

Dissertação de Mestrado

**Propriedades Magnéticas de  
nanoclusters de *Fe* em filmes de *Ag***

**William Trujillo Herrera**

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro, 2007



A meus pais e irmãos

# Agradecimentos

A minha orientadora Dra. Elisa Baggio-Saitovitch pela confiança depositada e por todo o apoio e auxílio durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Pablo Munayco pelo apoio e pelos ensinamentos no laboratório de Filmes Finos.

Aos professores J. Litterst e H. Micklitz pelas valiosas discussões e sugestões no andamento da pesquisa.

Ao Dr. Dalber Candela e Dra. Sheila Ramos da Silva pelas sugestões e discussões na redação da dissertação.

A todos os meus amigos dos laboratórios Mössbauer, Resistividade, Química e Criogenia.

Aos amigos de outras áreas do CBPF pelos longos dias e noites de discussões, as quais, direta ou indiretamente, ajudaram na conclusão do trabalho.

A Carla Baggio e a Flora Saitovitch pela ajuda nas correções ortográficas.

Ao pessoal técnico e administrativo do departamento de Física Experimental e Baixas Energias.

Ao CBPF e à CAPES pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

# Resumo

Pequenos clusters de *Fe* imersos em filmes de prata foram preparados por co-deposição de vapores metálicos (também chamado de *vapor quenching*) sobre um substrato de Kapton em condições de ultra alto vácuo. O sistema *Fe:Ag* é conhecido por ser imiscível em grande intervalo de concentrações no equilíbrio térmico, este fato pode induzir a segregação dos átomos de *Fe* levando a formação de cluster de *Fe*. A taxa de resfriamento dos vapores, ao chegar ao substrato, é da ordem de  $10^{10}K/s$ , reduzindo assim, significativamente, a mobilidade e a segregação dos átomos. Os filmes  $Fe_xAg_{1-x}$  com  $x = 0,0; 0,003; 0,005; 0,008; 0,01; 0,012$  e  $0,015$ , foram preparados a  $85K$  e  $285K$ , e foram caracterizados por difração de raios X para obter informações sobre a estrutura dos filmes e seu modo de crescimento.

As medidas de difração de raios-X nos deram informações do diâmetro médio dos grãos de prata,  $20nm$  para filmes preparados a  $285K$ , e  $11nm$  para os preparados a  $85K$ . Com esta técnica não foi possível obter informações sobre *Fe* devido a sua baixa concentração. Assim os filmes foram considerados granulados, classificado no modo de crescimento Volmer-Weber também chamado de crescimento tridimensional. Por outro lado, foram feitas medidas teste de XANES e EXAFS, no filme com  $x = 0,005$ , com a finalidade de obter informações da estrutura local do *Fe* nos clusters, usando a borda de absorção *K* do *Fe*.

Todos os filmes foram estudados com espectroscopia Mössbauer, *ex situ*, a  $300K$  e  $4,2K$ . Os espectros obtidos a  $300K$  foram ajustados com três espécies de *Fe*, um singlete associado a monômeros de *Fe* em prata, e dois dubletos que podem ser associados a dois tipos de clusters de *Fe*. Alternativa seria associar estes dubletos a *Fe* localizado na superfície dos clusters e a *Fe* localizado no interior dos clusters. A fração das espécies de *Fe* depende da concentração e da temperatura de deposição.

Os espectros obtidos a  $4,2K$  foram ajustados com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos, apesar de mostrarem um processo de relaxação magnética que depende da concentração de *Fe*. Essa análise simplificada mostrou que existe uma fase magnética para clusters de *Fe* a baixas temperaturas, enquanto que em altas temperaturas os clusters de *Fe* são superparamagnéticos.

Finalmente, foram feitas medidas de resistência elétrica em função da temperatura desde  $300K$  até  $1,5K$ , para todos os filmes. Da análise das curvas de resistência elétrica, foram obtidas informações sobre o efeito Kondo, interação RKKY e uma competição entre elas. Para filmes onde a interação RKKY é dominante, com maiores concentrações de *Fe* ( $x = 0,010; 0,012$  e  $0,015$ ), foi observado um estado vidro de spin, caracterizado pela temperatura de transição de vidro de spin ( $T_g^*$ ).

# Abstract

Small clusters of iron embedded in silver films have been prepared by metallic vapor co-deposition (also called vapor quenching) onto a Kapton substrate under high vacuum conditions. The Fe/Ag system is known by being immiscible in great interval of concentrations in the thermal equilibrium, this fact induces the segregation of Fe leading to cluster formation. The cooling rate of vapors, when arriving at the substrate, is of the order of  $10^{10}K/s$ , thus reducing, significantly, the mobility and the segregation of atoms. The  $Fe_xAg_{1-x}$  films with  $x = 0,0; 0,003; 0,005; 0,008; 0,01; 0,012$  and  $0,015$ , had been prepared at  $85K$  and  $285K$ , and had been characterized by rays X diffraction to get information on the structure of the films and its way of growth.

The rays X diffraction measurements had given information about the average diameter of the silver grains,  $20nm$  for films prepared at  $285K$ , and  $11nm$  for those prepared at  $85K$ . With this technique was not possible to get information on the  $Fe$  clusters due its low concentration. Thus the films had been considered granulated, classified in the way of Volmer-Weber growth also called three-dimensional growth. On the other hand test measurements have been done with XANES and EXAFS, in the film with  $x = 0,005$ , with the purpose to get information of the neighboring local structure  $Fe$  in the clusters, using the edge of absorption  $K$  of the  $Fe$ .

All the films have been studied with Mössbauer spectroscopy, ex-situ, at  $300K$  and  $4,2K$ . The spectra obtained at  $300K$  were fitted with three  $Fe$  species, one singlet associated with  $Fe$  monomers in  $Ag$ , and two doublets that can be associates the two types of  $Fe$  clusters. Alternative would be to associate these doublets to  $Fe$  located in the surface and the  $Fe$  located in the interior of clusters. The fraction of the  $Fe$  species depends on the concentration of  $Fe$  in  $Ag$  and on the substrate deposition temperature.

The  $4,2K$  spectra had been adjusted with a distribution of magnetic hyperfine fields, although they revealed a process of magnetic relaxation which depends on the  $Fe$  concentration. This oversimplified analysis showed that exists magnetic phases for  $Fe$  clusters at the low temperatures, whereas in high temperatures clusters of  $Fe$  are superparamagnetic.

Finally, electric resistance in function of the temperature from  $300K$  until  $1,5K$  has been measured for all the films. From the analysis of the electric resistance curves, information on Kondo effect, interaction RKKY and a competition between them had been obtained. For films where the interaction RKKY is dominant, with higher concentrations of Fe ( $x = 0,010; 0,012$  and  $0,015$ ), a spin glass state was observed characterized by a temperature of spin glass transition ( $T_g^*$ ).

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Propriedades Magnéticas e de Transporte em Sistemas Nanoestruturados</b>	<b>9</b>
2.1	Magnetismo na Matéria	9
2.1.1	Ordem Magnética	10
2.1.2	Interação Dipolar Magnética	11
2.1.3	Interação de Troca Direta	11
2.1.4	Interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (Troca Indireta nos Metais)	13
2.1.5	Dupla Troca	15
2.2	Anisotropia Magnética	16
2.3	Domínios Magnéticos e Efeitos de Tamanho	19
2.4	Superparamagnetismo	21
2.4.1	Relaxação Magnética	22
2.5	Nanoestruturas Magnéticas	23
2.5.1	Sistemas Granulares	23
2.6	Fenômenos de transporte	24
2.6.1	Espalhamento por impurezas magnéticas	25
2.6.2	Efeito Kondo	25
2.6.3	Competição entre o Efeito Kondo e interação RKKY	28
2.6.4	Interação RKKY entre Clusters Magnéticos	29
2.6.5	Vidros Spin	33
<b>3</b>	<b>Crescimento de Filmes Finos e Técnicas de Caracterização</b>	<b>39</b>
3.1	Materiais e Contaminantes	39
3.2	Técnica de Congelamento de Vapor	40
3.2.1	Termodinâmica da Evaporação	41
3.2.2	Cinética da evaporação, Difusão	43
3.2.3	Formação de Clusters e Nucleação	45
3.3	Estruturação do Filme, Auto-Organização	46
3.4	Espectroscopia Mössbauer	49
3.4.1	Espectros Mössbauer de pequenas partículas	51
3.5	Difração de Raios-X	52
3.6	Espectroscopia de Absorção de Raios-X ( XAS )	53

