a distribuição de energia de raios γ . As incertezas em energia e tempo estão relacionadas à constante de Planck h ($=2\pi\hbar$) pelo princípio de incerteza de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (3.1)$$

Δt , também considerado como o intervalo de tempo disponível para medir a energia E , é da ordem do tempo de vida média: $\Delta t \approx \tau$. De (3.1), conclui-se que para o estado fundamental, cujo tempo de vida é infinito, a incerteza na energia é zero.

Transições nucleares de um estado excitado (*e*) ao estado fundamental (*g*), ou vice-versa envolvem todas as possíveis energias dentro da faixa de ΔE . A probabilidade de transição ou intensidade como uma função da energia de transição, $I(E)$, resulta portanto numa linha espectral centrada ao redor da energia de transição mais provável E_0 . Weisskopf e Wigner [26] mostraram que em geral

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (3.2)$$

se mantém, se $\Gamma = \Delta E$ é a largura a meia altura da linha espectral de transição. Eles também acharam que a linha espectral tem a forma lorentziana e nesse caso a fórmula utilizada é:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2} \quad (3.3)$$

O tempo de vida média τ do estado excitado determina a largura da linha de transição. Os tempos de vida média dos estados nucleares excitados apropriados para a espectroscopia Mössbauer estendem-se desde $\sim 10^{-6}$ s a 10^{-11} s. Tempos de vida maiores produzem linhas de absorção estreitas. A superposição entre as linhas muito estreitas de emissão e absorção diminui e, como consequência, aumentam as dificuldades experimentais. Tempos de vida mais curtos que 10^{-11} s estão relacionadas com linhas de transição muito alargadas, e a sobreposição entre elas não se poderia distinguir da linha de base de um espectro. Por exemplo, o primeiro estado excitado do ^{57}Fe tem uma vida média $\tau = t_{1/2} / \ln 2 = 1.43 \times 10^{-7}$ s ($t_{1/2}$ =vida média); e portanto $\Gamma = 4.55 \times 10^{-9}$ eV. Em adição às condições do tempo de vida tem-se outras condições de importância prática em espectroscopia Mössbauer, isto tem a ver com a energia de transição $h\nu$.

3.1.2 Ressonância Nuclear

Supondo que um núcleo num estado de energia E_e experimenta uma transição ao estado fundamental de energia E_g emitindo um raio γ de energia $E_0 = E_e - E_g$ sujeito a certas condições as quais discutiremos depois, o quantum de energia E_0 pode ser totalmente absorvido por um núcleo do mesmo tipo em seu estado fundamental, com o qual a transição ao estado excitado de energia E_e acontece. Este fenômeno é chamado de absorção nuclear ressonante de raios γ .

A absorção ressonante máxima só acontece se a linha espectral para o processo de emissão, e para o processo de absorção, estiveram na mesma posição de energia E_0 . A seção de choque da absorção ressonante é descrita pela fórmula de Breit-Wigner [26]

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2}, \quad (3.4)$$

onde:

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{\alpha + 1}$$

é a seção de choque da absorção máxima; I_e e I_g são os números quânticos nucleares de spin do estado excitado e fundamental respectivamente; λ é o comprimento de onda do raio γ , e α é o coeficiente de conversão interna (para o ^{57}Fe $\alpha=8.21$).

Depois da absorção ressonante do raio- γ , o núcleo fica no estado excitado de energia $E_e = E_g + E_0$ por um tempo de vida média τ e logo experimenta uma transição voltando ao estado fundamental por emissão isotrópica de um raio γ ou elétrons de conversão devido à

conversão interna, os quais, na maioria dos núcleos Mössbauer ativos concorrem com a emissão de raios γ .

A ressonância nuclear de absorção de raios γ não acontece entre núcleos de átomos isolados ou moléculas (em estado gasoso ou líquido), por ter grande perda de energia de transição E_0 devido aos efeitos do recuo, que discutiremos a seguir.

3.1.3 Perda de Energia por Recuo e Alargamento Térmico

Se um fóton (raio γ) é emitido de um núcleo excitado de massa M e de energia média $E_0 = E_e - E_g$, o qual supõe-se no repouso antes do decaimento, um recuo é concedido ao núcleo o qual se move com velocidade v num sentido oposto ao da emissão do raio- γ com energia,

$$E_R = \frac{1}{2} Mv^2 \quad (3.5)$$

A lei de conservação do momento requer que

$$p_n = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (3.6)$$

onde p_n e p_γ são os momentos lineares do núcleo e do raio γ respectivamente, c é a velocidade da luz, e

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (3.7)$$

é a energia do raio γ emitido. Numa aproximação não relativística podemos escrever

$$E_R = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (3.8)$$

Como E_R é pequeno comparado com E_0 , podemos usar a seguinte fórmula para calcular a energia de recuo do núcleo em um átomo isolado :

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} = 5.37 \times 10^{-4} \frac{E_0}{A} eV, \quad (3.9)$$

onde A é o número atômico do núcleo e E_0 é dado em keV . Por exemplo, para a transição Mössbauer entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do ^{57}Fe ($E_0 = 14.4 KeV$), E_R é estimado em $1.95 \times 10^{-3} eV$. Isto é seis ordens de magnitude maior que a largura natural da linha espectral de transição em consideração ($\Gamma = 4.55 \times 10^{-9} eV$).

O recuo causa um deslocamento de $E_0 - E_\gamma$ na linha de emissão e um incremento de $E_0 + E_\gamma$ na linha de absorção. Como consequência a superposição entre as linhas diminui (Fig 3.1). As linhas de transição para a emissão e absorção estão separadas por uma distância $2E_R$ na escala de energias, a qual é aproximadamente 10^6 vezes maior que a largura natural da linha Γ . A sobreposição entre as duas linhas de transição na absorção nuclear ressonante, não é possível em átomos isolados ou moléculas em estado gasoso ou líquido.

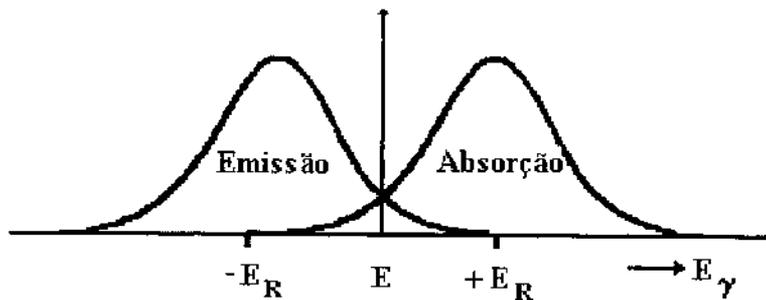


Fig. 3.1- Sobreposição para o átomo livre

Os átomos num gás nunca estão em repouso. Se a emissão de raios γ acontece enquanto o núcleo (ou átomo) está se movimentando a uma velocidade v_n , na direção de propagação do raio γ , o fóton- γ de energia E_γ recebe uma energia Doppler E_D ,

$$E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma, \quad (3.10)$$

a qual é adicionada a E_γ

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D. \quad (3.11)$$

Se um grande número de átomos se move isotropicamente numa distribuição Maxwelliana de velocidades, o alargamento Doppler médio da linha de transição é [25],

$$\overline{E_D} = \sqrt{2\overline{E_k} M v_n^2} = 2\sqrt{\overline{E_k} E_R} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_k}}{Mc^2}}, \quad (3.12)$$

onde

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} M \overline{v_n^2} \cong \frac{1}{2} K_B T \quad (3.13)$$

é a energia cinética média dos núcleos (átomos) em movimento. Para o ^{57}Fe $E_0=14.4\text{KeV}$, $E_R=1.95 \times 10^{-3}\text{eV}$, $\overline{E_D} \cong 10^{-2}\text{eV}$ a 300K. Portanto há uma pequena probabilidade para a absorção ressonante. Ainda no caso de perda de energia por recuo relativamente grande, as linhas de absorção e emissão se superpõem numa pequena região de energia (Fig. 3.1).

No estado sólido a situação é diferente. Aqui a absorção nuclear ressonante de raios γ é possível. Explicaremos brevemente porque.

No estado sólido o átomo ativo Mössbauer em consideração está fortemente ligado à rede. Se um raio- γ é emitido de um núcleo Mössbauer excitado, a correspondente energia de recuo pode ser assumida como consistindo de duas partes:

$$E_R = E_{tr} + \overline{E_{vib}}, \quad (3.14)$$

onde E_{tr} é a energia translacional transferida através do momento linear ao cristal como um todo, o qual contém o núcleo Mössbauer em consideração. E_{tr} pode ser avaliada usando a fórmula (3.8), na qual M é agora a massa de todo o cristal, o qual ainda em pós muito finos contém pelo menos 10^{15} átomos. A diminuição da E_{tr} em um fator de 10^{15} a faz completamente desprezível.

A energia de recuo E_R é grandemente transferida ao sistema vibracional da rede. A energia de recuo (átomo livre) E_R é maior que a energia de vibração característica da rede (fônon) porém menor que a energia de ligação ($\sim 25eV$); portanto o átomo Mössbauer permanecerá em sua posição na rede e dissipará a energia de vibração $\overline{E_{vib}}$, aquecendo as periferias da rede próximas ao átomo citado. Caso E_R seja menor que a energia do fônon característico (o qual é da ordem de $10^{-2}eV$ para sólidos), $\overline{E_{vib}}$ origina uma mudança na energia vibracional dos osciladores em múltiplos inteiros da energia $\hbar\omega$ do fônon, isto é, $0\hbar\omega, \pm 1\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \dots$, etc. O modelo nos diz que há uma certa probabilidade f que a excitação da rede não aconteça durante o processo de emissão- γ ou absorção- γ . Esta probabilidade f é chamada de fator f e denota a fração de fótons γ que são emitidos sem transferência de energia de recuo aos estados vibracionais da rede (transições com fônon zero) e é dado pela equação :

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2\langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right), \quad (3.15)$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é a componente média quadrática da amplitude de vibração do átomo emissor na direção do raio γ e λ é o comprimento de onda do raio γ .

O modelo de Einstein [25] assume um sólido composto de um grande número de osciladores harmônicos lineares, independentes entre si e vibrando com uma frequência ω_E . Neste modelo f tem a forma :

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{\hbar\omega_E}\right) = \exp\left(\frac{-E_R}{k\theta_E}\right), \quad (3.16)$$

Onde θ_E é a temperatura característica da rede e é dada por $k\theta_E = \hbar\omega_E$.

O modelo de Debye supõe que os osciladores tem uma distribuição contínua de frequências de 0 até no máximo ω_D . A temperatura de Debye é definida como $\hbar\omega_D = k\theta_D$. O modelo conduz à equação [25]:

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\}\right]. \quad (3.17)$$

A baixas temperaturas, onde $T \ll \theta_D$, a equação (2.17) se reduz a:

$$f = \exp\left[\frac{-E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\}\right], \quad T \ll \theta_D \quad (3.18)$$

No zero absoluto tem-se

$$f = \exp\left[\frac{-3E_R}{2k\theta_D^2}\right] \quad (3.19)$$

e no limite de altas temperaturas

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R T}{k\theta_D^2}\right], \quad T \gg \theta_D/2 \quad (3.20)$$

Destas equações pode-se chegar as seguintes conclusões:

1. f aumenta quando a energia de recuo diminui, isto é, diminuindo a energia de transição E_R .
2. f aumenta quando T diminui.
3. quanto maior é a temperatura de Debye (θ_D) do sólido, maior é f .

3.1.4 O Espectro Mössbauer

Em experimentos Mössbauer move-se a fonte e o absorvedor um em relação ao outro (Fig. 3.2.), numa forma controlada e registram-se os gamas transmitidos como uma função da velocidade relativa (velocidade Doppler). O espectro Mössbauer, transmissão relativa versus a velocidade Doppler, mostra a máxima ressonância e portanto mínima transmissão relativa a velocidades onde as linhas de emissão e absorção se sobrepõem. A velocidades altas ou baixas, a ressonância diminuirá até atingir o valor zero, ou seja a velocidades muito afastadas daquela que define a ressonância máxima.

O núcleo absorvedor excitado volta ao estado fundamental em aproximadamente $\sim 10^{-7}$ s, não obstante, se o coeficiente de conversão interna é grande, poucos raios- γ serão emitidos. Mais importante porém, é que a re-emissão não é direcional, ela acontece sobre um ângulo sólido de 4π . Conseqüentemente, o número de eventos secundários registrados no detetor num experimento de transmissão colimada são poucos e usualmente omitidos.

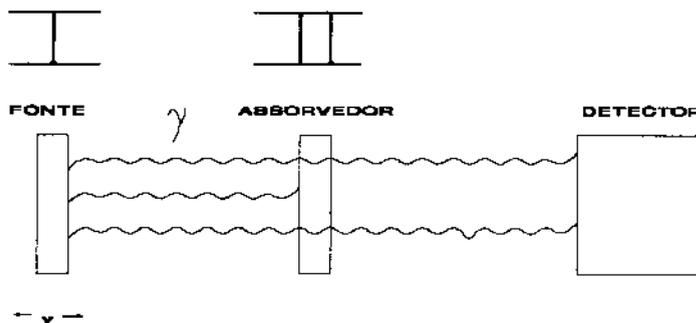


Fig. 3.2- Princípio de um aparato Mössbauer

3.2 Interações Hiperfinas

Um núcleo pode interagir com campos elétricos e magnéticos na região do núcleo. O hamiltoniano apropriado contém um número de termos, os quais representam diferentes classes de interações dependendo não só da multipolaridade dos momentos nucleares como também dos campos interagentes [24] :

$$H = H(e0) + H(m1) + H(e1) + \dots \quad (3.21)$$

O primeiro termo representa a interação coulombiana entre o núcleo e os elétrons na posição nuclear. Esta interação é chamada de interação monopolar e afeta os níveis de energia nuclear sem levantar sua degenerescência. O segundo termo $H(m1)$ refere-se ao acoplamento entre o momento dipolar magnético do núcleo e o campo magnético efetivo no núcleo. O terceiro termo manifesta as interações quadrupolares elétricas. $H(m1)$ e $H(e2)$ desdobram os níveis de energia nuclear em subníveis, sem deslocar o centro de gravidade do multiplete. Em espectroscopia Mössbauer só estas três classes de interações são consideradas. Interações de ordens maiores ($m3$, $e4$, etc.) podem ser omitidas porque suas energias são de várias ordens de magnitude menores que as interações $e0$, $m1$ e $e2$. A interação dipolar elétrica representada por $H(e1)$ em (3.21), tem paridade proibida.

A interação coulombiana altera a separação de energia entre o estado fundamental e o estado excitado do núcleo, causando um leve deslocamento na posição da linha de ressonância observada, por esta razão é geralmente conhecido como deslocamento isomérico (δ).

As interações quadrupolares elétricas e magnéticas geram espectros com linhas múltiplas, e conseqüentemente podem fornecer uma grande quantidade de informação.

3.2.1 O Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico origina-se do fato de que um núcleo atômico tem um volume finito, e os elétrons s têm probabilidade diferente de zero de penetrar no núcleo, passando uma fração do seu tempo dentro da região nuclear. Elétrons com momentos angulares nucleares diferentes de zero (elétrons p , d e f) não têm esta capacidade, a menos que se considere efeitos relativísticos, nesse caso os elétrons $p_{1/2}$ têm também uma probabilidade $\neq 0$ de estar na região nuclear. A carga nuclear interage principalmente com a nuvem de carga eletrônica s dentro das dimensões nucleares. Como resultado, o nível de energia nuclear será deslocado por uma pequena quantidade δE (Fig. 3.3).

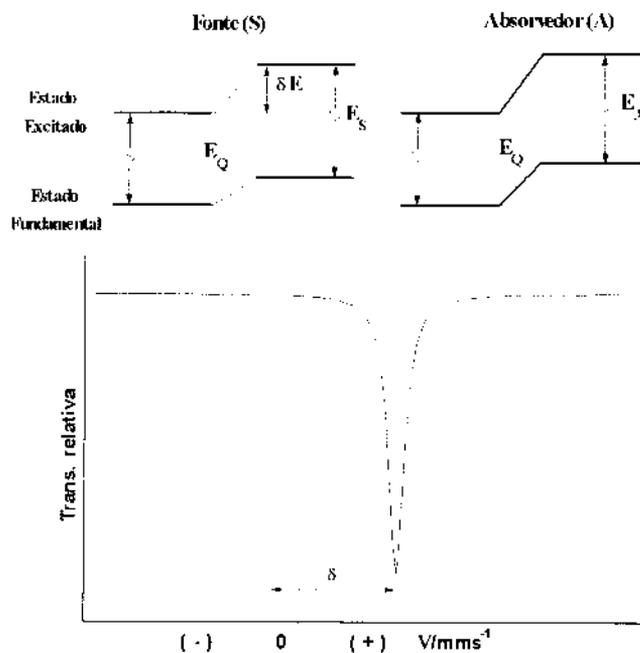


Fig. 3.3- Origem do deslocamento isomérico e o resultante espectro Mössbauer

A variação da energia eletrostática no modelo de carga pontual e raio finito, é dada por :

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\Psi(0)|^2, \quad (3.22)$$

onde a densidade eletrônica no núcleo é expressa em termos da função de onda eletrônica Ψ por $-e|\Psi(0)|^2$. Como o volume nuclear, em geral, é diferente para estados nucleares distintos o deslocamento eletrostático δE será diferente em cada estado nuclear. Assim, numa transição de um núcleo entre seu estado fundamental e um estado excitado, a mudança em energia de um raio- γ devido a este efeito de volume será:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^3 - R_g^3). \quad (3.23)$$

O deslocamento isomérico δ , como é medido num experimento Mössbauer, é uma diferença em energia entre dois meios químicos: A (absorvedor) e S (fonte). Da (3.23) pode-se ver que :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) \left[|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2 \right], \quad (3.24)$$

onde $\delta R = R_e - R_g$ é a variação de raio nuclear. A equação (3.24) representa o produto de um termo químico e outro nuclear. Se a densidade eletrônica é conhecida, o termo nuclear pode ser calculado e vice-versa. Na prática o termo nuclear é uma constante para uma transição determinada e a equação (3.24) torna-se:

$$\delta = \text{const} \left\{ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2 \right\}. \quad (3.25)$$

$|\Psi(0)|^2$ não deve ser confundido com o número de elétrons s no meio atômico. Ele é a densidade eletrônica s no núcleo, e como tal é afetada não somente pela população de elétrons s , mas também pelo efeito de blindagem dos elétrons p , d e f , pela covalência, e pela formação das ligações. Se $\delta R/R$ é positivo, um deslocamento isomérico positivo implica um aumento na densidade eletrônica no núcleo absorvedor em relação à fonte. Se $\delta R/R$ é negativa, o mesmo

deslocamento significa um decréscimo na densidade eletrônica s . Da discussão acima vemos que o deslocamento isomérico proporciona informações sobre as propriedades de ligação, valência e o estado de oxidação do átomo Mössbauer, assim como também da eletronegatividade e o número de ligantes coordenados.

3.2.2 O Desdobramento Quadrupolar

A interação do momento quadrupolar do núcleo com a principal componente do tensor gradiente de campo elétrico (EFG) diagonalizado $V_{ZZ} = \partial^2 V / \partial z^2$, criado no sítio nuclear pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas e pontuais da rede, desdobra o estado nuclear em subníveis com autovalores :

$$E_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.26)$$

onde I é o spin nuclear e $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$ é a componente z . O parâmetro de assimetria η é dado por:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$

com $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$; $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ portanto, $0 \leq \eta \leq 1$.

A interação quadrupolar elétrica desdobra o primeiro estado nuclear excitado do ^{57}Fe e ^{119}Sn ($I=3/2$) em 2 subníveis, como se indica na Fig. 2.4, com os autovalores

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_{ZZ} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.27)$$

A diferença de energia entre estes dois subestados é (no caso de EFG com simetria axial, $\eta=0$) :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (3.28)$$

Num experimento Mössbauer transições gama são possíveis entre o estado fundamental e ambos subestados $|I, \pm m\rangle$ do nível $I = 3/2$. Portanto num espectro Mössbauer, observamos duas linhas de ressonância de igual intensidade. A distância Δ entre as duas linhas corresponde exatamente à energia de desdobramento ΔE_Q . A quantidade observada Δ , é chamada de desdobramento quadrupolar. As duas fontes principais do EFG são as cargas dos ions distantes e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo. Podemos portanto, através do desdobramento quadrupolar e o deslocamento isomérico estudar entre outras coisas, as mudanças da estrutura geométrica que circunda os sítios dos átomos Mössbauer.

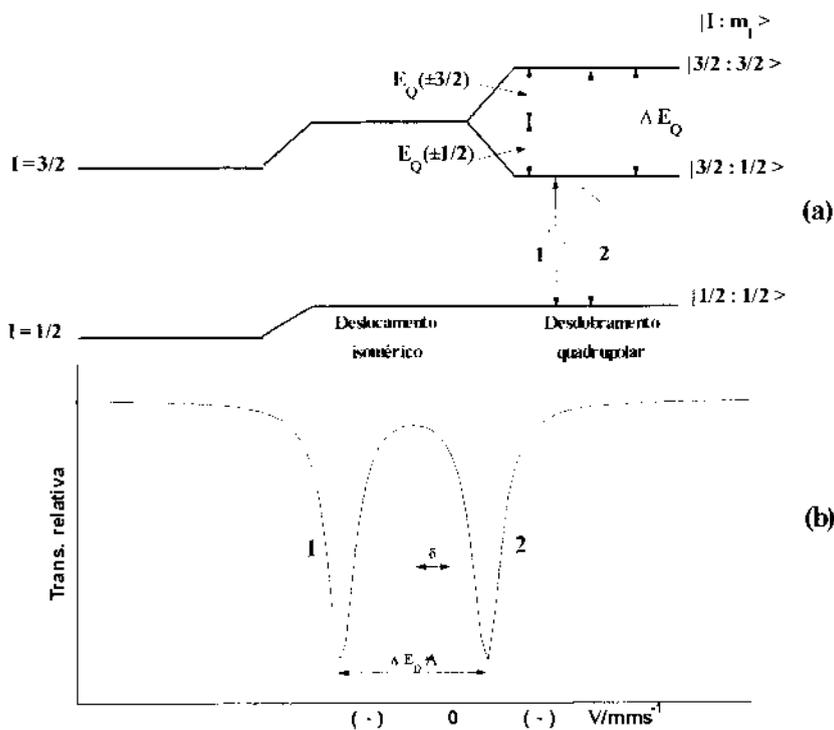


Fig. 3.4- a) Desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe com $l=3/2$ no estado excitado e $l=1/2$ no estado fundamental; b) espectro Mössbauer resultante.

3.2.3 O Desdobramento Magnético

Um núcleo atômico no estado de energia E com um número quântico de spin $I > 0$ possui um momento dipolar magnético não-zero μ e pode interagir com um campo magnético H no núcleo. A interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear, e pode ser descrito pelo hamiltoniano [24]:

$$H(mI) = -\mu \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (3.29)$$

onde μ_N é o magnéton nuclear de Bohr ($eh/2Mc$), I é o spin nuclear, e g é o fator nuclear [$g = \mu / (I\mu_N)$]. Diagonalizando a matriz de perturbações de primeira ordem, produz-se os autovalores de H como:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g\mu_N H m_I. \quad (3.30)$$

De (3.30) vemos que a interação dipolar magnética desdobra um estado nuclear $|I\rangle$ em $2I+1$ subestados igualmente espaçados, cada um deles sendo caracterizado pelo número quântico de spin nuclear magnético $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Na Fig. 3.5 é mostrado o desdobramento dipolar magnético para o ^{57}Fe com $I_e = 3/2$ e $I_g = 1/2$. Transições gama entre os subníveis do estado fundamental e os do estado excitado estão sujeitos às regras de seleção. Para radiação dipolar magnética (como no ^{57}Fe) somente as transições com $\Delta I, \Delta m = 0, \pm 1$ são permitidas, dando seis transições no ^{57}Fe . Num experimento Mössbauer se observa seis linhas de ressonância, o centróide do qual pode ser deslocado da velocidade zero por interação monopolar elétrica (IS).

Há varias fontes contribuindo ao campo magnético efetivo atuando no núcleo. As mais importantes são:

1. O campo de contato de Fermi H_S , o qual surge como um resultado da interação do núcleo com um desbalanceamento na densidade de spin dos elétrons s .
2. Uma contribuição H_L do movimento orbital dos elétrons de valência.
3. Uma contribuição H_D , a qual surge da interação dipolar do núcleo com o momento de spin do átomo.

Em casos onde duas ou mais redes magnéticas distintas estão presentes, o espectro Mössbauer dará o campo interno em cada sítio individual.

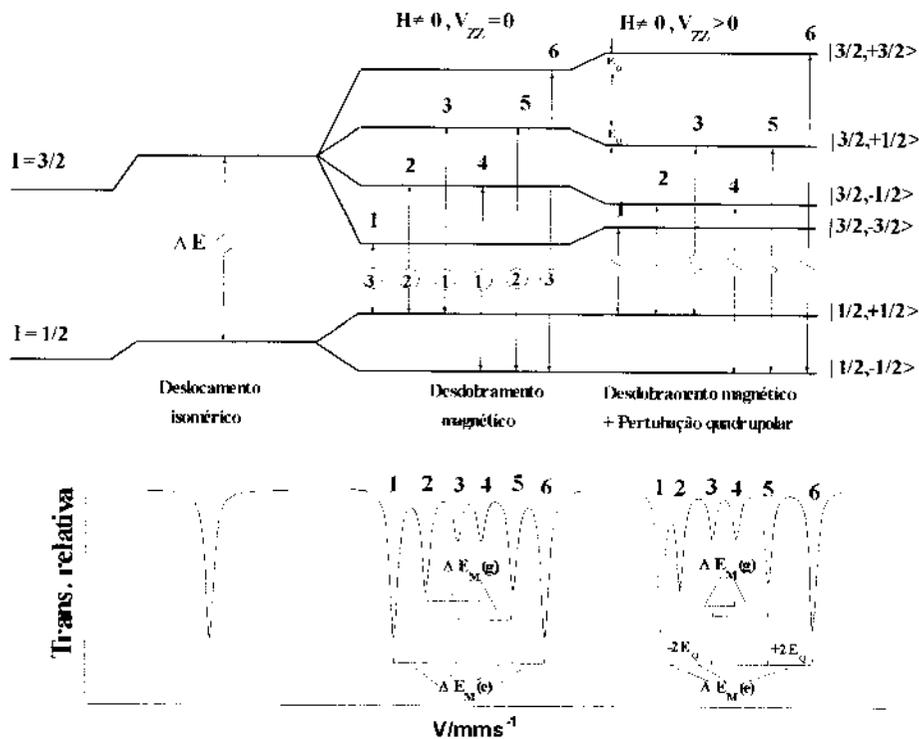


Fig. 3.5- Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante.

3.2.4 Interações Magnética e Elétrica Combinadas

Interações nucleares dipolares magnéticas puras são raramente encontradas nas aplicações do efeito Mössbauer, o ferro metálico é uma exceção. Frequentemente encontra-se que o estado nuclear é simultaneamente perturbado por interações dipolar magnética e

quadrupolar elétrica. Neste caso, os subníveis do estado $I=3/2$ do ^{57}Fe não estão igualmente espaçados como se mostra na Fig. 3.5. Assumindo $H(e2) \ll H(mI)$, o acoplamento quadrupolar pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética, e se encontra que os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são deslocados por uma quantidade $E_Q(\pm m_I) = \Delta/2$ a energias maiores e os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ são deslocados por E_Q a energias menores, sempre que V_{ZZ} é positiva. A direção do deslocamento de energia por E_Q é revertida se V_{ZZ} for negativa. Isto abre a possibilidade de determinar o sinal do acoplamento quadrupolar constante e portanto o sinal de V_{ZZ} .

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente do campo elétrico, com um campo hiperfino na direção (θ, ϕ) , Fig. 3.6, podemos escrever o hamiltoniano para a interação combinada como [26]:

$$H = -g\mu_N H \left[I_Z \cos \theta + (I_X \cos \phi + I_Y \sin \phi) \sin \theta \right] + \frac{eV_{ZZ}Q}{4I(2I-1)} \left[3I_Z^2 - I^2 + \eta(I_X^2 - I_Y^2) \right] \quad (3.31)$$

Se $H(e2) \ll H(mI)$ e se o tensor EFG é axialmente simétrico e seu eixo principal faz um ângulo θ com o eixo do campo magnético, a teoria de perturbações de primeira ordem dá a seguinte expressão geral para os autovalores:

$$H = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I| - 1/2} \frac{eQV_{ZZ}}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (3.32)$$

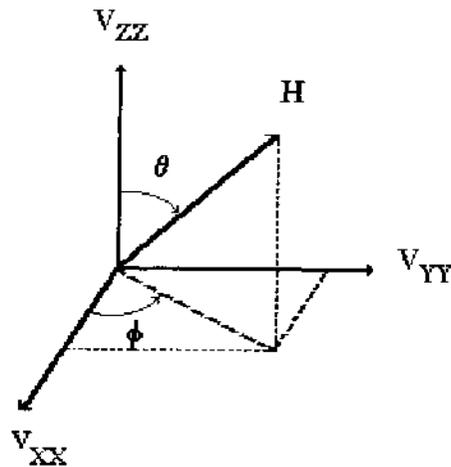


Fig.3.6- Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).

3.3 Esquemas de Decaimento γ

O isótopo usado em espectroscopia Mössbauer, neste trabalho, foi : ^{57}Fe . Na figura 3.7 mostra-se o esquema de decaimento γ para o ^{57}Co , onde os níveis de energia dos estados excitados também são mostrados.

Os parâmetros mostrados são:

E_γ Energia de transição do raio γ

Γ_r Largura natural de linha

$I_g, I_e (\pm)$ Números quânticos de spin nuclear do estado fundamental e do estado (paridade).

a Porcentagem da abundância relativa do isótopo ressonante.

$t_{1/2}$ Tempo de vida média do estado excitado.

α_T Coeficiente de conversão interna total.

E_R Energia do recuo do núcleo.

σ_0 Seção eficaz de absorção ressonante.

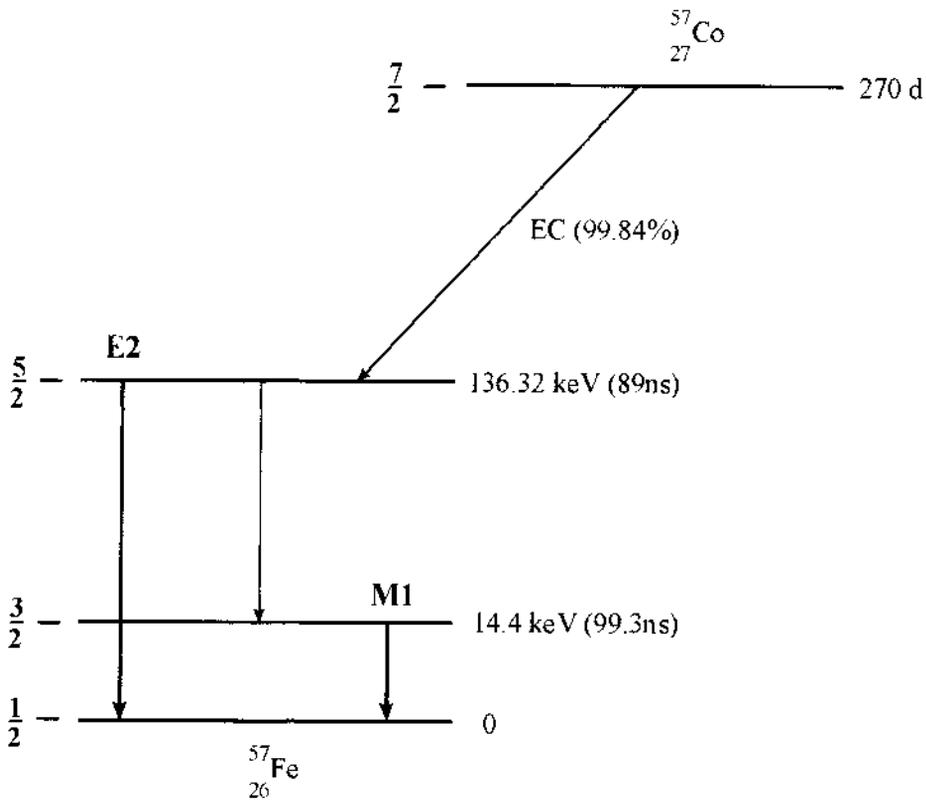


Fig. 3.7 Esquema de decaimento para o ^{57}Co mostrando as transições Mössbauer de 14.41 keV e 136.32 keV

Isotopo : ^{57}Fe

$$E_\gamma = 14.412 \text{ Kev}$$

$$\Gamma_\tau = 0.192 \text{ mm s}$$

$$I_e = \frac{3}{2}^- ; I_g = \frac{1}{2}^-$$

$$a = 2.17\%$$

$$t_{1/2} = 99.3 \text{ ns}$$

$$\alpha_\tau = 8.17$$

$$E_R = 0.195 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 2.57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Capítulo 4

Partículas pequenas e magnetoresistência em sistemas granulares

4.1 Partículas pequenas[28,29]

Partículas pequenas de metais ferromagnéticos têm a particularidade de formar monodomínios magnéticos abaixo de um tamanho crítico [30], com esta idéia é possível fazer uma estatística de paramagnetismo clássico com estes monodomínios. Se consideramos que estes não têm anisotropia magnética e possuem um momento magnético μ sujeitos a um campo magnético externo aplicado \mathbf{H} , as orientações serão regidas por uma distribuição de Boltzmann. O $\langle \mu \rangle$ terá a bem conhecida forma da função de Langevin:

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H}$$

A aproximação para altos e baixos campos externos H terá respectivamente as formas abaixo:

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \frac{\mu H}{3kT} \quad H \gg kT/\mu$$

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = 1 - \frac{kT}{\mu H} \quad H \ll kT/\mu$$

Estes momentos μ são o resultado de aproximadamente 10^5 átomos acoplados ferromagneticamente.

Em sistemas mais realistas, os monodomínios não são completamente isotrópicos mas têm contribuições anisotrópicas à energia total que podem estar associadas à forma da partícula, impostas por estresses, ou a estrutura cristalográfica da mesma. Se consideramos anisotropia com simetria uniaxial da forma:

$$E_K = KV \sin^2 \theta$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de simetria da partícula, V é o volume da partícula e K é a energia anisotrópica por unidade de volume. Se aplicarmos um campo magnético externo H paralelo ao eixo de simetria da partícula, a energia da partícula terá a seguinte expressão:

$$E = KV\sin^2\theta - \mu H\cos\theta$$

Com esta expressão da energia teremos uma distribuição de Boltzmann diferente em θ 's e a curva de magnetização não terá a forma da função de Langevin, mas pode-se obter resultados aproximados para baixos valores de campo da forma:

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \frac{\mu H}{3kT} \quad KV \ll kT$$

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \frac{\mu H}{kT} \quad KV \gg kT$$

onde ambas expressões são válidas para $K > 0$. Mas na realidade o que se tem é um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial, com seus eixos de simetrias distribuídos aleatoriamente, então, a magnetização inicial (baixos campos) permanecerá em $\mu H/3kT$ para todo valor de KV/kT e o termo que predomina na saturação é $kT/\mu H$ independente da direção de H e a magnitude de KV/kT .

Após a saturação destes conjuntos de monodomínios, temos que considerar que condições estes devem satisfazer para chegar a um estado de equilíbrio térmico depois que o campo H é retirado. No sólido, se as partículas são suficientemente pequenas estas experimentarão flutuações térmicas, as quais darão lugar a direções aleatórias nos momentos magnéticos.

Depois que o campo aplicado H é removido a remanência resultante variará com o tempo segundo a expressão:

$$M_r = M_s \exp(-t/\tau)$$

onde M_s é a magnetização de saturação, t o tempo decorrido depois da remoção do campo e τ é o tempo de relaxação. O tempo de relaxação é dado pela expressão:

$$1/\tau = f_0 \exp(-KV/kT)$$

onde o termo KV é a chamada barreira de energia, e f_0 é o fator de frequência da ordem de 10^9seg^{-1} . Desta expressão pode-se concluir que se o volume (V) da partícula é suficientemente grande, o tempo de relaxação aumentará de forma exponencial e poderia alcançar valores suficientemente grandes (correspondente a partículas estáveis) como ímãs permanentes.

Quando a partícula tem um volume tal que $KV \sim 25kT$ então $\tau = 10^2 \text{seg}$. A temperatura em que isto acontece chama-se “temperatura de bloqueio”. Se considerarmos a temperatura ambiente como temperatura de bloqueio, pode-se estimar o raio das partículas para vários materiais, considerando constantes de anisotropia de primeira ordem, por exemplo: 40 Å para Co hcp, 125 Å para Fe e 140 Å para Co fcc.

Consideremos o caso de relaxação em presença de campos magnéticos aplicados em sentido oposto a um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial alinhadas, as quais são estáveis na ausência de campo. A barreira de energia para reverter a magnetização será, desta vez, menor que KV e terá a expressão:

$$E = KV - \mu H + \mu^2 H^2 / 4KV$$

quando H é suficientemente grande, tal que a barreira de energia é diminuída aproximadamente a $25k_B T$. O processo de reversão pode ser ativado termicamente dentro do tempo da experiência (10^2seg). Este critério conduz ao resultado:

$$H_c = (2KV/\mu)[1 - 5(kT/KV)^{1/2}]$$

que é a força coercitiva destas partículas. Esta fórmula descreve a força coercitiva desde $T = 0$ K, onde vale $2KV/\mu$ que é o valor de Stoner-Wohlfarth, até $T = KV/25k_B$ onde o valor de $H_C = 0$. Acima desta temperatura prevalece um comportamento superparamagnético. Na Fig. 4.1 se mostra a dependência do campo coercitivo H_C com o tamanho das partículas de Fe, Co e $\text{CoO.Fe}_2\text{O}_3$. Ao diminuir o tamanho da partícula a coercitividade incrementará até chegar a um máximo para depois diminuir gradualmente e chegar a zero. Abaixo do tamanho do diâmetro para o qual partícula tem coercitividade zero esta terá um comportamento superparamagnético.

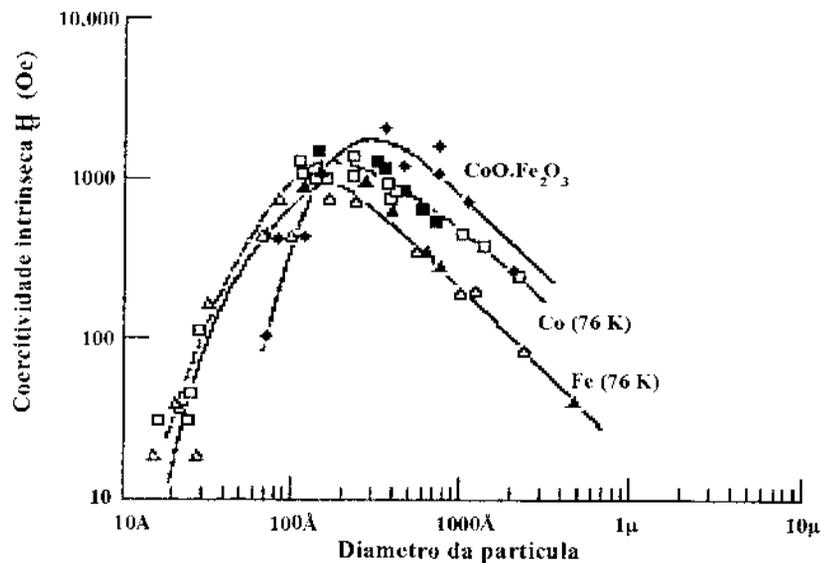


Fig. 4.1 Variação da coercitividade com o tamanho da partícula

Foi observado que o comportamento da magnetização em monodomínios magnéticos em equilíbrio termodinâmico para todos os campos, é idêntico ao comportamento do paramagnetismo atômico, exceto que estes monodomínios têm momentos extremamente grande e susceptibilidades altas.

