

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Propriedades estruturais e magnéticas de nano-clusters de Fe
em filmes de Yb

Chachi Rojas Ayala

Rio de Janeiro

2014



*Pai,
o senhor partiu no último ano do doutorado
sem que eu tivesse tempo de lhe agradecer por tudo.*

*Muitas saudades,
especialmente neste momento crucial da minha vida,
que você tanto queria e sabia que esse dia chegaria.*

*Sei que está me escutando,
não há dia sem pensar em você,
nunca, jamais te esquecerei,
querido pai.*

*Ao meu pai e à minha mãe,
a quem devo tudo o que sou.*

*Aos meus irmãos,
que me ajudaram nos momentos muito difíceis.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que ajudaram de alguma maneira para o desenvolvimento deste projeto; em especial, meu agradecimento pessoal à Profa. Elisa Baggio Saitovitch pela sua orientação, pela confiança depositada, pelas opiniões e críticas, total apoio para o solucionar dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho.

Meu agradecimento ao Prof. F. Jochen Litterst, pelas valiosas sugestões e críticas, disponibilidade e apoio durante longas jornadas de discussão, pelo saber que transmitiu, por todas as palavras de incentivo e pela sua contribuição e paciência na revisão da tese. Ao Prof. Edson C. Passamani, pelas inúmeras sessões de discussão, pelos comentários e incentivo.

À Dra. Natasha M. Sugihiro, pelo apoio nas medidas de microscopia e a discussão dos dados e pela disponibilidade para fazer a revisão do texto deste trabalho. Ao Dr. Marcos A. Sousa, pelo apoio nas medidas de FMR e discussão dos dados. Ao Prof. Victor A. Peña, pelo apoio nas medidas EXAFS no LNLS.

Ao Matthias Thede, ETH Zurich e Mathias Kraken, TU Braunschweig, pelo apoio nas medidas de magnetização AC. Ao Dr. T. Woike, Institut für Strukturphysik, Technische Universität Dresden, pela realização de um experimento prospectivo de difração de raios X a baixas temperaturas.

Aos meus amigos e colegas do CBPF, Isabel, Justiniano, Julián, Jorge, Pâmella, entre outros que não menciono o nome, mas que sabem quem são, pelo companheirismo, e apoio durante este período, que direta ou indiretamente ajudaram a concretizar este trabalho. Agradeço também ao pessoal da Criogenia pelo apoio e suporte durante a realização dos experimentos.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pelas facilidades durante a realização deste trabalho. Ao pessoal técnico e administrativo pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao FAPERJ, pela bolsa (Nota 10) concedida que me permitiu desenvolver este trabalho, inclusive com a prorrogação necessária para sua conclusão por motivo de saúde. À CAPES, pelo apoio financeiro concedido na primeira parte do doutorado.

Finalmente, quero expressar meu agradecimento a meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional e por sempre me incentivarem a fazer mais e melhor.

RESUMO

Propriedades estruturais e magnéticas de nano-clusters de Fe em filmes de Yb

Chachi Rojas Ayala

Neste trabalho, propriedades estruturais e magnéticas de nano-clusters de Fe em filmes de Yb, preparados por congelamento de vapor sobre substratos Kapton à temperatura ambiente (RT), são estudadas. Trabalho preliminar, sobre impurezas muito diluídas de Fe em Yb, é complementado para concentrações mais altas de Fe, variando a espessura e a concentração de Fe, usando vários métodos experimentais.

As propriedades estruturais são investigadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de absorção de raios X. O objetivo da primeira parte deste trabalho é estudar a microestrutura de filmes de Yb puro e dopados com Fe, deste modo, compreender os efeitos induzidos pela incorporação do Fe na estrutura do Yb. A DRX revela uma coexistência de estruturas tipo-fcc e -hcp de Yb, sendo a estrutura tipo-fcc a de contribuição dominante. Existe uma aparente dependência com a espessura da fração volumétrica relativa fcc/hcp no caso de filmes de Yb puro. Os clusters de Fe não têm nenhuma influência sobre a fração fcc/hcp. No entanto, eles induzem um efeito de textura cristalina na matriz. Análise por EXAFS indica uma ordem de curto alcance para átomos de Fe, o que é consistente com clusters de Fe de tamanho nanométrico. Um modelo esquemático é proposto para a microestrutura dos filmes de Yb e dopados com Fe, incluindo as estruturas fcc-Yb e hcp-Yb, bem como a distribuição de Fe na matriz Yb.

As propriedades magnéticas foram investigadas por espectroscopia Mössbauer, ressonância ferromagnética (FMR), e medidas de magnetização. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente revelam três componentes paramagnéticos, que ordenam-se magneticamente a 4.2 K. Especificamente, espectros Mössbauer a baixa temperatura mostram uma ampla distribuição de campos magnéticos hiperfinos, que pode ser atribuída às interações não homogêneas entre os clusters. Resultado compatível com os dados de susceptibilidade que sugerem um comportamento de congelamento de spin com uma fraca interação entre clusters a temperaturas abaixo de 20 K. O fator-g, determinado por experimentos FMR, depende da concentração de Fe, com valores inferiores aos encontrados para o Fe metálico (*bulk*).

A dependência com a temperatura das propriedades magnéticas, usando experimentos Mössbauer bem como medidas de magnetização AC e DC, revelam dois tipos de clusters de Fe, com simetria não cúbica, que estão associados com clusters localizados nos contornos de grão de Yb. Além disso, experimentos Mössbauer com e sem-campo magnético aplicado indicam que as interações dentro dos clusters de Fe são predominantemente tipo-ferromagnético e seus momentos magnéticos médios são da ordem de $80 \mu_B$. Como sugerido por dados de magnetização AC e Mössbauer, os clusters de Fe apresentam um estado superparamagnético acima de 20 K, enquanto que seu comportamento magnético abaixo desta temperatura é típico de sistemas tipo *cluster-glass*, com fraca interação entre eles. Magnetização em função do tempo foi estudada e também revela comportamento tipo-*cluster-glass* com uma sobreposição de diferentes mecanismos de relaxação.

Palavras chaves: Congelamento de vapor, filmes de Yb, filmes de Yb dopados com Fe, microscopia eletrônica de transmissão, EXAFS, espectroscopia Mössbauer nanoclusters de Fe, superparamagnetismo, cluster-glass.

ABSTRACT

Structural and magnetic properties of Fe nano-clusters in Yb films

Chachi Rojas Ayala

In this work, the structural and magnetic properties of Fe nano-clusters embedded in Yb films, prepared by vapor quenching on Kapton substrates at room temperature (RT), are studied. Preliminary earlier work on very dilute Fe impurities in Yb is thereby systematically supplemented for higher Fe concentrations, varying film thicknesses and Fe content, using a variety of experimental methods.

Structural properties are investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy. The aim of the first part of the work is to study the microstructure of pure and Fe-doped films and thereby to understand the effects induced by Fe incorporation. XRD reveals a coexistence of face centered cubic (fcc)- and hexagonal close packed (hcp)-like structures, the fcc-type structure being the dominant contribution. There is an apparent thickness dependence of the fcc/hcp relative ratios in the case of pure Yb films. Fe-clusters have no influence on this fcc/hcp volume fraction, however, they induce a crystalline texture effect. EXAFS analysis indicates short-range order for Fe atoms, which is consistent with nano-sized Fe clusters. A schematic model is proposed for the microstructure of un-doped and Fe-doped films including the fcc- and hcp-like structures, as well as the Fe distribution in the Yb matrix.

Magnetic properties have been investigated by Mössbauer spectroscopy, FMR, and magnetization measurements. RT Mössbauer spectra reveal three paramagnetic components that order magnetically at 4.2 K. Specifically, low temperature Mössbauer spectra show a broad magnetic hyperfine field distribution, which can be attributed to inhomogeneous inter-cluster interactions; compatible with susceptibility data that suggest spin-freezing behavior with weakly interacting clusters at temperatures below ca. 20 K. The gyromagnetic ratios, determined by ferromagnetic resonance experiments depend on Fe concentration with values smaller than that found for bulk metallic Fe.

The temperature dependence of the magnetic properties, using zero-field and in-field Mössbauer spectroscopy as well as AC and DC magnetization measurements, reveal two types of Fe clusters, with non-cubic symmetry, that are associated with clusters at Yb grain boundaries. In addition, zero-field and in-field Mössbauer experiments indicate that the interactions within the Fe-clusters are predominantly ferromagnetic-like and their average magnetic moments are about $80 \mu_B$. As suggested by Mössbauer and AC magnetization data, the Fe-clusters are super-paramagnetic above ca. 20 K, while their magnetic behavior below this temperature is that of cluster-glass-like systems with weak inter-cluster interactions. Magnetization as function of time has been studied and is also revealing glassy behavior with a superposition of different relaxation mechanisms.

Keywords: *Vapor condensation, Yb films, Fe-doped Yb films, transmission electron microscopy, EXAFS, Mössbauer spectroscopy, Fe nano-clusters, super-paramagnetic, cluster-glass.*

RESUMEN

Propiedades estructurales y magnéticas de nano-clusters de Fe en películas de Yb

Chachi Rojas Ayala

En esta tesis, propiedades estructurales y magnéticas de nano-clusters de Fe en películas de Yb, preparados por congelamiento de vapor (*vapor-quenching*) sobre sustratos Kapton a temperatura ambiente (RT), son estudiadas. Trabajo preliminar, sobre impurezas muy diluidas de Fe en Yb, es complementado para concentraciones más altas de Fe, variando el espesor de la película y la concentración de Fe, usando varios métodos experimentales.

Las propiedades estructurales son investigadas por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y absorción de rayos-X (XAS). El objetivo de la primera parte de este trabajo es estudiar la microestructura de películas de Yb puro y dopados con Fe, de este modo, comprender los efectos inducidos por la incorporación de Fe en la estructura de Yb. DRX revela una coexistencia de estructuras tipo-fcc y -hcp de Yb, siendo la estructura tipo-fcc la de contribución dominante. Existe una aparente dependencia de la fracción volumétrica relativa fcc/hcp con el espesor en el caso de películas de Yb puro. Los clusters de Fe no tiene ninguna influencia sobre la fracción fcc/hcp. Sin embargo, inducen un efecto de textura cristalina sobre la matriz. Análisis por EXAFS indica una orden de corto alcance para átomos de Fe, lo que es consistente con clusters de Fe de tamaño nanométrico. Un modelo esquemático es propuesto para la microestructura de las películas de Yb puro y do-

pados con Fe, incluyendo las estructuras fcc-Yb y hcp-Yb, así como la distribución de Fe en la matriz Yb.

Las propiedades magnéticas fueron investigadas por espectroscopia Mössbauer, resonancia ferromagnética (FMR), y medidas de magnetización. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (RT) revelan tres componentes paramagnéticos, que se ordenan magnéticamente a 4.2 K. Específicamente, espectros Mössbauer a bajas temperaturas muestran una amplia distribución de campos magnéticos hiperfinos, que puede ser atribuida a interacciones no-homogéneas entre los clusters. Resultado compatible con los datos de susceptibilidad que sugieren un comportamiento de congelamiento de spin con una débil interacción entre clusters a temperaturas abajo de 20 K. El factor-g, determinado por medidas de FMR, depende de la concentración de Fe, con valores inferiores a los encontrados para Fe metálico (*bulk*).

Estudios de la dependencia con la temperatura de las propiedades magnéticas, usando experimentos Mössbauer así como medidas de magnetización AC y DC, revelan dos tipos de clusters de Fe, con simetría no cúbica, que están asociados con clusters localizados en los contornos de grano de Yb. Además, experimentos Mössbauer con y sin-campo magnético aplicado indican que las interacciones dentro de los clusters de Fe son predominantemente tipo-ferromagnético y sus momentos magnéticos medios son de orden de $80 \mu_B$. Como sugerido por datos de magnetización AC y Mössbauer, los clusters de Fe presentan un estado superparamagnético encima de 20 K, mientras que su comportamiento magnético abajo de esta temperatura es típico de sistemas tipo *cluster-glass*, con una débil interacción entre ellos. Magnetización en función de tiempo fue estudiada y también revela comportamiento tipo-*cluster-glass* con una superposición de diferentes mecanismos de relajación.

Palabras claves: *Congelamiento de vapor, películas de Yb, películas de Yb dopadas con Fe, TEM, EXAFS, espectroscopia Mössbauer, nano-clusters de Fe, superparamagnetismo, cluster-glass.*

SUMÁRIO

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Resumen	xiii
Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Agregados magnéticos diluídos em matriz metálica	1
1.2 Objetivos e estrutura da tese	4
Capítulo 2: Fundamentos: Nanopartículas Magnéticas	7
2.1 Propriedades estruturais	8
2.1.1 Caracterização das nanopartículas: EXAFS	10
2.2 Propriedades magnéticas	12
2.2.1 Partículas monodomínio: superparamagnetismo	14
2.2.2 Anisotropia magnética	17
2.2.3 Interações magnéticas entre nanopartículas	21
2.2.4 Efeitos da interação entre partículas	24
2.3 Campo hiperfino em nanopartículas	28
2.4 Nano-partículas de Fe em matrizes metálicas	31
2.5 Agregados de Fe em matrizes terras-raras	34
2.5.1 Impurezas de Fe em matriz Yb	35
2.5.2 Agregados de Fe em matriz Yb	36

Capítulo 3: Detalhes Experimentais	39
3.1 Preparação das amostras: filmes	39
3.1.1 O equipamento utilizado	40
3.1.2 Fatores importantes no processo de deposição	42
3.1.3 Filmes (Fe)Yb depositados	44
3.2 Caracterização estrutural	45
3.2.1 Difração de raios X	45
3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão	45
3.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X	46
3.3 Medidas de magnetização	48
3.4 Ressonância ferromagnética	49
3.5 Espectroscopia Mössbauer	51
Capítulo 4: Sistema (Fe)Yb	57
4.1 Propriedades estruturais	57
4.1.1 Difração de raios X	57
4.1.1.1 Filmes de Yb puro	57
4.1.1.2 Filmes dopados com Fe	64
4.1.2 Análises por microscopia eletrônica	67
4.1.3 Resultados XAS	73
4.2 Propriedades magnéticas	77
4.2.1 Magnetização vs temperatura	78
4.2.2 Magnetização vs campo aplicado	80
4.3 Medidas de ressonância ferromagnética	81
4.4 Medidas Mössbauer	84
4.4.1 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente	84
4.4.2 Espectros Mössbauer a baixa temperatura	89

Capítulo 5: Filmes (5.0 at.% Fe)Yb	95
5.1 Propriedades magnéticas	95
5.1.1 Medidas Mössbauer	95
5.1.2 Medidas de magnetização DC	110
5.1.2.1 Magnetização em função da temperatura	110
5.1.2.2 Magnetização em função de campo aplicado	117
5.1.2.3 Medidas MEM, IRM, DCD	121
5.1.2.4 Relaxação M(t)	126
5.1.3 Medidas de magnetização AC	128
Capítulo 6: Conclusões e Trabalhos Futuros	133
6.1 Sobre o sistema (Fe)Yb	133
6.2 Sobre os filmes (5.0 at.% Fe)Yb	135
6.3 Trabalhos futuros	137
Apêndice A: Outros Filmes de (Fe)Yb	139
A.1 Medidas de difração de raios X	139
A.2 Medidas Mössbauer	139
Referências	145
Produção Bibliográfica	157

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Agregados magnéticos diluídos em matriz metálica

Recentemente, estudos de agregados magnéticos imersos em matrizes metálicas não-magnéticas tem sido alvo de grande interesse, devido à uma grande variedade de novos fenômenos encontrados [1, 2], bem como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas em novos dispositivos [3–5]. Os agregados magnéticos formados por um número pequeno de átomos, tipicamente de algumas dezenas de átomos, formam os chamados nano-clusters. Estes nano-clusters magnéticos imersos em matrizes metálicas não-magnéticas trazem mudanças estruturais, eletrônicas e principalmente magnéticas [1, 2, 6, 7] quando comparadas aos materiais massivos (*bulk*). Estes sistemas magnéticos de tamanho nanométrico e na forma de filmes apresentam propriedades físicas interessantes, formando um conjunto único para o estudo de diversos tópicos em física da matéria condensada, como a cinética de nucleação dos grãos ou agregados, estudo das propriedades magnéticas, tais como a coexistência de efeito Kondo e interação RKKY, comportamento superparamagnético, *spin-glass*, superferromagnético, etc.

Vários métodos químicos e físicos são usados para preparar nano-clusters dispersos em uma dada matriz na forma de filme [8–14]. A matriz escolhida deve ter uma entalpia positiva com respeito ao elemento magnético dos clusters para favorecer a difusão atômica durante a deposição do filme ou ao recozimento quando a amostra é preparada a baixa temperatura do substrato (T_S). Diversos elementos-3d foram usados como materiais para a matriz, geralmente produzindo filmes com estruturas

crystalinas semelhante da suas respectivas fases em *bulk* [8–11, 15]. Estes sistemas têm sido amplamente estudados para investigar a ocupação local da impureza magnética e sua influência sobre as propriedades magnéticas da amostra [8, 10, 12, 15].

Um dos sistemas mais complexos e, por conseguinte, raramente estudado, de acordo com a literatura, é Fe diluído em metais de terras-raras [8, 9, 11]. Isso pode estar relacionado à fácil oxidação das terras-raras usadas como matriz na forma de filme [8, 16]. Os filmes de Yb (puros ou dopados com Fe) mostram ser muito estáveis, mesmo para realizar experimentos *ex-situ* (isto é, fora do ambiente de preparação da amostra). Isto é devido ao fato de que poucas monocamadas de Yb da superfície do filme se oxidam, formando uma blindagem no filme todo por um longo período de tempo.

Primeiros estudos usando métodos teóricos [17], baseados em primeiros princípios DFT, e técnicas experimentais [18], como *in-beam Mössbauer Spectroscopy* (IBMS), foram realizadas sobre as impurezas magnéticas de Fe diluídas em matriz metálica Yb. Esses estudos mostram que átomos de Fe podem ter momentos magnéticos se estão localizados em sítios intersticiais em uma matriz metálica como Yb. No entanto, para outras matrizes, a probabilidade de formar momentos magnéticos em sítios intersticiais é muito baixa [17].

As técnicas experimentais usados nesses primeiros estudos são difíceis de serem realizadas, por sua complexidade, como o uso de aceleradores. Por outro lado, a técnica de congelamento de vapor (*vapor-quenching*) [8, 9], que utiliza crescimento por deposição, consiste na evaporação de um metal sólido seguido de um rápido congelamento sobre um substrato a uma baixa temperatura para formar o filme. Usando esta técnica, para uma baixa percentagem de um elemento magnético (por exemplo, Fe), e uma adequada escolha da matriz, é possível obter um sistema nanoestruturado de comportamento tipo-clusters magnético [9–12, 19]. Portanto, este método pode ser usado para a preparação e estudo de tais sistemas nanoestruturados [9], uma vez que pode levar à formação de ligas a partir de componentes imiscíveis devido à alta taxa de resfriamento envolvidas no processo de deposição ou a formação de agregados ou clusters em caso de baixa miscibilidade entre os metais utilizados.

Os filmes assim preparados também podem ter suas propriedades estudadas por caracterizações estruturais e magnéticas em função da temperatura, bem como, por modificações induzidas por tratamentos térmicos. Neste contexto, amostras produzidas por este método tornaram-se atraentes para estudos de propriedades magnéticas locais e fenômenos de transporte tendo em conta esta redução da dimensionalidade.

Trabalhos prévios realizados por Passamani *et al.* [9], onde filmes de Yb com 0.5 e 5.0 at.% Fe foram preparados pela técnica de congelamento de vapor sob um substrato mantida a 20 K, mostram a formação de momentos magnéticos de Fe localizados em sítios substitucionais e intersticiais de Yb, conforme estudos realizados por espectroscopia Mössbauer (EM) de ^{57}Fe . Num trabalho que realizamos recentemente [11], em filmes de Fe-Yb preparados pela mesma técnica sobre um substrato mantido a temperatura ambiente, as medidas de difração de raios X (DRX) revelaram uma mistura de duas fases: uma estrutura tipo-fcc majoritária (70–90%) e uma outra tipo-hcp em menor porcentagem. Os mesmos resultados mostraram não haver uma dependência clara com a espessura dos filmes. Os espectros Mössbauer são complexos e mostram uma superposição de vários sub-espectros tendo sido identificados um singleto e três dubletos, que corresponderiam a diferentes tipos de espécies/agregados de Fe. O singleto é atribuído a um monômero (um átomo de Fe isolado) localizado num sítio de simetria cúbica. Os dubletos com maior desdobramento quadrupolar (Δ), provavelmente são devido a dímeros e os dubletos com menor valor- Δ são atribuídos a pequenos clusters. Os autores concluem que são necessários estudos adicionais para entender se a formação dos dubletos (agregados) está relacionada com a mistura das fases observadas por DRX [11].

Por conseguinte, para concentrações muito baixas de Fe (≤ 1 at.%), os átomos de Fe, em geral, situam-se em sítios intersticiais e substitucionais da matriz, desde que a temperatura do substrato (T_S) seja mantida baixa [9]. No entanto, para concentrações mais elevadas de Fe e também para valores mais elevados da temperatura do substrato, nano-clusters de Fe podem ser formados devido à difusão dos átomos de Fe [11]. O tamanho dos nano-clusters dependerá da concentração de Fe, bem como, da temperatura do substrato durante a preparação ou do tempo de recozimento.

Neste trabalho, se apresenta o estudo das propriedades estruturais e magnéticas no sistema (Fe)Yb, preparados por co-deposição de vapor de Fe e Yb sobre um substrato mantido a uma determinada temperatura (T_S). A fim de entender melhor as propriedades magnéticas da formação dos nano-clusters de Fe em matrizes Yb, foram aplicados métodos de análise locais e macroscópicos para propor um modelo físico que descreva os dados experimentais observados. Especificamente, esperamos obter informações sobre o tamanho dos clusters, seus momentos magnéticos, como eles estão interagindo magneticamente, sua temperatura média de bloqueio e as anisotropias magnéticas efetivas dos clusters. Estes resultados contribuem para um melhor entendimento da formação dos nano-clusters de Fe e as suas propriedades intrínsecas numa matriz de terra-rara.

1.2 *Objetivos e estrutura da tese*

O objetivo do trabalho é estudar as mudanças das propriedades estruturais e magnéticas dos filmes (Fe)Yb composto por nano-clusters magnéticos de Fe em matrizes metálicas não-magnéticas de terra-rara Yb. Espera-se contribuir para entender o processo de formação de momentos magnéticos, sua interação, a influência da matriz e as condições de preparação da amostra. Para conseguir este objetivo, foram preparadas filmes de Yb com 0.0–5.0 at.% Fe pela técnica de co-deposição de vapor. Um estudo sistemático das propriedades estruturais dos filmes de Yb (puro e dopados com Fe) em função da espessura do filme e em função da concentração de Fe é realizado. Também é estudada a simetria local dos átomos do nano-cluster magnético imerso na matriz não-magnética de Yb.

A tese está dividida em seis capítulos. Neste capítulo foi apresentado uma introdução à tese, além dos objetivos do trabalho. O Capítulo 2 é dedicado a apresentar os fundamentos das propriedades de sistemas nanoestruturados, com especial atenção nas propriedades magnéticas das nanopartículas magnéticas. No Capítulo 3 são discutidas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Alguns detalhes sobre equipamentos e elaboração de dados são especificados. Os resultados expe-

rimentais para os filmes (Fe)Yb são comparadas em função da concentração de Fe são apresentados no Capítulo 4. Diferentes técnicas experimentais são usadas para estudar as propriedades estruturais e magnéticas nestes sistemas. Os resultados das medidas magnéticas e de espectroscopia Mössbauer são considerados para um estudo mais detalhado das propriedades magnéticas nos filmes de (5.0 at.% Fe)Yb e entender a relação com as propriedades estruturais nos nano-clusters de Fe formados durante a preparação da amostra. Estes resultados são descritos no Capítulo 5. Finalmente, no Capítulo 6, as conclusões mais importantes são apresentadas junto com algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS: NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Neste capítulo é apresentada uma introdução dos conceitos fundamentais sobre as propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas, seus principais tipos de interações e efeitos, bem como diferentes estados coletivos. No final do capítulo são apresentados alguns trabalhos sobre nanopartículas de Fe em matrizes não-magnéticas metálicas e terras-raras.

Nanopartículas magnéticas têm atraído muita atenção no campo da ciência dos novos materiais devido às suas propriedades magnéticas, que em vários aspectos, diferem consideravelmente dos materiais em *bulk*, assim como por suas potenciais aplicações tecnológicas. As nanopartículas magnéticas desempenham um papel crucial na tecnologia de informação à medida que são utilizados para o armazenamento de dados, por exemplo, em discos rígidos de computadores. Além desta aplicação muito importante, elas também são utilizadas, por exemplo, em ferro-fluidos e catalisadores, para a entrega de droga em alvos magnéticos, e em biotecnologia. Uma diferença muito significativa entre materiais em *bulk* e nanopartículas é que a direção de magnetização de nanopartículas magnéticas pode ser instável devido à energia térmica, que pode ser suficientemente grande para ultrapassar a barreira de energia que separa as direções de fácil magnetização. Este fenômeno, chamado relaxação superparamagnética, é particularmente crucial no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de dados de alta densidade. O aumento contínuo da densidade de armazenamento de dados requer a redução do tamanho da partícula usada, porém, o aparecimento do relaxação superparamagnética em partículas muito pequenas torna não utilizáveis.

Em um sistema de nanopartículas, as interações magnéticas entre as partículas torna-se o fator principal nas propriedades magnéticas. Estas propriedades são for-

temente influenciadas por efeitos de desordem e distribuição das nanopartículas. Neste sentido, o estudo das propriedades magnéticas destes sistemas nanoestruturados torna-se atraente devido à sua relação direta com as propriedades estruturais [20], tais como, o tamanho, a forma, o meio de imersão e, principalmente, da densidade (concentração) das nanopartículas no sistema.

2.1 Propriedades estruturais

Uma das principais características de grande influência nas propriedades magnéticas dos sistemas nanoestruturados magnéticos é a concentração das nanopartículas embebidas em um meio, geralmente imiscível.

Para obter informação sobre a densidade das nanopartículas num sistema nanoestruturado pode-se usar o modelo reportado por Chien [21]. Segundo este modelo, um sistema nanoestruturado pode ser caracterizado apenas por dois parâmetros: a fração ou concentração volumétrica (x_v), cujos valores podem variar entre 0 e 1, e o tamanho das nanopartículas (D), o qual é mais útil quando existem partículas isoladas na amostra, ou seja, para valores baixos de x_v . O tamanho das nanopartículas pode ser determinado experimentalmente numa grande faixa de valores, dependendo das condições no processo de preparação da amostra. Na Figura 2.1 se apresenta a evolução da microestrutura de uma amostra composta de nanopartículas magnéticas imersa numa matriz não-magnética, apenas variando x_v . No caso de amostras nanoestruturadas isotrópicas (sólidos granulares), com uma dispersão uniforme das partículas, existe uma fração volumétrica de percolação (x_p) bem definida. Este valor pode ser determinado teoricamente [22] e experimentalmente [23, 24] e em geral fica no torno de $x_p = 0.5-0.6$. Para $x_v < x_p$ observa-se partículas isoladas, entanto que para $x_v > x_p$ mostra-se uma rede contínua de aglomerados ligados. Esta mudança da microestrutura afeta as propriedades físicas do sistema, ou seja, vai depender dos dois parâmetros mencionados. Nas amostras estudadas neste trabalho, as propriedades magnéticas estão intimamente relacionadas com o tamanho da partícula (D) e a fração volumétrica do metal magnético (Fe).

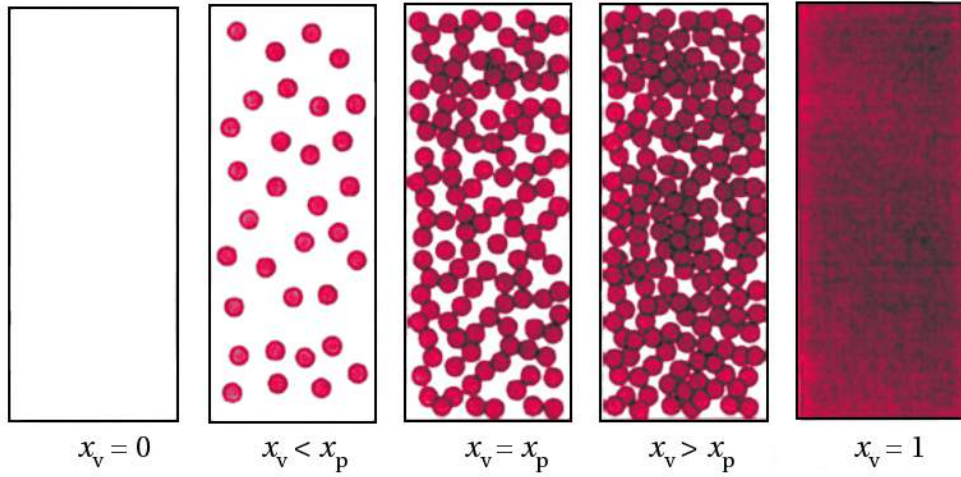


Figura 2.1: Representações esquemáticas de um sistema nanoestruturado para diferentes valores de x_v .

Considere uma situação ideal onde todas as partículas são esféricas de diâmetro D , dispersa aleatória e uniformemente na matriz. Neste caso simples, pode-se facilmente calcular o número de partículas por unidade de volume [21]:

$$n \approx 2 \frac{x_v}{D^3}. \quad (2.1)$$

A distância média entre partículas (d) também é definido [21]:

$$d \approx \left(\frac{16}{x_v} \right)^{1/3} \frac{D}{2}. \quad (2.2)$$

Para $x_v = 0.1$, a separação média entre as partículas é de aproximadamente três vezes o tamanho da partícula. Em nanoestruturas reais, as partículas não são esféricas e possuem uma distribuição estreita ou larga de tamanhos dispersos não uniformemente. Nestes sistemas, muitas das propriedades físicas sofrem importantes mudanças como uma pequena variação de x_v . Particularmente, na fracção volumétrica de percolação (ou aglomeração), x_p , também tem sido observado grandes mudanças.

As propriedades magnéticas também sofrem mudanças relevantes com o tamanho das partículas. Os tamanhos críticos para a formação de partículas monodomínio em

metais como o Fe, Co ou Ni são da ordem de algumas centenas de angstroms (\AA), dependendo do material e da forma das partículas [25]. Nestes materiais granulares, observa-se o comportamento magnético de partículas monodomínios associado ao fenômeno de superparamagnetismo em amostras com baixas frações volumétricas ($x_v < x_p$). Propriedades magnéticas características de *bulk* são recuperadas em amostras com $x_v \gg x_p$.

Em resumo, as características da nanoestrutura nestes sistemas nanoestruturados, e de fato a variação das suas propriedades físicas, estão intimamente relacionados ao tamanho das partículas (D) e da concentração do metal (x_v). Ao variar estes parâmetros, suas propriedades físicas podem significativamente ser alteradas.

2.1.1 Caracterização das nanopartículas: EXAFS

No estudo das nanopartículas, ao contrário dos sistemas em *bulk*, a caracterização não é trivial. Métodos convencionais como a difração de raios X não são muito úteis quando o tamanho das nanopartículas fica em torno de 1 nm.

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS), especificamente EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), aparece como uma técnica para uma caracterização local destes sistemas [26–28]. Na última década, esta técnica adquiriu vantagens para determinar o tamanho das nanopartículas em sistemas nanoestruturados baseados em metais de transição [27, 29].

Calvin *et al.* [30] apresentaram um modelo para determinar o tamanho de nanopartículas a partir das medidas EXAFS. Este modelo é baseado na obtenção do número de coordenação (N) e a distância dos primeiros vizinhos. Considera-se um sistema de nanopartículas esféricas homogêneas de raio R , como se mostra na Figura 2.2. Para um átomo a uma distância ρ do centro da nanopartícula, o caminho de espalhamento de comprimento r tem a sua amplitude reduzida, em relação ao padrão *bulk*, um fator igual à fração da área da superfície da esfera de espalhamento (de raio r) que está contido dentro da nanopartícula de raio R . Esta relação de área

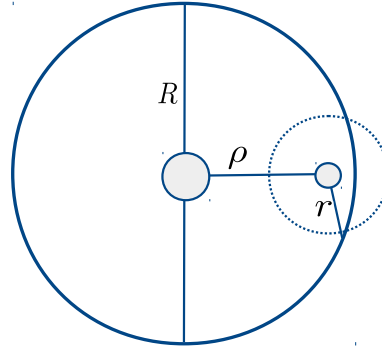


Figura 2.2: Modelo proposto por Calvin *et al.* [30]. r é a distancia entre os átomos mais próximos (inter-atômica), R é o raio da nanopartícula, e ρ é a distância do centro da nanopartícula ao átomo absorvedor.

é dada como [30]:

$$\frac{R^2 - (\rho - r)^2}{4\rho r}. \quad (2.3)$$

Integrando a parte do volume da pequena esfera (de raio r) que está dentro da esfera grande (de raio R) sobre todos os valores de ρ inferiores a R , e normalizando pelo volume da esfera grande, a redução no número médio de coordenação em relação ao do padrão *bulk* pode ser aproximada [30]:

$$N_{\text{nano}} = N_{\text{bulk}} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r}{R} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right], \quad (2.4)$$

onde N_{nano} é o número de coordenação da nanopartícula, N_{bulk} é o número de coordenação do *bulk*, r é a distância entre os átomos mais próximos (inter-atômica), e R é o raio da nanopartícula esférica. Desde que a amplitude dos picos na transformada de Fourier do espectro EXAFS a uma determinada distância é proporcional ao número de coordenação, esta relação dá a redução da amplitude do pico. Este método permite calcular os números de coordenação como uma função do tamanho de nanopartícula (cluster) para uma determinada camada de coordenação. Deve-se notar que este método fornece uma estimativa aproximada do tamanho das nanopartículas. No entanto, tem uma melhor aplicação no caso de pequenas partículas, ao contrário dos métodos convencionais que são mais apropriados para grandes cristalitos.

É importante considerar as limitações, como em toda técnica experimental. Uma das principais limitações refere-se à nanopartículas não esféricas, neste caso o uso da Equação 2.4 será inadequada. Além disso, se o sistema é composto de uma distribuição grande de tamanho de partícula, o resultado será fortemente ponderado na direção do extremo inferior da distribuição. Finalmente, o modelo funciona bem para nanopartículas de tamanhos no intervalo de 1 a 10 nm. Para clusters de tamanhos menores a 1 nm, esta aproximação esférica resultará em valores sobre-estimados, enquanto que para partículas de tamanhos maiores que 10 nm, o efeito será contrário.

Em resumo, é possível estimar o tamanho das nanopartículas de elementos conhecidos comparando a amplitude do sinal EXAFS com o de um material referência. Embora a técnica não seja tão precisa como a de imagem de alta resolução da microscopia eletrônica de transmissão (TEM), é possível utilizá-lo em situações onde a TEM é limitada, devido a fatores próprios da amostra ou do equipamento. Além disso, a técnica oferece vantagens em relação a análise de Scherrer de difração de raios X. Por exemplo, nesta técnica pode-se escolher um elemento específico, permitindo a discriminação de uma nanopartícula numa matriz de elemento similar. O resultado obtido é geralmente mais ponderado para a extremidade menor numa distribuição de tamanho que o resultado obtido por difração de raios X, aumentando assim a sua utilidade como um complemento à TEM.

2.2 *Propriedades magnéticas*

As propriedades magnéticas em sistemas nanoestruturados dependem fortemente das propriedades estruturais. A ordem magnética é influenciada pela estrutura local, tamanho, e ordenamento ou arranjo dos componentes (nanopartículas ou clusters) do sistema. Recentemente, Varón *et al.* [31] mostraram experimentalmente e com simulações a dependência da estrutura magnética com o tamanho e arranjo das nanopartículas num sistema de baixa dimensionalidade, como se mostra na Figura 2.3. Observa-se dos resultados das simulações para valores intermédios de σ_g , uma proporcionalidade direta entre a desordem geométrica (σ_g) e magnética (σ_m) (ver Fi-

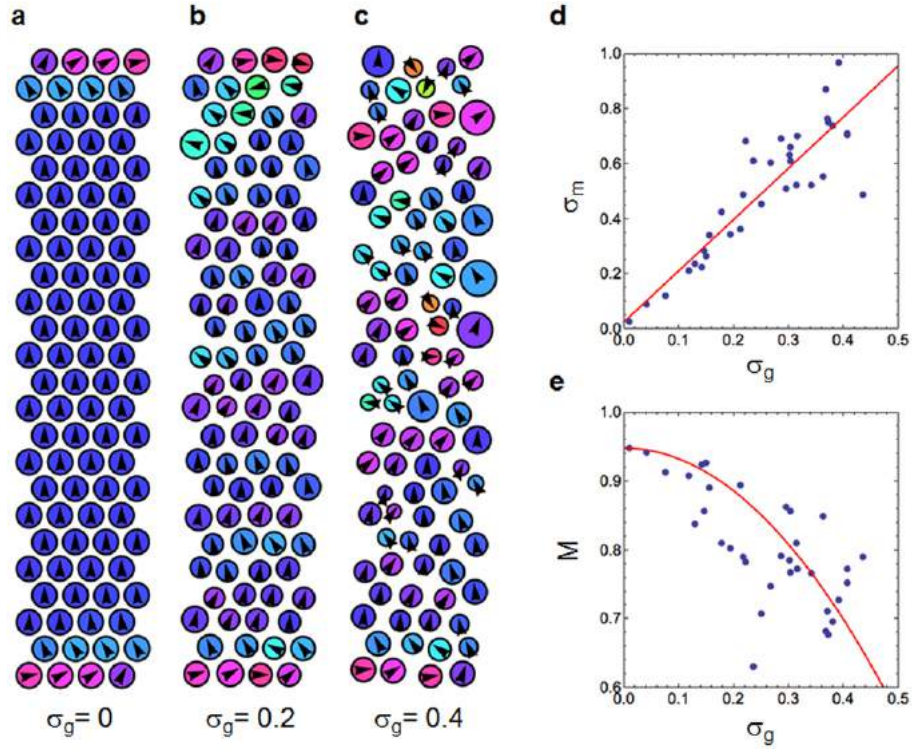


Figura 2.3: Simulações de ordenamento magnético com o aumento da desordem estrutural. (a) $\sigma_g = 0$, (b) $\sigma_g = 0.2$, (c) $\sigma_g = 0.4$, (d) desordem magnética (σ_m) (e) Momento magnético total M normalizado em função da desordem estrutural (σ_g). Adaptado de [31].

Figura 2.3d) e um ligeiro decaimento, de forma quase-parabólica, da magnetização M com a desordem estrutural do sistema σ_g .

O ferromagnetismo persistente nestas nanoestruturas de baixa dimensionalidade é contrário ao comportamento tipo-*spin-glass*, muitas vezes esperado em sistemas de nanopartículas desordenadas [31]. Outra causa deste comportamento poderia ser as interações magnéticas entre partículas. Portanto, dependendo do tamanho, da forma, e do meio de suporte (matriz) das nanopartículas, estas interações serão de diferentes tipos, gerando assim novos comportamentos magnéticos, como será descrito nas seções a seguir.

2.2.1 Partículas monodomínio: superparamagnetismo

Num sistema de nanopartículas, as propriedades magnéticas são fortemente influenciadas pelo tamanho das partículas. Assim, abaixo de certo tamanho crítico (D_C), não é mais energeticamente favorável formar estruturas de multidomínios magnéticos. Por conseguinte, partículas com tamanho inferior a este valor crítico consistirão de um único domínio magnético (monodomínio) [32]. O tamanho crítico das partículas depende da magnetização espontânea, a energia de anisotropia magnética e a energia de troca. No caso de partículas de forma esférica, Kittel [33,34] propôs uma expressão para o diâmetro crítico:

$$D_C = \frac{18}{\mu_0 M_s^2} (AK)^{1/2}, \quad (2.5)$$

onde, M_s é a magnetização de saturação, A é a constante de troca, K é a constante de anisotropia uniaxial, e μ_0 é a permeabilidade do espaço livre. Alguns valores típicos de tamanhos críticos de partículas para metais ferromagnéticas são [20]: 15 nm para Fe, 70 nm para Co, e 55 nm para Ni.

Em geral, para materiais metálicos, tamanhos na ordem de nanômetros (nanopartículas) desenvolvem monodomínios. A magnitude do momento magnético (m) de uma nanopartícula é proporcional ao seu volume (V). Tais partículas ferromagnéticas monodomínios podem ser abordados como grandes unidades magnéticas, cada uma tendo um momento magnético da ordem de 10^4 – $10^5 \mu_B$. Existem vários modelos para descrever a reversão da magnetização em partículas monodomínio. Stoner e Wohlfarth [32] desenvolveram um modelo para a rotação coerente da magnetização. Neste modelo, assumem-se partículas não interagindo com anisotropia uniaxial, no qual os spins (momentos) são paralelos e giram coerentemente. No entanto, em partículas com tamanhos maiores perto do tamanho crítico para o comportamento monodomínio, a reversão da magnetização ocorre por meio de modos incoerentes, tais como os chamados de *curling*, *fanning*, ou *buckling* [35].

Num sistema de nanopartículas ferromagnéticas, a magnetização é considerada numa direção paralela ou antiparalela de uma direção particular chamada de eixo de fácil magnetização, devido a diferentes contribuições da anisotropia, como serão

descritos na Seção 2.2.2. Consideremos um sistema de nanopartículas monodomínio com anisotropia uniaxial, a energia potencial de anisotropia é definida como:

$$E_a = KV \sin^2 \theta, \quad (2.6)$$

onde K é a constante de anisotropia magnética, V é o volume da nanopartícula, e θ é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o vetor de magnetização. A barreira de energia $\Delta E = E_a = KV$ separa os dois mínimos de energia para $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, que corresponde à magnetização paralela e antiparalela, respectivamente.

Quando a energia térmica é muito mais baixa do que a barreira de energia, ou seja, $k_B T \ll KV$, a probabilidade da magnetização formar um ângulo θ com o eixo de fácil magnetização tem um valor finito apenas em correspondência com os dois mínimos, acima descritos. Neste caso, o comportamento magnético de um sistema de nanopartículas independentes é quase estático, como em material *bulk*, sendo que a energia térmica muito fraca. Com o aumento da temperatura, a probabilidade de a energia $k_B T$ superar a barreira que separa os dois mínimos aumenta. Assim, para $k_B T > KV$, a magnetização pode variar livremente entre os dois mínimos e, portanto, sua média da magnetização em tempo, na ausência de um campo magnético externo, é zero. Nesta condição o sistema de nanopartículas se comporta como um estado paramagnético com coercitividade zero. A única diferença com um paramagnético ideal é a grandeza da magnetização porque o momento magnético dos spins paramagnético é substituído pelo momento magnético da nanopartícula, o que é muito mais elevado. Este comportamento magnético de nanopartículas é chamado superparamagnetismo.

Quando um campo magnético externo (H) é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização, a energia de anisotropia da nanopartícula é modificada da seguinte forma:

$$E_a(\theta, V, H) = KV \sin^2 \theta - H M_s V \cos \theta. \quad (2.7)$$

No caso $H < 2K/M_s$ ainda tem dois mínimos, mas eles são não-equivalentes. Dependendo do sentido da aplicação do campo externo, a barreira de energia a partir de $\theta = 0$ para $\theta = \pi$ é maior ou menor do que se fora de $\theta = \pi$ para $\theta = 0$.

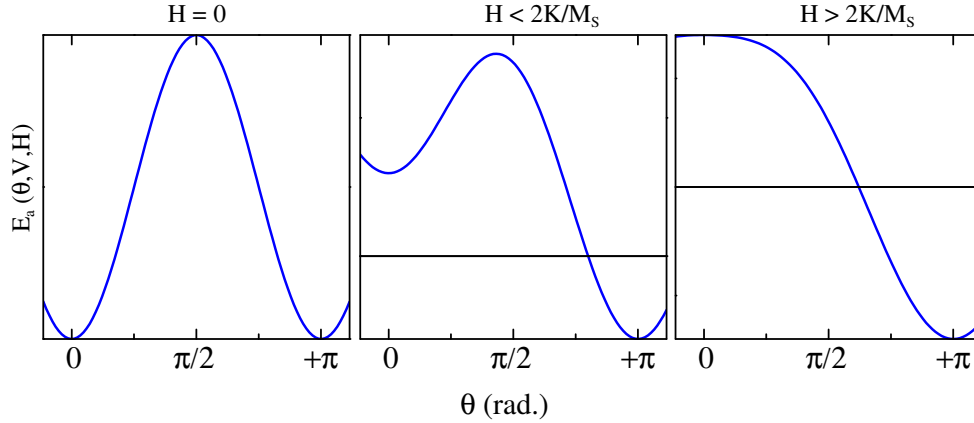


Figura 2.4: Gráfico de $E_a(\theta, V, H)$ no caso $H = 0$, no caso $H < 2K/M_s$ e no caso $H > 2K/M_s$.

No caso $H \geq 2K/M_s$, há apenas um mínimo e o relaxamento superparamagnético não é observado. Isto significa que a saturação é alcançada quando:

$$H = H_K = 2K/M_s, \quad (2.8)$$

chamado campo de anisotropia. Este efeito com campo magnético aplicado é mostrado na Figura 2.4.

O tempo médio para inverter a direção de magnetização entre as direções de fácil magnetização é chamado de tempo de relaxamento superparamagnético (τ). Para uma partícula ferromagnética monodomínio com anisotropia uniaxial, se a reversão da magnetização ocorre coerentemente, o tempo de relaxamento segue a lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

onde τ_0 é a constante do tempo de relaxamento, considerado como o tempo médio das tentativas de saltar sobre a barreira de energia KV . τ_0 é da ordem de $10^{-9} - 10^{-12}$ s para nanopartículas ferromagnéticas. O termo exponencial é a inversa da probabilidade de ultrapassar a barreira de energia numa tentativa.

2.2.2 Anisotropia magnética

Em materiais magneticamente ordenados existem certas orientações preferenciais da magnetização. Estas orientações, chamadas de fácil magnetização, são dadas pela mínima energia de anisotropia magnética, que é uma soma de várias contribuições [13,25]. A diferença de energia entre os eixos de fácil e difícil magnetização resulta de duas interações microscópicas: a interação spin-órbita e do acoplamento dipolar de longo-alcance dos momentos magnéticos. O acoplamento spin-órbita é responsável pela anisotropia magneto-cristalina, anisotropia de superfície, e magneto-estricção, enquanto a interação dipolar é responsável pela anisotropia de forma.

Em materiais *bulk*, as energias magneto-cristalina e magnetostática são as principais fontes da anisotropia. No caso de nanopartículas monodomínio ou sistemas nanoestruturados, outros tipos de anisotropia são relevantes, como a anisotropia de superfície, anisotropia de troca e dipolar.

Anisotropia magneto-cristalina

A origem desta anisotropia reside no acoplamento spin-órbita, que conduz ao acoplamento entre o momento magnético e a estrutura cristalina do sistema. Esta propriedade é intrínseca ao material e está relacionada com a simetria do cristal e com a disposição dos átomos na estrutura. A energia magneto-cristalina pode mostrar várias simetrias, mas as formas uniaxial (simetria hexagonal) e cúbica são a maioria dos casos. Por exemplo, o Co hcp, à temperatura ambiente, apresenta uma anisotropia uniaxial, o que faz com que a direção de fácil magnetização seja paralela ao eixo *c* do cristal. Nestes sistemas, a energia de anisotropia é dada pela relação:

$$E_a = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots, \quad (2.10)$$

onde K_1 e K_2 são constantes de anisotropia, V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo de simetria. Em geral, as constantes de anisotropia dependem da temperatura [36], mas quando $T \ll T_C$ (temperatura de Curie) podem ser considerados como constantes. No caso de materiais ferromagnéticos, K_2 (e os

de ordem superior) são insignificantes em comparação com K_1 . Muitas experiências podem ser analisadas usando apenas o primeiro (K_1).