3.6.1	Absorção e espalhamento de raios X . . . . .	54
3.7	Medidas de Resistência Elétrica . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>61</b>
4.1	Criostato Evaporador Stöhr . . . . .	61
4.1.1	Preparação de filmes . . . . .	63
4.1.2	Detalhes da obtenção dos filmes $Fe_xAg_{1-x}$ . . . . .	65
4.2	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	67
4.3	Medidas de Resistência Elétrica . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>71</b>
5.1	Difração e absorção de Raios X . . . . .	71
5.2	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	79
5.2.1	Filmes preparadas a 285K . . . . .	81
5.2.2	Medidas Mössbauer dos filmes preparadas a 85K . . . . .	91
5.3	Medidas de Resistência Elétrica . . . . .	97
5.3.1	Resistência elétrica em função de temperatura para amostras preparadas a 285K . . . . .	102
5.3.2	Resistência elétrica em função de temperatura para amostras preparadas a 85K . . . . .	107
5.4	Conclusões e Perspectivas . . . . .	111
<b>A</b>	<b>Spin, Distribuição de Elétrons e Números Quânticos</b>	<b>113</b>
A.1	Spin Eletrônico . . . . .	113
A.1.1	Distribuição de Elétrons no Átomo . . . . .	114
A.1.2	Números quânticos . . . . .	114
<b>B</b>	<b>Origem do magnetismo na matéria</b>	<b>117</b>
B.0.3	Magnetismo fraco induzido . . . . .	118
B.0.4	Ordem Magnética, Interação de troca (magnetismo intenso) . . . . .	119
<b>C</b>	<b>Espectroscopia Mössbauer</b>	<b>123</b>
C.1	Deslocamento Isomérico $\delta_{IS}$ . . . . .	123
C.2	Momento Quadrupolar $\Delta_{EQ}$ . . . . .	123
C.3	Interação Magnética Hiperfina ( $B_{HF}$ ) . . . . .	127
C.4	Interações Magnética e elétrica combinadas . . . . .	128
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>130</b>

# Lista de Figuras

1.1	Diagrama de fase magnético de nanoclusters de <i>Fe</i> nanoclusters de 3nm de diâmetro imersas em <i>Ag</i> ajuntado em matrizes de <i>Ag</i> , figura extraída da ref. [26]. . . . .	4
1.2	Esquema da estrutura cristalina da <i>Ag</i> com impurezas de <i>Fe</i> , para possíveis configurações de clusters de <i>Fe</i> . . . . .	7
2.1	Esquema de uma interação de troca direta. . . . .	12
2.2	Esquema de interação RKKY. . . . .	14
2.3	Simulação da função $\mathcal{J}_{RKKY}$ para valores arbitrários dos parâmetros $\mathcal{J}$ , $\varepsilon_F$ e $k_F$ . . . . .	15
2.4	Esquema da interação de dupla troca. . . . .	16
2.5	Esquema de uma amostra magnética com domínios magnéticos, eixo de anisotropia uniaxial. Nas paredes de domínio representa-se a distribuição das direções dos spins para ligar um domínio com outro. Nos domínios vemos como a direção de magnetização adota a direção do eixo fácil. . . . .	20
2.6	Esquema de uma partícula (monodomínio) da forma prolato, onde se apresentam o eixo de fácil magnetização uniaxial e a direção do momento magnético naquele instante de tempo, com um ângulo $\theta$ entre eles. . . . .	21
2.7	Barreira de potencial $\mathcal{KV}$ que separa os dois regimes mais estáveis (onde os momentos magnéticos estão orientados na direção do eixo fácil, para $\theta = 0$ e $180^\circ$ ). Para uma temperatura $T \neq 0$ (nesta condição a partícula adquire energia adicional $k_B T$ ), as direções do momento magnéticos das partículas ficam nas posições $\theta \neq 0$ e $180^\circ$ . . . . .	22
2.8	Esquema da interação RKKY de um clusters magnético, de forma esférica, com um momento localizado. . . . .	31
2.9	Esquema da interação RKKY entre dois clusters magnéticos de forma arbitrária. . . . .	32
2.10	Esquema da impurezas magnéticas formando um sistema vidro de spin. . . . .	34
2.11	Diagrama de fase do vidro Stoner, onde $T_g$ e a temperatura de transição ao estado vidro spin, $T_K$ temperatura Kondo, e $C$ a concentração da impurezas em % at. . . . .	35
2.12	Simulação da equação 2.30, sem incluir a concentração, com valores arbitrários de $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1: $T_K \gg T_{sg}$ ; 2: $T_K \approx T_{sg}$ , 3: $T_K < T_{sg}$ e 4: $T_K \ll T_{sg}$ . . . . .	36
2.13	Simulação da equação 2.30, incluindo a concentração, com valores arbitrários de $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1: $T_K \gg T_{sg}$ , $c_1$ ; 2: $T_K \approx T_{sg}$ , $c_2$ ; 3: $T_K < T_{sg}$ , $c_3$ e 4: $T_K \ll T_{sg}$ , $c_4$ ; onde $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ . . . . .	36
3.1	Situações de evaporação: (a) situação de equilíbrio vapor-líquido(ou sólido) num sistema fechado, (b) célula-Kunudsen de efusão, (c) evaporação no vácuo, e (d) análogo radiação do corpo negro. . . . .	42

3.2	Energia potencial molecular ( $\epsilon_p$ ), o gráfico está em unidades arbitrárias ( u. a.), e foi feito reproduzindo a equação de Lennard-Jones, $\epsilon_p(r) = 4V_0[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$ , onde $V_0$ é a profundidade da barreira de potencial e $r_0$ é uma constante com dimensão do comprimento, para uma molécula diatômica. Este potencial representa, qualitativamente, o diagrama para o processo de evaporação e condensação. . . . .	43
3.3	Esquema da dinâmica que ocorre num processo de deposição. . . . .	46
3.4	Três modos principais de crescimento dos filmes, Frank-van der Merve ( <i>FvdM</i> ), Stranski-Krastanov ( <i>SK</i> ) e Volmer-Weber ( <i>VW</i> ). . . . .	47
3.5	Espectros Mössbauer (a) típico de partículas no regime paramagnético ( $\tau \ll \tau_L$ ). (b) para $\tau \approx \tau_L$ e (c) típico de partículas bloqueadas ( $\tau \gg \tau_L$ ). . . . .	52
3.6	Difractogramas correspondentes às reflexões 111 e 200, de um filme com nanopartículas de <i>Ag</i> ( $\bigcirc$ ), com $d \approx 19nm$ , e <i>Ag</i> massivo ( $\square$ ), respectivamente. . . . .	54
3.7	Esquema da formação dos espectros XANES e EXAFS, imagem extraída da referência [81]. . . . .	56
3.8	Gráfico de um espectro de absorção de um filme de <i>Ag</i> como impurezas de <i>Fe</i> , na borda do absorção do <i>Fe</i> . . . . .	56
3.9	Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade numa amostra em forma paralelepípedo, onde apresenta-se a corrente de entrada ( <i>I</i> ) e a voltagem de resposta ( <i>V</i> ). . . . .	57
3.10	Comportamento da resistividade de um metal simples. . . . .	58
3.11	Comportamento da resistividade de um sistema com impurezas magnéticas diluídas formando uma rede Kondo, (fermions pesados). . . . .	58
3.12	Comportamento da resistividade de um material supercondutor. . . . .	59
4.1	Criostato evaporador(STÖHR), utilizado na preparação dos filmes, caracterização <i>in situ</i> pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer, com campo e sem campo aplicado, e resistência elétrica. . . . .	62
4.2	Processo esquemático da preparação das amostras, na esquerda cadinhos de alumina contendo os materiais, aquecidos pelos fornos de tântalo, e na direita o substrato de Kapton <sup>®</sup> onde ocorre o crescimento do filme. . . . .	63
4.3	Esquema do sistema de detecção da espectroscopia Mössbauer. . . . .	67
4.4	Esquema dos elementos necessários numa medida de resistência elétrica convencional. . . . .	69
4.5	Detalhes internos do criostato Janis, empregado nas medidas da resistência elétrica. . . . .	70
5.1	Difractogramas do filme com 100 % de <i>Ag</i> e a <i>Ag</i> massiva policristalino. . . . .	72
5.2	Difractogramas do filmes preparados a $T_s = 285K$ . . . . .	73
5.3	Imagem foi obtida da base de dados PCPDFWIN versão 2001. . . . .	73
5.4	Imagem foi obtida da base de dados PCPDFWIN versão 2001. . . . .	74
5.5	Difractogramas do filmes preparados a a $T_s = 85K$ e um filme com 100% de <i>Ag</i> preparado a $T_s = 85K$ . . . . .	75
5.6	Difractogramas do filmes, 0,8% de <i>Fe</i> preparado a $T_s = 285K$ , 0,4% de <i>Fe</i> preparados a $T_s = 85K$ e <i>Ag</i> massivo. . . . .	76
5.7	Difractogramas dos picos correspondente às reflexões 111 e 200 dos filmes: 0,8% de <i>Fe</i> preparado a $T_s = 285K$ , 0,4% de <i>Fe</i> preparados a $T_s = 85K$ e <i>Ag</i> massivo. . . . .	76