Uma definição operacional de superparamagnetismo inclui pelo menos dois requerimentos. Primeiro, as curvas de magnetização não devem mostrar histeresis, já que o sistema deve estar em equilíbrio térmico; segundo, as curvas de magnetização para uma

amostra isotrópica devem ser dependentes da temperatura no sentido de que curvas tomadas a diferentes temperaturas devem aproximadamente se superporem nos gráficos de M vs. H/T depois de se fazer as correções para a dependência com a temperatura da magnetização espontânea.

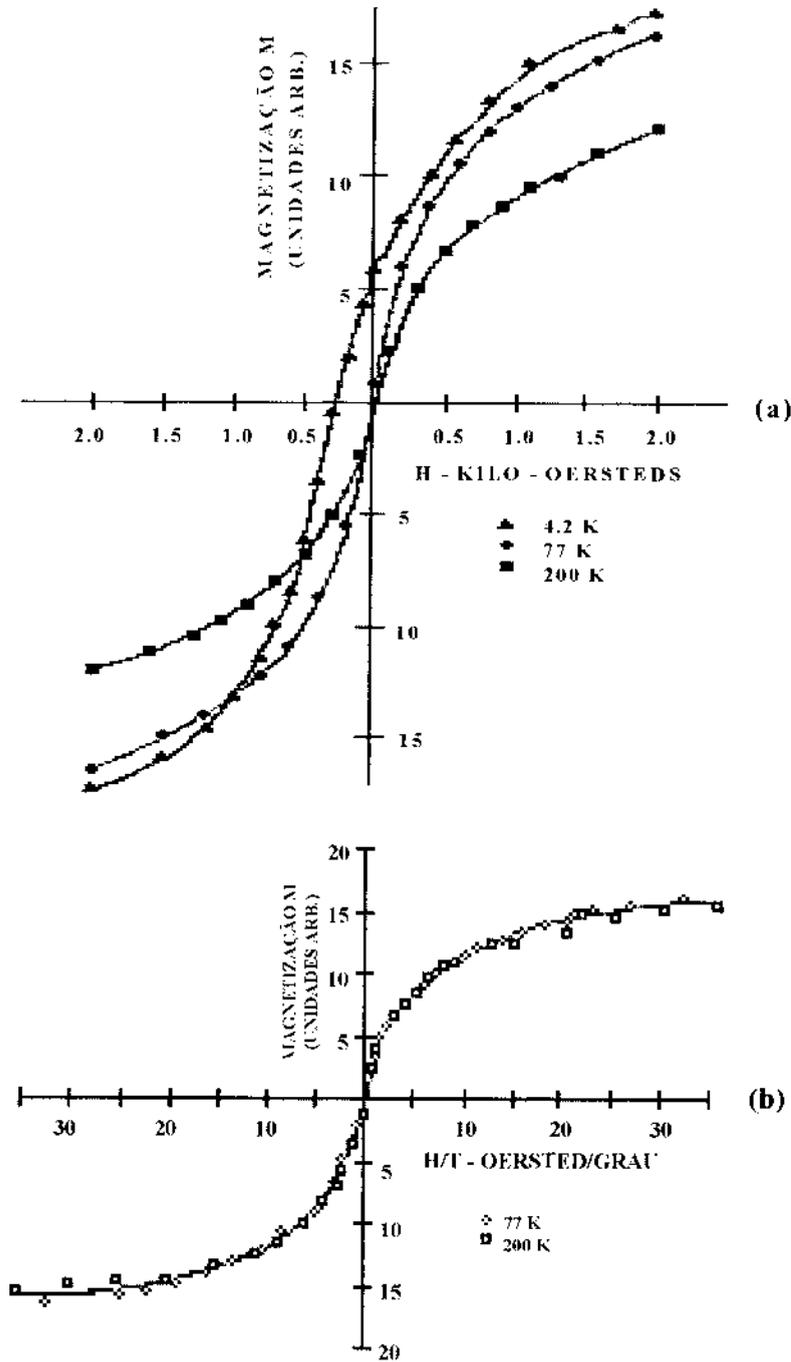


Fig.4.2 (a) Curvas de magnetização para partículas de ferro com 22 Å de raio suspensas em mercúrio. (b) superposição das curvas de M vs. H/T .

Observações experimentais do comportamento superparamagnético em partículas pequenas de Fe suspensas em mercúrio foi demonstrado por Bean e Jacob [39]. A Fig. 4.2 (a) mostra as curvas de magnetização para várias temperaturas e a Fig. 4.2 (b) mostra a superposição das curvas M vs H/T observadas para as medidas a 77 K e 200 K.

Todo este estudo dedicado a partículas pequenas é aplicado ao nosso sistema binário ferro-prata, no qual tem-se reportado comportamento superparamagnético de partículas de Fe na matriz da Ag preparados pela técnica de sputtering [14].

4.2 Magnetoresistência em sistemas granulares

Desde a descoberta da magnetoresistência gigante (GMR) e o acoplamento anti-ferromagnético em multicamadas de Fe/Cr [31,32], tem havido grande interesse de pesquisa neste campo, o que conduziu à descoberta de outros sistemas que exibem acoplamentos de camadas ferromagnéticas separadas com metais não magnéticos tais como Fe/Cu, Fe/Ag, Co/Cr, Co/Ru, Co/Cu etc.

Os modelos existentes que tratam de descrever este fenômeno da GMR em multicamadas podem ser resumidos nas seguintes situações:

- 1) Geometria CIP (Current in plane);
- 2) Geometria CPP (Current perpendicular to plane).
 - 1) Na primeira geometria a corrente flui no plano das multicamadas. Para esta geometria existem trabalhos com modelos clássicos [33] e quânticos [34] ambos baseados na existência de dispersão dependente do spin devido às imperfeições nas interfaces.
 - 2) Na segunda geometria a corrente flui perpendicular ao plano das multicamadas e um dos modelos [35] que descreve o fenômeno da GMR, propõe que se, na camada ferromagnética, a corrente é spin polarizada, deve ter acúmulo de spin ao redor da interface com o metal não magnético. Este acúmulo de spin dará lugar a uma queda de potencial extra ΔV , proporcional

a densidade de corrente J , tal que $\Delta V = Jr_{RI}$, onde r_{RI} é a chamada “Spin-coupled Interface Resistance”.

Mas também se observou que o efeito da magnetoresistência não só é característico de sistemas de multicamadas, mas também em sistemas granulares, nos quais se tem monodomínios magnéticos dispersos em matrizes de metais não magnéticos como descritos na seção anterior.

Antes de descrever algum modelo que caracterize o fenômeno da GMR em sistemas granulares é conveniente mostrarmos algum modelo que caracterize a condução de corrente em sistemas ferromagnéticos o qual nos servirá para obter uma expressão explícita para a GMR.

4.2.1 Resistividade elétrica em metais ferromagnéticos

O modelo que descreve melhor a resistividade elétrica em metais ferromagnéticos é o modelo desenvolvido por A. Campbell *et al.* [36] chamado “Two-current with spin-mixing” (TCSM). Em ligas ferromagnéticas separam-se os elétrons em dois grupos, os de elétrons com spin up e spin down. As propriedades de transporte para estes dois tipos de elétrons são descritas pelas equações de Boltzmann acopladas para cada spin do elétron. Nestes sistemas se assume que a corrente é transportada puramente por elétrons s e que o número de spin up e spin down são os mesmos. O fato de que só os elétrons s carregam a corrente, leva a considerar dispersão existente entre os elétrons $s-d$ assim também como $s-s$. Este modelo envolve a suposição de que as bandas de energia dos níveis s e d são esféricas, e que a probabilidade de dispersão depende só do módulo $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$ e do ângulo θ entre \mathbf{k} e \mathbf{k}' . O modelo TCSM dará como resultado para a resistividade elétrica:

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (4.1)$$

com $\rho_{\uparrow} = \mu/e^2 n\tau_{\uparrow}$, $\rho_{\downarrow} = \mu/e^2 n\tau_{\downarrow}$ e $\rho_{\uparrow\downarrow} = \mu/e^2 n\tau_{\uparrow\downarrow}$ os quais representam as resistividades das sub-bandas com spin- \uparrow e spin- \downarrow e a mistura de spin (spin-flip) respectivamente, μ é a massa efetiva dos elétrons s , e n é a densidade de elétrons com spin- \uparrow ou \downarrow

A aplicação deste modelo para ligas ferromagnéticas binárias [37,38] pode ser feita seguindo os passos descritos a seguir:

Para uma temperatura finita T a resistividade ρ_{σ} ($\sigma = \uparrow$ ou \downarrow) pode ser escrita como a soma da resistividade residual (em $T=0$) e o termo dependente de T :

$$\rho_{\sigma} = \rho_{0\sigma} + \rho_{i\sigma}(T)$$

também supondo que a não conservação do spin durante a dispersão é desprezível para $T = 0$, $\rho_{\uparrow\downarrow}(0) = 0$, obtém-se da equação (3.1)

$$\rho(T) = \frac{[\rho_{0\uparrow} + \rho_{i\uparrow}(T)][\rho_{0\downarrow} + \rho_{i\downarrow}(T)] + \rho_{\uparrow\downarrow}(T)[\rho_{0\uparrow} + \rho_{i\uparrow}(T) + \rho_{0\downarrow} + \rho_{i\downarrow}(T)]}{\rho_{0\uparrow} + \rho_{i\uparrow}(T) + \rho_{0\downarrow} + \rho_{i\downarrow}(T) + 4\rho_{\uparrow\downarrow}(T)} \quad (4.2)$$

Na faixa de baixas temperaturas onde as resistividades residuais $\rho_{0\uparrow}$ e $\rho_{0\downarrow}$ são muito maiores que $\rho_{i\uparrow}(T)$, $\rho_{i\downarrow}(T)$ e $\rho_{\uparrow\downarrow}(T)$ a expressão (4.2) se limita a termos de primeira ordem em $\rho_{i\sigma}(T)$ e $\rho_{\uparrow\downarrow}(T)$ obtém-se:

$$\rho_T = \rho(T) - \rho_0 = \left(1 + \frac{(\alpha - \mu)^2}{(1 + \alpha^2)\mu}\right) \rho_i(T) + \frac{(\alpha - 1)^2}{(\alpha + 1)^2} \rho_{\uparrow\downarrow}(T) \quad (4.3)$$

onde :

(i) $\rho_0 = \rho_{0\uparrow} \rho_{0\downarrow} / (\rho_{0\uparrow} + \rho_{0\downarrow})$ é a resistividade residual e $\alpha = \rho_{0\downarrow} / \rho_{0\uparrow}$

(ii) $\rho_i(T) = \frac{\rho_{i\uparrow}(T)\rho_{i\downarrow}(T)}{\rho_{i\uparrow}(T) + \rho_{i\downarrow}(T)}$ e $\mu = \rho_{i\downarrow}(T) / \rho_{i\uparrow}(T)$

para achar os valores de α , μ , $\rho_i(T)$ e $\rho_{\uparrow\downarrow}(T)$ se procede da seguinte forma:

usamos a relação:

$$\Delta(T) = \rho_{\text{alloy}}(T) - [\rho_{\text{alloy}}(0) + \rho_{\text{pure}}(T)]$$

$$\frac{1}{a} \frac{\Delta(T)}{\rho(0)} + \frac{1}{b} \frac{\Delta(T)}{\rho_{\text{pure}}(T)} = 1$$

onde $\rho_{\text{pure}}(T)$ é a resistividade de metal ferromagnético puro.

Acha-se valores de $\Delta(T)$ e $\rho_{\text{pure}}(T)$ para cada temperatura fixa e deduz-se os valores de a e b os quais são dados por:

$$a = \frac{[\alpha(1+2r) - (\mu + 2r)]^2}{\alpha[\mu + 1 + 4r]^2}$$

$$b = \frac{[\alpha(1+2r) - (\mu + 2r)]^2}{[\mu + r + \mu r][\alpha + 1]^2}$$

onde $r = \rho_{\uparrow\downarrow}(T) / \rho_{\text{pure}}^{\uparrow}(T)$, α e μ são definidas em (i) e (ii) respectivamente.

As medidas de a e b são feitas para cada temperatura fixa, para dois tipos de ligas binárias (com concentrações A e B) os quais irão dar o valor de 4 parâmetros α_A , α_B , μ e r . Para o valor de $\rho_i(T)$ usa-se o valor ideal do metal puro para ligas concentradas.

4.2.2 Teoria para magnetoresistência em sistemas granulares

Depois de ter descrito o modelo de TCSM para a resistividade em materiais ferromagnéticos, este será útil para descrever o fenômeno de magnetoresistência nestes sistemas.

Nos trabalhos de Xing *et al.* [40,41] obtém-se uma expressão explícita para a magnetoresistência para sistemas magnéticos granulares. Baseado no modelo TCSM relatado na seção anterior, e com a definição de resistividade na eq. (4.1)

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}$$

os tempos de relaxação $1/\tau_{\sigma}$ e $1/\tau_{\uparrow\downarrow}$ que dão origem a estas resistividades são dados por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\sigma}} &= \sum_{\mathbf{k}'} \left(1 - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'}{k^2}\right) P(\mathbf{k}'s\uparrow, \mathbf{k}s\sigma) + \sum_{\mathbf{k}'} \left(1 - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'}{k^2}\right) P(\mathbf{k}'s\downarrow, \mathbf{k}s\sigma) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}'} P(\mathbf{k}'s\uparrow, \mathbf{k}s\sigma) + \sum_{\mathbf{k}'} P(\mathbf{k}'s\downarrow, \mathbf{k}s\sigma) \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \\ \frac{1}{\tau_{\uparrow\downarrow}} &= \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'}{k^2} P(\mathbf{k}'s\uparrow, \mathbf{k}s\downarrow) \end{aligned}$$

onde $P(\mathbf{k}'i, \mathbf{k}j)$ é a probabilidade de transição entre os estados $(\mathbf{k}'i)$ e $(\mathbf{k}j)$, i e j indicam $s\uparrow$, $s\downarrow$, $d\uparrow$ e $d\downarrow$.

A partir destas equações e da definição de magnetoresistência obtém-se uma expressão explícita para a magnetoresistência como uma função global da magnetização em sistemas granulares.

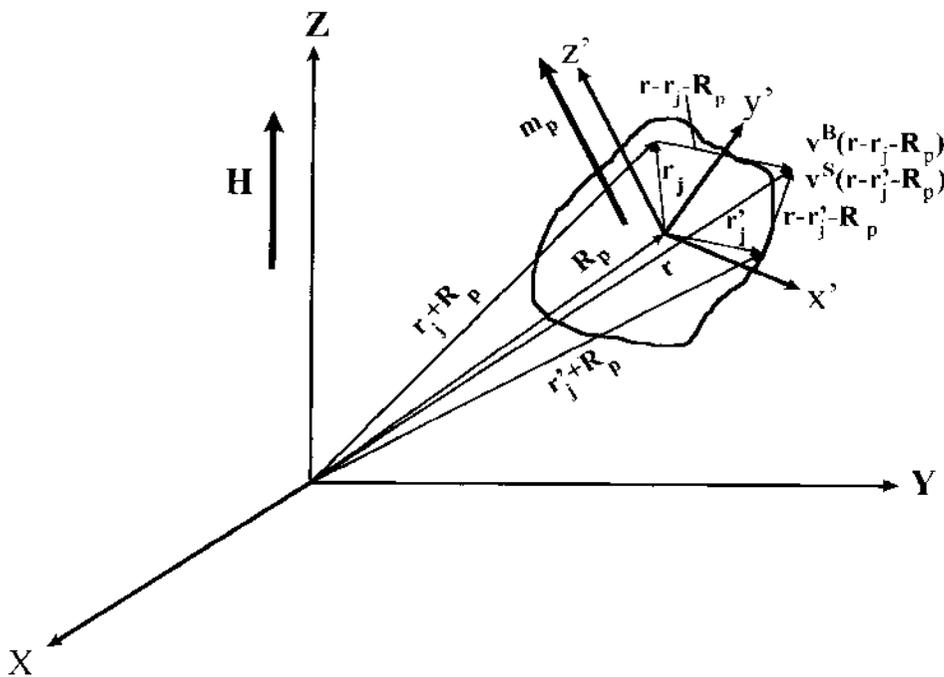


Fig. 4.3 Sistema de referência $x'y'z'$ com respeito ao sistema xyz . A p -ésima partícula está centrada no sistema de referência primado. O campo \mathbf{H} é paralelo ao eixo z e o momento \mathbf{m}_p é paralelo ao eixo z'

Assume-se que os portadores de carga são os elétrons s e que estes são dispersos em uma distribuição aleatória de potenciais $V^b(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j-\mathbf{R}_p)$ devido a impurezas, bem como dispersões devido a potenciais interfaciais $V^s(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j-\mathbf{R}_p)$, onde \mathbf{R}_p é a posição do grânulo p , \mathbf{r}_j é a posição do centro dispersivo relativo ao \mathbf{R}_p no bulk ou na superfície do grão, como está indicado na fig. 4.3. Também se assume que na matriz não magnética não existe dispersão dependente do spin.

Escolheremos um sistema de referência fixo no espaço xyz com o eixo z paralelo ao campo magnético \mathbf{H} , e um sistema de referencia $x'y'z'$ centrado na p -ésima impureza magnética com o eixo z' paralelo ao momento magnético \mathbf{m}_p (ver fig. 4.3). O sistema $x'y'z'$ está relacionado com o sistema xyz pelos ângulos de Euler $(\alpha_p, \beta_p, \gamma_p)$ onde β_p é o ângulo entre \mathbf{m}_p e \mathbf{H} . Os detalhes da álgebra não serão mostrados, só mencionaremos que é preciso fazer uma transformação dos estados do elétron sobre o sistema de referencia $x'y'z'$. O resultado para as resistividades ρ_{\uparrow} , ρ_{\downarrow} , ρ e magnetoresistência são os seguintes:

$$\rho_{\uparrow} = \rho_{\text{sym}} + \rho_{\text{asy}} \left(\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_s} \right), \quad \rho_{\downarrow} = \rho_{\text{sym}} - \rho_{\text{asy}} \left(\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_s} \right) \quad (4.3)$$

$$\rho = \frac{1}{2} \rho_{\text{sym}} \left[1 - \left(\frac{\rho_{\text{asy}}}{\rho_{\text{sym}}} \right)^2 \left(\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_s} \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

$$\frac{\rho(\mathbf{H}) - \rho(0)}{\rho(0)} = - \left(\frac{\rho_{\text{asy}}}{\rho_{\text{sym}}} \right)^2 \left(\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_s} \right)^2 \quad (4.5)$$

onde $\mathbf{M} = \left(\sum_p m_p \cos \beta_p \right) / v$ é a magnetização global, $\mathbf{M}_s = \sum_p m_p / v$ é a magnetização de saturação, e

$$\rho_{\text{sym}} = \left[(1 - \eta) \rho_0 + \frac{\eta}{2} (\rho_{\uparrow}^{(s)} + \rho_{\downarrow}^{(s)} + \rho_{\uparrow}^{(d)} + \rho_{\downarrow}^{(d)}) \right] e$$

$$\rho_{\text{asy}} = \frac{\eta}{2} (\rho_{\uparrow}^{(s)} + \rho_{\downarrow}^{(s)} + \rho^{(d)} + \rho^{(s)})$$

são as partes simétricas e assimétricas da resistividade, nas quais $\rho_{\delta}^{(s)}$ e $\rho_{\delta}^{(d)}$ com $\delta = +, -$ é dado por:

$$\rho_{\delta}^{(s)} = \frac{\mu}{ne^2} \frac{N^{(s)}(E_F)}{2\hbar} \int d\Omega \left(1 - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'}{k^2} \right) \left(n_B |v_{\delta}^B(\mathbf{k}', s, \mathbf{k}s)|^2 + \frac{\alpha_p}{v_p} n_S |v_{\delta}^S(\mathbf{k}', s, \mathbf{k}s)|^2 \right)$$

$$\rho_{\delta}^{(d)} = \frac{\mu}{ne^2} \frac{N_{\delta}^{(d)}(E_F)}{2\hbar} \int d\Omega \left(n_B |v_{\delta}^B(\mathbf{k}', d, \mathbf{k}s)|^2 + \frac{\alpha_p}{v_p} n_S |v_{\delta}^S(\mathbf{k}', d, \mathbf{k}s)|^2 \right) \quad (\delta = +, -)$$

Para a dedução deste resultado não foi considerada a contribuição da resistividade $\rho_{\uparrow\downarrow}$ devido ao spin-flip, já que se está interessado na discussão a baixas temperaturas.

É interessante ressaltar o fato de denominar as diferentes partes da resistividade do resultado final como simétrica e assimétrica. A zero campo magnético aplicado todos os elétrons experimentam igual número de dispersões e $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$, devido às orientações aleatórias das partículas magnéticas. As dispersões começam a tomar assimetria para os dois tipos de elétrons quando $H \neq 0$. Quando H aumenta sua intensidade, um dos tipos de elétrons se mostra mais condutor, sendo que os outros se mostram mais resistentes, quando $H \geq H_S$, $M/M_S = 1$ e os ρ_{\uparrow} e ρ_{\downarrow} alcançam sua máxima assimetria.

Se considerarmos a máxima GMR observada em experimentos do sistema Fe-Ag que é de 55% [42] e utilizarmos as equações (4.3) e (4.5), estimamos que a máxima assimetria da dispersão será $\rho_{\uparrow}/\rho_{\downarrow} \cong 6.74$ (ou $\rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow} \cong 6.74$ se $\rho_{\text{asy}} < 0$).

Capítulo 5

Parte Experimental

5.1 Amostras do sistema Fe-Ag processadas por MA (Mechanical Alloying).

Inicia-se a preparação das amostras para três classes de concentração de pós elementares de ferro e de prata nas concentrações de 15, 20 e 30% de Fe, cada amostra com um peso de 7 g.

Estas amostras de Fe e Ag foram misturadas nas concentrações anteriormente mencionadas e fez-se MA usando um vial cilíndrico de aço inoxidável com um volume de 70 cm³ montado em um sistema de quadro vibrante. No interior do vial colocou-se as ferramentas de moagem (4 bolas de aço inoxidável de 1 cm de diâmetro) e o pó de Fe e Ag. Adicionou-se às amostras com 15 e 20% de Fe algumas gotas de metanol que atuaram como agente de controle no processo da moagem.

Para reduzir os efeitos de oxidação trabalhou-se numa atmosfera de argônio. A Fig. 5.1 mostra o sistema de quadro vibrante utilizado.

As amostras foram denominadas da seguinte forma: xFeAg na qual x refere-se a concentração de ferro, e as enumeramos segundo a ordem de preparação:

Amostra I : 30FeAg;

Amostra II : 20FeAg;

Amostra III : 15FeAg.

Com o objetivo de acompanhar o processo da MA retirou-se sistematicamente amostras em intervalos regulares de tempo para a realização de medidas de raios X,

espectroscopia Mössbauer a TA e 4.2 K, magnetização a TA, resistividade AC e magnetoresistência para todas as amostras que resumiremos na tabela 5.1

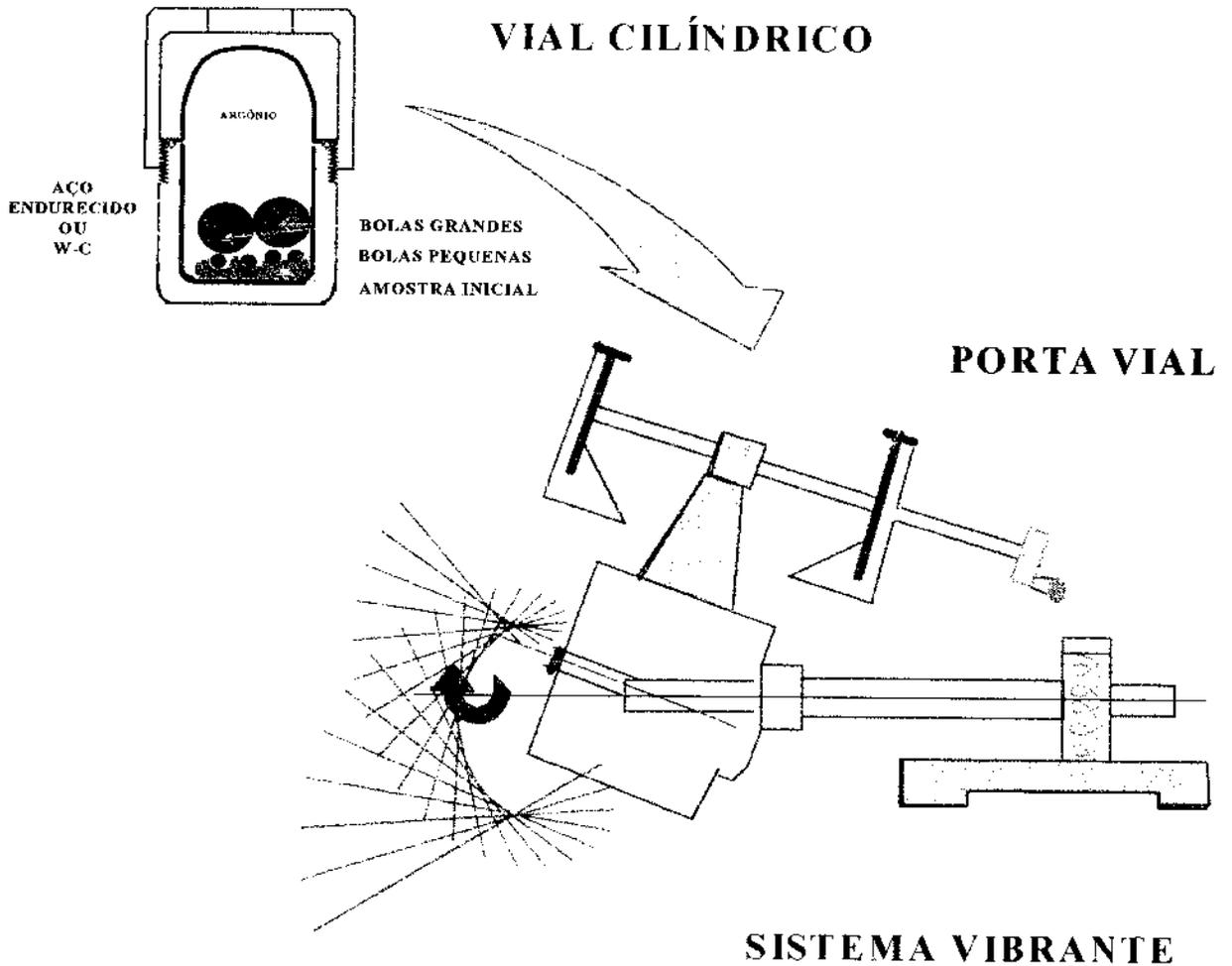


Fig. 5.1 Esquema de um equipamento de moagem tipo sistema vibrante.

Tabela 5.1 Tempos de MA para o recolhido de amostras do sistema Fe-Ag

Amostra	Tempos de moagem (horas)
30FeAg	100, 202, 300, 425, 550 e 761
20FeAg	100, 120, 170 e 202
15FeAg	100, 120, 170 e 215

5.2 Amostras do sistema $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ processadas por MA (Mechanical Alloying).

Também preparamos amostras por MA do sistema $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ a qual se inicia com pós elementares de Fe e Ag. Esta última porem tem um alto conteúdo de impurezas em Si e Pb. Como nas amostras anteriores, trabalhou-se nas mesmas condições e com as mesmas ferramentas de moagem.

Para esta amostra também acompanhou-se o processo da MA e retirou-se sistematicamente amostras a intervalos regulares de tempo para efeitos de medidas de raios X e espectroscopia Mössbauer a TA e 4.2 K, as quais estão resumidas na tabela 5.2.

Tabela 5.2 Tempos de MA par o recolhido de amostras do sistema $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$

Amostra	Tempos de moagem (horas)
$\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$	5, 15, 30, 42, 85, 130, 197, 270 e 399

5.3 Consolidação das amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg

Para a realização de medidas de resistividade e magnetoresistência, as amostras em pó tiveram que ser compactadas. A forma destas amostras tinha uma geometria de disco com um diâmetro de 5 mm e uma altura de 3 mm, as quais indicaremos a seguir:

30FeAg com 443 e 761 horas MA;

20FeAg com 62, 120 e 202 horas MA;

15FeAg com 60, 120, 170 e 215 horas MA.

Este grupo de amostras foi compactado a frio com uma força de 2.5 tonelada a qual foi aplicada gradualmente.

5.4 Amostras do sistema Fe-Hf processadas por MM e MA

5.4.1 Amostras processadas por MM

A MM foi feita sobre o intermetálico Fe_2Hf . Este composto intermetálico foi preparado pela técnica de forno de arco na estequiometria apropriada e seguida por um tratamento térmico para homogeneizar a amostra, a 900°C , durante 100 horas. O resultado deste processo foi a formação da fase de Laves C14 do tipo MgZn_2 [17]. Logo procedeu-se a MM neste composto intermetálico dentro de um vial cilíndrico, com um volume de 85 cm^3 , e com 4 bolas de aço (duas com 1 cm de diâmetro e duas com 0.5 cm de diâmetro) em um sistema de quadro vibrante, como mostrado na Fig. 5.1. Para evitar efeitos de contaminação da amostra na MM trabalhou-se em uma atmosfera de argônio, tanto no processo de moagem como na retirada da mesma. Esta amostra foi chamada MMFe_2Hf , na qual MM significa mechanical milling.

Assim como no sistema anterior, para acompanhar o processo da MM, retirou-se amostras em diferentes tempos para realizar medidas de espectroscopia Mössbauer, raio-X e susceptibilidade magnética, as quais estão resumidas na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Informação do tipo de medida para a amostra MMFe₂Hf

Tipo de Medida	Tempo de MM (horas)
Raios-X	0, 0.33, 0.67, 1, 2, 5, 13 e 30
Espectroscopia Mössbauer a TA	0, 0.33, 0.67, 1, 2, 5, 13 e 30
Espectroscopia Mössbauer a 4.2 K	0, 0.33, 1, 2, 13 e 30
Susceptibilidade magnética	-

5.4.2 Amostras processadas por MA

Iniciou-se a preparação de amostras para três tipos de concentração de pós elementares de ferro e de hafnio nas proporções de 67, 50 e 35% de Fe. Cada amostra com um peso de 5 gramas.

Estas amostras de Fe e Hf foram misturadas nas concentrações anteriormente mencionadas e fez-se a MA usando um vial cilíndrico de aço inoxidável, com um volume de 85 cm³, montado sobre um sistema de quadro vibrante como mostra a Fig. 5.1. No interior do vial colocou-se as ferramentas de moagem (3 bolas de aço inoxidável de 1cm. de diâmetro) e o pó de Fe e Hf. Para reduzir os efeitos de oxidação a MA foi feita numa atmosfera de argônio, o

que foi também utilizado para retirar as amostras para realização de medidas de espectroscopia Mössbauer, raios-X e suscetibilidade magnética.

Estas amostras de Fe e Hf foram chamadas de $MAFe_xHf_{(1-x)}$ com $x = 0.67, 0.50$ e 0.35 , onde MA significa mechanical alloying e x é a proporção do Fe. Na tabela 5.4 resumimos os tipos de medidas feitas para estas amostras para os diferentes tempos da MA.

Tabela 5.4 Informação do tipo de medidas para as amostras $MAFe_xHf_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.50, 0.35$). Na tabela estão especificados os tempos de MA (horas)

Tipo de medida	Amostra		
	$MAFe_{0.67}Hf_{0.33}$	$MAFe_{0.50}Hf_{0.50}$	$MAFe_{0.35}Hf_{0.65}$
Raios-X	0, 6, 12, 20	20	20
Espectroscopia Mössbauer a TA	6, 8, 9, 10, 11, 12, 20	20	20
Espectroscopia Mössbauer a 4.2 K	6, 11, 12, 20	20	20
Suscetibilidade magnética	11	-	20

5.5 Técnicas experimentais utilizadas.

5.5.1 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X são utilizadas para identificar as fases cristalográficas e acompanhar a evolução das estruturas produzidas por MA e MM. Também nos permitem observar a formação de novas linhas devidas a contaminações provenientes das ferramentas da moagem ou efeitos de oxidação.

As amostras do sistema Fe-Hf foram analisadas em um difratômetro Siemens da Pontifícia Universidade Católica (PUC) e as amostras do sistema $Fe_{0.30}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$ e

do sistema Fe-Ag foram analisadas com o difratômetro de pó, HGZ, da Freiburger Präzisionsmechanik, do CBPF. Foi utilizada a radiação $K\alpha$ do Cu com comprimento de onda de 1,5418 Å. A variação do ângulo do espalhamento 2θ foi de 20° a 90° com passos de 0.05° e os parâmetros de rede foram calculados a partir da posição dos principais picos de difração.

5.5.2 Espectroscopia Mössbauer

Daremos aqui os princípios básicos do funcionamento do equipamento Mössbauer utilizado neste trabalho. No equipamento se distinguem basicamente dois tipos de unidades de operação: A) As unidades de controle de energia e B) As unidades de aquisição de dados.

A) As unidades de controle de energia são:

- 1) O transdutor (Mössbauer velocity transducer, MVT-1000, Wissel).
- 2) Uma unidade de “driving”(Driving System, MR-260 or MR-250, Wissel) (U-DRV).

B) Unidades de aquisição de dados :

- 1) Um detector proporcional (DP) e a fonte de alta voltagem (FAV).
- 2) As unidades de amplificação de sinais (PRE-AMP. e AMP.)
- 3) Dois analisadores monocanal (Single Chanel Analyser, SCA 101, MWE), (SCH 1 e 2).
- 4) Analisador monocanal (System MBMCA 1). Este sistema é composto por: uma unidade MC, que inclui um analisador PHA; um discriminador; um analisador multicanal MCA; um gerador de funções, e uma interface IEEE 488.

A Fig 5.2 mostra a disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado neste trabalho.

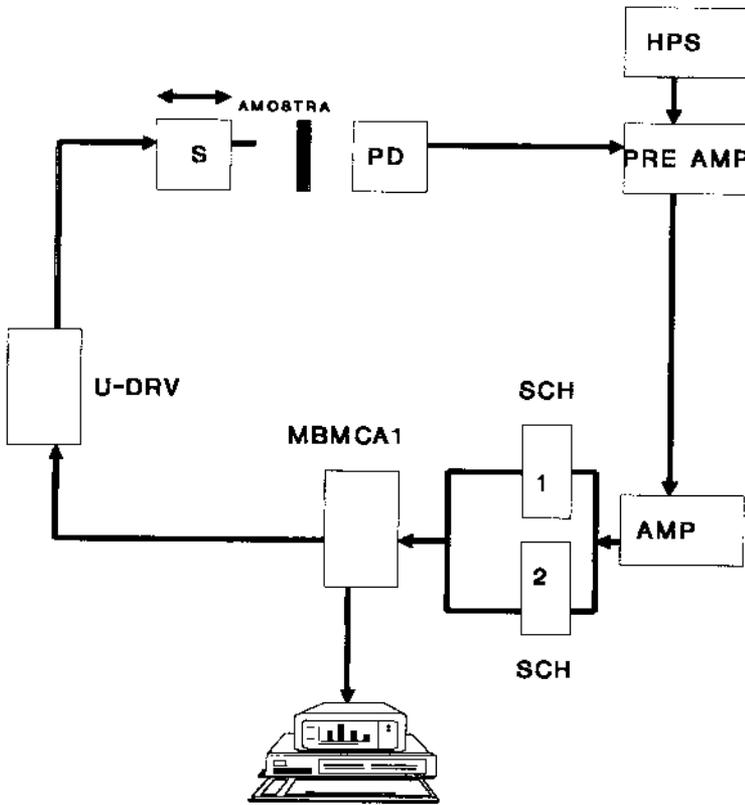


Fig. 5.2 Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.

O funcionamento básico do espectrômetro pode ser resumido da seguinte maneira:

O transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte. O movimento da fonte é relativo ao absorvedor e o efeito Doppler (ver Capítulo 3) que acompanha a radiação da fonte permite compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor induzido pelas interações hiperfinas. (ver apêndice A) O transdutor é composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS). A primeira está alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através da unidade de “driving”; esta última unidade, por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MBMCA 1.

A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina

motora em movimento. A corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um “sinal erro” que é minimizado (erro < 0,01%) pela unidade de driving, permitindo deste modo o controle da velocidade da fonte.

O MBMCA 1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais, os quais através de um sistema de janelas selecionam os pulsos correspondentes ao raio γ de 14.4 Kev e seu pico de escape, formado na mistura de gás, dentro do detector. Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal de 512 canais. O gerador de funções fornece um pulso cada vez que um ciclo do sinal é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais coincidem com a frequência do transdutor de forma que cada canal corresponde a uma determinada velocidade do transdutor. Finalmente depois que o último canal foi chamado, o analisador multicanal emite novamente um pulso, voltando a repetir a seqüência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados com os pulsos anteriores

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram obtidos com fontes de $^{57}\text{Co/Rh}$.

A interface IEEE 488 permite a conexão com o microcomputador . Para tal efeito se dispõe de “software”, que inclui um programa para um rápido ajuste de dados. Este programa permite fazer uma estimativa rápida dos parâmetros hiperfinos do espectro os quais podem ser utilizados como valores iniciais ao ajustar o espectro com programas mais sofisticados.

O programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe é o NORMOS descrito por R.A. Brand na referência [43].

5.5.3 Medidas a Temperatura de He Líquido (4.2 K)

Para as medidas a baixa temperatura usou-se um criostato de banho de hélio líquido, para isto utiliza-se o transdutor senoidal adaptado a um longo tubo metálico, tendo em seu interior uma haste fina com as devidas molas de acoplamento que propaga o movimento oscilatório. A fonte e o absorvedor são montados convenientemente na extremidade deste tubo, o qual é mergulhado diretamente no tanque de hélio, ficando a fonte e a amostra à temperatura de hélio líquido (4,2K).

5.5.4 Medidas a altas temperaturas

Para estas medidas as amostras foram colocadas num forno com um porta amostra de nitrato de boro e janelas de mylar, o qual permite realizar estudos *in situ* a temperaturas elevadas, e em diferentes condições de vácuo. O forno é colocado entre a fonte e o detetor, estando conectado a um controlador de temperatura e a uma bomba de vácuo. Esta bomba tem duas partes, a bomba primária que permite obter uma pressão de 10^{-4} atm, e a bomba difusora, na qual se pode obter uma pressão de até 10^{-6} atm. A fonte usada foi de ^{57}Co em Rh mantida à temperatura ambiente.

5.5.5 Determinação do peso do absorvedor

Previamente foram feitos os cálculos da quantidade de amostra por centímetro quadrado conforme o coeficiente de absorção de seus componentes químicos. Os absorvedores foram pesados a fim de se obter uma boa absorção, com uma baixa absorção não ressonante.

A otimização do peso do absorvedor pode solucionar o problema da largura de linha devido ao fato que a absorção depende também do experimento e uma série de parâmetros que são considerados como uma incerteza ou de parcial conhecimento.

Gary J. Long na referência [44] proporciona um método para o cálculo aproximado do peso ideal do absorvedor. Além disso, proporciona uma tabela com os coeficientes de absorção para os primeiros 94 elementos químicos com a energia específica para cada uma das sete radiações γ que são mais utilizadas em espectroscopia Mössbauer.

O peso ideal do absorvedor Mössbauer, por centímetro quadrado (t) conforme a aproximação está dado entre dois valores $2/\mu_e$, quando contagem do sistema é eficiente, e $1/\mu_e$, para uma contagem pouco eficiente, onde μ_e é o coeficiente de absorção da massa eletrônica.