Para sistemas com simetria cúbica, a energia de anisotropia pode ser expressa em termos de cossenos diretores $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ da magnetização com relação às três arestas do cubo [36]:

$$E_a = K_1 V (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 V \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots, \quad (2.11)$$

onde os $\alpha_1 = \sin \theta \cos \varphi$, $\alpha_2 = \sin \theta \sin \varphi$ e $\alpha_3 = \cos \theta$, θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo-z e φ é o ângulo azimutal.

Anisotropia de forma

Em partículas de tipo ferro- e ferrimagnéticas, a anisotropia de forma é importante. A origem da anisotropia de forma é a energia magneto-estática. Em uma partícula monodomínio, pólos magnéticos opostos estão presentes nas extremidades opostas da direção de magnetização. Entre estes pólos, um campo de desmagnetização é criado, o que é responsável pela energia magneto-estática. Assim, a forma da partícula e a orientação do vetor de magnetização determinam a energia magneto-estática. Por exemplo, para uma partícula de forma elipsoide alongada com eixo maior c e eixo menor a , a energia de anisotropia magneto-estática é dada por [37]:

$$E_a = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_a - N_c) \sin^2 \theta, \quad (2.12)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor de magnetização e a direção c , N_a e N_c são os coeficientes de desmagnetização ao longo das direções a e c . Estes coeficientes dependem da razão a/c e podem assumir valores entre 0 e 1. A Equação 2.12 pode ser escrita na forma reduzida como:

$$E_a = KV \sin^2 \theta, \quad (2.13)$$

onde KV é a barreira de energia de anisotropia e a constante de anisotropia $K = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_a - N_c)$.

Anisotropia de tensão

Este tipo de anisotropia surge quando uma partícula é exposta ao stress, considerando que a direção de magnetização pode ser acoplada com o estado de tensão do sistema. O acoplamento spin-órbita é a principal responsável por este tipo de anisotropia. Geralmente, uma expressão da mesma forma da Equação 2.6 é usada para a energia de anisotropia de tensão, com a constante de anisotropia proporcional à tensão.

Anisotropia de superfície

Nas nanopartículas, os átomos de superfície têm uma simetria menor do que o dos átomos dentro da partícula. Uma maior fração dos átomos estão localizados na superfície, influenciando fortemente a energia de anisotropia, chamada anisotropia de superfície. A magnitude desta contribuição para a anisotropia magnética total aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Um modelo simples para nanopartículas (por exemplo, para o caso de partículas esféricas com diâmetro d), a constante de anisotropia pode ser assumida devido a duas contribuições: uma contribuição proporcional ao volume e outra contribuição proporcional à área da superfície, ou seja [14]:

$$K \approx K_V + \frac{6}{d}K_S, \quad (2.14)$$

onde K_V é a contribuição volumétrica e K_S a contribuição superficial.

Trabalhos experimentais em nanopartículas [14,38] mostram este comportamento, onde o valor da constante de anisotropia em pequenas partículas é consideravelmente maior do que o valor para *bulk*. A Figura 2.5 mostra os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer para nanopartículas de hematita com diferentes tamanhos [39]. Observa-se que a constante de anisotropia aumenta significativamente com a diminuição do tamanho da partícula, principalmente para tamanhos menores que 10 nm, o que é explicado pelo aumento da anisotropia de superfície [37].

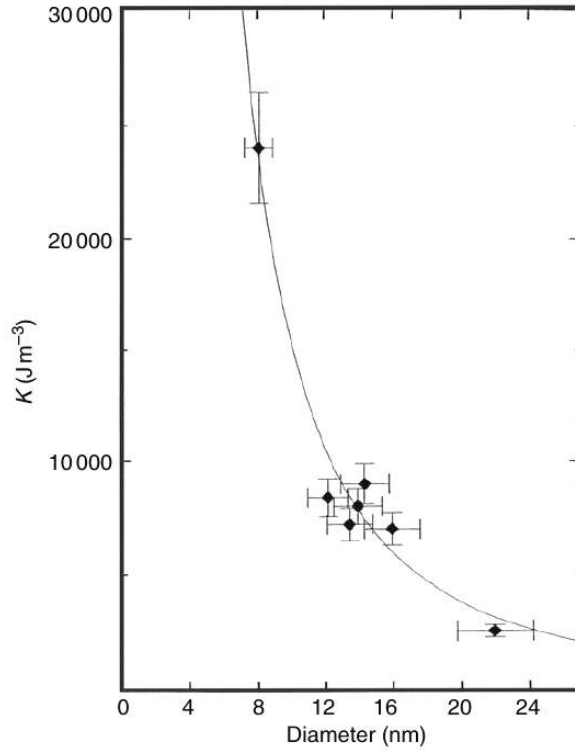


Figura 2.5: Constante de anisotropia em função do diâmetro de nanopartícula. Adaptado de [37].

Anisotropia dipolar e de troca

Em sistemas aglomerados, duas nanopartículas muito próximas têm uma interação magnética entre elas. Esta interação magnética (dipolar ou de troca) leva a uma energia de anisotropia adicional. Neste caso, a direção de fácil magnetização é determinada pela orientação relativa dos dois momentos magnéticos que interagem.

Na maioria dos sistemas nanoestruturados considera-se uma anisotropia uniaxial efetiva como soma de todas as contribuições à energia de anisotropia total. Portanto, neste modelo simplificado, considera-se um único parâmetro chamado de anisotropia efetiva uniaxial (K_{eff}). A energia de anisotropia neste modelo simplista é:

$$E_a = K_{\text{eff}}V \sin^2 \theta. \quad (2.15)$$

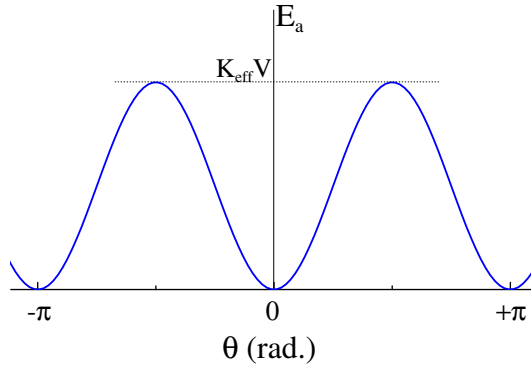


Figura 2.6: Gráfico de energia de anisotropia magnética para uma anisotropia de simetria uniaxial.

Esta expressão descreve dois mínimos locais de energia que corresponde para $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ separados por um barreira de energia $K_{\text{eff}}V$ ($\theta = 90$), como se mostra na Figura 2.6.

2.2.3 Interações magnéticas entre nanopartículas

Diferentes tipos de interações magnéticas entre partículas estão sempre presentes em todo sistema de nanopartículas. A intensidade da interação varia com a sua concentração em volume x_v (descrito no início do capítulo). Estas interações magnéticas podem ser importantes para permitir aos momentos magnéticos interagir entre si e podem levar à ordem de longo-alcance. Algumas das mais importantes interações são explicadas brevemente a seguir.

Interação dipolar magnética

Esta interação consiste em dois dipolos magnéticos \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 , separados por um vetor posição \mathbf{r} tem a energia potencial dada por [40]:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - \frac{3(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right]. \quad (2.16)$$

Este tipo de interação é de longo-alcance e de natureza anisotrópica. A intensidade desta interação depende da separação dos momentos, segundo a lei r^{-3} e do grau

de alinhamento entre eles. Além disso, a interação dipolar é relativamente fraca. Pode-se calcular facilmente a ordem de grandeza do potencial de energia dipolar para dois momentos com $m_1 \approx m_2 \approx 1 \mu_B$ separados uma distância $r \approx 0.1$ nm, sendo $\approx 10^{-23}$ J, o que é equivalente a cerca de 1 K da temperatura. Para muitos materiais, a ordem magnética persiste até altas temperaturas (> 500 K), de modo que a interação dipolar magnética é muito fraca para ser o principal protagonista deste ordenamento magnético. No entanto, em sistemas de nanopartículas magnéticas, em que cada um possui um momento $m \approx 10^3-10^5 \mu_B$, a energia pode corresponder a uma temperatura de ordenamento de algumas dezenas de graus Kelvin. Nestes sistemas, a interação dipolar não pode ser considerada desprezível.

Interação de troca

A interação de troca surge a partir da interação do eletromagnetismo com a mecânica quântica. Essa interação é a responsável pelo ordenamento magnético do sistema. A interação de troca pode se dar entre elétrons num mesmo átomo ou localizados em átomos distintos, ou ainda entre elétrons que podem percorrer diferentes átomos, chamada de troca itinerante. Além disso, a interação de troca pode ocorrer diretamente entre elétrons dos átomos magnéticos vizinhos (troca direta) ou através de um intermediador (troca indireta).

O hamiltoniano que descreve a interação entre dois elétrons é dado por:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.17)$$

onde \mathbf{S} são os spins dos elétrons. Este Hamiltoniano de Heisenberg foi usado para explicar o ferromagnetismo [41]. Observa-se que, quando $J_{ij} > 0$, é favorecido o acoplamento paralelo entre os spins e quando $J_{ij} < 0$, o acoplamento antiparalelo é favorecido. Portanto, um sistema com troca positiva corresponde a um acoplamento ferromagnético e para troca negativa o acoplamento é antiferromagnético.

Troca direta (*direct exchange interaction*) Troca direta ocorre entre os momentos (spins) suficientemente próximos como para ter uma sobreposição significativa

das funções de onda eletrônicas. Neste caso, o acoplamento de troca é forte, mas diminui rapidamente com o aumento da distância inter-atômica. Este tipo de interação ocorre diretamente sem a necessidade de um intermediário. Embora este possa parecer o caminho mais óbvio para ocorrência da interação de troca, em situações físicas reais não é tão simples assim. A troca direta pode não ser o mecanismo mais importante por trás das propriedades magnéticas, pois não há suficiente superposição entre os orbitais vizinhos. Em muitos materiais magnéticos, é necessário considerar algum tipo de interação de troca indireta [40]. A interação de troca direta irá desempenhar um papel importante nos sistemas com aglomeração de nanopartículas, onde as superfícies das partículas estão em contato direto.

Interação RKKY

A interação de troca em metais (mesmo terras-raras) pode ser dada indiretamente mediada pelos elétrons de condução. O átomo (spin) localizado na posição R_i polariza os elétrons da banda de condução, que por sua vez se acopla (interage) a outro átomo (spin) da rede, localizado em R_j , transferindo informação (ou seja, interação). Essa troca indireta é conhecida como interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [42–44]. Neste modelo o parâmetro de troca é escrito como:

$$J_{RKKY} \propto \frac{3J^2 n k_F^2}{8\pi E_F} \left[\frac{\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \right] \quad (2.18)$$

onde $n = N/V$ é o número de elétrons por unidade de volume, J é a constante de acoplamento entre o elétron localizado e um elétron itinerante, E_F a energia de Fermi e k_F o raio da esfera de Fermi.

A interação tem caráter oscilatório (ver Figura 2.7) que leva aos cenários observados nos metais: ferromagnetismo (troca positiva), antiferromagnetismo (troca negativa) e paramagnetismo (troca nula). Em sistemas reais onde outras interações devem ser consideradas, o paramagnetismo pode ocorrer para valores do parâmetro de troca diferentes de zero ou efeitos semelhantes.

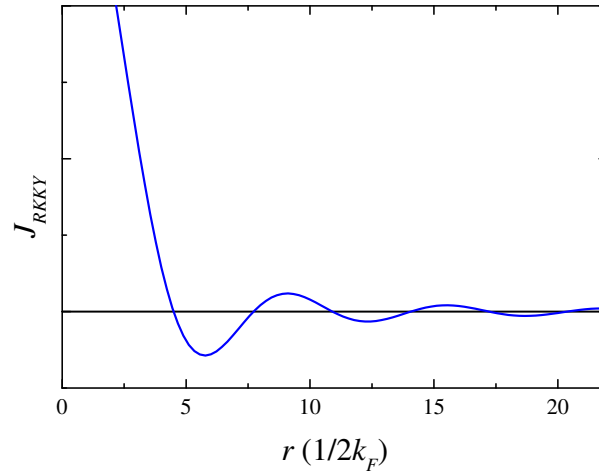


Figura 2.7: Curva característica do parâmetro de troca em função da distância r , para valores arbitrários de J , E_F e k_F .

Interação super-troca

Esta interação ocorre quando a matriz do sistema é isolante, através de átomos intermediários, dependendo da estrutura e natureza da matriz e da ligação na interface entre a nanopartícula e a matriz [40]. Em materiais magnéticos isolantes a interação de troca é de curto alcance, mas, se a ligação for favorável, interações super-troca pode-se estender ao longo de grandes distâncias.

2.2.4 Efeitos da interação entre partículas

As interações magnéticas entre partículas, descritas na seção anterior, tem efeitos significativos sobre as propriedades magnéticas num sistema de nanopartículas. A barreira de energia (E_a), que depende da simetria de anisotropia da partícula, é modificada por causa dos efeitos de interação.

No caso de sistemas com baixa concentração de nanopartículas magnéticas, apenas o comportamento superparamagnético (SPM) é observado pois as interações entre partículas são negligenciáveis. No entanto, para altas concentrações, a força de interação entre partículas não é negligenciável. Além disso, em sistemas reais o ta-

manho das partículas geralmente varia e assim como seus momentos magnéticos, o que aumenta a probabilidade de efeito das interações magnéticas.

Para realizar estudos detalhados sobre a relaxação dos momentos magnéticos das nanopartículas devido a interações inter-partículas é necessário preparar amostras com uma distribuição de tamanho muito estreito. Isto porque uma ampla distribuição de temperatura de bloqueio em amostras com distribuições de tamanho de partículas grandes tornará difícil distinguir entre um sistema de bloqueio superparamagnético normal de partículas não interagentes e/ou congelamento dos momentos devido a efeitos de interação.

Assim, num sistema denso de nanopartículas monodomínio, a interação entre partícula pode dominar sobre o bloqueio de partículas e pode levar a um congelamento coletivo [45, 46]. Nesta situação, dois tipos de estados coletivos podem ser distinguidos: *super-spin-glass* e superferromagnetismo.

SSG (*super-spin-glass*)

Em concentrações elevadas das nanopartículas magnéticas, perto do limite de percolação, pode existir uma ordem magnética de longo alcance, devido às possíveis ligações dos vizinhos mais próximos. Este tipo de sistema é chamado como *re-entrant spin-glass* (RSG). Nestes sistemas, a fase *cluster-glass* (CG) desenvolve a partir de um estado ferromagnético, e re-entra na fase congelada (desordenada) fora do outro estado paramagnético [47]. Analogamente ao estado de *spin-glass* em materiais *bulk*, este tipo de estado coletivo também pode ocorrer em sistemas de nanopartículas monodomínio, em que a interação entre as partículas não é negligenciável.

Portanto, abaixo da temperatura de congelamento (T_f), as propriedades magnéticas de um sistema de nanopartículas podem ter comportamentos semelhantes aos de *spin-glass*, e tem sido descritas como *super-spin-glass* (SSG) [48–50]. A distribuição aleatória das nanopartículas numa suspensão congelada em combinação com o caráter anisotrópico das interações dipolares (Equação 2.16) favorece uma distribuição desordenada dos vetores de magnetização das nanopartículas, que gera um comportamento semelhante à de um *spin-glass*. Se as nanopartículas magnéticas apresentam aglo-

merados de cadeias lineares, a interação dipolar favorece a um ordenamento ferromagnético dos momentos magnéticos [37].

Existem algumas características importantes, como o envelhecimento (*aging*), efeito de memória e rejuvenescimento, que caracterizam o estado de *spin-glass*, os mesmos comportamentos podem se observar nos sistemas *super-spin-glass* [51].

SFM (superferromagnetismo)

No regime superparamagnético não existe uma interação magnética entre partículas ou esta é insignificante, de modo que não existe nenhuma ordem coletiva, mesmo que a estrutura de spins dentro da partícula seja do tipo ferromagnético. No entanto, com o aumento da concentração (x_v) das nanopartículas magnéticas no sistema, as interações magnéticas entre partículas tornam-se significantes e se pode encontrar uma passagem de um estado de bloqueado para um sistema de congelamento coletivo. Como descrito acima, para uma intensidade intermediária das interações magnéticas, a aleatoriedade das posições das nanopartículas e uma distribuição de tamanho suficientemente estreito, pode-se observar um estado de *super-spin-glass*. Com o aumento da concentração (x_v), até valores perto da percolação (x_p), as interações magnéticas entre nanopartículas tornam-se ainda mais forte, o que pode levar a um estado do tipo ferromagnético (FM). Estas correlações tipo-FM são compostos de super-momentos das nanopartículas em vez de momentos atômicos como no caso de FM ideal.

Este regime tipo-FM de nanopartículas é chamado estado superferromagnético (SFM). Por conseguinte, um regime SFM pode ser definido como um domínio ferromagnético, com a diferença que os momentos atômicos estão substituídos por super-momentos das nanopartículas, ou seja, as nanopartículas permanecem monodomínios enquanto que o sistema em conjunto mostra um comportamento coletivo tipo-FM. Morup [52] foi o primeiro em reportar o termo superferromagnetismo, num estudo de goetita microcristalina por espectroscopia Mössbauer, que depois passou a ser usado em alguns sistemas magnéticos nanoestruturados [51, 53]. Na Figura 2.8 mostra uma representação esquemática de uma correlação tipo-FM, ou seja, um sistema superferromagnético. Observa-se que as nanopartículas magnéticas são acopladas

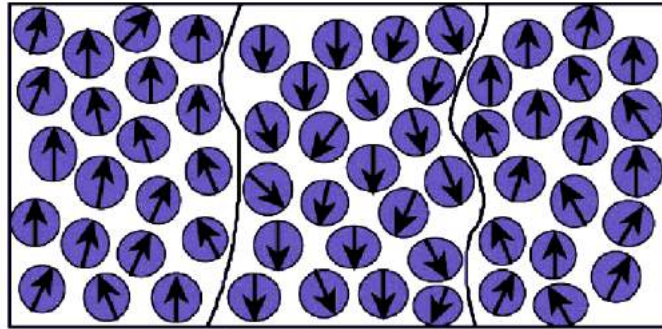


Figura 2.8: Representação esquemática de domínios superferromagnéticos contendo nanopartículas monodomínios

ferromagneticamente em regiões correlacionadas, enquanto que as regiões vizinhas podem estar de orientação antiferromagnética ou de forma aleatória. Trabalhos em sistemas com diferentes concentrações de nanopartículas [54] mostraram que as correlações-FM desaparecem para baixas frações de volume (concentração), ou seja, para interações dipolares mais fracas. Isto mostra que, no caso, quando as nanopartículas estão diluídas tem pouca probabilidade de formar um regime superferromagnético. No entanto, em sistemas fisicamente em percolação, onde um acoplamento de troca direta acontece, este não é considerado um sistema superferromagnético [51].

A interação dipolar é suposta ser a principal causa para formar estes sistemas tipo-FM, mas este fato não é muito claro. Em sistemas de quase-percolação a interação de troca na superfície das nanopartículas poderia ser outro fator. Outra possibilidade pode ser dada pelas irregularidades na forma das nanopartículas. Nas partículas de forma não-esférica ou de baixa dimensionalidade são esperados apresentar interações de ordem superior (por exemplo, octopolar) [55], como se observa na Figura 2.3.

Um regime superferromagnético de longo alcance é atribuído principalmente ao campo dipolar mutuamente alinhado das nanopartículas, o que força a magnetização na direção polar ao longo da direção de fácil magnetização, mas também a interação quântica de super-troca influi neste comportamento [51, 55, 56].

2.3 Campo hiperfino em nanopartículas

A espectroscopia Mössbauer tem sido amplamente utilizada para estudos de nanopartículas magnéticas. O mesmo modelo que descreve o fenômeno de relaxação superparamagnética (Equação 2.9) foi desenvolvido para estudar estes sistemas usando experimentos Mössbauer [48, 57]. Num sistema de nanopartículas monodomínio, através da espectroscopia Mössbauer é possível observar que o fenômeno de relaxamento superparamagnético, que resulta em um alargamento das linhas de absorção para tempos de relaxação (τ) da ordem de 10^{-8} s. Para $\tau < 10^{-9}$ s, o desdobramento magnético hiperfino desaparece. Neste estado, o espectro total é uma sobreposição de uma componente (sub-espectro) magnética e uma quadrupolar. A contribuição do segundo componente aumenta com a temperatura, devido ao aumento do número de partículas que flutuam rapidamente [57, 58]. Neste contexto pode-se definir a temperatura de bloqueio (T_B) obtida por espectroscopia Mössbauer como a temperatura à qual 50% da área espectral é magneticamente desdobrada, que corresponde a um tempo de relaxação médio de cerca de 5×10^{-8} s visto por Mössbauer [48, 49]. Ou seja, o tempo de medida (τ_m) Mössbauer é em torno de 10^{-8} s.

As excitações magnéticas coletivas são mais rápidas que o tempo de medida da espectroscopia Mössbauer. Nesta condição, para nanopartículas monodomínio com simetria uniaxial (anisotropia), o campo magnético hiperfino observado é um campo hiperfino médio dada por:

$$\langle B_{\text{obs}} \rangle = B_{\text{hf}} \langle \cos \theta \rangle = B_{\text{hf}} \int_0^{\pi/2} p(\theta) \cos \theta d\theta, \quad (2.19)$$

onde, θ é o ângulo entre o vetor de magnetização e o eixo de fácil magnetização, e $p(\theta)$ é a probabilidade do vetor de magnetização formar o ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com o eixo de fácil magnetização.

Para no caso $k_B T \ll K_{\text{eff}} V$ é possível definir o campo hiperfino médio, com uma boa aproximação, como [59]:

$$\langle B_{\text{hf}} \rangle = B_{\text{sat}} \left(1 - \frac{k_B T}{2K_{\text{eff}} V} \right), \quad (2.20)$$

onde B_{sat} é o valor do campo magnético hiperfino de saturação obtido a partir da extrapolação para $T \rightarrow 0$ K, K_{eff} é a constante de anisotropia magnética efetiva, V é o volume da nanopartícula, e k_B é a constante de Boltzmann. A baixas temperaturas, o campo magnético hiperfino observado em nanopartículas diminui com a temperatura mais rapidamente do que em materiais *bulk* devido à influência das excitações magnéticas coletivas.

Campo hiperfino em campo magnético externo.

Experimentos Mössbauer com campo magnético externo aplicado (\mathbf{B}_{ext}) fornecem informações importantes sobre a microestrutura magnética das nanopartículas. Quando a amostra é fina, ou seja, quando os efeitos da espessura são insignificantes e em que a direção do campo hiperfino é aleatória em relação à direção do feixe de raios γ , as áreas relativas do desdobramento Zeeman estão na razão de 3:2:1:1:2:3. No caso geral, quando o campo magnético do núcleo forma um ângulo arbitrário θ com feixe de raios γ as áreas das linhas de absorção têm a seguinte dependência angular:

$$A_{1,6} = 3(1 + \cos^2 \theta), \quad (2.21)$$

$$A_{2,5} = 4 \sin^2 \theta, \quad (2.22)$$

$$A_{3,4} = 1 + \cos^2 \theta, \quad (2.23)$$

onde $A_{i,j}$ é a área da linha i ou j . Na presença de um campo magnético externo (\mathbf{B}_{ext}) paralelo à direção dos raios γ (ou seja, θ é igual ao ângulo entre \mathbf{B}_{ext} e \mathbf{B}_{obs}), as áreas relativas das seis linhas de absorção fornecem informação sobre o grau de alinhamento da magnetização com o campo externo aplicado. Se o campo magnético externo é suficientemente intenso tal que consegue reorientar todos os momentos (spins), ou seja, $\mathbf{B}_{\text{ext}} \parallel \mathbf{B}_{\text{obs}}$ e $\theta = 0$, a intensidade das linhas 2 e 5 desaparecem, como se observa da Equação 2.22. Se o campo magnético externo aplicado não é suficiente para alinhar os spins e alguns deles ficam inclinados, a área relativa das linhas de absorção estão na razão de 3: p :1:1: p :3 com:

$$p = \frac{2 \sin^2 \theta}{(1 + \cos^2 \theta)}. \quad (2.24)$$

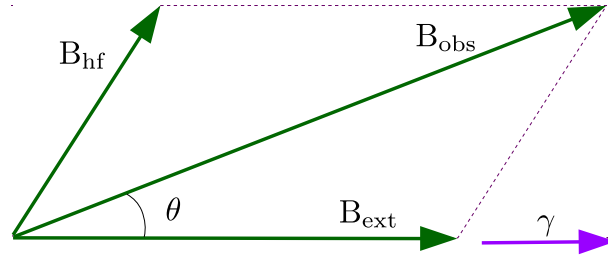


Figura 2.9: Representação esquemática dos campos \mathbf{B}_{hf} , \mathbf{B}_{ext} , e \mathbf{B}_{obs} .

Em geral, na presença de um campo magnético externo \mathbf{B}_{ext} , o campo total observado no núcleo é dado pela soma vectorial do \mathbf{B}_{hf} e \mathbf{B}_{ext} , como se mostra na Figura 2.9. Assim, \mathbf{B}_{hf} pode ser obtido a partir da equação:

$$\mathbf{B}_{\text{hf}}^2 = \mathbf{B}_{\text{obs}}^2 + \mathbf{B}_{\text{ext}}^2 - 2\mathbf{B}_{\text{obs}}\mathbf{B}_{\text{ext}} \cos \theta. \quad (2.25)$$

Quando sobre um sistema de nanopartículas ferromagnéticas monodomínio é aplicado campo magnético externo \mathbf{B}_{ext} , a magnetização do sistema aumenta. Este aumento induz um campo magnético hiperfino no sistema, o que é revelado em mudanças significativa dos espectros Mössbauer. Se a anisotropia magnética é desprezível nestes sistemas de nanopartículas ferromagnéticas, a magnetização induzida é aproximadamente proporcional à função de Langevin [13]. O campo magnético hiperfino induzido (\mathbf{B}_{hf}) é proporcional à magnetização induzida, mas o campo magnético total no núcleo tem também uma contribuição do campo magnético aplicado \mathbf{B}_{ext} . De tal modo, o desdobramento magnético hiperfino é proporcional ao campo total observado \mathbf{B}_{obs} no núcleo, ou seja, de acordo com a Equação 2.25:

$$\mathbf{B}_{\text{obs}} = \mathbf{B}_{\text{hf}} + \mathbf{B}_{\text{ext}} = \mathbf{B}_{\text{sat}} L \left(\frac{\mu \mathbf{B}_{\text{ext}}}{k_B T} \right) + \mathbf{B}_{\text{ext}}, \quad (2.26)$$

onde \mathbf{B}_{sat} é o campo hiperfino de saturação, e μ é o momento magnético da nanopartícula ou cluster. Para campos altos, ou seja, $\mu \mathbf{B}_{\text{ext}} / k_B T > 2$, e tendo em conta que a direção do campo magnético hiperfino induzido é oposto ao campo aplicado, a

Equação 2.26 pode ser aproximada por:

$$\langle B_{\text{hf}} \rangle = B_{\text{obs}} + B_{\text{ext}} = B_{\text{sat}} \left(1 - \frac{k_B T}{\mu B_{\text{ext}}} \right), \quad (2.27)$$

com $B_{\text{hf}} = |\mathbf{B}_{\text{hf}}|$, $B_{\text{ext}} = |\mathbf{B}_{\text{ext}}|$, $B_{\text{obs}} = |\mathbf{B}_{\text{obs}}|$, e $B_{\text{sat}} = |\mathbf{B}_{\text{sat}}|$. Portanto, um gráfico B_{hf} em função da B_{ext}^{-1} mostra uma linha reta com intercepção B_{sat} e inclinação $B_{\text{sat}} k_B T / \mu$ a partir do qual pode ser estimado o momento magnético μ da nano-partícula.

2.4 Nano-partículas de Fe em matrizes metálicas

Impurezas magnéticas em matrizes metálicas não-magnéticas têm sido intensamente estudadas nas últimas décadas para investigar novos fenômenos, como o efeito Kondo em sistemas com baixa concentração da impureza, na faixa de ppm, e comportamentos como o *spin-glass*, *super-spin-glass*, ou superferromagnetismo com o aumento da dopagem da impureza devido às interações magnéticas. Mais recentemente há um interesse crescente em sistemas magnéticos diluídos, com nano-clusters na faixa de 1-10 nm imerso num meio metálico não-magnético, que está principalmente relacionado com as propriedades de supermagnetismo. Porém, sistemas nanoestruturados que variam entre os regimes muito diluídos de impureza e nano-clusters magnéticos têm sido menos estudados.

Nano-clusters magnéticos de Fe embebidos em matrizes metálicas não-magnéticas como Ag, Cu ou Cd, visam especialmente o entendimento da suas propriedades locais e tornaram-se tópicos de grande interesse. Segundo o modelo de Rollman [60] nano-clusters livres de Fe possuem uma configuração tipo ferromagnético com um momento total por átomo entre 2.8 e 3.5 μ_B , valores acima do Fe-bulk [7, 61].

Resultados experimentais [7, 62] mostram que clusters magnéticos abaixo de 100 nm formam monodomínios magnéticos, por não serem suficientemente grandes para formar ou acomodar uma parede de domínio. No entanto, uma descrição adequada da estrutura magnética dos nano-clusters magnéticos deve levar em conta fatores como efeitos de temperatura, pressão, interação entre eles. A interação magnética

entre os nano-clusters magnéticos embutidos numa matriz metálica depende do tamanho e distância de separação entre as partículas. Em sistema de nano-clusters com distâncias de separação média menor a 1 nm, há uma grande possibilidade da interação dipolar, Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), de troca direta, ou a coexistência da interação dipolar e a interação RKKY. Para clusters maiores, acima de 200 átomos, a interação dipolar predomina, e para clusters mais pequenos (< 20 átomos), a interação RKKY predomina [63].

Agregados ou precipitados de Fe em metais não-magnéticos podem ser estudados seguindo vários métodos. Na maioria deles, os precipitados são formados a partir de soluções sólidas concentradas por tratamento térmico. Métodos menos comuns são aqueles que partem de impurezas muito diluídas de Fe embebidas numa matriz metálica, que com o aquecimento levam à difusão destas impurezas e a formação dos clusters (clusterização). Para caracterizar o estado eletrônico de Fe nesses precipitados ou clusters e suas propriedades magnéticas, a espectroscopia Mössbauer é um método altamente apropriado.

Fe-Ag

Primeiros trabalhos [19, 64] sobre Fe-Ag no CBPF foram realizados em filmes preparados por vapor-quenching. Morales *et al.* [19] prepararam filmes de Ag com impurezas diluídas de Fe (1 at.% Fe) à baixa temperatura ($T_S = 16$ K) por esta técnica. Os autores mostraram que 74% dos átomos (monômeros de Fe) são distribuídos em sítios substitucionais na matriz de Ag, 20% são associados à formação de dímeros de Fe e os restantes dos átomos formam cluster de Fe tipo-fcc. Mediante estudos por espectroscopia Mössbauer em função da temperatura mostraram que os monômeros e dímeros difundem e formam clusters de Fe, provavelmente distribuídos nos contornos de grão de Ag, que tem um diâmetro aproximado de 2 nm.

Munayco *et al.* [64], em filmes de Ag:Fe com concentração de 1 at.% Fe, mostraram pequenos clusters de Fe de comportamento superparamagnético à temperatura ambiente com uma temperatura de bloqueio de 6.5 K estimada por medidas de magnetização e de 12 K obtida por medidas de espectroscopia Mössbauer. Por medidas

de susceptibilidade mostraram que estes filmes apresentam um comportamento tipo Curie-Weiss $\chi = C/(T - \theta)$ com $\theta = 1.1$ K, indicando que os clusters quase não interagem entre eles. Mostraram que os clusters apresentam um momento magnético médio de $37 \mu_B$ com um diâmetro aproximado de 0.75 nm.

Em outro trabalho [15] realizado por espectroscopia Mössbauer em filmes de Ag com impurezas de Fe, preparados por co-deposição de feixes atômicos em diversas condições de preparação e várias concentrações, foram reportados a formação de dois tipos de clusters de Fe de tamanho nanométrico. Estes clusters ocorrem em adição aos monômeros de Fe. Mediante medidas Mössbauer com campo magnético aplicado e de magnetização, mostraram que o momento magnético médio dos clusters foi da ordem de $40 \mu_B$, ou seja, os clusters estão formados por apenas alguns átomos. Abaixo de 20 K, um regime tipo *spin-glass* foram reportados para o filme Fe-Ag com 1.0 at.% Fe. Porém acima de 20 K, o sistema aparece num regime superparamagnético. Filmes com baixa concentração de Fe revelam um mínimo de resistividade típica do efeito Kondo, enquanto que filmes com elevada quantidade de clusters mostraram um comportamento *spin-glass*, competindo com o efeito Kondo.

Fe-Cd

Num trabalho inicial sobre filmes Fe-Cd (0.6 at.% Fe) preparados por *vapor-quenching* [65], estudos por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente mostraram a presença de monômeros de Fe em sítios substitucionais da matriz Cd e a formação de pequenos clusters de Fe. Mais recentemente [64], filmes de Fe-Cd com concentrações entre 0.5 e 18.0 at.% Fe, preparadas por vapor-quenching e estudadas por espectroscopia Mössbauer, mostraram duas componentes (sítios de Fe), atribuídos a pequenos clusters de Fe de diferentes tamanhos. No caso, filmes com baixa concentração de Fe (< 2 at.%) têm um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente com temperatura de bloqueio (T_B) de aproximadamente 15 K estimada por espectroscopia Mössbauer e $T_B \approx 6$ K estimada das medidas de magnetização. Medidas de susceptibilidade mostraram que estes clusters têm um comportamento tipo Curie-Weiss com um $\theta \sim 1$ K, típico de partículas sem interação. Estudos em função

de campos magnéticos aplicados revelaram que estes componentes têm comportamentos diferentes: uma componente polarizada que sugere que as partículas têm um ordenamento ferromagnético ou ferrimagnético; e outra componente não polarizada possivelmente devido à forte anisotropia dos clusters, característica encontrada em pequenas partículas. Momentos magnéticos médios entre 14 e 22 μ_B foi estimado. Estes clusters estariam formados por ~ 5 átomos, o que corresponde a tamanho aproximado de 0.5 nm [64].

Fe-Zn

Estudos da localização de impurezas de Fe embebidas em Zn foram realizadas por Munayco *et al.* [10] em filmes preparados por condensação de vapor sobre um substrato mantido a 300 K. Este trabalho mostra monômeros de Fe localizados em sítios substitucionais da matriz. Estudos [10] de resistência elétrica em função da temperatura e com campo externo aplicado mostra a existência do efeito Kondo em sistemas com baixa concentração de Fe. Experimentos Mössbauer mostraram que este efeito é devido aos átomos de Fe localizados em sítios substitucionais na rede hcp-Zn.

2.5 Agregados de Fe em matrizes terras-raras

Passamani *et al.* [8] prepararam filmes de Fe diluídos (5.0 at.%) em matrizes de terra-raras (Dy, Ho, Er e Tm) sobre substrato mantido à temperaturas baixas e altas. Neste trabalho, realizado por estudos Mössbauer, mostraram que nos filmes preparados a baixas temperaturas, os átomos de Fe ocupam sítios substitucionais e intersticiais. Por outro lado, os filmes preparados a altas temperaturas apresentam apenas uma componente que corresponde a um sítio intersticial. O comportamento de valores baixos de B_{hf} para o Fe no sítio substitucional em diferentes metais terra-rara escala com o fator de Gennes, enquanto que no sítio intersticial não mostra um comportamento sistemático.

2.5.1 Impurezas de Fe em matriz Yb

Primeiros estudos teóricos sobre impurezas de Fe numa matriz de Yb foram realizadas por Frota-Pessoa *et al.* [17]. Usando o método de LMTO [66] estudaram a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas de impurezas intersticiais de Fe em várias matrizes metálicas. Mostraram que a estrutura eletrônica da impureza não é muito sensível à estrutura (fcc, hcp ou bcc) da matriz, mas depende fortemente da valência do elemento matriz. No caso da matriz bivalente fcc-Yb, mostraram que as propriedades magnéticas da impureza (Fe) nos sítios intersticiais depende fundamentalmente da relaxação estrutural dos vizinhos mais próximos. Um aumento da relaxação favorece a magnetização.

Kapoor *et al.* [18] reportaram estudos experimentais por IBMS e IBDTPAC sobre impurezas de Fe em uma matriz Yb. Nos resultados experimentais mostram que os átomos de Fe têm um momento magnético e são localizados em sítios substitucionais maioritariamente (60%) e em sítios intersticiais numa menor porcentagem.

Logo depois, Passamani *et al.* [9] realizaram estudos por espectroscopia Mössbauer em filmes de Yb com impurezas de Fe. Comparando aos obtidos pela técnica de implantação descrita acima, eles mostraram que os átomos de Fe em sítios intersticiais da matriz Yb têm configuração eletrônica semelhante, ou seja, é independente do método de preparação. No entanto, monômeros de Fe em sítios substitucionais dependem do método de preparação. Nas amostras preparadas pelo método de congelamento de vapor, experimentos Mössbauer revela uma interação quadrupolar (ver Figura 2.10) provavelmente devido à presença de um átomo vizinho ou defeitos em torno do átomo de Fe, o que não foi reportado nos estudos das amostras preparadas pelo método de implantação. Mediante medidas Mössbauer com campo magnético externo (ver Figura 2.10), mostraram que monômeros de Fe em sítios substitucionais apresentam seus próprios momentos magnéticos.

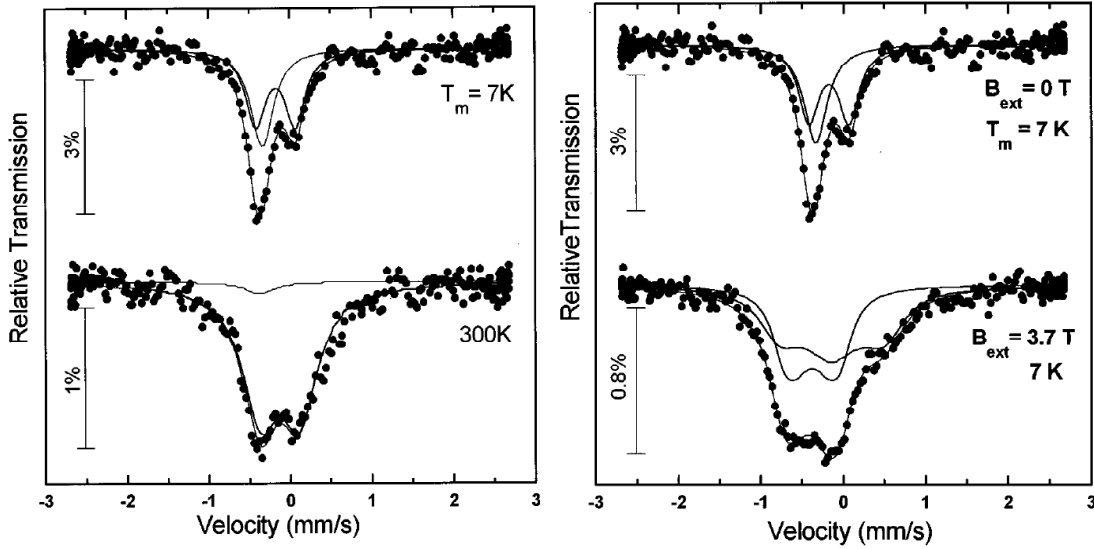


Figura 2.10: Espectros Mössbauer do filme Yb-0.5 at.% Fe medida a 300 e 7 K sem e com campo magnético externo (B_{ext}). Adaptado de [9].

2.5.2 Agregados de Fe em matriz Yb

Muito pouca informação é encontrada na literatura sobre agregados de Fe em matriz de Yb. Os primeiros trabalhos sobre agregados ou clusters de Fe em matriz de Yb foram reportados por Passamani *et al.* [9]. Mediante estudos por espectroscopia Mössbauer em filmes de Yb com 0.5 e 5.0 at.% Fe, preparados pela técnica de congelamento de vapor sob um substrato mantida a 20 K, mostraram a formação de pequenos clusters de Fe, após tratamento térmico das amostras.

Recentemente, nosso grupo de CBPF trabalhou em filmes de Fe-Yb [11] preparados pela mesma técnica sobre um substrato mantido à temperatura ambiente. Maiores detalhes deste trabalho encontra-se no Apêndice A. Resultados de medidas de difração de raios X (DRX) revelam uma mistura de duas fases: uma estrutura tipo-fcc majoritária (70–90%) e outra tipo-hcp em menor porcentagem. Os mesmos resultados revelam não haver uma dependência clara com a espessura dos filmes. Os espectros Mössbauer mostram uma superposição de vários componentes (sub-espectros) tendo sido identificados um singlete e três dubletos, que corresponderiam a diferentes tipos

de agregados de Fe. O singleto foi atribuído a monômeros localizados numa simetria cúbica, ou seja, átomos de Fe em sítios intersticiais da fase fcc de Yb. Os dubletos com maior desdobramento quadrupolar (Δ) foram atribuídos a dímeros e os dubletos com menor valor- Δ foram atribuídos a pequenos clusters. Uma explicação de como as componentes são formadas e quais são as causas e condições para a tal comportamento não foram descritos. Sendo assim uma questão aberta para o estudo destes sistemas.

Capítulo 3

DETALHES EXPERIMENTAIS

Neste capítulo se apresentam os detalhes das técnicas experimentais utilizadas para a preparação e caracterização das amostras estudadas neste trabalho, tais como: congelamento de vapor, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), ressonância ferromagnética (FMR), medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer.

3.1 Preparação das amostras: filmes

A formação de sistemas nanoestruturados na forma de filmes e as suas propriedades físicas são fortemente influenciadas pelas propriedades estruturais do substrato e dos materiais a serem depositados, assim como das condições de trabalho como, por exemplo, da temperatura de substrato, da temperatura dos fornos, da pressão, etc. Parâmetros estes, importantes que devemos considerar na hora de preparar as amostras.

A preparação dos filmes foi realizada através da técnica de congelamento de vapor (*vapor-quenching*), a qual é baseada na deposição sobre um substrato mantido a baixa temperatura dos vapores produzidos no forno ao aquecer os materiais em temperaturas suficientemente altas. Esta técnica envolve uma elevada taxa de resfriamento, da ordem de 10^{10} K/s, em comparação com a outras técnicas como *melt-spinning*, na qual a taxa de resfriamento é da ordem de 10^6 K/s. Com esta elevada taxa de resfriamento é possível reduzir rapidamente a mobilidade atômica do material depositado no substrato frio, limitando a difusão térmica e também absorvendo o calor de condensação sem alterar significativamente a temperatura do substrato. Este processo permite ampliar a solubilidade dos materiais (metais) depositados em relação

ao diagrama de fase em equilíbrio. Neste trabalho, foram preparados filmes de Yb com pequenas frações de Fe, metais que não apresentam miscibilidade entre eles.

3.1.1 O equipamento utilizado

Na Figura 3.1 é apresentado um esquema do equipamento criostato-evaporador utilizado neste trabalho. Este sistema permite preparar filmes finos e fazer medidas in-situ de espectroscopia Mössbauer em uma geometria de transmissão, com campo magnético aplicado, e resistividade elétrica. Este sistema é composto por quatro partes importantes:

- *Sistema de ultra alto vácuo*

Esta parte consiste de uma bomba mecânica e uma bomba turbo-molecular. Mesmo que o criostato tenha um grande volume na câmara de vácuo é possível atingir com facilidade vácuo da ordem de 5×10^{-7} mbar à temperatura ambiente, atingindo até na ordem de 5×10^{-9} mbar após abastecer hélio (He) líquido no criostato.

- *Sistema criogênico*

Esta parte é composta por um tanque de nitrogênio (N) líquido, situado na parte superior, que é usado como blindagem térmica. Ele serve também para o resfriar o criostato por meio de condução térmica. Outro tanque de He líquido é localizado na parte inferior e contém uma bobina supercondutora para realizar as medidas de espectroscopia Mössbauer com campo magnético aplicado. Na parte central do criostato (ver Figura 3.1) há um insert que é resfriado pela circulação de He líquido através de um capilar. O suporte base do substrato está localizado na parte extrema inferior deste insert.

- *Sistema evaporador: fornos*

O sistema evaporador é composto por dois fornos resistivos de tântalo (Ta). Estes fornos estão dispostos de modo que os vapores passam por três obturadores: um interno de molibdênio (Mo), que atua como refletor térmico; um segundo de cobre (Cu) refrigerado com água; e um terceiro também de Cu, refrigerado com

3.1. Preparação das amostras: filmes

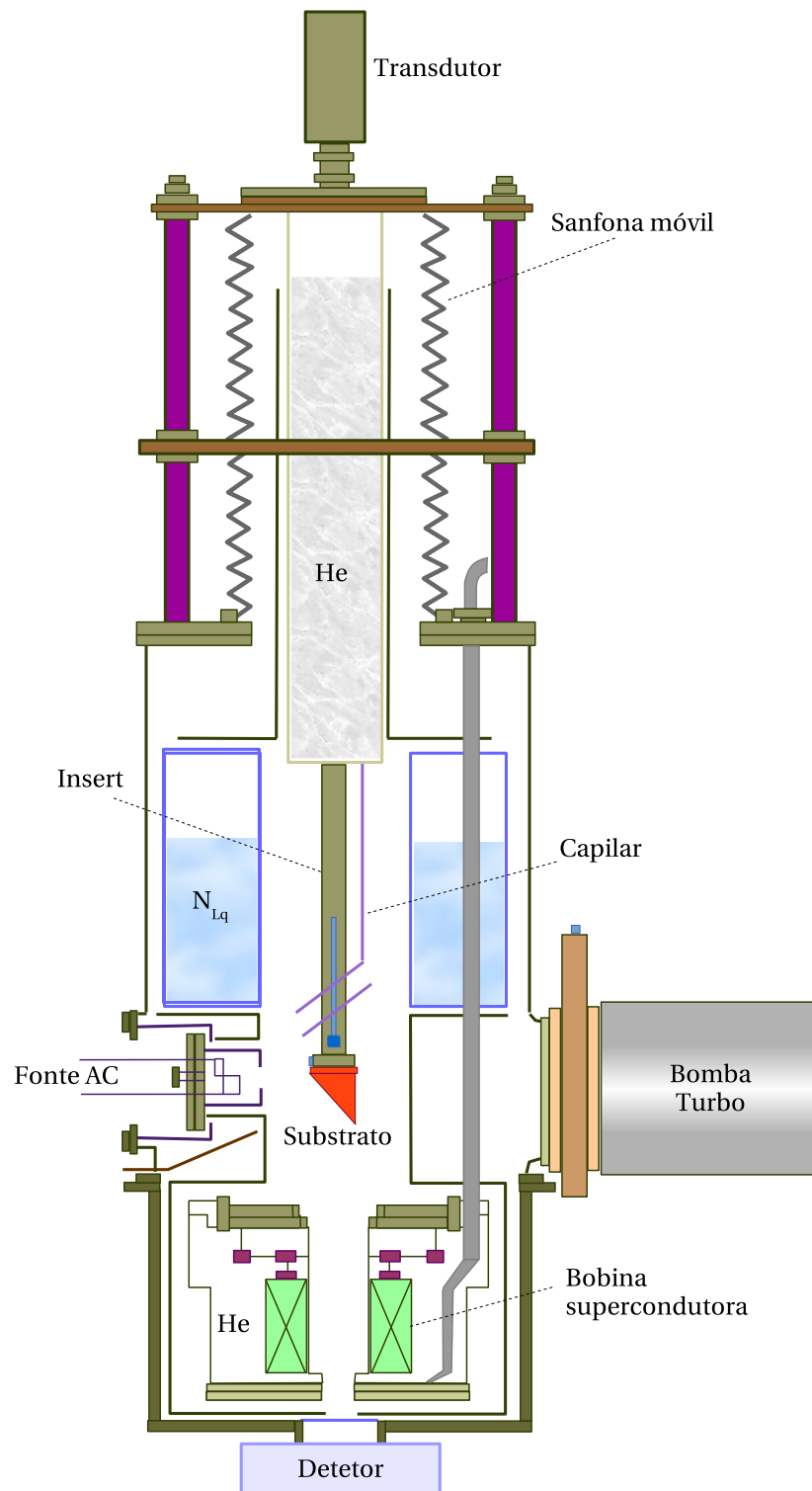


Figura 3.1: Esquema do sistema criostato-evaporador utilizado na preparação dos filmes.