5.8	Espectros de absorção de estrutura XANES e da estrutura fina EXAFS, para amostra de 0,5% de <i>Fe</i> e para um filme de $\alpha$ - <i>Fe</i> . Nas gráficas comparativas se apreciam a grande diferença das estruturas dos clusters de <i>Fe</i> na estrutura de <i>Ag</i> em relação ao <i>Fe</i> massivo. . . . .	77
5.9	( <i>a</i> e <i>b</i> ) Espectro Mössbauer a temperatura de ambiente obtido por N. Kataoka para 3 e 8 % de <i>Fe</i> , preparados a temperatura de nitrogênio líquido ( <i>a</i> ) e água gelada ( <i>b</i> ), imagem extraída de [23]. ( <i>c</i> ) Espectro Mössbauer obtido por M. M. Pereira para filmes com <i>Fe</i> < 3%, preparados e medidos a temperatura ambiente, imagem extraída de [25]. . . . .	79
5.10	( <i>a</i> ) Espectros Mössbauer obtido a temperatura de ambiente, <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> , para filmes com 1% <i>at.</i> de <i>Fe</i> , preparado a 16K por M. A. Morales, esta imagem foi extraída de [13]. ( <i>b</i> ) Espectros Mössbauer obtido e preparado a 300K por P. Munayco para filmes com 1% <i>at.</i> de <i>Fe</i> , esta imagem foi extraída de [16]. . . . .	80
5.11	Espectros Mössbauer ajustados utilizando o modelo I: com singlete S1 (monômeros), singlete S2 ( <i>Fe</i> -fcc) e dubleto D1 (dímeros), para 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2* e 1,5% <i>at.</i> de <i>Fe</i> em <i>Ag</i> , preparados a 285K e medidos a 300K. . . . .	82
5.12	Gráfico dos parâmetros hiperfinos em função da concentração de <i>Fe</i> . . . . .	82
5.13	Gráfico do espectro Mössbauer indicando as componentes adotadas no nosso modelo. . . . .	83
5.14	Espectros Mössbauer e seus respectivos ajustes com S1, D1 e D2, para 0,3 e 0,5 % <i>at.</i> de <i>Fe</i> em <i>Ag</i> , preparados a 285K e medidos a 300K. . . . .	85
5.15	Espectros Mössbauer e seus respectivos ajustes com S1, D1 e D2, para 0,8 e 1,0% <i>at.</i> de <i>Fe</i> em <i>Ag</i> , preparados a 285K e medidos a 300K. . . . .	85
5.16	Espectros Mössbauer e seus respectivos ajustes com S1, D1 e D2, para 1,2* e 1,5% <i>at.</i> de <i>Fe</i> em <i>Ag</i> , preparados a 285K e medidos a 300K. . . . .	85
5.17	Espectros Mössbauer, obtidos a 300K, e seus respectivos ajustes com S1, D1 e D2, para filmes com 0,3, 0,5, 0,8, 1,0, 1,5 e 3,0% <i>at.</i> de <i>Fe</i> em <i>Ag</i> preparados a 285K. . . . .	86
5.18	Parâmetros hiperfinos obtidos utilizando o modelo ajuste I. . . . .	87
5.19	Espectros Mössbauer e os respectivos ajustes com distribuição de campos hiperfinos, para 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2* e 1,5% <i>at.</i> de <i>Fe</i> em <i>Ag</i> , preparados a 285K e medidos a 4,2K. . . . .	91
5.20	( <i>a</i> e <i>b</i> ) Espectros Mössbauer obtidos a 300K e 4,2K, respectivamente, dos filmes com 0,4 e 1,0% <i>at.</i> de <i>Fe</i> preparados a 85K, ajustados com S1, D1 e D2 e distribuição de campos hiperfinos. ( <i>c</i> e <i>d</i> ) Espectros Mössbauer obtidos a 300K e 4,2K, respectivamente, dos filmes com 0,3 e 1,0% <i>at.</i> de <i>Fe</i> preparados a 285K, ajustados com S1, D1 e D2 e distribuição de campos hiperfinos . . . . .	92
5.21	Espectros Mössbauer e seus ajustes, para filmes com 0,4 e 1,0% <i>at.</i> de <i>Fe</i> , preparado a 85K e 0,3 e 1,0% <i>at.</i> de <i>Fe</i> preparado a 85K. . . . .	95
5.22	Espectros Mössbauer e seus ajustes, para o filme com 0,4% <i>at.</i> de <i>Fe</i> , medido a 300 e 4,2K. . . . .	96
5.23	Diagrama de fase do vidro Stoner, onde $T_g$ é a temperatura de transição ao estado vidro spin, $T_K$ temperatura Kondo, e $C$ a concentração da impurezas em % <i>at.</i> . . . . .	99
5.24	Medidas de resistência elétrica em função da temperatura, para a amostra com 100% de <i>Ag</i> preparado a 285K. . . . .	100
5.25	Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K, neste gráfico a resistência está normalizada para o valor final $R_0$ em 1,5K. Para amostras com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2* e 3% de <i>Fe</i> preparados a 285K. . . . .	101

5.26	Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K, neste gráfico a resistência é $R - R_0$ onde $R_0$ é o valor final em 1,5K. Para amostras com 0,4, 1,0% de Fe e 100% de Ag preparados a 285K. . . . .	101
5.27	Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K para amostras com 0,3 e 0,5% de Fe preparado a 285K. . . . .	103
5.28	Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K para amostras com 0,8 e 1,0% de Fe preparado a 285K. . . . .	103
5.29	Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K para amostras com 1,2 e 1,5% de Fe preparado a 285K. . . . .	103
5.30	<b>(a)</b> Simulação da equação 2.30, com valores arbitrários de $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1: $T_K \gg T_{sg}$ ; 2: $T_K \approx T_{sg}$ , 3: $T_K < T_{sg}$ e 4: $T_K \ll T_{sg}$ . <b>(b)</b> Simulação da equação 2.30 mais o termo $T^2$ (correspondente aos fonons), para, 4: $T_K \ll T_{sg}$ . . . . .	105
5.31	Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K, nesta gráfica a resistência é normalizado para o valor final $R_0$ em 1,5K e mostrada para o intervalo de 1,5K até 45K. Para amostras com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5% de Fe preparados a 285K. . . . .	105
5.32	Medidas de resistência elétrica feitas de 300K até 1,5K, neste gráfico a resistência é normalizada para o valor final $R_0$ em 1,5K e é mostrada para o intervalo de 1,5 até 45K, em escala logarítmica, para amostras com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5% de Fe preparados a 285K. . . . .	106
5.33	Gráfico da temperatura Kondo ( $T_K$ ) e temperatura de transição do regime vidro de spin ( $T_g^*$ ) em função da concentração, para filmes com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5% de Fe preparados a 285K. . . . .	107
5.34	Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K para amostra 0,4 e 1,0% de Fe preparado a 85K. . . . .	108
5.35	Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K, <b>(a)</b> escala linear e <b>(b)</b> escala logarítmica. Nestes gráficos a resistência é normalizada para o valor final $R_0$ em 1,5K e mostrada para o intervalo de 1,5 até 60K. Para amostras com 0,4 e 1,0% de Fe preparadas a 85K. . . . .	109
5.36	Medidas de resistência elétrica feitas de 300K até 1,5K, neste gráfico a resistência é $R - R_0$ onde $R_0$ é o valor final em 1,5K e mostrada para o intervalo de 1,5 até 48K. Para amostras com 0,4 e 1,0% de Fe preparadas a 85K e 100% de Ag preparadas a 285K. . . . .	110
A.1	desenho esquemático do experimento Stern-Gerlach . . . . .	113
A.2	Distribuição espacial dos orbitais eletrônicos. . . . .	115
B.1	Valores da regra de Hund para elétrons da camada 3d, $S(\cdot\cdot\cdot\blacktriangle\cdot\cdot\cdot)$ , $L(\cdot\cdot\cdot\blacktriangle\cdot\cdot\cdot)$ e $J(\cdot\cdot\cdot\blacksquare\cdot\cdot\cdot)$ , onde $J = L + S$ , para camadas mais da metade cheia e $J = L - S$ , para camadas menos da metade cheia. . . . .	121
C.1	Para $\eta = 0$ faz com que o desdobramento quadrupolar seja $V_{zz}$ . . . . .	126
C.2	Orbitais 3d com desdobramento causado pelo campo cristalino. . . . .	126
C.3	Interação Magnética Hiperfino ( $B_{HF}$ ). . . . .	128
C.4	Interação Magnética e elétrico combinada. . . . .	129