Para o nosso cálculo utilizamos o primeiro caso em que o “background” das componentes é pequeno, então t está dado pela equação:

$$t = \frac{2}{\sum_i f_i \mu_{e,i}}$$

Onde f_i representa a fração da massa do elemento i presente no absorvedor. Por exemplo para a amostra $Fe_{30}Ag_{70}$

i	f_i	$\mu_{e,i} [cm^2/g]$	$f_i * \mu_{e,i}$
Fe	0,6745	104	70,1480
Ag	0,0304	24,5	0,7448

$$\sum_i f_i \mu_{e,i} = 83,0815$$

então $t = 0,0120$ gramas por centímetro quadrado

5.5.6 Medidas de Susceptibilidade Magnética

O sistema de medida de susceptibilidade AC, representado no diagrama de bloco da Fig. 5.3, permite obter a cada ponto o valor absoluto da susceptibilidade, utilizando-se como padrão um material paramagnético com temperatura de Curie-Weiss (Θ_{cw}) e constante de Curie C bem conhecidos.

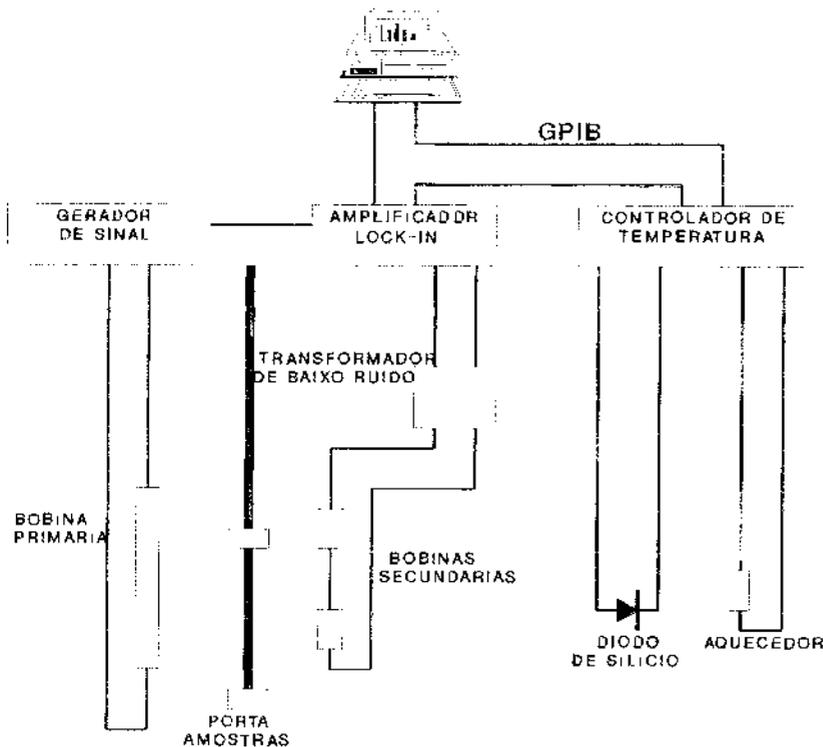


Fig. 5.3 Diagrama de bloco do sistema de susceptibilidade AC.

O conjunto de bobinas primárias e secundárias está montado na superfície externa de um tubo de vidro de parede dupla com vácuo de isolamento, com a bobina primária envolvendo externamente as secundárias. Todo o conjunto é mantido no banho de hélio líquido. No interior do tubo de vidro um longo tubo de kapton coberto com fios de cobre colados longitudinalmente permite uma boa homogeneidade da temperatura, e na sua superfície externa estão instalados o sensor de temperatura (no ponto médio) e dois

aquecedores (um em cada extremidade). Por dentro do tubo de kapton, passa a haste onde estão montados dois porta-amostras, em um dos quais é colocado a amostra padrão, de...

Dois pneumáticos movimentam as amostras, um com deslocamento longo para a troca de amostras e outro com deslocamento igual a separação entre os centros das bobinas secundárias.

Um gerador de frequências envia um sinal para a bobina primária e o mesmo sinal é enviado para o amplificador “lock-in” como sinal de referência. A mudança da indutância das bobinas secundárias quando preenchidas pelas amostras é traduzida por uma variação de voltagem nos terminais das mesmas. Esta voltagem é medida pelo amplificador “lock-in”, que a decompõe em fase e em quadratura com o sinal de referência, a primeira mede a parte real e a segunda mede a parte imaginária da susceptibilidade.

5.5.7 Medidas de Resistividade AC

O sistema de medida de resistividade AC representado no diagrama de blocos da fig.5.4, está baseado no método das quatro pontas das quais duas servem para o contato onde passa a corrente (I) e duas para a medida da voltagem (V). O contato elétrico entre os fios e a amostras foi feito com tinta de prata ou com índio.

A leitura da resistência (R) é feita através da lei de Ohm ($R=V/I$). Em nosso caso não foi possível determinar a resistividade a partir de R porque nossas amostras tinham uma geometria em forma de disco e a distância entre os contatos não era regular; então só trabalhamos com a resistividade relativa com relação a 300 K.

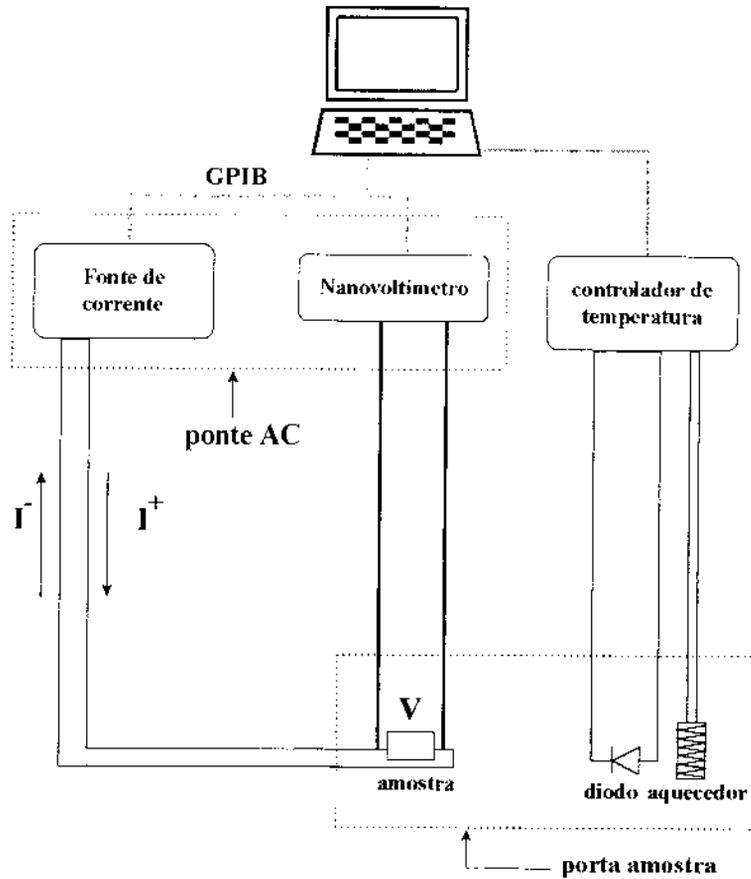


Fig. 5.4 Diagrama de blocos do sistema de resistividade AC

5.5.8 Medidas de Magnetoresistência

Na medidas de magnetoresistência, como nas medidas de resistividade, foi utilizado o método das quatro pontas, mas neste caso as medidas foram feitas sob ação de um campo magnético externo gerado por uma bobina supercondutora. Estas bobinas podem gerar um campo magnético de até 8 Tesla e devem estar mergulhadas em He líquido. Nós fizemos medidas de magnetoresistência a temperatura fixa de 4.2 K e das leituras das resistências $R(H)$ calculamos a magnetoresistência a partir da relação:

$$100 \times \left[\frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)} \right]$$

Capítulo 6

Apresentação e discussão dos resultados do sistema Fe-Ag

6.1 Difração de raios X das amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg.

A fig. 6.1 mostra o padrão de difração de raios X (XRD) para as amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg com 761, 202 e 215 horas moagem, respectivamente. Para estas amostras na fase final do tratamento, os picos de difração são bem pouco alargados misturando os picos de difração da fase Fe- α e da fase fcc da Ag, como indicado na figura. Também pode-se notar que a largura de linha do plano (111) da Ag varia com a composição. Os picos da fase fcc do plano Ag(111) foram ajustadas com linhas lorentzianas, com larguras de linhas de : $0.59(4)^\circ$, $0.54(2)^\circ$ e $1.05(1)^\circ$ para as amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg, respectivamente. Não se observou deslocamento apreciável do plano Ag(111) o qual está centrado em $38.17(10)^\circ$. Com estas larguras de linha podemos estimar o tamanho efetivo dos cristalitos da fase fcc a partir da fórmula de Scherrel em ~ 14.2 nm, 15.1 nm e 8.1 nm para as amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg respectivamente. Para a amostra 15FeAg observa-se, numa escala ampliada, picos que podem ser indexados com os planos do composto Fe₃C (cementita) os quais não serão apresentados nesta seção. Esta última fase será discutida com maior detalhe nas seções 6.5 e 6.6.

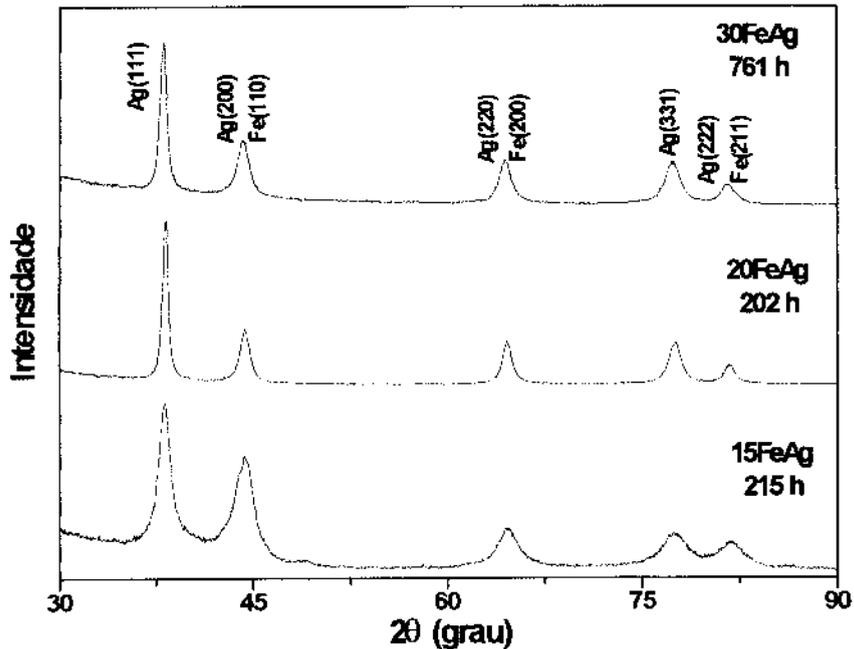


Fig. 6.1 Padrão de difração de raios X para as amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg com 761, 202 e 215 horas MA respectivamente

6.2 Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra 30FeAg

6.2.1 Parâmetros hiperfinos à temperatura ambiente (TA)

A fig. 6.2 mostra os espectros Mössbauer a TA da amostra 30FeAg com seus respectivos gráficos de contribuições cristalinas. Para ajustar estes espectros utilizamos as seguintes componentes : uma componente Fe- α , sexteto SII e um dublete DII. Na tabela 6.1 apresentamos os parâmetros hiperfinos Mössbauer resultante do ajuste dos espectros obtidos a TA para esta amostra, onde IS (isomer shift) é o deslocamento isomérico em relação ao Fe- α , QS (quadrupole splitting) é o desdobramento quadrupolar, WID é a largura de linha, BHF é o campo magnético hiperfino. Só nos parâmetros hiperfinos variáveis nas componentes cristalinas colocaremos valores parêntesis de erros, os demais serão fixos. Isto se fará para todos os ajustes dos espectros Mössbauer nesta tese.

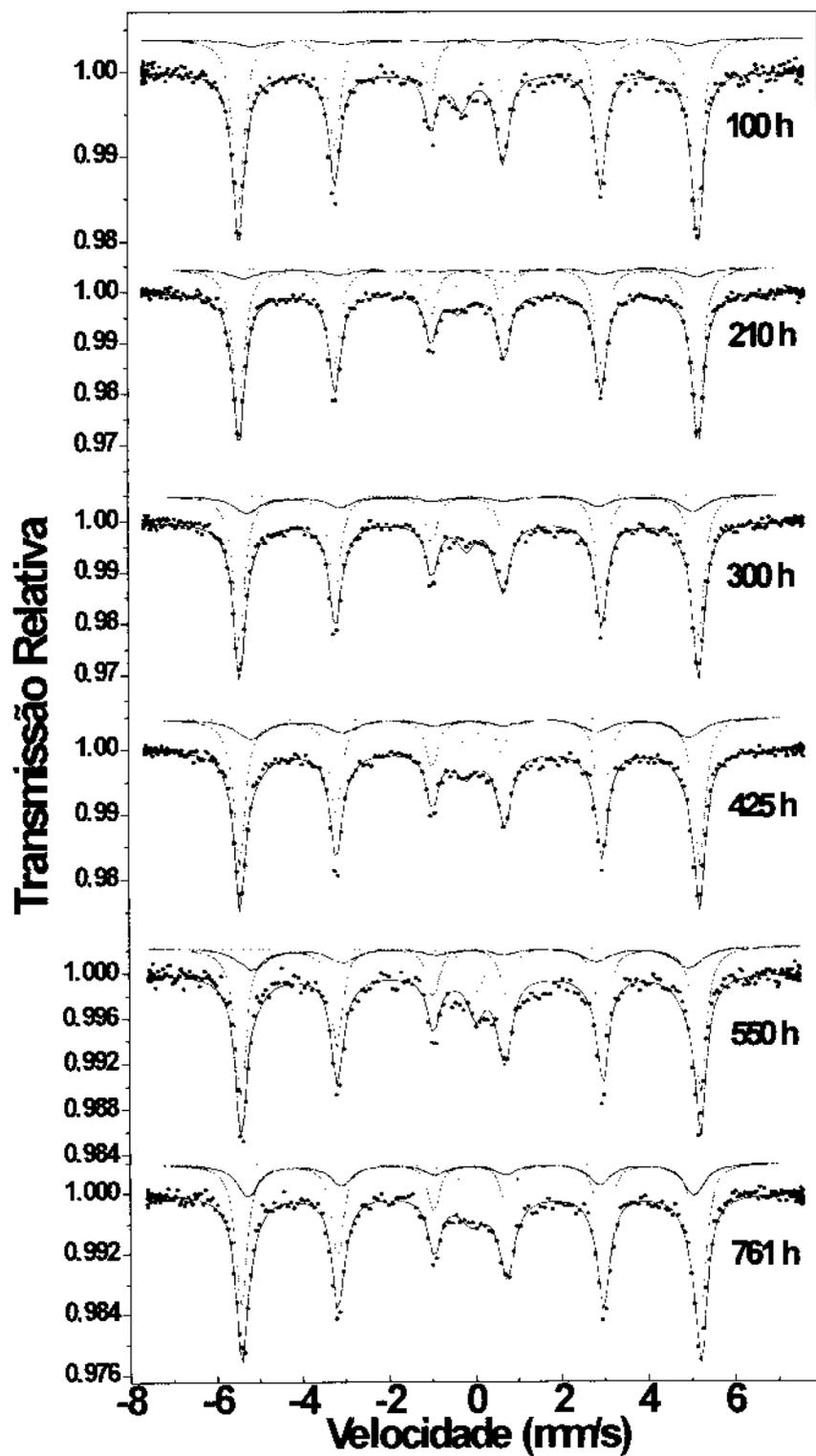


Fig 6.2 Espectros Mössbauer a TA da amostras 30FeAg correspondentes aos tempos de moagem indicados.

Observa-se que para todos os tempos de moagem é bem clara a presença da componente Fe- α devido às partículas de ferro iniciais, até com tempos de mais de 700 horas MA. Além da componente Fe- α , também se apresenta o sexteto SII e o dublete DII. A contribuição devido ao dublete DII é atribuída a formação de liga Fe-Ag, mas para tempos superiores a 300 horas MA, esta componente também pode incluir a formação de óxido de Fe⁺³. Esta mudança na interpretação do dublete DII ficará esclarecida na descrição das medidas a 4.2 K. Observamos que com o passar do tempo de moagem, aumenta ligeiramente a largura das linhas dos espectros Mössbauer, indicando o aumento da componente SII, assim como da área relativa da componente DII.

Após 761 horas MA o espectro Mössbauer ainda apresenta o Fe- α com uma área relativa de ~60%, a componente HFMD aparece com um área relativa de ~27% com pico máximo em ~32 T, que é ligeiramente menor do que o campo magnético hiperfino do Fe- α e o dublete DII com um QS ~ 0.78 mm/s e um IS ~ 0.42 mm/s, com uma área relativa de ~13%.

A fig. 6.3 mostra a variação percentual das áreas relativas com o tempo de moagem das componentes nos espectros Mössbauer, na qual observa-se simplesmente que o Fe- α diminui gradualmente sua área relativa para dar lugar a formação das componentes SII e DII.

TABELA 6.1 Parâmetros hiperfinos à TA da amostra 30FeAg
(IS em relação ao Fe- α)

Tempo (Hrs)	Fe- α				SII				DII			
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)	AREA (%)
100	0.01(1)	33.0	0.31	81.81	0.08(9)	31.5(5)	0.70	6.99	0.32(2)	0.90(3)	0.40(7)	11.2
210	0.01(1)	33.0	0.31	80.00	0.06(5)	32.6(3)	0.70	10.68	0.30(2)	1.02(4)	0.40	9.32
300	0.01(1)	33.0	0.31	72.49	0.04(3)	32.1(3)	0.70	19.32	0.33(2)	0.74(3)	0.40	8.19
425	0.01(1)	33.0	0.31	67.94	0.03(2)	31.4(3)	0.80	23.18	0.35(2)	0.83(3)	0.50(5)	8.88
550	0.02(1)	33.0	0.31	64.54	0.02(3)	31.3(4)	0.80	24.22	0.44(2)	0.59(3)	0.40	11.24
761	0.01(1)	33.0	0.31	61.79	0.01(2)	32.0(1)	0.60	26.78	0.42(3)	0.77(5)	0.65	11.43

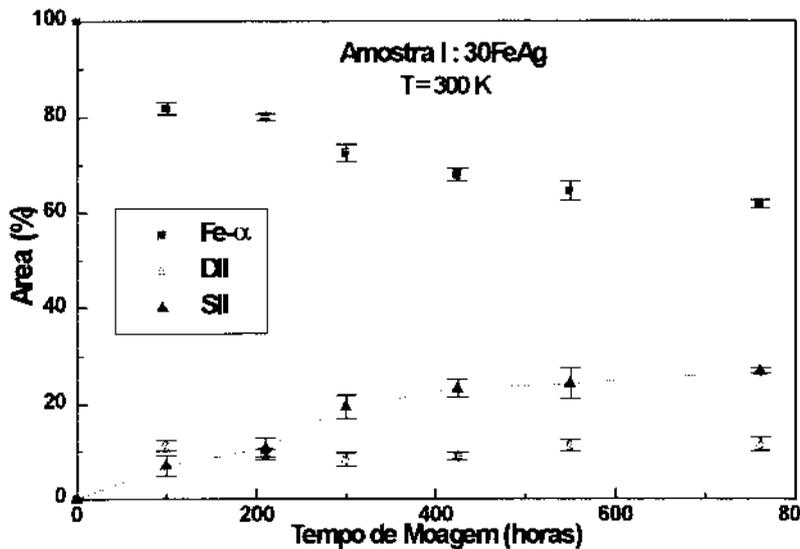


Fig. 6.3 Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra 30FeAg

6.2.2 Parâmetros hiperfinos à temperatura de He líquido (4.2 K)

A fig. 6.4 mostra os espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra 30FeAg com seus respectivos gráficos de componentes cristalinas. Seus respectivos parâmetros hiperfinos estão apresentados na tabela 6.2. Estes espectros foram ajustados utilizando as seguintes contribuições : uma componente magnética cristalina Fe- α atribuída a partículas de ferro, um sexteto SII e componente magnética cristalina MII atribuída ao ordenamento do óxido de

Fe^{-3} . É observado que a 100 horas MA, o $\text{Fe-}\alpha$ predomina no espectro Mössbauer com uma área relativa de $\sim 80\%$ e com um campo magnético hiperfino de ~ 33.9 T. A componente SII apresenta um campo hiperfino de 35.4 T que é ligeiramente maior do que o do $\text{Fe-}\alpha$; além disso não se observa a contribuição da componente MII devido ao ordenamento do óxido Fe^{-3} . Podemos assumir que o dublete DII, obtido a 100 horas MA desta amostra no espectro Mössbauer a TA, pode ser atribuído à formação de liga Fe-Ag, já que tem parâmetros hiperfínicos característicos, conforme publicações prévias [48]. A partir de 300 horas MA, a contribuição devido ao $\text{Fe-}\alpha$ diminui sua área relativa a $\sim 64\%$ e aparece a contribuição da componente magnética MII com campo magnético hiperfino de ~ 50 T nos espectros Mössbauer, o que é característico do ordenamento magnético de óxido de Fe^{+3} , e a componente SII aparece com um campo hiperfino de ~ 35 T. Com o decorrer do tempo de moagem, observa-se um ligeiro aumento das larguras de linha nos espectros indicando o aumento da contribuição da componente SII, assim como também da contribuição devida à formação de Fe^{-3} .

Após 761 horas MA a componente $\text{Fe-}\alpha$ não apresenta mudanças no seu campo hiperfino de 33.9 T com uma área relativa de $\sim 49\%$; a componente SII apresenta um campo hiperfino em ~ 34.6 T, que é maior que o $\text{Fe-}\alpha$, e a componente MII mantém o campo hiperfino de ~ 50 T com um área relativa de $\sim 10\%$. Esta última componente também pode ser atribuída a formação de partículas pequenas de Fe^{+3} pelo fato de possuir uma largura de linha muito grande de ~ 0.7 mm/s. Na fig. 6.5 se mostra mais claramente como é a variação com o tempo de moagem da intensidade relativa, das componentes nos espectros Mössbauer a 4.2 K para esta amostra.

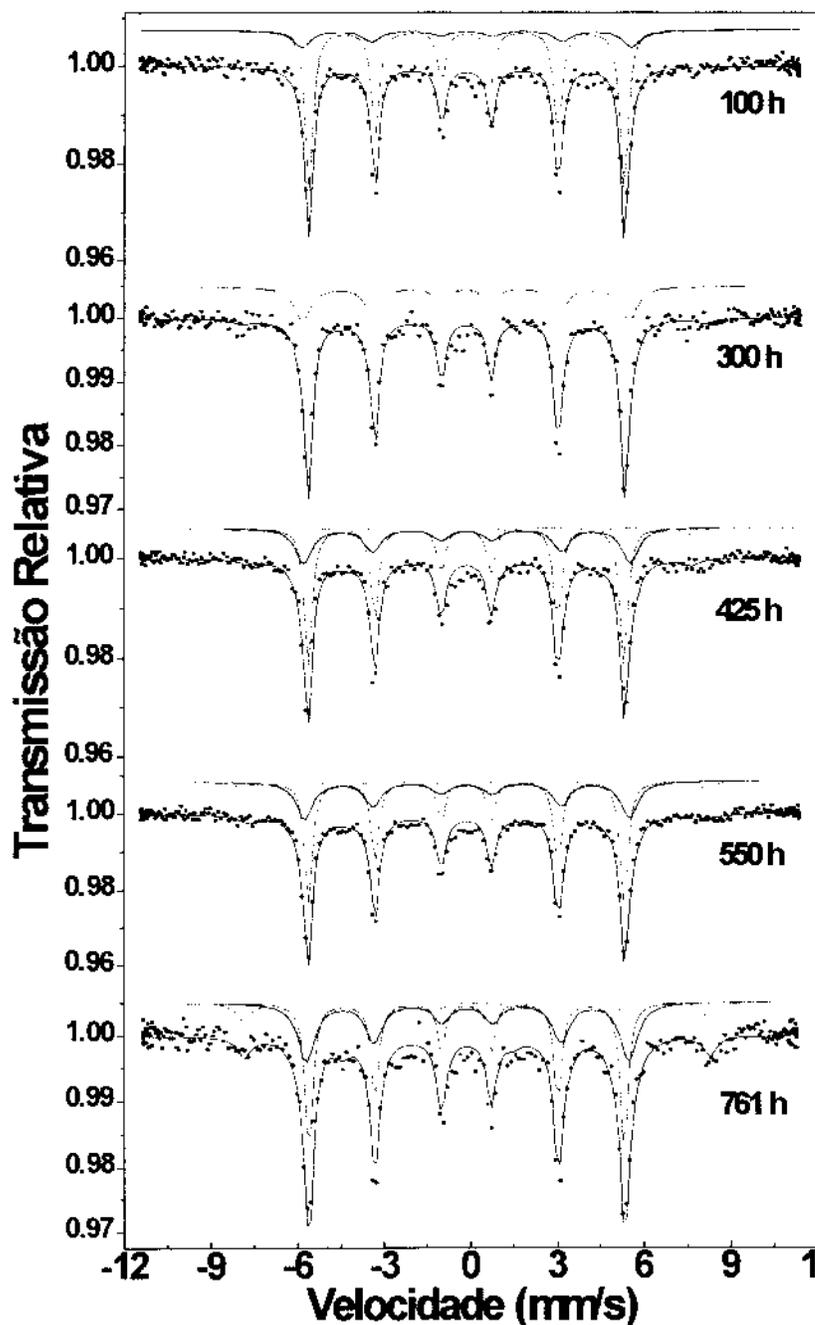


Fig. 6.4 Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra 30FeAg correspondentes aos tempos de moagem indicados.

A partir dos valores de campos magnéticos hiperfinos para as componentes Fe- α e SII a 4.2 K e TA, podemos estimar a variação dos BHF's de ambas as componentes. Para a componente SII observa-se um maior BHF a baixas temperaturas em comparação com a componente Fe- α , mas decresce de forma mais rápida e é menor a TA, o que pode ser interpretado como uma temperatura de Curie T_C menor desta componente em comparação

com o Fe- α . Esta pode ser entendida atribuindo-se a componente SII a átomos de Fe na superfícies das partículas pequenas de Fe. Este comportamento também foi reportado em partículas nanocristalinas de Fe produzidas por outras técnicas [47,58].

TABELA 6.2 Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra 30FeAg
(IS em relação ao Fe- α)

Tempo (h)	Fe- α				SII				MII			
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)
100	0.00(1)	33.89	0.32	80.61	0.00(6)	35.4(3)	0.70	19.39	-	-	-	-
300	0.00(1)	33.89	0.31	63.87	-0.02(3)	35.1(3)	0.70	31.55	0.24(9)	49.8(9)	0.70	4.58
425	-0.01(1)	33.89	0.32	60.18	0.02(2)	35.1(2)	0.70	33.57	0.20(8)	46.9(6)	0.70	6.25
550	0.00(1)	33.89	0.32	55.08	0.01(2)	34.9(1)	0.70	36.32	0.31(6)	48.9(4)	0.90	8.61
761	-0.02(1)	33.89	0.32	48.28	0.02(2)	34.6(2)	0.30	41.20	0.36(4)	50.0(3)	0.60	10.52

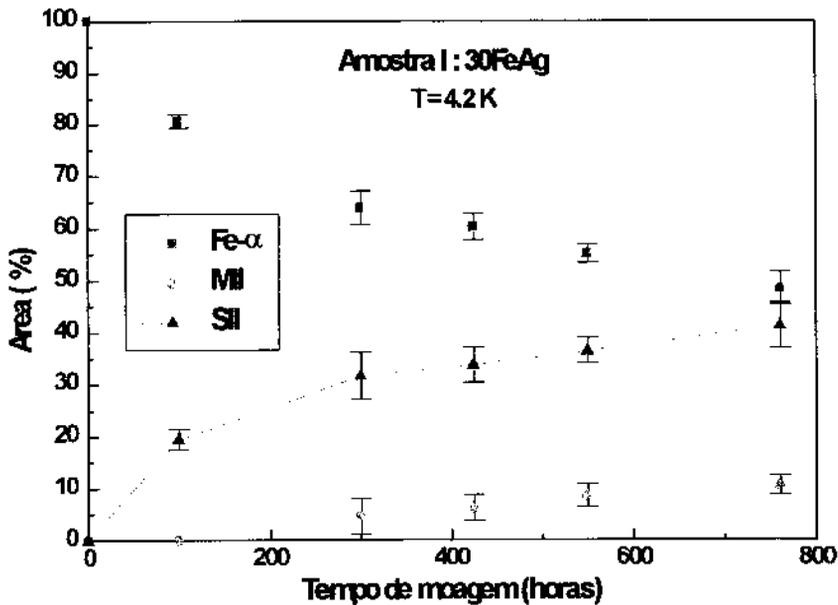


Fig. 6.5 Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a 4.2 K para a amostra 30FeAg

6.3 Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra $^{20}\text{FeAg}$

6.3.1 Parâmetros hiperfinos à temperatura ambiente (TA)

A fig. 6.6 mostra os espectros Mössbauer a TA da amostra $^{20}\text{FeAg}$ e seus gráficos de contribuições cristalinas. Seus respectivos parâmetros hiperfinos estão na tabela 6.3. Para ajustar estes espectros, utilizamos as seguintes componentes : uma componente magnética cristalina Fe- α , dois sextetos SI e SII, dois dubletes cristalinos DI e DII, e uma componente paramagnética singlete F.

Após 100 h. MA observa-se ainda uma forte contribuição da componente Fe- α com uma área relativa de ~50%, a componente SI e SII aparecem com áreas relativas de ~20 e 5.5% com campos hiperfinos magnéticos de ~20 T e 31 T respectivamente. A componente SII está associada a átomos de Fe na superfície das partículas pequenas de Fe. As componentes paramagnéticas DI e DII apresentam parâmetros hiperfinos de QS ~1.45 e 0.71 mm/s e IS ~0.90 e 0.32 mm/s respectivamente, os quais são característicos da formação de óxidos de Fe⁺² e Fe⁺³ respectivamente. Estas componentes DI e DII têm grande largura de linhas WID ~0.6 mm/s e são atribuídas à formação de partículas pequenas destes óxidos. Por último, temos a contribuição do singleto F com um IS ~0.46 mm/s que é característico da formação de liga Fe-Ag na forma de monômeros, já obtidos por outras técnicas [56].

Com o decorrer do tempo de MA observa-se uma ligeira diminuição na área relativa da componente Fe- α e também um aumento da componente SII, sempre com campo hiperfino magnético em ~20 T.

Após 202 horas MA ainda observa-se a presença da componente Fe- α , com uma área relativa de ~40%. Os parâmetros hiperfinos da componente SI permanece quase sem mudanças em ~20 T e a componente SII permanece com um campo hiperfino ligeiramente

menor ao Fe- α em ~ 32.5 T. As componentes DI e DII apresentam QS ~ 1.52 e 0.87 mm/s e IS ~ 0.83 e 0.36 mm/s, respectivamente. Ambas compartilham uma área relativa de $\sim 24\%$ e a componente singleto F diminuiu sua área relativa a $\sim 2.6\%$ com um IS ~ 0.46 mm/s.

A fig. 6.7 mostra a variação das áreas relativas com o tempo de moagem das componentes nos espectros Mössbauer à TA para a amostra 20FeAg. Na figura se observa que o Fe- α diminui gradualmente para dar origem às novas componentes SI, SII, DI, DII e singleto F. Todas essas novas componentes aumentam gradualmente com o decorrer do tempo de moagem, exceto o singleto F que adquire sua área relativa máxima de $\sim 9.5\%$ em 120 horas MA, para logo decair após 202 horas MA para um área relativa de $\sim 2.6\%$.

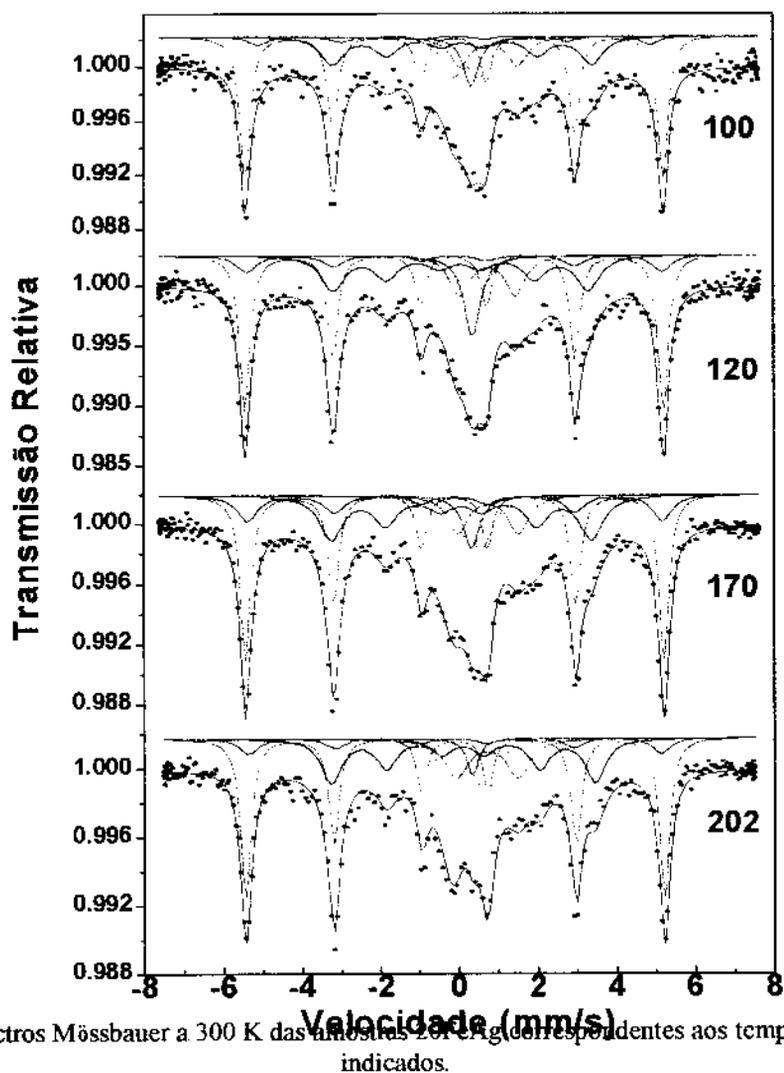


Fig. 6.6 Espectros Mössbauer a 300 K das amostras 20FeAg de tempos de moagem indicados.

**TABELA 6.3 Parâmetros hiperfinos a TA da amostra 20FeAg
(IS em relação ao Fe- α)**

Tempo (h)	Fe- α			SI			DI			DII			F										
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID AREA (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID AREA (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID AREA (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID AREA (%)	IS (mm/s)	WID AREA (%)									
100	0.01(1)	33.0	0.31	47.03	0.01(2)	31.0(2)	0.60	5.44	0.22(4)	20.5(2)	0.70	20.7	0.90(2)	1.45(7)	0.60	9.19	0.32(4)	0.71(5)	0.60	11.7	0.46(1)	0.46	5.95
120	0.01(1)	33.0	0.31	42.01	0.01(1)	32.3(4)	0.60	9.00	0.17(3)	20.1(3)	0.60	21.9	0.86(4)	1.40(8)	0.60	10.74	0.39(5)	0.80(4)	0.50	7.69	0.48(2)	0.50	9.06
170	0.01(1)	33.0	0.31	40.81	0.01(3)	32.2(3)	0.60	10.95	0.18(2)	20.5(2)	0.70	22.2	0.86(5)	1.53(4)	0.60	8.64	0.30(3)	0.80(3)	0.70	12.44	0.45(1)	0.50	5.03
202	0.01(1)	33.0	0.31	39.06	0.01(2)	32.5(5)	0.60	11.3	0.21(3)	20.8(4)	0.60	22.2	0.83(6)	1.55(4)	0.70	11.27	0.36(3)	0.87(4)	0.60	13.51	0.46(2)	0.35	2.66

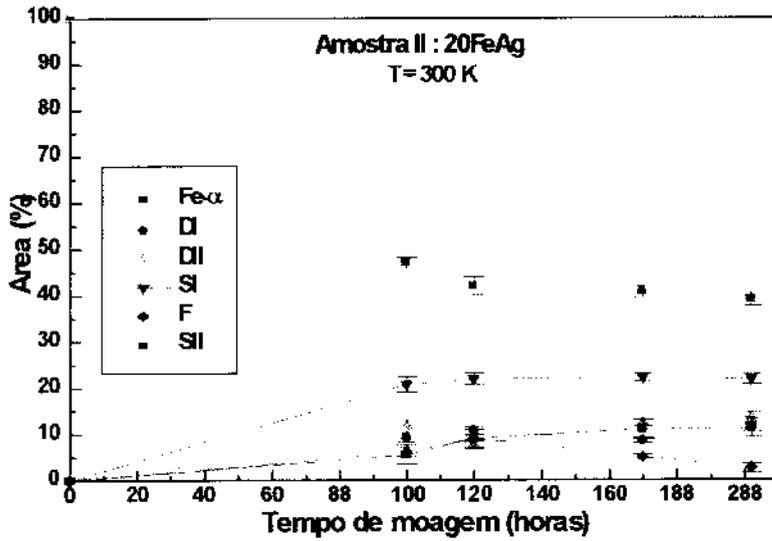


Fig. 6.7 Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra 20FeAg

6.3.2 Parâmetros hiperfinos à temperatura de hélio líquido (4.2 K)

A fig. 6.8 mostra os espectros Mössbauer à 4.2 K e o gráfico das componentes cristalinas. Seus respectivos parâmetros hiperfinos estão na tabela 6.4. Estes espectros foram ajustados com as seguintes contribuições: uma componente Fe- α , dois sextetos SI e SII que são atribuídos às componentes SI e SII obtidas à TA, e duas componentes cristalinas MI e MII atribuídas ao ordenamento magnético dos óxidos de Fe⁺² e Fe⁺³, respectivamente.

Após 100 horas MA observa-se que o Fe- α mantém uma área relativa de ~51% e um campo hiperfino de 33.89 T. As componentes SI e SII aparecem com campos hiperfinos magnéticos de ~24.5 T e 35 T (Fig. 6.8 (b)) que são maiores do que as encontradas à TA, a componente MI aparece com uma área relativa de ~7% e um campo hiperfino de ~50 T, e a componente MII aparece com uma área relativa de ~9.7% e um campo hiperfino de ~31 T. Estas componentes MI e MII, do mesmo modo que as respectivas componentes DI e DII à TA, têm grande largura de linha WID ~0.80 mm/s e são atribuídas à formação de partículas pequenas de óxidos de Fe⁺² e Fe⁺³ respectivamente.

Com o decorrer do tempo de moagem os espectros Mössbauer permanecem com a mesma simetria e os valores dos parâmetros hiperfinos de todas as componentes permanecem constantes. A fig. 6.9 mostra a variação das áreas relativas das componentes nos espectros Mössbauer a 4.2 K, as quais seguem quase a mesma sistemática com suas componentes correspondentes medidos à TA.

Nestes resultados pode-se ver que no processo de MA produz-se uma fase (componente S1) com campo hiperfino de ~ 20 T a TA e 24.5 T a 4.2 K. Este resultado não foi observado em nenhum outro tipo de liga Fe-Ag produzido por outras técnicas [6, 15, 16, 22, 46, 49, 50-53]. Essa fase é produzida em maior proporção no processo de MA no sistema Fe-Ag, no qual estão presentes impurezas de Pb e Si no pó de Ag (Ver seções 6.5 e 6.6 onde a discussão será feita com mais detalhes).