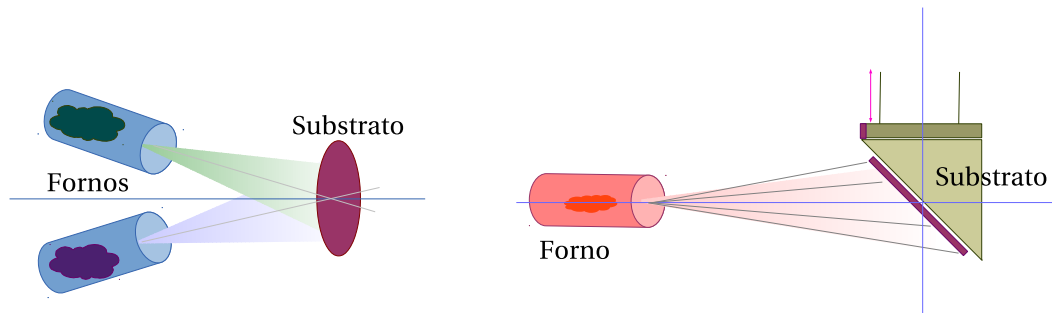


Figura 3.2: (a) Esquema do corte transversal da câmara de evaporação, mostrando os cadinhos de alumina contendo os materiais. (b) Vista lateral do cabeçote mostrando a porta amostra na posição de 45° relativo à direção do fluxo de vapor de material.

N líquido. O material de cada elemento a ser evaporado é inserido num cadinho de alumina, o qual é colocado no forno de Ta. Os fornos são alimentados por duas fontes de corrente. O material evaporado é depositado num substrato de Kapton (ver Figura 3.2) o qual está colocado sobre um porta-substrato que fica na parte inferior do insert.

- Sistema de medida

O equipamento criostato-evaporador é equipado com um sistema de medida in-situ de espectroscopia Mössbauer numa geometria de transmissão, num intervalo de temperatura de 2 K até 300 K e com campo magnético aplicado de até 4 T. Maiores detalhes sobre a técnica de espectroscopia Mössbauer serão apresentados na Seção 3.5.

3.1.2 Fatores importantes no processo de deposição

O processo de preparação dos filmes requer uma atenção muito especial para garantir a qualidade da amostra, evitando problemas de in-homogeneidade, pouca aderência e de contaminação com gases residuais no criostato. Além disso, existem outros fatores importantes que devemos considerar neste processo, tais como:

:: *A focalização dos feixes*

Processo de alinhamento dos fornos (feixes) em relação à região central do substrato, com a finalidade de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano de substrato (ver Figura 3.2). A divergência dos feixes depende da pressão de vapor de cada um dos materiais a evaporar. Em alguns casos este fato é ainda mais importante, pois pode acontecer de cada cem partes evaporadas apenas uma ser condensada no substrato.

:: *O controle da composição*

Este processo é realizado com a finalidade de determinar previamente a composição dos elementos no sistema a ser estudado. Para isso, utilizam-se sensores de deposição, cristais osciladores de quartzo que possuem sensibilidade para detectar pequenas quantidades de massa, baseada nas propriedades piezoelétricas. Estes cristais apresentam uma frequência de ressonância de 6 MHz que são monitorados por um controlador de deposição. A variação na frequência de oscilação devido à massa depositada sobre o cristal é dada por:

$$\Delta f = -1.8 \times 10^{-8} \frac{m}{A} \text{ (g/cm}^2\text{)} = -1.8 \times 10^{-8} \xi \langle \rho \rangle \text{ (g/cm}^2\text{)} \quad (3.1)$$

onde m é a massa depositada, A é a área, ξ é a espessura e $\langle \rho \rangle$ é a densidade média do material depositado. Esta variação da frequência é proporcional a taxa de deposição (η) dos elementos, e já são inclusos nos controladores de deposição. Neste trabalho, foram usados controladores XTC/2-INFICON com resolução de 0.01 Å/s. A variação das taxas de deposição é controlada pela corrente que passa pelos fornos.

:: *Limpeza do substrato*

Uma boa limpeza é fundamental para garantir a adesão do material (filme) sob o substrato. Neste trabalho, foram utilizados substratos de Kapton, o qual possui boa condutividade térmica a baixas temperaturas e transparência aos raios γ , permitindo fazer as medidas Mössbauer. Para a limpeza do substrato é feita a submersão do mesmo em detergente neutro (Extran MA-O₂) por 24 horas, depois ele é lavado com água destilada e, em seguida, com acetona.

Tabela 3.1: Filmes preparados, indicando os parâmetros; a taxa de deposição (η), a temperatura do substrato (T_S), o tempo de deposição (t) e a espessura do filme (ξ).

Fe (at.%)	$\eta_{Fe}(\text{\AA}/s)$	$\eta_{Yb}(\text{\AA}/s)$	$T_S(K)$	t (min)	ξ (μm)	Label
0.0	–	3.5	285	22	0.5	F39
0.0	–	4.5	285	45	1.1	F40
0.0	–	9.3	290	46	2.6	F43
0.0	–	7.9	290	60	2.8	F42
0.0	–	6.2	290	90	3.6	F41
0.0	–	7.1	290	135	5.8	F44
0.3	0.016	12.3	290	86	6.4	F53 [†]
0.5	0.020	7.9	290	60	2.8	F45
0.7	0.025	7.8	290	60	2.8	F47
1.5	0.042	6.1	290	80	2.9	F49 [†]
3.5	0.071	4.3	290	105	2.8	F50 [§]
4.5	0.044	2.1	310	190	2.4	F51 [†]
5.0	0.047	2.0	290	210	2.5	F52 [†]
5.0	0.047	2.0	80	210	2.5	F57 [†]

[†] Também depositado sobre Si(111)

3.1.3 Filmes (Fe)Yb depositados

Todos os filmes estudados neste trabalho foram preparados no *Laboratório de Filmes Finos* do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, utilizando o sistema criostato-evaporador (ver Figura 3.1). Na primeira etapa foram preparados filmes de Yb puro com diferentes espessuras (0.5 - 6.0 μm), para estudar o efeito da espessura na estrutura do filme. Na segunda etapa foram preparados filmes de Yb dopados com Fe com diferentes concentrações (0.3 - 5.0 at.%), usando o método de co-evaporação. Na Tabela 3.1 estão relacionados os filmes preparados neste trabalho.

3.2 Caracterização estrutural

3.2.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas com um difratômetro convencional. O equipamento utilizado neste trabalho foi um difratômetro Rigaku Miniflex do CBPF, usando a radiação K_{α} -Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Os ângulos de difração (2θ) variou de 20° a 90° , com uma resolução (passo) de 0.02° e um tempo de medida de 5 s por passo. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Se a condição de Bragg é satisfeita, interferência construtiva ocorrerá e um pico aparecerá na intensidade de difração versus o ângulo. A informação da cristalinidade e as fases presentes na amostra estão contidas nos picos de difração [67]. Portanto, a partir da correta interpretação dos picos de difração obtém-se a informação da estrutura cristalina do material, as fases presentes, o tamanho do grão (cristalito), entre outros [67]. Neste trabalho, os padrões de difração foram analisados com o método de Rietveld [68]. O refinamento de todas as amostras foram iniciados considerando as estruturas fcc e hcp de Yb de acordo com os dados padrão da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma das técnicas mais úteis e versáteis para a caracterização estrutural de materiais. Esta ferramenta permite observar detalhes como planos atômicos, discordâncias e/ou defeitos cristalinos que não poderiam ser observados com outras ferramentas convencionais. Existem alguns microscópios capazes de atingir uma resolução de 0.5 \AA . Análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio TEM/STEM JEOL JEM- 2100F operando com 200 kV nos modos de difração e em contraste de fase.

Análises analíticas foram realizadas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDXS) no modo de varredura, com o tamanho do feixe de 1 nm. O microscópio tem anexo o detector de Si para esta análise. A técnica é baseada na detecção dos picos característicos de raios X que são gerados um feixe de elétrons

energéticos interagentes com a amostra. Como os níveis de energia em todos os elementos são diferentes, os raios X específicos de cada elemento ou característicos são gerados. Comparando as intensidades relativas dos picos de raios X pode-se facilmente determinar as concentrações relativas de cada elemento presente na amostra. Elementos muito leves ($Z < 6$) não são geralmente detectáveis.

As amostras para análises no TEM foram preparadas sobre uma grade de Cu de 3 mm de diâmetro com filme de carbono. Uma pequena quantidade de material (amostra) em forma de pó é disperso em álcool isopropílico por meio de ultrassom, posteriormente, com um conta-gotas, se coloca uma ou duas gotas da solução na grade de Cu.

3.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X

A técnica de absorção de raios X (XAS) é uma ferramenta poderosa para estudar a estrutura local (atômica) e de médio alcance de átomos em fases condensadas. Ao contrário de outras técnicas convencionais como a difração de raios X esta técnica não necessita de ordem de longo alcance nas amostras a estudar. Através da escolha da borda de absorção adequada, de um determinado elemento absorvedor, esta técnica permite obter informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais locais em torno do elemento absorvedor.

A técnica XAS explora a dependência do coeficiente de absorção de raios X de um material quando a energia dos fótons é suficiente para remover um elétron de um nível interno de caroço de um átomo presente no material. A taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro apresenta um salto, como mostra a Figura 3.3, chamado de borda de absorção. Quando o elétron do nível 1s é excitado, chama-se de borda de absorção K do átomo. Para energias dos fótons maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado adquire uma energia cinética não nula deslocando-se pelo material podendo interagir com os átomos em torno do átomo absorvedor. Nesse processo de interação surgem oscilações no coeficiente de absorção para energias acima da borda de absorção. Essas oscilações constituem as chamadas oscilações EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), como observadas na

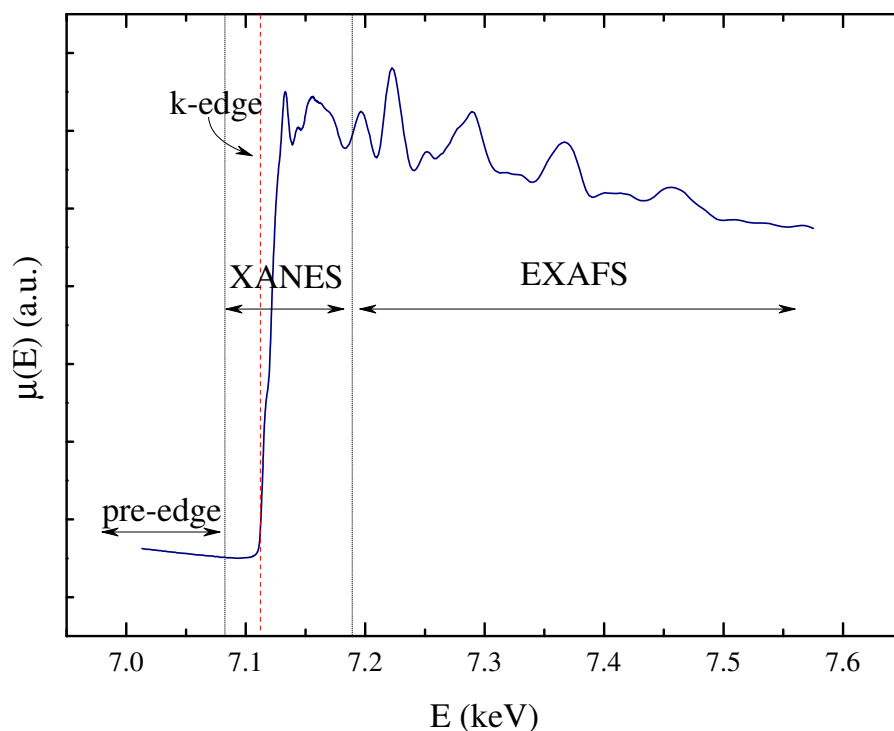


Figura 3.3: Espectro de absorção de raios X na borda K de Fe metálico.

Figura 3.3. Estas oscilações fornecem informações sobre a estrutura local. Em particular, EXAFS é sensível às distâncias interatômicas, os números de coordenação e a identidade química dos átomos nas vizinhanças do absorvedor. Além disso, permite sondar a estrutura eletrônica do sistema (densidade local de estados desocupados). Na Figura 3.3 observam-se as duas regiões principais do espectro: a região EXAFS e a região XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) que corresponde a região próxima da borda de absorção. O espectro XANES fornece informações da estrutura eletrônica, o grau de hibridização e o estado de oxidação.

Medidas XAS (XANES e EXAFS), para os filmes de (Fe)Yb foram realizadas na linha D04B – XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, Campinas -SP, na modalidade de fluorescência. As medidas foram realizadas na borda K do átomo de Fe a temperatura ambiente, para filmes (Fe)Yb com diferentes concentrações de Fe. O intervalo de energia medido foi entre 7000 e 7600 eV. Três aquisições (no mínimo)

foram feitas para cada amostra para melhorar a razão sinal/ruído. Uma folha de Fe metálico foi usada como padrão de referência.

A análise dos dados foi realizada utilizando os programas IFEFFIT [69] e DEMETER [70] de acordo com o procedimento padrão de análise de dados. Após a remoção e a normalização do espectro de absorção, obteve-se a transformada de Fourier das oscilações EXAFS $\chi(k)$, sendo este último multiplicado por k^2 . O intervalo em k nas medidas da borda K de Fe foi de $2.0 - 11 \text{ \AA}^{-1}$. Uma janela de corte do tipo Hanning foi utilizada em todos os casos. Os espectros EXAFS foram analisados utilizando o programa DEMETER:ARTEMIS [70]. Os ajustes foram realizados no espaço Fourier, usando os modelos teóricos para a fase e amplitude de espalhamento, calculados com o programa FEFF6 [71]. Os espectros XANES obtidos na borda K de Fe foram interpretados qualitativamente usando o programa DEMETER:ATHENA [70].

3.3 Medidas de magnetização

Medidas de magnetização DC foram realizadas em um amplo intervalo de temperatura ($2 - 300 \text{ K}$), utilizando um sistema PPMS Dynacool Cryofree (Quantum Design). Neste equipamento é possível fazer medidas de magnetização em função da temperatura ($1.9 - 400 \text{ K}$) e do campo magnético externo de até 9 T .

As curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ foram medidas utilizando duas condições diferentes: no caso de ZFC (*zero-field-cooled*), a amostra foi resfriada a partir de temperaturas elevadas ($\sim 300 \text{ K}$) até a baixas temperaturas ($\sim 2 \text{ K}$) no campo zero. Em seguida, um campo magnético foi aplicado e os dados foram coletados durante o aquecimento da amostra. No modo de FC (*field-cooled*), a amostra foi resfriada até $\sim 2 \text{ K}$ com campo magnético aplicado e os dados $M(T)$ foram registados por aumento da temperatura até 300 K .

Ciclos da curva de magnetização em função do campo aplicado $M(H)$ foram obtidos de acordo com o seguinte procedimento: um campo magnético inicial de 5 T é aplicado na amostra desmagnetizada e a magnetização da mesma é medida; o processo é repetido para campos magnéticos decrescentes até -5 T ; em seguida, é feito o

caminho contrário, até 5 T. Esse procedimento foi repetido para diversos valores de temperatura mantidas constantes.

A magnetização remanente IRM (*isothermal remanent magnetization*) e DCD (*direct current demagnetization*) em função do campo aplicado foram medidos a uma temperatura constante ($T = 3\text{K}$) seguindo o procedimento [72]: IRM vs H. A amostra é resfriada até 3 K sem campo aplicado (ZFC). Um campo magnético é aplicado por 10 s, em seguida, o campo é desligado e a magnetização remanente (M_{IRM}) é medida. Este processo é repetido aumentando o campo até 5 T. DCD vs H. Um campo de -5 T é aplicado por 10 s, em seguida, um pequeno campo externo na direção oposta à da magnetização é aplicado e, depois de 10 s o campo é desligado e a magnetização remanente (M_{DCD}) é medida. Isto é repetido aumentando o campo até 5 T.

Experimentos de magnetização AC, no qual um campo AC é aplicado na amostra e o momento AC resultante é medido, são uma ferramenta importante para a caracterização de materiais magnéticos. Como o momento induzido é dependente do tempo, as medidas de magnetização AC fornecem informações sobre a dinâmica da magnetização, que não são obtidas em medições de magnetização DC, no qual o momento da amostra é constante durante o tempo de medida.

Os dados de suscetibilidade AC ($\chi_m = \chi' - i \chi''$, onde χ' é a parte real, enquanto que χ'' corresponde à contribuição imaginária) foram obtidos para um campo de 30 Oe em uma ampla faixa de frequências (f) variando de 100 Hz a 10 kHz.

3.4 Ressonância ferromagnética

A ressonância ferromagnética (FMR) é uma técnica de alta precisão que permite estudar as propriedades magnéticas, como a anisotropia magnética e o fator-g. Esta técnica é baseada na absorção ressonante da radiação eletromagnética externa por um material ferromagnético na presença de um campo magnético em torno do qual o momento magnético total do material estudado precessiona. A absorção ressonante ocorre quando a frequência desta precessão coincide com a frequência da radiação eletromagnética.

A técnica de FMR consiste em aplicar um campo oscilante de micro-ondas numa amostra na presença de um campo magnético estático, e observar as linhas de absorção ressonante de energia. O campo magnético da radiação de micro-ondas é aplicado perpendicularmente ao campo estático, de modo que ele tenda a perturbar os spins e desviá-los da posição de equilíbrio. Quando a frequência da radiação incidente for igual à frequência de precessão dos spins, a amostra absorverá a energia da radiação. Uma linha de absorção caracteriza esta ressonância, que ocorrerá de fato na presença do campo efetivo total que atua sobre o sistema de spins, proveniente da magnetização e anisotropia, e do campo externo aplicado.

Medidas de FMR foram feitas a temperatura ambiente usando um espectrômetro de alta sensibilidade, Bruker ESP-300 do Laboratório de Ressonância Magnética da Universidade Federal de Goiás – UFG. Este equipamento consiste de um sistema de varredura do campo magnético estático, um sistema de produção e controle da potência de radiação de micro-ondas e um sistema de modulação convencional e ampliação sensível à fase para detecção do sinal de ressonância. O campo magnético estático foi medido por uma sonda Hall com precisão de 0.1 Oe.

Os parâmetros mais importantes obtidos dos espectros FMR são o campo de ressonância ($\mu_0 H_r$), a largura de linha (ΔH) e a amplitude do sinal (A), parâmetros obtidos diretamente dos espectros experimentais de FMR. O campo de ressonância é o campo magnético que corresponde ao máximo da curva de absorção, a largura de linha é a diferença, em campo magnético, de pico a pico da derivada da absorção, e a amplitude do sinal corresponde ao valor máximo da curva de absorção. Esta amplitude do sinal está correlacionada com a concentração dos momentos magnéticos (spins) do sistema.

Neste trabalho, os espectros de FMR foram coletados utilizando uma potência de radiação de micro-ondas operando em banda Q (33.90 Ghz). Uma varredura do campo magnético de 1400 Oe foi usado com uma resolução de 1024 pontos, o que implica uma incerteza inferior a ± 1.5 Oe para as medições dos campos de ressonância ($\mu_0 H_r$) e a largura de linha (ΔH). Para a aquisição e tratamento dos dados foi utilizado o programa WINEPR - Bruker.

3.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é baseada no efeito Mössbauer. Este fenômeno consiste na emissão ou absorção ressonante de raios γ sem perdas de energia por recuo do núcleo e sem alargamento térmico. Este efeito foi descoberto por R. Mössbauer, utilizando núcleos de ^{192}Ir [73], e lhe conferiu o Nobel de 1961. A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe é amplamente utilizada para o estudo de materiais, tornando-se uma ferramenta muito importante para o estudo das propriedades locais físicas e químicas de sólidos. Em nossas medidas, uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (isótopos de ^{57}Co numa matriz de Rh) é usada na espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . O esquema de decaimento é mostrado na Figura 3.4. O ^{57}Co do estado excitado decai para um estado excitado de ^{57}Fe , com 136.5 keV, e através de captura eletrônica (CE) ele decai para o estado 14.4 keV com uma probabilidade de 85 %. Finalmente, este estado excitado decai para o estado fundamental de ^{57}Fe . Esta transição de 14.4 keV, que ocorre entre um estado excitado com spin nuclear $I_e = 3/2$ e um estado fundamental $I_g = 1/2$, com tempo de vida médio de aproximadamente 100 ns, é usada na espectroscopia Mössbauer. No estado natural do Fe tem uma abundância de aproximadamente 2% do isótopo ^{57}Fe , mas a seção transversal de choque deste núcleo é suficientemente grande para a absorção ocorrer. A espectroscopia Mössbauer consiste em estudar os níveis de energia do núcleo em um material através das interações hiperfinas que surgem entre o núcleo e o seu entorno local.

O raio- γ (14.4 keV) que é emitido pela fonte pode ser absorvido por um núcleo de ^{57}Fe numa amostra. No entanto, pequenas alterações na posição energética de dois estados ($I_e = 3/2$ e $I_g = 1/2$), causado pelo entorno químico deste núcleo, pode causar mudanças na energia que é necessária para a absorção ressonante. Assim, a diferença de energia tem de ser aplicado ou removido por uma velocidade de Doppler da fonte de radiação. Este deslocamento dos níveis de energia, chamado deslocamento isomérico (δ), depende da densidade eletrônica no núcleo, e é influenciada pela densidade dos elétrons s . Na ausência de interação elétrica e magnética o espectro Mössbauer irá mostrar uma única linha, chamado singlete, que é definido por δ .

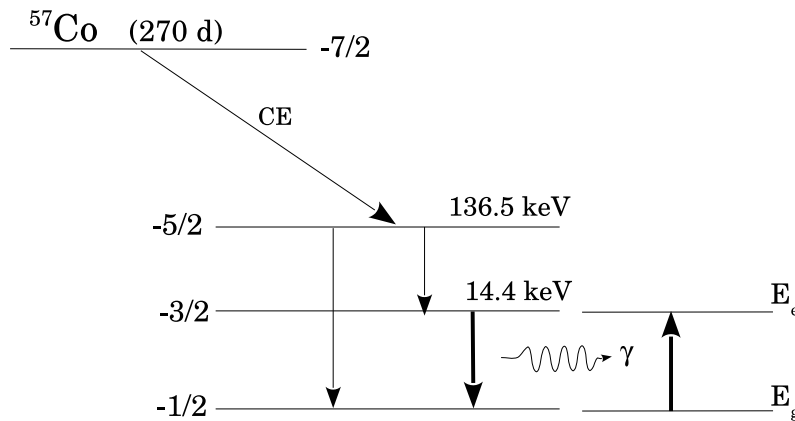


Figura 3.4: Esquema de decaimento do ^{57}Co .

Interações elétricas, causadas por uma distribuição eletrônica não homogênea (termo de valência) ou uma estrutura cristalina não homogênea (termo de rede) ou por ambos os termos, causará um desdobramento do estado excitado. Neste caso, onde o gradiente de campo elétrico (EFG) não é nulo, são possíveis duas transições e o espectro mostrará um dubleto, caracterizado por um deslocamento isomérico (δ) e um desdobramento quadrupolar (Δ). No caso de interação magnética, um campo magnético interno ou externo irá levar a uma não degeneração completa do estado excitado. No entanto, causado pelas regras de seleção, apenas seis transições diferentes são permitidas. Neste caso, o espectro mostra seis linhas chamado sexteto e é descrito pelo deslocamento isomérico (δ) e a intensidade do campo magnético (B_{hf}). A situação pode ser mais complicada quando o desdobramento quadrupolar e a interação magnética são comparáveis. Espectros característicos que resultam das interações descritas acima são mostrados de forma simplificada na Figura 3.5.

Na Figura 3.6 se apresenta um diagrama esquemático de um espectrômetro Mössbauer que basicamente consiste das seguintes unidades: fonte da radiação (descrita linhas acima), absorvedor (a amostra deve conter o mesmo isótopo Mössbauer e uma concentração maior que 0.01% em peso), detector proporcional, fonte de alta voltagem (HV), transdutor de velocidades, gerador de funções (sinusoidal), amplificador

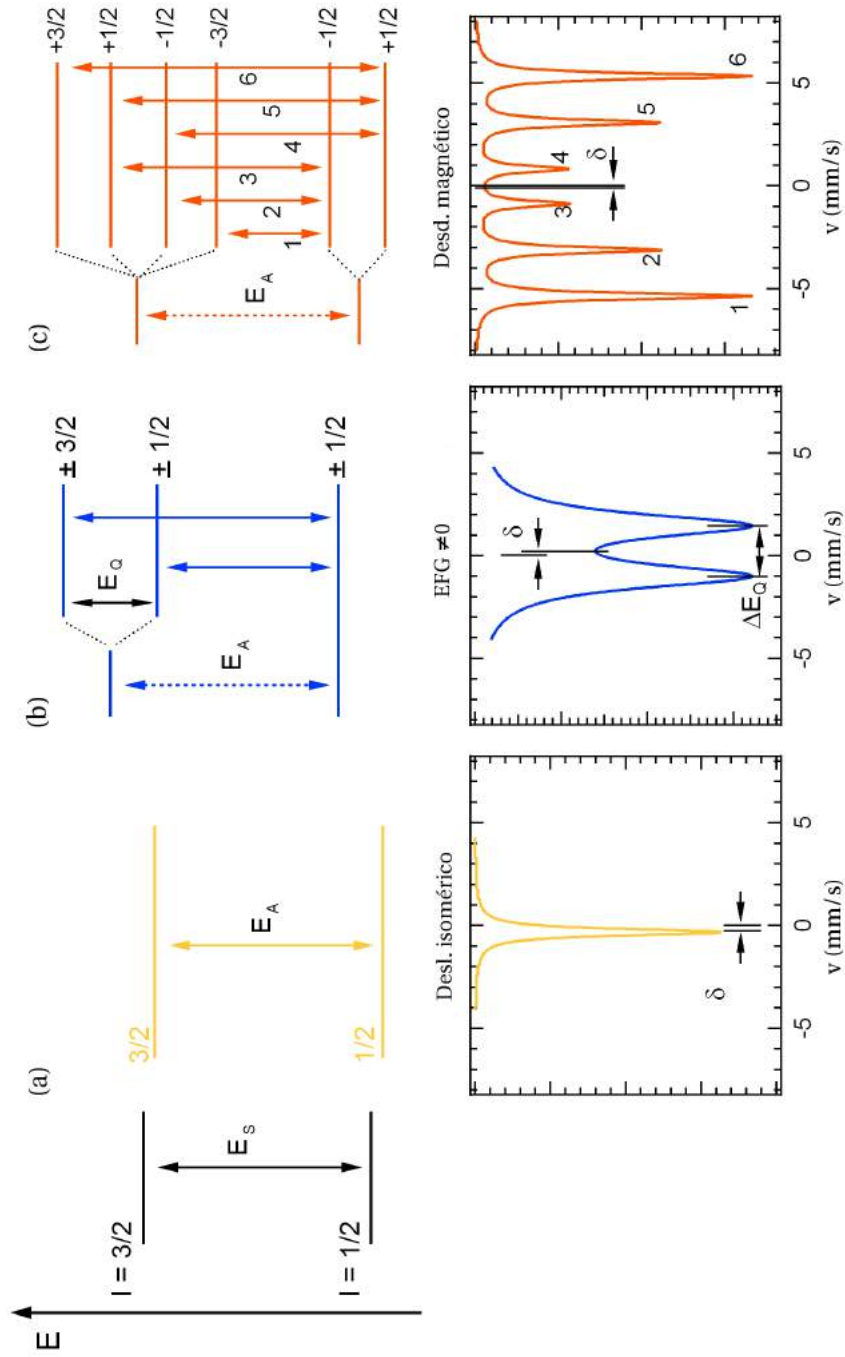


Figura 3.5: Esquema dos possíveis espectros Mössbauer resultante da (i) interação elétrica monopolar; (ii) interação elétrica quadrupolar (EFG $\neq 0$) e; (iii) interação magnética.

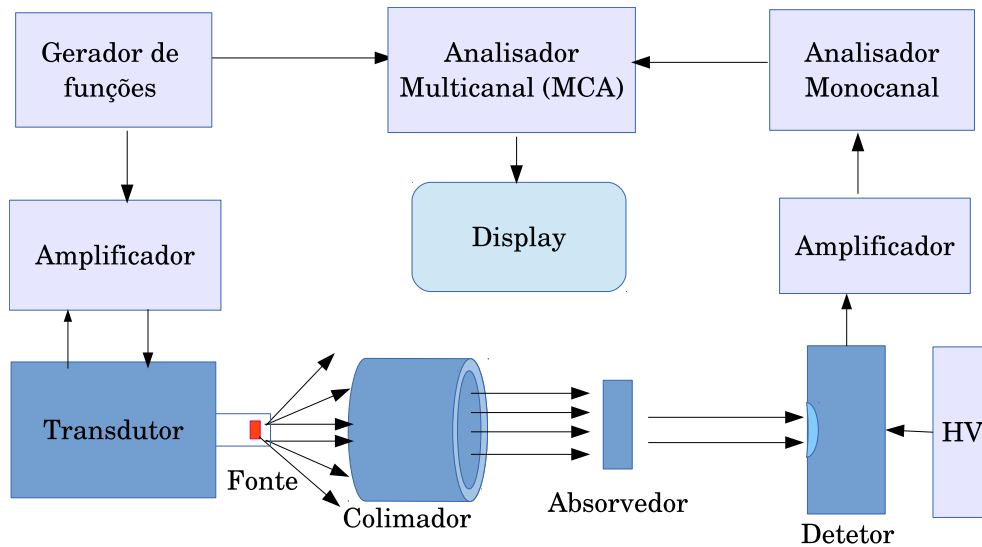


Figura 3.6: Diagrama esquemático de um espectrômetro Mössbauer convencional.

de sinais e analisadores monocanal e multicanal. Este último armazena os pulsos (eventos) para cada velocidade (energia) que é acessível através do computador.

Neste trabalho, as medidas Mössbauer à temperatura ambiente foram realizadas num espectrômetro convencional na geometria de transmissão. Os espectros Mössbauer em função da temperatura e com campo magnético aplicado, em geometria de transmissão, foram realizados utilizando um criostato Spectromag da Oxford. Este criostato possibilita o resfriamento da amostra de até 1.5 K e dispõe de um campo magnético de até 10 T. Este equipamento, basicamente, consiste de duas unidades principais: (i) o insert, contendo o suporte da amostra, o transdutor, a fonte radioativa, o heater, e os sensores e; (ii) o criostato contendo a bobina supercondutora. O insert possui duas câmaras: a câmara interna contém a haste do transdutor e a fonte radioativa, preenchida com gás de troca. A câmara externa contém suporte da amostra e o sensor de temperatura. O criostato possui uma câmara de vácuo de isolamento; um reservatório de N líquido; outra câmara de vácuo de isolamento; um reservatório He líquido no fundo do qual está montada verticalmente a bobina supercondutora, de tal modo que cavidade da bobina se encontra alinhada com a câmara

mais interna do criostato. O insert é colocado nesta câmara, de modo que a amostra fique no meio da bobina supercondutora. Esta bobina consegue atingir campos de até 10 T na direção paralela ao feixe de raios γ . A eletrônica para as medidas Mössbauer neste equipamento é a convencional, igual ao esquema mostrado na Figura 3.6.

Os espectros foram analisados com o programa NORMOS [74]. Este programa utiliza um modelo de ajuste de mínimos quadrados, tomando como parâmetros a largura, a posição e a separação entre as linhas de absorção. Estes parâmetros contêm informações sobre as interações hiperfinas de núcleo absorvedor com a rede (entorno).

Capítulo 4

SISTEMA (Fe)Yb

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões para os filmes (Fe)Yb em função da concentração de Fe, iniciando com as propriedades estruturais, seguidas das propriedades magnéticas.

4.1 *Propriedades estruturais*

4.1.1 *Difração de raios X*

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para a caracterização da estrutura cristalina das amostras, assim como para avaliar possíveis efeitos de oxidação dos filmes. Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os filmes de Yb em função de sua espessura. A seguir são apresentados os resultados para os filmes de Yb dopados com Fe.

4.1.1.1 Filmes de Yb puro

Um difratograma de raios X típico do filme de Yb de $5.8 \mu\text{m}$ de espessura, medido à temperatura ambiente, está apresentado na Figura 4.1. O método Rietveld foi usado para refinar e obter informação quantitativa. Os resultados são apresentados na mesma figura (linha contínua). Os principais picos de difração foram indexados e comparados com os dados padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) para as fases fcc (*face centered cubic*) e hcp (*hexagonal close packed*) de Yb. O resultado do refinamento basicamente confirma a presença das duas fases cristalinas, fcc e hcp. No entanto, o resultado também revela uma contribuição adicional de uma segunda fase hcp, a qual será rotulada como hcp2, enquanto a primeira será chamada hcp1. Os parâmetros refinados tais como, o tamanho do grão (D) e a fração das

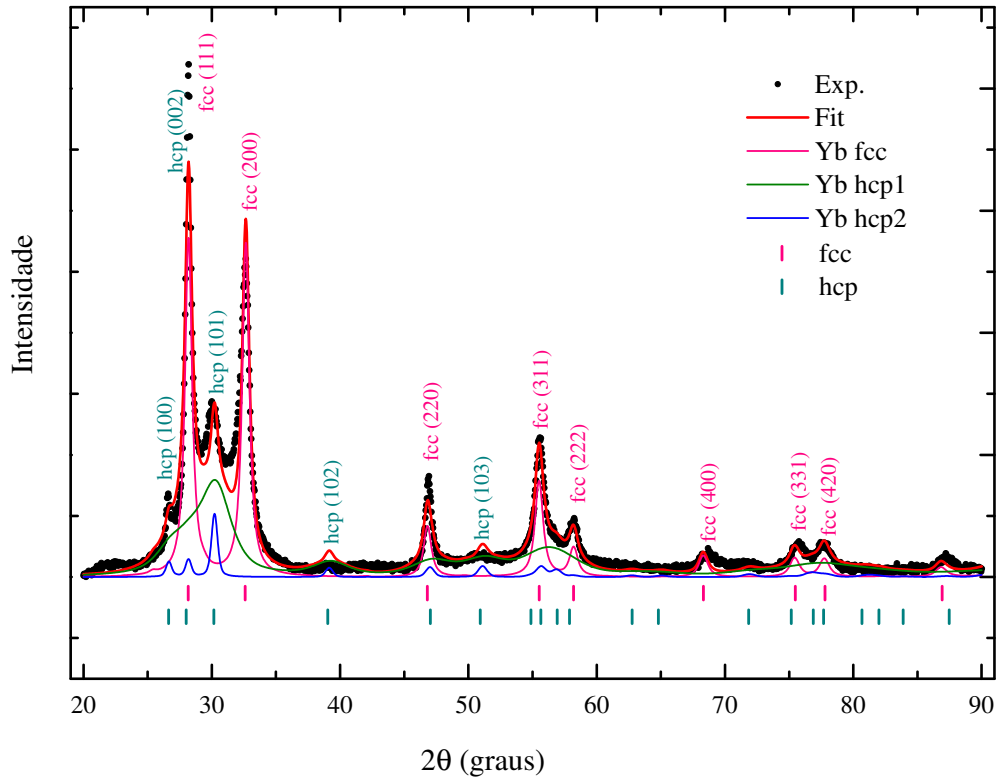


Figura 4.1: Padrão de difração de raios X refinado usando o método Rietveld para o filme de Yb com $5.8 \mu\text{m}$ de espessura, mostrando as fases fcc e hcp.

Tabela 4.1: Parâmetros cristalográficos para o filme de Yb com $5.8 \mu\text{m}$ de espessura obtidos a partir do refinamento Rietveld do padrão de difração de raios X apresentado na Figura 4.1.

Parâmetros	fcc	hcp1	hcp2
Grupo espacial	Fm-3m	P63/mmc	P63/mmc
a (Å)	5.50(2)	3.86(3)	3.87(2)
c (Å)	—	6.33(2)	6.35(2)
D (nm)	18(2)	5(2)	39(2)
Fração (%)	68(3)	28(3)	4(2)

4.1. Propriedades estruturais

fases para o filme de Yb com $5.8 \mu\text{m}$ de espessura são apresentados na Tabela 4.1. Claramente se observa que a maior parte do filme, aproximadamente 68%, tem a estrutura fcc do Yb. Deste modo, esta estrutura será considerada como a matriz do filme. Por outro lado, as estruturas hcp são observadas em dois diferentes tamanhos: o primeiro (hcp1) tem um tamanho de grão menor, de aproximadamente 5 nm, e representa um 28% do volume da amostra, enquanto a fase hcp2 tem um tamanho de grão maior, da ordem de 40 nm, e corresponde a uma menor porcentagem (4%) do volume da amostra.

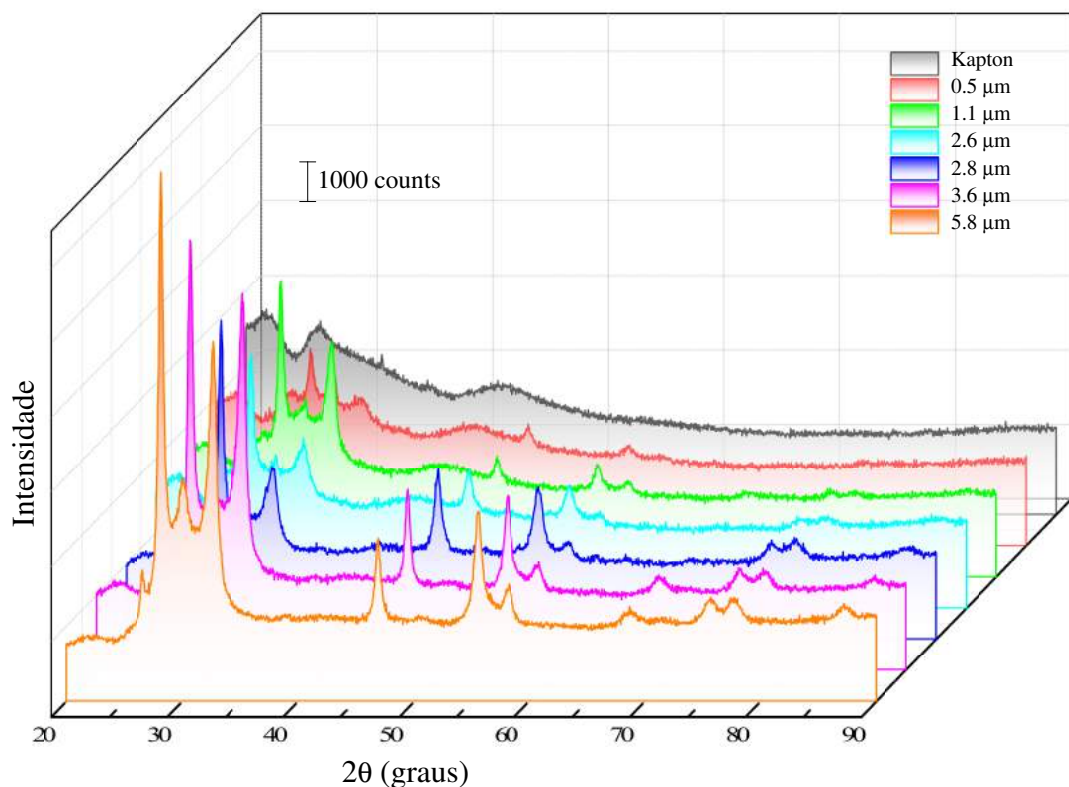


Figura 4.2: Padrões de difração medidos à temperatura ambiente para os filmes de Yb puro de diferentes espessuras e depositados sobre substratos de Kapton.

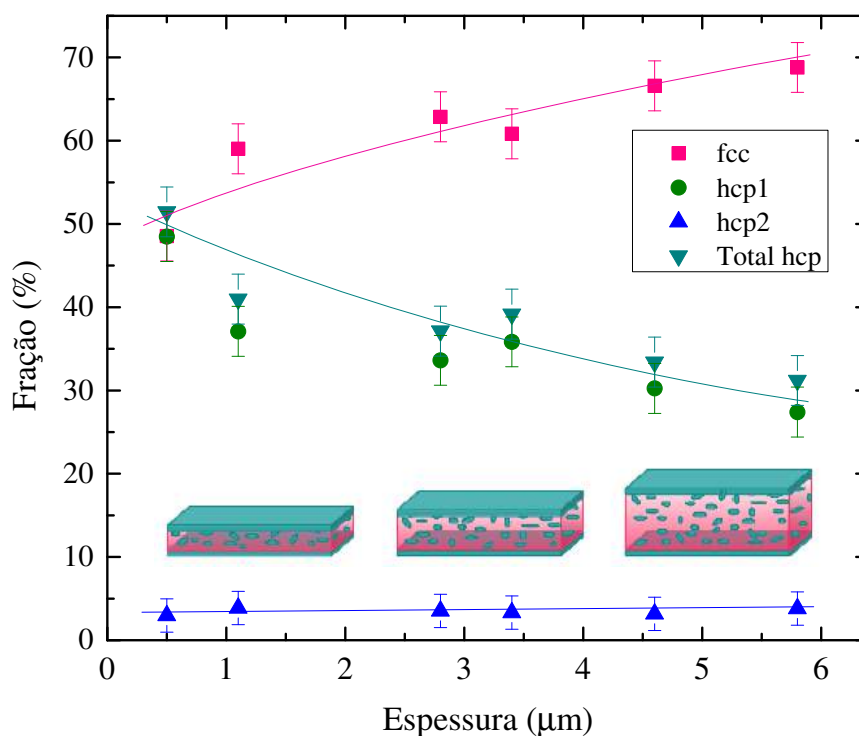


Figura 4.3: Variação da fração das fases fcc e hcp em função da espessura do filme. A figura inserida representa o modelo proposto das duas fases em função da espessura.

Os difratogramas dos filmes de Yb de diferentes espessuras são mostrados na Figura 4.2. O padrão de difração do substrato (Kapton) é incluído na figura como base para comparação. A partir destes difratogramas observa-se a natureza policristalina dos filmes e um incremento das intensidades relativas dos principais picos de difração das fases fcc e hcp com o incremento da espessura do filme. Os filmes de menor espessura (0.5 e 1.1 μm) parecem estar relativamente mais tensionados. Este fato é atribuído principalmente à incompatibilidade ou desgaste da interface volumétrica na interface entre o filme de Yb e o substrato kapton. Com o aumento da espessura do filme, a desordem devido aos deslocamentos na rede conduz a uma relaxação estrutural, com conseqüente formação da estrutura cristalina mais estável tipo fcc. Não foi observado nenhum óxido de Yb em todos os filmes estudados.

Análises Rietveld foram realizados na série completa dos padrões dos filmes de Yb puro. Na Figura 4.3 é apresentada a dependência das frações das fases em função da espessura do filme. Neste gráfico se observa claramente que a fração da fase fcc aumenta com o incremento da espessura, enquanto que a fração da fase hcp1 é reduzida. De modo quantitativo, a fração da fase fcc aumenta de 50% para o filme com 0.5 μm de espessura, até 68% para o filme com espessura de 5.8 μm . O fato de o filme mais grosso ser majoritariamente composto da fase fcc e ter a quantidade da fase hcp1 diminuída nos leva a propor que a estrutura hcp1 é basicamente formada ou crescida na superfície do filme e/ou perto da interface entre o filme e o substrato Kapton. Este efeito pode ser associado com a característica amorfa do substrato que favorece a formação de defeitos e/ou falhas na rede cristalina [75]. Um esquema representativo das fases cristalinas em função da espessura dos filmes está inserido na Figura 4.3. Neste modelo, a estrutura hcp1 é representada pela cor verde, ou seja, camadas de grãos da fase hcp na superfície do filme e na interface entre filme e substrato, além de uma pequena quantidade de grãos dentro da matriz fcc de Yb, que é representada pela cor rosa. A fase hcp2 não é representada neste modelo devido a sua pequena fração. Esta fase tem um tamanho de grão grande em comparação à hcp1, e sua fração não muda com o aumento da espessura do filme. Deste modo, assumimos que esta fase está aleatoriamente distribuída na matriz do filme.

Na Figura 4.4 são apresentados tamanho de grão e micro-tensão em função da espessura do filme. Do gráfico observa-se que os tamanhos de grão das fases fcc e hcp são aproximadamente constante para as diferentes espessuras do filme (ver Figura 4.4(a)). Contudo, enquanto a micro-tensão calculada para as estruturas fcc e hcp2 são independentes da espessura do filme, a micro-tensão da estrutura hcp1 é diminuída com o aumento da espessura do filme, como se observa na Figura 4.4(b). Portanto, pode-se concluir que as estruturas fcc e hcp2 são fases estáveis para filmes de Yb preparados à temperatura ambiente.

Em geral, a tensão em filmes tem duas principais componentes. A primeira contribuição pode ser atribuída ao estresse térmico proveniente da diferença na expansão térmica entre o filme e o substrato Kapton. A segunda componente está relacionada

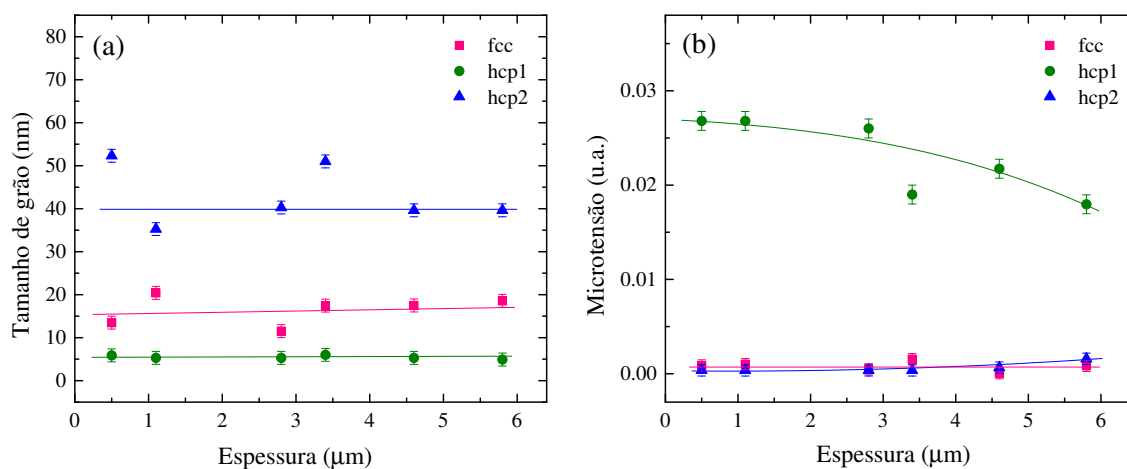


Figura 4.4: Variação do tamanho de grão (a) e microtensão (b) em função da espessura para os filmes de Yb puro. Estas quantidades foram calculadas a partir dos padrões de difração apresentados na Figura 4.2, usando o método de Rietveld.