# Capítulo 1

## Introdução

---

Nanopartículas magnéticas e materiais magnéticos nanoestruturados possuem uma variedade de aplicações tendo apresentado um grande desenvolvimento para montagem de dispositivos magnéticos nanoestruturados. É essa capacidade, de manuseio átomo-à-átomo que inicia a chamada era da nanotecnologia. Neste contexto, uma das aplicações mais bem sucedidas das nanopartículas é nos discos rígidos, os quais estão alcançando tamanhos cada vez menores. Outra aplicação que está em crescimento acelerado nestes últimos anos é na área da bionanotecnologia, por exemplo, o uso destes sistemas magnéticos nanoestruturados, na medicina, como carregadores de drogas. Nesse contexto, um dos objetivos da física dos materiais magnéticos nanoestruturados é o estudo dos fenômenos físicos envolvidos, e o objetivo da ciência dos materiais e da nanotecnologia é a caracterização e o controle da preparação de nanoestruturas.

Os materiais magnéticos nanoestruturados apresentam propriedades únicas que não são observadas nos materiais massivos (*bulk*); a partir da década de 50 foram estudados gradualmente os fenômenos magnéticos em pequenas partículas (monodomínios não interagentes). Os primeiros que abordaram o problema da relaxação magnética nestes sistemas foram Neel e Brawn(1940). Posteriormente com o desenvolvimento do nanomagnetismo cresceu o inter-

esse em estudar amplamente as propriedades das nanopartículas magnéticas.

Os sistemas magnéticos de tamanho nanométrico apresentam uma grande variedade de outras propriedades físicas interessantes, formando um conjunto único para o estudo de diversos tópicos em física de estado sólido, como cinética de nucleação de grãos, superparamagnetismo, comportamento de vidro spin e diversos fenômenos de transporte.

Nos últimos anos, pesquisas em filmes finos metálicos com nanoclusters magnéticos diluídos têm sido alvo de intenso interesse. Isto ocorre devido principalmente ao grande potencial de aplicação tecnológica que esses sistemas apresentam. Outra razão, não menos importante, é que os mesmos mostram novos fenômenos físicos, como uma consequência da redução sistemática do tamanho dos nanoclusters até configurações tipo pontos quânticos. As flutuações quânticas associadas a esta nova configuração afetam drasticamente as correlações eletrônicas e magnéticas locais, dando origem a novos fenômenos[37] cujo entendimento ainda não é completo. Nesse sentido, estudos em novos sistemas nano-estruturados, visando especialmente o entendimento de suas propriedades locais, tornaram-se tópico de grande interesse.

Desse modo, os sistemas nanoestruturados com nanopartículas imersas em matrizes metálicas não magnéticas despertam interesse pelas suas propriedades peculiares quando eles são tratados como impurezas magnéticas. Especificamente neste trabalho estudaremos o sistema granulado <sup>1</sup>  $\underline{Ag:Fe}$ , formado de impurezas (*clusters*) de *Fe* em *Ag*.

Focalizaremos o estudo das propriedades magnéticas e de transporte eletrônico do sistema granulado formado por *clusters* de *Fe* imersos numa matriz de *Ag*. Estes dois materiais não são miscíveis em toda a faixa de temperaturas no equilíbrio termodinâmico, e só é possível a preparação fora deste regime físico. A preparação das amostras (na forma de filmes) foi feita pela técnica de congelamento de vapor[5]. Foram preparados filmes do sistema de  $Fe_xAg_{1-x}$  para

---

<sup>1</sup>chamado assim pela sua morfologia gerada após a preparação, causado pela estruturação feito em condições fora do equilíbrio termodinâmico

$0,003 < x < 0,03$ , mantendo a temperatura do substrato em  $T_s = 85K$  e  $285K$ .

Impurezas de *Fe* diluídas em matrizes metálicas *3d*, como a *Ag*, foram amplamente estudadas nas últimas décadas, experimentalmente [19–32] e teoricamente [39–41]. Foram realizados também muitos trabalhos teóricos e de simulação sobre clusters livres de *Fe* e suas possíveis configurações [68–77]. Particularmente no laboratório de filmes finos do CBPF foram feitos trabalhos diversos sobre o mesmo sistema [6, 9, 11, 13, 16], porém poucos estudos sistemáticos focalizaram baixas concentrações de *Fe* em filmes de *Ag* (menores de 1% de *Fe*). Essa faixa de concentração é considerada de impurezas de *Fe* em *Ag* e, dependendo da técnica de preparação, pode ser também chamada de impureza diluída.

As técnicas de magnetização e susceptibilidade são as mais utilizadas para o estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas. Na fig. 1.1 observamos um diagrama de fase magnética, obtida por C. Binns [26] para nanopartículas de *Fe* com diâmetro de  $\approx 3nm$  em função da concentração de *Fe*.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica fundamental quando pretende-se estudar impurezas magnéticas em sistemas *Fe:Ag*, pois revela informações sobre as propriedades magnéticas e, indiretamente, sobre os componentes relacionados com as espécies das impurezas de *Fe* e suas possíveis configurações. Esta abordagem foi usada nos seguintes trabalhos: para amostras feitas por implantação iônica de  $^{57}Fe$  em [21–23,25] e pela técnica de co-deposição de vapores ou congelamento de vapor de *Fe* e *Ag* por Morales *et. al.* [9, 13]; eles sugerem nos seus ajustes dos espectros Mössbauer, três espécies de *Fe*, monômeros (associados átomos isolados), dímeros (dois átomos isolados) e clusters com estrutura cúbica de  $\gamma-Fe$  ou  $\alpha-Fe$ .

Impurezas magnéticas *3d* imersas em metais *3d* foram estudadas por [39, 33, 35]. Neste sistema além do estudo das propriedades magnéticas temos os fenômenos de transporte, tais como interação Kondo, interação RKKY e o fenô-

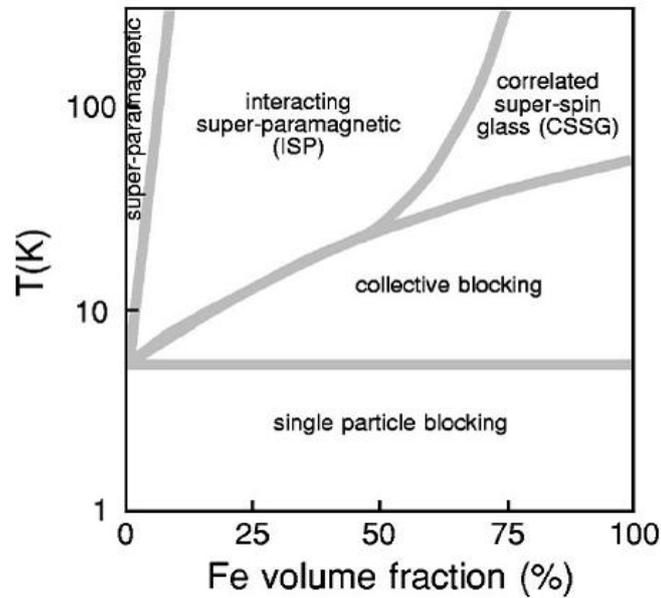


Figura 1.1: Diagrama de fase magnético de nanoclusters de  $Fe$  nanoclusters de  $3nm$  de diâmetro imersas em  $Ag$  ajuntado em matrizes de  $Ag$ , figura extraída da ref. [26].

meno de competição entre elas, que influenciam o comportamento magnético do sistema. Interações entre os elétrons das impurezas  $3d$  e elétrons da banda  $3d$  do metal hospedeiro, podem ter uma forte influência sobre a formação do momento de  $Fe$  evidenciando, deste modo, a interação Kondo nas medidas de resistividade. O parâmetro característico da interação Kondo é a temperatura de Kondo ( $T_K$ ). Valores do  $T_K$  obtidos por D. Riegel *et. al.* [36, 35] para impurezas de  $Fe$  em matrizes de  $Cu$ ,  $Ag$  e  $Au$ , deduzidas a partir da susceptibilidade, foram de 28, 2, 0 e 0,3K, respectivamente.