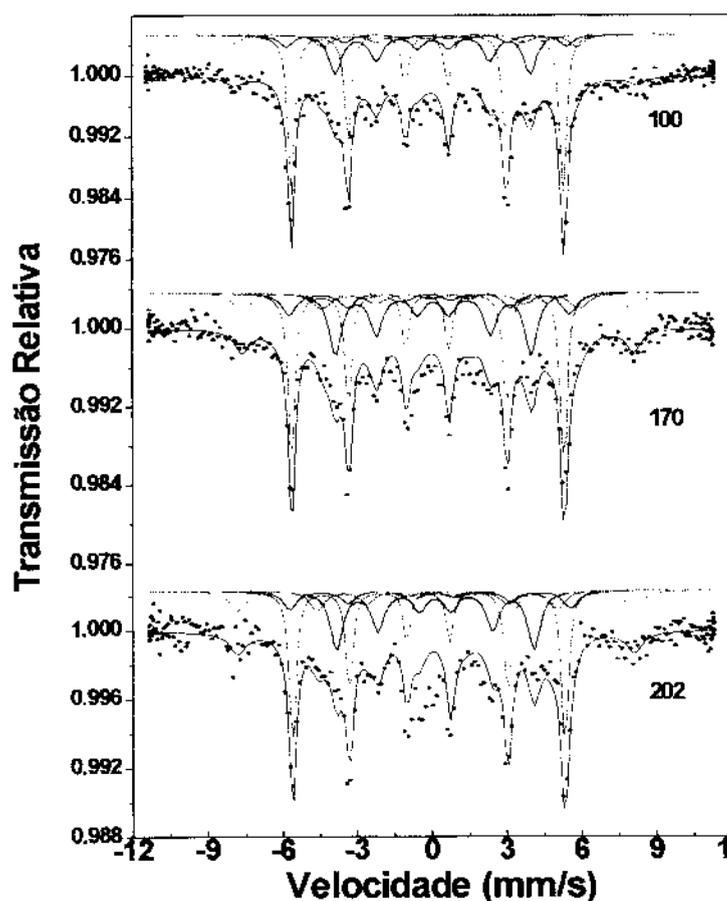


Fig. 6.8 Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostras $^{20}\text{FeAg}$ correspondentes aos tempos de moagem indicados.

**TABELA 6.4 Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra 20FeAg
(IS em relação ao Fe- α)**

T	Fe- α			SII			SI			MII			MI							
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID AREA (%)																	
100	0.01(1)	33.89	0.32	51.03	0.03(9)	34.9(7)	0.70	8.54	0.23(2)	24.3(4)	0.60	23.82	0.35(5)	50.3(7)	0.80	6.91	0.91(6)	31.6(3)	0.80	9.7
170	0.01(1)	33.89	0.32	40.61	0.06(6)	34.9(2)	0.70	11.28	0.22(2)	24.4(5)	0.90	26.84	0.37(4)	48.7(9)	0.70	11.11	0.91(4)	32.0(4)	0.90	10.15
202	0.01(1)	33.89	0.32	39.19	0.06(9)	34.9(7)	0.70	10.00	0.29(2)	24.6(4)	0.60	27.33	0.34(4)	49.4(2)	0.80	12.81	0.81(5)	30.0(2)	0.70	10.67

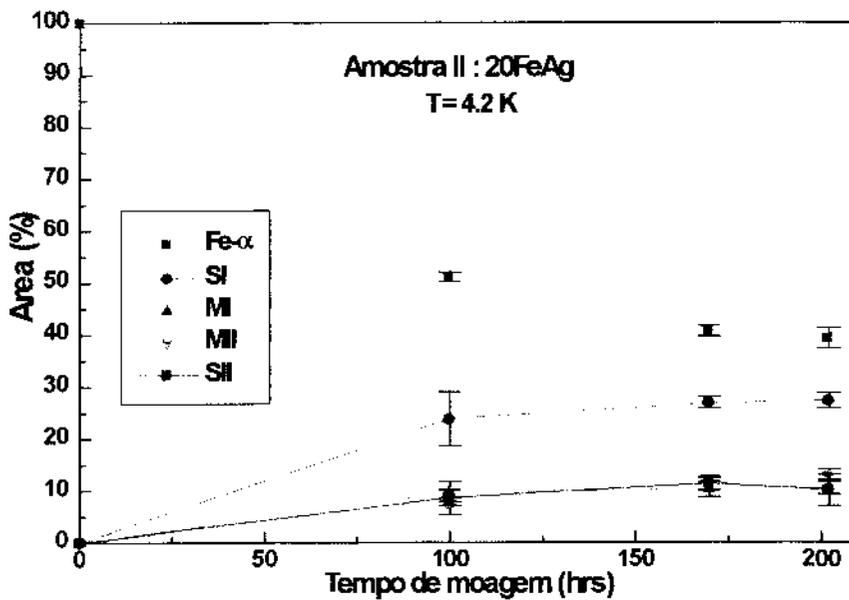


Fig. 6.9 Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a 4.2 K para a amostra 20FeAg

6.4 Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra 15FeAg

6.4.1 Parâmetros hiperfinos à temperatura ambiente (TA)

A fig. 6.10 mostra os espectros Mössbauer à TA da amostra 15FeAg e seus respectivos parâmetros hiperfinos estão na tabela 6.5. Estes espectros Mössbauer a TA foram ajustados com as seguintes componentes: uma componente magnética cristalina Fe- α , dois subspectros cristalinos magnéticos SI e SII, e um dublete L.

Na fig. 6.10 observa-se que as larguras de linhas dos espectros Mössbauer aumentam com o decorrer do tempo de MA, o que é característico da formação de partícula pequena de Fe [47,58]. Após 60 horas MA o Fe- α aparece com uma área relativa ~61% e um campo hiperfino de 33 T; as componente SI e SII aparecem com áreas relativa de ~11% e 20% com campos magnéticos hiperfinos de 20 T e 31 T respectivamente. A componente com campo hiperfino de ~31 T é atribuída a átomos de Fe nas superfícies das partículas pequenas de Fe (Ver seção 6.2.2). Além disso aparece um dublete L com uma área relativa de ~8% com um

QS = 0.74 mm/s e um IS = 0.24 mm/s, sendo atribuído à formação de liga Fe-Ag, na forma de Fe diluído na matriz de Ag.

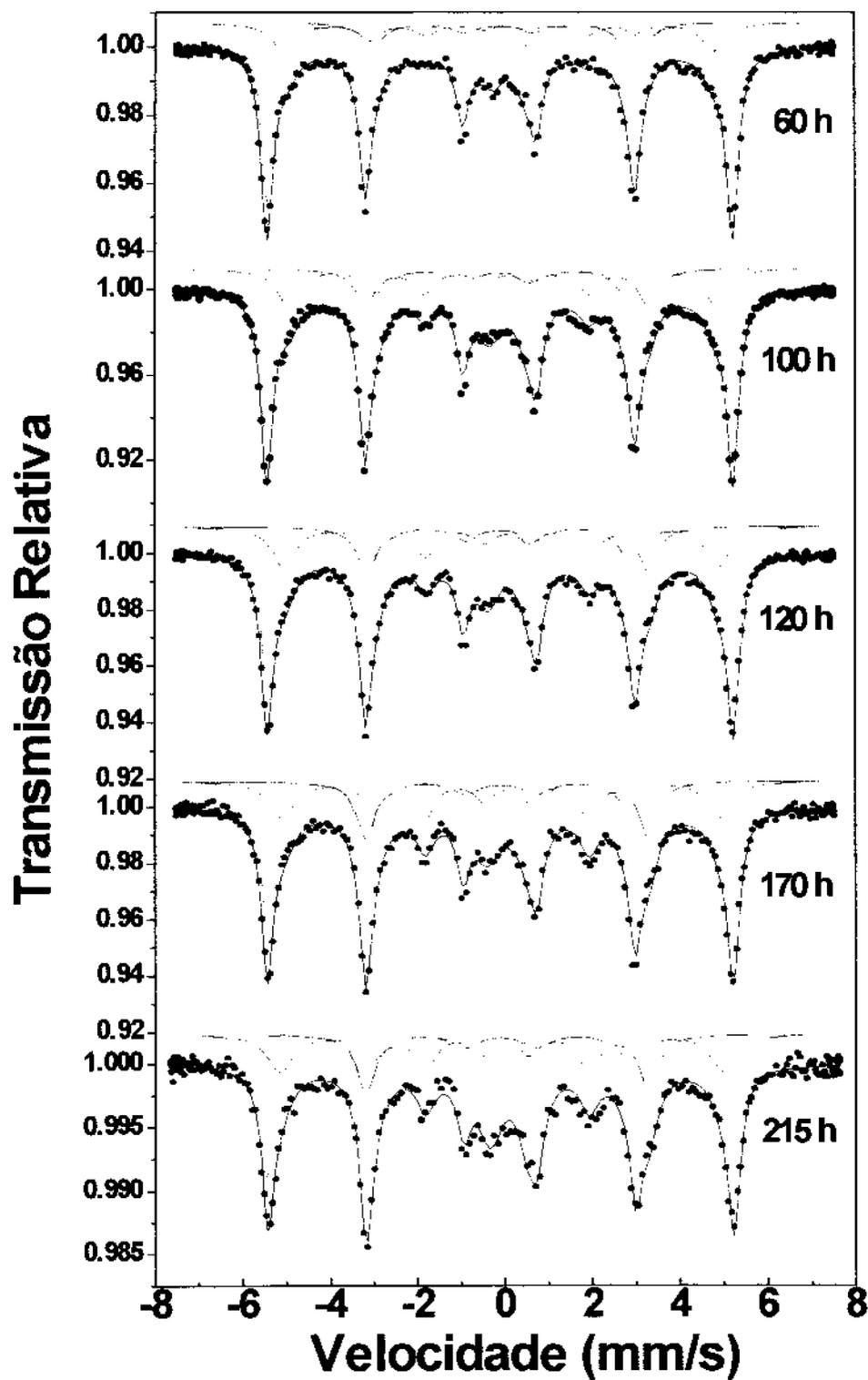


Fig. 6.10 Espectros Mössbauer a 300 K das amostras $^{15}\text{FeAg}$ correspondente aos tempos de moagem indicados.

Após 215 horas MA ainda temos a contribuição devido ao Fe- α que diminuiu sua área relativa até ~39%. As componentes SI e SII aumentam suas área relativa até ~25% e 23%, mantendo seus campos hiperfinos magnéticos ~20 T e 32 T respectivamente, enquanto que o dublete L aparece com uma área relativa de ~13% e com parâmetros hiperfinos de QS = 0.82 mm/s e um IS = 0.24 mm/s.

A fig. 6.11 mostra a variação das áreas relativas das componentes dos espectros Mössbauer a TA com o tempo de moagem para a amostra 15FeAg. Observa-se na figura que a componente Fe- α diminui gradualmente para dar origem às componentes SI, SII e dublete L. Aqui pode-se apreciar que a componente devida ao sexteto SI tem maior área relativa com respeito à componente sexteto SII até ~145 horas MA e depois a componente SII passa a ter maior área relativa até o final do processo.

**TABELA 6.5 Parâmetros hiperfinos a TA da amostra 15FeAg
(IS em relação ao Fe- α)**

Tempo (h)	Fe- α				SI				SII				L			
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)	AREA (%)
60	0.01(1)	33.0	0.32	61.05	0.17(2)	19.5(5)	0.60	10.91	0.00(1)	30.5(2)	0.68	20.01	0.24(2)	0.74(3)	0.60	8.04
100	0.01(1)	33.0	0.32	53.63	0.17(1)	20.0(3)	0.54	17.54	0.04(3)	30.2(1)	0.65	20.30	0.24(2)	0.81(2)	0.60	8.53
120	0.01(1)	33.0	0.32	47.31	0.19(1)	19.9(7)	0.54	21.13	0.04(1)	30.7(6)	0.65	23.88	0.24(1)	0.91(2)	0.60	7.68
170	0.01(1)	33.0	0.32	44.14	0.17(3)	20.0(3)	0.50	24.79	0.04(2)	31.0(2)	0.70	22.68	0.24(1)	0.82(4)	0.72	8.38
215	0.02(1)	33.0	0.32	39.43	0.17(2)	20.0(3)	0.50	24.77	0.04(4)	31.3(1)	0.70	22.85	0.24(2)	0.80(6)	0.60	12.95

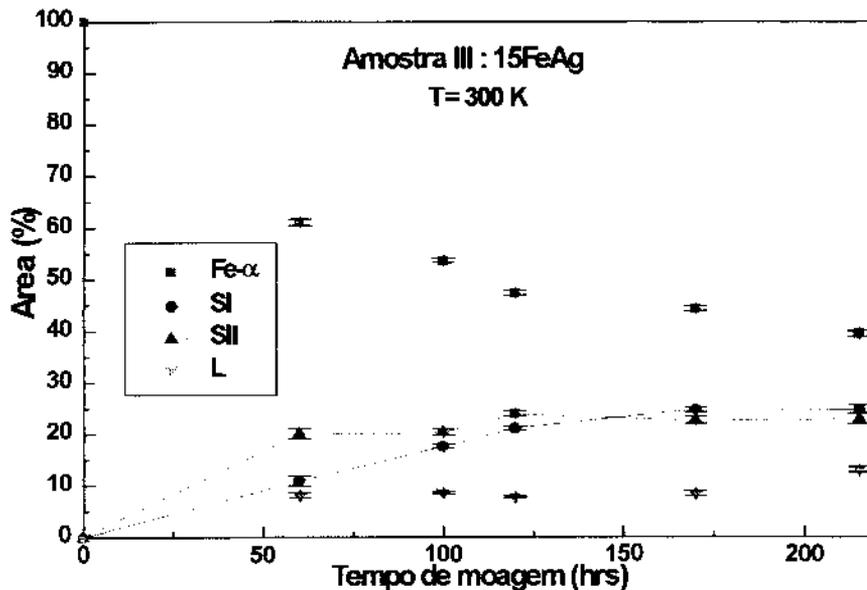


Fig. 6.11 Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra 15FeAg.

6.4.2 Parâmetros hiperfinos à temperatura de hélio líquido (4.2 K)

A fig. 6.12 mostra os espectros Mössbauer a 4.2 K para a amostra 15FeAg e seus parâmetros hiperfinos estão na tabela 6.6. Os espectros foram ajustados com as seguintes componentes : Uma componente Fe- α , e duas componentes cristalinas magnéticas SI e SII. Ao contrário do espectro Mössbauer a TA o ordenamento da liga Fe-Ag (dublete L obtido a TA) mistura-se com a componente SI a 4.2 K e não podem se resolver separadamente por causa da pequena fração na absorção total. Porém a componente SI deverá incluir a parte correspondente ao ordenamento magnético desta componente.

Da fig. 6.12 observa-se que após 100 horas MA observa-se a presença da componente Fe- α , com uma área relativa de ~47%, e as componentes SI e SII com áreas relativa de ~33% e 20% com campos hiperfinos magnéticos de ~24.6 e ~32.6 T respectivamente, os quais seguem a mesma evolução com seus correspondentes componentes medidos a TA, só que desta vez deslocados para campos hiperfinos maiores devido à diminuição da temperatura. Nestes espectros não se observou nenhum ordenamento magnético devido à formação de

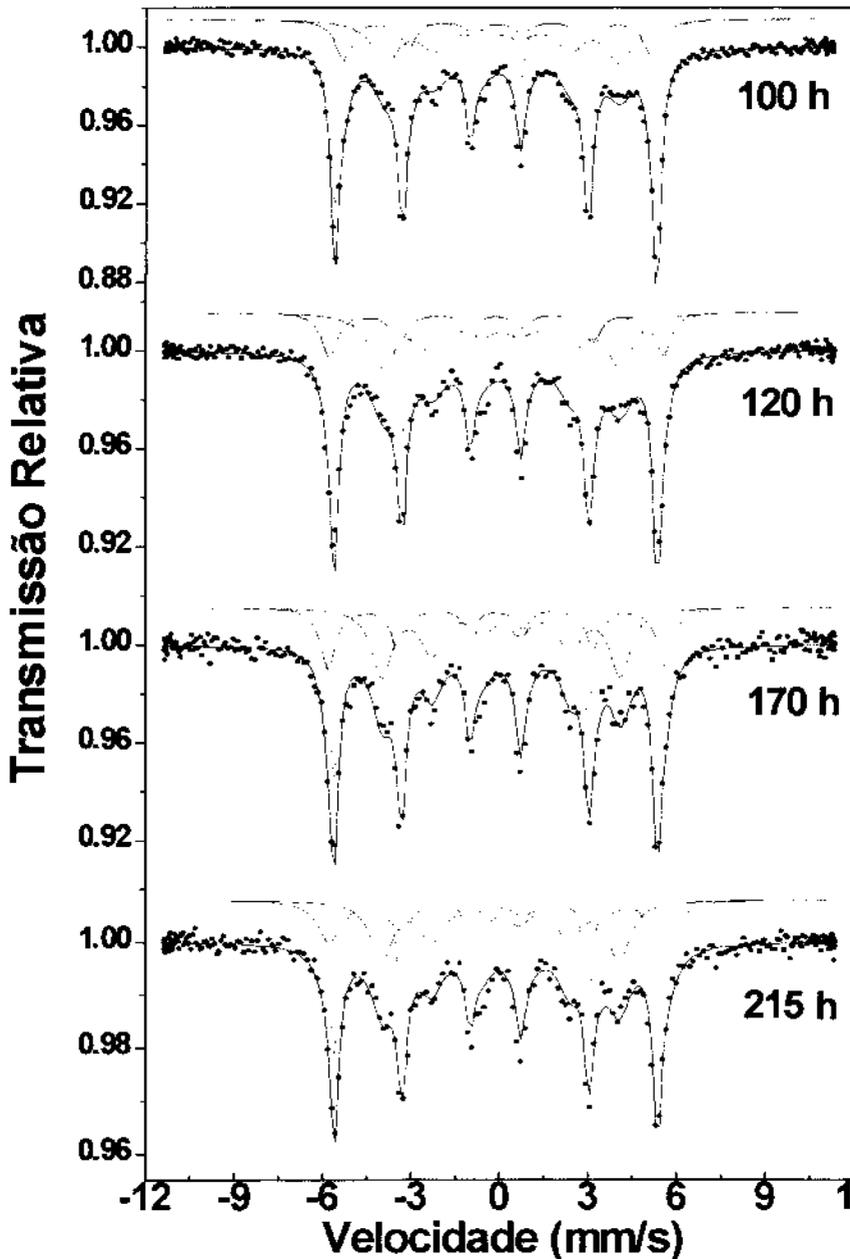


Fig. 6.12 Espectros Mössbauer a 4.2 K das amostras $^{15}\text{FeAg}$ correspondentes aos tempos de moagem indicados

óxido de Fe^{+3} , o qual tem um campo hiperfino de ~ 50 T como nas amostras anteriores onde nós sugerimos que o dublete L obtido a TA é devido à formação de liga Fe-Ag.

Com o aumento do tempo de moagem observa-se que a contribuição devida ao $\text{Fe-}\alpha$ diminui gradualmente para dar lugar a um aumento gradual das componentes SI e SII. Após 215 horas MA ainda se tem a contribuição do $\text{Fe-}\alpha$ que diminuiu sua área relativa até $\sim 36\%$

e as componentes SI e SII aparecem com áreas relativa de ~37 % e 27% respectivamente mantendo seus parâmetros hiperfinos.

Na fig. 6.13 são mostradas as mudanças das áreas relativas das componentes nos espectro Mössbauer a 4.2 K da amostra 15FeAg, na qual observa-se simplesmente que a componente devida ao Fe- α diminui gradualmente sua área relativa para dar origem às componente SI e SII.

**TABELA 6.6 Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra 15FeAg
(IS em relação ao Fe- α)**

Tempo (h)	Fe- α				SI				SII			
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)
100	-0.01(1)	33.89	0.32	47.04	0.17(2)	24.6(2)	1.10	32.97	0.08(4)	32.6(1)	0.70	19.99
120	0.00(1)	33.89	0.32	41.71	0.19(2)	24.9(2)	1.10	38.52	0.02(1)	35.1(2)	0.67	19.77
170	0.00(1)	33.89	0.32	38.81	0.19(2)	25.0(1)	0.82	36.46	0.04(1)	35.4(1)	0.63(4)	24.74
215	0.01(1)	33.89	0.32	35.85	0.18(1)	24.9(2)	0.90	36.66	0.08(3)	35.3(2)	0.96(8)	27.49

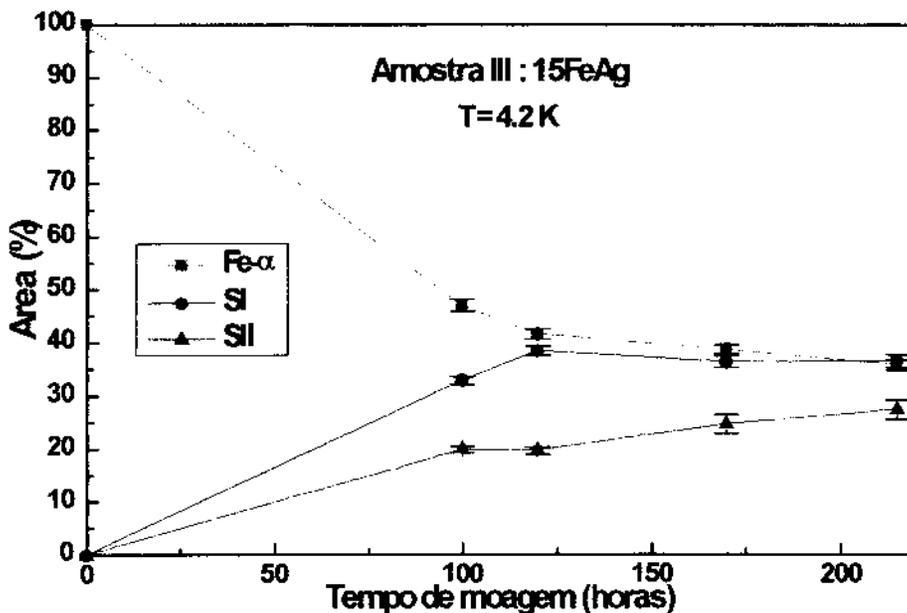


Fig. 6.13 Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a 4.2 K para a amostra 15FeAg.

A partir dos resultados anteriores dos espectros Mössbauer para as amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg, observa-se que para a amostra 30FeAg a principal contribuição é devida ao Fe- α , enquanto que para as amostras 20FeAg e 15FeAg, além do Fe- α , a componente atribuída a átomos de Fe sobre as superfícies das partículas pequenas de Fe, a fase com 20 T à TA e os óxidos de Fe também são significativos. Isto pode ser devido ao fato do pó de Ag inicial ter grãos de tamanho maior para a amostra 30FeAg do que para as amostras 20FeAg e 15FeAg. Além disso, colocamos algumas gotas de álcool nas amostras 20FeAg e 15FeAg mas não na amostra 30FeAg. Neste caso o álcool tem o papel de agente de controle que pode prevenir o crescimento de grãos principalmente do pó da Ag que é um material dúctil, porém pode-se continuamente reduzir o tamanho da partícula. Por conseguinte, se espera que nas amostras 20FeAg e 15FeAg, o tamanho das partículas seja menor que na amostra 30FeAg.

Comparando os espectros Mössbauer das amostras 30FeAg e 20FeAg, com a amostra 15FeAg, observa-se que esta última tem uma fração maior da componente atribuída a átomos de Fe sobre as superfícies das partículas pequenas de Fe indicando uma maior relação superfície/volume e portanto partículas de Fe menores, na média, que nas amostras 30FeAg e 20FeAg. A aparição da componente com campo hiperfino em ~ 20 T à TA nas amostra 15FeAg e 20FeAg pode ser o resultado da mistura das gotas de álcool com os materiais. Isto será discutido nas seções 6.5 e 6.6, na qual nós atribuímos esta componente a formação de Fe₃C (cementita).

Os espectros Mössbauer também mostram a formação de liga Fe-Ag para nas amostras 30FeAg e 20FeAg nos início dos processos de moagem na forma de componentes paramagnéticas (dublete DII para na amostra 30FeAg, singlete F para na amostra 20FeAg) que desaparece com o aumento do tempo de moagem. Mas na amostra 15FeAg observa-se a

formação de liga Fe-Ag representada no dubleto L que permanece durante todo o processo de moagem.

6.5 Difração de raios X da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$

A fig. 6.14 mostra os padrões de difração de raios-X da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ em função do tempo de moagem. A característica principal destes padrões, é a presença das linhas da fase fcc e bcc da Ag e do Fe, respectivamente próximas, devido aos planos Ag(200), Fe(110) ; Ag(220), Fe(200) e Ag(222), Fe(211). Mas não se observou as linhas correspondentes aos planos de difração pelas impurezas de Pb e Si. Na amostra final com 399 horas MA, não é possível mais distinguir os planos da fase Fe- α e da fase fcc da Ag, já que mostram um leve alargamento. Pode-se notar também que a forma dos padrões de difração nestas composições não apresentam grandes mudanças.

Para melhorar a resolução do XRD nesta amostra com 399 horas MA se fez uma nova medida de raios X após 21 meses, na qual em cada ponto experimental acumulava contagem pelo tempo de 10 segundos, mostrada na fig. 6.15 onde observa-se majoritariamente os planos da Ag. Mas na fig. 6.16, numa escala ampliada, pode-se observar que além dos planos da Ag, o XRD também pode ser indexado com linhas (em cor preta) correspondente aos planos do composto Fe_3C (Cementita) e com o plano principal (119) (em cor azul) do óxido de Fe_2O_3 . Este último tem a intensidade maior nas impurezas encontradas, já que este XRD foi tomado após 21 meses, nos quais a amostra foi guardada em condições ambientais. A formação do composto Fe_3C pode ter ocorrido a partir da reação do álcool com o pó de Fe. Os planos principais do composto Fe_3C estão na faixa $42.90^\circ < 2\theta < 45.88^\circ$ com plano principal (102) em 43.77° , os quais não se pode observar devido a presença do plano Ag(200) em 44.31° com pico alargado (fig. 6.16).

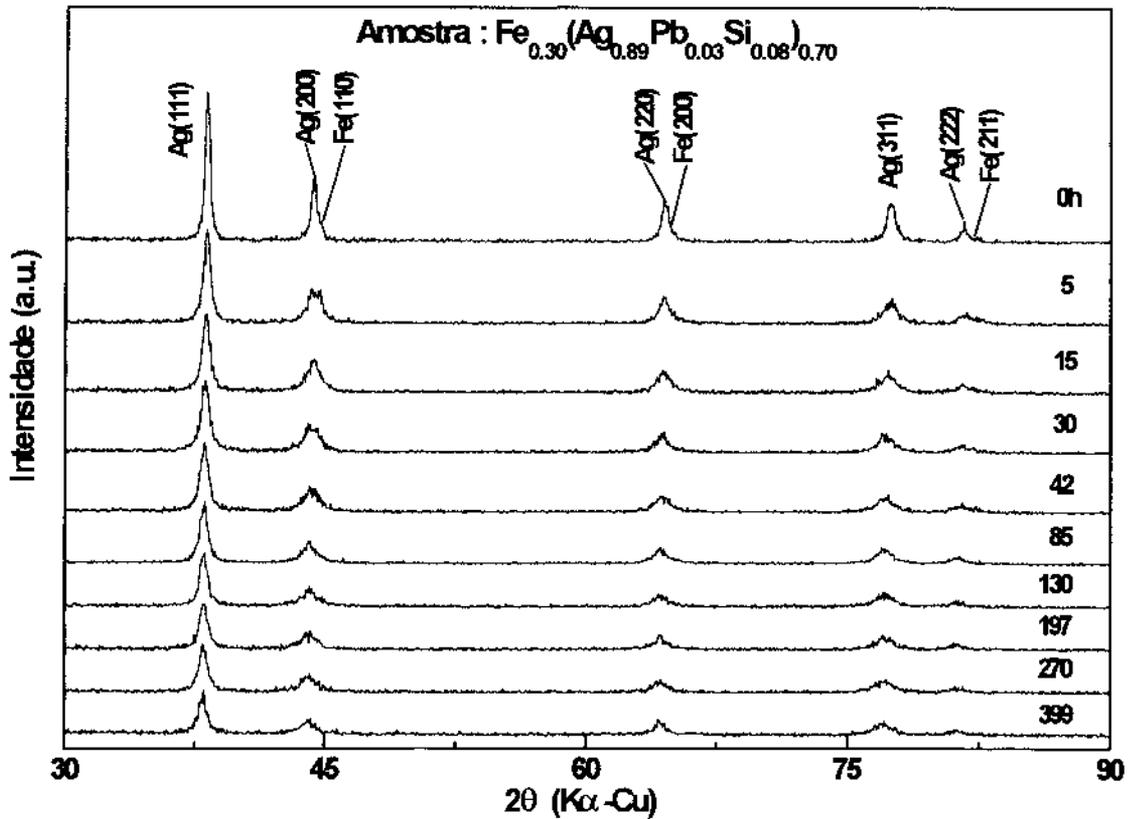


Fig. 6.14 Padrão de difração de raios-X para a amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ em função do tempo de moagem

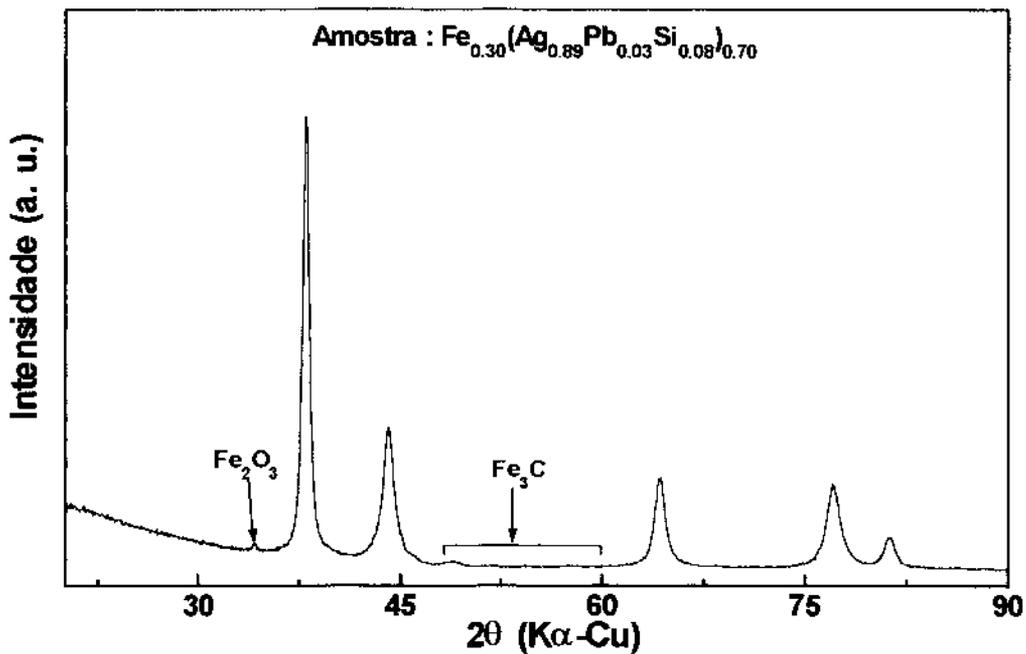


Fig. 6.15 Padrão de difração de raios-X para a amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas MA tomada após 21 meses.

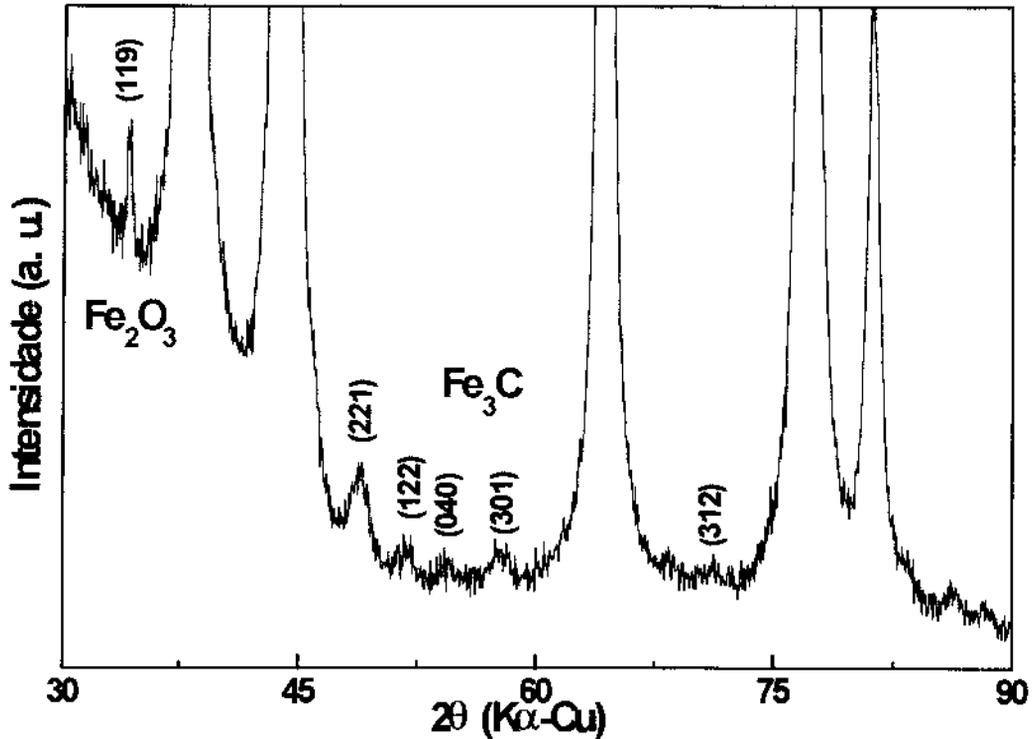


Fig. 6.16 Padrão de difração de raios-X para a amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 numa escala ampliada.

6.6 Medidas de Espectroscopia Mössbauer para o sistema $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$

6.6.1 Parâmetros Hiperfinos à temperatura ambiente (TA)

Vemos na fig. 6.17 os espectros Mössbauer à TA da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com seus respectivos gráficos de distribuição de campos hiperfinos magnéticos e componentes cristalinas. Para ajustar estes espectros utilizamos as seguintes as seguintes componentes : uma componente Fe- α , uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos HFMD, e dois dubletos DI e DII. Na tabela 6.7 apresentamos os parâmetros hiperfinos Mössbauer resultantes do ajuste dos espectros obtidos a TA para esta amostra onde $\langle \text{IS} \rangle$ e $\langle \text{BHF} \rangle$ são os valores médios dos IS's e BHF's para a distribuição, e IS^{max} e BHF^{max} são os IS e BHF do pico máximo da distribuição.

Estes espectros mostram que a componente Fe- α tem maior área nos tempos iniciais de moagem e gradualmente tende a desaparecer para dar lugar as demais componentes. Aqui vale

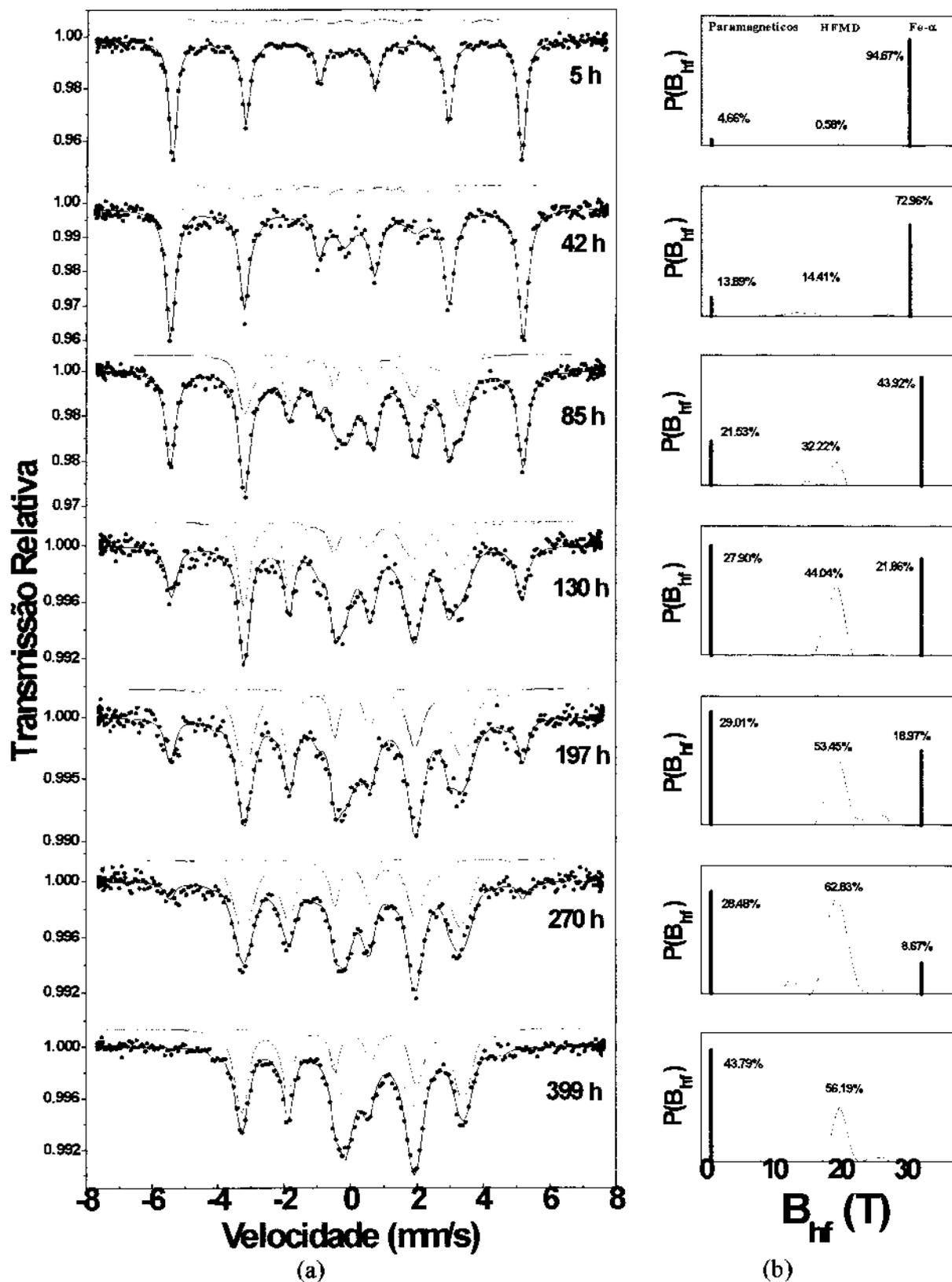


Fig. 6.17 (a) Espectros Mössbauer a 300 K das amostras $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) (em cor azul) e componentes cristalinas (linhas cheias)

relembrar que a componente HFMD aparece com os deslocamentos isoméricos e campos magnéticos hiperfinos linearmente correlacionados. A Fig. 6.17 (b) mostra a forma da HFMD, onde também estão indicados, mediante linhas cheias, as contribuições cristalinas a 33 T está

indicada a contribuição do Fe- α e a campo nulo estão indicadas as contribuições paramagnéticas na qual está contido o resumo das componentes DI e DII.

Na fig. 6.17 pode-se ver que a partir de 85 horas MA começa a aparecer mais claramente a componente HFMD com pico máximo em ~ 20.4 T e um $IS^{\max} \sim 0.17$ mm/s. Além disso também começa a aparecer a componente DI com um QS de ~ 2 mm/s e um IS de ~ 1 mm/s os quais são parâmetros hiperfinos característicos da formação de óxido de Fe⁻², e a componente DII com um QS de ~ 0.99 mm/s e um IS de ~ 0.33 mm/s característicos de óxidos de Fe⁺³. A partir de 270 horas de MA, a componente devida ao Fe- α começa a desaparecer com uma área relativa de apenas ~ 8.7 % sem mudar seus parâmetros hiperfinos, a HFMD apresenta uma área relativa de $\sim 62\%$ com campo hiperfino centrado em ~ 20 T; a componente DI aparece com uma área relativa de $\sim 22\%$ com QS de ~ 2 mm/s e IS de ~ 1 mm/s e a componente DII com uma área relativa de $\sim 6\%$ e seu QS diminuiu ~ 0.64 mm/s, assim como seu IS à ~ 0.22 mm/s. No final do processo a componente Fe- α desaparece à 399 horas de MA e a HFMD diminui sua área relativa até 56% sem mudar seus parâmetros hiperfinos. A componente DI aumenta sua área relativa até 34% e a componente DII permanece com sua área relativa de $\sim 6\%$.