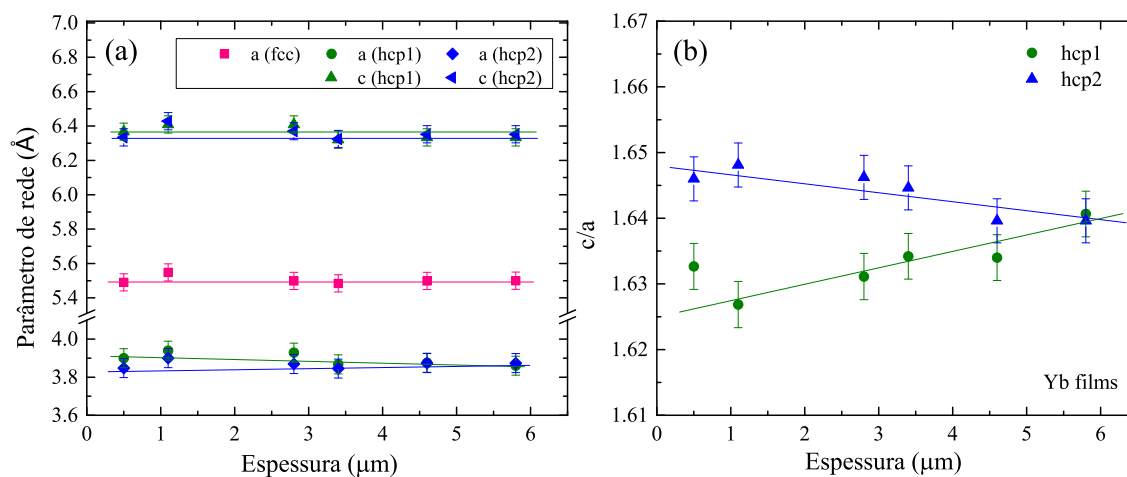


Figura 4.5: Parâmetros de rede (a) e a variação da razão c/a das fases hcp (b) em função da espessura, para os filmes de Yb puro.

ao estresse interno causado por defeitos acumulados e/ou falhas de empilhamento na rede, gerada durante o processo de deposição [76, 77]. Nos filmes estudados neste trabalho assume-se que a principal contribuição para a tensão nos filmes deve-se ao estresse interno.

A variação dos parâmetros de rede como uma função da espessura do filme é mostrada na Figura 4.5. Observa-se que os parâmetros de rede da estrutura fcc são aproximadamente constantes para todos os filmes estudados (ver Figura 4.5(a)). No entanto, ambas as estruturas hcp revelam pequenas distorções na rede com o incremento da espessura do filme (ver Figura 4.5(b)). Em particular, a estrutura hcp1 apresenta um aumento no parâmetro c . Como consequência, uma diminuição da micro-tensão é observada, como se observa na Figura 4.4(b). Esta redução do estresse interno é responsável pela expansão da rede na direção [001]. Como foi reportado na literatura, estresse e falhas de empilhamento favorecem a formação da estrutura hcp [75, 78–80]. Deste modo, a transição de fcc para hcp deve-se à geração de falhas de empilhamento como uma consequência da similaridade das células unitárias de

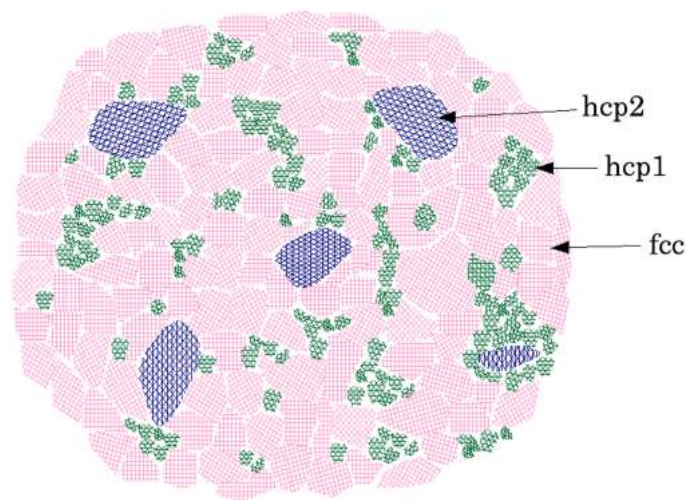


Figura 4.6: Representação esquemática da microestrutura para os filmes de Yb puro mostrando as duas fases cristalinas (fcc e hcp).

ambas as fases, fcc e hcp, de Yb [75]. Considerando o método de preparação do filme usado neste trabalho, este mecanismo parece ser mais favorável devido à alta taxa de resfriamento durante o processo de condensação de vapor de Yb.

Baseado nestes resultados, uma representação esquemática da microestrutura do filme de Yb puro é apresentada na Figura 4.6. Neste modelo foi assumido que a estrutura hcp1 cresce nos contornos de grão da estrutura fcc, como resultado de falhas de empilhamento da estrutura fcc, atuando como uma estrutura intermédia entre as fases fcc e hcp2, com esta última aleatoriamente distribuída na matriz.

4.1.1.2 Filmes dopados com Fe

Como já foi descrito no Capítulo 3, filmes de Yb dopados com Fe foram preparados com espessura de aproximadamente $2.5 \mu\text{m}$, com uma concentração nominal do Fe variando de 0.3 até 5.0 at.%. Os padrões de difração de raios X destes filmes são mostrados na Figura 4.7. Qualitativamente, as mesmas características dos filmes de Yb puro foram encontradas nos filmes dopados com Fe, com duas exceções: (i) a largura da linha a meia altura (FWHM) dos picos de difração aumenta ligeiramente com o incremento da concentração do Fe, efeito que está diretamente relacionado à presença dos átomos de Fe ou clusters formados durante o processo de deposição; (ii) a razão das intensidades (I_{111}/I_{200}) dos picos 111 e 200 aumenta com a concentração de Fe sugerindo um efeito de textura, com uma orientação preferencial na direção [111] da estrutura fcc. Este fato está de acordo com a descrição dada na Seção 4.1.1.1, onde a orientação preferencial na direção [111] pode ser associada com a similaridade das dimensões da célula unitária de ambas as fases fcc e hcp: $c_{\text{hcp}} \approx 2/3$ da diagonal maior da célula unitária da fase fcc e $a_{\text{hcp}} \approx 1/2$ da diagonal menor da célula unitária da fase fcc [75]. Deste modo, o eixo c da célula hcp é paralela à direção [111] da célula fcc, entanto que o eixo a da célula hcp é paralelo à direção $[1\bar{1}0]$ da célula fcc.

Na Figura 4.8 é mostrado o refinamento Rietveld do difratograma do filme de Yb com 3.5 at.% Fe. O procedimento de ajuste usado foi similar ao aplicado para os filmes de Yb puro. As frações relativas das estruturas cristalinas (fcc, hcp1 e hcp2) são praticamente independentes da concentração de Fe (ver Figura 4.8). A adição de

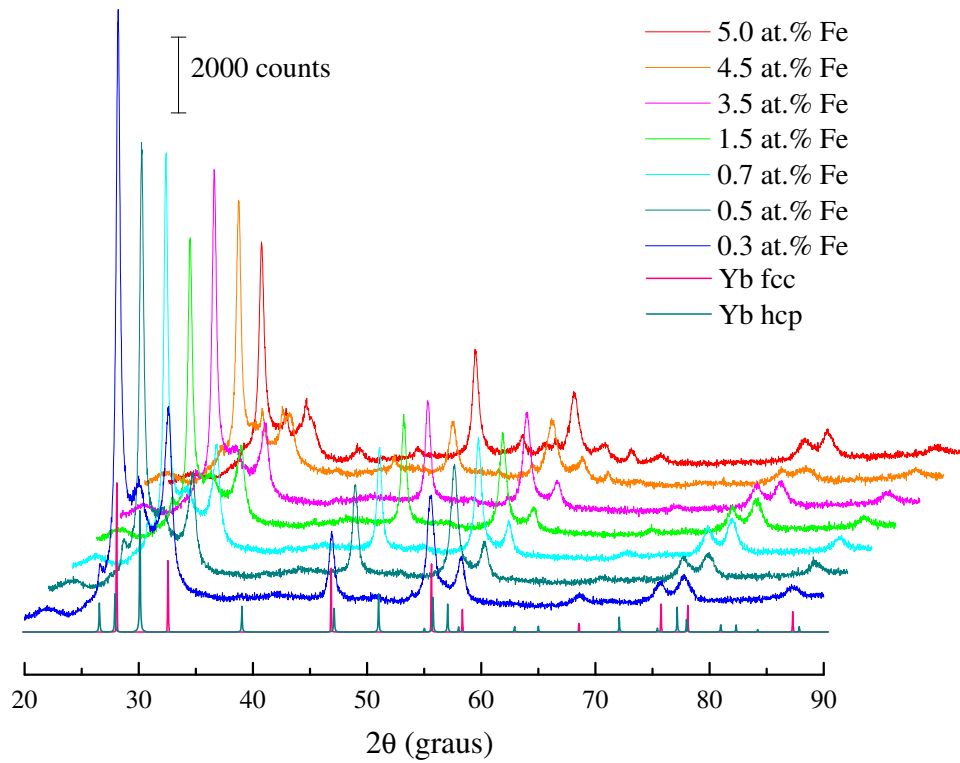


Figura 4.7: Padrões de difração dos filmes de Yb dopados com diferentes concentrações de Fe, medidas a temperatura ambiente.

átomos de Fe não modifica as frações relativas destas fases quando comparado com o filme de Yb puro da mesma espessura, apresentado na Seção 4.1.1.1.

O tamanho de grão e a microtensão como uma função da concentração de Fe são apresentados na Figura 4.9. Ao contrário dos resultados obtidos para os filmes de Yb puro, no caso dos filmes dopados com Fe, é evidente que os cristalitos da fase hcp2 aumentam substancialmente em tamanho em função da concentração de Fe, ou seja, varia de 30 nm para o filme com 0.3 at.% Fe, até 51 nm para o filme com 5.0 at.% Fe. De acordo com o nosso modelo, este aumento do tamanho de grão é devido ao coalescimento e/ou fusão dos pequenos cristalitos para formar grãos maiores, provocado pela redução da energia interfacial. Este processo de crescimento

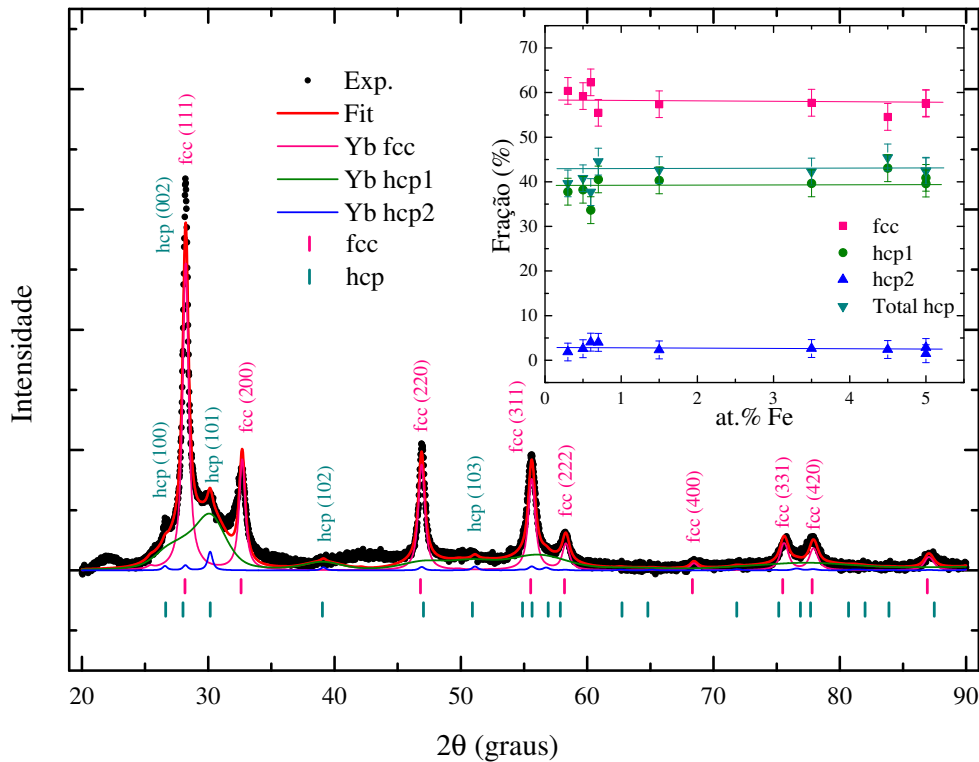


Figura 4.8: Análises Rietveld do padrão de difração para o filme (Fe)Yb com 3.5 at.% Fe. As fases cristalinas (fcc e hcp) também são representadas na figura. A variação das frações de fase em função da concentração de Fe está inserida na figura.

dos grãos pode ser explicado como devido a uma aumentada movimentação de falhas de empilhamento favorecidas pela presença dos clusters de Fe nas fronteiras de grão das estruturas fcc e hcp de Yb. Observa-se também que a microtensão obtida não muda com o aumento da concentração de Fe (ver Figura 4.9(b)). Deve-se esperar que a incorporação do Fe poderia aumentar a microtensão devido à geração de defeitos cristalinos na matriz. Aparentemente, o aumento do tamanho de grão da fase hcp2 equilibra esta microtensão.

Medidas de difração de raios X a baixa temperatura foi realizada em uma amostra, com o objetivo de observar o comportamento das fases presentes no filme nestas condições. Esta medida foi realizada no Institut für Strukturphysik, Technische Uni-

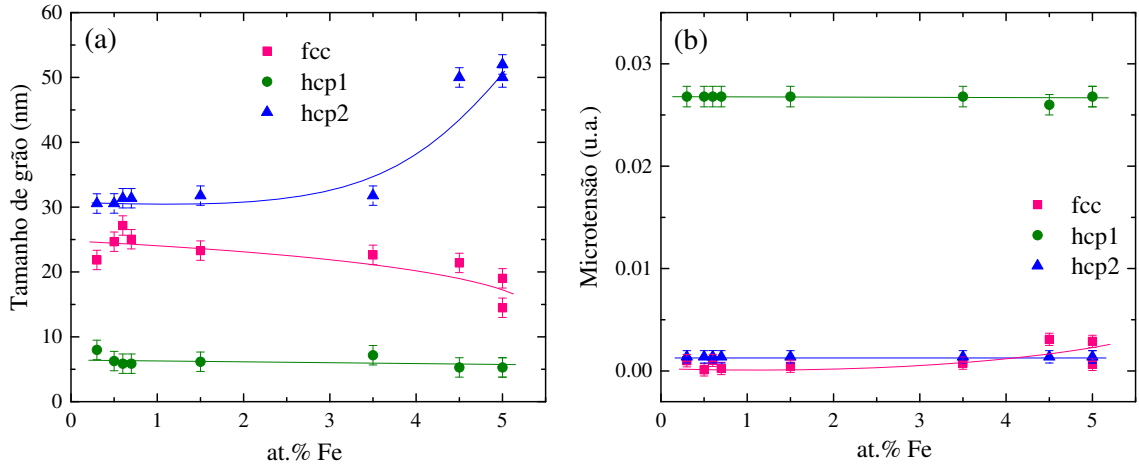


Figura 4.9: Variação do tamanho de grão (a) e microtensão (b) em função da concentração de Fe para os filmes de Yb dopados com Fe.

versität Dresden, Alemanha, pelo Prof. Dr. T. Woike. Medidas feitas a 80 K sugerem que, em contraste com as amostras de Yb puro onde uma transformação martensítica entre as estruturas fcc e hcp é observada em torno de 270 K [79], os filmes de Yb dopados com Fe revelam uma razão de fases independente da temperatura. Supõe-se que este comportamento está relacionado com a presença da tensão nos filmes dopados com Fe.

4.1.2 Análises por microscopia eletrônica

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma poderosa ferramenta para análises de imagem e espectroscopia em escala atômica, utilizada neste trabalho de modo a complementar as análises de difração de raios X (DRX). Enquanto a DRX possibilita uma análise global dos filmes, com valores médios de parâmetros como tamanho de cristalito e fração volumétrica das fases, na análise por TEM temos uma análise local da distribuição destas fases. Além disso, técnicas de espectroscopia como a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDXS, *energy dispersion X-ray spectrometry*) tem maior precisão para identificação da quantidade de Fe

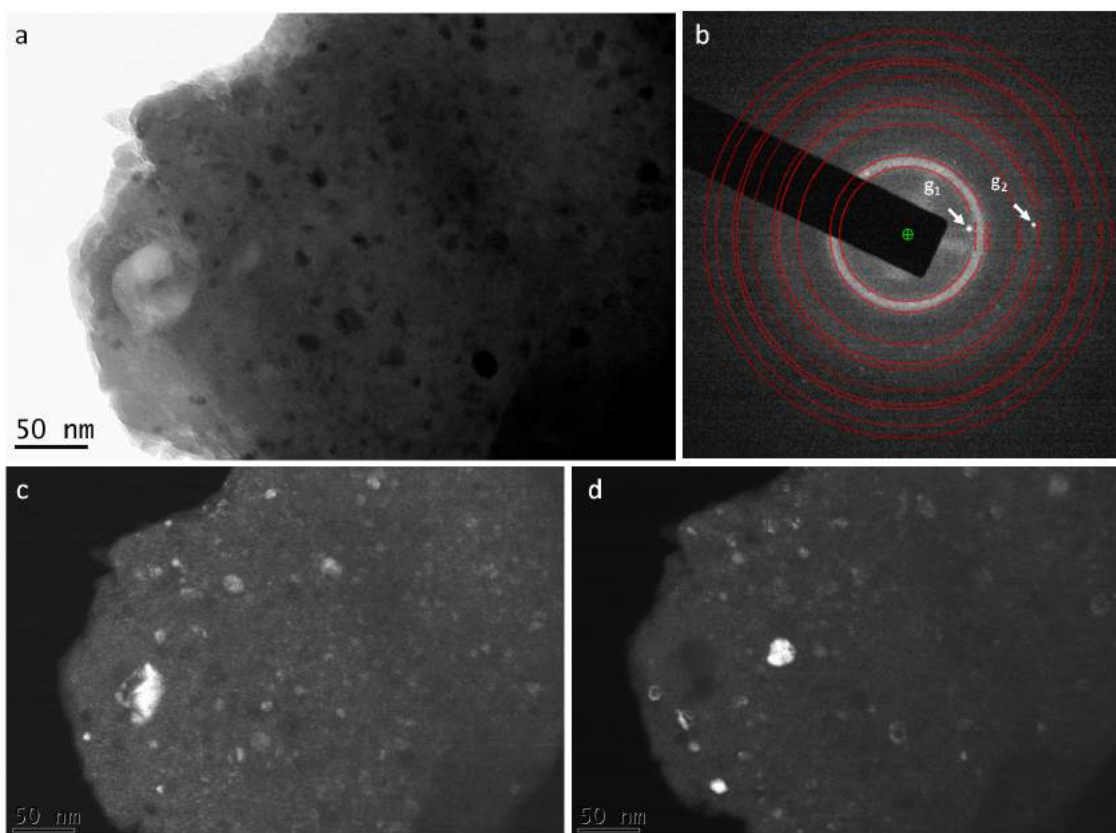


Figura 4.10: Imagem de TEM em campo claro (a) e seu padrão de difração (b) para o filme (5.0 at.% Fe)Yb. Os círculos vermelhos são uma simulação da difração para a estrutura fcc. Imagem de TEM em campo escuro para os pontos g1 (c) e g2 (d) da estrutura hcp mostrado em (b).

e sua distribuição nos filmes. Nesta seção são apresentadas análises de microscopia eletrônica de transmissão dos filmes (Fe)Yb utilizando os contrastes de difração (para identificação das fases cristalinas), contraste de fase (análises em alta resolução) e mapeamento do Fe no modo varredura.

Na Figura 4.10 são mostradas as imagens TEM em campo claro/escuro do filme (5.0 at.% Fe)Yb com seu correspondente padrão de difração de área selecionada. Na imagem em campo claro (ver Figura 4.10(a)) pode-se observar uma estrutura matriz e pequenos grãos escuros. Uma simulação de padrão de difração da estrutura

fcc do Yb é ilustrada como círculos vermelhos, como se observa na Figura 4.10(b). A partir deste padrão, pode-se identificar que os dois spots, marcados com setas, não pertencem à estrutura fcc. Estes pontos foram indexados como os planos 100 (g1) e 200 (g2) da estrutura hcp. Para as imagens em campo escuro mostradas na Figura 4.10(c) e Figura 4.10(d), respectivamente, foram utilizados os spots g1 e g2 da fase hcp. Observe que, como g1 está muito perto das reflexões da estrutura fcc tanto a difração do plano 100 da estrutura hcp e a difração dos planos 100 e 200 da estrutura fcc contribuem para a formação da imagem. Portanto, não somente pequenos grãos, mas uma pequena reflexão da matriz é observada. Além disso, pode claramente ser identificado pequenos grãos da estrutura hcp além do grão maior, com diâmetro de cerca de 40 nm (ver Figura 4.10(c)). Em comparação com a análise de difração de raios X, pode-se identificar que os pequenos grãos correspondem à fase hcp1, no entanto que o grão maior corresponde à fase hcp2. No caso da imagem TEM em campo escuro para o ponto g2 (Figura 4.10(d)), apenas pequenos grãos são observados, que correspondem à fase hcp1.

Uma imagem de TEM no modo de contraste de fase para um filme (Fe)Yb é mostrada na Figura 4.11. A partir desta figura, pode-se observar franjas de rede de vários grãos. Na mesma figura, as separações interplanares marcadas com setas correspondem a planos determinados: a separação de 2.7 Å corresponde ao plano 200 da fase fcc de Yb, e a separação de 2.3 Å corresponde ao plano 102 da estrutura hcp de Yb. Observa-se que o tamanho do grão de estrutura hcp é de cerca de 5 nm, como foi determinado por análise de difração de raios X. Uma comparação de outra imagem em contraste de fase com o modelo proposto é mostrada na Figura 4.12.

A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDXS) foi utilizada para avaliar a distribuição do Fe nos filmes (Fe)Yb. Na análise composicional por EDXS de amostras mistas, como é o caso dos filmes (Fe)Yb, deve-se considerar a influencia da fluorescência, de modo que análises quantitativas ou mesmo semi-quantitativas, não são precisas. Portanto, devemos considerar que as análises dos mapeamentos de Fe são qualitativas, mas podem ser utilizados para avaliar a distribuição do elemento na matriz.

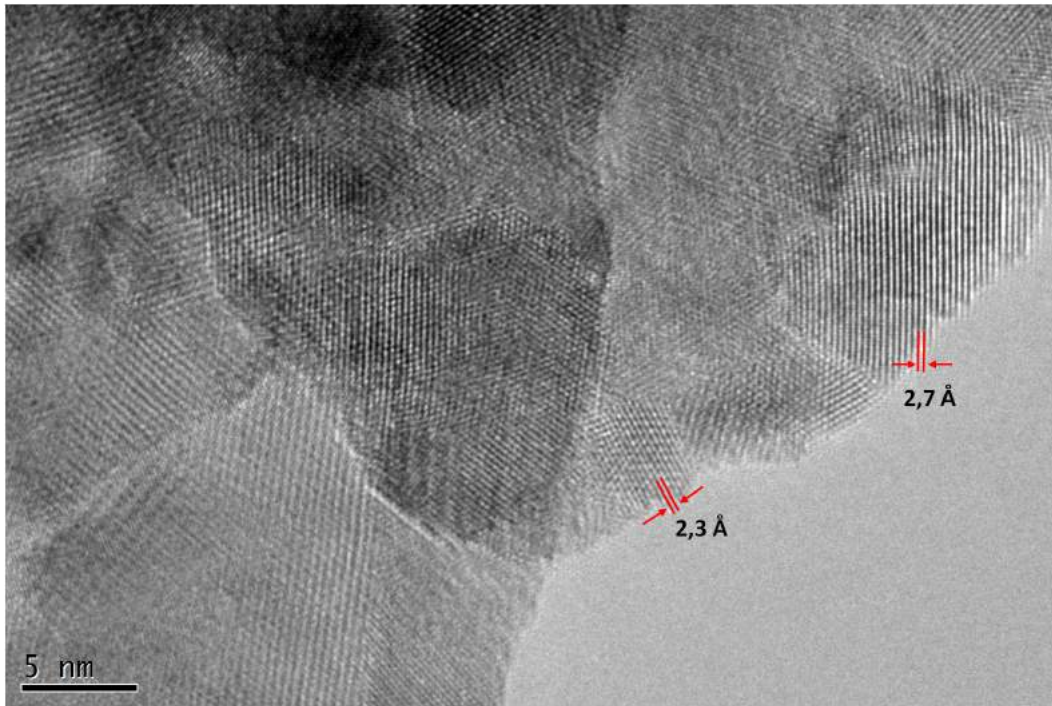


Figura 4.11: Imagem de TEM em contraste de fase do filme (3.5 at.% Fe)Yb indicando as separações interplanares.

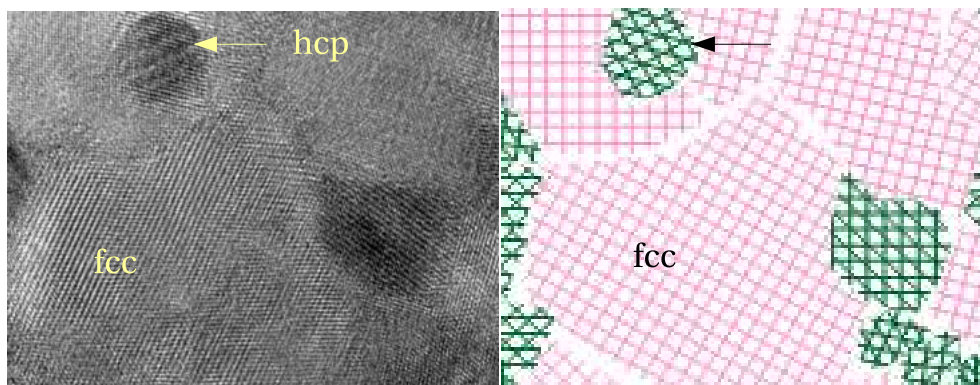


Figura 4.12: Imagem de TEM em contraste de fase do filme (3.5 at.% Fe)Yb, mostrando as estruturas fcc e hcp de Yb, em comparação com o modelo esquemático proposto.

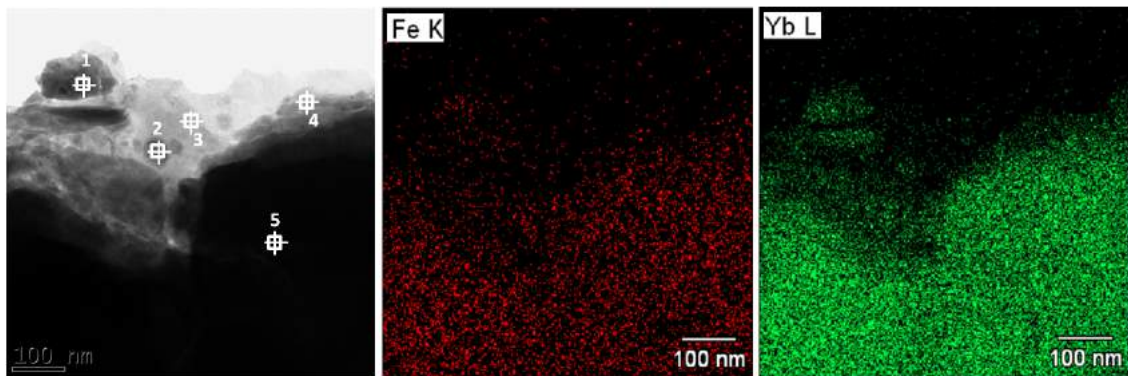


Figura 4.13: Imagem de TEM em campo claro e os mapeamentos elementares de Fe e Yb para o filme (5.0 at.% Fe)Yb.

Na Figura 4.13 são apresentados os mapeamentos elementares do Fe e Yb. Análise semi-quantitativa do mapeamento determina uma concentração média de 7.2 at.% para o filme com 5.0 at.% Fe de composição nominal. Análises locais dos pontos marcados são apresentadas na Tabela 4.2, estes valores sugerem uma distribuição não homogênea para o Fe. Estudos preliminares para o sistema (Fe)Yb realizados por espectroscopia Mössbauer [9, 11] mostraram que os átomos de Fe estão localizados em posições intersticiais da estrutura fcc de Yb. Também mostram um comportamento paramagnético, mesmo a baixas temperaturas [9], com vários componentes atribuídos a pequenos agregados de Fe, mas nada conclusivo. Estes estudos podem sugerir que os clusters ou aglomerados de Fe têm tamanhos na ordem nanométrica. Além disso, considerando-se que o tamanho do feixe para a análise EDXS é de 1 nm, além das limitações do microscópio, não é possível detectar estes aglomerados. No entanto, baseado nos mapeamentos elementares (Figura 4.13) pode-se concluir que uma distribuição não uniforme do Fe é consistente com a aglomeração de Fe. Na Figura 4.14 é proposto um modelo da microestrutura dos filmes (Fe)Yb. Foi assumido que os clusters de Fe são formados nos contornos de grão das estruturas fcc e hcp. Estes resultados vão ajudar a uma melhor interpretação do comportamento magnético das nano-partículas de Fe na matriz de Yb, que será apresentado nas seções posteriores.

Tabela 4.2: Composição relativa obtida por análise EDXS dos pontos marcados na Figura 4.13.

Pto.	Composição relativa (at.%)	
	Fe - K	Yb - L
1	8.01	91.99
2	7.71	92.29
3	9.70	90.30
4	10.21	89.79
5	7.29	92.71

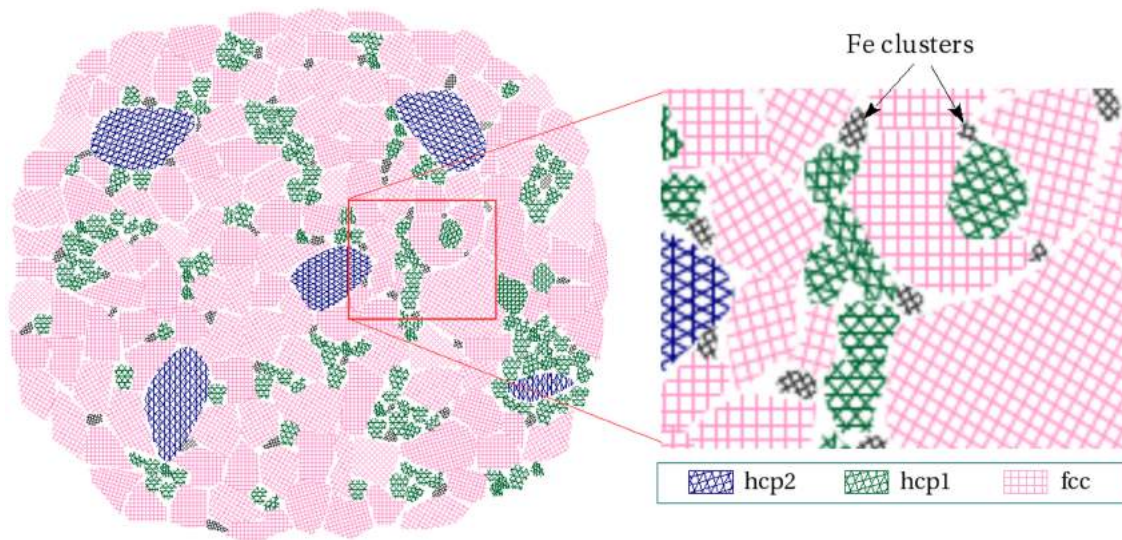


Figura 4.14: Representação esquemática da microestrutura para os filmes de (Fe)Yb. Neste caso, os clusters de Fe também estão representados no gráfico esquemático.

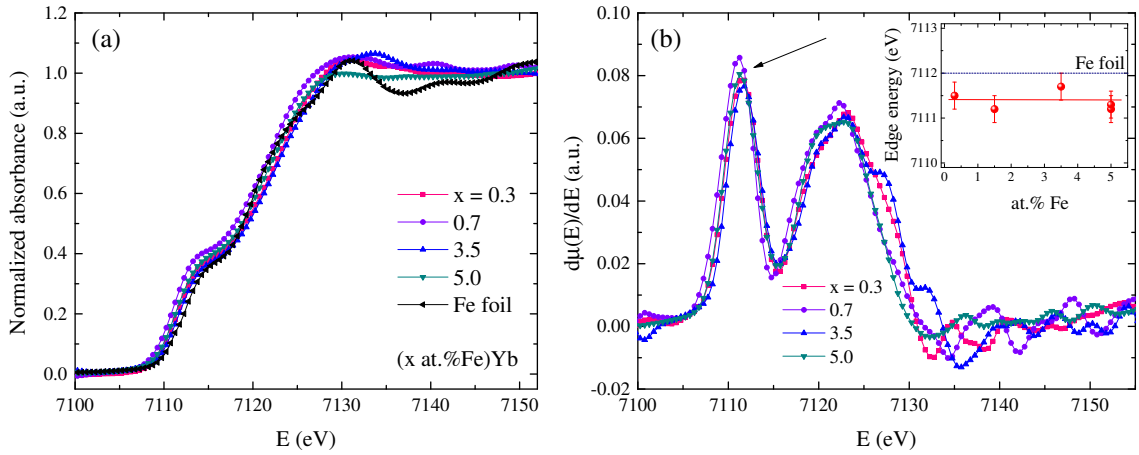


Figura 4.15: (a) Espectro XANES normalizados, medidos na borda K de Fe à temperatura ambiente, para os filmes (Fe)Yb com diferentes concentrações de Fe (x). O espectro padrão de Fe também é adicionado como amostra referência. (b) Derivada dos espectros XANES mostrados em (a). A figura inserida mostra a variação da energia da borda de absorção como uma função da concentração de Fe.

4.1.3 Resultados XAS

Resultados das propriedades estruturais por técnicas convencionais como difração de raios X expostos na Seção 4.1.1 tem demonstrado que os filmes (Fe)Yb apresentam uma mistura de fases fcc e hcp de Yb [11, 81], com uma relação das fases fcc:hcp de 3:2. Este resultado está de acordo com um recente trabalho sobre filmes Yb puro [82], que também sugere que a fase fcc é a principal. Além disso, demonstrou-se que os filmes de Yb contêm domínios da fase fcc rodeadas pela fase hcp, como se observa no esquema proposto na Figura 4.14. Contudo, através de difração de raios X convencional ou TEM, não foi possível detectar a presença do Fe (ou clusters de Fe) devido à sua baixa concentração nos filmes. Por outro lado, a técnica de absorção de raios X (XAS) é uma ferramenta poderosa e apropriada para estudar estes tipos de materiais, pois permite obter informação sobre a ordem atômica de curto alcance em torno do átomo absorvedor, além de possibilitar escolher o elemento (absorvedor) de

trabalho. Baseado nisso, foram realizadas experimentos XAS:XANES e XAS:EXAFS à temperatura ambiente, para estudar a propriedades de estrutura local em torno dos átomos de Fe.

Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de Fe para os filmes de (Fe)Yb são mostrados na Figura 4.15(a), enquanto que os seus respectivas derivadas são mostrados na Figura 4.15(b). O espectro do padrão de Fe (amostra referência) também é incluído na figura para efeitos de comparação. Para todas as amostras estudadas a energia de absorção na borda K de Fe, determinada como a energia do máximo da primeira derivada, é deslocada para valores baixos de energia quando comparados com as da amostra referência, como se observa no gráfico inserido na Figura 4.15(b). Este efeito, o qual está relacionado com o fato de que a posição da borda de absorção depende da carga eletrônica dos átomos de Fe, sugere que os átomos de Fe adquirem elétrons da matriz metálica de Yb. Este fato é de esperar se consideramos que o Yb é mais eletropositivo do que Fe. Conseqüentemente, esta mudança de carga no átomo de Fe favorece a absorção a uma energia um pouco inferior à da amostra referência Fe e provoca mudanças nos parâmetros hiperfinos medidos por espectroscopia Mössbauer [11, 83, 84], como será discutido mais adiante. Finalmente, é de salientar que não foi detectado óxido de Fe [85], que está em bom acordo com os resultados de difração de raios X [81].

A Figura 4.16(a) apresenta os espectros EXAFS $k^2 \cdot \chi(k)$ para os filmes (Fe)Yb com 5.0 e 0.3 at.% Fe na borda K do átomo de Fe. Como foi discutido nos espectros XANES, modificações estruturais são observadas para os diferentes filmes. Observa-se que a dependência das amplitudes de oscilação para as duas amostras é diferente, relativamente complexa e não mostram uma clara mudança sistemática com a concentração de Fe. Por outro lado, a Figura 4.16(b) apresenta a magnitude das transformadas de Fourier obtida das oscilações EXAFS, $|\text{FT } \chi(k)|$, mostrando os ajustes considerando o modelo com três camadas. Observa-se para todos os espectros um pico intenso localizado cerca de 2.4 Å, o que sugere que os clusters de Fe têm uma estrutura local com distâncias interatômicas quase iguais. Contudo, o perfil e a intensidade da magnitude da transformada Fourier muda com a concen-

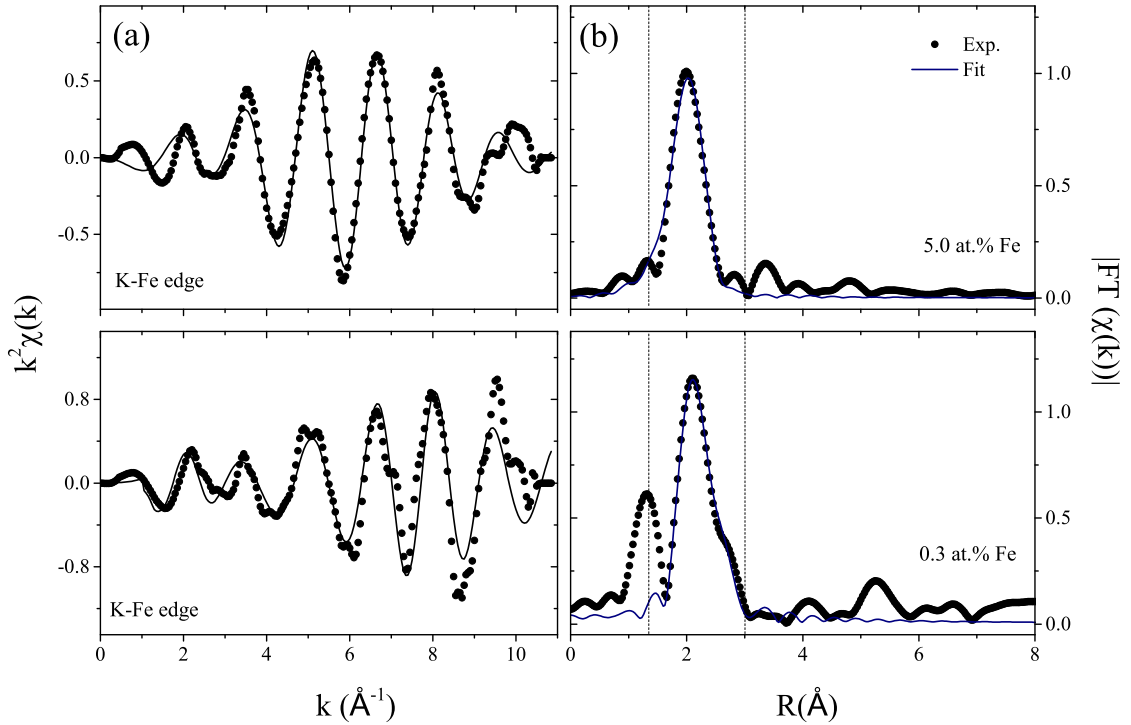


Figura 4.16: Espectros EXAFS $k^2\chi(k)$ na borda K de Fe (a) e a magnitude da transformada de Fourier $|\text{FT } \chi(k)|$ correspondente (b) medida a temperatura ambiente para os filmes (Fe)Yb. A linha contínua representa o ajuste considerando o modelo com três camadas.

tração de Fe, indicando mudanças no número de coordenação (N) e o tipo de átomo, responsáveis pelo processo de absorção entorno ao átomo absorvedor Fe. Além disso, a notória atenuação do sinal $|\text{FT } \chi(k)|$ para valores maiores de R indica uma ausência na ordem de longo alcance da estrutura, o que é um comportamento típico de nanopartículas. Resultados semelhantes foram observados em outras nanopartículas de Co e Fe [26, 27, 86].

A variação do número de coordenação N para os primeiros vizinhos em função da concentração de Fe é apresentada na Figura 4.17(a). Considerando o fato de que as medidas foram feitas no modo de fluorescência, a quantidade S_0^2 , chamado fator de redução de amplitude, é afetada pelo efeito de auto-absorção. Deste modo, os

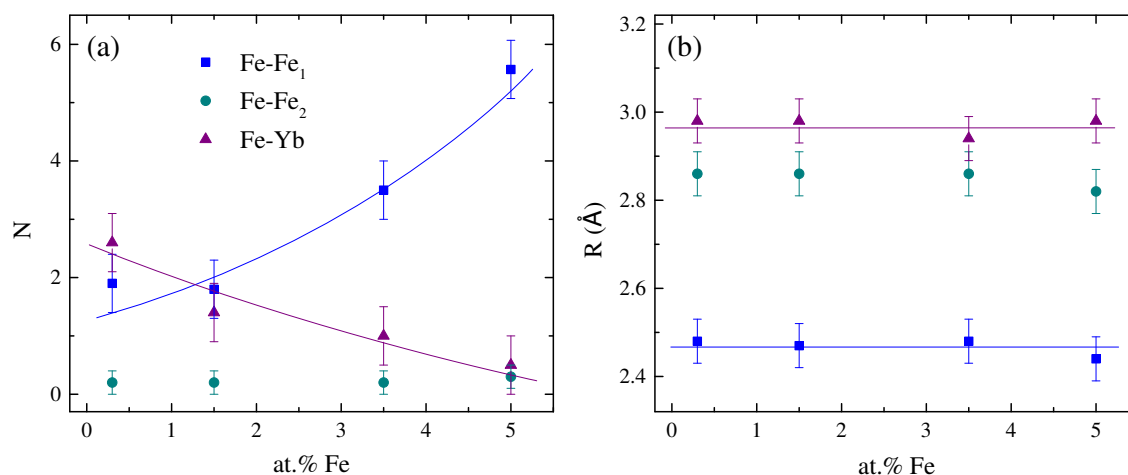


Figura 4.17: Número de coordenação N (a) e as distâncias interatômicas Fe-(Fe,Yb) determinadas do ajuste dos espectros EXAFS em função da concentração de Fe. As linhas são guias para os olhos.

clusters de Fe nos filmes estudados são diluídos (baixa concentração de Fe) o efeito de auto-absorção pode ser insignificante e desprezível. Além disso, espera-se que filmes com baixa concentração de Fe apresentem valores pequenos de N ; este efeito é atribuído, principalmente aos efeitos de superfície de pequenos agregados. Por outro lado, para filmes com concentrações de Fe mais elevadas, espera-se maiores valores de N devido à formação de grandes agregados. Estes comportamentos são observados nos filmes (Fe)Yb, os valores de $N_{\text{Fe-Fe}_1}$ aumentando com o aumento da concentração de Fe, enquanto que os valores de $N_{\text{Fe-Yb}}$ decrescem gradualmente com o aumento da concentração de Fe, como mostrado na Figura 4.17(a). Estas alterações dão uma informação direta sobre uma nova ordem química de curto alcance (CSRO) em torno dos átomos absorvedor de Fe, conforme aumenta sua concentração. Além disso, as distâncias interatômicas: $N_{\text{Fe-Fe}}$ e $R_{\text{Fe-Yb}}$ permanecem quase constantes dentro do erro experimental.

Partindo dos valores de N obtidos dos espectros EXAFS foi usado o modelo simplista proposto por Calvin [29, 30] para estimar o tamanho dos clusters de Fe. Neste

modelo, assume-se nanopartículas de Fe de simetria esférica. Calvin *et al.* desenvolveram uma equação para determinar o número de coordenação como uma função do tamanho de cluster [30]:

$$N_{\text{nano}} = N_{\text{bulk}} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r}{R} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] \quad (4.1)$$

onde r é a distância entre os átomos mais próximos (distância interatômica) e R é o raio da nanopartícula. Este método permite calcular os números de coordenação como uma função do tamanho de cluster para uma determinada camada de coordenação.

Na Figura 4.18 é mostrada a variação do tamanho dos clusters $D(\text{nm})$ como uma função da concentração de Fe, determinada usando a Equação 4.1. Observa-se um aumento gradual dos valores de $D(\text{nm})$ com o aumento da quantidade de Fe nos filmes. Este fato mostra, mais uma vez, que os filmes com alta concentração de Fe são constituídos por clusters de Fe de tamanho na ordem de nm. De fato, este modelo simplista estima um valor de 1.05(5) nm para o filme (5.0 at.% Fe)Yb. No entanto, para filmes com baixa concentração de Fe, o modelo não pode ser aplicado com precisão devido à sua própria limitação.

Em resumo, os resultados XAS demonstram que a ordem atômica de curto alcance em torno ao átomo de Fe aumenta quando a concentração de Fe aumenta. Portanto, os clusters de Fe são estabilizados nos contornos de grão das fases fcc e hcp do Yb, como mostra os resultados de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão [81].

4.2 Propriedades magnéticas

Com o objetivo de estudar a propriedades magnéticas, foram realizadas medidas de magnetização DC em função da temperatura e do campo externo ($\mu_0 H$), utilizando o magnetômetro PPMS descrito na Seção 3.3. As medidas foram realizadas mantendo o plano do filme paralelo ao campo magnético aplicado.

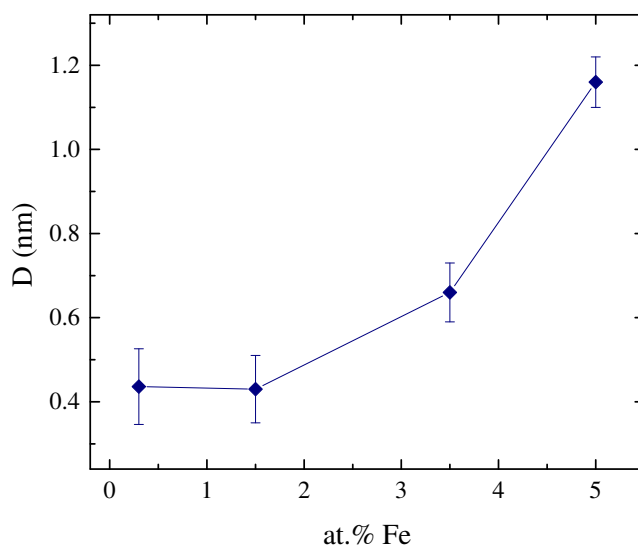


Figura 4.18: Tamanho dos clusters de Fe calculada usando a Equação 4.1 em função da concentração de Fe.

4.2.1 Magnetização vs temperatura

Medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas com o objetivo de caracterizar o comportamento magnético dos clusters de Fe. As medidas foram feitas nas modalidades chamadas de ZFC (*zero-field-cooled*) e FC (*field-cooled*), seguindo os protocolos descritos na Seção 3.3. As medidas foram feitas para os filmes (Fe)Yb com 5.0, 3.5, e 1.5 at.% Fe. As curvas de ZFC e FC são apresentadas na Figura 4.19. Todas as curvas apresentam um comportamento superparamagnético a altas temperaturas.

Observa-se, que para filmes com baixa concentração de Fe (< 3.0 at.%), as curvas revelam uma aparente ausência de ordenamento magnético em todo o intervalo de temperatura estudado. Contudo, para filmes com alta concentração de Fe (> 4.0 at.%), é observado um comportamento de congelamento das flutuações de spin (ver Figura 4.19). Este comportamento exibe um máximo perto da temperatura de $T = 7$ K para o filme (5.0 at.% Fe)Yb que é associado à temperatura de bloqueio, comportamento não observado para filmes com baixa concentração de Fe. Assim, pode-se

inferir que os clusters de Fe nos filmes com 5.0 at.% Fe, apresentam um tamanho da ordem de nm ou mesmo menor. Deve-se salientar que este fato está de acordo com o resultado das medidas EXAFS, onde foi obtido um tamanho em torno de 1 nm. Além disso, para este mesmo filme [(5.0 at.% Fe)Yb] a Figura 4.19 também revela um processo de bloqueio bem definido, típico de um sistema de clusters magnéticos monodomínio não ou muito fracamente interagente, com uma distribuição de temperatura de bloqueio. Acima da temperatura de bloqueio os clusters apresentam um comportamento do tipo superparamagnético.

O aumento contínuo da magnetização FC com a redução da temperatura é indicativo que as interações entre os clusters, se presentes, são muito fracas [87]. Por outro lado, as curvas de ZFC/FC para filmes com baixa concentração de Fe (1.3 e 3.5 at.%) exibem um regime tipo superparamagnético mesmo à temperatura de 3 K.