Em geral, mínimos na resistência elétrica no sistema  $Fe-Ag$  foram publicados: J. A. Gómez *at. al.* [11] no estudo do  $Fe_{0,3}Ag_{0,7}$ , preparado pela técnica de moagem mecânica, obtiveram um mínimo na resistência elétrica em  $\approx 25K$  que eles atribuem à desordem na estrutura, deixando em aberto o estudo mais completo destes mínimos. O estudo não menciona que a resistência nessa medida tem um comportamento logarítmico com a diminuição da temperatura, como ocorre em sistemas com presença do efeito Kondo (aproximadamente

como  $\rho \approx A - B \ln(T)$ .

M. M. Pereira de Azevedo *et. al.* [25] prepararam um sistema com impurezas de *Fe* ( $< 2\%at.$ ) implantadas em filmes de *Ag* (crescidos pela técnica *sputtering*, sobre substratos de vidro), onde eles atribuem o mínimo da resistência elétrica em 15K ao efeito Kondo.

S.N. Misrha *et. al.* [24], nas amostras feitas com implantação iônica de impurezas de *Fe*, sobre matrizes granulares de nanocristais de *Ag* (com diâmetros de 19.2nm), encontraram  $T_K = 23K$ . Esse valor é aproximadamente uma ordem acima do valor usual  $T_K = 2K$  obtidos por D. Riegel [36, 35]. Esses autores atribuem o incremento da temperatura Kondo ao aumento da razão de flutuação do spin, causado pela hibridização dos elétrons 3*d* das impurezas com a banda de condução da matriz.

Mais recentemente, no ano 2006, F. Mallet *et. al.* [29], prepararam nanofios de *Ag* com implantações de impurezas de *Fe*. Para 67.5ppm de *Fe* obtiveram  $T_K \approx 4.3K$ , o que é uma evidência da mudança da temperatura Kondo como consequência das dimensões do sistema e o método de preparação.

Portanto, para impurezas magnéticas em sistemas *Fe:Ag* na forma de filmes finos granulados, sugere-se que a mudança na estrutura eletrônica do conjunto é causada pelas mudanças estruturais da superfície, incrementadas pela tensão superficial dos grãos com a diminuição do diâmetro do mesmo e ao caráter 2*D* dos elétrons, tendo como consequência conjunta modificações dos parâmetros de interação nestes sistemas.

Neste contexto torna-se atraente ampliar o estudo das propriedades magnéticas locais envolvendo fenômenos de transporte elétrico, em filmes finos de *Ag:Fe* com baixas concentrações de impurezas de *Fe*. Portanto, foram preparados filmes de  $Fe_xAg_{1-x}$  para  $x = 0,0; 0,003; 0,005; 0,008; 0,01; 0,012$  e  $0,015$ , para  $T_s = 300K$ , e  $x = 0,004$  e  $0,01$  para  $T_s = 85K$ .

A primeira técnica de caracterização, determinante para um estudo sistemático, foi a espectroscopia Mössbauer. As componentes associadas às espé-

cies de  $Fe$ , utilizadas num primeiro instante, nos ajustes dos espectros Mössbauer, foram as seguintes: 2 singletos, associados a monômeros e clusters de  $Fe$ - $fcc$  (massivo), e um dubleto, associado a dímeros. Estes componentes foram utilizados em vários trabalhos [21– 23, 25, 9, 13], porém no estudo sistemático, em função da concentração das impurezas  $Fe$  em  $Ag$ , tivemos sérios problemas com os monômeros. Com a concentração, esperávamos uma diminuição progressiva da população de monômeros, mas tivemos um incremento da população de monômeros (ver resultados 5.2.1).

Um primeiro indício de possíveis mudanças de componentes nos ajustes foi apresentado por P. Munayco *et. al.* [16]. Nos seus ajustes, feitos para os espectros obtidos de suas amostras de  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$ , eles sugerem duas espécies de  $Fe$ , diferentes dos monômeros e  $Fe$  massivo, propostas desenvolvidas em outros trabalhos.

Baseados naqueles estudos, tivemos que procurar novas configurações (ver fig. 1.2), que estivessem coerentes com a preparação sistemática das amostras que fizemos neste trabalho e que concordassem com as medidas feitas por espectroscopia Mössbauer, resistência elétrica, raios-X e EXAFS.

As medidas de resistência elétrica complementaram a proposta das novas espécies de  $Fe$ , sobretudo com referência aos monômeros, onde eles são os principais protagonistas no fenômeno de transporte associado ao efeito Kondo. A diminuição da população de monômeros, obtida através dos ajustes nos espectros Mössbauer, com a concentração está em relação direta com a diminuição do mínimo nas resistências elétricas, associadas ao efeito Kondo, até serem suprimidas. Possivelmente esse fato seja ocasionado por alguma outra interação como a interação RKKY.

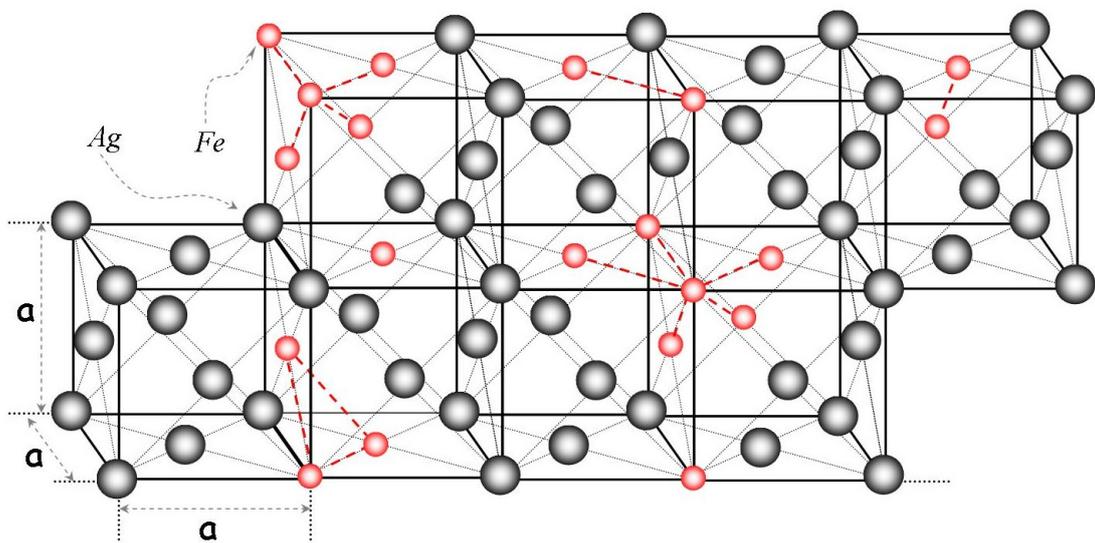


Figura 1.2: Esquema da estrutura cristalina da *Ag* com impurezas de *Fe*, para possíveis configurações de clusters de *Fe*.



## Capítulo 2

# Propriedades Magnéticas e de Transporte em Sistemas Nanoestruturados

---

### 2.1 Magnetismo na Matéria

O magnetismo na matéria é um dos fenômenos mais interessantes e antigos conhecidos e desenvolvidos pelo homem (ver apêndice [B](#)).

As interações que dão origem ao magnetismo intenso ainda hoje são difíceis de explicar satisfatoriamente. O campo magnético gerado por uma estrutura ferromagnética no interior da matéria é da ordem dos milhares de *Teslas*, por exemplo, no *Fe* massivo é necessário  $\approx 1000T$ , intensidade impossível de explicar considerando o modelo clássico de correntes microscópicas no interior do átomo. Portanto, é preciso uma abordagem estritamente quântica, onde os elétrons são os principais responsáveis, ver detalhes no apêndice [A](#).