Na fig. 6.17 (b) observa-se que nos tempos iniciais de moagem (0-42 horas), os HFMD não podem ser resolvidos adequadamente por terem pouca área relativa, mas em 85

horas de MA aparece claramente o pico máximo à ~20.4 T, o qual tem grande parte da área na componente HFMD até o final do processo.

A fig. 6.18 mostra a variação das áreas relativas das componentes dos espectros Mössbauer desta amostra em função do tempo de moagem. Observa-se que a área relativa devido a HFMD deve ter um máximo entre 270 e 399 h de moagem. Esta diminuição pode estar associada ao fato da amostra tender a oxidar mais facilmente para grandes tempos de moagem, devido à diminuição do tamanho dos grãos.

TABELA 6.7 Parâmetros hiperfinos à TA da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$
(IS em relação ao Fe- α)

t (h)	Fe- α			HFMD					DI			DII		
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	<IS> (mm/s)	<BHF> (T)	IS ^{mx} (mm/s)	BHF ^{mx} (T)	WID (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)
5	0.0	33.0	0.28	-0.05	18.00	-0.17	23.81	0.30	-	-	-	0.38(3)	0.92	0.40
15	0.0	33.0	0.30	-0.09	17.90	-0.12	13.31	0.30	0.98	2.30(9)	0.50	0.36(3)	0.87(4)	0.50
30	0.0	33.0	0.32	0.01	18.83	-0.02	16.00	0.30	1.05(9)	2.08	0.50	0.32	0.94(9)	0.50
42	0.0	33.0	0.35	-0.02	18.58	-0.01	18.81	0.30	1.05(4)	2.06	0.60	0.35(3)	0.94(6)	0.50
85	0.0	33.0	0.30	0.16	19.51	0.17	20.36	0.30	1.00(2)	2.08(3)	0.50	0.33	0.99(8)	0.40
130	0.0	33.0	0.35	0.18	20.41	0.13	19.83	0.30	0.98(2)	2.10(2)	0.56	0.18(2)	1.01(3)	0.40
197	0.0	33.0	0.35	0.22	20.75	0.20	20.57	0.30	1.05(1)	2.06	0.60	0.09(3)	0.63(5)	0.45
270	0.0	33.0	0.35	0.18	19.96	0.18	20.07	0.30	1.02(2)	2.03(4)	0.60	0.24(3)	0.63(8)	0.40
399	-	-	-	0.19	20.75	0.19	20.63	0.30	0.99(1)	1.96	0.70	0.22(2)	0.64(3)	0.35

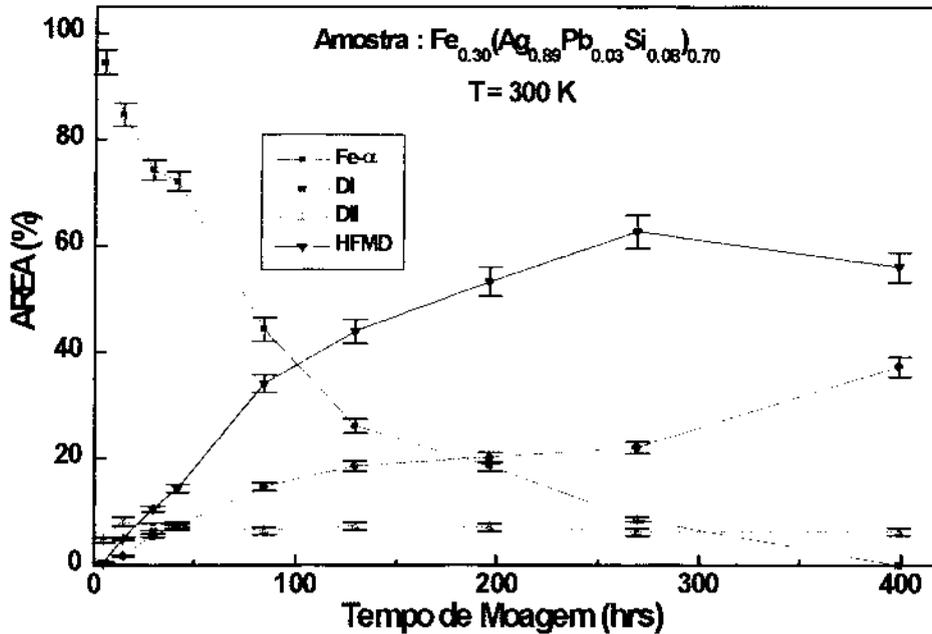


Fig. 6.18 Mudança percentual das áreas relativas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra $Fe_{0.30}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$

6.6.2 Parâmetros Hiperfinos à temperatura de He líquido

Na fig.6.19 encontram-se os espectros Mössbauer medidos a 4.2 K para as amostra $Fe_{0.30}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$ com 270 e 399 horas de moagem, e seus respectivos parâmetros hiperfinos estão apresentados na tabela 6.8.

Estes espectros Mössbauer a 4.2 K foram ajustados com as seguintes componentes: o Fe- α inicial, uma componente HFMD (que é a mesma fase HFMD obtida à TA), uma componente devida a uma HFMD*, atribuída ao ordenamento magnético do dublete DI obtido à TA, e uma componente cristalina M, atribuída ao ordenamento magnético do dublete DII obtido à TA.

Nos espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra $Fe_{0.30}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$, observa-se que há maior simetria do que nos seus respectivos espectros a TA devido ao ordenamento magnético das componentes DI e DII. O espectro para a amostra $Fe_{0.30}(Ag_{0.89}Pb_{0.03}Si_{0.08})_{0.70}$ com 270 horas MA mostra que a componente Fe- α aparece com um campo magnético hiperfino de 34 T, que é característico de Fe puro e com uma área relativa de ~9.2%, a HFMD aparece com

pico máximo em ~ 25 T e a forma da distribuição tem o mesmo aspecto que seu correspondente na distribuição a TA com uma área relativa de $\sim 60\%$. A componente devido a HFMD* aparece conforme uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos com pico para diferentes campos hiperfinos com uma área relativa de 24.2%, e a contribuição do sexteto cristalino M aparece com um campo magnético hiperfino de ~ 50 T, que é característico da formação de Fe^{+3} . A idéia de considerar uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos (componente HFMD*) para o ordenamento magnético do duplete DI provém do fato que este duplete tem uma largura de linha muito grande no seu ajuste a TA (0.7mm/s) e é possível que envolva várias contribuições onde cada uma delas tenha um ordenamento com diferentes campos hiperfinos e deslocamentos isoméricos atribuídos a formação de óxidos de Fe^{+2} . No final do processo em 399 horas MA observa-se que o espectro Mössbauer medido a 4.2 K não apresenta a componente Fe- α ; a HFMD aparece com os mesmos parâmetros hiperfinos que em

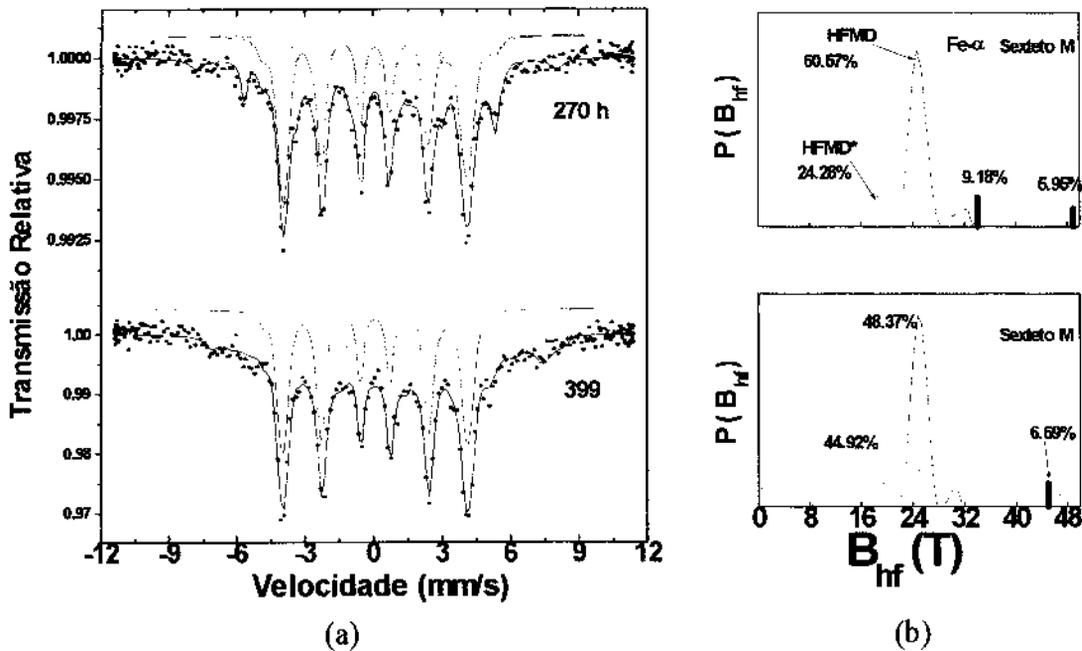


Fig. 6.19 (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K das amostras $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD em cor azul e HFMD* em cor magenta) e componentes cristalinas (linhas cheias)

270 horas MA mas com uma área relativa menor de 48.4%, e a componente HFMD* aparece com uma área relativa 44.92% e com parâmetros hiperfinos de $\langle \text{BHF} \rangle$ de ~ 25.8 T e $\langle \text{IS} \rangle$ de ~ 1.14 que são característicos da formação de óxido de Fe^{-2} e a componente M com uma área relativa de 6.7% e com um campo hiperfino de BHF ~ 45 T e IS ~ 0.27 mm/s.

Baseados nos resultados da XRD, a componente HFMD, com campo hiperfino em 20.4 T e $\text{IS}^{\text{max}} \sim 0.18$ mm/s à TA e 25 T e $\text{IS}^{\text{max}} \sim 0.23$ mm/s a 4.2 K, é atribuída à formação da fase Fe_3C que tem parâmetros hiperfinos semelhantes [57,58].

TABELA 6.8 Parâmetros hiperfinos à 4.2 K da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ (IS em relação ao Fe- α)

Temp	Fe- α			HFMD					HFMD*					M		
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	$\langle \text{IS} \rangle$ (mm/s)	$\langle \text{BHF} \rangle$ (T)	IS^{max} (mm/s)	BHF^{max} (T)	WID (mm/s)	$\langle \text{IS} \rangle$ (mm/s)	$\langle \text{BHF} \rangle$ (T)	IS^{max} (mm/s)	BHF^{max} (T)	WID (mm/s)	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)
270	-0.05(2)	34.00	0.30	0.21	25.50	0.19	24.88	0.30	1.04	16.14	1.07	18.67	0.8	0.23(9)	49.00	0.8
339	-	-	-	0.19	25.30	0.18	24.88	0.30	1.14	25.75	1.14	30.68	0.8	0.27(7)	45.00	0.8

6.6.3 Espectros Mössbauer com variação da Temperatura

Nesta seção apresentamos um estudo dos espectros Mössbauer em função da temperatura para encontrar a temperatura de Curie da fase Fe_3C , presente em todas as amostras, e escolhemos a amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas de moagem por ter a maior intensidade relativa desta componente magnética. A dependência do fator f com a temperatura também pode ser obtida destas medidas, fornecendo dados sobre a dinâmica da rede (temperatura de Debye efetiva) nesta composição.

As medidas “in situ” foram feitas num forno, usando uma bomba primária que permite chegar a uma pressão de 10^{-4} atm ($\sim 10^{-1}$ mbar). Para as medidas de espectroscopia Mössbauer, as amostras foram mantidas a temperaturas controladas neste forno, em um porta amostra de nitrato de boro, que permite realizar estudos “in situ”. A fonte de ^{57}Co em Rh foi mantida a

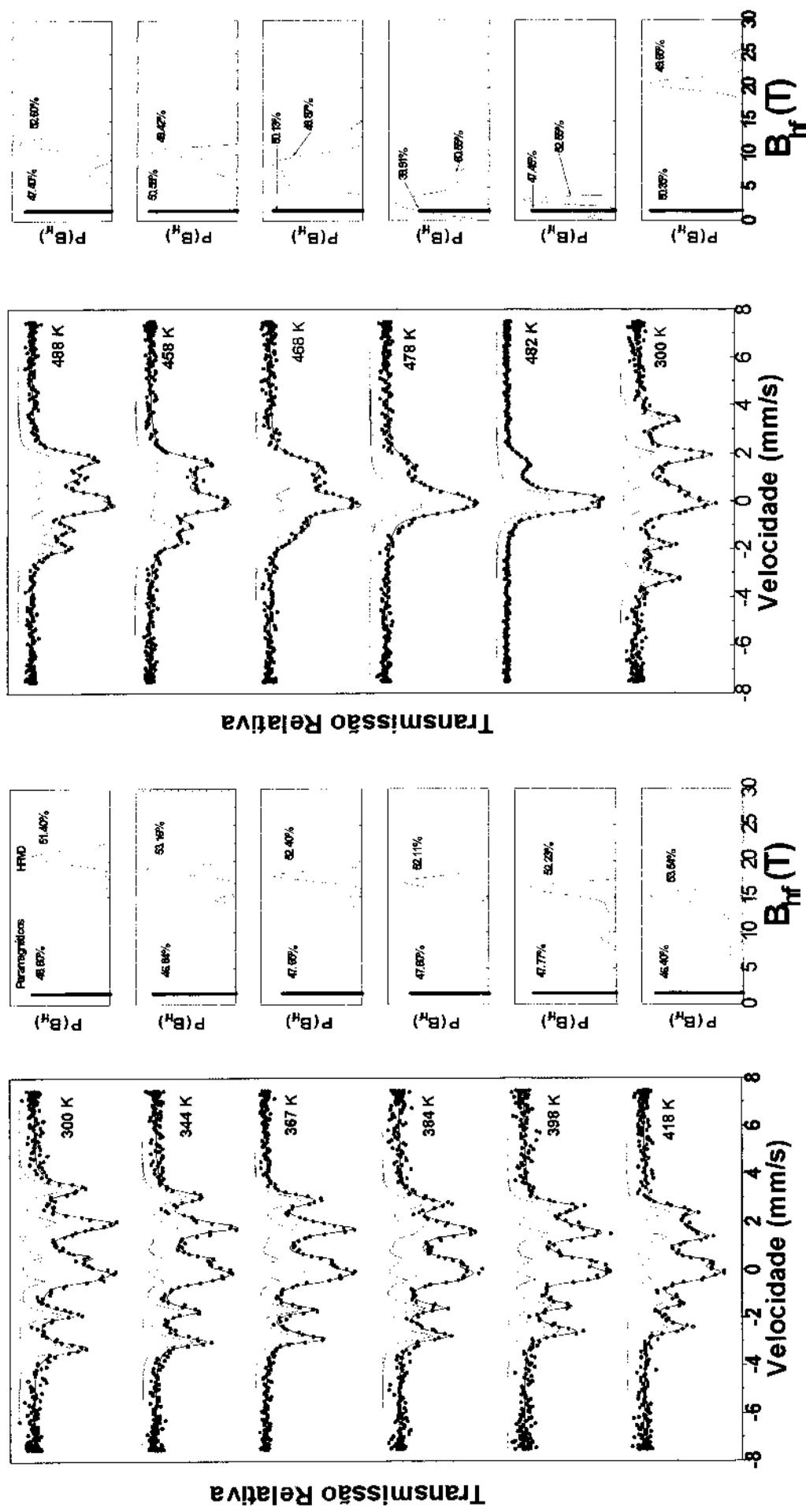


Fig. 6.20 (a) Espectros Mössbauer com variação a altas temperaturas da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas de MA. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) (em cor azul) e componentes cristalinas (linhas cheias)

TA e os tempos de medida foram de aproximadamente 4-5 horas, a temperaturas fixas na faixa de 27°C até 210°C.

A fig. 6.20 mostra a variação dos espectros Mössbauer obtidos para a amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 horas de moagem, aquecida até 210°C (482 K) e resfriada até TA, e parâmetros hiperfinos correspondentes estão na tabela 6.9. Esta amostra foi medida após 10 meses da moagem, porém apresenta a componente DII (óxido Fe^{+3}) com maior intensidade relativa em comparação com a medida feita logo após a moagem (espectro na parte inferior na fig. 6.17). Observa-se na fig. 6.20 e tabela 6.9 mudanças nos valores dos parâmetros hiperfinos dos dubleto DI, DII e da HFMD ao aumentar a temperatura. O pico máximo da componente HFMD diminui continuamente com a temperatura, de $\text{BHF}^{\text{max}} \sim 20.8$ T à TA até ~ 3 T à 482 K, com uma transição de fase em ~ 486 K que é similar à temperatura de transição magnética da cementita Fe_3C que é de 483 K ($\sim 210^\circ\text{C}$). A curva do campo magnético hiperfino versus temperatura foi ajustada com o modelo de Handrich [45] (fig. 6.22). O espectro Mössbauer na descida de temperaturas até TA não apresenta variação apreciável nos parâmetros hiperfinos das componentes DI e HFMD mas sim no QS da componente DII a 0.49 mm/s na descida. A variação das áreas com a temperatura estão na fig. 6.21, mostrando que no processo final (descida) não ocorre variação da área relativa da componente DI e pequenas variações percentuais nas componentes DII e HFMD.

Tabela 6.9 Parâmetros hiperfinos da amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ 399 horas MA no processo de aquecimento e resfriamento a uma pressão de 10^{-4} atm. (IS em relação ao Fe- α)

Temp. (K)	DI			DII			HFMD				
	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)	<BHF> (T)	<IS> (mm/s)	IS _{MX} (mm/s)	BHF _{MX} (T)	WID (mm/s)
300	1.01(2)	1.88(2)	0.67	0.25	0.70	0.35	20.52	0.21	0.22	20.79	0.30
344	0.99	1.88	0.65	0.23	0.65	0.40	18.21	0.17	0.15	18.81	0.35
367	0.96	1.84	0.62(2)	0.21	0.61	0.50	17.38	0.10	0.13	17.89	0.32
384	0.94	1.82	0.68(6)	0.19	0.57	0.50	16.58	0.09	0.10	16.91	0.30
398	0.92	1.8	0.68(5)	0.18	0.54(9)	0.50	15.08	0.01	0.11	15.97	0.30
418	0.90	1.78	0.75(8)	0.15	0.49	0.40	13.57	0.19	0.11	14.99	0.30
448	0.86	1.742	0.70	0.13	0.42	0.40	10.76	0.03	0.06	11.58	0.35
458	0.85	1.726	0.65	0.12	0.40(6)	0.47	9.65	-0.01	0.05	10.59	0.45
468	0.83	1.718	0.65	0.11	0.37	0.30	7.47	-0.02	-0.05	8.61	0.35
478	0.81	1.7	0.68	0.09	0.35	0.40	3.99	0.21	0.18	2.82	0.32
482	0.80	1.7	0.65	0.09	0.34	0.35	2.58	0.08	0.08	3.05	0.52
300 desc.	1.00(2)	1.88(3)	0.62	0.23(2)	0.49(5)	0.35	20.7	0.22	0.22	20.38	0.30

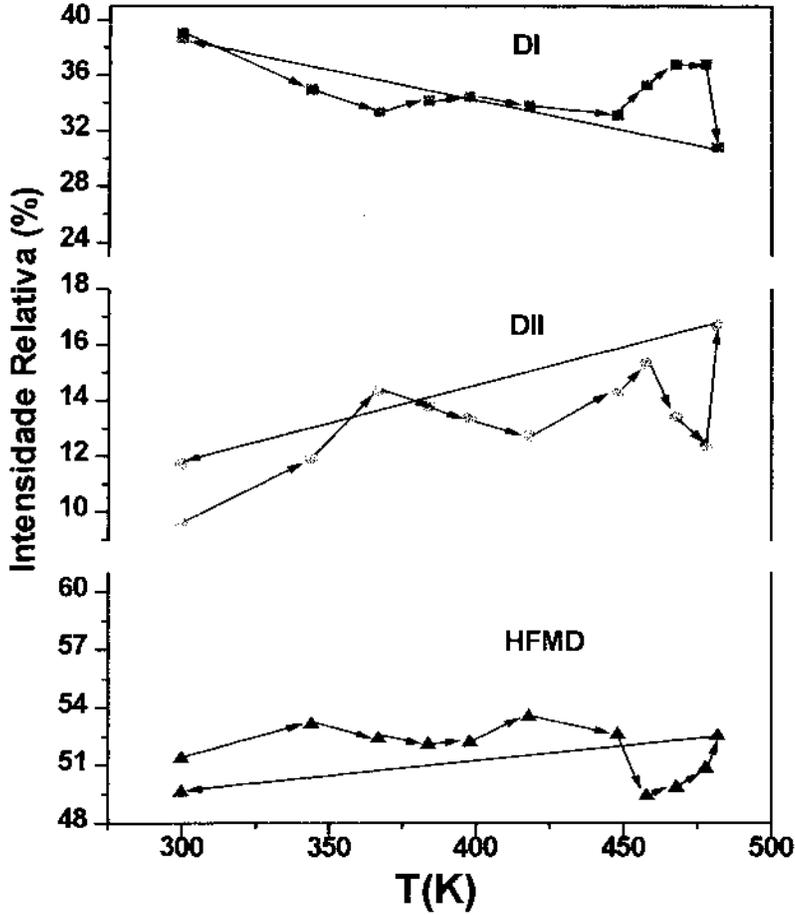


Fig. 6.21 Mudança percentual das áreas relativas das contribuições ao espectro Mössbauer em função da temperatura para a amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$ com 399 hrs. MA

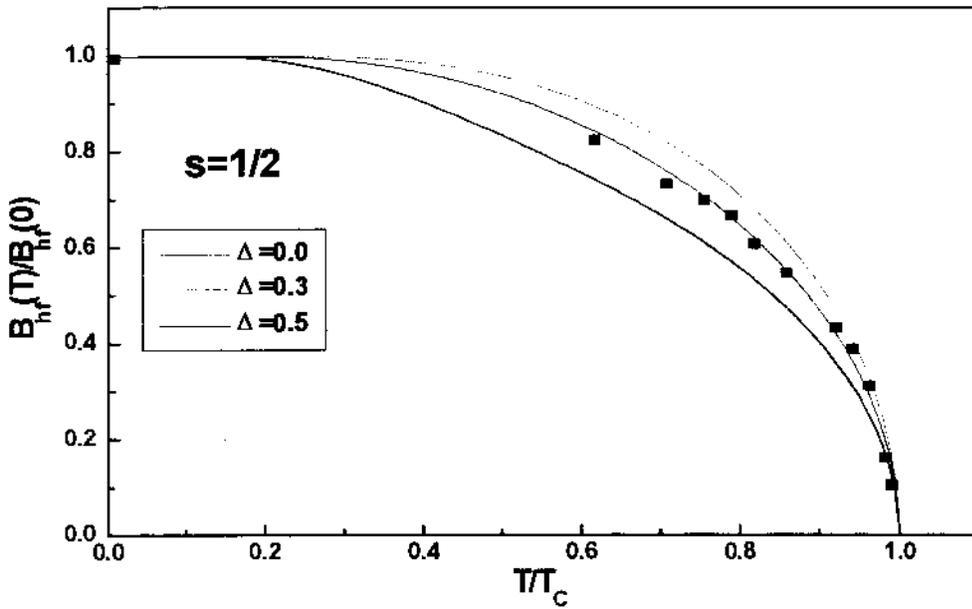


Fig. 6.22 Valores normalizados do campo hiperfino vs. temperatura para a amostra $\text{Fe}_{0.30}(\text{Ag}_{0.89}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.08})_{0.70}$. As curvas foram calculadas usando o modelo de Handrich [45]

6.7 Medidas de magnetização das amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg a temperatura ambiente (TA)

A fig. 6.24 apresenta a curva de magnetização versus campo aplicado a TA das amostras 30FeAg com 425 e 761 horas MA. A medida de magnetização do Fe puro também é mostrada na fig. 6.23. Na fig. 6.24 observa-se que as curvas de magnetização apresentam ciclos de histeresis que sugerem a formação de monodomínios magnéticos de Fe na matriz da Ag, o que será útil para nosso interesse em fazer medidas de transporte em função do campo magnético externo (magnetoresistência) que será descrita na seção 6.9. Desta medida se observa que os campos coercitivos são de 270 e 328 Oe para as amostras 30FeAg com 425 e 761 horas MA respectivamente. Com base nestes dados poderíamos dizer que o número de monodomínios magnéticos de Fe pode ter sido incrementado com o tempo de moagem, precisando um campo externo maior para desmagnetizá-lo. Nossa medida de Magnetização versus campo aplicado em Fe bulk é apresentada na fig. 6.23 mostrando que o campo coercitivo é ~16 Oe o que é muito menor que os achados em nossas medidas do sistema Fe-Ag. Desse fato podemos dizer que as partículas pequenas (monodomínios magnéticos) de Fe formadas na matriz da Ag não podem ter seu tamanho determinados a partir dos espectros de raios-X já que os planos de Ag e Fe estão muito próximos. além disso os planos da Ag tem a maior intensidade. Porém a partir dos dados dos campos coercitivos é possível fazer uma estimativa do tamanho das partículas de Fe, tendo em conta que só as partículas de Fe respondem a campos magnéticos externos.

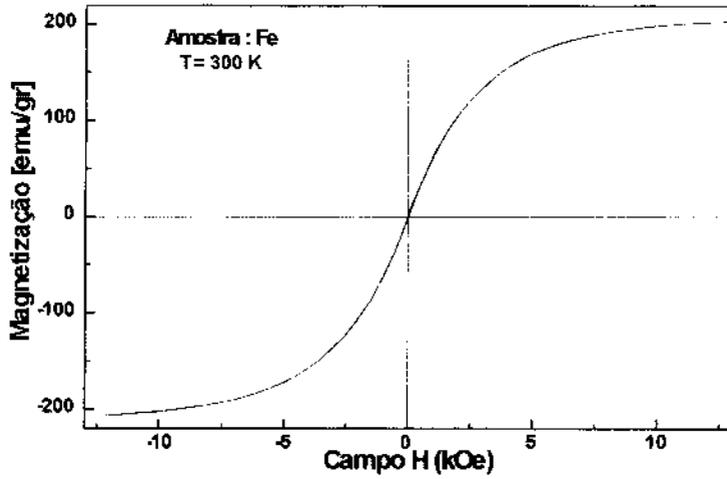


Fig. 6.23 Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para o Fe

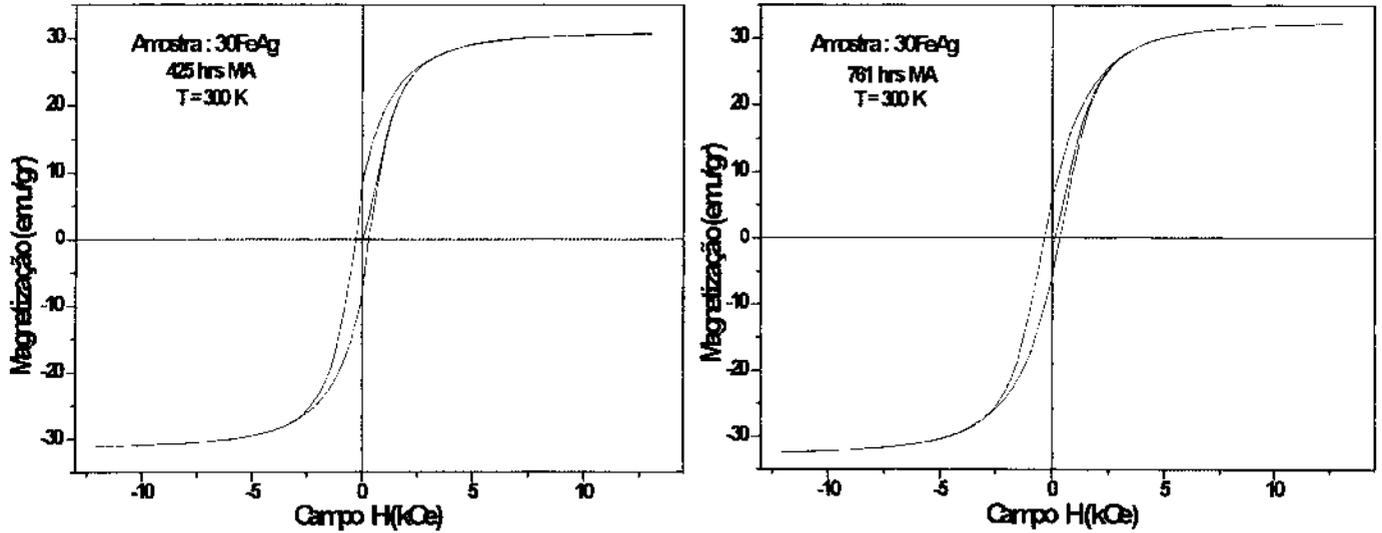


Fig. 6.24 Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para a amostra 30FeAg com 425 e 761 horas MA a TA

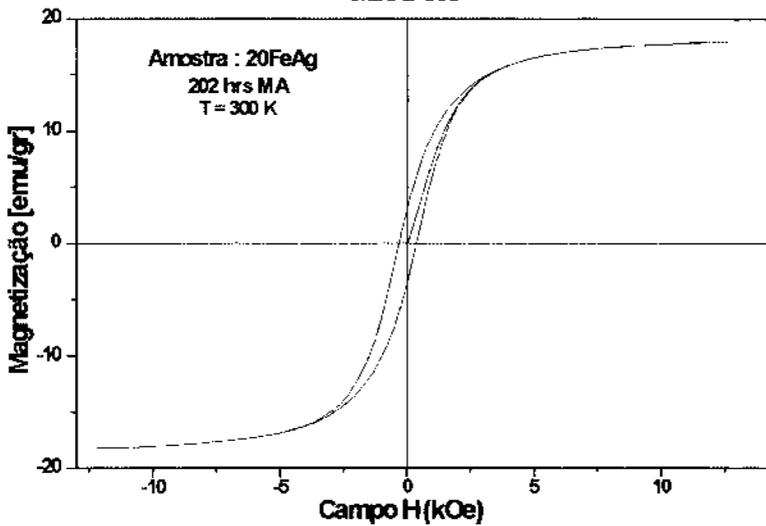


Fig. 6.25 Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para a amostra 20FeAg com 202 horas MA a TA

A fig. 6.25 mostra a curva de magnetização versus campo aplicado para a amostra 20FeAg com 202 horas MA e observa-se que também apresenta curva de histeresis, a qual indica a formação de monodomínios magnéticos de Fe com um campo coercitivo de 300 Oe.

A fig. 6.26 mostra as curvas de magnetização versus campo aplicado das amostras 15FeAg com 120 e 215 horas MA, as quais apresentam curvas de histeresis que indicam a formação de monodomínios magnéticos de Fe com campos coercitivos de 155 e 207 Oe respectivamente.

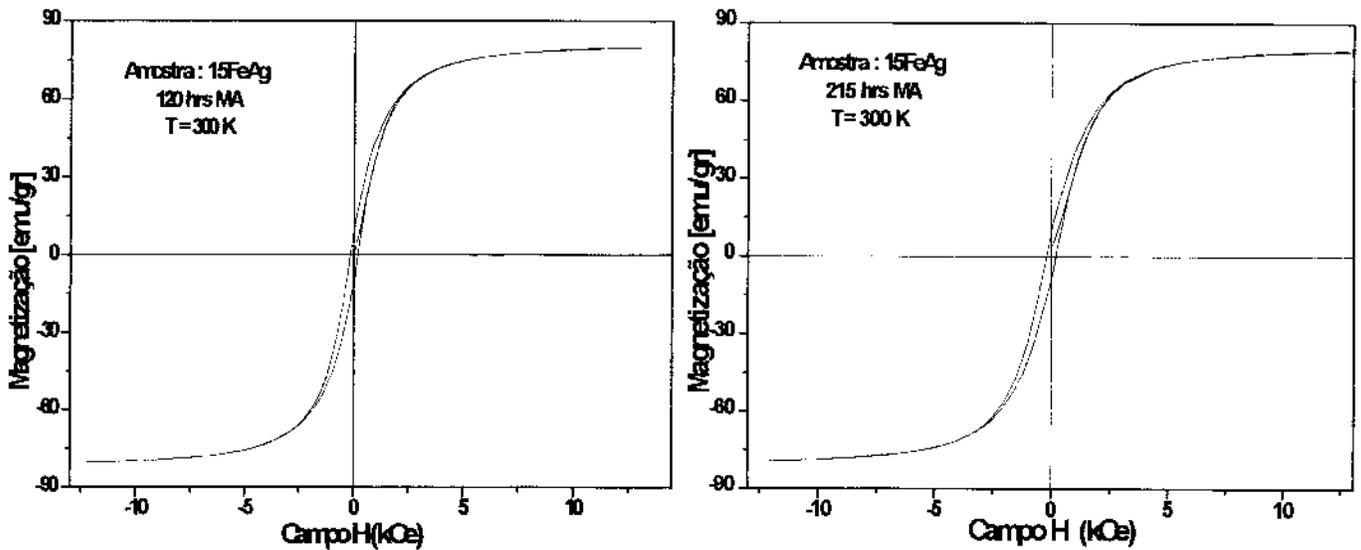


Fig. 6.26 Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para a amostra 15FeAg com 120 e 215 horas MA a TA

Com os dados dos campos coercitivos nas medidas de magnetização deste sistema pode-se fazer uma estimativa do raio médio das partículas pequenas de Fe a partir da expressão:

$$H_C = (2KV/\mu)[1 - 5(k_B T/KV)^{1/2}] \quad [28,54]$$

onde:

μ : momento magnético da partícula de Fe

K : coeficiente de anisotropia

V : volume da partícula de Fe

T : temperatura de medida

k_B : constante de Boltzmann

Com esta expressão para o campo coercitivo obtivemos os valores para do raio medio das partículas de Fe para os tempos finais de moagem para as três composições mostrados na seguinte tabela :

Amostra	Campo H_c	$\langle r \rangle$ partículas de Fe
30FeAg	328 Oe	~15 nm
20FeAg	300 Oe	~14 nm
15FeAg	207 Oe	~11 nm

Para fazer uso desta expressão nós assumimos que as partículas de Fe têm um comportamento clássico na presença de um campo externo. Um erro na determinação do $\langle r \rangle$ pode vir do fato que nós consideramos o coeficiente de anisotropia para monocristais de Fe e que as partículas têm forma esférica. Então o valor obtido para o $\langle r \rangle$ como mostrado na tabela é só para ter uma idéia da magnitude do tamanho das partículas e os números indicam que amostras têm maior (o menor) tamanho de partículas de Fe.

6.8 Medidas de Resistividade elétrica da amostra 30FeAg

Foram feitas medidas de resistividade elétrica nas amostras 30FeAg. Utilizou-se o método das quatro pontas nas amostras compactadas a partir do pó com peso de ~2.5 Ton. em forma de disco de 5 mm de diâmetro. A fig. 6.27 mostra as medidas de resistividade em função da temperatura normalizadas em relação à medida a 300 K para a amostra 30FeAg com 425 horas MA. Nota-se que a resistividade relativa destas amostras cresce de forma linear com a temperatura, seguindo um comportamento metálico como era de se esperar, e também não apresenta nenhum tipo de transição, já que esta amostra tem um comportamento ferromagnético a TA, como foi mostrada nas medidas de espectroscopia Mössbauer. A curva de resistividade relativa foi ajustado usando o modelo TCSM como descrito na seção 4.2.1 mediante a equação (4.3). Nós tentativamente escolhemos o parâmetro de assimetria $\mu = 1$, já que se assume que as densidades de estados no nível de Fermi dos elétrons com spin up e spin down não são muito diferentes na banda de condução [37,40,41]. Também assume-se que a resistividade $\rho_i(T) = \rho(\text{Fe puro})$. Agora o único parâmetro a determinar é α que foi escolhido de modo a obter o melhor ajuste com os dados experimentais e os calculados com a equação (4.3). Os valores para α que melhor ajustavam foram : 1.04, 0.49.

O ajuste da resistividade relativa com a equação (4.3) para esta amostra produz os valores de $\rho_{\uparrow\downarrow}(T)/T^2$ que estão na fig. 6.28. Observa-se que ocorre um máximo em ~46 K. Se sabe que a resistividade $\rho_{\uparrow\downarrow}(T)$ é devida à interação elétron-magnon [69]. No modelo de interação entre elétrons *s-d* dá como resultado:

$$\rho_{\uparrow\downarrow}(T) / T^2 = Cf \left(\frac{\epsilon_m}{k_B T} \right)$$

onde C é uma constante; $\varepsilon_m = \hbar Dq^2$, D é a constante de rigidez do spin de onda e q é o “gap” entre as superfícies de Fermi no espaço k dos spin \uparrow e spin \downarrow ; e f é dado pela expressão:

$$f(x) = \left(\frac{x}{1 - e^{-x}} - \lg(e^x - 1) \right) = \begin{cases} -\ln x & x \ll 1 \\ xe^{-x} & x \gg 1 \end{cases}$$

a função $\rho_{\uparrow\downarrow}(T)/T^2$ tem um máximo alargado [69] à temperatura $T \cong \varepsilon_m/k_B$. Este máximo poderia corresponder ao observado no gráfico de dados experimentais da amostra 30FeAg com 443 horas MA na fig. 6.28.

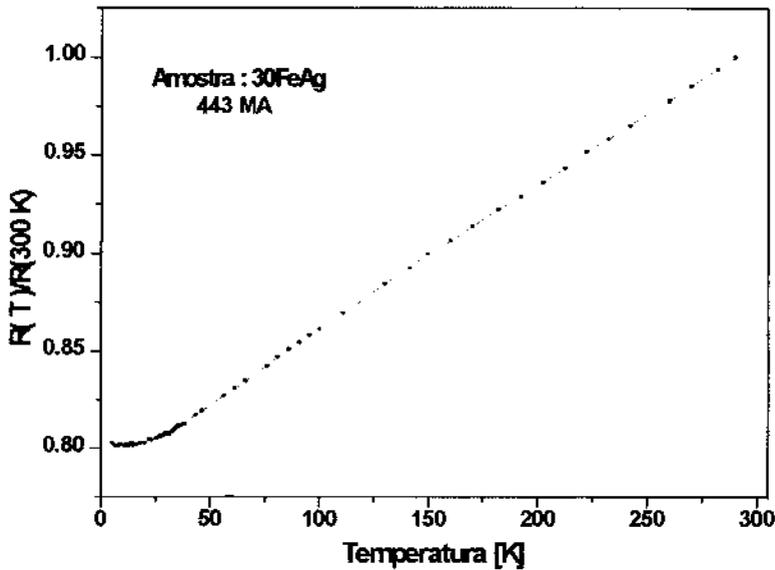


Fig. 6.27 Medida de resistividade normalizada para a amostra 30FeAg com 443 horas MA.

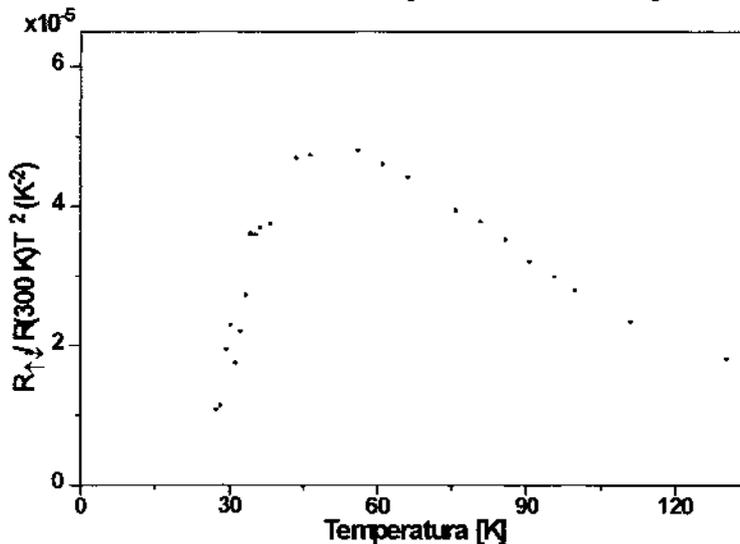


Fig. 6.28 Valores de $R_{\uparrow\downarrow}(T)$ que ajusta a equação (3.3) com os dados experimentais da amostra 30FeAg com 443 horas MA.