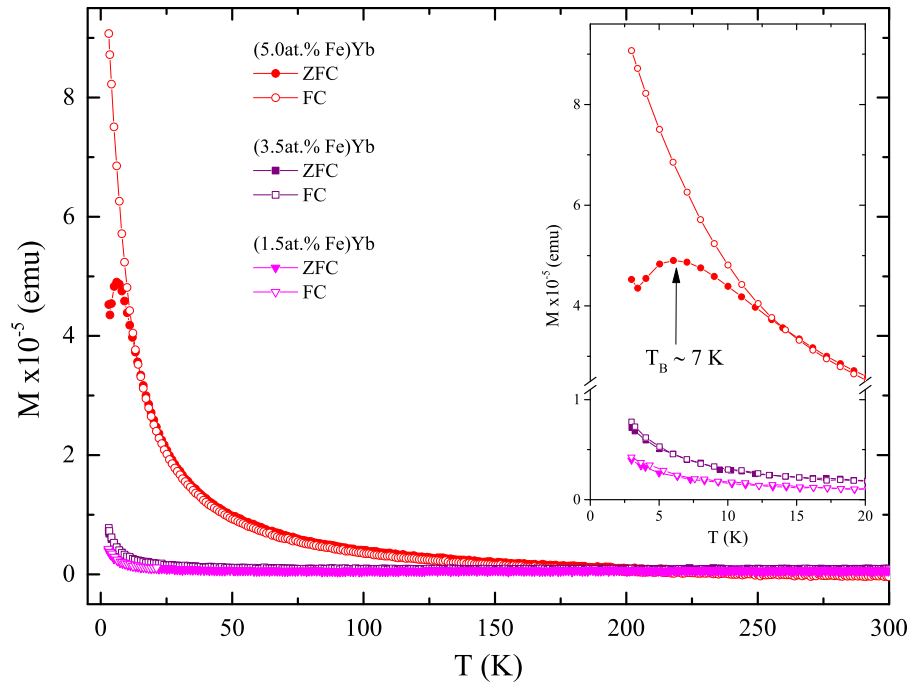


Figura 4.19: Curvas de magnetização (ZFC e FC) em função da temperatura ($\mu_0 H = 10$ mT) para os filmes (Fe)Yb com 5.0, 3.5 e 1.5 at.% Fe.

4.2.2 Magnetização vs campo aplicado

As curvas de magnetização em função de campo externo, $M(H)$, medidas a temperatura $T = 3$ K para os filmes (Fe)Yb com 5.0, 3.5 e 1.5 at.% Fe são apresentadas na Figura 4.20. Observa-se que: (i) mesmo a 3 K, a saturação não é alcançada nestes filmes e os valores da magnetização são dependentes da concentração de Fe, com maior magnetização para filmes com alta concentração de Fe; (ii) somente o filme (5.0 at.% Fe)Yb apresenta um típico comportamento ferromagnético, com campo coercivo $H_C = 36$ mT e $M_r = 1.24 \times 10^{-4}$ emu; e (iii) os filmes com baixa concentração de Fe apresentam um regime tipo paramagnético/superparamagnético.

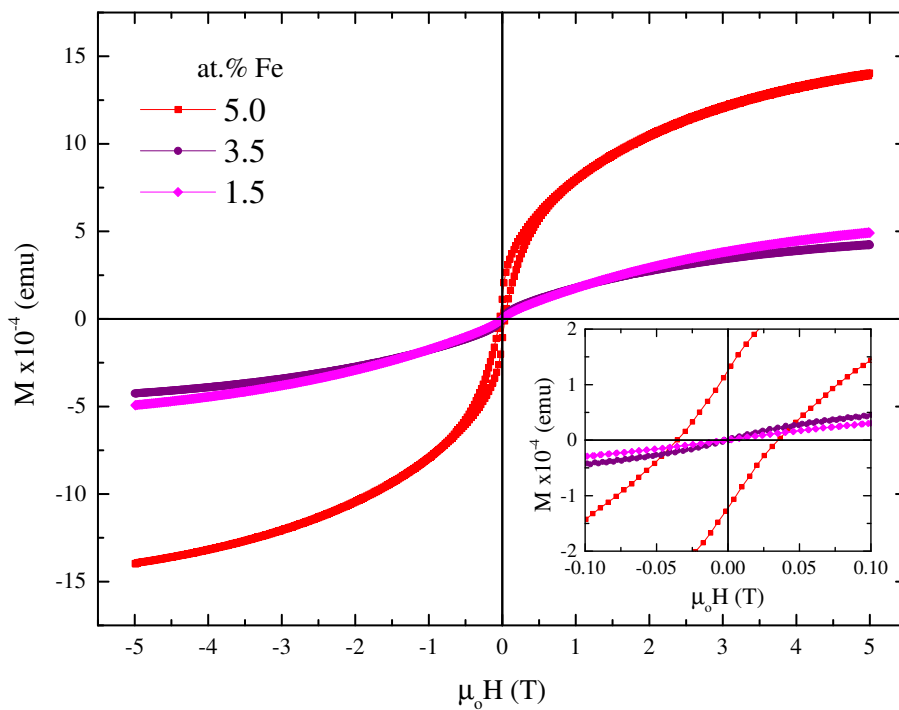


Figura 4.20: Curvas de histerese $M(H)$, medidas a $T = 3$ K para os (Fe)Yb com 5.0, 3.5 e 1.5 at.% Fe, com uma ampliação da parte central da curva.

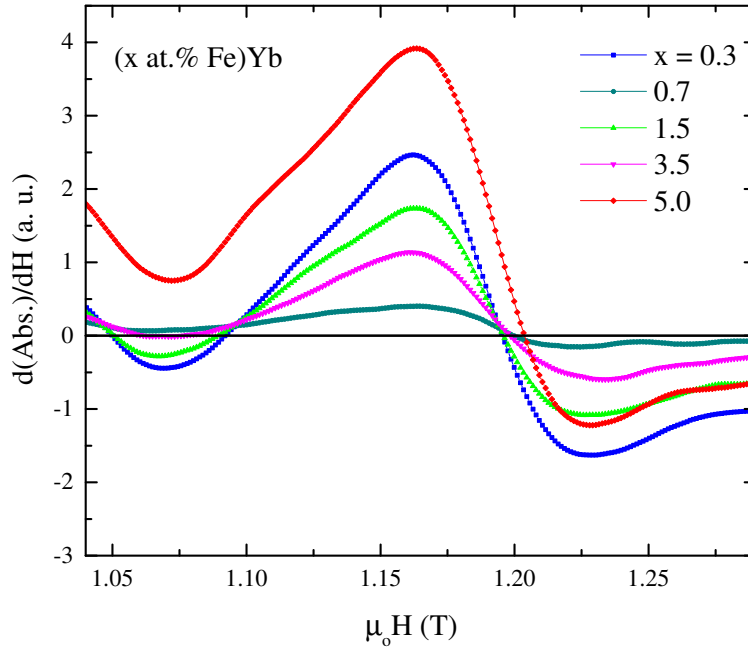


Figura 4.21: Espectros FMR a temperatura ambiente para os filmes (Fe)Yb com várias concentrações de Fe, como indicadas na figura.

4.3 Medidas de ressonância ferromagnética

Medidas de ressonância ferromagnética (FMR) foram realizadas à temperatura ambiente, a fim de obter informação sobre as contribuições relativas dos momentos magnéticos orbital e de spin, usando o espectrômetro Bruker ESP-300 descrito na Seção 3.4. Na Figura 4.21 é mostrado o espectro FMR, $d(\text{Abs.})/dH$, medido na frequência de 34 GHz (banda Q) para os filmes (Fe)Yb com diferentes concentrações de Fe. O campo magnético estático externo aplicado foi paralelo ao plano do filme. Nenhuma dependência angular foi observada, o que indica que os clusters de Fe estão uniformemente distribuídos no filme. Por outro lado, a largura de linha, ΔH , aumenta discretamente com o incremento da concentração de Fe, assim como o espectro muda na direção de campos maiores. Este comportamento é esperado e pode ser explicado assumindo um aumento da anisotropia magnética efetiva devido ao aumento do tamanho, elevada irregularidade de forma, e/ou da distribuição de tamanho e forma

dos clusters de Fe nos filmes com o aumento da concentração de Fe. Como já foi mostrado na Seção 4.1.3, o tamanho dos clusters de Fe tende a aumentar com a concentração de Fe [88]. Outro fator importante que deve ser considerado é a interação entre partículas, devido à proximidade entre os clusters de Fe [89].

Assumindo que à temperatura ambiente o sistema está no regime superparamagnético, muito acima da temperatura de bloqueio, em que os momentos magnéticos dos clusters precessam livremente das vizinhanças, o campo magnético intrínseco devido à interação entre os clusters é muito fraco e/ou insignificante. Neste estado é possível determinar com mais certeza o fator-g, devido ao fato de que a ressonância magnética não é perturbada pela presença de um campo magnético grande.

Os espectros FMR foram ajustados usando uma Lorentziana e os parâmetros determinados são apresentados na Tabela 4.3. O campo de ressonância $\mu_o H_r$ foi definido como: $d(\text{Abs.})/dH = 0$, enquanto que o fator-g está definido como:

$$g = \frac{\hbar\omega}{\mu_B\mu_o H_r}. \quad (4.2)$$

Na Figura 4.22(a) é apresentada o gráfico do fator-g experimental em função da concentração de Fe. Na figura, observa-se um comportamento linear do fator-g com o aumento da concentração de Fe. Os valores estimados de g são menores do que

Tabela 4.3: Parâmetros FMR para os filmes (Fe)Yb com diferentes concentrações de Fe. O fator-g de Fe-*bulk* também é apresentado para fins de comparação.

at.% Fe	$\mu_o H_r$ (T)	fator-g	μ_L/μ_S
0.3	1.195	2.032(3)	0.0164(11)
0.7	1.198	2.027	0.0138
1.5	1.197	2.028	0.0143
3.5	1.199	2.025	0.0126
5.0	1.203	2.018	0.0092
Fe- <i>bulk</i>	–	2.090	–

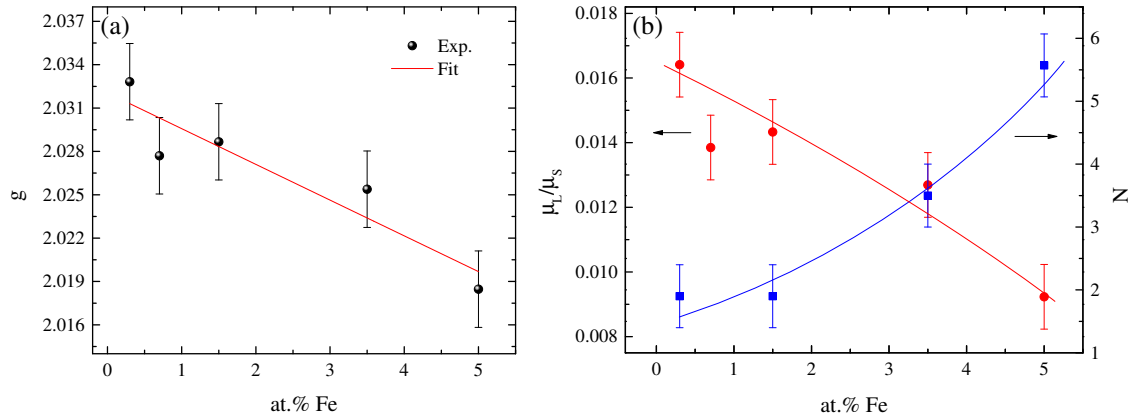


Figura 4.22: (a) Fator-g experimental em função da concentração de Fe. (b) μ_L/μ_S em função da concentração de Fe (círculos cheios). A escala do lado direito é o número de coordenação (N) obtido a partir dos resultados EXAFS (ver Figura 4.17(a)).

o valor encontrado para o α -Fe. Extrapolando para 0.0 at.% Fe, a partir do ajuste linear (ver Figura 4.22(a)), o valor de $g = 2.032$ foi encontrado. Estes valores obtidos indicam que os clusters de Fe têm uma contribuição orbital no momento magnético ($g = 2.002$ para uma contribuição de spin unicamente).

A relação entre o fator-g e a proporção dos momentos magnéticos orbital e spin μ_L/μ_S é dada pela equação de Kittel [90]:

$$\frac{\mu_L}{\mu_S} = \frac{(g - 2)}{2}. \quad (4.3)$$

Usando esta relação, calculou-se os valores de μ_L/μ_S para diferentes concentrações de Fe (ver Tabela 4.3), cujos resultados são mostrados na Figura 4.22(b) (escala esquerda). Desde que os clusters de Fe estão distribuídos nos contornos de grão das fases fcc e hcp de Yb, como foi mostrado na Seção 4.1 [81], a quantidade μ_L/μ_S representa o momento magnético médio dos átomos de Fe no filme para uma dada concentração de Fe. Além disso, esta quantidade é diretamente influenciada pelo tipo e número de coordenação atômica N, como se observa na Figura 4.22(b)(escala direita). Os valores de N foram obtidos a partir dos resultados EXAFS mostrados na Seção 4.1.3 [88]. Ulmeanu *et al.* [91] encontraram comportamento semelhante em

nanopartículas de Fe-Pt, onde a quantidade μ_L/μ_S (mesmo para o fator-g) diminui com o aumento da concentração de Fe. Assim, os momentos magnéticos de spin e orbital estão envolvidos no aumento do momento magnético total dos clusters de Fe.

4.4 Medidas Mössbauer

Os filmes foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer. As medidas foram feitas *ex-situ* à temperatura ambiente e 4.2 K.

4.4.1 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente

Espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente são apresentados na Figura 4.23 para os filmes (Fe)Yb com diferentes concentrações de Fe, como indicados na figura. Os espectros revelam um comportamento paramagnético para todas as amostras estudadas. Foram realizadas medidas a uma alta velocidade (11 mm/s) com a finalidade de observar alguma componente com ordenamento magnético, mas este comportamento não foi observado em todas as amostras estudadas, indicando que o sistema encontra-se num estado superparamagnético.

Os espectros foram ajustados usando uma superposição de três componentes: um singlete rotulado como S e dois dubletos quadrupolares D1 e D2. Os parâmetros hiperfinos obtidos são mostrados na Tabela 4.4. Observa-se que para todas as amostras, os parâmetros hiperfinos de cada uma de estas três componentes são praticamente similares e independente da concentração de Fe. A partir dos ajustes dos espectros pode-se verificar que não existe indicação alguma de uma assimetria nas áreas entre as linhas de absorção de cada dubleto. Isto significa que não há nenhuma orientação preferencial do gradiente de campo elétrico, apesar dos resultados de difração de raios X (ver Seção 4.1.1) para os filmes revelarem uma textura na matrix Yb [88]. Assim, podemos concluir que os componentes dubletos D1 e D2 seriam atribuídos a agregados ou clusters de Fe com estrutura robusta que não são afetados pela textura da matriz Yb. Novamente, este resultado indica que os agregados ou clusters estariam localizados nos contornos de grão das fases fcc e hcp da matriz Yb [84,88].

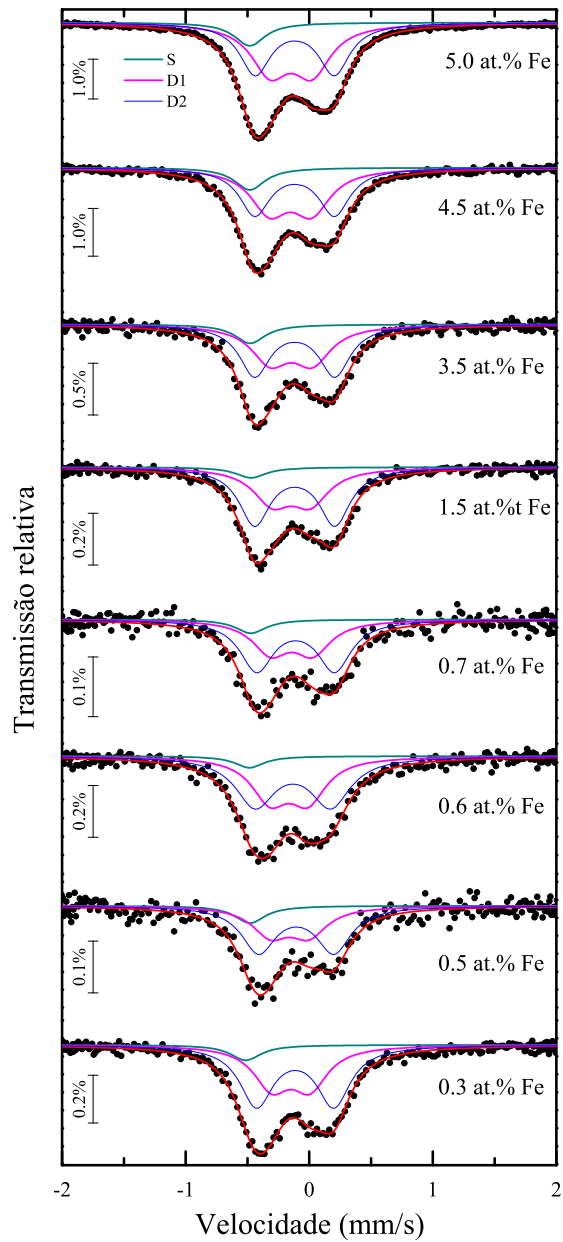


Figura 4.23: Espectros Mössbauer para os filmes (Fe)Yb com diferentes concentrações de Fe indicados na figura. Os componentes usados para o ajuste dos espectros também são mostrados.

Tabela 4.4: Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer para os filmes (Fe)Yb com diferentes concentrações de Fe medidos à temperatura ambiente.

Componente	Parâmetros hiperfinos	at. % Fe							
		0.3	0.5	0.6	0.7	1.5	3.5	4.5	5.0
S	δ (mm/s)	-0.39(1)	-0.37(2)	-0.37(2)	-0.36(2)	-0.36(2)	-0.37(2)	-0.37(2)	-0.37(2)
	Γ (mm/s)	0.30(3)	0.30(3)	0.29(3)	0.30(3)	0.33(2)	0.30(3)	0.30(3)	0.30(3)
	Área (%)	6(2)	9(2)	5(2)	7(2)	6(2)	9(2)	10(2)	10(2)
	δ (mm/s)	-0.04(2)	-0.05(1)	-0.05(1)	-0.03(2)	-0.04(2)	-0.04(1)	-0.04(1)	-0.04(1)
D1	Δ (mm/s)	0.31(2)	0.31(3)	0.31(2)	0.34(2)	0.31(2)	0.34(2)	0.34(2)	0.34(1)
	Γ (mm/s)	0.35(3)	0.36(3)	0.36(2)	0.36(2)	0.37(2)	0.37(2)	0.37(1)	0.37(1)
	Área (%)	39(2)	36(2)	41(2)	38(2)	39(2)	42(2)	47(2)	48(2)
	δ (mm/s)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.00(1)	-0.00(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
D2	Δ (mm/s)	0.63(2)	0.61(3)	0.61(3)	0.63(2)	0.64(3)	0.65(1)	0.64(2)	0.64(2)
	Γ (mm/s)	0.33(2)	0.33(3)	0.38(2)	0.33(2)	0.30(2)	0.30(2)	0.30(2)	0.30(2)
	Área (%)	55(2)	55(2)	53(2)	55(2)	55(2)	48(2)	43(2)	42(2)
	δ (mm/s)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.00(1)	-0.00(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)

Valores de δ são relativos ao α -Fe.

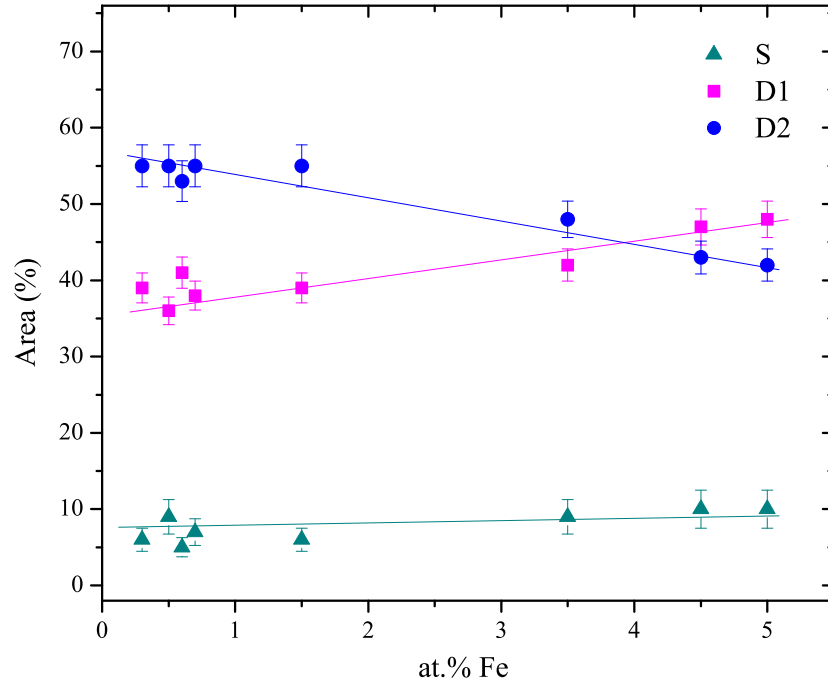


Figura 4.24: Variação das áreas relativas dos componentes S, D1 e D2 em função da concentração de Fe. As linhas são guias para os olhos.

A variação das áreas relativas dos componentes S, D1 e D2 em função da concentração de Fe é apresentada na Figura 4.24. A área espectral relativa para a componente D1 aumenta ligeiramente com a concentração de Fe, enquanto que a área para a componente D2 diminui ligeiramente. A área para a componente S permanece constante dentro do erro experimental.

A componente S é associada a átomos isolados de Fe (monômeros) dispersos num entorno cúbico de Yb, com os átomos de Fe ocupando sítios intersticiais da estrutura fcc de Yb. Este resultado está de acordo com resultados anteriores [9] para filmes diluídos semelhantes preparados a baixa temperatura ($T_S = 20$ K), onde o singlete S é a componente que domina o espectro Mössbauer quando é medido a 7 K. No entanto, ao aumentar a temperatura da amostra nestes filmes, a fração da componente S reduz gradualmente e um aumento da componente D2 é observado [9]. Observa-se que, mesmo a baixa temperatura (7 K) e/ou com campo magnético aplicado, nenhum

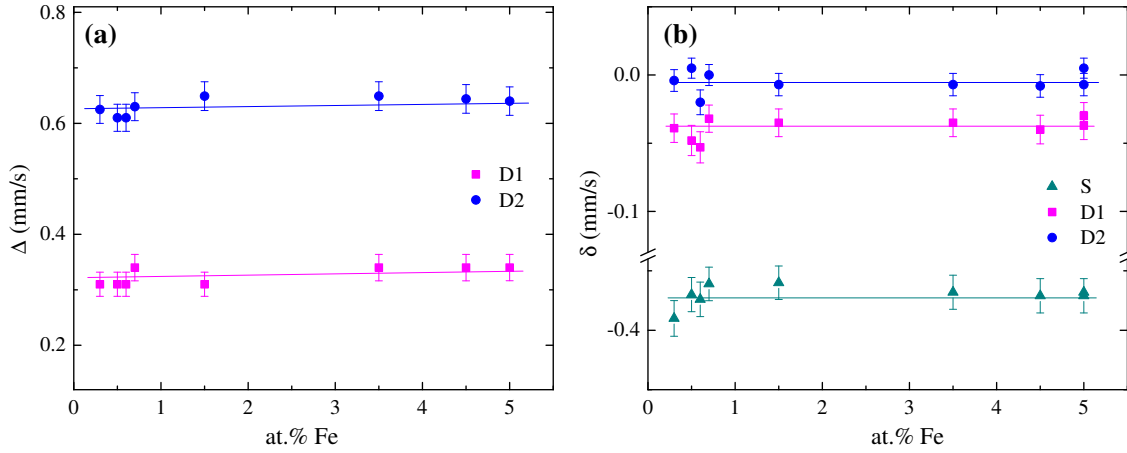


Figura 4.25: Desdobramento quadrupolar Δ (a) e deslocamento isomérico δ (b) em função da concentração de Fe obtidos a partir dos ajustes dos espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente. As linhas são guias para os olhos.

ordenamento magnético foi observado nos espectros destes filmes (Fe)Yb diluídos [9]. Portanto, quando os filmes são preparados a baixa temperatura ($T_S = 20$ K), nem o singlete S nem o duplete D2 estão associados ao Fe que se ordena magneticamente a baixas temperaturas ou quando é aplicado um campo magnético externo de até 5 T. Além disso, mesmo depois de um processo cíclico térmico (7 – 300 – 7 K), há sempre uma contribuição da componente S ao espectro.

Valores negativos de deslocamento isomérico δ (ver Tabela 4.4) indicam que a densidade eletrônica dos átomos de Fe no filme é maior comparado ao do Fe metálico (α -Fe), o que pode ser entendido como resultado de uma transferência de carga a partir dos átomos da matriz Yb. Uma vez que o Yb, sendo um elemento de terras-raras, é altamente eletropositivo e o Fe altamente eletronegativo, este último tende adquirir elétrons dos átomos de Yb [11, 84, 88]. Os mesmos resultados foram obtidos também por medidas XAS:XANES mostrados na Seção 4.1.3 [88]. Este comportamento está de acordo com trabalhos anteriores reportados por Sawicka [83] e Kapoor [18].

Os valores de δ para os componentes D1 e D2 são maiores do que para o monômero (singlete S) (ver Figura 4.25(b)), o que indica entornos diferentes com maior número

de vizinhos de Fe. Entretanto, devido ao fato de que a componente D1 tem um valor Δ mais baixo do que a componente D2 (ver Figura 4.25(a)), este sugere um arranjo mais perto da simetria cúbica. Além disso, considerando o processo de difusão atômica que ocorre para os monômeros de Fe nos filmes preparados a baixa temperatura, os átomos de Fe são localizados nos contornos de grão da fase fcc de Yb, onde o crescimento dos clusters é supostamente mais favorável [88]. Portanto, o componente D1 é atribuído a clusters de Fe formados durante o processo de deposição, nos contornos de grão da matriz Yb.

Por outro lado, o componente D2 tem o desdobramento quadrupolar mais elevado (ver Figura 4.25(a)), o qual indica que o Fe está localizado no entorno com baixa simetria. Portanto, o componente dubleto D2 foi atribuída a pequenos clusters de Fe (dímeros, trímeros, etc) [9, 84, 88], formados principalmente nos contornos de grão da fase hcp de Yb.

4.4.2 Espectros Mössbauer a baixa temperatura

Espectros Mössbauer medidos a 4.2 K para os filme (Fe)Yb preparados à temperatura ambiente são mostrados na Figura 4.26. Enquanto para filmes com baixa concentração de Fe (< 3.5 at.%) as contribuições paramagnéticas dominam o espectro mesmo a 4.2 K, os espectros para altas concentrações de Fe (> 4.0 at.%) exibem um amplo componente magnético, o que sugere uma considerável diminuição das flutuações dos momentos e/ou aumento das interações magnéticas entre clusters.

A forma complexa dos espectros nos filmes para todas as concentrações de Fe é devido à influencia das flutuações dos momentos magnéticos dos clusters numa escala de tempo comparável à precessão nuclear de Larmor. Em outras palavras, um processo de relaxamento de spin, mesmo a 4.2 K, devido ao pequeno tamanho dos clusters.

Embora os espectros para os filmes (5.0 at.% Fe)Yb e (4.5 at.% Fe) foram ajustados assumindo apenas uma componente de distribuição magnética (MHFD), para filmes com baixa concentração de Fe (< 4.0 at.%) os ajustes foram feitos adicionando os três componentes S, D1 e D2 observados a temperatura ambiente, além da dis-

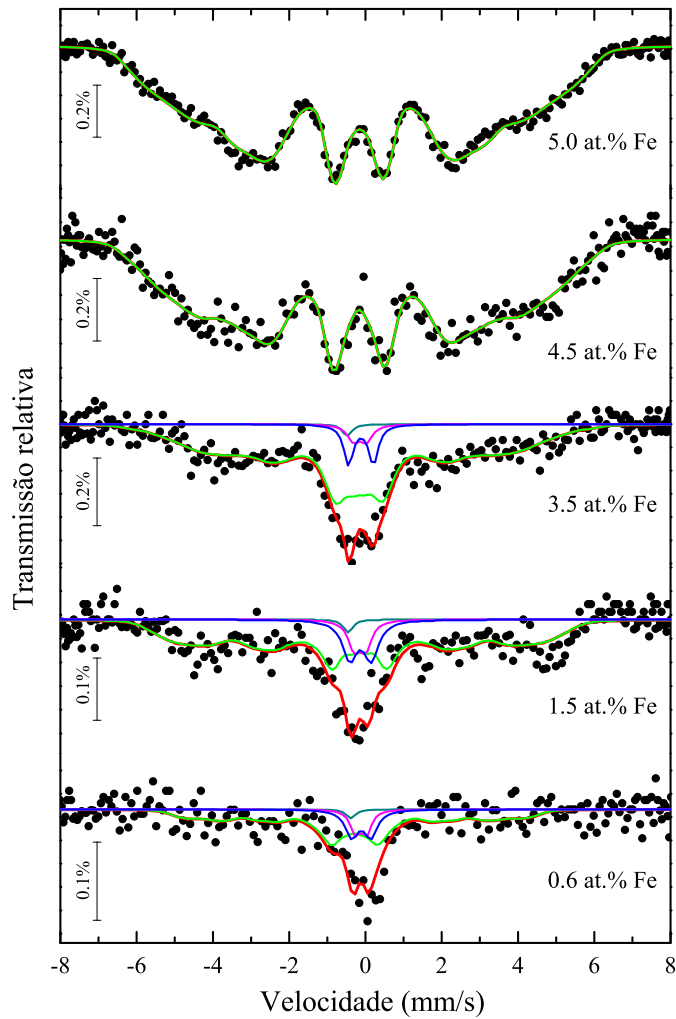


Figura 4.26: Espectros Mössbauer medidos a 4.2 K para os filmes (Fe)Yb com diferentes concentrações de Fe. Os sub-espectros usados no ajuste são também mostrados.

tribuição magnética. No caso de filmes com alta concentração de Fe (> 4.0 at.%) a componente S não pode ser resolvido (desdobramento magnético) a 4.2 K, provavelmente devido a campos magnéticos dipolares dos clusters de Fe nas proximidades.

A fim de compreender melhor a parte central do espectro, para os filmes com baixa concentração de Fe um novo conjunto de medidas foram feitas a 4.2 K, com uma escala baixa de velocidade. Foram escolhidos dois filmes de (Fe)Yb com 1.5 e

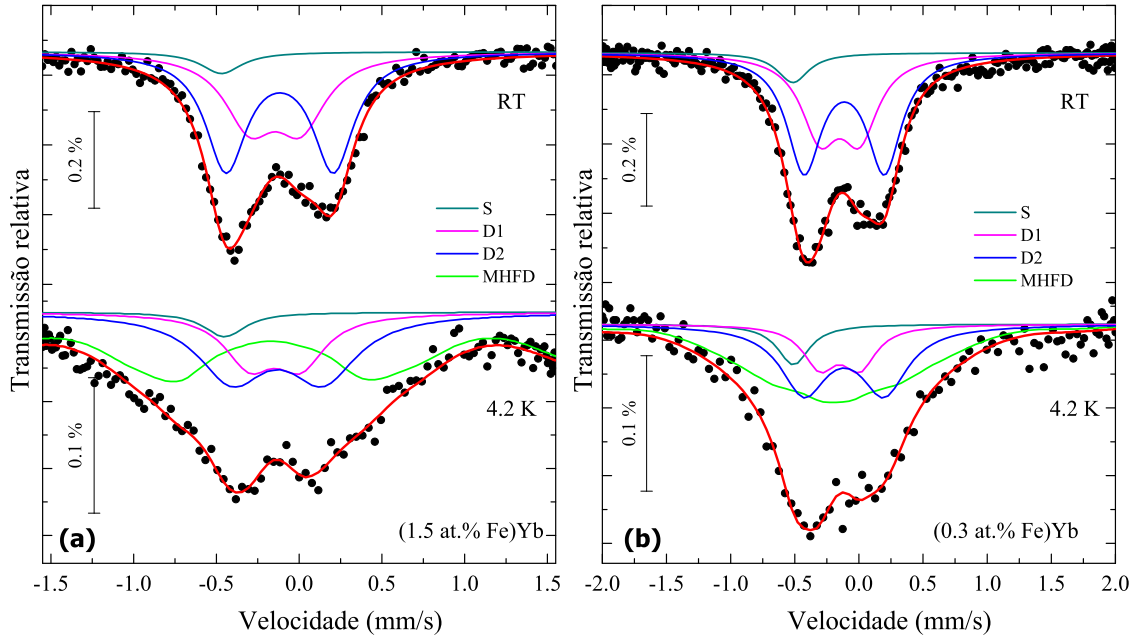


Figura 4.27: Espectros Mössbauer para os filmes (1.5 at.% Fe)Yb (a) e (0.3 at.% Fe)Yb (b) medidos a temperatura ambiente (RT) e 4.2 K numa escala de baixa velocidade. Os sub-espectros usados no ajuste também são mostrados.

0.3 at.% Fe para fazer estas medidas, como mostrado na Figura 4.27. Os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste destes espectros são apresentados na Tabela 4.5. A fração paramagnética, visível nos espectros com concentrações mais baixas de Fe é dominada pelo dubleto D2. Isto é, a área relativa do dubleto D1 é distribuída na linha base devido ao seu ordenamento magnético, como se mostra na parte inferior da Figura 4.27(a) e (b), para os filmes 1.5 at.% Fe e 0.3 at.% Fe, respectivamente. Portanto, os clusters de Fe atribuídos ao componente D1 deve ser maior do que aqueles associados ao componente D2 [88].

De acordo com os parâmetros hiperfinos (ver Tabela 4.5), observa-se claramente a não existência de α -Fe (*bulk*) ou óxido de Fe, como foi mostrado pelos resultados de XANES e difração de raios X apresentado na Secção 4.1.

Tabela 4.5: Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer para os filmes (0.3 at.% Fe)Yb e (1,5 at.% Fe)Yb medidos à temperatura ambiente e 4.2 K numa escala de baixa velocidade. Para efeitos de comparação parâmetros do filme (5.0 at.% Fe)Yb a 4.2 K são incluídas.

Comp.	Parâmetros hiperfinos	0.3 at.% Fe		1.5 at.% Fe		5.0 at.% Fe
		RT	4.2 K	RT	4.2 K	4.2 K
S	δ (mm/s)	-0.39(1)	-0.40(2)	-0.36(2)	-0.34(2)	
	Γ (mm/s)	0.30(3)	0.30(2)	0.33(2)	0.30(2)	
	Área (%)	6(2)	13(2)	6(2)	7(2)	
D1	δ (mm/s)	-0.04(2)	-0.04(2)	-0.04(2)	-0.04(2)	
	Δ (mm/s)	0.31(2)	0.31(2)	0.31(2)	0.31(2)	
	Γ (mm/s)	0.35(3)	0.31(2)	0.37(2)	0.36(2)	
	Área (%)	39(2)	26(2)	39(2)	33(2)	
D2	δ (mm/s)	-0.01(1)	-0.01(2)	-0.01(1)	-0.01(2)	
	Δ (mm/s)	0.63(2)	0.62(2)	0.64(3)	0.56(3)	
	Γ (mm/s)	0.33(2)	0.43(2)	0.30(2)	0.36(2)	
	Área (%)	55(2)	61(2)	55(2)	60(2)	
MHFD	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)		-0.07(2)		-0.05(2)	-0.05(2)
	$\langle B_{\text{hf}}\rangle$ (T)		7.1(3)		21.0(4)	23.5(3)
	Γ (mm/s)		0.31(3)		0.34(2)	0.35(2)
	Área (%)		51(2)		75(2)	100

Valores de δ são relativos ao α -Fe.

A variação de campo hiperfino $\langle B_{\text{hf}}\rangle$ como uma função da concentração de Fe é mostrada na Figura 4.28. Observa-se um ligeiro aumento do $\langle B_{\text{hf}}\rangle$ com a concentração de Fe, devido ao aumento do tamanho dos clusters de Fe formados no filme. Isto é revelado pelo aumento do número de vizinhos (N) do átomo de Fe, como foi observado dos resultados EXAFS (ver Figura 4.17(a)). Estas alterações de N vai

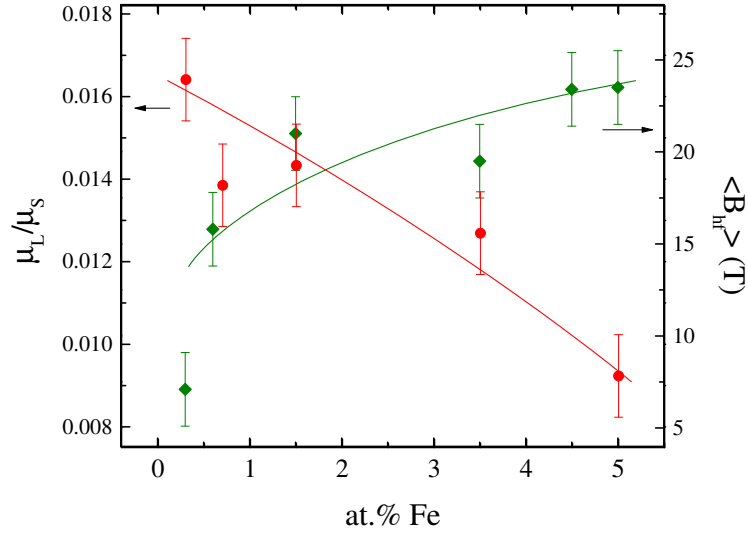


Figura 4.28: Variação do $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ em função da concentração de Fe medida a 4.2 K, ao lado de μ_L/μ_S experimental obtida dos resultados FMR (ver Figura 4.22(a)).

mudar μ_L/μ_S (ver Figura 4.22(b)) e por conseguinte $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (ver Figura 4.28). Tomando $\mathbf{B}_{\text{hf}} = \mathbf{B}_{\text{cf}} + \mathbf{B}_{\text{orb}}$, sendo $B_{\text{orb}} \propto \langle \mu_L \rangle$, $B_{\text{cf}} \propto \langle \mu_S \rangle$ e \mathbf{B}_{orb} é oposto a \mathbf{B}_{cf} . Um aumento do $\langle \mu_L \rangle$ indica um aumento de B_{orb} e diminuição de B_{hf} total. Por exemplo, para baixa concentração de Fe a contribuição de spin ao momento total é maior, o que é refletido em $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ baixo. Assim, o aumento de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ é refletido numa diminuição do μ_L/μ_S ou vice-versa com a mudança da concentração de Fe nos filmes. Este comportamento é mostrado na Figura 4.28.

Capítulo 5

FILMES (5.0 at.% Fe)Yb

Neste capítulo é apresentado um estudo mais detalhado das propriedades magnéticas nos filmes de (5.0 at.% Fe)Yb e sua correlação com as propriedades estruturais dos nano-clusters de Fe formados durante o processo de deposição do filme. Espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas, em função da temperatura e campo magnético externo aplicado, foram consideradas para realizar este estudo.

5.1 *Propriedades magnéticas*

5.1.1 *Medidas Mössbauer*

Na Figura 5.1(a) são apresentados os espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente (RT) para os filmes de (5.0 at.% Fe)Yb preparados a duas temperaturas de substrato T_S distintas, 80 K e RT. Estes espectros são semelhantes e foram ajustados com três componentes paramagnéticas: um singlete (subespectro S) e dois dubletos (subespectros D1 e D2). A componente S é associada com átomos isolados de Fe dispersos num entorno cúbico de Yb, ou seja, átomos de Fe ocupando sítios intersticiais da estrutura fcc de Yb. Este resultado concorda com os resultados obtidos para filmes de Fe diluídos em matriz de Yb, preparados a baixa temperatura de substrato $T_S = 20$ K [9].

Nestes filmes preparados a baixa temperatura, o singlete S é a componente dominante. No entanto, um aumento da fração do dubleto D2 é observado ao aumentar a temperatura da amostra, Deve-se salientar que mesmo a baixa temperatura (7 K) e/ou com o campo magnético aplicado não foi observado nenhuma componente magneticamente ordenada. Portanto, para filmes preparados a baixa temperatura ($T_S = 20$ K), nem o singlete e nem o dubleto ordenam-se magneticamente. Por conseguinte, o du-

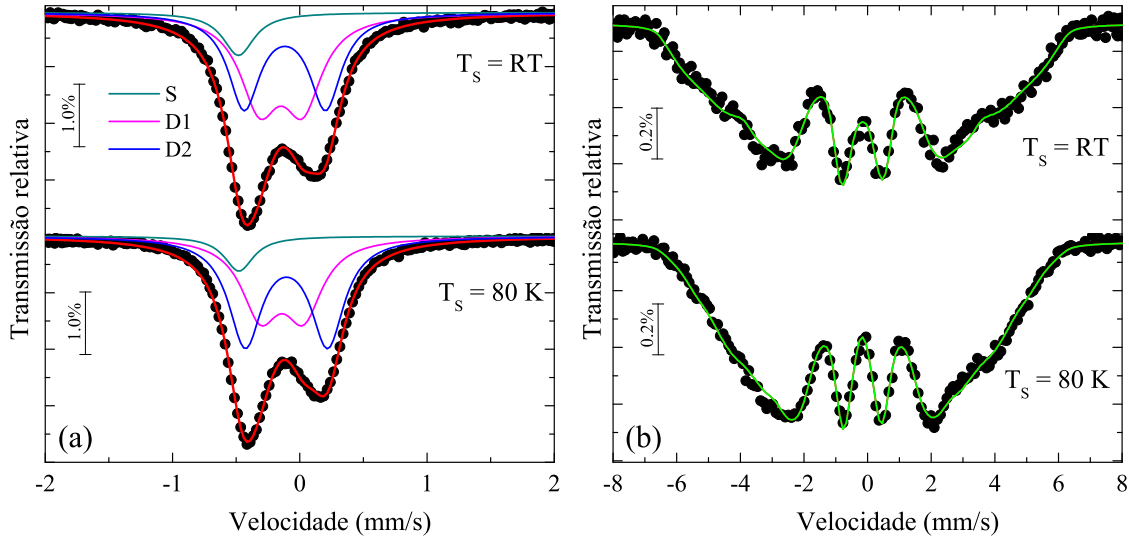


Figura 5.1: Espectros Mössbauer para os filmes (5.0 at.% Fe)Yb preparados a temperatura ambiente (RT) e 80 K medidos ex-situ a temperatura ambiente (a) e 4.2 K (b). Os sub-espectros usados no ajuste também são mostrados.

bleto D2 é atribuído a agregados de Fe muito pequenos (dímeros, trímeros, etc.) [9], com uma estrutura local semelhante à encontrada em filmes diluídos de Fe-Yb, mas com diferente comportamento magnético.

No caso de filmes com maiores concentrações de Fe e depositados a alta T_S (80 K e RT), os espectros Mössbauer exibem um dubleto adicional, rotulado como D1, como se mostra na Figura 5.1(a). Foram verificados possíveis efeitos de textura da estrutura cristalina, o que poderia causar uma assimetria nos espectros, mas não foi encontrada nenhuma evidência deste efeito nos componentes dos espectros. Ambos os dubletos D1 e D2 revelam um desdobramento magnético hiperfino a baixas temperaturas (< 20 K), indicando que os átomos de Fe estão num estado de ordenamento magnético coletivo ou tipo *spin-glass*. Este efeito é contrário ao comportamento em baixa temperatura dos pequenos clusters gerados nos filmes preparados a baixa T_S , reportados por Passamani *et al.* [9], sugerindo neste caso clusters maiores.

Tabela 5.1: Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer para os filmes de (5.0 at.% Fe)Yb preparados à temperatura ambiente (RT) e 80 K medidos a RT e 4.2 K. Os valores de δ são relativos ao α -Fe.

Componente	Parâmetros hiperfinos	$T_S = \text{RT}$		$T_S = 80 \text{ K}$	
		RT	4.2 K	RT	4.2 K
S	δ (mm/s)	-0.37(1)		-0.37(1)	
	Γ (mm/s)	0.30(1)		0.29(1)	
	Área (%)	10(2)		7(2)	
D1	δ (mm/s)	-0.04(1)		-0.03(1)	
	Δ (mm/s)	0.34(1)		0.34(1)	
	Γ (mm/s)	0.36(2)		0.36(1)	
	Área (%)	48(2)		41(2)	
D2	δ (mm/s)	-0.01(1)		-0.01(1)	
	Δ (mm/s)	0.64(2)		0.65(2)	
	Γ (mm/s)	0.30(1)		0.31(1)	
	Área (%)	42(2)		52(2)	
MHFD	$\langle \delta \rangle$ (mm/s)		-0.05(1)		-0.05(1)
	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (T)		23.3(4)		21.8(2)
	Γ (mm/s)		0.35(2)		0.35(2)
	Área (%)		100		100

Os espectros Mössbauer a 4.2 K (ver Figura 5.1(b)) das duas amostras preparadas a 80 K e RT não são idênticos, há pequenas diferenças na parte central do espectro. Portanto, foram assumidos nano-clusters de Fe ligeiramente diferentes, pelo menos no comportamento magnético, para ambos os filmes preparados a T_S diferentes, desde que os parâmetros δ e Δ são idênticos (ver Tabela 5.1). De fato, os espectros a 4.2 K revelam amplas distribuições de campos magnéticos hiperfinos, espectros típicos para clusters de Fe desordenado e eventualmente com baixa coordenação atômica den-

tro dos clusters. Não é possível distinguir a contribuição magnética de cada componente D1 e D2. Assim, os espectros foram ajustados com uma distribuição de campo magnético hiperfino (MHFD). Além disso, o singlete não pode ser resolvido, indicando que ele deve estar disperso na linha base do espectro, provavelmente devido aos campos magnéticos dipolares gerados pelos clusters de Fe ao seu entorno. Este comportamento é contrário ao dos filmes diluídos [9] em que os átomos isolados de Fe, associados ao singlete, permanecem num estado não magnético mesmo para baixas temperaturas. Esta aparente discrepância origina-se dos pequenos tamanhos dos clusters de Fe que não se ordenam magneticamente a baixas temperaturas. Os parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos dos ajustes são mostrados na Tabela 5.1. É importante mencionar que os filmes mostraram ser muito estáveis à oxidação e aos efeitos de envelhecimento, uma vez que os dados Mössbauer registrados após um ano são muito semelhantes aos obtidos a partir dos filmes recém-preparados com os mesmos parâmetros hiperfinos.

Uma vez que os resultados de difração de raios X mostram uma mistura de duas estruturas cristalinas nos filmes e a forte tendência para a formação de clusters para altas concentrações de Fe, devido à imiscibilidade entre Yb e Fe, os dubletos D1 e D2 foram atribuídos a pequenos clusters de Fe localizados nos contornos de grão das fases fcc e hcp de Yb. Particularmente, assumindo a simetria das estruturas fcc e hcp, a componente com maior desdobramento quadrupolar (ver Tabela 5.1) espera-se localizar os clusters de Fe nos contornos de grão da fase hcp de Yb, assumindo tamanhos semelhantes em ambas as estruturas. Por outro lado, a resolução espectral de energia não permite distinguir os sub-espectros magnéticos hiperfinos que corresponderiam aos clusters de Fe estabilizados nas estruturas fcc ou hcp de Yb. Portanto, são incluídos como parte de uma ampla distribuição de campo magnético hiperfino.