Nos metais, os elétrons itinerantes são os responsáveis pela maior parte das propriedades físicas e, particularmente, os elétrons desemparelhados das camadas  $3d$  itinerantes e  $4f$  localizados, os quais dão origem ao magnetismo em grande parte dos materiais magnéticos.

### 2.1.1 Ordem Magnética

A temperatura da transição ( $T_c$ ) separa os regimes ferromagneticamente ordenado e desordenado. Assim, nos materiais chamados de ferromagnéticos a  $T_c$  mede a intensidade da interação magnética:

$$k_B T_c \approx E_{mag}$$

$$B_{ef} = \frac{E_{mag}}{\mu_B} \approx \frac{k_B T_c}{\mu_B}$$

Onde:  $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ,  $\mu_B = 0.977 \times 10^{-23} \text{ Am}^2$ .

No caso do *Fe* massivo, com  $T_c \approx 1000 \text{ K}$ , o  $B_{ef}$  teria que ser  $\approx 1000 \text{ T}$ . Os maiores campos que se podem produzir atualmente em alguns laboratórios são de aproximadamente  $60 \text{ T}$ ,<sup>1</sup> levando à conclusão de que as interações no interior do átomo, que geram o magnetismo na materia são de origem quântica.

O fenômeno magnético é um fenômeno intrinsecamente quântico gerado pelas interações eletrostáticas do elétron com os prótons e o restante dos elétrons. Estas interações alteram as propriedades de simetria da função de onda eletrônica total gerando como consequência a maximização do spin total. Os elétrons que devem compartilhar o mesmo orbital configuram-se gerando um máximo spin, para minimizar a energia eletrostática. Então a interação Coulombiana elétron-elétron, que é mais intensa em comparação com as outras, e o princípio de exclusão de Pauli dão origem ao ordenamento magnético, alcançando, assim, o máximo spin compatível e o máximo momento orbital atômico. Portanto, o momento angular total atômico é, na realidade, um acoplamento spin-órbita chamado também acoplamento Russell-Saunders, que obedece as regras de Hund, ver detalhes no apêndice B.

<sup>1</sup>Recentemente, 31 de agosto de 2006, o Laboratório Nacional de Altos Campos Magnéticos, em Los Alamos, Estados Unidos da America, conseguiu o record mundial ao produzir  $100 \text{ T}$

### 2.1.2 Interação Dipolar Magnética

Em todo sistema magnético está sempre presente uma interação entre momentos magnéticos chamada interação dipolar magnética. Esta interação consiste em dois dipolos magnéticos clássicos  $\mathbf{m}_1$  e  $\mathbf{m}_2$  com posições separadas pelo vetor  $r$  com energia  $E_{dip}$ :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.1)$$

As características importantes da equação 2.1 são: i) o longo alcance da interação relacionada com a lei de potência  $\approx r^{-3}$  e ii) a anisotropia da interação com respeito ao ângulo entre os vetores  $\mathbf{m}_{1,2}$  e  $\mathbf{r}$ . Esta anisotropia produz o caráter intermitente da interação entre os momentos: sendo ferromagnético para algumas configurações e antiferromagnético para outras. Os sistemas cristalinos que têm só este acoplamento entre os momentos magnéticos não tem estado ferromagnético. Este fato foi provado rigorosamente por Luttinger & Tisza (1946) para as redes quadradas e cúbica simples.

Além disso, a interação dipolar é relativamente fraca. Estimando a ordem de grandeza de  $E_{dip}$  para  $|\mathbf{m}_1| = |\mathbf{m}_2| \approx 1\mu_B$  e  $r \approx 1$  obtemos  $\approx 10^{-23}J$  o que é equivalente a uma temperatura de 1K. Como sabemos, para muitos materiais a ordem magnética persiste até altas temperaturas (da ordem de 1000K), então a interação dipolar magnética é muito fraca para ser o principal protagonista deste ordenamento magnético, portanto temos que considerar outras interações alternativas.

### 2.1.3 Interação de Troca Direta

Esta interação não tem analogia clássica e resulta de um tratamento no âmbito da mecânica quântica da energia eletrostática de Coulomb entre dois férmions, separando-se uma parte dela dependente da orientação relativa dos seus spins. Este mecanismo foi primeiramente evidenciado por Heitler e London no seu tratamento da molécula de hidrogênio [Heitler e London (1927)] que pode ser

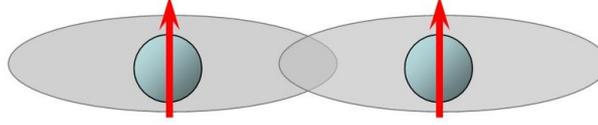


Figura 2.1: Esquema de uma interação de troca direta.

resumido a um modelo simples com dois elétrons. A função de onda conjunta tem que ser anti-simétrica porque os elétrons são férmions. Logo, a parte da função de onda correspondente ao spin é um estado singlete  $S = 0$  (anti-simétrico) quando a sua parte espacial é simétrica, ou um estado tripleto de spin  $S = 1$  (simétrico) para a parte espacial anti-simétrica. Considerando a equação de Schrödinger completa para duas partículas, obtemos energias diferentes para cada um destes estados,  $E_S$  para o estado singlete e  $E_T$  para o estado tripleto. Como  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{3}{4}$  para o estado singlete e  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{4}$  para o estado tripleto podemos apresentar a energia total como

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.2)$$

Como o primeiro termo é constante basta considerar o segundo termo, que contém o coeficiente numérico chamado integral de troca  $\mathcal{J}$ :

$$\mathcal{J} = \int \psi_{\uparrow}^*(r_1)\psi_{\downarrow}^*(r_2) \left[ \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right] \psi_{\uparrow}(r_1)\psi_{\downarrow}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.3)$$

W. Heisenberg propôs representar esta interação diretamente em função dos operadores de spin correspondentes:

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{J}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.4)$$

O sinal da integral de troca depende da estrutura das funções de onda correspondentes e, para os elétrons atômicos, favorece a sua orientação paralela (interação ferromagnética,  $\mathcal{J} > 0$ ). Essa interação é especialmente forte para os elétrons do mesmo átomo, chamada interação de Hund, podendo chegar a

valores de alguns  $eV$  para órbitas atômicas com valores elevados de momento angular e reduzidos raios de órbita como as camadas  $d$  (metais de transição) e  $f$  (terras raras). Para o acoplamento entre os átomos vizinhos, a interação de troca decai exponencialmente para distâncias maiores que o raio das órbitas atômicas. De fato, a interação de troca direta raramente define a ordem magnética para sistemas com spins localizados. Por exemplo, nas terras raras os elétrons  $4f$  estão fortemente localizados encontrando-se próximos do núcleo, não sendo importante a troca direta para estes elementos. Por outro lado, considerando que os átomos magnéticos correspondem sempre aos elementos metálicos e que a estabilidade química dos compostos isoladores (onde tipicamente existem spins localizados) implica a intercalação dos átomos metálicos com átomos metalóides não magnéticos, podemos antecipar para estes compostos a importância de outros tipos de acoplamento de ação indireta.

### 2.1.4 Interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (Troca Indireta nos Metais)

A interação de troca entre os spins localizados pode ser mediada pelos elétrons de condução nos metais, tais como dos spins nucleares, impurezas de metais magnéticos em matrizes metálicas não magnéticas, spins dos elementos das terras raras nos compostos intermetálicos, etc. Um spin localizado polariza os elétrons de condução que por sua vez interagem com outros spins localizados, transferindo, desse modo, a informação (a interação), a uma distância  $r$  ( $k$  no espaço dos momentos).

Quantitativamente, este processo está expresso pela contribuição à energia total eletrônica do cristal. Na teoria de perturbação de segunda ordem, com respeito à difusão dos elétrons de condução pela interação de troca de contato

$\mathcal{J}_{RKKY}$

$$\mathcal{J}_{RKKY} = \frac{\mathcal{J}^2}{N} \sum_{k,k'} \frac{f_k(1-f_{k'})e^{i(k-k')r}}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} \quad (2.5)$$

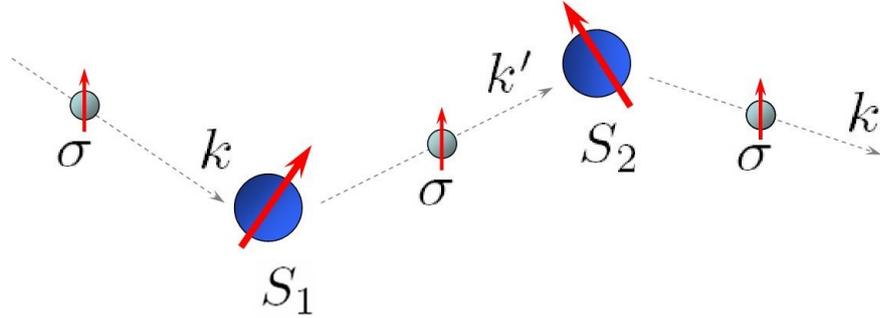


Figura 2.2: Esquema de interação RKKY.