A fig. 6.29 mostra a curva de resistividade normalizada da amostra 30FeAg com 761 horas MA na qual observa-se um mínimo em ~ 30 K apresentando um aumento linear com a temperatura para $T > 50$ K. Esta resistência relativa tem um aumento logaritmico a temperaturas abaixo do mínimo de 30 K. Este comportamento também se encontrou em vidros metálicos a baixas temperaturas por Cochrane *et al* [70].

A fig. 6.30 mostra a dependência com a temperatura da resistência para esta amostra, $[R(T)-R(4.2 \text{ K})]/R(4.2 \text{ K})$ contra $\ln T$. Observa-se que é evidente a dependência logaritmica com a temperatura da resistividade relativa na faixa de $8 \text{ K} < T < 32 \text{ K}$.

O modelo, que descreve este comportamento anômalo [70] em sistemas desordenados, considera estados de tunelamento atômico formada por um poço com dois mínimos separados, por uma barreira de potencial na qual certos número de átomos podem ocupar mais o menos as duas posições de equilíbrio. Segundo este modelo o termo de dispersão na hamiltoniana dos elétrons dos estados de tunelamento conduz em terceira ordem a uma variação da resistividade como $\ln T$.

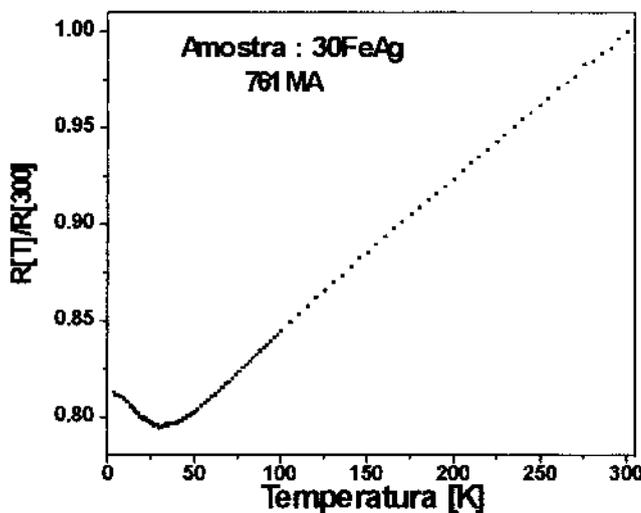


Fig. 6.29 Medida de resistividade normalizada para a amostra 30FeAg com 761 horas MA

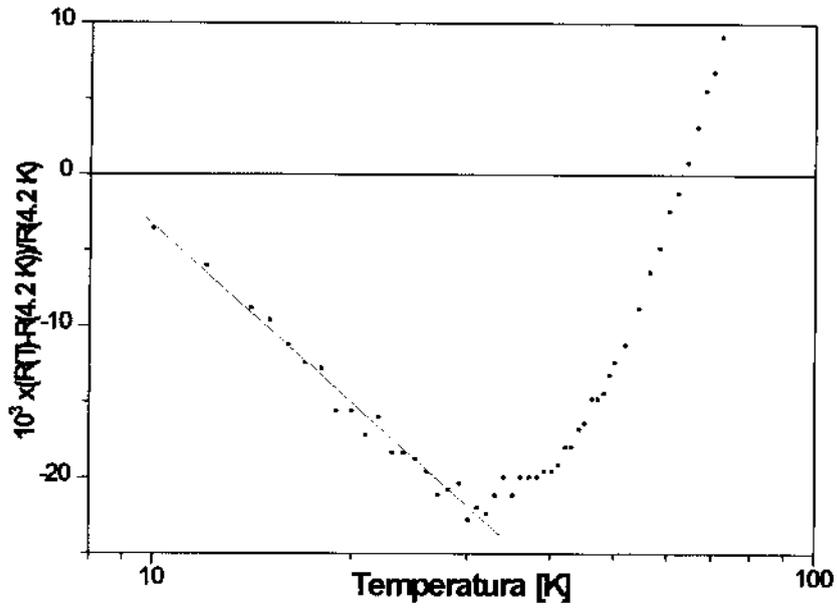


Fig. 6.30 Resistividade normalizada versus $\ln T$ da amostra 30FeAg com 761 horas MA numa escala ampliada.

6.9 Medidas de Magnetoresistência (MR) das amostras 30FeAg, 20FeAg e 15FeAg

A fig. 6.31 mostra as medidas de MR percentual em função do campo aplicado para as amostras 30FeAg, com 443 e 761 horas MA, medidas a uma temperatura fixa de 4.2 K. A MR neste trabalho é definida com respeito à resistência máxima sem campo como sendo $\Delta R/R_{H=0} = (R_H - R_{H=0})/R_{H=0}$ onde $R_{H=0}$ e R_H denota as resistências a zero campo e a campo H respectivamente, e ΔR a diferença destas. Para a amostra 30FeAg com 443 horas MA observa-se que o valor da MR a 8 T é 5.2% e para a amostra 30FeAg com 761 horas MA o valor da MR é 5.7%. Para ambas as curvas observa-se que não houve saturação e que seguem um comportamento quase linear. No entanto, suas correspondentes medidas de magnetização ainda a TA saturam facilmente a campos magnéticos externos baixos. Este comportamento também se observou em ligas Fe-Ag [9,55] feitas por outras técnicas.

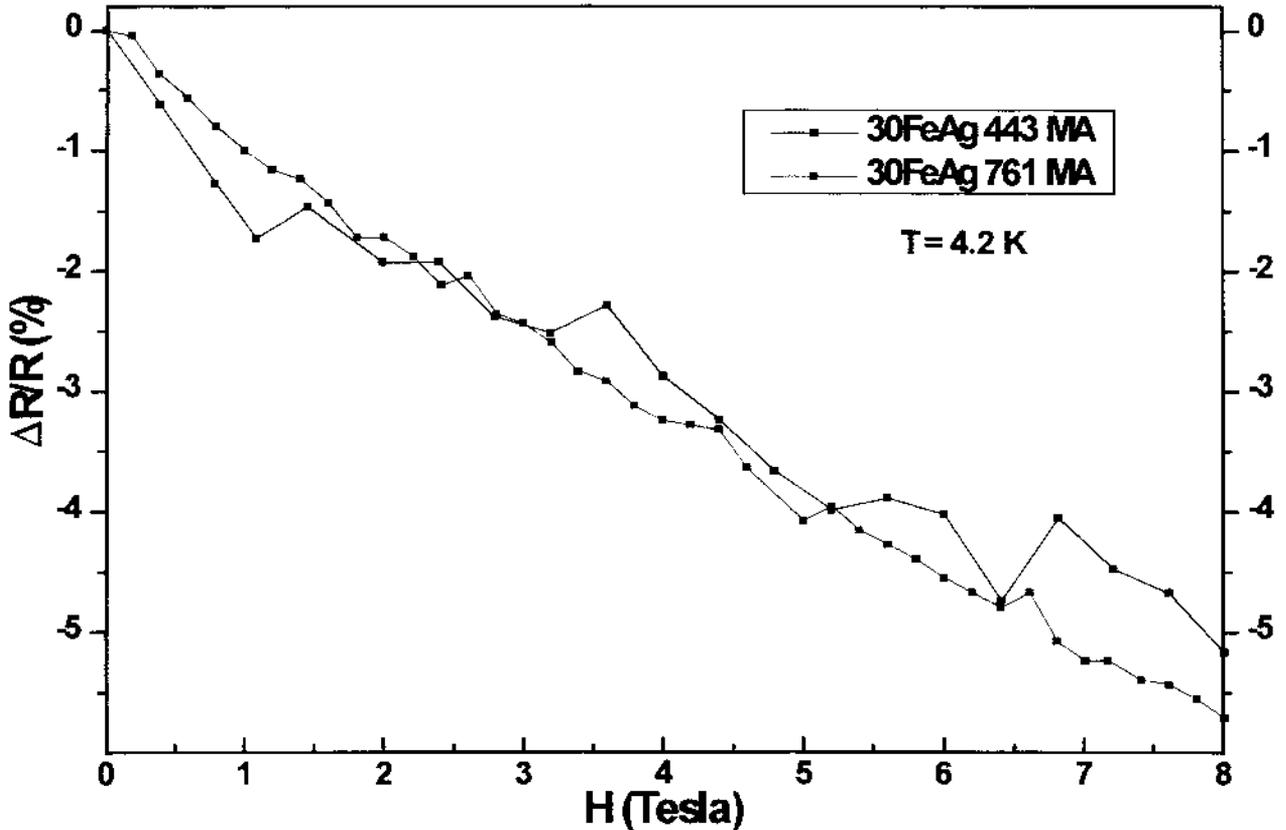


Fig. 6.31 Medidas de magnetoresistência a 4.2 K para as amostras 30FeAg com 443 e 761 horas MA.

A fig. 6.32 mostra a curva de magnetoresistência em função do campo aplicado das amostras 20FeAg com 60, 120 e 202 horas MA para uma temperatura fixa de 4.2 K. Para as amostras 20FeAg com 60, 120 e 202 horas MA observa-se um efeito de MR percentual a 8 T de 3.8, 5.36 e 5.12 % respectivamente. Como na amostra anterior estas curvas de MR também não apresentam saturação e seguem um comportamento linear com o campo magnético aplicado.

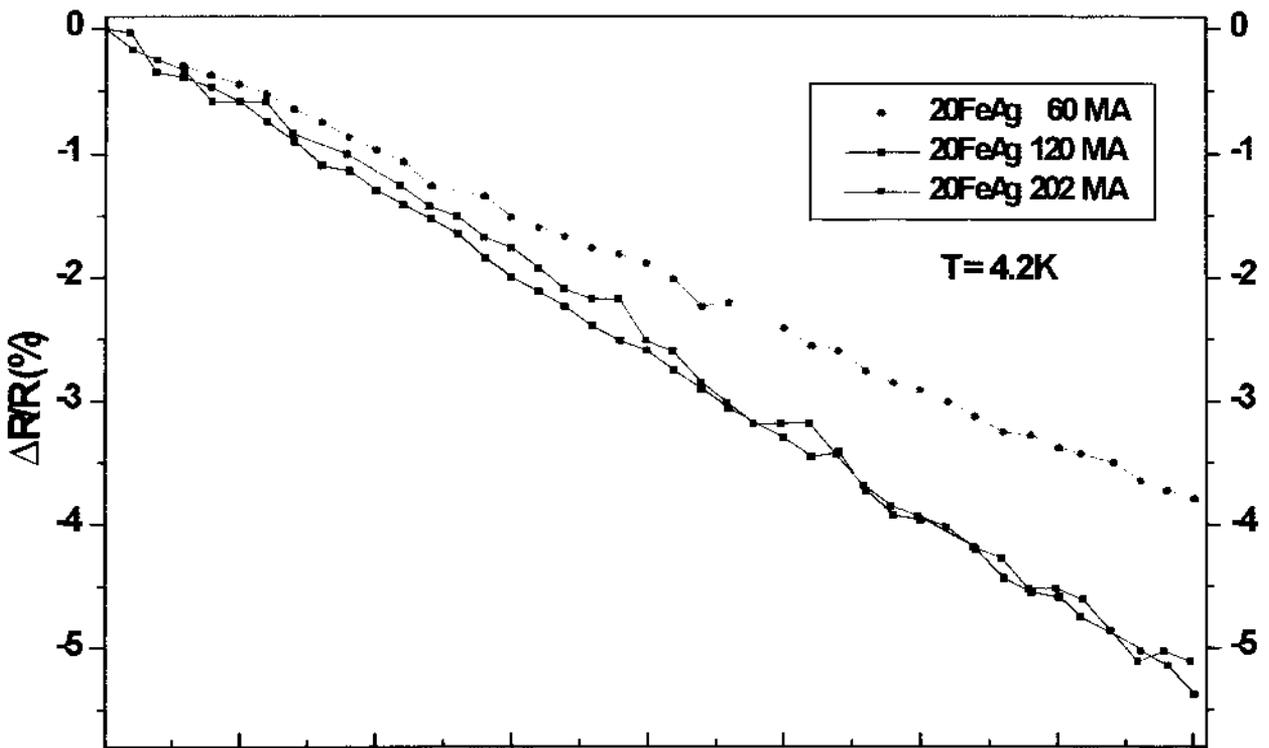


Fig. 6.32 Medidas de magnetoresistência a 4.2 K para as amostras 20FeAg com 60, 120 e 202 horas MA.

A fig. 6.33 mostra as curvas de MR em função do campo aplicado para as amostras 15FeAg com 60, 120, 170 e 215 horas MA a uma temperatura fixa de 4.2 K. Para estas amostras com 60, 120, 170 e 215 horas MA se observou valores da MR percentual a 8 T de

2.74, 2.18, 1.95 e 2.46 %, respectivamente. Estas curvas de MR apresentaram características diferentes com respeito às amostras anteriores. Em primeiro lugar, pode-se observar que estas amostras têm menor efeito na MR. A amostra 15FeAg com 60 horas MA tem um comportamento quase linear com o campo aplicado, mas na amostra 15FeAg com 170 e 215 horas MA o efeito de MR diminui mais rapidamente com baixos campos [0-4 T] em comparação com as amostras anteriores e para campos superiores a 4 T diminuem de forma linear até 8 T.

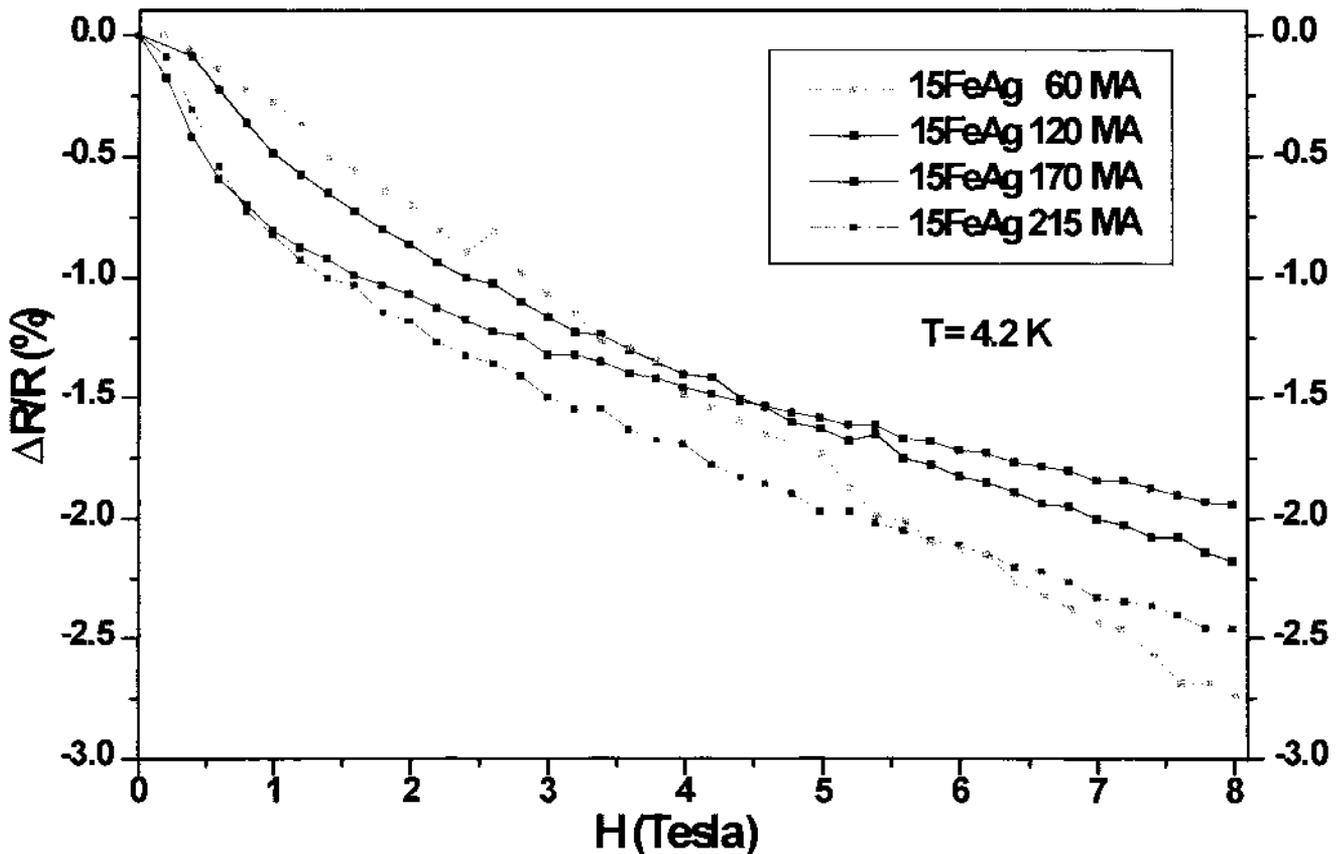


Fig. 6.33 Medidas de magnetoresistência a 4.2 K para as amostras 15FeAg com 60, 120, 170 e 215 horas MA.

A partir dos resultados das medidas de magnetoresistência para o nosso sistema Fe-Ag, observa-se que a forma das curvas de MR para as amostras 30FeAg e 20FeAg decresce linearmente com o campo. Este comportamento da MR é produzido principalmente por clusters pequenos de Fe no estado de vidro do spin [10]. Na amostra 15FeAg, observa-se que

as curvas de MR diminuem rapidamente com campos baixos e linearmente para $H > 4$ T. Observa-se também uma diminuição na MR, que é devida à formação de clusters maiores de Fe assim como também a clusters pequenos de Fe como nas amostras anteriores. Mas nas medidas de magnetização a TA nós observamos que para toda amostra tem-se um estado de saturação ainda a campos baixos (0.5 T). Estas características [9] podem ser entendidas da seguinte forma: a magnetização depende principalmente dos momentos magnéticos dos átomos de Fe no caroço das partículas pequenas e com menor contribuição sobre os átomos de Fe nas interfaces dos clusters ferromagnéticos. Porém a correspondente a MR provém principalmente da dispersão dependente do spin nas interfaces entre os clusters e a matriz de Ag e com menor contribuição à dispersão dependente do spin dentro dos clusters de Fe.

A partir dos campos coercitivos nas medidas de magnetização a TA estimou-se que o raio médio das partículas de Fe na amostras 30FeAg e 20FeAg é de ~ 15 e 14 nm, e da amostra 15FeAg é estimado em ~ 11 nm. Posto que para as primeiras duas amostras foi considerado que só clusters pequenos de Fe contribuíam para a MR, mas partículas grandes de Fe contribuem para a magnetização, assumimos que nas amostras 30FeAg e 20FeAg a distribuição do tamanho das partículas de Fe devem ser maioritariamente grandes para não contribuir a MR, mas sim para a magnetização. Na última amostra considerou-se que clusters maiores de Fe contribuíam para a MR, e partículas menores que nas amostras anteriores também contribuem para a magnetização, e assumimos que a distribuição de tamanho das partículas de Fe para a amostra 15FeAg estão numa estreita faixa ao redor de ~ 11 nm.

Estes efeitos de MR no sistema Fe-Ag [10,14] se originam na dispersão dos elétrons de condução nas interfaces entre as regiões magnéticas e não magnéticas. Para otimizar o efeito de magnetoresistência os clusters de Fe dispersos na matriz de Ag devem ser de ordem

nanométrica. Partículas grandes de Fe produzem a diminuição na MR que inclusive pode ser nula. Em nossos resultados, o máximo efeito de MR foi de ~6% a 8 T na amostra 30FeAg com 761 horas MA, enquanto que o efeito na MR para outros sistemas Cu-Co, Cu-Fe [3,4,5] e Co-Ag [1,2] produzidos também por MA se obteve um efeito máximo de ~17 % a 8 T numa temperatura de 4.2 K no sistema $\text{Cu}_{70}\text{Co}_{30}$ [4] após tratamento térmico. Em nossas amostras não foi realizado tratamento térmico para melhorar o efeito da MR devido ao fato de que não formamos uma liga homogênea de Fe-Ag, e sim clusters de Fe na matriz de Ag com uma distribuição de tamanhos suficientemente grandes, a maioria dos quais tem temperaturas de bloqueio muito acima da temperatura ambiente.

Capítulo 7

Apresentação e discussão dos resultados do sistema Fe-Hf

7.1 Medidas de difração de raios X para a amostra MMFe₂Hf

A fig. 7.1 mostra o padrão de difração de raios X (XRD) da amostra MMFe₂Hf para diferentes tempos de moagem. Para zero hora MM a amostra tem a estrutura C14 do tipo MgZn₂ [17,60] com parâmetros de rede $a = 4.968 \text{ \AA}$ e $c = 8.092 \text{ \AA}$. Com o decorrer do tempo de moagem, os espectros de difração apresentam alargamento das linhas assim como diminuição da sua intensidade. Também se pode apreciar que as linhas de difração apresentam deslocamentos para ângulos maiores em comparação com o intermetálico inicial indicando a diminuição do parâmetro de rede. No XRD não aparece novas linhas que possam ser devidas a formação de uma nova fase.

A fig. 7.2 mostra o XRD desta amostra com 0 e 30 horas MM, pode-se apreciar que a amostra MMFe₂Hf com 30 horas MM ainda pode ser indexada com os planos da fase hexagonal do tipo MgZn₂, mas todos eles deslocados ligeiramente para ângulos maiores indicando diminuição do parâmetro de rede.

A tabela 7.1 mostra a variação dos parâmetros de rede com o tempo de moagem que estão desenhados na fig. 7.3, e que foram obtidos a partir das linhas mais intensas. Observa-se que nos tempos iniciais da MM não se nota mudanças apreciáveis nos parâmetros de rede. Só a partir de 5 horas MM o parâmetro de rede a começa a decrescer enquanto que c decresce após 2 horas MM. Posto que a Fase de Laves C14 é uma estrutura compacta, a diminuição do parâmetro de rede pode ser atribuída ao fato de que alguns átomos são forçados a deixar a rede devido à energia transferida à microestrutura pelos impactos das bolas durante a moagem.

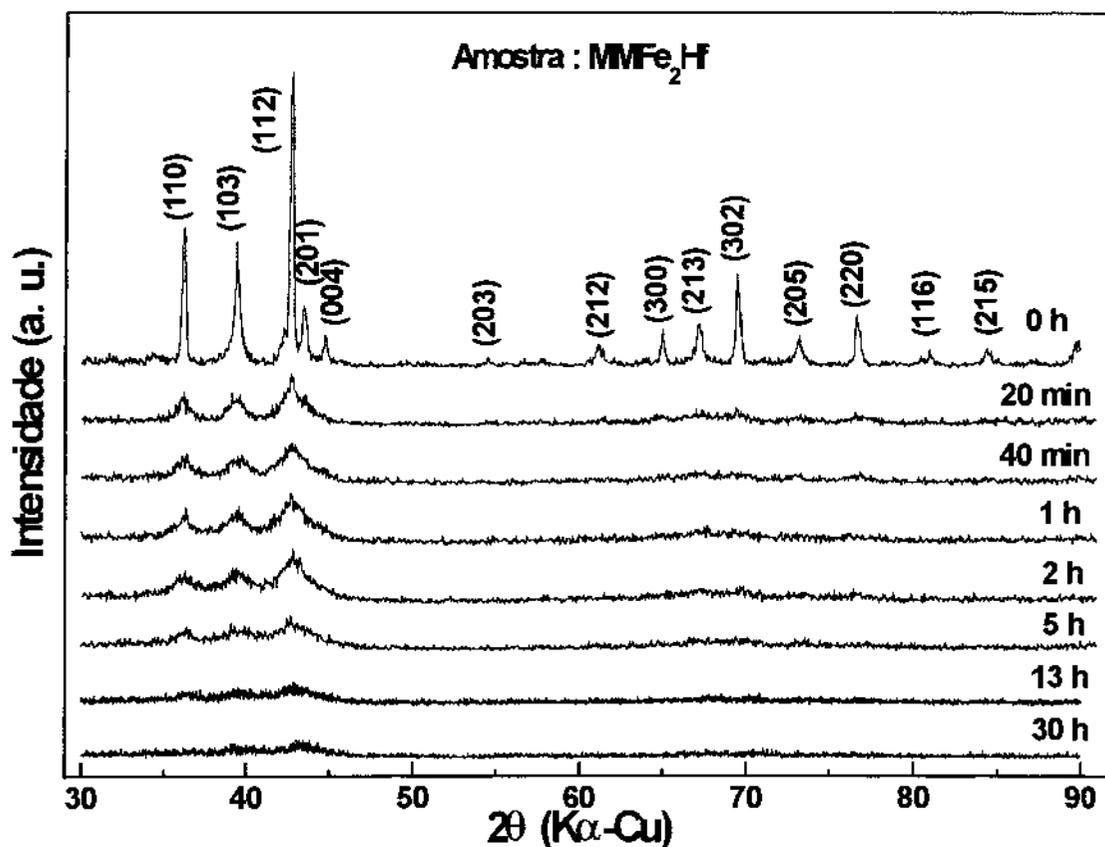


Fig. 7.1 Padrão de difração de raios X para a amostra $MMFe_2Hf$ em função do tempo de moagem. Os planos a 0 horas MM indicam a fase de lavas C14 do tipo $MgZn_2$

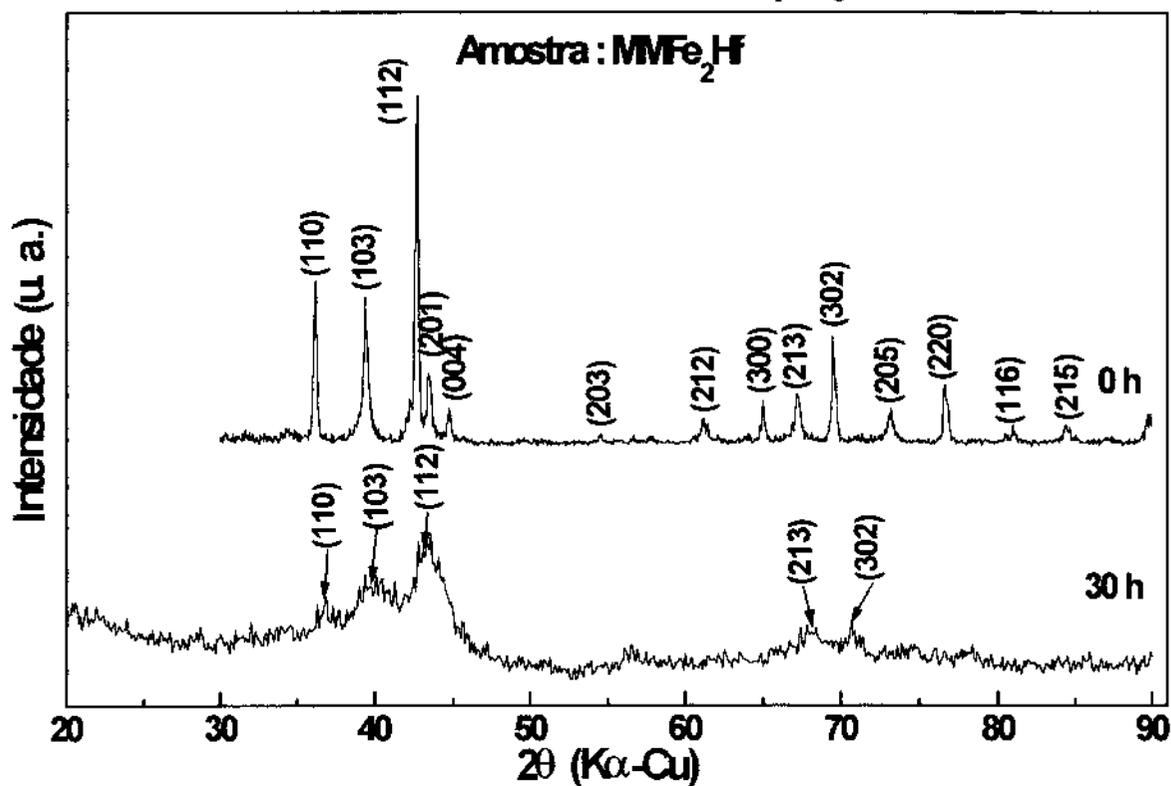
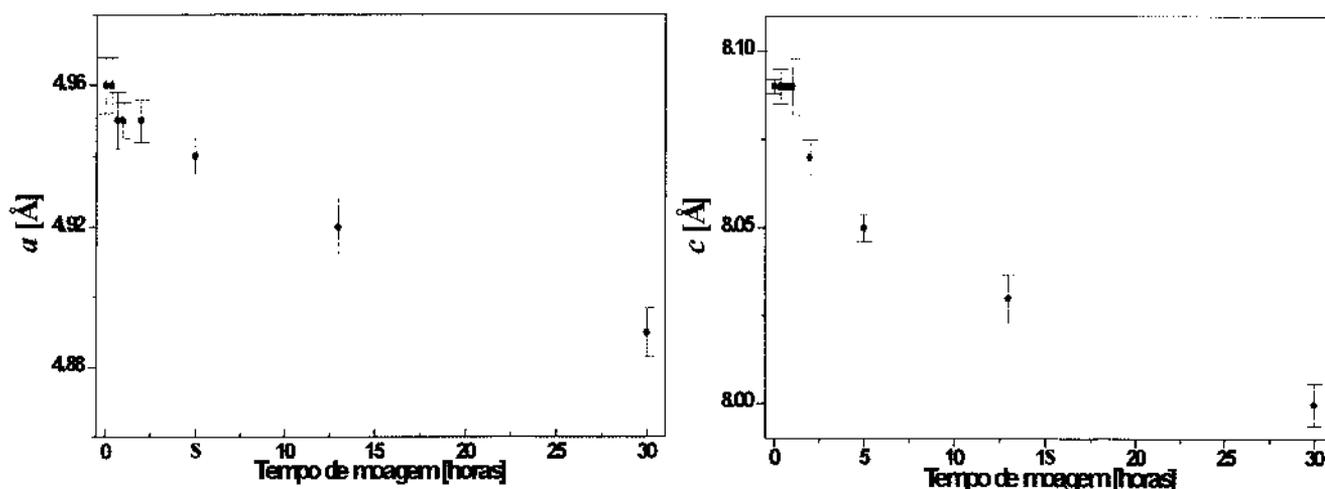


Fig. 7.2 Padrão de difração de raios X para a amostra $MMFe_2Hf$ com 0 e 30 horas MM. Os planos indexados indicam a fase hexagonal do tipo $MgZn_2$.

TABELA 7.1 Parâmetro de rede da amostra $MMFe_2Hf$ em função do tempo de MM

Tempo MM	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
0 h	4.96(8)	8.09(2)
20 min	4.96(8)	8.09(5)
40 min	4.95(8)	8.09(1)
1 h	4.95(5)	8.09(8)
2 h	4.95(6)	8.07(5)
5 h	4.94(5)	8.05(4)
13 h	4.92(8)	8.03(7)
30 h	4.89(7)	8.00(6)

Fig. 7.3 Variação dos Parâmetros de rede da amostra $MMFe_2Hf$ com estrutura hexagonal

7.2 Medidas de difração de raios X para as amostras $MAFe_xHf_{(1-x)}$ $x = 0.67, 0.50, 0.35$

A fig. 7.4 mostra o XRD para a amostra $MAFe_{0.67}Hf_{0.33}$ com a variação do tempo de moagem. Neste caso procedeu-se com a mistura de pós elementares de ferro e háfnio com a composição apropriada. Pode-se apreciar na figura os XRD's, tanto para a mistura dos pós elementares, quanto para os pós após 6, 12 e 20 horas de moagem. Na mistura de pós elementares (0 hora MA) pode-se observar as linhas devido tanto à estrutura hexagonal do α -Hf quanto à estrutura bcc de α -Fe.

Com o decorrer do tempo de moagem pode-se observar na fig. 7.4 que no transcurso de 6 a 12 horas MA ocorre o desaparecimento de quase todas as linhas de difração, ficando só

uma linha alargada em torno dos planos Hf(101) e Fe(110), indicando a amorfização estrutural completa da amostra MAFe_2Hf . Após 20 horas MA observar-se o aparecimento de novas linhas com apreciável largura, conforme os planos indicados no XRD inferior da fig. 7.4, que indicam a formação de uma nova fase, podendo ser indexada com os planos (em preto) da fase de Laves C14 do tipo MgZn_2 , mas com estrutura desordenada, que tem um aspecto similar à amostra anterior MMFe_2Hf com 20 horas MM. MA também induz à formação da fase desordenada fcc- Fe_2Hf do tipo MgNi_2 [18], que estão indexadas com os planos em cor púrpura. O tamanho da partícula para esta amostra, com 20 horas, MA foi estimado, utilizando a fórmula de Scherrel, para o plano (112), em ~ 2.57 nm.

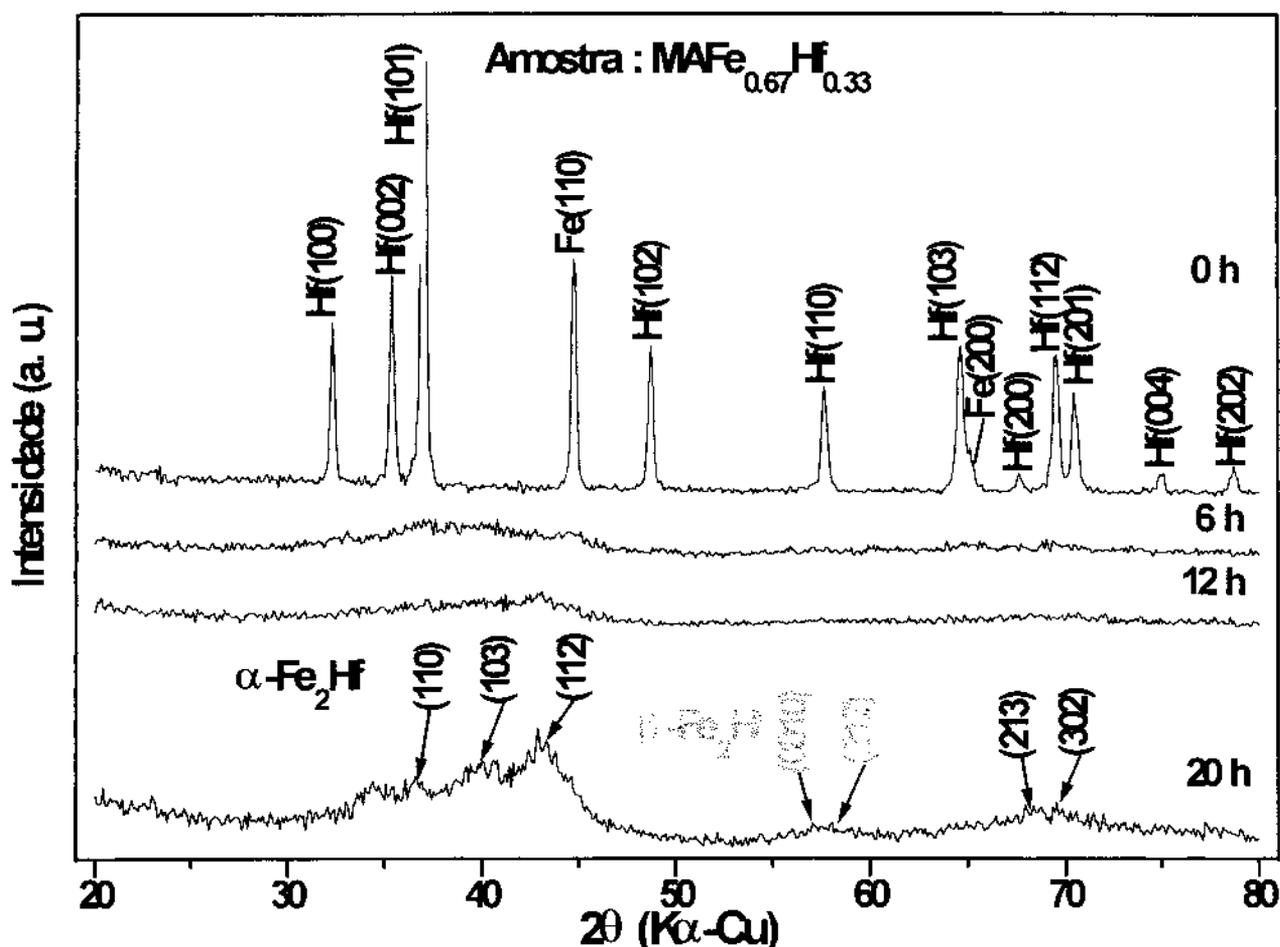


Fig. 7.4 Padrão de difração de raios X para a amostra MAFe_2Hf em função do tempo de moagem. Na figura superior estão indicados os planos do Fe e Hf dos pós elementares. Na parte inferior estão indicados os planos em preto e púrpura da fase hexagonal tipo MgZn_2 e MgNi_2 respectivamente.

Na fig. 7.5 encontram-se os XRD's para as amostras $\text{MAFe}_x\text{Hf}_{1-x}$ com 20 horas MA, para as composições $x = 0.67, 0.50$ e 0.35 . Nesta figura observa-se como é o comportamento final do XRD's após 20 horas MA de pós elementares, com variação da concentração de Fe e Hf. Pode-se apreciar que, para cada composição, formam-se novas linhas com apreciável largura, que indicam a formação de fases desordenadas e partículas pequenas que podem ser indexadas com planos dos distintos intermetálicos já conhecidos para o sistema Fe-Hf, dos quais os mais estáveis são Fe_2Hf e FeHf_2 ; estes compostos formam estrutura hexagonal do tipo MgZn_2 e cubica do tipo NiTi_2 , respectivamente.