Foram realizadas medidas Mössbauer a diferentes baixas temperaturas a fim de acompanhar o surgimento do desdobramento magnético hiperfino dos clusters de Fe. Na Figura 5.2 estão ilustrados os espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a $T_S = 80$ K. As curvas MHFD encontram-se do lado direito. Na Figura 5.3 são apresentados os resultados para o filme preparado

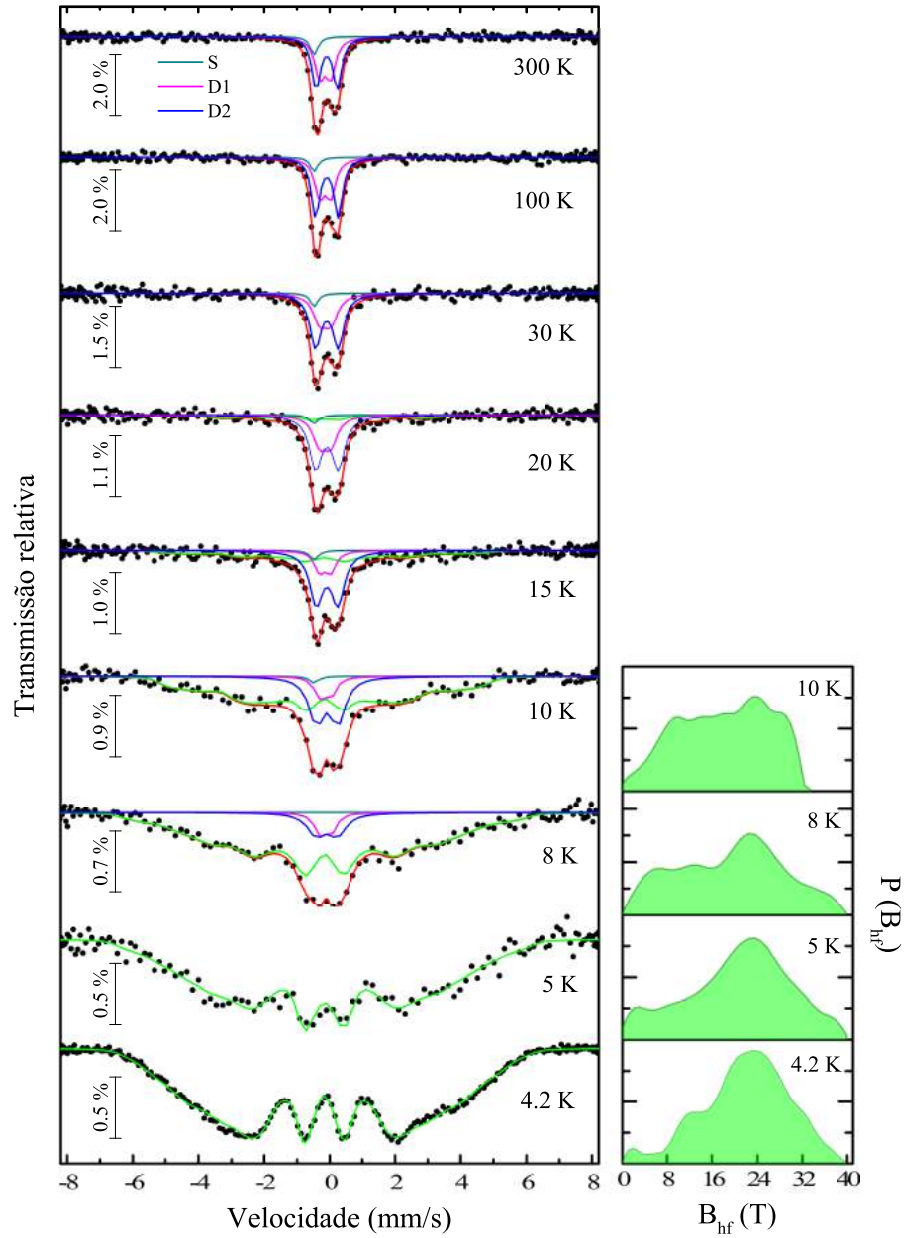


Figura 5.2: Espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. As curvas MHFD encontram-se do lado direito da figura.

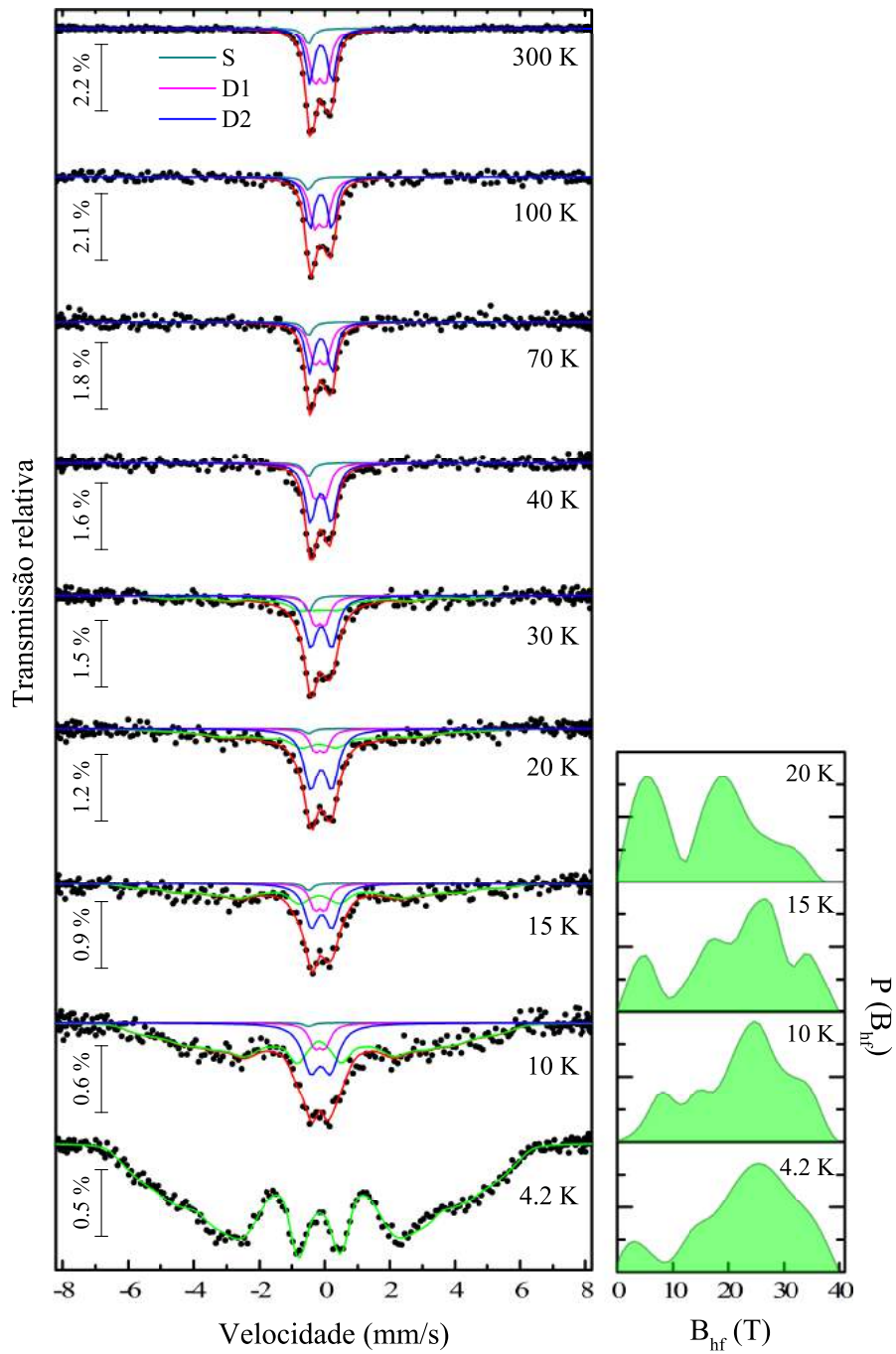


Figura 5.3: Espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a temperatura ambiente. As curvas MHFD encontram-se do lado direito da figura.

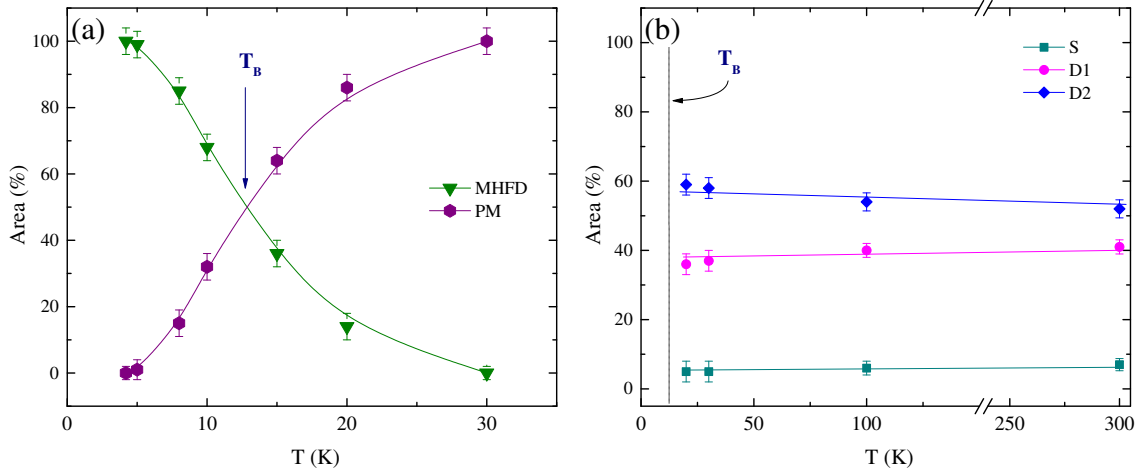


Figura 5.4: Áreas relativas das frações magnética (MHFD) e paramagnética (PM) (a), e dos três componentes paramagnéticos S, D1 e D2 (b), em função da temperatura para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. As linhas são guias para os olhos.

a $T_S = RT$. Enquanto o espectro a 4,2 K foi analisado assumindo apenas um componente MHFD, o ajuste dos espectros para temperaturas acima de 5 K até 20 K (no filme preparado a 80K) foram feitas adicionando-se ao componente MHFD os três componentes não magnéticos observados a altas temperaturas (RT). As áreas relativas dos componentes S, D1 e D2 na faixa puramente paramagnética são praticamente independentes da temperatura, como mostradas nas Figuras 5.4(b) e 5.5(b).

A temperatura de bloqueio T_B para sistemas de pequenas partículas é usualmente definida como a temperatura em que 50% da área relativa espectral é não magnética. A partir do gráfico das áreas relativas de absorção das componentes paramagnéticas (dubletos mais o singleto) e MHFD dos espectros em função da temperatura, como se mostra na Figura 5.4(a), foi estimado um valor médio de $T_B = 13(1)$ K para os clusters de Fe, no filme preparado a 80 K. De fato, ambos os componentes D1 e D2 parecem ter comportamento de bloqueio muito semelhantes. Os componentes D1 e D2 foram atribuídos a pequenos clusters de Fe localizados nos contornos de grão das estruturas fcc e hcp de Yb [81]. O comportamento de bloqueio semelhante,

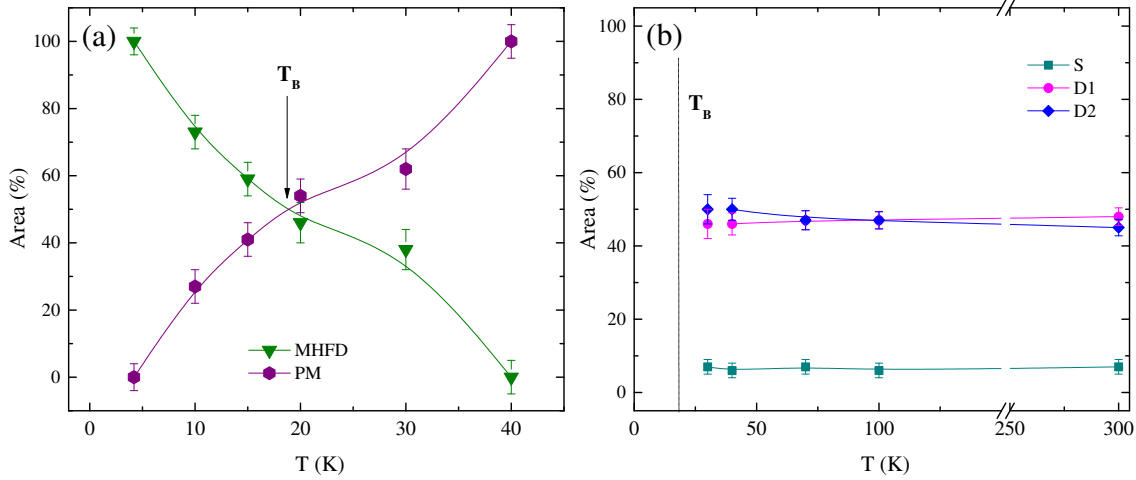


Figura 5.5: Áreas relativas das frações magnética (MHFD) e paramagnética (PM) (a), e dos três componentes paramagnéticos S, D1 e D2 (b), em função da temperatura para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a RT. As linhas são guias para os olhos.

em ambas as componentes, indica constantes de anisotropia magnética semelhantes e/ou volumes aproximadamente similares para ambos os tipos de clusters da amostra preparada a $T_S = 80$ K.

Para estimar a constante de anisotropia magnética efetiva dos clusters de Fe, vários espectros Mössbauer foram obtidos em diferentes campos magnéticos externos B_{ext} (ver Figura 5.6) após um processo de ZFC. A temperatura base da amostra escolhida para fazer as medidas Mössbauer com campo magnético aplicado foi de 20 K, um pouco acima da T_B dos clusters de Fe. O espectro em campo zero mostra os componentes conhecidos S, D1 e D2. No entanto, os espectros Mössbauer com campo magnético aplicado, exibem desdobramento magnético, o que indica uma diminuição das flutuações dos spins devido ao campo magnético aplicado. Pode-se observar nos espectros que as intensidades das transições nucleares, sem mudança da componente- z do spin nuclear (comumente rotulados como as linhas 2 e 5 no espectro), são praticamente nulos sob a aplicação do campo magnético. Isto significa que os momentos magnéticos do Fe estão alinhados ao longo da direção do campo magnético aplicado.

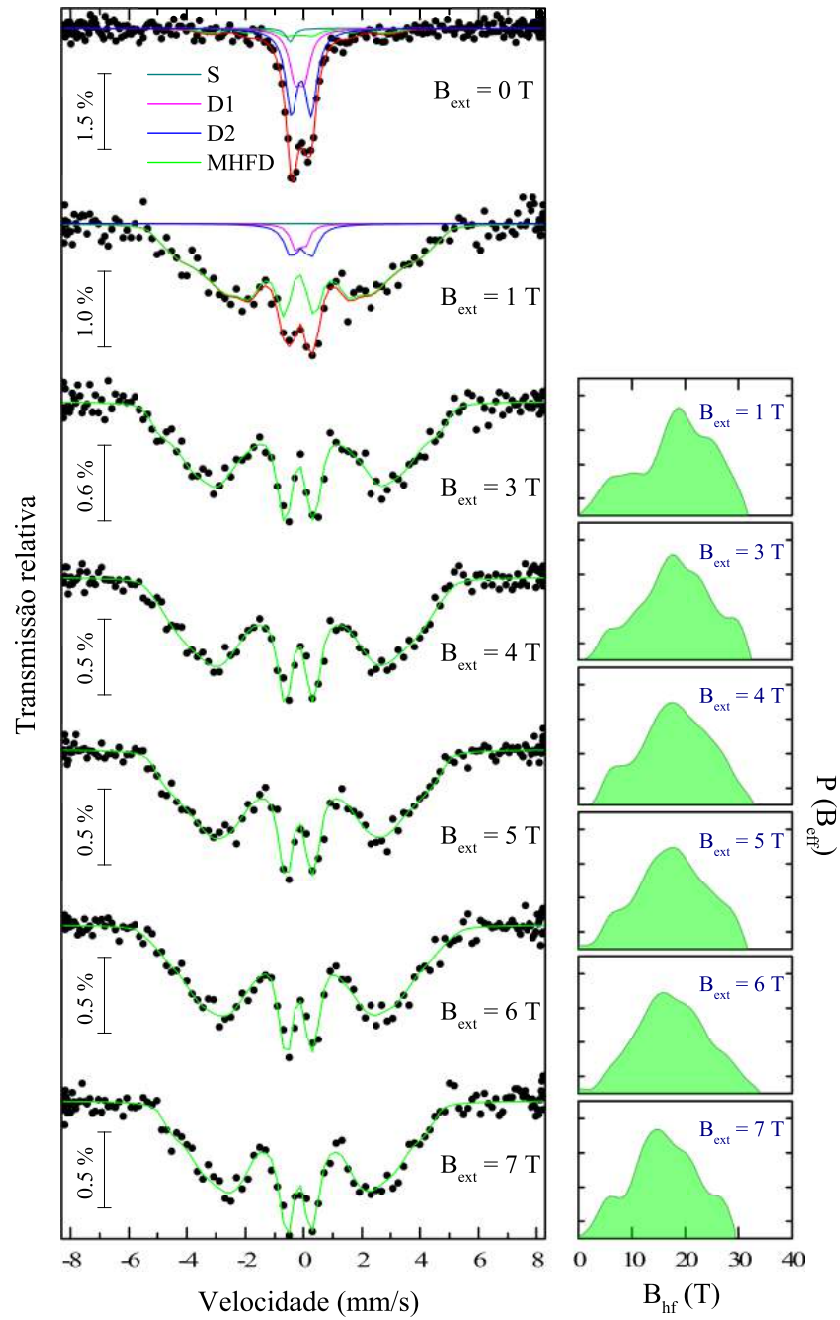


Figura 5.6: Espectros Mössbauer com diferentes campos magnéticos aplicados medidos a 20 K, para o filme de $(5.0 \text{ at.}\% \text{ Fe})\text{Yb}$ preparado a 80 K. As curvas MHFD encontram-se do lado direito.

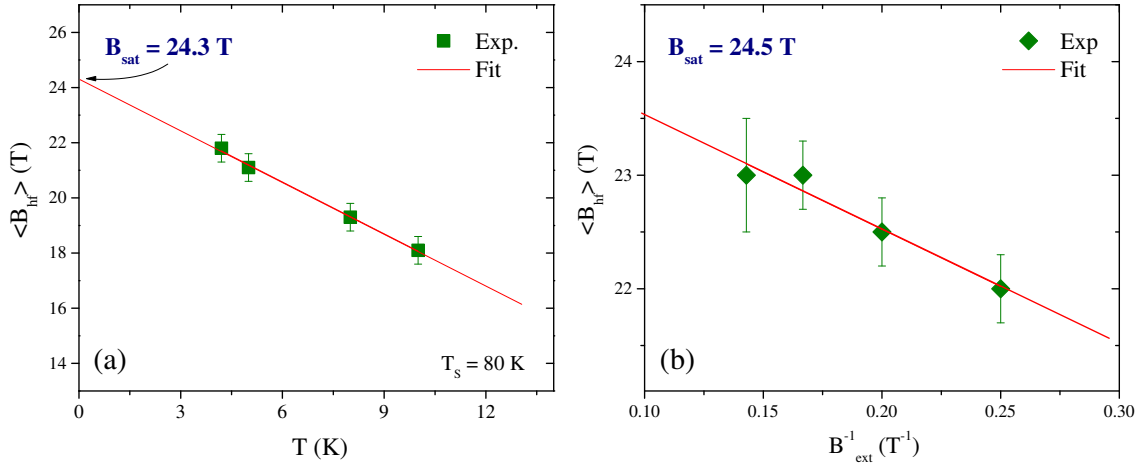


Figura 5.7: Variação do $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ obtido (a) a partir dos espectros medidos a $T < T_B$, (b) a partir dos espectros medidos a 20 K ($T > T_B$) sob campo magnético externo (B_{ext}), para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K .

A partir da variação do pico principal das curvas MHFD (lado direito da Figura 5.6), para diferentes campos aplicados, observa-se claramente que os campos magnéticos observados (B_{obs}) diminuem com o aumento do campo magnético externo (B_{ext}) como é de se esperar para campos magnéticos hiperfinos negativos B_{hf} no núcleo atômico do ^{57}Fe , ou seja,

$$B_{\text{obs}} = |\mathbf{B}_{\text{obs}}| = B_{\text{hf}} - B_{\text{ext}}, \quad (5.1)$$

com $B_{\text{hf}} = |\mathbf{B}_{\text{hf}}|$ e $B_{\text{ext}} = |\mathbf{B}_{\text{ext}}|$. O alinhamento observado dos momentos magnéticos de Fe prova que a ordem magnética dentro dos clusters de Fe é do tipo ferromagnético.

No âmbito do modelo de excitações coletivas magnéticas proposta por Morup *et al.* [13, 14] o campo magnético hiperfino médio $\langle B_{\text{hf}} \rangle$, abaixo da temperatura de bloqueio T_B e sem campo magnético aplicado, varia de acordo com a relação:

$$\langle B_{\text{hf}} \rangle = B_{\text{sat}} \left(1 - \frac{k_B T}{2K_{\text{eff}} V} \right), \quad (5.2)$$

onde B_{sat} é o valor do campo magnético hiperfino de saturação obtido a partir da extrapolação para $T \rightarrow 0 \text{ K}$, K_{eff} é a constante de anisotropia magnética efetiva,

V é o volume do cluster e k_B é a constante de Boltzmann. Na Figura 5.7(a), se apresenta o gráfico do campo magnético hiperfino médio $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ versus temperatura para $T < T_B$. A partir destes dados, foram obtidas $B_{\text{sat}} = 24.3$ T e a energia de anisotropia $K_{\text{eff}}V = 22(2) k_B K$ para o filme (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K.

A Figura 5.7(b) mostra um gráfico do campo magnético hiperfino médio $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ para $T = 20$ K, ou seja, acima da temperatura de bloqueio T_B . Para $T > T_B$, dentro do modelo de excitações coletivas, o campo magnético hiperfino num campo magnético externo é dado pela relação [14, 92]:

$$\langle B_{\text{hf}} \rangle = B_{\text{obs}} + B_{\text{ext}} = B_{\text{sat}} \left(1 - \frac{k_B T}{\mu B_{\text{ext}}} \right), \quad (5.3)$$

para $\mu B_{\text{ext}}/k_B T > 2$. Aqui μ é o momento magnético de uma partícula ou cluster. Esta expressão é uma boa aproximação para determinar μ , quando os momentos magnéticos das partículas estão distribuídos aleatoriamente no filme, mesmo que a anisotropia magnética seja grande [92]. A partir do ajuste dos dados da Figura 5.7(b), usando a Equação 5.3 foi obtido $B_{\text{sat}} = 24.5$ T, o qual está em concordância com o valor obtido para $T < T_B$. Usando este valor foi determinado o momento magnético $\mu = 66(2) \times 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$. Assumindo que a magnetização seja igual ao de α -Fe (*bulk*), este valor de μ corresponderia aproximadamente a 30 átomos de Fe com um volume $V \approx 0.36 \text{ nm}^3$. Consequentemente, combinando este valor de V com o valor de $K_{\text{eff}}V$ determinado anteriormente, pode-se calcular o coeficiente de anisotropia magnética efetiva $K_{\text{eff}} = 7.7(8) \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$. Este valor é uma ordem de grandeza maior do que o valor encontrado para Fe-*bulk*, para o qual $K_{\text{eff}}(\text{Fe}) = 4.8(2) \times 10^4 \text{ J m}^{-3}$ [35]. O aumento do valor de K_{eff} pode estar relacionado ao efeitos de superfície. Comportamentos semelhantes, onde os valores elevados de ordem de grandeza similar, foram reportados em nanopartículas de Fe ultra-pequenas imersas em diferentes tipos de matrizes [14, 87, 93].

Adicionalmente aos espectros medidos com e sem campo aplicado após um protocolo ZFC, foram obtidos espectros a diferentes temperaturas sob um campo magnético aplicado $B_{\text{ext}} = 7$ T. Os resultados são mostrados na Figura 5.8. Como pode-se observar, o campo magnético hiperfino médio $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ está em torno de 24 T, o qual é muito

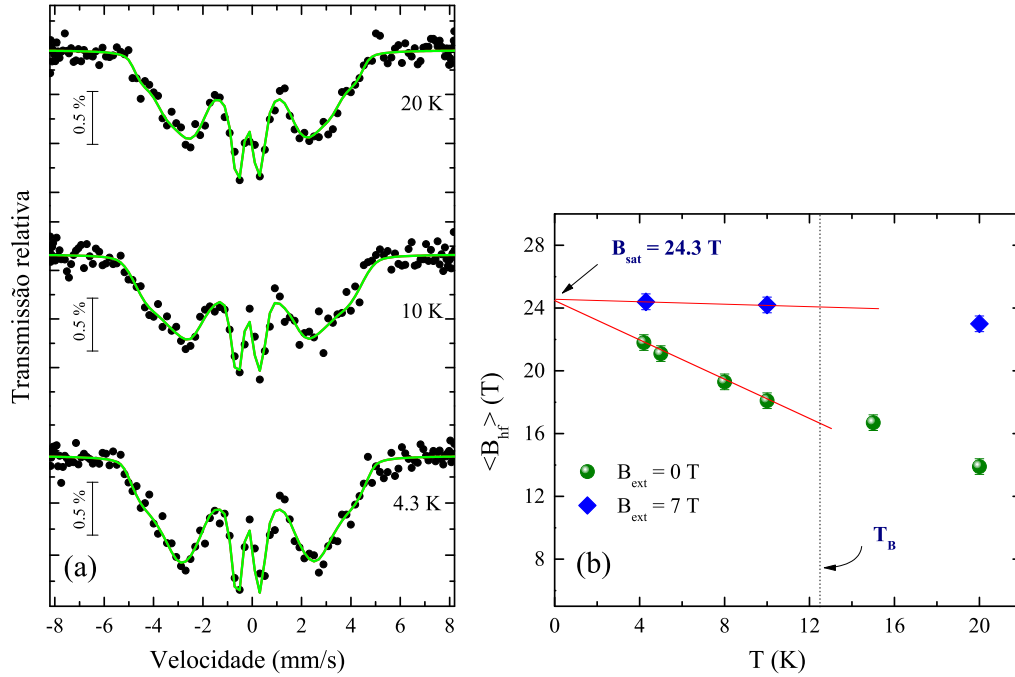


Figura 5.8: (a) Espectros Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas sob um campo magnético aplicado ($B_{ext} = 7$ T), para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. (b) Comparação do campo magnético hiperfino médio $\langle B_{hf} \rangle$ em função da temperatura com e sem o campo magnético aplicado para o mesmo filme. A linha tracejada vertical separa o estado bloqueado do regime superparamagnético.

menor do que o valor encontrado para α -Fe (34 T a 4.2 K). Este valor reduzido de B_{hf} deve estar relacionado a mudanças na estrutura eletrônica dos clusters de Fe em Yb, devido a sua grande fração superficial, que também leva ao aumento da constante de anisotropia estimada anteriormente.

Para o caso do filme (5.0 at.% Fe)Yb preparado a RT, também foram realizadas medidas Mössbauer com diferentes campos aplicados, como se mostra na Figura 5.9. A temperatura de $T = 30$ K foi escolhida para realizar as medidas Mössbauer com diferentes campos magnéticos aplicados, após um resfriamento sem campo.

Análise similar a realizada nos dados Mössbauer para a amostra preparada com $T_S = 80$ K foi aplicada para o filme preparado a $T_S = RT$ (temperatura ambiente).

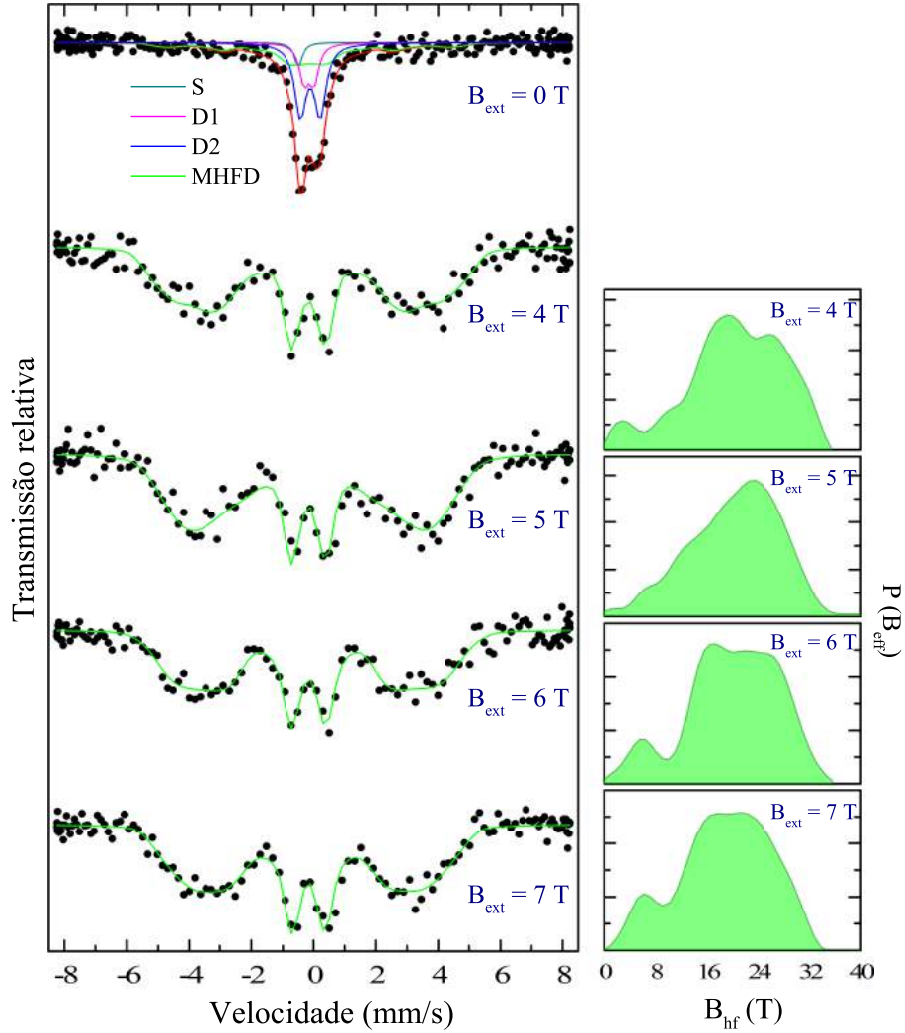


Figura 5.9: Espectros Mössbauer com diferentes campos magnéticos aplicados medidos a 30 K, para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a RT. As curvas MHFD encontram-se do lado direito.

Um valor T_B médio de 18(1) K foi estimado para estes clusters de Fe, como se mostra na Figura 5.5(a). Este valor é ligeiramente maior do que o valor obtido para a amostra preparada a $T_S = 80$ K [94]. Este valor também é coerente quando comparado com o da amostra preparada a baixa temperatura (20 K), o qual não revela nenhum desdobramento magnético hiperfino para baixas temperaturas de até 4 K.

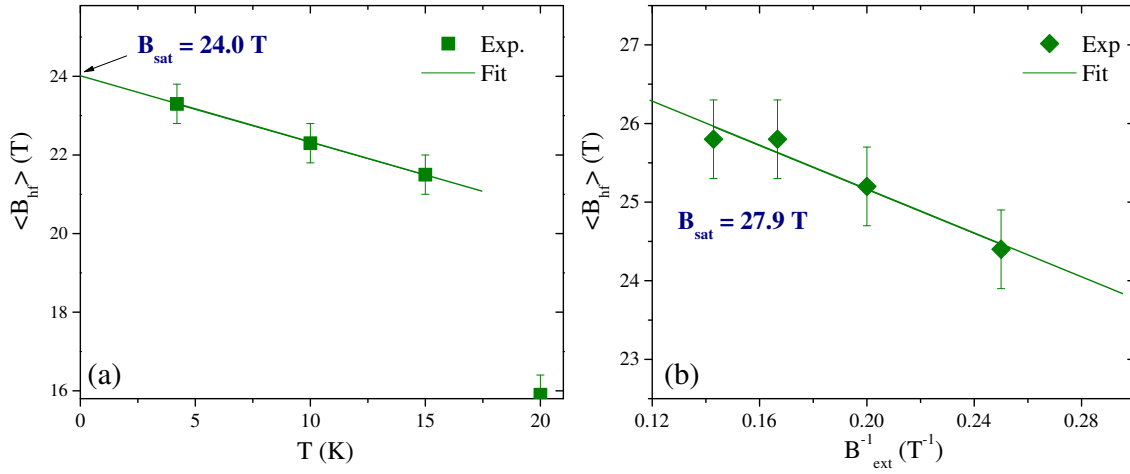


Figura 5.10: Variação do campo magnético hiperfino médio $\langle B_{hf} \rangle$ obtido (a) a partir dos espectros medidos a $T < T_B$ e (b) a partir dos espectros medidos a 30 K ($T > T_B$) sob campo magnético aplicado B_{ext} , para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a RT.

O aumento da T_B com o aumento da temperatura do substrato está relacionado ao aumento do volume dos clusters. Desde que Fe e Yb são imiscíveis, deposições em altas temperaturas favorecem a difusão atômica levando a um aumento do tamanho dos clusters de Fe.

A energia de anisotropia, o momento magnético e o tamanho dos clusters foram estimados a partir dos espectros Mössbauer sob campo magnético aplicado a $T = 30$ K (acima da T_B) para a amostra preparada a RT. Usando a Equação 5.3 foi obtida $B_{sat} = 27.9$ T (ver Figura 5.10(b)). Em combinação com os dados para $T < T_B$, foram obtidos $K_{eff}V = 72(2)$ k_BK e $\mu = 89(2) \times 10^{-23}$ J T⁻¹, o qual corresponde a aproximadamente 40 átomos de Fe com um volume V de ≈ 0.48 nm³ ($D \approx 0.94$ nm). Este resultado é consistente com o tamanho da nanopartícula $D(XAS) \approx 1.0$ nm obtido por medidas EXAFS (ver Seção 4.1.3). Por conseguinte, o coeficiente de anisotropia magnética efetiva estimada é $K_{eff} = 11.7(6) \times 10^5$ J m⁻³. Mais uma vez, este valor é de uma ordem de magnitude maior do que para o Fe-*bulk* [35], além de maior do que a encontrada para o filme preparado a 80 K. Este aumento da

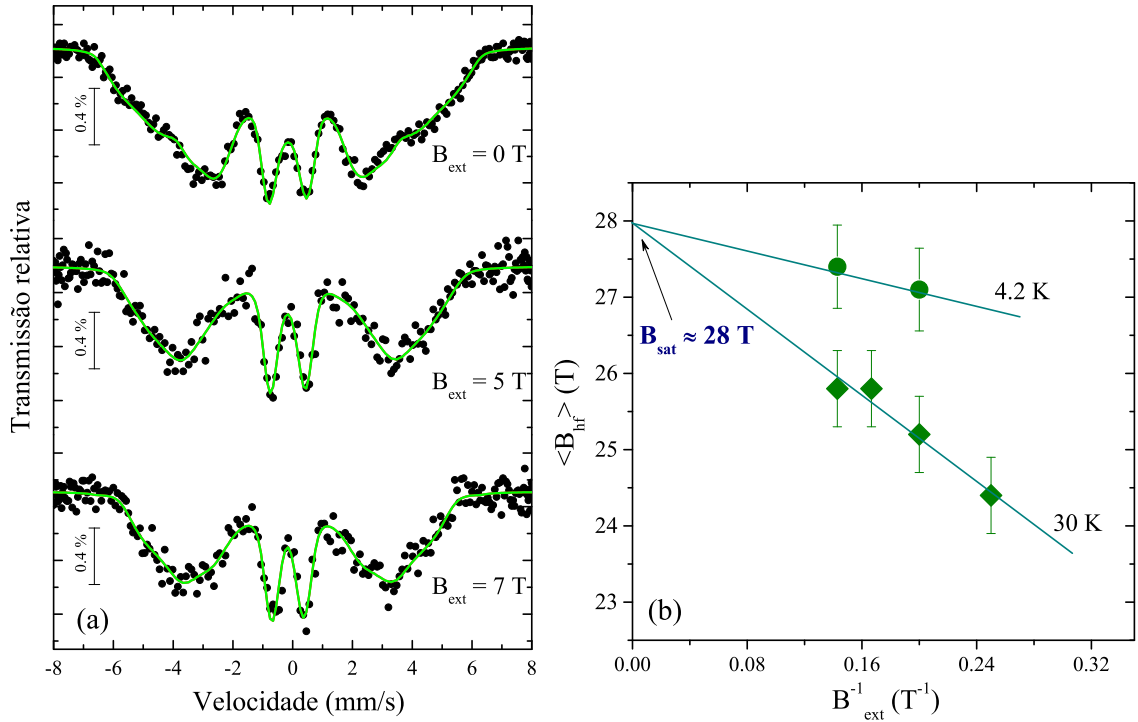


Figura 5.11: (a) Espectros Mössbauer medidos a 4.2 K com diferentes campos magnéticos aplicados, para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a RT. (b) Variação do campo magnético hiperfino médio $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ em função do B_{ext}^{-1} a $T = 4.2$ e 30 K para o mesmo filme.

anisotropia efetiva pode ser explicado assumindo uma elevada irregularidade de forma e a uma distribuição mais ampla do tamanho dos nano-clusters de Fe preparados a RT. Outra razão para o aumento da K_{eff} é a interação entre as partículas devido a maiores momentos magnéticos e a uma eventual aglomeração dos clusters.

Tamanho de partícula maior combinada com uma fracção superficial relativamente pequena de átomos de Fe podem ser também responsáveis pelo valor ligeiramente mais elevado de B_{hf} encontrado no filme preparado a temperatura ambiente, como mostram os dados na Figura 5.11. No entanto, os clusters de Fe formados a temperatura ambiente (RT) ainda são pequenos e, portanto, possuem valores ainda menores de B_{hf} (~ 28 T) quando comparado ao valor para o Fe-*bulk*.

5.1.2 Medidas de magnetização DC

Na seção anterior mostrou-se, através de espectroscopia Mössbauer, que cada partícula possui momento magnético interagindo com os vizinhos, nos filmes de Yb com 5.0 at.% Fe preparados a 80 K e RT. Para entender melhor o comportamento magnético, principalmente as interações entre os clusters de Fe, foram realizadas medidas sistemáticas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado. O filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K foi escolhido para realizar estas medidas.

5.1.2.1 Magnetização em função da temperatura

Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ nas modalidades chamadas ZFC (*zero-field-cooled*) e FC (*field-cooled*) foram realizadas. Os resultados são apresentados na Figura 5.12(a), para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K, obtidas em um campo magnético $\mu_0 H = 100$ mT. Enquanto que a curva $M(T)$ -FC apresenta um comportamento exponencial, com aumento contínuo da magnetização quando a temperatura é reduzida, a curva $M(T)$ -ZFC exibe um pico (máximo) em baixa temperatura, indicando um congelamento das flutuações de spin dos clusters. Este comportamento é típico de um sistema de clusters magnéticos monodomínios sem interação ou fracamente interagindo, com uma distribuição de temperatura de congelamento ou tamanho do clusters [93].

A temperatura que corresponde na posição do pico (máximo) foi rotulada como T_{\max} e está relacionada com a temperatura média de bloqueio ou congelamento dos clusters. Uma temperatura de congelamento médio de 4.5 K foi obtida, para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. A temperatura T_{irr} , abaixo da qual as curvas $M(T)$ -ZFC e $M(T)$ -FC exibem um comportamento irreversível, está associada com o bloqueio dos maiores clusters de Fe. Acima de T_{irr} , o sistema entra em um regime totalmente superparamagnético. Além disso, o aumento contínuo da magnetização FC com a diminuição da temperatura indica que as interações entre os clusters são muito fracas [87, 93].

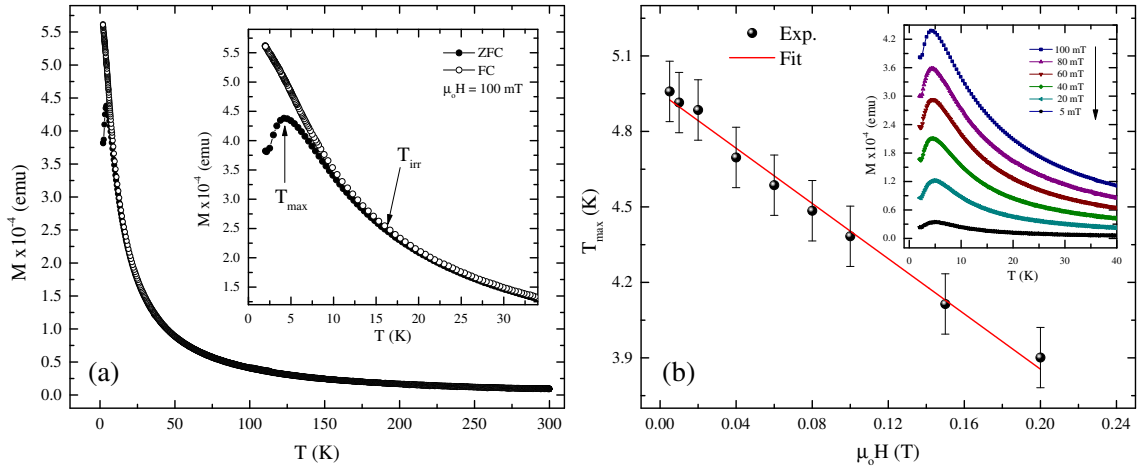


Figura 5.12: (a) Curvas de magnetização $M(T)$ -ZFC e $M(T)$ -FC obtidas em um campo magnético $\mu_0 H = 100$ mT para o filme preparado a 80 K. (b) Variação da T_{\max} em função do campo magnético aplicado. Inserida na figura são mostradas as curvas ZFC para diferentes campos aplicados.

Para estudar o comportamento do pico nas curvas ZFC, foram realizadas medidas de magnetização ZFC com diferentes campos magnéticos na faixa de 5 mT até 0.2 T. A Figura 5.12(b) mostra os valores obtidos de T_{\max} em função do campo magnético. Como é de se esperar, os valores de T_{\max} aumentam sistematicamente quando diminui o campo magnético, ou seja, o pico de magnetização ZFC se desloca para temperaturas baixas quando o campo magnético aplicado é incrementado. Em princípio, observa-se uma dependência praticamente linear.

Para explicar este comportamento, considere-se um sistema de partículas magnéticas com o mesmo volume e anisotropia magnética uniaxial [95, 96]. Para $T < T_B$ (temperatura de bloqueio) e sem campo magnético aplicado o momento magnético de cada partícula se situa ao longo do eixo fácil, isto é, as direções paralela e anti-paralela são energeticamente degenerados e separados por uma barreira de energia $K_u V$, com K_u a constante de anisotropia uniaxial. Os eixos de fácil magnetização das partículas são orientados de forma aleatória e a magnetização total do sistema é nula. Nestas condições, se um pequeno campo externo é aplicado ($H < H_K$, onde H_K é o

campo de anisotropia equivalente), o momento magnético de cada partícula se situa ao longo de uma direção que é próximo do eixo de fácil magnetização minimizando a energia livre. Somando as contribuições ao longo da direção do campo para todas as partículas, obtém-se uma pequena magnetização de baixo campo neste estado bloqueado. Quando a temperatura é aumentada até bem acima da temperatura de bloqueio ($T \gg T_B$), os momentos magnéticos das partículas podem inverter-se rapidamente entre as direções paralela e anti-paralela. Em geral, haverá uma distribuição do volume das partículas e, correspondentemente, uma distribuição de temperatura de bloqueio, caracterizada por um valor médio e largura. Assim, a dependência com a temperatura da magnetização ZFC a baixo campo, tal como ilustrado na Figura 5.12, é uma consequência do desbloqueio progressivo das partículas no filme quando a temperatura aumenta. O desbloqueio dos momentos dá origem a um aumento inicial da magnetização, contudo, para temperaturas suficientemente elevadas, basicamente todas as partículas são desbloqueadas e as suas contribuições superparamagnéticas para a magnetização total decresce de acordo com a lei de Curie-Weiss [62]. Portanto, uma medida da temperatura do pico (máximo) da magnetização ZFC desta maneira determina um valor médio proporcional à temperatura de bloqueio ou congelamento do sistema.

Para explicar como o T_{\max} muda quando o campo magnético externo é aumentado, como mostra a Figura 5.12(b), assume-se o caso especial em que um campo magnético externo H pequeno (em comparação com o campo de anisotropia) é aplicado ao longo da direção de fácil magnetização. Neste caso simples, para um momento que encontra-se inicialmente antiparalelo ao campo vira e torna-se paralelo ao campo a barreira de energia é reduzido de $K_u V$ até aproximadamente $K_u V - \mu H$. Enquanto que para uma mudança de paralelo ao antiparalelo a barreira aumenta de $K_u V$ até aproximadamente $K_u V + \mu H$. Portanto, no primeiro caso o valor medido de T_{\max} é reduzido e a capacidade do sistema ser inicialmente magnetizado aumenta. Nestas análises do efeito do campo magnético externo sobre as barreiras de energia foi considerando o sistema com anisotropia uniaxial. No entanto, num sistema real, existem várias contribuições à anisotropia total.

Nos sistemas mais complexos [97], a aplicação de um campo magnético externo altera a barreira de energia de $K_{\text{eff}}V$ para $K_{\text{eff}}V[1 \pm (H/H_a)]^\alpha$, onde K_{eff} é a constante de anisotropia efetiva, V é o volume, α é um parâmetro que depende do sistema ($\alpha = 2$ para sistemas ideais), o sinal \pm corresponde a uma troca do momento magnético paralelo para anti-paralelo (+) ou anti-paralelo para paralelo (-), $H < H_a$, onde H_a é o parâmetro de campo, que está relacionado com o campo de anisotropia (H_K) e a magnetização de saturação (M_s) de acordo com a relação:

$$H_a = 2H_K = \frac{2K_{\text{eff}}}{M_s}. \quad (5.4)$$

Com esta modificação da barreira de energia, usando a relação para o tempo de relaxação

$$\tau = \tau_o = \exp(K_{\text{eff}}V/k_B T), \quad (5.5)$$

onde τ_o é a constante de tempo característico, a dependência da temperatura T_{max} com o campo externo aplicado pode ser escrito como [96, 98]:

$$T_{\text{max}} = K_{\text{eff}}V \frac{1}{\zeta} \left[1 - \frac{H}{H_a} \right]^\alpha, \quad (5.6)$$

onde $\zeta = k_B \ln(\tau_m/\tau_o)$ e τ_m é o tempo de medida do equipamento. Neste caso assume-se o efeito do campo externo sobre o τ_o desprezível, Podemos escrever uma aproximação para sistemas nanoestruturados metálicos [96, 98] através da Equação 5.6, como:

$$T_{\text{max}} = K_{\text{eff}}V \frac{1}{\zeta} \left[1 - \left(\frac{H}{H_a} \right)^\alpha \right], \quad (5.7)$$

Usando a Equação 5.7 foram ajustados os dados para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K, com $\tau_m = 2$ s e $\tau_o = 10^{-9}$ s, como se observa na Figura 5.12(b). Os valores obtidos foram: $\alpha = 1$, $K_{\text{eff}}V = 105(5)$ $k_B K$, $H_a = 0.92$ T, para os clusters de Fe. Tomando o valor de magnetização de saturação de Fe-*bulk*, $M_s = 2.22 \mu_B/\text{at.} = 1.75 \times 10^6$ $\text{J T}^{-1}\text{m}^{-3}$ e usando a Equação 5.4, a constante de anisotropia efetiva é determinada $K_{\text{eff}} = 8.1(5) \times 10^5$ Jm^{-3} para o filme preparado a 80 K. Este resultado está de acordo com o valor obtido por espectroscopia Mössbauer [94], como foi mostrado na Seção 5.1.1. Este valor é uma ordem de grandeza maior do que o valor da

constante de anisotropia para Fe-*bulk* [$K_{\text{eff}}(\text{Fe}) = 4.8(2) \times 10^4 \text{ J m}^{-3}$], que também é consistente com os valores reportados para outros sistemas de nanopartículas de Fe e Co, nos quais as constantes de anisotropia são maiores do que os dos seus homólogos em *bulk* [14, 87, 93, 96].