Essa interação é conhecida como *interação RKKY* [Ruderman & Kittel (1954); Kayusa (1956); Yosida (1957)]. Fazendo os cálculos da expressão anterior com a função de ocupação de Fermi, para fermions,  $f_k = [\exp(\beta(\varepsilon_k - \varepsilon_F)) + 1]^{-1}$ , resulta na expressão:

$$\mathcal{J}_{RKKY} = \frac{\mathcal{J}^2}{\varepsilon_F} \frac{\cos(2k_F r + \varphi_0)}{r^3} \quad (2.6)$$

onde,  $\varepsilon_F$  e a energia de fermi, e  $\varphi_0$  uma constante de fase.

Nessa equação vemos que a interação RKKY é oscilatória e, dependendo da separação  $r$  entre os momentos magnéticos, ver fig. 2.3, o sinal de  $\mathcal{J}_{RKKY}$  pode ser positivo ou negativo. Portanto, a interação de ordenamento magnético pode ser ferromagnético(positivo) ou anti-ferromagnético(negativo). Este acoplamento é responsável pelos variados tipos de ordem anti-ferromagnético nos compostos intermetálicos e de alguns tipos de estados magnéticos específicos, como os vidros de spin (eles apresentam-se geralmente em sistemas com impurezas magnéticas diluídas).

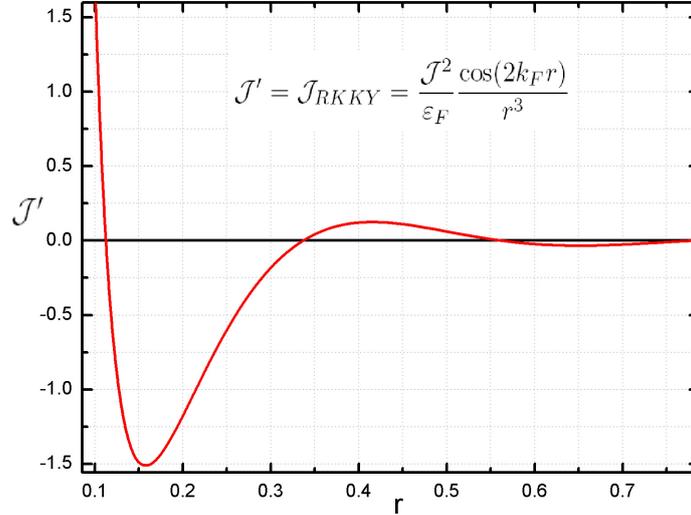


Figura 2.3: Simulação da função  $\mathcal{J}_{RKKY}$  para valores arbitrários dos parâmetros  $\mathcal{J}$ ,  $\epsilon_F$  e  $k_F$ .

### 2.1.5 Dupla Troca

O mecanismo de dupla troca foi proposto para explicar a ordem ferromagnética nos compostos com presença de spins localizados e certa densidade de portadores de carga. Tal ordem não pode ser descrita pela interação RKKY apresentada acima, devido ao seu caráter oscilatório. Zener (1951) considerou a origem desta ordem na competição entre a energia cinética dos portadores de carga e a interação local dos seus spins com os spins localizados (chamado de interação de Hund, ver apêndice B). Como foi mencionado, a interação de Hund é geralmente muito grande<sup>2</sup>. Assim, o movimento dos portadores de carga na rede dos spins localizados torna-se facilitado quando todos seus spins estão alinhados. Nesse caso, o sistema obtém uma grande vantagem na energia cinética total do conjunto dos portadores de carga. A medida quantitativa desta vantagem foi obtida por Anderson & Hasegan (1955).

<sup>2</sup>Esta interação é significativamente grande quando a temperatura do sistema é muito baixa, próximos ao 0K. Nessas condições os chamados *spins localizados* ficam com mais estabilidade em um dos seus mínimo de energia (paralelos ou antiparalelos entre eles), portanto, nessas condições, a interação de Hund manifesta-se significativamente

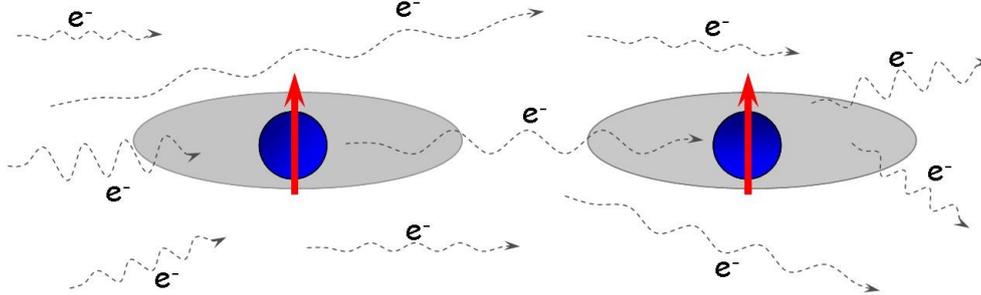


Figura 2.4: Esquema da interação de dupla troca.

## 2.2 Anisotropia Magnética

A anisotropia magnética é a preferência que tem um determinado material em se magnetizar em uma determinada direção. Existem diversas contribuições à anisotropia magnética total, sendo as mais relevantes: anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma e anisotropia magneto-elástica (ou de tensão). Nos sistemas granulados, na forma de filmes, onde estão envolvidos nanopartículas magnéticas, os efeitos de anisotropia são muito importantes para a determinação das suas propriedades magnéticas.

### Anisotropia Magnetocristalina

De todos os tipos de anisotropia, a anisotropia magnetocristalina é a única de caráter intrínseco e pode ser explicada pela interação do momento angular orbital com os campos elétricos dos íons do cristal. A nuvem eletrônica do íon tende a alinhar-se como os eixos de simetria do cristal. Os spins dos elétrons não são afetados pelos campos elétricos cristalinos, mas como os spins dos íons magnéticos estão acoplados às nuvens orbitais dos elétrons através do acoplamento spin-órbita, a simetria da rede cristalina acaba afetando o íon magnético.

Quando um campo externo tenta reorientar o spin do elétron, a órbita do elétron também tende a ser reorientada, mas como a órbita está fortemente

acoplada à rede cristalina esta dificulta a reorientação do spin. A energia necessária para reorientar o sistema de spins para fora de uma direção fácil (chamada de energia de anisotropia) é justamente a energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita.

A expressão geral da energia de anisotropia magnetocristalina é:

$$E_T = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{\substack{m,n \\ m+n \leq N}} K(N, m, n) \alpha_1^m \alpha_2^n \alpha_3^{N-m-n} \quad (2.7)$$

onde as  $K(N, m, n)$  são as constantes de anisotropia e  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  os cossenos diretores.

Considerando um cristal com simetria cúbica, a equação 2.7 adquire a forma:

$$E_c = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (2.8)$$

No caso de cristais pouco simétricos, com uma direção cristalográfica preferencial, como no caso de *Co* com estrutura *HCP*, eles apresentam uma anisotropia chamada de anisotropia magnetocristalina uniaxial. Nesse caso a equação 2.7 pode ser simplificada como:

$$E_u = K_1 V \sin^2 \theta + B \sin^4 \theta \quad (2.9)$$

onde  $K_1$  é a constante de anisotropia uniaxial de primeira ordem,  $V$  o volume,  $\theta$  o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização e  $B \sin^4 \theta$  o termo de quarta ordem, geralmente desconsiderados.