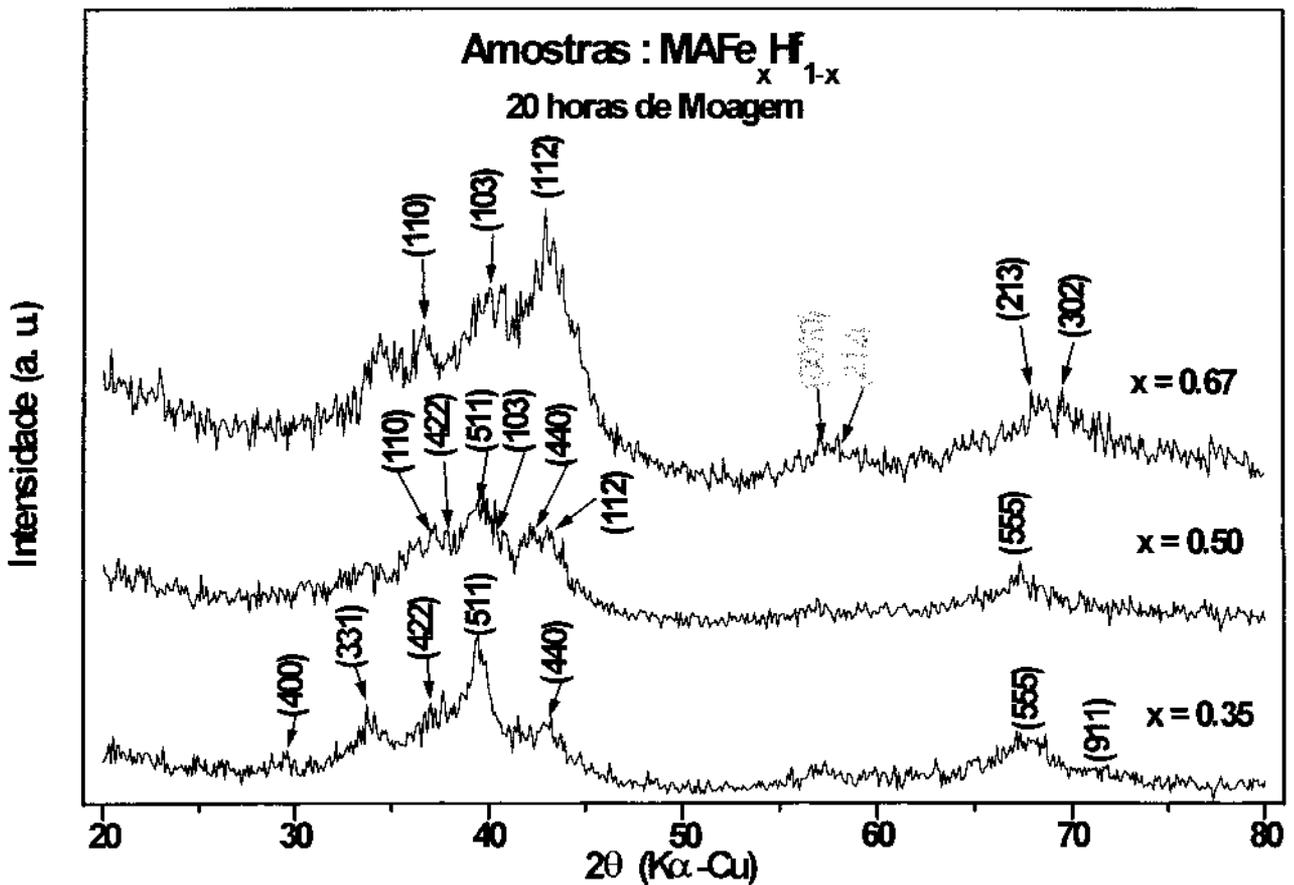


Fig. 7.5 Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{MAFe}_x\text{Hf}_{(1-x)}$ com 20 horas MA em função da composição. Os planos em preto e púrpura indicam a fase hexagonal tipo MgZn_2 e MgNi_2 respectivamente, e os planos em azul indicam a fase cúbica do tipo NiTi_2 .

Para a amostra $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$ pode-se observar a formação da mistura das duas fases dos intermetálicos Fe_2Hf e FeHf_2 , que são indexadas com os planos (em cor preto) para o intermetálico Fe_2Hf de fase hexagonal do tipo MgZn_2 , e também com os planos (em cor azul) do intermetálico FeHf_2 de fase cúbica do tipo NiTi_2 como indicado na Fig. 7.5, já que esta amostra está compreendida numa composição intermediária entre estes dois intermetálicos e deu origem à formação de uma mistura destas duas fases. Pode se obter desta indexação os parâmetros de rede, tanto para a formação da fase hexagonal do tipo MgZn_2 como para a fase cúbica do tipo MgNi_2 . Os parâmetros de rede achados foram $a = 4.52 \text{ \AA}$ e $c = 8.36 \text{ \AA}$ para a fase hexagonal. O tamanho da partícula para esta amostra foi estimada, utilizando a fórmula de Scherrel, em $\sim 3.8 \text{ nm}$.

Para a amostra $\text{MAFe}_{0.35}\text{Hf}_{0.65}$ com 20 horas MA observa-se a formação de novas linhas que podem ser indexadas com os planos do FeHf_2 de fase cúbica do tipo NiTi_2 [60], como é mostrado na parte inferior da fig. 7.5. Desta indexação pode-se obter o valor aproximado do parâmetro de rede para esta fase cúbica como sendo $a = 11.81 \text{ \AA}$. O tamanho da partícula pode ser estimado, utilizando a fórmula de Scherrel, para o plano (511), em $\sim 2.6 \text{ nm}$.

7.3 Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra $MMFe_2Hf$

7.3.1 Parâmetros hiperfinos à temperatura ambiente (TA)

A Fig. 7.6 mostra a variação dos espectros Mössbauer a TA da amostra $MMFe_2Hf$ com o tempo de MM, e seus correspondentes parâmetros hiperfinos estão tabulados na tabela 7.2 onde 2ϵ é o deslocamento quadrupolar, os demais parâmetros hiperfinos já foram definidos no capítulo anterior. A zero hora de MM o espectro Mössbauer, típico da fase de Laves, mostra dois subspectros magnéticos cristalinos H e A com campos magnéticos hiperfinos de 18.81 T (sítio 6h) e 16.90 T (sítio 2a), respectivamente, e as populações relativas destes dois sítios estão representadas por duas linhas cheias na Fig. 7.6 (b). A diferencia dos espectros Mössbauer do sistema Fe-Ag, estes subspectros magnéticos cristalinos apresenta interação elétrica e magnética combinada devido a que os sítios de Fe estão numa estrutura não cúbica. Após 20 minutos MM o espectro Mössbauer apresenta um alargamento das linhas indicando o aparecimento de desordem atômica local no composto. No ajuste do espectro Mössbauer consideramos uma distribuição de campos hiperfinos HMF (Fig. 7.6 (b) e tabela 7.2) com campo hiperfino $\langle BHF \rangle \sim 14.5$ T.

Este valor é menor do que o campo magnético hiperfino para os dois sítios do Fe no intermetálico e com uma área relativa de $\sim 40\%$ do espectro total, contendo um pico principal em ~ 17 T e um pico menor em ~ 8 T. As duas componentes magnéticas iniciais H e A permanecem com seus parâmetros hiperfinos quase constantes exceto suas larguras de linhas, com áreas relativa de $\sim 27\%$ e 14% respectivamente. Além disso ajustamos o espectro com uma componente não magnética devido a uma distribuição de desdobramentos quadrupolares (QSD) simuladas com o dubleto D com linhas largas (~ 0.9 mm/s), o qual aparece com um área relativa de $\sim 18\%$, e com parâmetros hiperfinos de QS (Quadrupole Splitting) ~ 0.30 mm/s

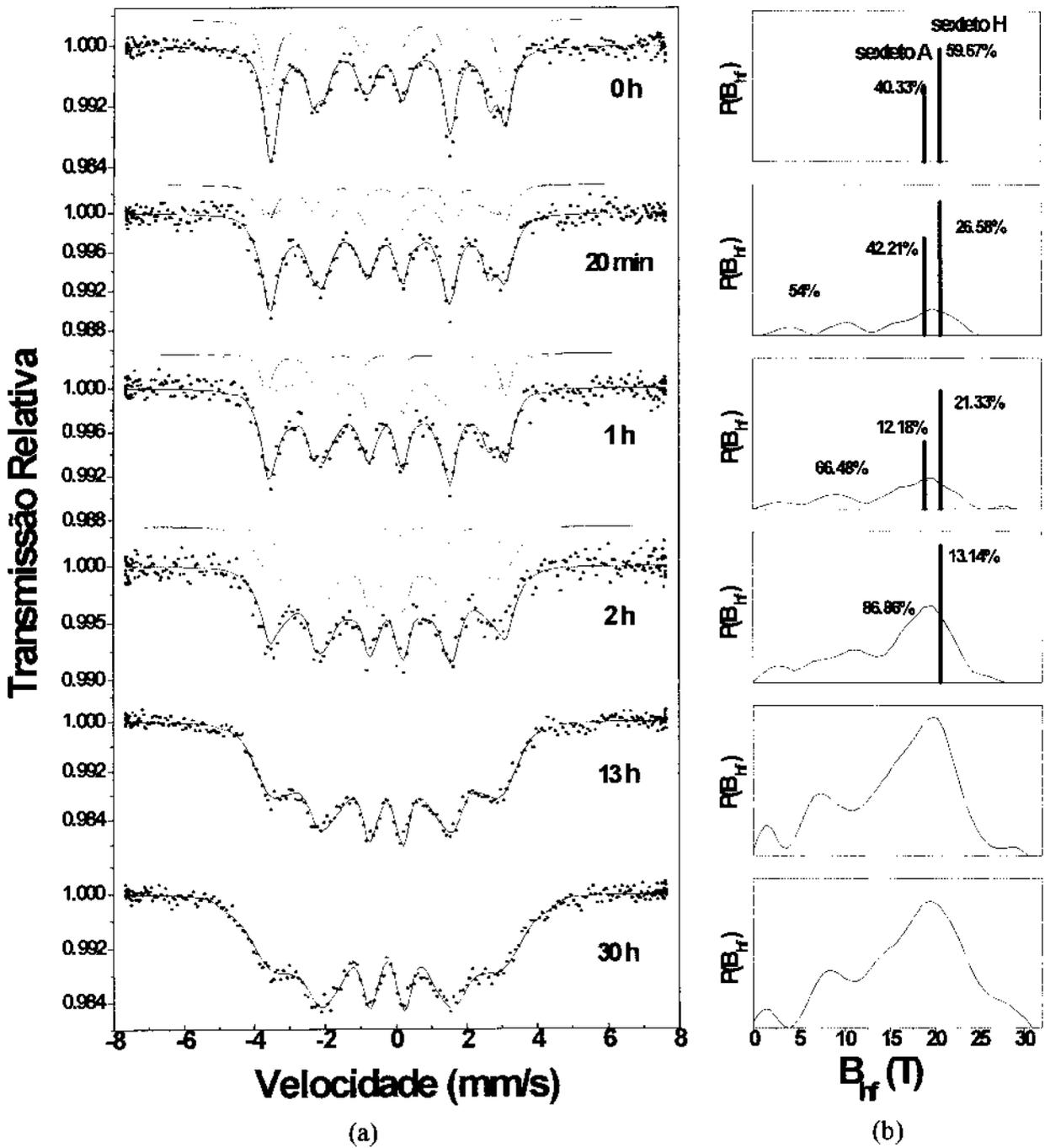


Fig. 7.8 (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostras MMFe-III. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) e componentes cristalinas (linhas cheias)

e IS ~ -0.10 mm/s. Este dublete é atribuído à formação de fase amorfa em comparação com o material amorfo preparado pela técnica de Sputtering [63].

Com o decorrer do tempo de moagem, as áreas relativa das componente H e A (sítios 6h e 2a respectivamente) diminuem gradualmente, a componente HFMD apresenta um alargamento cada vez maior (fig. 7.6 (b)), indicando o aumento da desordem química, e o dublete D acrescenta sua área relativa às custas das componentes HFMD, H e A. Após 30 horas MM, o sexteto A e H não podem ser mais resolvido no espectro Mössbauer e as componentes HFMD e D têm áreas relativas de $\sim 52\%$ e $\sim 48\%$ da área total de absorção respectivamente.

A fig. 7.7 mostra a variação das áreas relativas de cada componente dos espectros Mössbauer com o decorrer do tempo de moagem. Pode-se apreciar que as componentes iniciais diminuem sua área relativa de forma exponencial, a área relativa devido ao sexteto A (sítio 2a) diminui até zero após 13 horas MM, a área relativa da componente devido ao HFMD aumenta rapidamente nos tempos iniciais em até $\sim 43\%$ a 1 hora MM decaindo ligeiramente após 2 horas MM e se mantendo com um aumento de forma linear da sua área relativa de absorção. A área relativa devido ao dublete D aumenta de forma brusca nos tempos iniciais de moagem ate 5 horas MM logo se mantém num regime quase constante na média de $\sim 45\%$ da área total de absorção.

TABELA 7.2 Parâmetros hiperfinos a TA da amostra $MMFe_2Hf$
(IS em relação ao $Fe-\alpha$)

Tempo (h)	H				A				HFMD					D		
	IS (mm/s)	BHF (T)	2ϵ (mm/s)	WID (mm/s)	IS (mm/s)	BHF (T)	2ϵ (mm/s)	WID (mm/s)	<IS> (mm/s)	<BHF> (T)	IS^{max} (mm/s)	BHF^{min} (T)	WID (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)
0	-0.19(6)	18.8(1)	0.12	0.42	-0.18(1)	16.9(1)	-0.14	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-
0.33	-0.14(3)	18.8(2)	0.10	0.53	-0.18(2)	16.8(4)	-0.14	0.51	-0.15	14.33	-0.20	17.05	0.25	-0.10(2)	0.30(5)	0.90
0.66	-0.14(2)	18.4(1)	0.12	0.50	-0.18(1)	16.4(6)	-0.14	0.43	-0.11	13.09	-0.16	16.23	0.30	-0.11(4)	0.29(4)	0.93
1	-0.14(1)	18.8(3)	0.12	0.55	-0.18(3)	16.8(2)	-0.14	0.35	-0.16	14.33	-0.21	17.89	0.28	-0.12(2)	0.32(8)	1.20
2	-0.14(1)	18.5(3)	0.12	0.42	-0.18(2)	16.8(6)	-0.14	0.40	-0.13	13.08	-0.15	14.71	0.35	-0.13(1)	0.30(9)	0.96
5	-0.14(4)	18.7(7)	0.12	0.40	-	-	-	-	-0.23	12.81	-0.21	16.42	0.30	-0.13(2)	0.32(8)	0.74
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.15	14.02	-0.15	13.78	0.35	-0.14(1)	0.32(3)	0.90
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.12	14.99	-0.11	16.72	0.30	-0.12(1)	0.30(1)	0.90

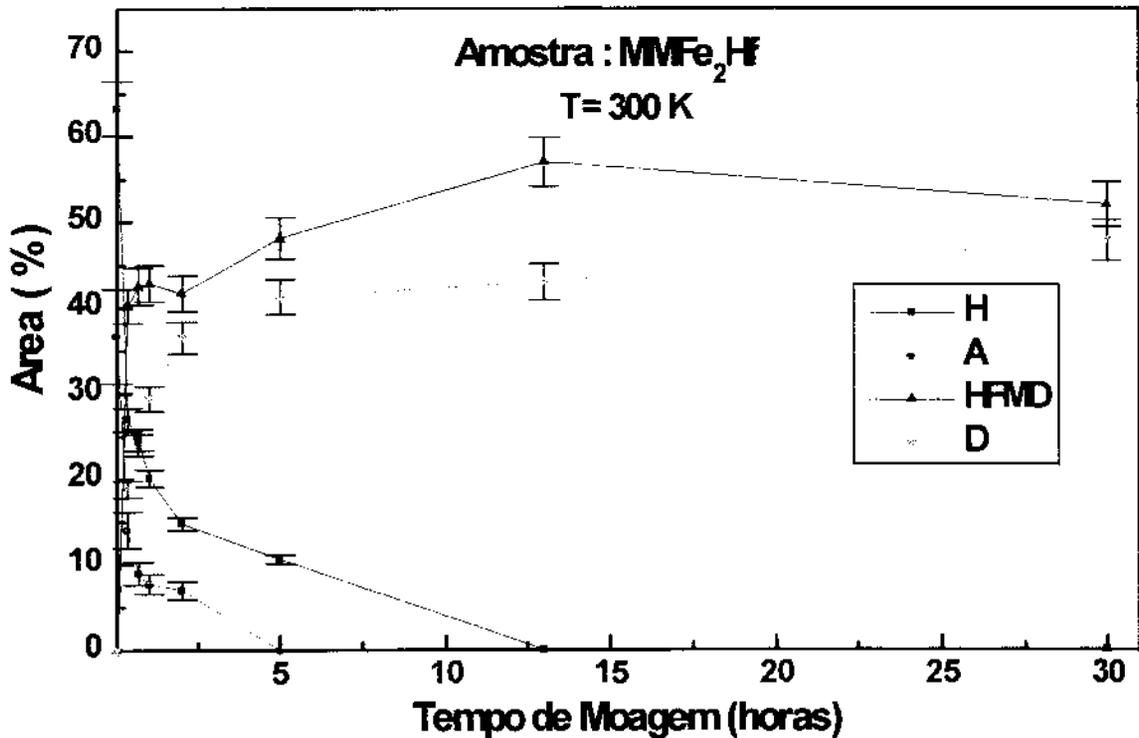


Fig. 7.7 Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra $MMFe_2Hf$

7.3.2 Parâmetros hiperfinos a temperatura de hélio líquido (4.2 K)

A fig. 7.8 mostra a variação dos espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra $MMFe_2Hf$ com o tempo de moagem, e seus respectivos parâmetros hiperfinos estão na tabela 7.3. Pode-se apreciar que a fase amorfa (dublete D a TA) se ordena magneticamente como reportado para as fases magnéticas obtidas por outras técnicas [62]. A diferença dos espectros Mössbauer a TA, é que as componentes HFMD e D não podem ser mais distinguidas, e a componente HFMD (com valores apresentados na tabela 7.3) é a contribuição de ambas componentes. Pode-se observar que para todos os tempos de moagem, o gráfico das HFMD na Fig. 7.8 (b) contém um pico principal com um máximo ao redor de 19.8 T e também apresenta picos com campos hiperfinos magnéticos menores. O pico principal acrescenta sua largura com o decorrer do tempo de moagem como um resultado do aumento da desordem química. A contribuição devido aos sextetos H e A (sítio 6h e 2a) só podem ser resolvida nos espectros Mössbauer até duas e uma horas MM respectivamente, e desaparecem por completo a 13 horas MM. Após 30 horas MM o espectro Mössbauer só é ajustado com a componente HFMD como mostra as fig. 7.8 (a) e (b).

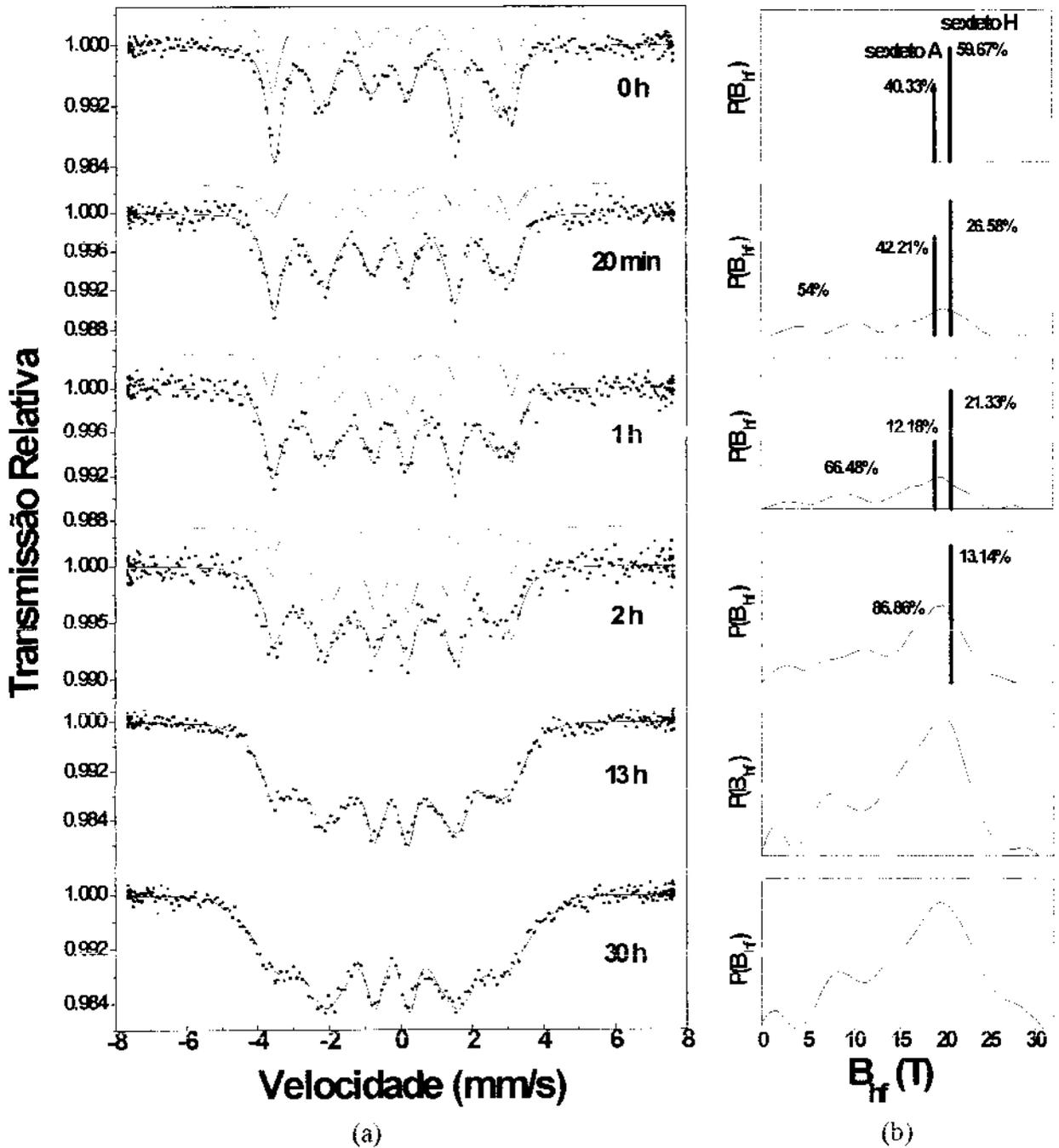


Fig. 7.8 (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostras $MMFe_3Hf$. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) e componentes cristalinas (linhas cheias)

**TABELA 7.3 Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra MMFe₂Hf
(IS em relação ao Fe- α)**

Tempo (h)	H					A					HFMD					
	IS (mm/s)	BHF (T)	2 ϵ (mm/s)	WID (mm/s)	ARE A (%)	IS (mm/s)	BHF (T)	2 ϵ (mm/s)	WID (mm/s)	ARE A (%)	<IS> (mm/s)	<BHF> (T)	IS ^{max} (mm/s)	BHF ^m (T)	WID (mm/s)	ARE A (%)
0	-0.19(1)	20.7(4)	0.17	0.43	60	-0.18(1)	18.9(2)	-0.17	0.40	40	-	-	-	-	-	-
0.33	-0.19(2)	20.7(8)	0.17	0.47	27	-0.23(3)	18.9(8)	-0.16	0.40	19	-0.15	15.87	-0.16	19.80	0.30	54
1	-0.19(1)	20.7(3)	0.15	0.35	21	-0.21(3)	18.9(2)	-0.16	0.35	12	-0.15	15.90	-0.16	18.90	0.30	64
2	-0.17(3)	20.6(7)	0.16	0.40	13	-	-	-	-	-	-0.11	15.40	-0.11	19.80	0.30	87
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.13	15.69	-0.14	19.87	0.30	100
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.12	17.04	-0.12	19.80	0.30	100

7.4 Medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra MAFe_{0,67}Hf_{0,33}

7.4.1 Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente (TA)

A fig. 7.9 mostra a variação dos espectros Mössbauer a TA com o tempo de moagem para a amostra MAFe_{0,67}Hf_{0,33}, e seus respectivos parâmetros hiperfinos estão tabulados na tabela 7.4. Esta amostra foi produzida a partir de pós elementares de Fe e Hf na estequiometria apropriada. Estes espectros foram ajustados com três componentes que mencionaremos a seguir: Um sexteto cristalino Fe- α devido a partículas de Fe puro, uma distribuição de desdobramentos quadrupolares (QSD) e uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD). Na tabela 7.4 apresentamos os parâmetros hiperfinos resultantes do ajuste dos espectros Mössbauer a TA desta amostra, onde <QS> e <IS> são os valores médios dos QS's e IS's da distribuição, os QS^{max} e IS^{max} são os QS e IS dos picos máximos da distribuição QSD, os demais parâmetros hiperfinos já foram explicados na seção 6.2.1. Pode-se apreciar que já após 6 horas MA, o espectro Mössbauer apresenta a componente QSD atribuída a fase amorfa com um área relativa de absorção de ~77% e com

QS^{\max} e IS^{\max} de 0.35 e -0.14 mm/s respectivamente, seguido das componentes Fe- α com um área relativa de ~19%.

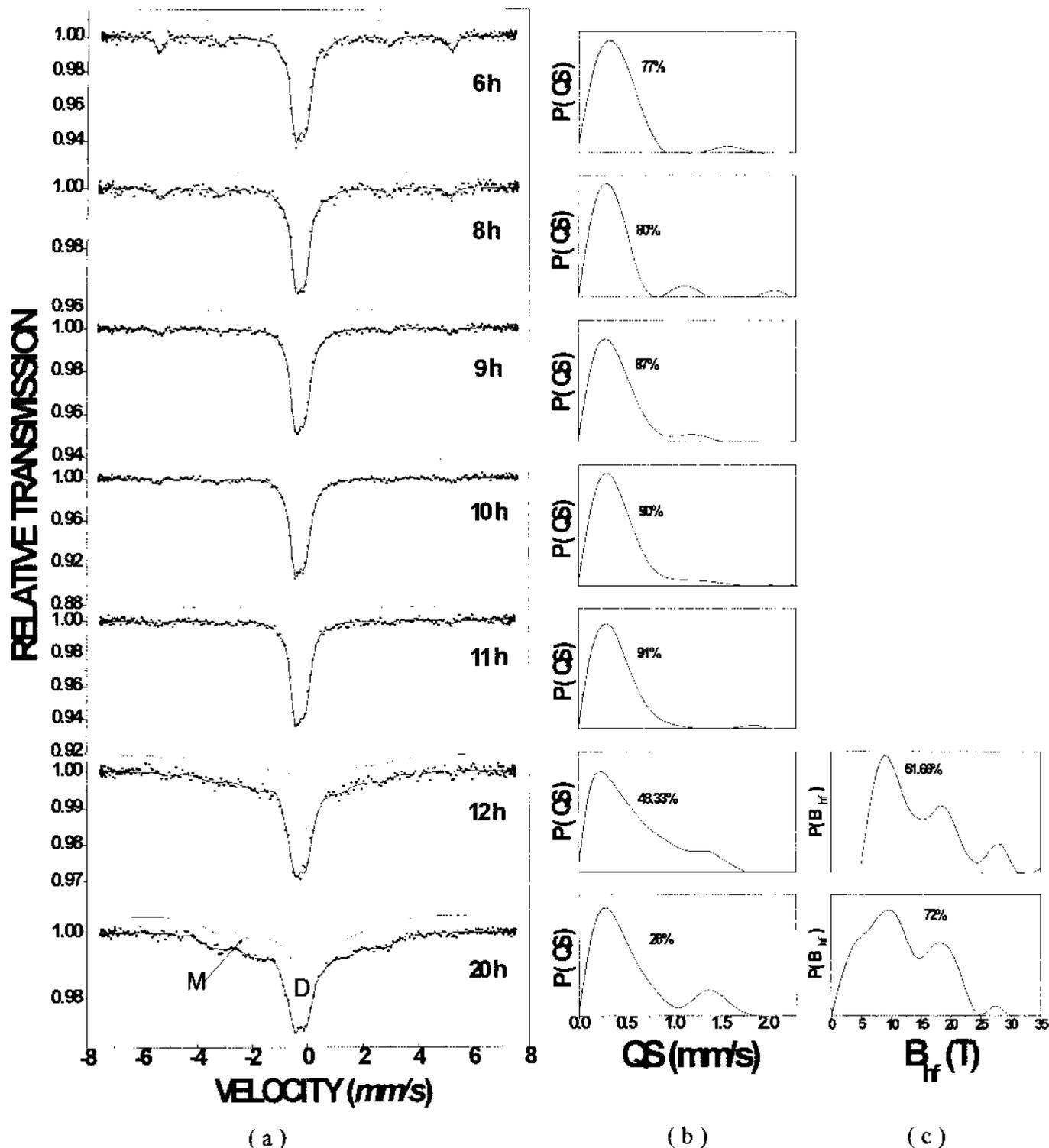


Fig. 7.9 (a) Espectros Mössbauer a TA da amostras MAFe_{0.67}Hf_{0.33}. (b) Distribuição de desdobramentos quadrupolares (QSD); (c) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD) e componentes cristalinas (linhas cheias)

Também pode-se apreciar nas Fig. 7.9 (b) e (c) que a QSD tem uma forma bem definida para todos os tempos de moagem com um pico principal em ~ 0.30 mm/s e com $\langle QSD \rangle \sim 0.45$ mm/s. Após 12 horas MA começa a aparecer a componente HFMD com um pico principal em ~ 9.0 T e com um $\langle BHF \rangle$ em ~ 12 T. Este resultado está de acordo com as XRD's obtidas para esta amostra a qual, após 20 horas MA, apresentava formação de novas linhas indicando a formação de fase desordenada com estrutura de fase de Laves C14.

Do mesmo modo que na amostra $MMFe_2Hf$, estas HFMD apresentam picos com campos hiperfinos similares ao espectro Mössbauer da Fig. 7.6 (b) em ~ 9 T e ~ 17.5 T. A fig. 7.10 mostra a mudança percentual das áreas relativas das contribuições ao espectro Mössbauer na qual se pode apreciar que o Fe- α diminui gradualmente sua área para dar lugar à formação da fase amorfa QSD com o tempo de moagem até atingir $\sim 90\%$ de área relativa a 11 MA, quando aparece a componente HFMD. Então logo se invertem os processos de formação e no final da moagem a QSD tem uma área parcial de absorção do espectro de $\sim 28\%$ e a HFMD de $\sim 72\%$.

TABELA 7.4 Parâmetros hiperfinos a TA da amostra $MAFe_{0.67}Hf_{0.33}$ (IS em relação ao Fe- α)

Tempo (h)	Fe- α				QSD						HFMD					
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	$\langle IS \rangle$ (mm/s)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	IS^{max} (mm/s)	QS^{max} (mm/s)	WID (mm/s)	ARE A (%)	$\langle IS \rangle$ (mm/s)	$\langle BHF \rangle$ > (T)	IS^{max} (mm/s)	BHF^{m} x (T)	WID (mm/s)	ARE A (%)
6	0.02(1)	32.80	0.34	23	-0.13	0.42	-0.14	0.35	0.30	77	-	-	-	-	-	-
8	0.00(2)	32.50	0.35	19	-0.12	0.44	-0.14	0.23	0.30	80	-	-	-	-	-	-
9	0.01(1)	32.59	0.39(8)	12	-0.12	0.42	-0.13	0.33	0.30	87	-	-	-	-	-	-
10	-0.01(2)	33.00	0.34	10	-0.12	0.44	-0.14	0.24	0.30	90	-	-	-	-	-	-
11	-0.01(3)	32.67	0.34	8	-0.12	0.44	-0.13	0.32	0.30	91	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-0.11	0.56	-0.14	0.29	0.30	48	-0.24	11.73	-0.24	9.00	0.35	52
20	-	-	-	-	-0.10	0.56	-0.14	0.32	0.30	28	-0.17	11.69	-0.18	9.59	0.35	72

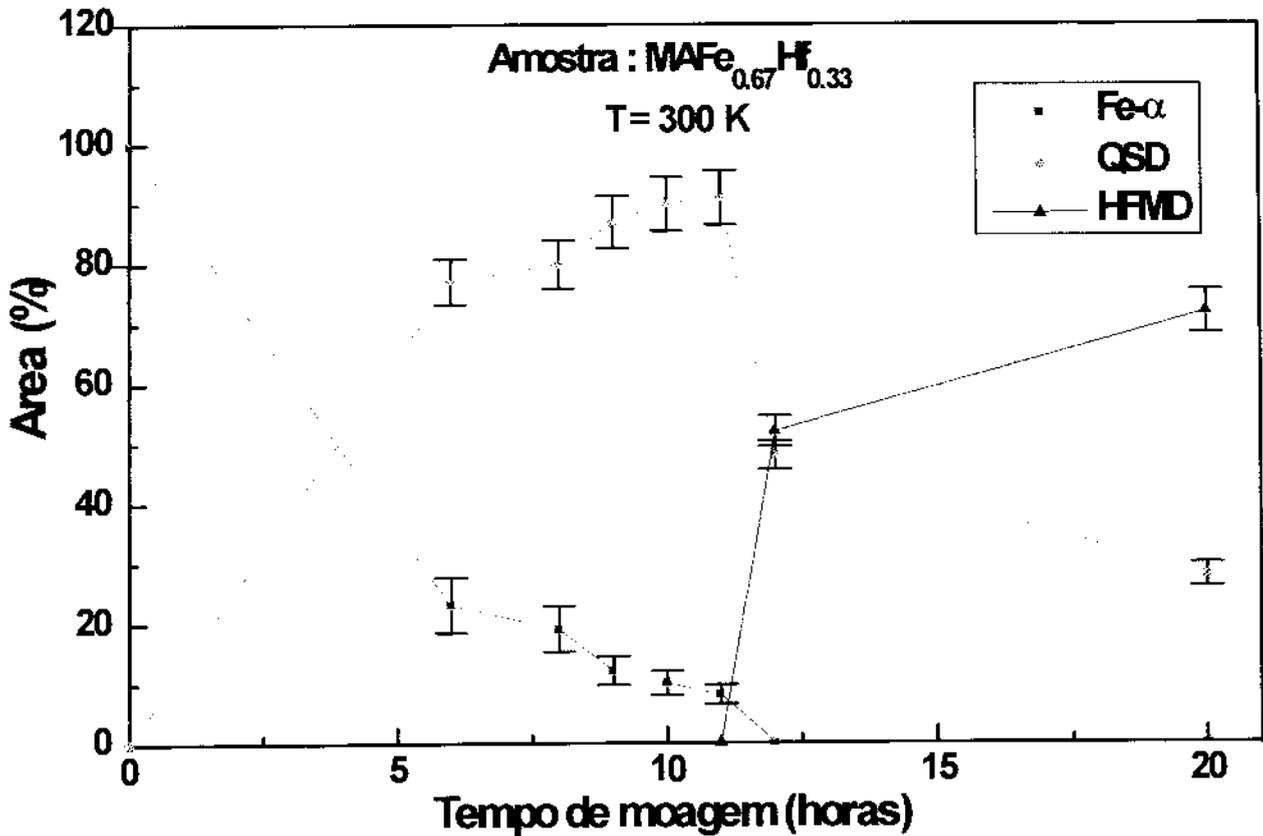


Fig. 7.10 Mudança percentual das áreas das contribuições ao espectro Mössbauer a TA para a amostra MAFe_{0.67}Hf_{0.33}

7.4.2 Parâmetros hiperfinos a temperatura de hélio líquido (4.2 K)

A fig. 7.11 mostra a variação dos espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra MAFe_{0.67}Hf_{0.33} com o tempo de MA, e seus respectivos parâmetros hiperfinos estão na tabela 7.5. Vemos que até 11 horas MA os espectros mostram a contribuição devido ao Fe- α e a componente HFMD apresenta um pico máximo em ~ 13.5 T que é similar ao valor achado para a liga amorfa preparada pela técnica de Sputtering [63]. Com o decorrer do tempo de moagem observa-se que o pico do HFMD vai se deslocando para maiores campos magnéticos hiperfinos, e já após 12 horas MA o espectro Mössbauer toma uma forma simétrica característica de formação de liga amorfa Fe-Hf. No final do processo de moagem observa-se que a 20 horas MA o espectro Mössbauer não apresenta a contribuição da componentes Fe- α , e a HFMD tem um pico máximo de campo magnético hiperfino em ~ 21.6 T, que é

maior que o encontrado a 4.2 K para a amostra $MMFe_2Hf$ com 20 horas MM, que foi de ~ 19.8 T, sendo atribuída à fase cristalina parcialmente desordenada do Fe_2Hf .

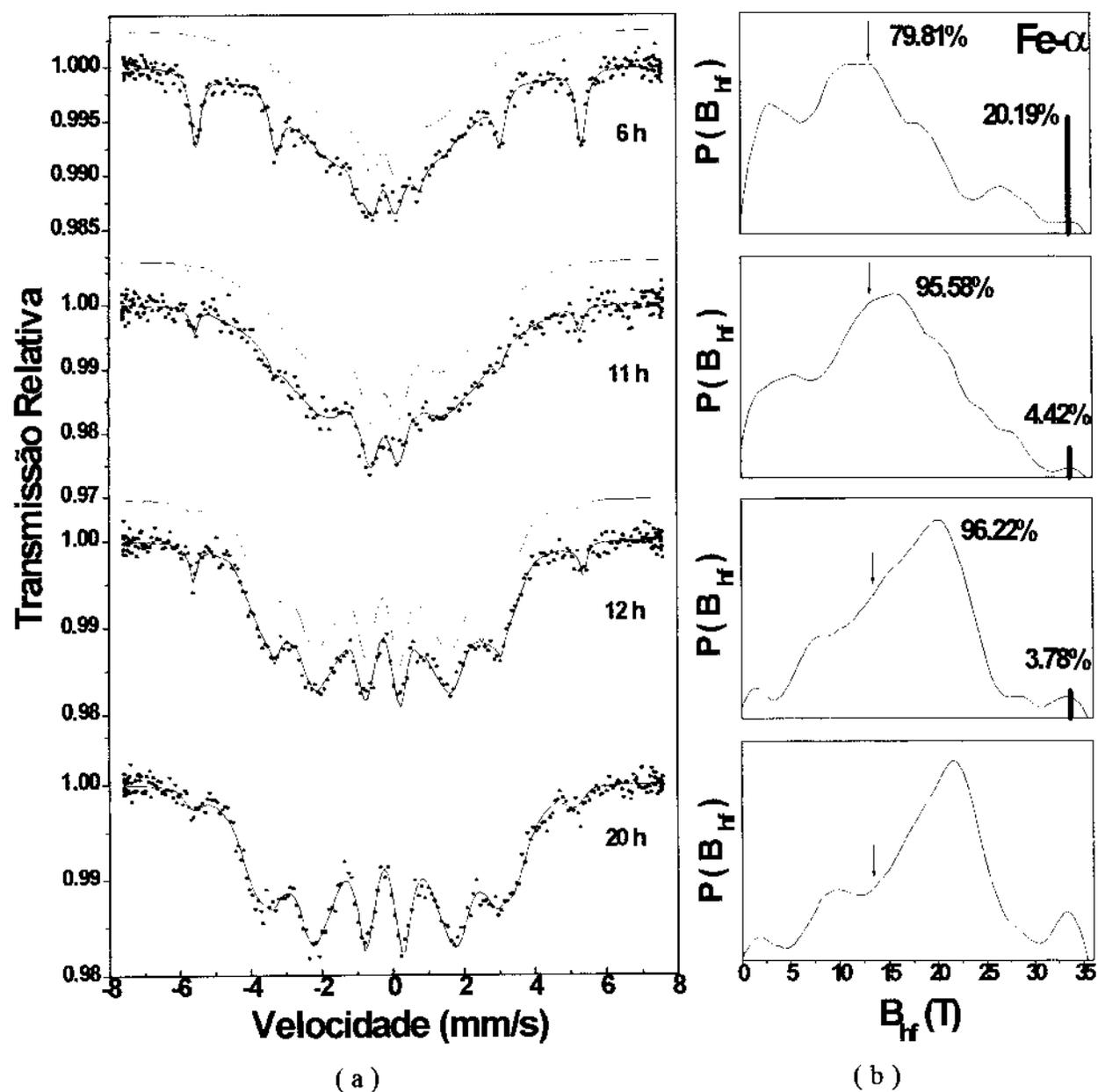


Fig. 7.11 (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra $MAFe_{0.67}Hf_{0.33}$. (b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas (linhas cheias)

TABELA 7.5 Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra $MAFe_{0.67}Hf_{0.33}$ (IS em relação ao Fe- α)

Tempo (h)	Fe- α				HFMD					
	IS (mm/s)	BHF (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	<IS> (mm/s)	<BHF> (T)	IS ^{mx} (mm/s)	BHF ^{mx} (T)	WID (mm/s)	AREA (%)
6	0.02(1)	33.66	0.32	20	-0.11	12.90	-0.11	13.50	0.30	80
11	-0.03(2)	33.60	0.25	5	-0.09	14.33	-0.09	16.20	0.30	95
12	0.01(1)	33.98	0.20	4	-0.14	16.76	-0.14	19.80	0.30	96
20	-	-	-	-	-0.13	18.90	-0.13	21.60	0.30	100

7.5 Medidas de espectroscopia Mössbauer das amostras $MAFe_xHf_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.50,$

0.35) com 20 horas MA

7.5.1 Parâmetros hiperfinos à temperatura ambiente (TA)

A fig. 7.12 mostra o espectro Mössbauer à TA para as amostras $MAFe_xHf_{(1-x)}$ ($x=0.67, 0.50, 0.35$) com 20 horas MA, e seus respectivos parâmetros hiperfinos estão tabulados na tabela 7.6. As amostras com $x = 0.50$ e 0.35 foram feitas da mistura de pós elementares de Fe e Hf na estequiometria apropriada e foram moídas direto até 20 horas. Além do espectro dessas amostras também apresentamos o espectro da amostra anterior com $x = 0.67$ para comparação. Para o ajuste do espectro da amostra com $x = 0.50$ utilizou-se duas componentes devido a uma QSD e uma HFMD e para amostra com $x = 0.35$ utilizou-se só uma componente QSD.