No caso de nanopartículas as principais contribuições para a anisotropia magnética surgem de tensões, efeitos de superfície, bem como da forma das partículas, que não escalam com o volume das partículas [96, 99]. Conseqüentemente, a energia de anisotropia magnética $K_{\text{eff}}V$, a qual é apropriada para as amostras *bulk*, obtida por esta técnica resultará valores muito grandes e, por conseguinte, elevados valores de K_{eff} . O que implica que, ao contrário das amostras *bulk*, K_{eff} não é realmente uma propriedade volumétrica no caso das nanopartículas [96]. Para esclarecer este comportamento, fazemos o fato de obter o volume a partir do resultado obtido para K_{eff} e da energia de anisotropia $K_{\text{eff}}V = 105(5) \text{ k}_B\text{K}$ obtida do ajuste dos dados. Em princípio, é possível obter o tamanho dos clusters, ou seja, o volume V . O resultado mostra $V = 1.78 \text{ nm}^3$, o seja, $\langle D \rangle = 1.5 \text{ nm}$. Este resultado do volume é elevado se comparado com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, onde mostra $V \sim 0.4 \text{ nm}^3$.

Esta diferença pode ser explicada, tomando o modelo reportado por Tournus e Tamion [100]. Está claro que a T_{max} está relacionada com a constante de anisotropia K_{eff} , mas também depende fortemente da distribuição do tamanho de partículas. Como T_{max} não é a temperatura de bloqueio ou congelamento dos momentos dos clusters, a temperatura de bloqueio é definida apenas para uma dada energia de anisotropia magnética, porém sempre é possível definir um determinado volume que corresponderia ao T_{max} . Contudo, tal volume não tem uma relação simples com a distribuição do tamanho dos clusters. Particularmente, este não é o volume médio. De acordo com Tournus e Tamion [100], a relação de T_{max} e K_{eff} ocorre através do volume V_{max} , definido como: $V_{\text{max}} = V_{\text{lim}}(T_{\text{max}})$. Ou seja, o volume obtido, neste caso, seria um volume maior do que o volume que corresponderia à T_{max} , o que mostra o resultado obtido acima. Usando este modelo, o resultado seria: $K_{\text{eff}}V_{\text{max}} = 105 \text{ k}_B\text{K}$, que quando comparado com o resultado Mössbauer ($K_{\text{eff}}V = 22 \text{ k}_B\text{K}$) resulta muito

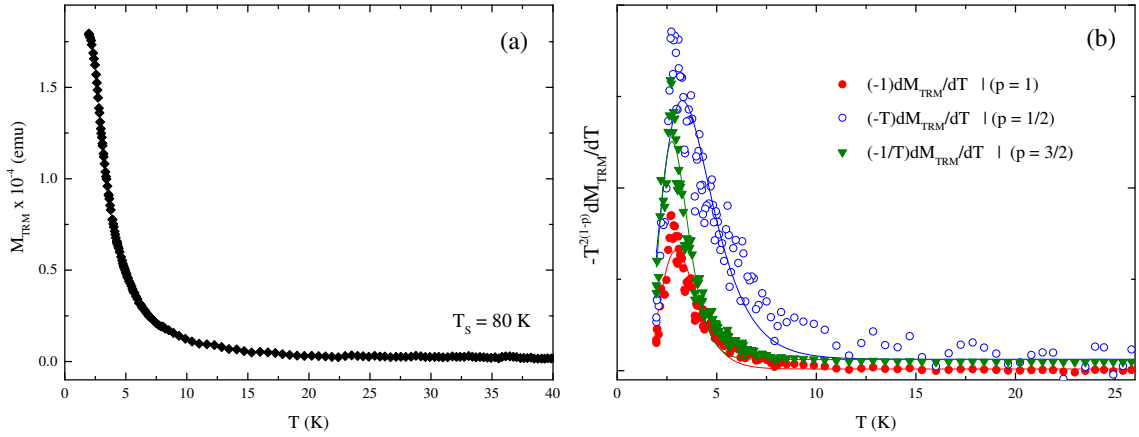


Figura 5.13: (a) Curva de M_{TRM} em função da temperatura. (b) $-T^{2(1-p)}dM_{\text{TRM}}/dT$ ($p = 1, 1/2$ e $3/2$) em função da temperatura. As linhas são os ajustes usando a função log-normal, como descrito no texto.

maior, concordando com o modelo. Este elevado valor de volume V_{max} poderia ser devido às interações entre clusters ou aglomerações dos clusters de Fe.

A fim de obter informações adicionais sobre: (i) a mudança do máximo (pico) nas curvas de magnetização ZFC, (ii) como é a distribuição da barreira de energia de anisotropia magnética presente no filme, medidas de magnetização termo-remanente (TRM) foram realizadas no intervalo de temperatura 3 – 300 K. Em princípio, a curva M_{TRM} pode ser obtida através de uma aproximação definida como $M_{\text{TRM}} = M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}}$ [100, 101]. Uma maneira mais exata de obter as curvas de M_{TRM} é de acordo com o protocolo de medidas TRM. Nas medidas de TRM, a amostra é resfriada de 300 até 3 K em um campo magnético externo de 100 mT; em seguida, o campo é desligado e a magnetização é medida durante o aquecimento até 300 K.

A Figura 5.13(a) mostra a curva de M_{TRM} na faixa de temperatura de 3 – 40 K, para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. Observa-se que a magnetização TRM diminui com o aumento da temperatura até aproximadamente 25 K e atinge um valor praticamente constante e próximo de zero em altas temperaturas. Isto indica que praticamente todas as nanopartículas alcançaram o estado superparamagnético.

Depois de resfriar com campo as nanopartículas são congeladas para $T < T_B$. Apesar do campo magnético ser desligado a 3 K, a barreira de energia de anisotropia magnética bloqueia qualquer mudança na direção de magnetização. As barreiras de energia de anisotropia usualmente apresentam uma larga distribuição em amostras nanopartículas por várias razões, como por exemplo a distribuição do tamanho de partículas e a distribuição dos ângulos entre os eixos de fácil magnetização.

Quando a temperatura aumenta, algumas das nanopartículas são capazes de superar a sua barreira de energia graças a sua energia de ativação térmica $k_B T$. Por conseguinte, a direção da magnetização de cada nanopartícula termicamente ativada começa a virar aleatoriamente mais rápido do que o tempo de medida do equipamento. Portanto, a magnetização total das nanopartículas diminui com o aumento da temperatura, como pode ser observado na Figura 5.13(a) para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. A forma simples de relacionar a curva M_{TRM} com a distribuição da barreira de energia de anisotropia é dada por [101]:

$$f(E) \propto \frac{dM_{\text{TRM}}}{dT}. \quad (5.8)$$

Esta relação pode ser muito útil para ter uma idéia sobre a distribuição de energia de anisotropia magnética das nanopartículas. Madsen *et al.* [102] mostraram uma relação entre a curva de M_{TRM} e a distribuição de temperatura de bloqueio para sistemas de nanopartículas. Nesta relação, a magnetização abaixo da temperatura de bloqueio depende do volume das partículas, ou seja, da distribuição do tamanho das nanopartículas. Num outro trabalho teórico Tournue *et al.* [100] apresentaram uma expressão mais exata, da relação da distribuição de temperatura de bloqueio com a curva de M_{TRM} . Baseado nestes trabalhos, foi obtido uma relação mais geral aplicável para sistemas complexos como os filmes estudados neste trabalho:

$$-T^{2(1-p)} \frac{dM_{\text{TRM}}}{dT} = \rho(T) \quad (5.9)$$

onde $\rho(T)$ é a distribuição de temperatura de bloqueio. O parâmetro $p = 1$ para nanopartículas ferromagnéticas de tamanho uniforme, $p = 1/2$ para nanopartículas antiferromagnéticas, e $p = 3/2$, para o caso nanopartículas com uma distribuição

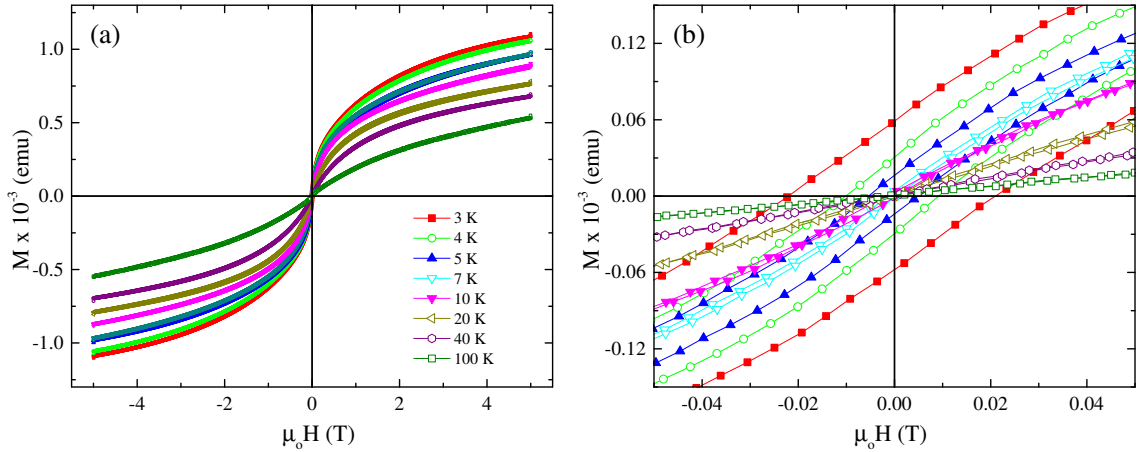


Figura 5.14: (a) Curvas de histerese a diferentes temperaturas, para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. (b) Amplificação da parte central.

de tamanho. A Figura 5.13(b) mostra as distribuições de $\rho(T)$ obtidas a partir da curva de M_{TRM} usando a Equação 5.9 para $p = 1, 1/2$ e $3/2$. As distribuições foram ajustadas com a função log-normal. Observa-se que $p = 3/2$ é o melhor ajuste para uma distribuição log-normal, com $T_f = 4.9$ K, e uma dispersão $\sigma = 0.3$. No entanto, para $p = 1$ e $1/2$ observa-se uma baixa qualidade no ajuste [94].

5.1.2.2 Magnetização em função de campo aplicado

Na Figura 5.14(a) são apresentadas as medidas de magnetização em função do campo externo (B_{ext}), realizadas a diferentes temperaturas após um processo ZFC, para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. Observa-se um comportamento tipo superparamagnético para as temperaturas acima de 5 K, o que justifica a ausência de histerese nas curvas de $M(H)$. Porém, para $T < 5$ K as curvas revelam uma pequena coercividade, como podemos ver na Figura 5.14(b). De fato, uma coercividade de 220 Oe é observada para a curva medida a 3 K. Este comportamento típico de natureza ferromagnética revela um ordenamento dos momentos magnéticos, isto é, há um crescimento da fração dos clusters no estado bloqueado dos momentos, com o decréscimo da temperatura. Este resultado indica uma temperatura de bloqueio

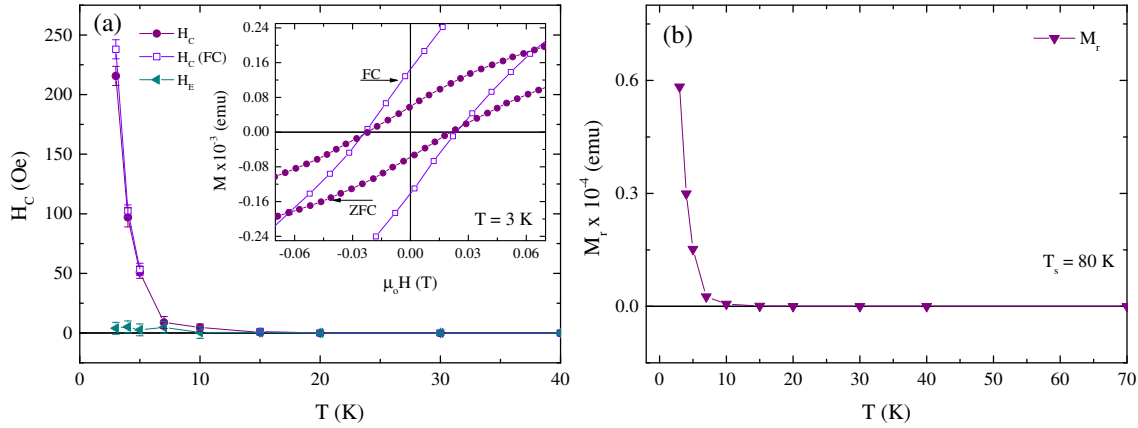


Figura 5.15: (a) Dependência com a temperatura do campo coercivo após ZFC (H_C) e após FC ($H_C(FC)$). Inserida na figura: detalhe dos ciclos de histerese ZFC e FC medidas a 3 K. (b) Magnetização remanente obtidos a partir das curvas de histerese da Figura 5.14(a) em função da temperatura.

em torno de 5 K, tal como foi observado nas primeiras medidas de magnetização, mostrada na Seção 4.2. A magnetização não satura mesmo até um campo magnético aplicado de 5 T. Este comportamento de não saturação é provavelmente devido à presença de uma maior fração de pequenas partículas ou clusters na amostra, que ainda permanecem no estado paramagnético.

Medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado foram realizadas após um resfriamento desde 300 K com campo aplicado (FC), em diferentes temperaturas na faixa de 3 – 20 K. A Figura 5.15(a) mostra a dependência com a temperatura do campo coercivo após ZFC (H_C) e após FC ($H_C(FC)$). Observa-se que o campo coercivo aumenta mais rapidamente abaixo da temperatura de 10 K, indicando um maior número de momentos magnéticos ordenados. Comportamento similar a este pode ser observado também na magnetização remanente M_r (Figura 5.15(b)). Não há diferenças significativas entre H_C e $H_C(FC)$, como é mostrado no gráfico inserido na Figura 5.15(a). Isto indica um sistema de momentos magnéticos congelados desordenadamente, característica de sistemas *super-spin-glass* ou *cluster-glass*. A ausência

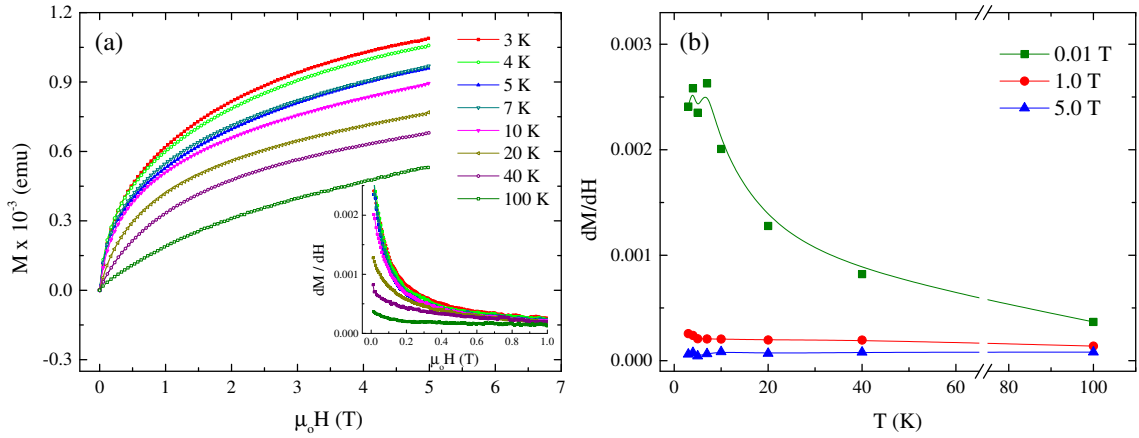


Figura 5.16: (a) Curvas de magnetização inicial a diferentes temperaturas, incluindo dM/dH na faixa de campo 0 – 1.0 T. (b) Dependência com a temperatura de dM/dH para campos $\mu_0 H = 0.01, 1.0$ e 5.0 T.

do campo de *exchange bias* (H_E), como mostrado na Figura 5.15(a), indica a não existência de anisotropia devido a uma camada superficial desordenada significativa, ou seja, a ausência de um sistema tipo *core-shell* (caroço-casca) visível.

Curvas de magnetização inicial (curva virgem) foram realizadas a diferentes temperaturas na faixa de 3 – 100 K, como se mostra na Figura 5.16(a). Observa-se um rápido aumento da magnetização para baixos campos H , com dM/dH aumentando continuamente conforme diminui o campo H , como se mostra na figura inserida. As curvas para campo baixo ($\mu_0 H < 1$ T) mostram um caráter cada vez mais acentuado com a diminuição da temperatura. Isto pode-se apreciar pelo aumento da inclinação da magnetização para um campo de 0.01 T, na curva $(dM/dH)_{0.01T}$ da Figura 5.16(b), mostrando-se mais acentuada abaixo de 20 K. Este comportamento indica uma mudança na anisotropia com a diminuição da temperatura [101]. Para altos campos ($\mu_0 H > 1$ T), as curvas mostram um caráter não saturante, aumentando ligeiramente com a diminuição da temperatura, como é indicado pela inclinação da magnetização, $(dM/dH)_{5T}$ (ver Figura 5.16(b)). Este comportamento pode ser explicado como sendo devido a uma desordem dos momentos (spins), o chamado *spin-canting*.

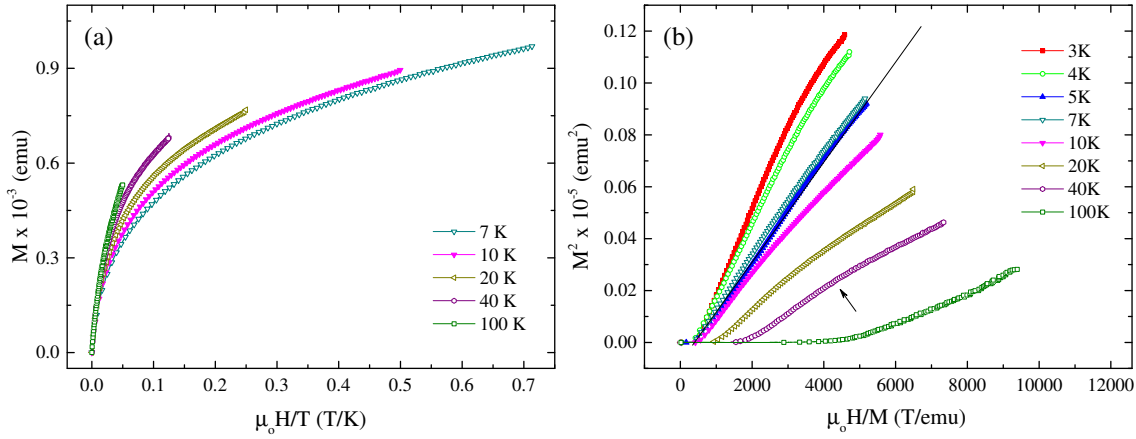


Figura 5.17: (a) Curvas de magnetização inicial em função de H/T para $T > T_B$. (b) Gráficos de Arrot a diferentes temperaturas.

As nanopartículas com natureza ferromagnética muitas vezes se comportam como um sistema superparamagnético acima da temperatura de bloqueio. Para verificar se os clusters de Fe em nosso filme tem caráter superparamagnético, foram plotados a magnetização (M) em função do campo sob a temperatura (H/T) para diferentes temperaturas $T > T_B$ como mostra a Figura 5.17(a). De acordo com o modelo de Langevin, estas curvas (M vs H/T) a diferentes temperaturas devem sobrepor-se a uma única curva para um sistema superparamagnético. De acordo com a Figura 5.17(a), observa-se que as curvas não se sobrepõem. Este resultado sugere fortemente a não existência de um comportamento superparamagnético ideal na amostra. Este comportamento é provavelmente devido a efeitos de aglomeração dos clusters e/ou às interações entre as partículas presentes até mesmo a 100 K.

Os gráficos de Arrot (M^2 vs H/M) num intervalo de 3 – 100 K são apresentados na Figura 5.17(b). Observa-se que as curvas não são retas ou paralelas entre elas em altos campos magnéticos. Todas as curvas isotérmicas acima de 5 K são curvadas para baixo no final da curva e convergem para a origem. Observa-se uma mudança na inclinação das curvas para $T < 100$ K (veja a pequena seta na Figura 5.17(b)), indicando a presença de interação entre as partículas.

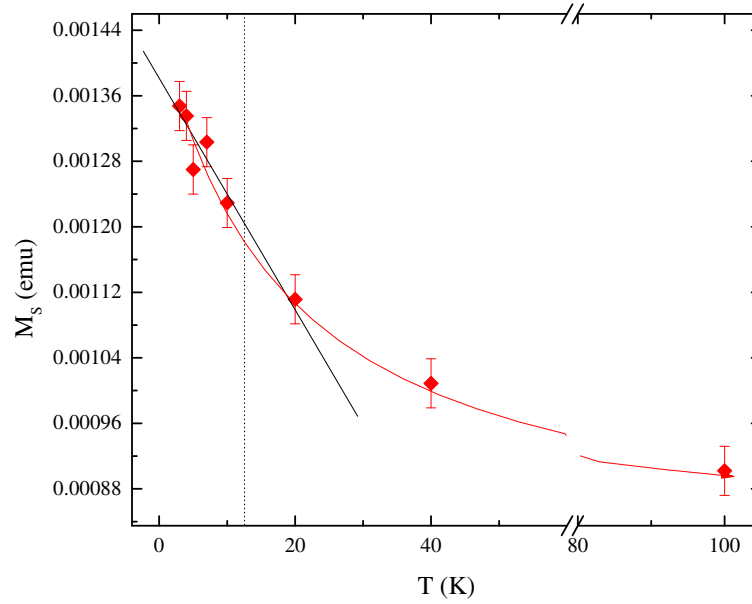


Figura 5.18: Dependência com a temperatura da magnetização de saturação (M_s) para o filme preparado a 80 K.

A dependência com a temperatura da magnetização de saturação M_s , na faixa de 3 e 100 K, é mostrada na Figura 5.18. Com a diminuição da temperatura, observa-se um aumento quase linear da M_s na faixa estudada. Para $T < 20$ K a magnetização de saturação mostra um aumento mais rápido, revelando que existe uma contribuição adicional na magnetização em baixas temperaturas. Este aumento notório de M_s a baixas temperaturas também pode ser devido ao congelamento da estrutura desordenada dos momentos, ou seja, pela não colinearidade dos momentos dos clusters de Fe, fenômeno chamado tipo *spin-canting* [101].

5.1.2.3 Medidas MEM, IRM, DCD

Para investigar o efeito dinâmico fora do equilíbrio no filme foram realizadas medidas de efeito de memória magnética depois de um processo ZFC e FC. A Figura 5.19 mostra as duas curvas de magnetização ZFC com um campo magnético externo de 100 mT na faixa de temperatura 2 – 100 K. A curva de referência M_{ref} (azul) foi

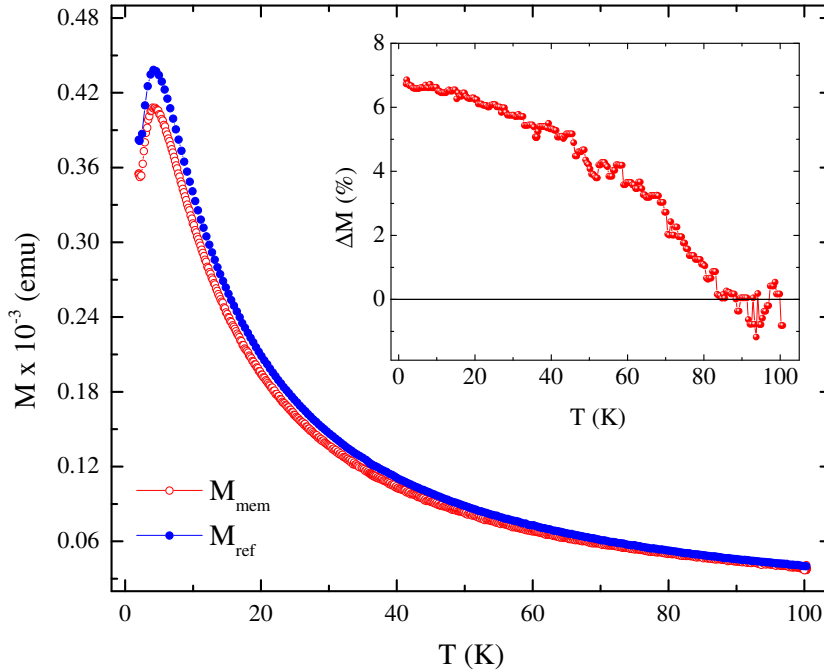


Figura 5.19: Curva de magnetização referência ZFC (azul) e memória ZFC (vermelha). Inserida na figura encontra-se a diferença relativa percentual ($\Delta M = (M_{\text{ref}} - M_{\text{mem}}) / M_{\text{ref}}$) entre a curva M_{mem} e a curva M_{ref} .

obtida com o procedimento ZFC normal. A curva de memória M_{mem} (vermelho) foi obtida da mesma forma, mas depois de manter a amostra durante 1 h (chamado tempo de espera) à temperatura $T = 2$ K em campo zero. Observa-se uma diminuição da magnetização na curva de memória ZFC na faixa de 2 até ~ 80 K. Inserida na Figura 5.19 se apresenta a dependência com a temperatura da diminuição relativa percentual da curva de memória em relação à curva de referência, ou seja: $\Delta M = (M_{\text{ref}} - M_{\text{mem}}) / M_{\text{ref}}$. Este comportamento é típico em sistemas tipo *spin-glass* e é devido ao relaxamento, durante o tempo de espera para uma configuração mais estável dos momentos, característica atribuída às interações entre as partículas.

A Figura 5.20 mostra as curvas de magnetização memória FC. A curva de referência (preto) foi obtida num procedimento FC habitual, com campo magnético externo de 100 mT. A segunda curva (azul) foi obtida durante o resfriamento da

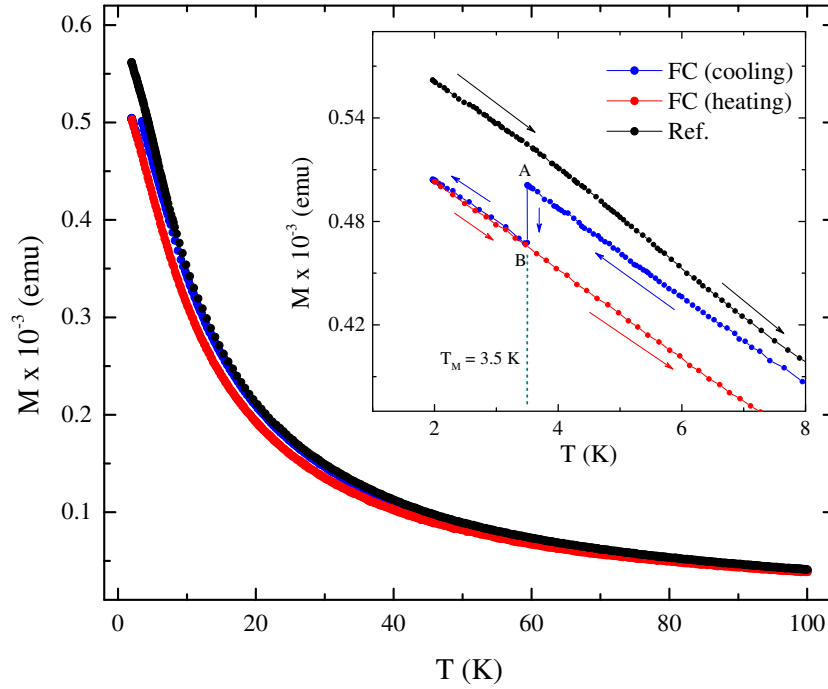


Figura 5.20: Curva referência FC (preto), curva FC obtida durante o resfriamento tipo degrau (azul), mantendo a amostra na $T_M = 3.5$ K durante 1 h. A curva vermelha representa a curva FC obtida durante o aquecimento da amostra.

amostra a partir de RT até 3.5 K, mantendo a amostra durante 1 h (chamado de tempo de espera, t_w) nesta temperatura ($T_M = 3.5$ K). Durante este tempo de espera o campo magnético externo foi desligado. Em seguida, o campo foi retomado e a medida da magnetização $M(T)$ continua até 2 K, com campo aplicado (FC). A terceira curva (vermelho) foi registrada aquecendo a amostra com as mesmas condições de um processo FC. Um comportamento "tipo salto" é observado, para a segunda curva $M(T)$, como podemos observar na Figura 5.20, ou seja, um salto do ponto A para o ponto B durante o tempo de espera, justamente na T_M . Este comportamento revela o efeito de envelhecimento (*aging*) durante o tempo de espera, mas não mostra o efeito de rejuvenescimento (*rejuvenation*) entre os pontos B e A (ver curva vermelha da Figura 5.20), efeito característico de sistemas tipo-*spin-glass* canônico [47].

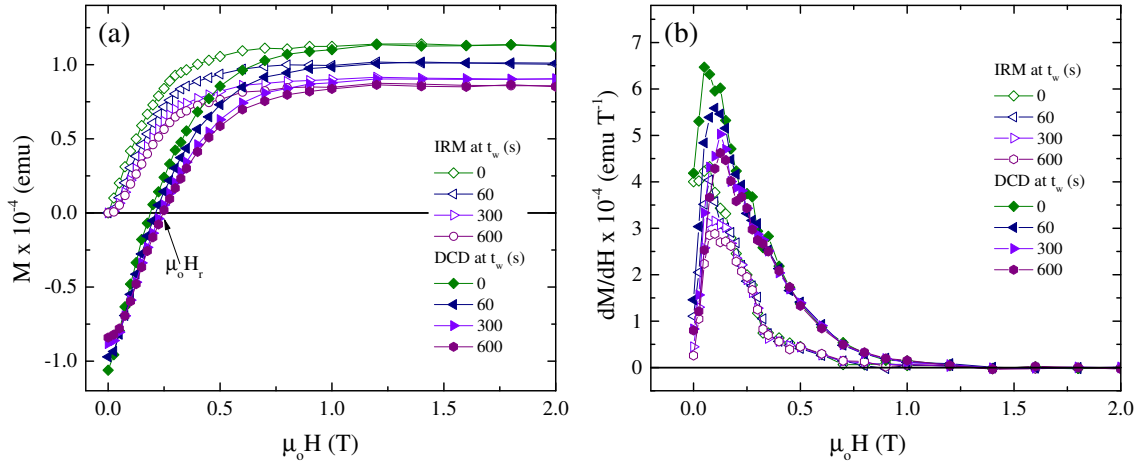


Figura 5.21: (a) Curvas de magnetização remanente IRM (símbolos vazios) e DCD (símbolos cheios) para diferentes tempos de espera. (b) dM/dH em função do campo aplicado H .

Nestas partículas ultra-finas de Fe imersos na matriz de Yb, a presença da interação entre as partículas parece influenciar fortemente nas propriedades magnéticas, principalmente a baixas temperaturas. A fim de entender estas interações entre os clusters de Fe, foram realizadas medidas de magnetização remanente IRM e DCD em função de campo magnético aplicado. Os procedimentos de medida foram descritos na Seção 4.2. Estas medidas foram realizadas a temperatura $T = 3$ K, com campos magnéticos aplicados de até 5 T. O resultado pode ser visto na Figura 5.21(a) para diferentes tempos de espera t_w .

Para um sistema de nanopartículas não interagentes, as curvas DCD e IRM estão relacionados de acordo com o modelo de Wohlfart [101, 103]:

$$M_{\text{DCD}} = 1 - 2M_{\text{IRM}}. \quad (5.10)$$

Esta equação implica que o desvio da linearidade, no gráfico de M_{DCD} versus M_{IRM} (chamado gráfico de Henkel), está diretamente relacionado com a presença de interações entre as nanopartículas. No caso do filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K, observa-se claramente um desvio do comportamento linear (ver Figura 5.22(a)).

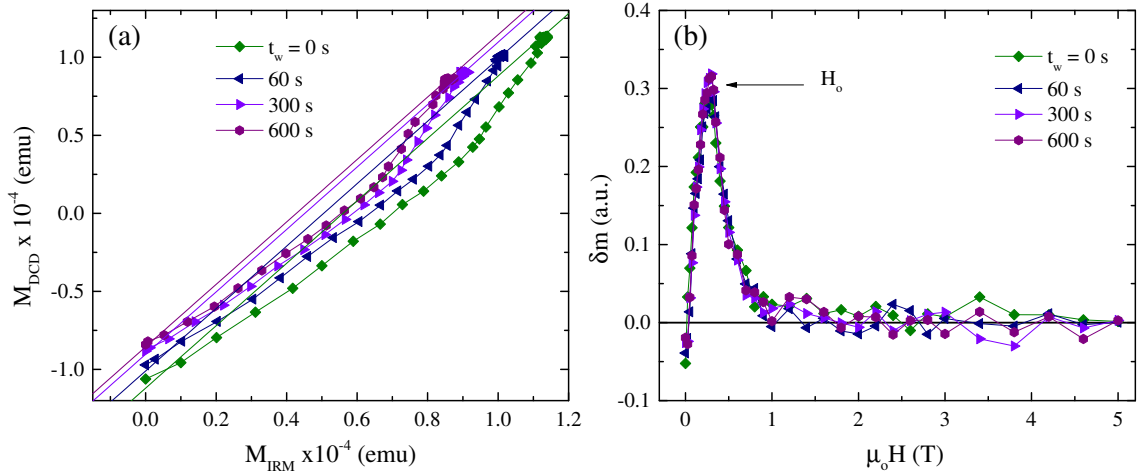


Figura 5.22: (a) Gráficos de Henkel para diferentes tempos de espera ($t_w = 0, 60, 300$ e 600 s); (b) Gráficos para a função δm definida na Equação 5.11.

As linhas teóricas de regimes não interagentes, que correspondem ao modelo de Wohlfart, também são mostradas na Figura 5.22(a). Este resultado revela uma interação entre os clusters de Fe [72, 103]. A presença de qualquer tipo de interação entre os momentos magnéticos dos clusters de Fe faz com que a igualdade da Equação 5.10 não seja satisfeita. Portanto, para investigar o tipo de interação, usamos a quantidade δm , comumente usado para obter a intensidade da interação entre partículas. Esta quantidade é definida como [101]:

$$\delta m = M_{\text{DCD}} - (1 - 2M_{\text{IRM}}). \quad (5.11)$$

Na Figura 5.22(b) obtém-se δm para o filme preparado a 80 K. No caso de sistemas superparamagnéticos, um gráfico linear em zero é observado. Valores negativos de δm indicam uma interação tipo desmagnetizante e valores positivos correspondem ao fato de que esta interação favorece a magnetização da amostra. Neste caso, percebe-se valores não nulos e positivos de δm , para os diferentes tempos de espera t_w (ver Figura 5.22(b)), o que indica que as partículas estão interagindo principalmente com interação de tipo troca (*exchange interaction*). Ou seja, a interação de troca é mais forte do que a interação dipolar, caso haja.

A alta concentração de Fe e as possíveis aglomerações dos clusters seriam a causas mais importantes para uma maior contribuição do termo de troca em relação às interações entre os clusters. Esta interação que tende a aumentar a magnetização da amostra, cujo o efeito é de curto alcance, passa a ser mais considerável devido à uma maior proximidade entre as nanopartículas (aglomerados de clusters). Com a pequena distância entre os clusters, os spins mais externos dos clusters próximos passam a interagir entre si, tendendo a um alinhamento entre seus momentos, o que leva a esta tendência à magnetização da amostra.

Os campos H_o que correspondem aos máximos das curvas de δm foram determinados em torno de $H_o = 0.3$ T. Este valor de H_o é associado à intensidade da interação média entre os clusters de Fe a $T = 3$ K, o qual indica uma fraca interação. Este resultado está consistente com os resultados Mössbauer, onde foi obtido nanopartículas fracamente interagindo, porém esta interação poderia resultar de duas contribuições: uma magnetizante (interação de troca) e o outro do tipo dipolar desmagnetizante. Como a análise feita a partir das curvas de IRM e DCD não separa os dois tipos de interação (troca e dipolar), uma análise cuidadosa deve ser feita. Contudo, como uma alta densidade de nanopartículas de Fe é considerada no filme de (5.0 at.% Fe)Yb não significa que não haja (e provavelmente há) a interação do tipo dipolar, porém ela não é expressiva quando comparada à troca.

5.1.2.4 Relaxação $M(t)$

Estudos adicionais sobre o comportamento magnético do tipo *spin-glass* foram realizados por medidas de relaxação da magnetização ZFC [104]. A amostra foi resfriada a partir da temperatura ambiente até 3.5 K com uma taxa de resfriamento de 5 K/min sem campo magnético aplicado, e mantido a esta temperatura durante uma hora. Posteriormente, um campo magnético $\mu_o H = 100$ mT foi aplicado e os dados de magnetização $M(t)$ foram coletados imediatamente. A Figura 5.23 mostra a magnetização $M(t)$ -ZFC em função do tempo. Observa-se que a curva de magnetização $M(t)$ tem um comportamento incomum. Os dados da magnetização foram coletados a 3.5 K. Nesta temperatura, há um aumento contínuo da magnetização até 340 s

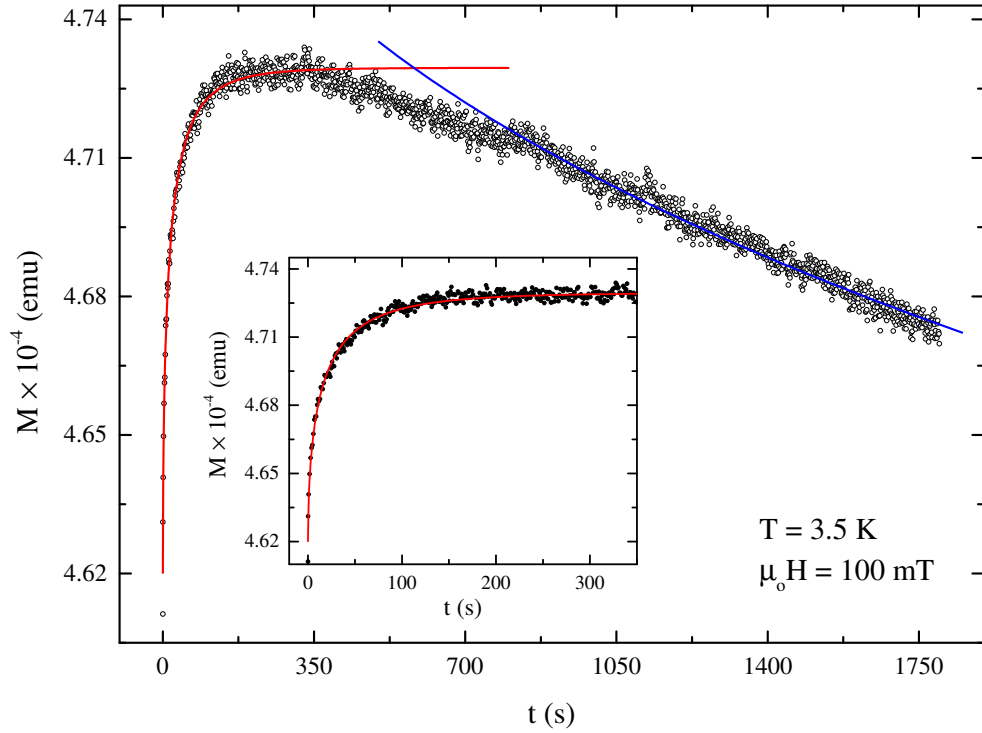


Figura 5.23: Dependência com o tempo da magnetização para o filme preparado a 80 K medido a 3.5 K. Os dados foram coletados imediatamente após a aplicação do campo magnético $\mu_0 H = 100$ mT. A linha sólida é o ajuste usando a Equação 5.12.

(como se observa na Figura 5.23). Para a faixa de tempo (t) < 350 s foi ajustado, usando o modelo para sistemas diluídos a baixas temperaturas $M(t)$ [105, 106]:

$$M(t) = M(0)[1 + \beta \exp(-(t/\tau)^\alpha)], \quad (5.12)$$

onde $M(0)$ é a magnetização em $t = 0$, τ é o tempo de relaxação característico dependente da T , α é um parâmetro que depende do tempo de relaxação.

O resultado do ajuste teórico utilizando a Equação 5.12 pode ser visto no gráfico inserido na Figura 5.23. Foram obtidos os seguintes parâmetros: $M(0) = 4.73 (1) \times 10^{-4}$ emu, $\beta = 0.023$, $\tau = 16.3 (3)$ s, $\alpha = 0.557$ ($n = 1 - \alpha = 0.443$). A magnetização atinge o seu máximo depois de aproximadamente 340 s e depois começa a diminuir (ver Figura 5.23). Este comportamento da magnetização com o tempo está relacionado

com a competição entre dois processos de relaxação distintos. Justamente depois de aplicado o campo magnético, um processo de relaxação com inclinação positiva domina a magnetização. O processo de relaxação com inclinação negativa domina depois de cerca de 350 s. A natureza do primeiro comportamento está associado ao aumento do alinhamento dos momentos dos clusters do tipo ferromagnético, enquanto que a contribuição de relaxação com inclinação negativa não é clara. Assumimos que este efeito é causado pelos processos que ocorrem nas interfaces entre os clusters ferromagnéticos e a matriz paramagnética Yb, uma característica possível em sistemas *cluster-glass* ou *super-spin-glass* [106].

5.1.3 Medidas de magnetização AC

A fim de obter uma melhor compreensão do comportamento magnético dos clusters de Fe, tais como os tempos de relaxação e as barreiras de energia, foram realizadas medidas de magnetização AC, para frequências entre 100 Hz e 10 kHz. Este método é altamente adequado para o estudo de sistemas tipo *spin-glass*, *cluster-glass*, ou superparamagnético. O filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado à temperatura ambiente, foi escolhido para fazer as medidas de magnetização AC.

A Figura 5.24 mostra as componentes (a) real (χ') e (b) imaginária (χ'') da susceptibilidade em função da temperatura, as quais foram obtidas em diferentes frequências de campo AC. Como podemos observar, ambas componentes de χ_m (χ' e χ'') exibem picos relativamente amplos que mudam com a variação da frequência do campo AC. Este comportamento pode ser resultado de um processo de congelamento/bloqueio dos momentos. A temperatura da posição do máximo da curva χ' vs T será rotulada como T_f . Para $f = 100$ Hz, a posição do pico em temperatura é semelhante ao pico na curva magnetização DC (ZFC), com um pequeno deslocamento ou mudança devido à diferença na resposta do sistema aos campos DC e AC. A curva $\chi'(T)$ revela que a intensidade do pico diminui e se desloca para temperaturas maiores com o aumento da frequência do campo AC, como observa-se na Figura 5.24(a). Este tipo de comportamento é comumente encontrado em sistemas magnéticos tipo *spin-glass* ou *cluster-glass* [45, 107].

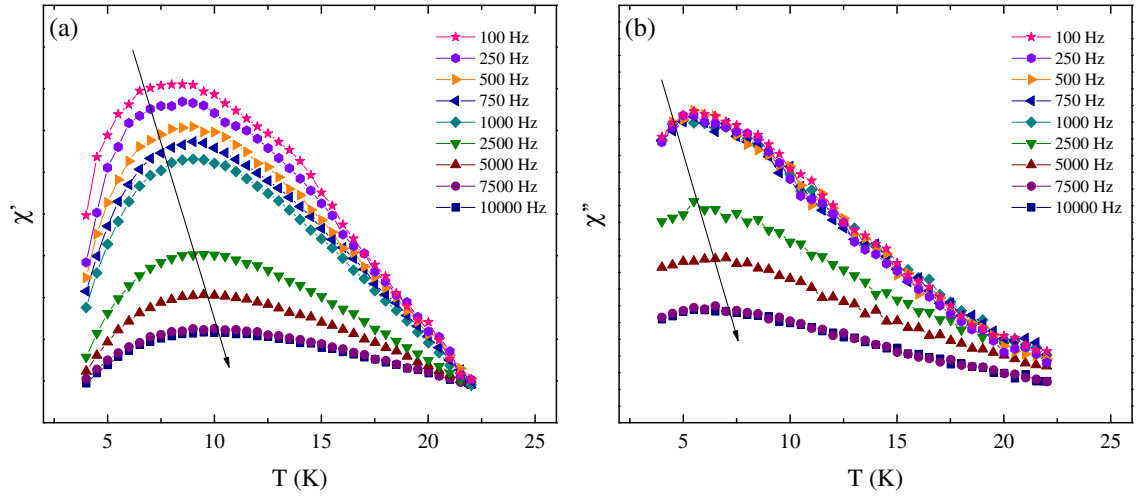


Figura 5.24: Dependência das componentes real χ' (a) e imaginária χ'' (b) da magnetização AC (χ_m) com a temperatura, medido em diferentes frequências (100 Hz – 10 kHz), para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a temperatura ambiente.

A magnitude do pico da componente imaginária $\chi''(T)$ também diminui com o aumento da frequência do campo AC. Este comportamento é diferente ao de um sistema *spin-glass* canônico, em que se espera um aumento da magnitude do pico com o aumento da frequência do campo AC [107]. Este comportamento pode ser uma evidência indireta de um estado *cluster-glass*. Além disso, deve notar-se que esta redução significativa da amplitude do componente imaginário $\chi''(T)$, com o aumento da frequência f , é uma característica contrária ao encontrado em sistemas com interações dipolares dominantes entre os clusters de Fe [108, 109]. Em particular, pode-se observar que T_f muda de 7.9 K para $f = 10^2$ Hz a 9.9 K para $f = 10^4$ Hz. Pequenas mudanças similares da temperatura de posição do pico também foram reportados para sistemas tipo *cluster-glass* [110].

Um parâmetro empírico muito útil para comparar a sensibilidade de T_f com a frequência do campo AC em diferentes sistemas é definido por:

$$\kappa = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log_{10}(f)} \quad (5.13)$$

Este parâmetro representa a variação relativa da temperatura T_f pela variação de

uma década em frequência f . Para o filme (5.0 at.% Fe)Yb preparado à temperatura ambiente, foi obtido $\kappa = 0.12$, que é maior do que o valor típico para um sistema *spin-glass* canônico, onde κ espera-se ser menor do que 0.015 [45, 47, 108]. Este valor, também é menor do que os valores típicos para sistemas superparamagnético ideais, que se encontram no intervalo de 0.3 – 0.5 [45, 47, 106]. No entanto, o valor de $\kappa = 0.12$ é comparável para sistemas *cluster-glass* ($\kappa \sim 0.05 - 0.18$), que se manifesta como um conjunto de clusters magnéticos interagindo, logo abaixo da T_f , como será discutido mais abaixo [45, 108].

A fim de caracterizar o processo de congelamento dos nano-clusters magnéticos de Fe, foi analisada a dependência com a frequência da T_f usando a lei de Vogel-Fulcher [111, 112]:

$$f = f_o \exp \left[\frac{-E_a}{k_B (T_f - T_o)} \right] \quad (5.14)$$

válido para $T_f \geq T_o$, onde f_o é a frequência individual característica dos clusters para superar uma barreira de energia E_a . Em nosso caso, esta energia de ativação E_a caracteriza a barreira potencial de anisotropia que separa as conformações dos clusters com spins opostos. T_o é a temperatura de Vogel-Fulcher, que quantifica a intensidade das interações entre os clusters magnéticos. Para $T_o = 0$ significa que não há interação entre os clusters e a lei de Vogel-Fulcher transforma-se em lei de Arrhenius [47], que descreve um sistema nanopartículas não interagentes.

Na Figura 5.25 encontram-se os resultados experimentais para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado à temperatura ambiente para uma série de frequências características escolhidas f_o na faixa entre GHz e THz. Observa-se uma dependência linear entre T_f e $1/\ln(f_o/f)$ e é possível o ajuste usando a Equação 5.14. Assim, os parâmetros obtidos do ajuste, E_a e T_o , para cada frequência característica, são apresentados na Tabela 5.2. Os valores das temperaturas de Vogel-Fulcher são compatíveis com sistema de nano-clusters de Fe fracamente interagindo. Este comportamento é também suportado pela completa polarização da magnetização observada nas medidas Mössbauer com campo magnético aplicado, como foi mostrado anteriormente.

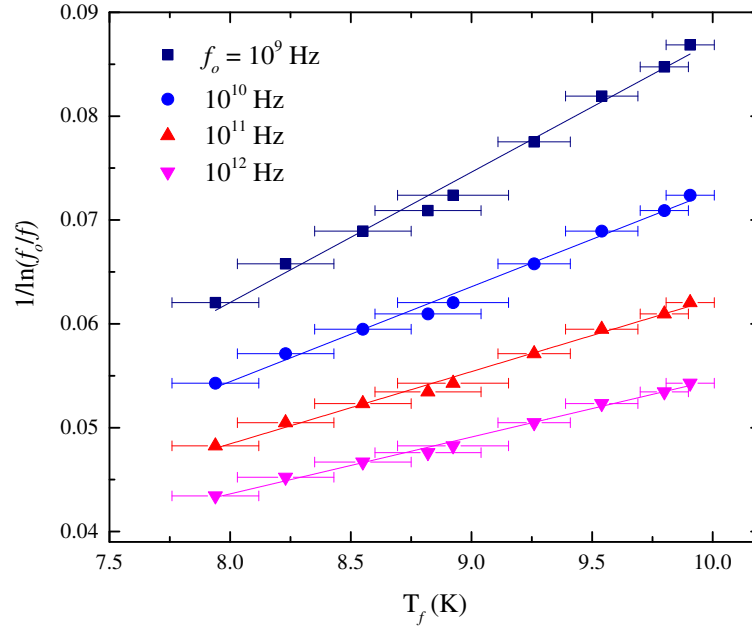


Figura 5.25: $1/\ln(f_o/f)$ versus temperatura de congelamento T_f , a diferentes frequências, para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a temperatura ambiente. As linhas sólidas são os ajustes teóricos usando a Equação 5.14.

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos do ajuste da posição do pico da magnetização AC (T_f) em função da frequência, usando a lei de Vogel-Fulcher. E_a é energia de ativação, T_o é a temperatura de Vogel-Fulcher e t^* é definido pela Equação 5.15.

f_o (Hz)	E_a/k_B (K)	T_o (K)	t^*
10^9	80(2)	3.1(1)	0.65
10^{10}	110(2)	2.1(1)	0.75
10^{11}	145(2)	1.0(1)	0.87
10^{12}	185(2)	0.1(1)	0.99

Outro parâmetro interessante para a análise dos dados de magnetização AC é definido por:

$$t^* = \frac{(T_f - T_o)}{T_f} \quad (5.15)$$

Este parâmetro, apresentado na Tabela 5.2, está na faixa de 0.60 – 0.90, indicando, mais uma vez, que nosso sistema não se comporta como um sistema de *spin-glass* canônico, para o qual o parâmetro t^* é encontrado na faixa de 0.07 – 0.15 [45, 108]. No entanto, estes valores são compatíveis aos valores esperados para um sistema de clusters acoplados fracamente, para o qual o parâmetro t^* estão na faixa de 0.25 – 1.0 [87, 108]. Ou seja, estes resultados permitem qualificar o comportamento magnético da amostra como *cluster-glass*.

Em resumo, os nano-clusters de Fe nos filmes de (5.0 at.% Fe)Yb induzem um comportamento tipo *cluster-glass* no sistema, e a faixa dos valores de T_o sugere que estes clusters de Fe são fracamente acoplados magneticamente.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi feito um estudo detalhado sobre a estrutura e as propriedades magnéticas dos nano-clusters de Fe imerso numa matriz não-magnética de terra-rara Yb, preparados pela técnica de condensação de vapor sobre substratos de Kapton mantido a uma determinada temperatura (T_S). Várias técnicas experimentais, tais como DRX, TEM, EXAFS, FMR, espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização foram utilizados para estudar estes sistemas.

6.1 *Sobre o sistema (Fe)Yb*

Estudos estruturais realizadas por DRX para diferentes espessuras nos filmes de Yb puro e dopados com Fe revelam a coexistência de estruturas tipo fcc e hcp. A estrutura fcc-Yb é a fase majoritária dos filmes, com a fração de volume atingindo 68% para o caso do filme com maior espessura. A razão fcc/hcp aumenta com a espessura do filme no caso dos filmes de Yb puro. Foram observadas duas fases tipo-hcp: uma fase com tamanho de grão da ordem de ~ 40 nm com fração de volume de cerca de 4%, independentemente da espessura do filme (a chamada hcp2), e outra estrutura tipo-hcp (chamado como hcp1), que tem grãos mais pequenos (cerca de 5 nm). No caso dos filmes dopados com Fe, verificou-se que a formação dos agregados (clusters de Fe) não afeta a relação fcc/hcp, mas favorece um efeito de textura cristalina, quando comparado com os filmes de Yb puro. Além disso, devido à imiscibilidade do Fe e Yb, a deposição dos átomos de Fe em uma matriz de Yb a alta temperatura ($\sim RT$) favorece a formação dos clusters de Fe nas fronteiras de grão das estruturas tipo fcc e hcp. Resultados de TEM confirmam a presença das duas estruturas (fcc e hcp). Baseado nos resultados de DRX e TEM, um modelo esquemático é proposto para

descrever a microestrutura e a localização das estruturas tipo fcc e hcp, bem como os clusters de Fe.

Resultados EXAFS revelam que a ordem atômica de curto alcance do Fe aumenta quando a concentração de Fe aumenta. Este fato é revelado no aumento sistemático do número dos primeiros vizinhos do átomo de Fe com o aumento da concentração de Fe. Utilizando um modelo simplista [88], foi possível obter o tamanho dos clusters na ordem de um nanômetro no caso dos filmes com altas concentrações de Fe.

O resultado das medidas de magnetização mostraram um comportamento tipo superparamagnético a altas temperaturas. Nos filmes com alta concentração de Fe (> 4.0 at.%), observa-se um comportamento de congelamento das flutuações de spin, que exibe um máximo da magnetização, associado à temperatura de bloqueio ou congelamento dos momentos. Por outro lado, no caso de filmes com baixa concentração de Fe, as curvas de ZFC/FC exibiram um regime tipo superparamagnético mesmo a temperatura de 3 K. Medidas de magnetização em função de campo magnético externo confirmam estes resultados, onde se observa que mesmo a 3 K, a saturação não é alcançada.

Através de medidas de FMR foi revelado que a razão do momento magnético orbital e spin (μ_L/μ_S) dos filmes (Fe)Yb diminui com o aumento da concentração de Fe. Este comportamento pode ser devido a um aumento da anisotropia efetiva, da elevada irregularidade de forma, bem como de uma ampla distribuição do tamanho e forma dos clusters, os quais variam com o aumento da concentração de Fe. Outro provável fator importante seria a interação entre as partículas, devido à proximidade nas distâncias entre os clusters magnéticos, principalmente nos filmes com alta concentração de Fe.

A espectroscopia Mössbauer mostrou dois tipos de agregados (D1 e D2) ou clusters de Fe com os parâmetros hiperfinos bem definidos. A componente D1 aumenta ligeiramente com a concentração de Fe, indicando ser este componente atribuído a clusters de tamanhos maiores do que a componente D2. Estes clusters devem ser formados nos contornos de grão das fases fcc e hcp de Yb, onde o crescimento deles é mais favorável. Além disso, verificou-se a presença de uma pequena contribuição de

monômeros de Fe, da ordem de 5%, independente da concentração de Fe. Medidas Mössbauer a baixa temperatura revelam uma complexa distribuição de campos hiperfinos magnéticos. Filmes com altas concentrações de Fe revelam um amplo desdobramento magnético, que pode ser devido a uma considerável redução nas flutuações de spin e/ou ao aumento das interações magnéticas entre os clusters, enquanto que os filmes com baixa concentração de Fe exibem uma aparente ausência de ordenamento magnético.

6.2 Sobre os filmes (5.0 at.% Fe)Yb

No caso dos filmes de (5.0 at.% Fe)Yb, preparados mediante co-deposição de vapor sobre um substrato de Kapton mantido a $T_S = 80$ K ou RT, foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer com e sem campo externo, bem como medidas de magnetização DC e AC, para o estudo das propriedades magnéticas dos nano-clusters de Fe.

Como mostrado anteriormente [81], os nano-clusters de Fe são preferencialmente localizados nas fronteiras de grão de Yb e os seus tamanhos dependem da concentração de Fe e da temperatura do substrato. Para concentrações muito baixas de Fe e baixa temperatura do substrato, os clusters de Fe não possuem ordenamento magnético mesmo a baixas temperaturas, diferente do que ocorre para altas concentrações de Fe, onde são encontradas num estado ordenado magneticamente. Temperaturas de bloqueio magnético na ordem de 5–10 K de acordo com medidas de susceptibilidade AC e no intervalo de 10–20 K por espectroscopia Mössbauer foram obtidas.

Em geral, mostrou-se que a temperatura do substrato T_S escolhida, durante o processo de deposição do filme, tem uma forte influência sobre o tamanho dos clusters de Fe, com formação de maiores clusters para T_S mais elevadas.

Foi possível confirmar que os clusters têm tamanhos na escala nanométrica, similar ao resultado obtido por medidas EXAFS [81]. Estes clusters são formadas por cerca de 30–40 átomos, que determinam um momento magnético médio de cerca de $80 \mu_B$ e uma constante de anisotropia efetiva no intervalo de $7.7\text{--}11.7 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$, o qual

é maior do que o valor para Fe-*bulk*. Estes elevados valores podem estar relacionados a os efeitos de superfície e, eventualmente, às interações entre as partículas. De fato, as medidas de susceptibilidade AC indicam que os clusters de Fe estão fracamente interagindo com as temperaturas de Vogel-Fulcher, dependente da frequência, da ordem de apenas 3 K ou menos. Nos filmes dopados com 5.0% de Fe, os clusters revelam um comportamento magnético tipo *cluster-glass*, ou seja, eles não têm um comportamento superparamagnético puro.

A partir das medidas de $M(T)$ para diferentes campos magnéticos aplicados, foi possível obter a constante de anisotropia efetiva: $K_{\text{eff}} = 8.1(5) \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$, para o filme de (5.0 at.% Fe)Yb preparado a 80 K. Resultado que concorda com o valor obtido por espectroscopia Mössbauer [88]. A partir das medidas TRM obteve-se mostrou-se uma distribuição log-normal para as partículas, compatível com o comportamento ferromagnético dentro delas. Estas partículas não revelaram um sistema tipo *core-shell* visível segundo as medidas de $M(H)$ a diferentes temperaturas nos modos ZFC e FC. Medidas de magnetização inicial exibiram um comportamento não superparamagnético mesmo a altas temperaturas, compatível com os resultados de medidas Mössbauer.

Medidas de memória FC e ZFC mostram um efeito de envelhecimento do sistema, comportamento típico em sistemas tipo *cluster-glass*, mas não mostraram o efeito de rejuvenescimento devido, provavelmente, às interações entre os clusters, isto indicaria a formação de fenômenos de supermagnetismo na amostra. Resultados das medidas de magnetização remanente IRM e DCD sugerem uma interação do tipo troca entre as nanopartículas devido a alta concentração de Fe e/ou a aglomeração dos clusters.

Medidas de magnetização em função do tempo revelaram também um comportamento tipo *cluster-glass* com uma sobreposição de dois mecanismos de relaxação distintos: o primeiro processo de relaxamento associado ao alinhamento dos momentos dos clusters tipo ferromagnético e o segundo atribuído aos processos que ocorrem nas interfaces entre os clusters ferromagnéticos e a matriz paramagnética do Yb.

6.3 *Trabalhos futuros*

Durante o desenvolvimento deste trabalho uma série de perguntas foram deixadas sem respostas, o que requer mais trabalho e o uso de técnicas complementares de caracterização. Nesta seção final, estão destacadas algumas sugestões para a continuação e complementação deste estudo.

- :: Para estudar o comportamento das fases presentes nos filmes de (Fe)Yb a baixas temperaturas, medidas de difração de raios X a diferentes temperaturas baixas seriam necessárias. Isto possibilitaria saber se as amostras apresentam o efeito de transformação martensítica visto em filmes de Yb puro [79], devido à presença da fase hcp, e caso ela exista, como contribuiria nas propriedades magnéticas dos clusters de Fe.
- :: Medidas de transporte elétrico seriam necessárias para estudar o comportamento da condutividade em função da concentração de Fe e verificar a presença de algum tipo de mudança, como por exemplo, o efeito Kondo que foi observado nos sistemas Fe:Zn [10] e Fe:Ag [15].
- :: Realizar medidas de magnetorresistência para estudar o efeito do campo magnético aplicado sob as propriedades elétricas.
- :: Para esclarecer o comportamento de inclinação variável do processo de relaxamento $M(t)$ (ver Figura 5.23), medidas adicionais de magnetização em função do tempo a diferentes temperaturas e campo magnético aplicado seriam necessárias.

Apêndice A

OUTROS FILMES DE (Fe)Yb

No início de deste trabalho foram preparados filmes de (Fe)Yb com 0.3, 0.6 e 1.5 at.% Fe e com espessuras da ordem de 6–7 μm . As amostras foram preparados por co-deposição de vapor a partir de feixes atômicos de Yb (4n) e Fe (90% enriquecido em ^{57}Fe) sob um substrato de Kapton mantido à temperatura ambiente. Os filmes são estáveis contra a oxidação, permitindo um tempo curto (mas suficiente) para a manipulação no ar.

A.1 Medidas de difração de raios X

Na Figura A.1 se apresenta os difratogramas de raios X dos filmes de (Fe)Yb com 0.3 e 1.5 at.% Fe medidos à temperatura ambiente. Os padrões de difração revelam uma mistura de fases fcc e hcp de Yb, sendo a fase fcc numa maior porcentagem ($\sim 60\%$). A intensidade relativa dos picos de difração indica um considerável efeito de textura nos filmes. Não foram observadas reflexões correspondentes ao Fe metálico, nem a outras fases correspondentes ao Fe.

Um refinamento Rietveld (ver Figura A.2) mostrou tamanhos de grãos de cerca de 20 nm. Como pode ser visto na Figura A.2, uma pequena parte (hcp II) da fase hcp revela picos pontiagudos que pode estar relacionadas com os grãos maiores, principalmente na superfície do filme.

A.2 Medidas Mössbauer

Os espectros de absorção de ^{57}Fe foram obtidos utilizando um espectrômetro Mössbauer convencional com uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Os espectros dos filmes de Yb com 0.3, 0.6 e 1.5 at.% Fe obtidos à temperatura ambiente são mostrados na

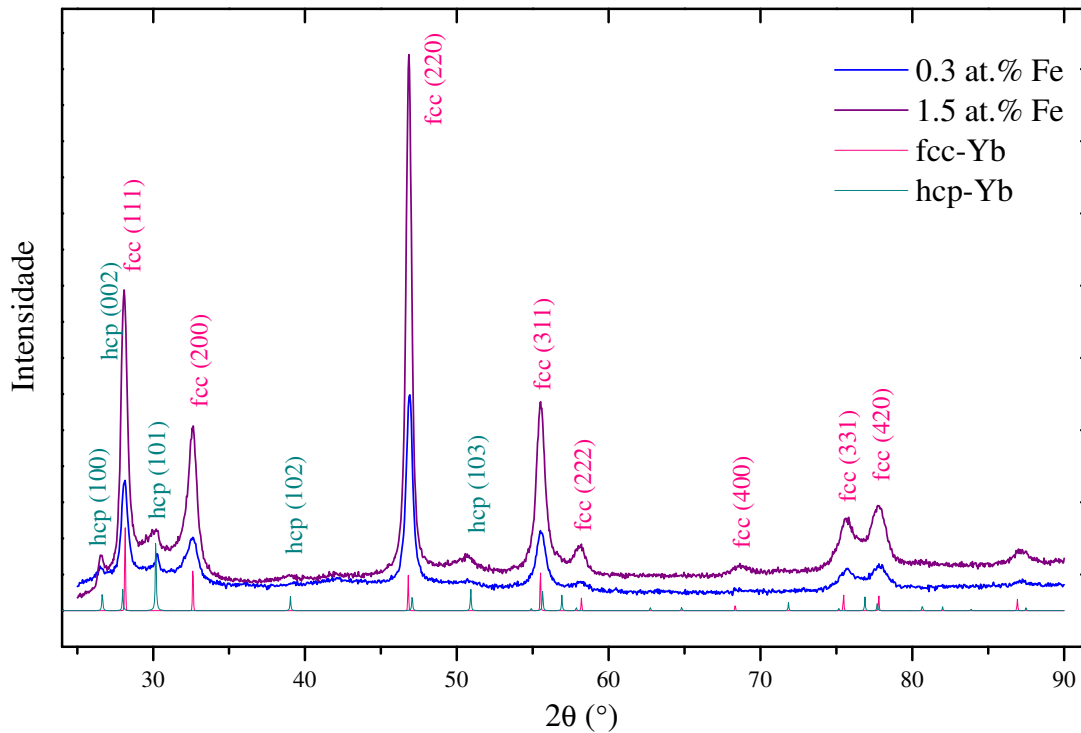


Figura A.1: Difractogramas de raios X dos filmes de (Fe)Yb com 0.3 e 1.5 at.% Fe medidas à temperatura ambiente. Também são mostrados os picos característicos das fases fcc e hcp de Yb.

Figura A.3. Uma rápida inspeção visual dos espectros mostra claramente fortes diferenças entre eles. Os espectros revelam uma superposição de vários sub-espectros. Em geral, um singlete e três dubletos foram identificados. Para todos os filmes, estes três componentes tem seus parâmetros hiperfinos similares (ver Tabela A.1), mesmo com porcentagens relativas diferentes. Nestes filmes, foi realizada uma tentativa de identificar os componentes. A partir dos parâmetros hiperfinos (Tabela A.1), observa-se claramente que o singlete (S) está posicionado num entorno simétrico. Este componente é atribuído a monômeros de Fe em sítios intersticiais de Yb. O valor negativo do deslocamento isomérico indica um sítio com maior densidade de elétrons s , como é de se esperar num sitio intersticial de Yb [11, 84]. Este resultado está de acordo com outros trabalhos [9, 18].

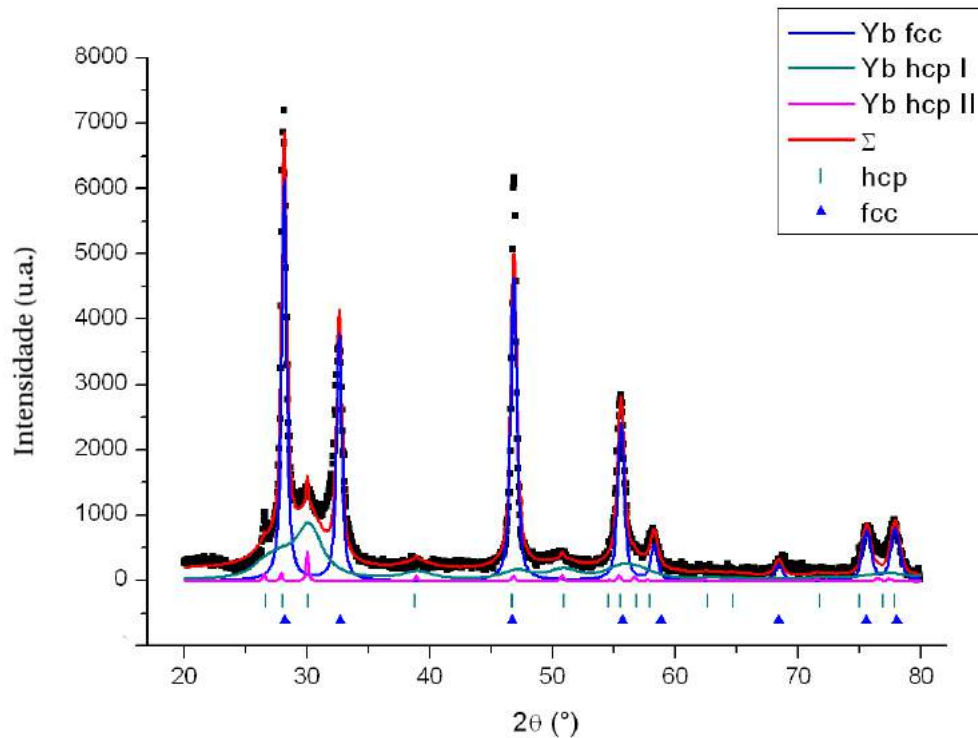


Figura A.2: Padrão de difração de raios X refinado usando o método Rietveld para o filme de Yb com (0.6 at.% Fe)Yb, mostrando as fases fcc e hcp.

Os dupletos D1 e D2 com desdobramento quadrupolar maior são associados a sítios de Fe substitucionais, isto baseia-se no fato de que seu valor de deslocamento isomérico é grande. A causa para a formação das diferentes configurações de pares ou dímeros poderia ser associado à mistura de fases fcc e hcp de Yb encontrados nesses filmes mediante análises de difração de raios X. O duplete D3, encontrado em todas as amostras estudadas, tem menor desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico intermédia e é atribuído a clusters de Fe formados durante o processo de deposição dos filmes. A relação da formação destes clusters com a mistura de fases fcc e hcp de Yb, mostrado nos resultados de difração de raios X, ainda é matéria de estudo.

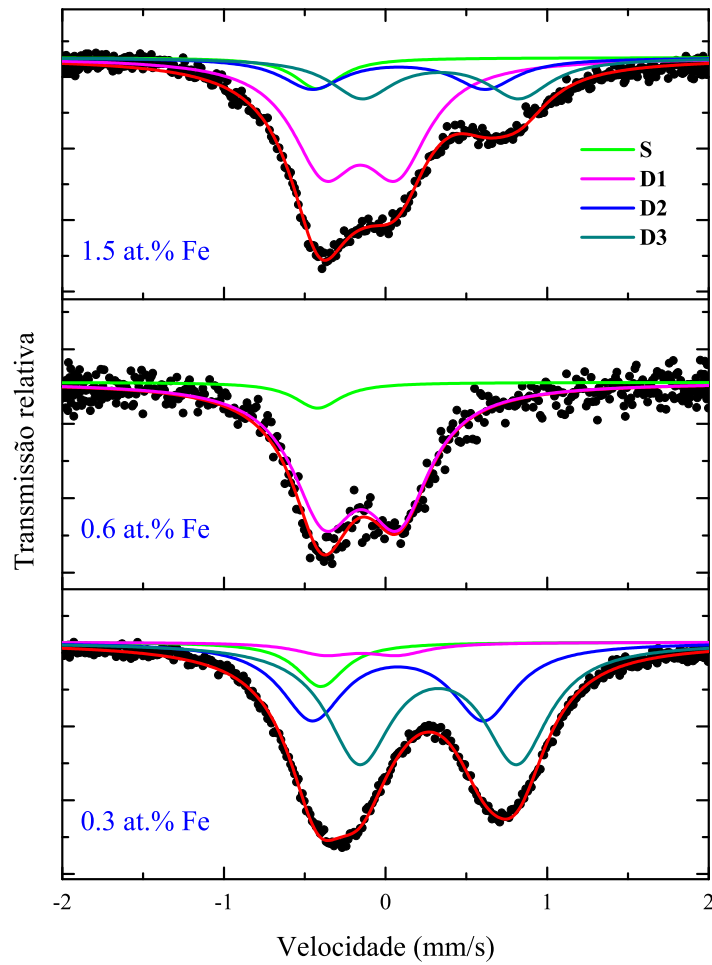


Figura A.3: Espectros Mössbauer para os filmes (Fe)Yb com 1.5, 0.6 e 0.3 at.% Fe, medidos à temperatura ambiente.

Em resumo, nestes filmes, ao contrário da nossa expectativa, não foram encontrados nenhuma mudança sistemática das contribuições relativas dos componentes (espécies de Fe) com a concentração. O número de espécies (ou sub-espectros) de Fe aumentou em comparação com trabalhos anteriores [9,18]. Foi confirmada a presença do espectro S atribuído aos monômeros de Fe localizados nos sítios intersticiais de Yb. Os agregados dímeros (D1 e D2) e os pequenos clusters (D3 e D4) precisam de um maior estudo em relação à mistura das fases fcc e hcp mostrados por difração

Tabela A.1: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer para os filmes de (Fe)Yb com 1.5 e 0.3 at.% Fe medidos à temperatura ambiente. δ é relativo ao $^{57}\text{Co}/\text{Fe}$ a RT.

at.% Fe	Espessura	Parâmetros	D1	D2	D3	S
1.5	6.6 (μm)	δ (mm/s)	0.44(5)	0.18(5)	-0.05(5)	-0.32(5)
		Γ (mm/s)	0.30(3)	0.30(3)	0.29(3)	0.30(3)
		Δ (mm/s)	0.97(5)	1.07(5)	0.45(5)	–
		Área (%)	21(2)	16(2)	56(2)	7(2)
0.3	7.0 (μm)	δ (mm/s)	0.43(5)	0.18(5)	-0.05(5)	-0.30(5)
		Γ (mm/s)	0.30(3)	0.31(3)	0.31(3)	0.33(3)
		Δ (mm/s)	0.97(5)	1.06(5)	0.45(5)	–
		Área (%)	53(2)	35(2)	5(2)	7(2)

de raios X. Os parâmetros hiperfinos (ver Tabela A.1) mostram que a formação dos clusters é mais fácil de se obter para os filmes mais finos, o que sugere que os clusters são formados principalmente na superfície do filme, causada provavelmente pela difusão a partir da parte interna dos filmes para a superfície. Além disso, neste contexto, a mistura das fases de Yb pode desempenhar um papel fundamental causando deslocamentos que, provavelmente, influencie na difusão.

REFERÊNCIAS

- [1] J.A. Alonso. *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*. Imperial College Press, London, 2011.
- [2] T. Zhang, X.P. Wang, Q.F. Fang, X.G. Li. Magnetic and charge ordering in nanosized manganites. *Appl. Phys. Rev.*, 1(3):031302–21, 2014.
- [3] G. Schmid, M. Baumle, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski. Current and future applications of nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.*, 28:179–185, 1999.
- [4] X. Tan, R. Jin. Ultrasmall metal nanoclusters for bio-related applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 5(6):569–581, 2013.
- [5] H.-T. Sun, Y. Sakka. Luminescent metal nanoclusters: controlled synthesis and functional applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15(1):014205, 2014.
- [6] J.P. Wilcoxon, B.L. Abrams. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.*, 35:1162–1194, 2006.
- [7] O. Diéguez, M.M.G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, L.J. Gallego. Density-functional calculations of the structures, binding energies, and magnetic moments of Fe clusters with 2 to 17 atoms. *Phys. Rev. B*, 63:205407–6, 2001.
- [8] E.C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, H. Micklitz. Magnetic hyperfine field at diluted ^{57}Fe in vapor-quenched heavy-rare-earth films. *Phys. Rev. B*, 55:12382–12388, 1997.
- [9] E.C. Passamani, M.T. Morales, E. Baggio-Saitovitch. Pb-0.5 at.% Fe and Yb-0.5 at.% Fe vapor-quenched films: Location and magnetization of the Fe impurities. *Phys. Rev. B*, 60:1111–1116, 1999.

-
- [10] P. Munayco, J. Larrea, Y.T. Xing, H. Micklitz, E.M. Baggio-Saitovitch. Evidence for the Kondo effect in Zn:Fe films: A ^{57}Fe Mössbauer effect study. *Phys. Rev. B*, 74:014423–4, 2006.
- [11] W.T. Herrera, C. Rojas-Ayala, I.S. Dinóla, E.C. Passamani, M. Kraken, J. Engelke, E. Baggio-Saitovitch, F.J. Litterst. Aggregates of iron in ytterbium films. *Hyperfine Interact.*, 203:143–147, 2011.
- [12] C. Larica, E. Baggio-Saitovitch, and S.K. Xia. In situ Mössbauer studies of vapor quenched Ag/Fe and Au/Fe films. *Hyperfine Interact.*, 66:339–344, 1991.
- [13] S. Mørup. Magnetic hyperfine splitting in Mössbauer spectra of microcrystals. *J. Magn. Magn. Mater.*, 37:39–50, 1983.
- [14] F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 72:282–285, 1994.
- [15] W.T. Herrera, Y.T. Xing, S.M. Ramos, P. Munayco, M.B. Fontes, E.M. Baggio-Saitovitch, F.J. Litterst. Kondo effect and spin-glass behavior of dilute iron clusters in silver films. *Phys. Rev. B*, 84:014430–7, 2011.
- [16] O.M. Ndwandwe, Q.Y. Hlatshwayo, R. Pretorius. Thermodynamic stability of SiO_2 in contact with thin metal films. *Mater. Chem. Phys.*, 92:487–491, 2005.
- [17] S. Frota-Pessôa. Local moment formation at interstitial impurity sites in metals. *Hyperfine Interact.*, 97/98:41–59, 1996.
- [18] J. Kapoor, D. Riegel, Y. Li, C. Polaczyk, J. Andres, F. Mezei, R. Sielemann, Y. Yoshida, W.D. Brewer, L.A. de Mello, S. Frota-Pessoa. Observation of magnetism of Fe at an interstitial site in a metal host. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1279–1282, 1997.
- [19] M.A. Morales, E.C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch. ^{57}Fe diluted in a Ag film prepared by vapor quenching: Nanostructure formation and magnetic behavior. *Phys. Rev. B*, 66:144422–6, 2002.

-
- [20] D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chem. Mater.*, 8(8):1770–1783, 1996.
- [21] C.L. Chien. Magnetism and giant magneto-transport properties in granular solids. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 25:129–160, 1995.
- [22] P. Sheng. Theory for the dielectric function of granular composite media. *Phys. Rev. B*, 45:60–63, 1980.
- [23] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie. Structural and electrical properties of granular metal films. *Advances in Physics*, 24(3):407–461, 1975.
- [24] C.L. Chien. Granular magnetic solids (invited). *J. Appl. Phys.*, 69(8):5267–5272, 1991.
- [25] A.H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. Wiley-IEEE Press; 1 edition (January 15, 2001), New York, 1965.
- [26] H. Cheng, Y. Wang, F. Hu, B. He. Extended X-ray absorption fine structure analysis of the local structure of iron nanoparticles. *Mater. Lett.*, 14:19–20, 2014.
- [27] S.H. Baker, M. Roy, S.J. Gurman, C. Binns. Extended x-ray absorption fine structure studies of the atomic structure of nanoparticles in different metallic matrices. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:183002–183019, 2009.
- [28] G. Cheng, J.D. Carter, T. Guo. Investigation of Co nanoparticles with EXAFS and XANES. *Chem. Phys. Lett.*, 400:122–127, 2004.
- [29] A.I. Frenkel, A. Yevick, C. Cooper, R. Vasic. Modeling the structure and composition of nanoparticles by Extended X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 4:23–39, 2011.
- [30] S. Calvin, M.M. Miller, R. Goswami, S.-F. Cheng, S.P. Mulvaney, L.J. Whitman, V.G. Harris. Determination of crystallite size in a magnetic nanocomposite using extended x-ray absorption fine structure. *J. Appl. Phys.*, 94:778–783, 2003.

-
- [31] M. Varón, M. Beleggia, T. Kasama, R.J. Harrison, R.E. Dunin-Borkowski, V.F. Puentes, C. Frandsen. Dipolar magnetism in ordered and disordered low-dimensional nanoparticle assemblies. *Sci. Rep.*, 3:1234–5, 2013.
- [32] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philos. Trans. London Series A*, 240(826):599–642, 1948.
- [33] C. Kittel. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, 70:965–971, 1946.
- [34] C. Kittel. Physical theory of ferromagnetic domains. *Rev. Mod. Phys.*, 21:541–583, 1949.
- [35] B.D. Cullity, C.D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley and Sons, 2005.
- [36] R.C. O’Handley. *Modern magnetic materials: principles and applications*. John Wiley, New York, 2000.
- [37] S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen. Magnetic Nanoparticles. In D.L. Andrews, G.D. Scholes, G.P. Wiederrecht, editor, *Comprehensive Nanoscience and Technology*, volume 1, pages 437–491. Oxford Academic Press, Elsevier, 2011.
- [38] L. Berger, Y. Labaye, M. Tamine, J.M.D. Coey. Ferromagnetic nanoparticles with strong surface anisotropy: Spin structures and magnetization processes. *Phys. Rev. B*, 77:104431, 2008.
- [39] S. Mørup, C. Ostefeld. On the use of Mössbauer spectroscopy for characterisation of iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Hyperfine Interact.*, 136-137(1-2):125–131, 2001.
- [40] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, New York, 2001.
- [41] W. Heisenberg. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Z. Phys*, 49(9-10):619–636, 1928.

-
- [42] M.A. Ruderman, C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96:99–102, 1954.
- [43] T. Kasuya. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model. *Prog. Theor. Phys.*, 16:45–57, 1956.
- [44] K. Yosida. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Phys. Rev.*, 106:893–898, 1957.
- [45] J.L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21:2015–2034, 1988.
- [46] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc. Magnetic relaxation in fine-particle systems. *Adv. Chem. Phys.*, 98:283–494, 2007.
- [47] J.A. Mydosh. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor and Francis, London, 1993.
- [48] S. Mørup, F. Bødker, P.V. Hendriksen, S. Linderoth. Spin-glass-like ordering of the magnetic moments of interacting nanosized maghemite particles. *Phys. Rev. B*, 52:287–294, 1995.
- [49] S. Mørup. Superparamagnetism and spin glass ordering in magnetic nanocomposites. *Europhys. Lett.*, 28(9):671, 1994.
- [50] D. Fiorani, J.L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D’Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia, A.M. Testa. Collective magnetic state in nanoparticles systems. *J. Magn. Magn. Mater.*, 196–197(0):143 – 147, 1999.
- [51] S. Bedanta, W. Kleemann. Superparamagnetism. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42:013001, 2009.
- [52] S. Mørup, M.B. Madsen, J. Franck, J. Villadsen, C. J.W. Koch. A new interpretation of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite: ”Super-ferromagnetism” or ”super-spin-glass” behaviour? *J. Magn. Magn. Mater.*, 40(1–2):163–174, 1983.

-
- [53] S. Mørup. Superferromagnetic nanostructures. *Hyperfine Interact.*, 90:171–185, 1994.
- [54] S. Sankar, D. Dender, J.A. Borchers, D.J. Smith, R.W. Erwin, S.R. Kline, A.E. Berkowitz. Magnetic correlations in non-percolated Co–SiO₂ granular films. *J. Magn. Magn. Mater.*, 221(1-2):1 – 9, 2000.
- [55] E.Y. Vedmedenko, N. Mikuszeit, H.P. Oepen, R. Wiesendanger. Multipolar ordering and magnetization reversal in two-dimensional nanomagnet arrays. *Phys. Rev. Lett.*, 95:207202, 2005.
- [56] M.R. Scheinfein, K.E. Schmidt, K.R. Heim, G.G. Hembree. Magnetic order in two-dimensional arrays of nanometer-sized superparamagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1541–1544, 1996.
- [57] D. Peddis, M.V. Mansilla, S. Mørup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D’Orazio, F. Lucari, D. Fiorani. Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall CoFe₂O₄ nanoparticles. *J. Chem. Phys. B*, 112(29):8507–8513, 2008.
- [58] A.T. Ngo, P. Bonville, M.P. Pileni. Nanoparticles of Co_xFe_y□_zO₄: Synthesis and superparamagnetic properties. *Eur. Phys. J. B*, 9(4):583–592, 1999.
- [59] S. Mørup, H. Topsøe, B.S. Clausen. Magnetic properties of microcrystals studied by Mössbauer spectroscopy. *Phys. Scr.*, 25(6A):713, 1982.
- [60] G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo. Competing structural and magnetic effects in small iron clusters. *Comp. Mater. Sci.*, 35(3):275 – 278, 2006.
- [61] G. Rollmann, M.E. Gruner, A. Hucht, R. Meyer, P. Entel, M.L. Tiago, J.R. Chelikowsky. Shellwise Mackay Transformation in Iron Nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 99:083402, 2007.
- [62] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons Inc, 2005.
- [63] D. Altbir, J. d’Albuquerque e Castro, P. Vargas. Magnetic coupling in metallic granular systems. *Phys. Rev. B*, 54:R6823–R6826, 1996.

-
- [64] P. Munayco. *Nanopartículas de Fe em filmes de metais não magnéticos Ag, Cd e Zn*. PhD thesis, CBPF, Rio de Janeiro, 2006.
- [65] M.A. Morales, E. Baggio-Saitovitch, S. Frota-Pessôa. Fe impurities in Cd and Zn hosts: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 68:094430, 2003.
- [66] P.R. Peduto, S. Frota-Pessa, M.S. Methfessel. First-principles linear muffin-tin orbital atomic-sphere approximation calculations in real space. *Phys. Rev. B*, 44:13283–13290, 1991.
- [67] B.D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Pub. Co. Inc., USA, 1956.
- [68] R.A. Young. *The Rietveld method*. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [69] M. Newville. IFFEFIT: interactive EXAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Rad.*, 8:322–324, 2001.
- [70] B. Bruce, M. Newville. ATHENA and ARTEMIS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.*, 12:537–541, 2005.
- [71] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller. Multiple scattering calculations of X-ray absorption spectra. *Phys. Rev. B*, 52:2995–324, 1995.
- [72] J. García, M. Porto, J. Rivas. Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles. *J. Appl. Phys.*, 87:7376–7381, 2000.
- [73] R.L. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹. *Z. Phys*, 151:124–143, 1958.
- [74] R.A. Brand. *Normos-90 Mössbauer fitting program package - User guide*, 1994.
- [75] K. Vijayan. X-ray analysis of stacking faults in ytterbium. *J. Mater. Sci. Lett.*, 7:993–994, 1988.
- [76] F. Spaepen. Interfaces and stresses in thin films. *Acta Mater.*, 48:31–42, 2000.

-
- [77] J.L. Jordan-Sweet, I.C. Noyan, E. Liniger, S.K. Kaldor. Characterization of strain in thin-film structures with microdiffraction. *Adv. X-Ray Anal.*, 42:569–577, 2000.
- [78] A. Mani, K. Vijayan. Deformation-induced structural transformation in 99.2 % pure ytterbium. *Curr. Sci.*, 53:28–30, 1984.
- [79] F.X. Kayser. Polymorphic transformation in ytterbium. *Phys. Rev. Lett.*, 25:662–664, 1970.
- [80] E. Bucher, P.H. Schmidt, A. Jayaraman, K. Andres, J.P. Maita, K. Nassau, P.D. Dernier. Characterization of strain in thin-film structures with microdiffraction. *Phys. Rev. B*, 2:3911–3917, 1970.
- [81] C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch. Structural properties of pure and Fe-doped Yb films prepared by vapor condensation. *Mater. Charact.*, 96:108–114, 2014.
- [82] M. Jerab, K. Sakurai. X-ray analysis of Yb ultra thin film: Comparison of gas deposition and ordinary vacuum evaporation. *Adv. X-Ray. Chem. Anal.*, 40:291–298, 2009.
- [83] B.D. Sawicka, E. Letocha, J.A. Sawicki, T. Tyliczszak, H. Binczycka. Isomer shifts for ^{57}Fe in rare earth elements. *Phys. Lett. A*, 100:45–48, 1984.
- [84] C. Rojas-Ayala, W.T. Herrera, I.S. Dinóla, M. Kraken, E.C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, F.J. Litterst. Iron nano-clusters in ytterbium films: a ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic study. *Hyperfine Interact.*, 224:299–305, 2014.
- [85] K.-S. Lin, A.K. Adhikari, K. Dehvari, J.-H. Yang, C.-W. Shu. Fine structural characterization of zinc and iron atoms in zinc ferrite nanocatalysts for CO_2 decomposition using XANES/EXAFS. *Chin. J. Phys.*, 50:271–282, 2012.

-
- [86] O. Margeat, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, R.E. Benfield. Chemical control of structural and magnetic properties of cobalt nanoparticles. *Chem. Mater.*, 17:107–111, 2005.
- [87] L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, T. Blon, J. Carrey, M. Respaud. Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization. *J. Appl. Phys.*, 103:07D521–3, 2008.
- [88] C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, M.A. Sousa, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch. Structural and magnetic properties in co-deposited Fe-doped Yb films. *In submission*, pages –, 2014.
- [89] M.M. Noginov, N. Noginova, O. Amponsah, R. Bah, R. Rakhimov, V.A. Atsarkin. Magnetic resonance in iron oxide nanoparticles: Quantum features and effect of size. *J. Magn. Magn. Mater.*, 320:2228–2232, 2008.
- [90] C. Kittel. On the gyromagnetic ratio and spectroscopic splitting factor of ferromagnetic substances. *Phys. Rev.*, 76:743–748, 1949.
- [91] M. Ulmeanu, C. Antoniak, U. Wiedwald, M. Farle, Z. Frait, S. Sun. Composition-dependent ratio of orbital-to-spin magnetic moment in structurally disordered $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 69:054417–5, 2004.
- [92] S. Mørup, P.H. Christensen, B.S. Clausen. Magnetic hyperfine splitting in superparamagnetic particles in external magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.*, 68:160–170, 1987.
- [93] O. Margeat, M. Respaud, C. Amiens, P. Lecante, B. Chaudret. Ultrafine metallic Fe nanoparticles: synthesis, structure and magnetism. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 1:108–118, 2010.
- [94] C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch. Magnetic properties of Fe nano-clusters stabilized at grain boundaries of Yb films. *J. Appl. Phys.*, 116(19):–, 2014.

-
- [95] T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane, S. Chikazawa. Comparative study of linear and nonlinear susceptibilities of fine-particle and spin-glass systems: quantitative analysis based on the superparamagnetic blocking model. *J. Magn. Magn. Mater.*, 154:59–65, 1996.
- [96] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, W.A. Hines, C.L. Chien, J.Q. Xiao. Effect of magnetic field on the superparamagnetic relaxation in granular Co-Ag samples. *Appl. Phys. Lett.*, 72:2053–2055, 1998.
- [97] H. Pfeiffer. Determination of anisotropy field distribution in particle assemblies taking into account thermal fluctuations. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 118(1):295–306, 1990.
- [98] M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, G. Guiraud, and A. Pérez, W. Wernsdorfer, A. Traverse, B. Baguenard. Structure and magnetism of well defined cobalt nanoparticles embedded in a niobium matrix. *Phys. Rev. B*, 62:493–499, 2000.
- [99] T. Ibusuki, S. Kojima, O. Kitakami, Y. Shimada. Magnetic anisotropy and behavior of Fe nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetism*, 37:2223–2225, 2001.
- [100] F. Tournus, A. Tamion. Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. Simulation and analysis of ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution. *J. Magn. Magn. Mater.*, 323:1118–1127, 2011.
- [101] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, D. Fiorani. Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small CoFe_2O_4 nanoparticles. *Nanotechnology*, 21:125705–125705, 2010.
- [102] D.E. Madsen, M.F. Hansen, J. Bendix, S. Mørup. On the analysis of magnetization and Mössbauer data for ferritin. *Nanotechnology*, 19:315712–315719, 2008.

-
- [103] R.W. Chantrell, K. O'Grady. Remanence curves of fine particle systems II: Theoretical studies of interactions. In D. Fiorani J.L. Dormann, editor, *Magnetic Properties of Fine Particles*, pages 103–113. North-Holland Delta Series, 1992.
- [104] C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch. Relaxation behavior of Fe nano-cluster in Yb films. *In redaction*, pages –, 2014.
- [105] X. Chen, S. Sahoo, W. Kleemann, S. Cardoso, P.P. Freitas. Universal and scaled relaxation of interacting magnetic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 70:172411–4, 2004.
- [106] E. Fertman, S. Dolya, V. Desnenko, A. Beznosov, M. Kajňaková, A. Feher. Cluster glass magnetism in the phase-separated $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 324:3213–3217, 2012.
- [107] A. Feher, V. Desnenko, E. Fertman, S. Dolya, M. Kajňaková, A. Beznosov. Direct evidence of the low-temperature cluster-glass magnetic state of $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite. *Low Temp. Phys.*, 38:828–832, 2012.
- [108] V.B. Barbeta, R.F. Jardim, P.K. Kiyohara, F.B. Effenberger, L.M. Rossi. Magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles coated with oleic and dodecanoic acids. *J. Appl. Phys.*, 107:073913–7, 2010.
- [109] T. Jonsson, J. Mattsson, P. Nordblad, P. Svedlindh. Energy barrier distribution of a noninteracting nano-sized magnetic particle system. *J. Magn. Magn. Mater.*, 168:269–277, 1997.
- [110] C. Larica, E.C. Passamani, E. Nunes, M.T.D. Orlando, K.M.B. Alves, E. Baggio-Saitovitch. Magnetic properties of amorphous YFe_2 obtained by milling. *J. Alloy Compd.*, 274:23–28, 1998.
- [111] H. Vogel. The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z.*, 22:645–646, 1921.
- [112] G.S. Fulcher. Analysis of recent measurements of viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8:339–355, 1925.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos baseados na tese:

- ✓ *Aggregates of iron in ytterbium films* W.T. Herrera, C. Rojas-Ayala, I.S. Dinóla, E.C. Passamani, M. Kraken, J. Engelke, E. Baggio-Saitovitch, F.J. Litterst, *Hyperfine Interact.* 203:143-147, 2011.
- ✓ *Iron nano-clusters in ytterbium films: a ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic study* C. Rojas-Ayala, W.T. Herrera, I.S. Dinóla, M. Kraken, E.C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, F.J. Litterst, *Hyperfine Interact.* 224:299-305, 2014.
- ✓ *Structural properties of pure and Fe-doped Yb films prepared by vapor condensation* C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, N.M. Suguhiro, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch, *Mater. Charact.* 96:108-114, 2014.
- ✓ *Magnetic properties of Fe nano-clusters stabilized at grain boundaries of Yb films* C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch, *J. Appl. Phys.* 116(19): 2014.
- ✓ *Structural and magnetic properties in co-deposited Fe-doped Yb films* C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, M.A. Sousa, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch, *In submission: JAC*, 2014.
- ✓ *Weakly interacting ultra-fine Fe nanoparticles embedded in Yb matrix.* C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch, *In redaction*, 2014.
- ✓ *Relaxation behavior of Fe nano-cluster in Yb films* C. Rojas-Ayala, E.C. Passamani, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch, *In redaction*, 2014.

Artigos em colaboração durante o doutoramento:

- ✓ J. Quispe-Marcatoma, **C. Rojas-Ayala**, C.V. Landauro, M.A. de Sousa, F. Pelegrini, M. Taquire, V.A. Peña Rodriguez, E.M. Baggio-Saitovitch. Nanostructuration of $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ quasicrystals produced by arc-furnace. *Hyperfine Interact.* 203:1-8, 2011.
- ✓ V.A. Peña Rodríguez, J. Medina Medina, J. Quispe Marcatoma, **C. Rojas Ayala**, C.V. Landauro, E.M. Baggio-Saitovitch, E.C. Passamani. Nanocrystalline Fe/Zr alloys: preparation by using mechanical alloying and mechanical milling processes. *Hyperfine Interact.* 202:145-151, 2011.
- ✓ M.Z. Pinto, M. Pillaca, C.V. Landauro, J. Quispe-Marcatoma, **C. Rojas-Ayala**, V.A. Peña Rodriguez, E. Baggio-Saitovitch. Formation of nanostructured $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ crystalline phase by the ball milling technique. *Hyperfine Interact.* 224:83-88, 2014.
- ✓ L. Bufaiçal, C. Adriano, R. Lora-Serrano, J.G.S. Duque, L. Mendonça-Ferreira, **C. Rojas-Ayala**, E. Baggio-Saitovitch, E.M. Bittar, P.G. Pagliuso. Structural, electronic and magnetic properties of the series of double perovskites $(\text{Ca,Sr})_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$. *J. Solid State Chem.* 212:23-29, 2014.

VITA

Chachi Rojas Ayala was born in Tauricay – Lircay, in the morning of April 18, 1973 to Leonidas and Rigoberta. He graduated from JMA School in Lircay. In 1998, he received a Bachelor of Science in physics with high departamental honors, from San Marcos University in Lima. Received a Master of Science degree in physics from San Marcos University in 2009. This dissertation was defended on October 10, 2014 at *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas* (CBPF) in Rio de Janeiro. Chachi is an Associate Professor at FCF-UNMSM and work in new materials at *Grupo de Investigación de Materia Condensada* (GIMC).