No espectro para a amostra com $x = 0.35$ observa-se que após 20 horas MA a QSD apresenta um pico máximo em ~ 0.30 mm/s e com deslocamento isomérico em -0.14 mm/s. Os parâmetros hiperfinos da componente QSD é similar aos encontrado no intermetálico $FeHf_2$ [64,65], confirmando a indexação obtida nas medidas de raios-X desta amostra.

Nós mostramos na XRD para a amostra com $x = 0.50$ (fig. 7.5) que esta é composta de uma mistura dos compostos intermetálicos Fe_2Hf e FeHf_2 . O espectro Mössbauer à TA para esta amostra também apresenta uma mistura das duas fases, as quais são representadas pelas componentes QSD e HFMD mostradas nas figs. 7.12 (b) e (c) respectivamente. A componente QSD aparece com um QS ~ 0.30 mm/s e um IS ~ -0.14 , sendo atribuída à fase não magnética FeHf_2 [64], assim como também ao resultado da formação de liga amorfa Fe-Hf. A componente HFMD é atribuída a formação do intermetálico Fe_2Hf desordenado.

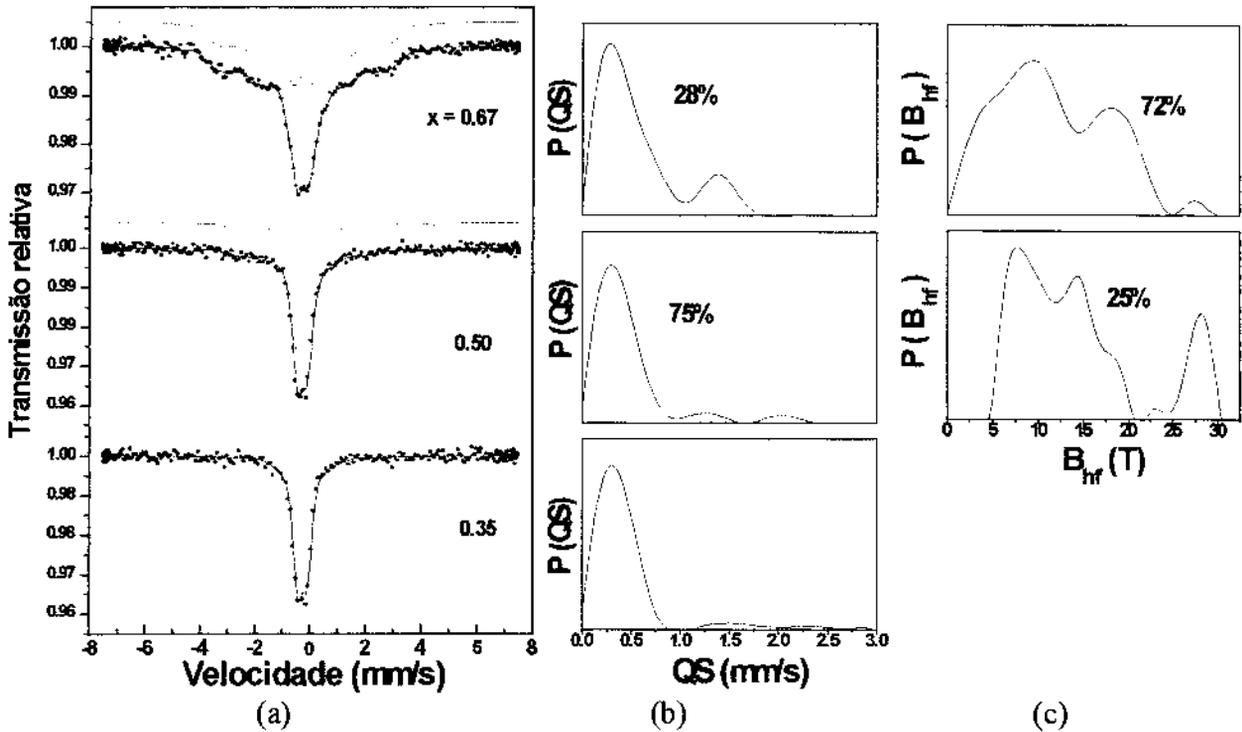


Fig. 7.12 (a) Espectros Mössbauer a TA das amostras $\text{MAFe}_x\text{Hf}_{(1-x)}$. (b) Distribuição de desdobramentos quadrupolares (QSD). (c) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD)

TABELA 7.6 Parâmetros hiperfinos a TA da amostra $MAFe_xHf_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.50$ e 0.35) com 20 horas MA (IS em relação ao Fe- α)

Comp.	QSD						HFMD					
	X	<IS> (mm/s)	<QS> (mm/s)	IS ^{mx} (mm/s)	QS ^{mx} (mm/s)	WID (mm/s)	AREA (%)	<IS> (mm/s)	<BHF> (T)	IS ^{mx} (mm/s)	BHF ^{mx} (T)	WID (mm/s)
0.67	-0.10	0.56	-0.14	0.32	0.30	28	-0.17	11.69	-0.18	9.59	0.35	72
0.50	-0.12	0.47	-0.14	0.29	0.30	75	-0.14	14.42	-0.29	8.16	0.35	25
0.35	-0.13	0.47	-0.14	0.30	0.30	100	-	-	-	-	-	-

7.5.2 Parâmetros hiperfinos à temperatura de hélio líquido (4.2 K)

A fig. 7.13 mostra o espectro Mössbauer a 4.2 K para as amostras $MAFe_xHf_{(1-x)}$ ($x=0.67, 0.50, 0.35$) com 20 horas MA, e seus respectivos parâmetros hiperfinos estão tabulados na tabela 7.7. Os espectro Mössbauer a 4.2 K para as amostras com $x = 0.50$ e 0.35 foram ajustados com as seguintes componentes : uma HFMD e uma distribuição de desdobramentos quadrupolares (QSD) simulados com um dublete D com largura de linha (WID) ~ 0.80 mm/s.

No espectro Mössbauer a 4.2 K da amostra com $x = 0.35$, a componente HFMD é atribuída ao ordenamento magnético de uma fração da fase representada pela QSD à TA e aparece com um área relativa de absorção de $\sim 56\%$ e com <BHF> de ~ 8 T e o dublete D aparece com um área de 44% e com parâmetros hiperfinos de QS ~ 0.75 mm/s e IS ~ -0.20 mm/s. Tem-se reportado que a liga amorfa Fe-Hf nesta composição não apresenta ordenamento magnético [61], assim como também para o intermetálico $FeHf_2$ [66], que tem sido reportado como um paramagneto de Pauli [67]. Em nosso caso, uma fração dos sítios do Fe carrega momento magnético e se ordena magneticamente a 4.2 K. Isto pode ser devido à desordem química na fase $FeHf_2$, que pode ter uma coordenação de 5 átomos vizinhos de Fe

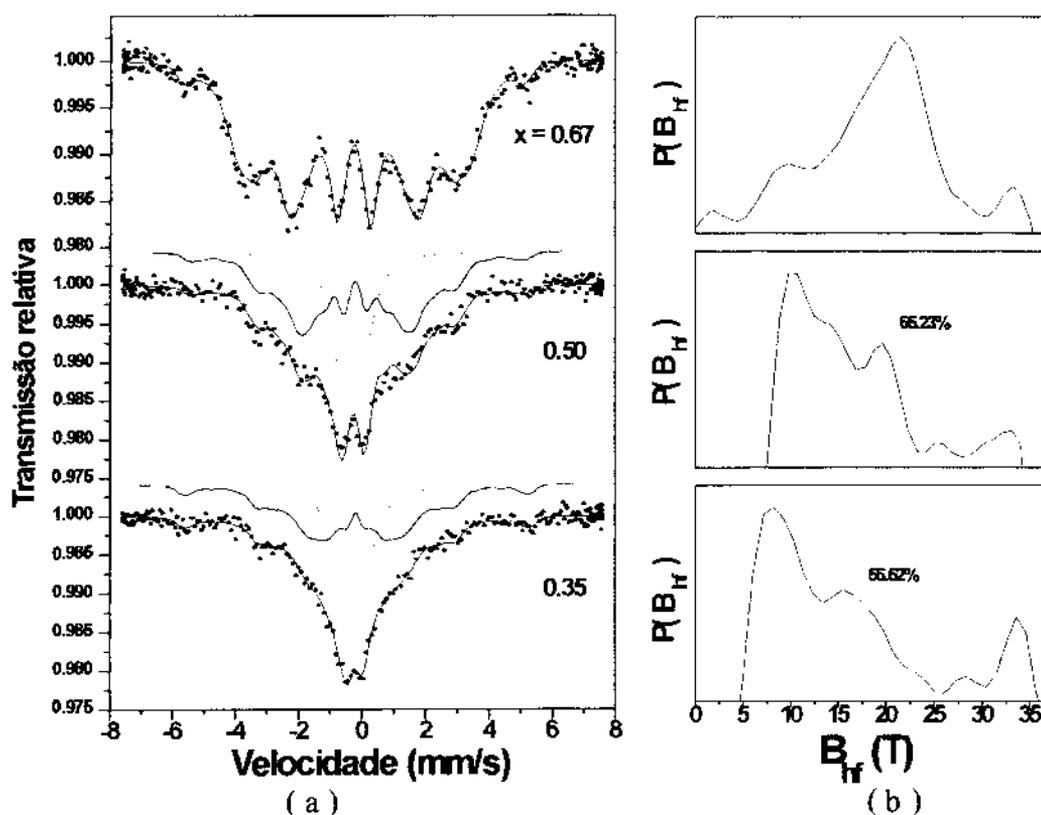


Fig. 7.13 (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K das amostras $MAFe_xHf_{(1-x)}$. (b) Distribuição de campos hiperfinos magnéticos (HFMD)

para cada sítio de Fe, sendo superior à coordenação do intermetálico, que é de três átomos vizinhos de Fe nos sítios do Fe [68]. A forma da HFMD apresenta um pico menos intenso a altos campos hiperfinos em ~ 34 T, o que é atribuído a partículas residuais de Fe.

No espectro Mössbauer a 4.2 K para a amostra com $x = 0.50$ observa-se que a HFMD aparece com um área de absorção relativa de $\sim 65\%$ com um $\langle B_{HF} \rangle \sim 9$ T e o dublete D aparece com um área relativa de $\sim 35\%$ com parâmetros hiperfinos de QS ~ -0.75 mm/s e IS ~ -0.16 mm/s. Observa-se que as HFMD a 4.2 K desta amostra tem área relativa superior que seu correspondente a TA o que quer dizer que uma fração do QSD obtido a TA ordena magneticamente possivelmente devido que a desordem química da fase $FeHf_2$ produz sítios de Fe com coordenação superior do que o intermetálico. Esta amostra consiste em uma mistura de fases desordenadas Fe_2Hf e $FeHf_2$. Esta mistura foi observada em fases intermetálicas de $Fe_{50}Hf_{50}$ [65] produzidas por outras técnicas.

TABELA 7.7 Parâmetros hiperfinos a 4.2 K da amostra $\text{MAFe}_2\text{Hf}_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.50$ e 0.35) com 20 horas MA (IS em relação ao Fe- α)

Comp.	HFMD						D			
	X	<IS> (mm/s)	<BHF> (T)	IS ^{bx} (mm/s)	BHF ^{bx} (T)	WID (mm/s)	AREA (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)
0.67	-0.13	18.90	-0.13	21.60	0.30	100	-	-	-	-
0.50	-0.08	16.16	-0.10	9.02	0.30	34.77	-0.16(1)	0.53(3)	0.85	65.23
0.35	-0.7	15.46	-0.10	8.18	0.30	43.48	-0.20(2)	0.75(2)	0.75	56.52

7.6 Medidas de susceptibilidade magnética do sistema Fe-Hf

7.6.1 Medida de susceptibilidade magnética AC para a amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$

A fig. 7.14 mostra a curva de susceptibilidade AC em função da temperatura para a amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ com 11 horas MA com uma frequência de 110 Hz. Escolheu-se esta amostra pela maior contribuição de fase amorfa, segundo as medidas de raios X e espectroscopia Mössbauer. O objetivo desta medida de susceptibilidade AC é obter a temperatura de transição magnética desta fase amorfa. Na figura pode-se apreciar uma transição magnética alargada em ~ 34 K, a qual se atribui ao ordenamento magnético da fase amorfa presente na amostra. Comparando com a temperatura de transição magnética do intermetálico Fe_2Hf da fase hexagonal do tipo MgZn_2 , que é de 427 K [17], vemos que a liga amorfa Fe-Hf obtida por MA com a mesma concentração tem o T_C reduzido em um fator maior que 10. O valor do T_C encontrado para ligas amorfas obtidas por outras técnicas [61] é de ~ 140 K, que é mais alta comparada com a nossa amostra processada por MA.

Este valor é diferente dos reportados na literatura [61]. Uma observação mais cuidadosa na fig. 7.14, sugere que esta transição magnética alargada é o resultado de uma distribuição de temperaturas de ordenamentos magnéticos. Isto pode ser devido a não

homogeneidade de composições. O máximo valor achado a ~ 35 K, indica que esta corresponde à temperatura de ordenamento magnético mais provável.

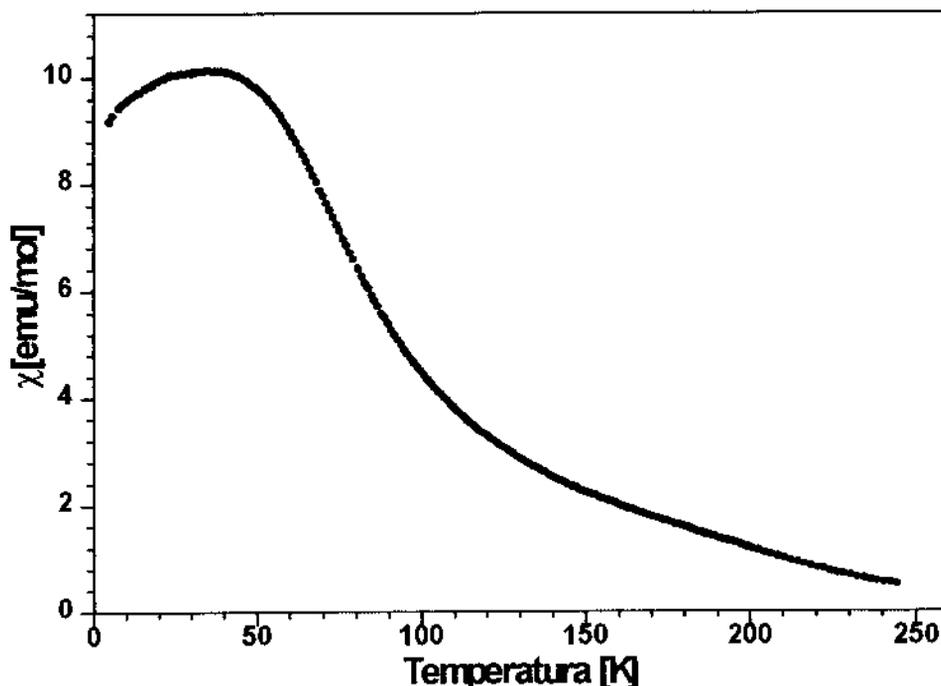


Fig. 7.14 Susceptibilidade AC da amostra $\text{MAFe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ com 11 horas MA em função da temperatura.

7.6.2 Medida de susceptibilidade AC para a amostra $\text{MAFe}_{0.35}\text{Hf}_{0.65}$

Como foi visto na seção 7.2.3.2, o espectro Mössbauer, para a amostra $\text{MAFe}_{0.35}\text{Hf}_{0.65}$, ordena magneticamente a 4.2 K e para determinar a temperatura de ordenamento magnético se fez uma medida de susceptibilidade AC em função da temperatura.

A Fig. 7.15 mostra a curva de susceptibilidade AC em função da temperatura para a amostra $\text{MAFe}_{0.35}\text{Hf}_{0.65}$ com 20 horas MA, que apresenta uma temperatura de transição magnética em ~ 35 K. Esta medida mostra, mais uma vez, que a amostra $\text{MAFe}_{0.35}\text{Hf}_{0.65}$ é magnética a 4.2 K. Isto é consistente com os resultados obtidos na medida de espectroscopia Mössbauer.

Como foi dito na introdução MM e MA representam dois processos diferentes: MA se produz sobre uma mistura de pós elementares e MM sobre compostos intermetálicos. Porém a formação de produtos finais experimentam diferentes processos cinéticos. Também foi dito

que o estado estrutural final depende tanto da termodinâmica do sistema quanto dos processos cinéticos.

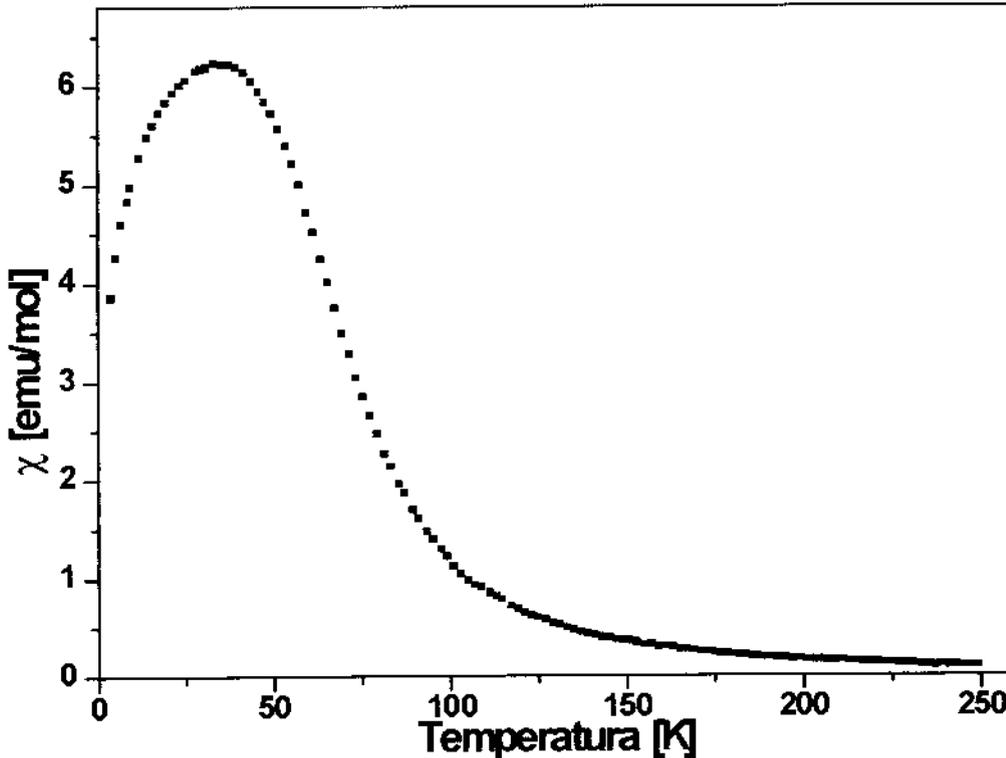


Fig. 7.15 Susceptibilidade A. C. da amostra $\text{MAFe}_{0.35}\text{Hf}_{0.65}$ com 20 horas MA em função da temperatura

Para o sistema binário Fe-Hf as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas a partir do modelo de Miedema [21] como mostra a fig. 7.16. Embora este modelo somente dê resultados qualitativos, mostra a tendência das mudanças na estrutura. Aqui cabe mencionar que este diagrama de fases de entalpias é relativo às entalpias de Fe e Hf puros. Observa-se que na faixa de composições 15~93 %Fe, a fase amorfa tem a entalpia de mistura menor que a fase de solução sólida. Mas ambas têm entalpia maiores que os correspondentes compostos intermetálicos.

No caso de MA, a entalpia da mistura de pós elementares de Fe e Hf, com composição de 67% Fe, é maior que sua correspondente fase amorfa. No processo de moagem, essa mistura transforma-se numa fase amorfa. Para reduzir a energia do sistema, o processo de

moagem conduz a transformação à fase intermetálica Fe_2Hf , na qual a entalpia do sistema é cada vez menor. Esses processos são mostrados na seção 7.4. Para outras composições MA produz similares transformações de fase.

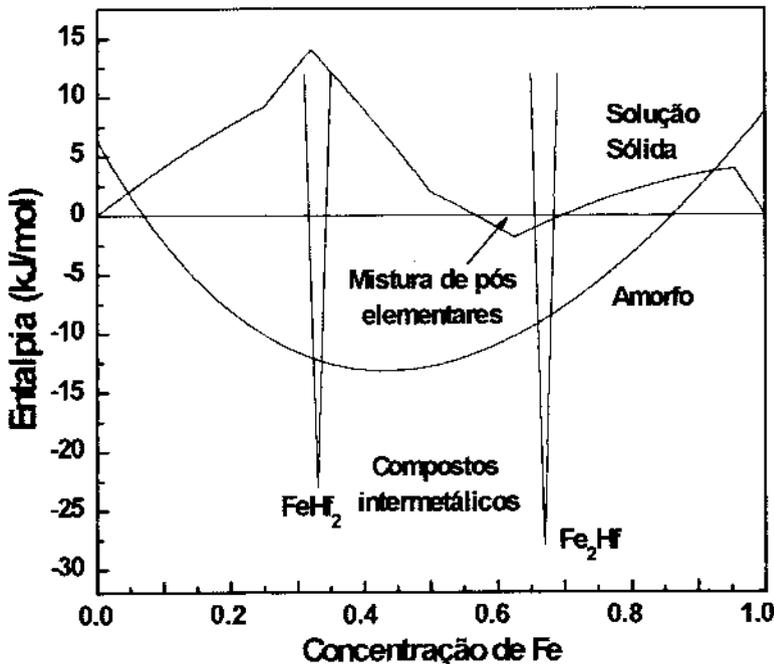


Fig. 7.16 Diagrama de entalpia do sistema Fe-Hf, para as fases amorfa, solução sólida e mistura de pós elementares segundo o modelo de Miedema [21].

No caso de MM a situação é diferente, pois a moagem começa a partir do composto intermetálico Fe_2Hf . No processo de MM, se produz grande quantidade de defeitos na rede, o que conduz a um incremento da entalpia do sistema. Quando um excesso de energia ultrapassa o nível de amorfo, produz-se a amorfização do sistema. Já que a fase amorfa também pode-se transformar a fase intermetálica Fe_2Hf , como no caso de MA, o processo de MM produz finalmente o equilíbrio de fases amorfas e fases intermetálicas, como foi mostrado nos resultados da seção 7.3. Este resultado indica que apesar da diferença dos processos cinéticos envolvidos em MA e MM estes conduzem finalmente ao mesmo estado estrutural no sistema Fe_2Hf .

Capítulo 8

Conclusões

A partir de pós elementares, preparamos amostras através da técnica de MA, dos sistemas $\text{Fe}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ ($x = 0.30, 0.20, 0.15$) e $\text{Fe}_x\text{Hf}_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.50, 0.35$). Também preparamos amostras por MM a partir do composto intermetálico Fe_2Hf . As variações estruturais, propriedades magnéticas e de transportes foram seguidas por medidas de XRD, espectroscopia Mössbauer, suscetibilidade AC, magnetização, resistividade AC e magnetoresistência.

8.1 Sistema Fe-Ag

Conseguiu-se a formação partículas pequenas e monodomínios de Fe, dispersos na matriz de Ag, o que foi confirmado com as medidas de espectroscopia Mössbauer e magnetização.

A partir das medidas de espectroscopia Mössbauer observa-se que para todas as amostras aparece uma contribuição devida a uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos HFMD que são atribuídas a átomos de Fe na superfície das partículas pequenas de Fe. Também obtiveram-se contribuições (Dubletes) atribuídos a formação de óxidos de Fe^{-2} , Fe^{-3} e liga Fe-Ag. Esta última com pouca intensidade relativa.

A partir dos campos coercitivos obtidos nas medidas de magnetização à TA estimou-se o raio médio das partículas de Fe em ~ 15 nm para as amostras com $x = 0.30$ e 0.20 , e ~ 11 nm para a amostra com $x = 0.15$.

Todas as amostras apresentam efeito de MR os quais são atribuídos a dispersão dos elétrons de condução nas superfícies dos monodomínios de Fe, como mencionados acima. Para

a amostra com 30% de Fe o efeito de MR alcançou 5.8 % que foi a maior que se obteve neste trabalho de tese.

8.2 Sistema Fe-Hf

8.2.1 MM do intermetálico Fe₂Hf

A moagem do composto intermetálico Fe₂Hf conduz a formação de duas fases : uma com estrutura Fe₂Hf, mas com desordem química parcial; e a outra fase com desordem topológica.

Estas duas fases foram reveladas pela espectroscopia Mössbauer. Nas medidas de espectroscopia Mössbauer a fase com desordem química parcial está representada pela componentes HFMD (distribuição de campos hiperfinos magnéticos) e a fase com desordem topológica (amorfo) está representada pela componente dublete D. Nas medidas de raios-X não é possível fazer tal distinção. Só observam-se picos da fase Fe₂Hf, indicando que não se alcançou o estado de desordem estrutural por completo.

8.2.2 MA dos sistemas Fe_xHf_(1-x) com x = 0.67, 0.50, 0.35

A moagem dos pós elementares do sistema Fe-Hf para a mostra com 67% de Fe conduz a amorfização em ~11 horas MA. Para tempos superiores deu-se a precipitação do intermetálico Fe₂Hf, na fase amorfa.

Nas medidas de raios-X observa-se que a ~11 h MA desaparecem quase todos os picos ficando só uma linha alargada ao redor dos picos principais refletindo a desordem estrutural. Após 20 horas MA observa-se a formação de linhas alargadas que podem ser indexadas com os planos da fase Fe₂Hf indicando a precipitação desta fase.

Nas medidas de espectroscopia Mössbauer observa-se que a fase amorfa, que está representada por uma QSD (distribuição de desdobramentos quadrupolares), tem quase toda absorção relativa do espectro a ~11 h MA, e posterior moagem dá lugar à precipitação de fase

do intermetálico Fe_2Hf representado por uma HFMD (Distribuição de desdobramentos quadrupolares).

A moagem da amostra com 35% de Fe conduz à formação da fase intermetálica FeHf_2 com desordem química na rede.

Na medidas de raios-X desta amostra observa-se que após 20 h MA a formação de novas linhas alargadas que podem ser indexadas com os planos da fase FeHf_2 . Medidas de espectroscopia Mössbauer revelam a formação de fase FeHf_2 (QSD a TA) com uma fração de sítios de Fe com momento magnético (HFMD a 4.2 K) que é devido a desordem química na rede.

A moagem da amostra com 50% de Fe conduz a formação de uma mistura dos intermetálicos Fe_2Hf e FeHf_2 com desordem química na rede.

Referências

- [1] S. M. Thompson, J. F. Gregg, C. R. Staddon, D. Daniel, S. L. Dawson, K. Ounadjela, J. Hammann, C. Fermon, G. Saux, K. O'Grady, S. J. Grieves, J. M. D. Coey and A. Fagan. *Giant magnetoresistance of cobalt-silver metastable alloys prepared by sputtering and mechanical alloying*. *Philo. Mag.* **68 B** (1993) 923.
- [2] J. M. D. Coey, A. J. Fagan, R. Skomski, J. Gregg, K. Ounadjela and S. M. Thompson. *Magnetoresistance in Nanostructured Co-Ag Prepared by Mechanical-Alloying*. *IEEE Trans. Magn.* **30(2)** (1994) 666.
- [3] S. S. Saxena, J. Tang, Y-S. Lee and C. J. O'Connor. *J. Appl. Phys.*, **76(10)** (1994) 6820-6823.
- [4] A. Y. Yermakov, M. A. Uimin, A. V. Shangurov, A. V. Zarubin, Y. V. Chechetkin, A. K. Shtolz, V. V. Kondratyev, G. N. Konygin, Y. P. Yelsukov, S. Enzo, P. P. Macri, R. Frattini and N. Cowlam. *Magnetoresistance and Structural State of Cu-Co, Cu-Fe Compounds Obtained by Mechanical Alloying*. *Mat. Sci. Forum* **225-227** (1996) 147.
- [5] S. W. Mahon, X. Song, M. A. Howson, B. J. Hickey and R. F. Cochrane. *Materials Science Forum*, **225-227** (1996) 157-162.
- [6] J. Kuyama, K. N. Ishihara and P. H. Shingu. *Mat. Sci. Forum*, **88-90** (1992) 521
- [7] S. A. Makhlof, K. Sumiyama and K. Suzuki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 4913-4918
- [8] Y. Xu, M. Sakurai, S. A. Makhlof, K. Wakoh, K. Sumiyama and K. Suzuki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1327-L1330
- [9] S. A. Makhlof, K. Sumiyama, T. Kamiyama, K. Wakoh and K. Suzuki. *Material Science and Engineering*, **A179/A180** (1994) 483-486.

- [10] K. Sumiyama, S. A. Makhlof, S Yamamuro, Y. Xu, T. J. Konno, K. Watao, T. Hihara and K. Suzuki. *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144** (1995) 563-564
- [11] S. A. Makhlof, K. Sumiyama, T. Kamiyama, K. Wakoh and K. Suzuki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 4049-4093.
- [12] Y. Xu, K. Sumiyama, K. Wakoh, S. A. Makhlof and K. Suzuki. *J. Appl. Phys.*, **76(5)** (1994) 2969-2973.
- [13] C. Yu, Y. Yang, Y. Zhou, S. Li, W. Lai and Z. Wang. *J. Appl. Phys.*, **76(10)** (1994) 6587-6489.
- [14] C. Yu, Y. Wang, W. Lai and Z. Wang. *J. Magn. Magn. Mat.*, **145** (1995) 239-242.
- [15] N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura. *J. Phys. F.:Met. Phys.*, **15** (1985) 1405.
- [16] C. Larica, E. M. Baggio-Saitovitch, S. K. Xia. *J. Magn. Magn. Mat.*, **110** (1992) 106.
- [17] K. Ikeda. *Ferrromagnetism in Hexagonal and Cubic Fe₂Hf Compounds*. *Z. Metallk.* **68(3)** (1977) 195-198
- [18] R. P. Elliott. *Constitution of Binary Alloys*. First Supplement, McGraw-Hill, New York (1965) 415.
- [19] H. Hidetoshi, K. Noguchi, K. Fukamichi and Y. Nakagawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **54** (9) (1985) 3554.
- [20] P. I. Loeff, H. W. Weeber and A. R. Miedema, *J. Less-common Met.*, **140** (1988) 229.
- [21] H. Yang and H. Dekker, *J. Alloys Comp.*, **189** (1992) 113.
- [22] C. L. Chien and K. M Unruh, *Phys. Rev. B* **28(3)** (1983) 1214.
- [23] G. K. Werthein. *Mössbauer Effect : Principles and Applications*. Academic Press, N. Y., 1964.

- [24] Topics in Applied Physics, *Mössbauer Spectroscopy*, Editor: U. Gonser. Spriger-Verlag, 1975.
- [25] N. N. Greenwood and T. C. Gib, *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd. London, 1971.
- [26] Phillips Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag, 1978.
- [27] Steen Mörup. *Paramagnetic and superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy*, Polyteknisk Forlag, 1981.
- [28] C. P. Bean and J. D. Livingston. *Superparamagnetism*. J. Appl. Phys. **30** (1959) 120S.
- [29] I. S. Jacobs and C. P. Bean., 1963, *Magnetism*, Vol. III, edited by G. T. Rado and Suhl (New York, London: Academic), pp. 271-350.
- [30] J. Frenkel and J. Dorfman. Nature **126** (1930) 274.
- [31] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas. *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*. Phys. Rev. Lett. **61(21)** (1988) 2472.
- [32] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn. *Enhance magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Phys. Rev. B **39(7)** (1989) 4828.
- [33] R. E. Camley and J. Barnas. Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 664 ; J. Barnas, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg and W. Zinn. Phys. Rev. B **42** (1990) 8110.
- [34] P. M. Levy, S. Zhang and A. Fert. Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1643.

- [35] T. Valet and A. Fert. *Theory of perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers*. Phys. Rev. B **48** (1993) 7099.
- [36] I. A. Campbell, A. Fert and A. R. Pomeroy, Philos. Mag. **15** (1967) 977.
- [37] A. Fert and I. A. Campbell. J. Phys. F **6(5)** (1976) 849.
- [38] D. C. Price and G. Williams. J. Phys. F **3** (1973) 810.
- [39] C. P. Bean and I. S. Jacob, J. Appl. Phys. **27** (1956) 1448.
- [40] L. Xing, Y. C. Chang, M. B. Salamon, D. M. Frenkel and J. Shi. Phys. Rev. B **48** (1993) 6728.
- [41] L. Xing and Y. Chang. Phys. Rev. B **48** (1993) 4156.
- [42] S. A. Makhlof, K. Sumiyama and K. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 4913.
- [43] R. A. Brand “Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package”, User’s Guide. WissenschaftlicheElektronik GmbH.
- [44] Gary J. Long, T. E. Cranshaw and G. Longworth. Mössbauer effect Reference and Data Journal **6(2)** (1983) 42-49.
- [45] K. Handrich. *A Simple Model for Amorphous and Liquids Ferramagnets*. Phys. Stat. Sol. **32** (1969) K55.
- [46] N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura. *Mössbauer Effect of High Concentration Fe-Ag Alloys Produced by Vapor Quenching*. Trans. Jap. Inst. of Metal, **26(10)** (1985) 703-709.
- [47] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter. Appl. Phys. Lett. **50(8)** (1987) 472.
- [48] G. Longworth and R. Jain. *Mössbauer effect study of iron implanted silver alloys as a function of dose and annealing temperature*. J. Phys. F : Metal Phys. **8(5)** (1978)993-1007.

- [49] Y. Nakamura, K. Sumiyama and N. Kataoka. *Thermal stability of high concentration Fe-Ag and Fe-Cu alloys produced by vapor quenching*. Hyp. Int. **28** (1986) 1029-1032.
- [50] K. Sumiyama and Y. Nakamura. *High Concentration Fe-Cu and Fe-Ag alloys produce by vapor quenching*. Phys. Stat. Sol. A **81** (1984) K109.
- [51] U. Herr, J. Jing, U. Gonser and H. Gleiter. *Alloys effects in consolidated binary mixtures of nanometer-sized crystal investigated by Mössbauer spectroscopy*. Solid Stat. Commun. **76(2)** (1990) 197-202.
- [52] C. Larica, E. Baggio-Saitovitch and Xia Sike. *In situ Mössbauer studies of vapor quenching Ag/Fe and Au/Fe films*. Hyp. Int. **66** (1991) 339-344.
- [53] K. Sumiyama, N. Kataoka and Y. Nakamura. *Effect of Ar gas pressure on structure and magnetic properties of sputter-deposited Fe-Ag alloys*. Jpn. J. Appl. Phys. **27(9)** (1988) 1693-1698.
- [54] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company. 1972.
- [55] S. A. Makhlof, K. Sumiyama, K. Wakoh, K. Suzuki, K. Takanashi and H. Fujimori. J. Magn. Magn. Mater., **126** (1993) 485.
- [56] J. Verheyden, G. L. Zhang, J. Dekoster, A. Vantomme, W. Deweerd, K. Milants, T. Barancira and H. Pattyn. J. Phys. D: Appl. Phys. **29** (1996) 1316.
- [57] T. Shingu, F. Itoh, H. Takaki, Y. Nakamura and N. Shikazono, J. Phys. Soc. Japan. **19** (1964) 1252.
- [58] M. Ron, H. Shechter, A. A. Hirsch and S. Niedzwiedz, Phys. Lett., **20** (1966) 481.

- [59] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt, *Phys. Lett* **102A(8)** (1984) 365.
- [60] H. Okamoto, em H. Okamoto (ed). *Phase Diagram of Binary Iron Alloys*. Materials Park, Ohio, 1993, p171.
- [61] S. H. Liou, G. Xiao, J. N. Talor and C. L. Chien. *Magnetic properties and hyperfine interactions of amorphous Fe-Hf alloys*. *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 3636.
- [62] D. H. Ryan, J. M. D. Coey and J. O. Ström-Olsen. *J. Magn. Magn. Mater.* **67** (1987) 148.
- [63] C. L. Chien, K. M. Unruh, A. Levy, S. H. Liou, J. P. Stokes, R. J. Gambino and K. Fukamichi. *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 2307.
- [64] A. M. Der Kraan, K. H. J. Buschow. *The ^{57}Fe Mössbauer Isomer Shift In Intermetallic Compounds of Iron*. *Physica* **138B** (1986) 55-62.
- [65] F. Aubertin, B. Schneider, U. Gonser and S. J. Campbell. *Intermetallic phases of the Hf-Fe system*. *Hyp. Int.* **41** (1988) 547-550.
- [66] P. Vulliet, G. Teisseron and J. L. Oddou. *Changes in the cristallographic and magnetic properties of Hf_2Fe on hydrogen absorption*. *J. Less-Common Met.* **104** (1984) 13.
- [67] K. H. J. Buschow and A. M. Van Diepen. *Solid State Commun.*, **31** (1979) 468.
- [68] G. A. Yurko, J. W. Barton and J. Gordon Parr. *Acta Cryst.* **12** (1959) 909.
- [69] A. Fert. *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **2** (1969) 1784.
- [70] R. W. Cochrane, R. Harris, J. O. Ström-Olsen and M. J. Zuckermann. *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 676.
- [71] Víctor Antonio Peña Rodríguez. MECANO SÍNTESIS. *Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer, Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.*

- [72] A. R. Yavari and P. J. Desré, *Phys Rev. Lett.* **65** (1990) 2571.
- [73] K. Uenishi, K. F. Kobayashi, K. N. Ishihara and P. H. Shingu, *Mater. Sci. Eng. A* **134** (1991) 1342.
- [74] Y. Ogino, T. Yamasaki, S. Muruyama and R. Sakai, *J. Non-Crys. Solids* **117/118** (1990) 737.
- [75] K. Sakurai, M. Mori and U. Mizutani, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 5711.
- [76] K. Sakurai, Y. Yamada, C. H. Lee, T. Furunaga and U. Misutani, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2660.
- [77] E. Gaffet, C. Loison, M. Harmelin and F. Fodot, *Mater. Sci. Eng. A* **134** (1991) 1380.
- [78] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 2794.
- [79] C. Gente, M. Oehring and R. Bormann, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13244.
- [80] G. Veltl, B. Scholz and H. D. Kunse, *Mater. Sci. Eng. A* **134** (1991) 1410.
- [81] A. R. Yavari and P. J. Desré, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 43.
- [82] A. R. Yavari, P. J. Desré and R. Benameur, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2235.

**“REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO INDUZIDAS POR MOAGEM NOS
SISTEMAS Fe-sg e Fe-Hf”**

JAVIER ANTONIO GÓMES ROMERO

Tese apresentada no Centro Brasileiro de
Pesquisas Física, fazendo parte da Banca
examinadora os seguintes Professores:

Elisa Maria Baggio Saitovich/CBPF

Victor Antonio Peña Rodriguez/Univ. Mayor de San Marco

Anibal Omar Caride/CBPF

Henrique Saitovich-suplemente/CBPF