## Anisotropia de Forma

Em amostras que contem grãos magnéticos relativamente grandes, a magnetização vai depender da sua forma. Quando eles têm a forma oblatos ou prolatos, é muito mais fácil magnetizar o grão ao longo da direção do eixo maior. Essa dependência é causada pelo campo desmagnetizante que é maior ao longo do eixo menor, então um campo aplicado externo primeiro tem que

vencer o campo desmagnetizante antes de iniciar a magnetização do grão magnético. Vemos, portanto que a forma da amostra pode ser fonte de anisotropia. A energia associada à magnetização nesta situação, considerando o campo desmagnetizante, é chamada energia de anisotropia de forma.

$$E_{K_F} = \frac{1}{2}N_c VM^2 + \frac{1}{2}(N_a - N_c)VM^2 \quad (2.10)$$

onde  $N_c$  é o fator desmagnetizante na direção do eixo de simetria e  $N_a$ , na direção perpendicular.

### Anisotropia Magnetoelastica

Algumas amostras quando são magnetizadas apresentam uma ligeira mudança na sua forma, da ordem de uma parte em  $10^5$  aproximadamente, alguns se expandem em direção da magnetização e outros se contraem. Esse fenômeno é chamando de magnetostrição, classificando como magnetostrição positiva os que se expandem e negativa os que se contraem. Em alguns materiais com magnetostrição positiva, por exemplo, se uma tensão é aplicada numa certa direção, será mais fácil magnetizar a amostra naquela direção, e será mais difícil na direção perpendicular. Portanto, a aplicação de tensão nas amostras pode gerar novas direções de fácil magnetização. Este efeito é chamando de anisotropia magnetoelastica ou de tensão e a energia associada é do tipo uniaxial e está dada por:

$$E_{K_\sigma} = K_\sigma V \sin^2 \theta \quad (2.11)$$

onde  $K_\sigma = \frac{3}{2}\lambda_S\sigma$ , sendo  $\lambda_S$  a constante e magnetostrição de saturação e  $\sigma$  a tensão sofrida.

### Anisotropia de Superfície

Quando a dimensionalidade do sistema é reduzida, aparecem outros tipos de anisotropia, como no caso de filmes finos. Nessa situação pode-se falar de

anisotropia de superfície. Muitos experimentos indicam que a anisotropia de partículas finas aumenta quando seu volume é reduzido, portanto, no caso de nanopartículas, conforme o volume vem sendo reduzido, a fração de átomos que se encontra na superfície aumenta. Esses átomos que se encontram na superfície, enxergam um entorno magnético diferente dos átomos que estão no interior. É justamente essa quebra de simetria que gera a anisotropia de superfície.

Os efeitos de anisotropia de superfície (num sistema com simetria cúbico) podem ser incluídos numa única constante de anisotropia efetiva  $K_{ef}$ :

$$K_{ef} = \mathcal{K} + \frac{6}{d}K_s \quad (2.12)$$

onde  $d$  é o diâmetro da partícula e  $K_s$  é a constante de anisotropia de superfície.

### Anisotropia Uniaxial Efetiva

Na maioria dos sistemas considera-se uma anisotropia uniaxial efetiva como um método de aproximação. Para tamanhos de grãos da ordem dos nanômetros, ou seja, monodomínio, considera-se um único parâmetro ( $\mathcal{K}$ ) chamado de anisotropia efetiva uniaxial. Na anisotropia efetiva uniaxial estão incluídos os efeitos da anisotropia magnetocristalina, de forma e de magnetoelástica. A energia de anisotropia nesta situação é:

$$E_e = \mathcal{K}V \sin^2 \theta \quad (2.13)$$

## 2.3 Domínios Magnéticos e Efeitos de Tamanho

O conceito de domínios magnéticos foi introduzido pela primeira vez por P. Weiss, para explicar porque a grande maioria dos materiais magnéticos (como por exemplo: *Fe*, *Co*, *Ni*, etc.), manifesta-se como se fossem não magnéticos, ou

seja, a magnetização total daqueles materiais é nula. Esses materiais magnéticos estão constituídos de domínios magnéticos com magnetização em diferentes direções. Dessa maneira o sistema minimiza a energia magnetostática, tendo a competição principal da energia de troca (que vai tentar manter alinhados os spins localizados) e energia de anisotropia (que vai tentar orientar indistintamente os spins localizados nas direções dos seus eixos fáceis). Também os outros tipos de interações mencionadas anteriormente terão influência na formação dos domínios. Entre os domínios existe uma região de transição chamada de parede de domínio. A direção de magnetização de um domínio com seu vizinho mais próximo está ligada de forma contínua através da parede de domínio, ver fig. 2.5.

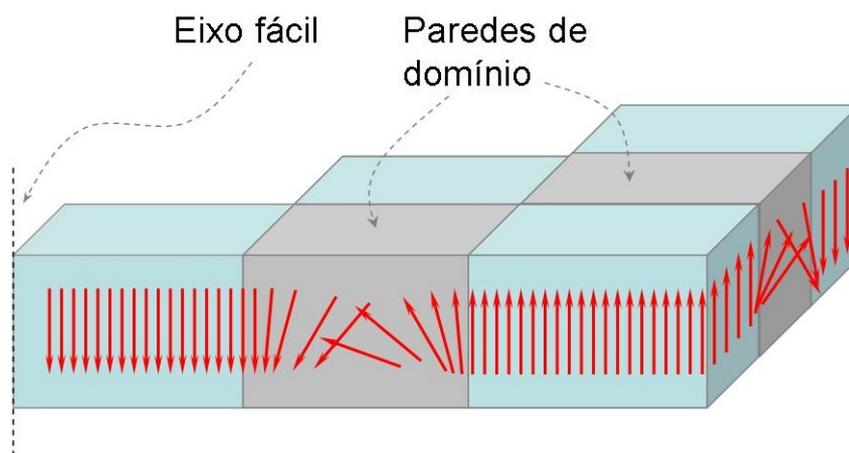


Figura 2.5: Esquema de uma amostra magnética com domínios magnéticos, eixo de anisotropia uniaxial. Nas paredes de domínio representa-se a distribuição das direções dos spins para ligar um domínio com outro. Nos domínios vemos como a direção de magnetização adota a direção do eixo fácil.

## 2.4 Superparamagnetismo

Nas figuras 2.6 e 2.7 apresentam-se o esquema de uma partícula magnética (monodomínio) na forma prolata<sup>3</sup> e o perfil da energia de anisotropia efetiva uniaxial ao longo do eixo maior da partícula, respectivamente. Esse perfil é válido quando não há campo magnético aplicado e, nessas condições, existem duas posições de equilíbrio para  $\theta = 0$  e  $180^\circ$ , sendo a altura da barreira de energia ( $\mathcal{K}V$ ) que separa essas duas posições estáveis. No caso ideal de  $T = 0$ , as partículas só podem estar em uma das duas posições de equilíbrio.

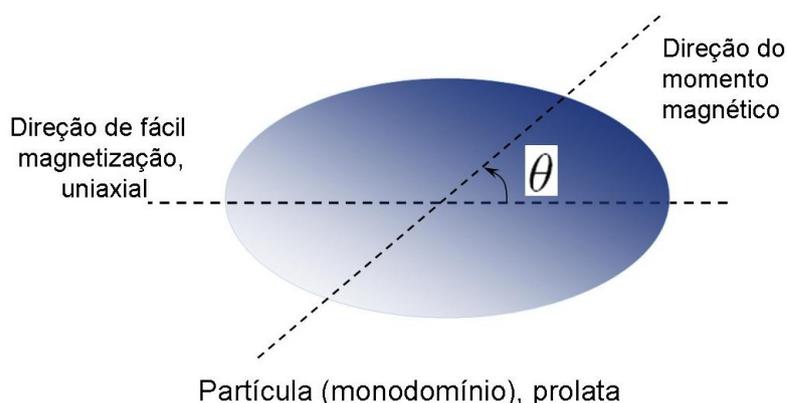


Figura 2.6: Esquema de uma partícula (monodomínio) da forma prolata, onde se apresentam o eixo de fácil magnetização uniaxial e a direção do momento magnético naquele instante de tempo, com um ângulo  $\theta$  entre eles.

Qualquer sistema que fica em  $T \neq 0$  apresenta duas situações: 1) quando  $k_B T \ll \mathcal{K}V$  a partícula ainda permanece confinada no fundo dos poços de potencial, com pequenas variações da direção de momento magnético em torno das posições de equilíbrio  $\theta = 0$  ou  $180$ . Essa situação é conhecida como regime bloqueado. 2) quando  $k_B T > \mathcal{K}V$  a energia térmica supera facilmente a barreira de potencial. Portanto, nessas condições as direções do momento

<sup>3</sup>Forma geométrica de revolução, tipo elipsoidal, onde o eixo de revolução é o eixo maior (alongada), e no caso onde o eixo de revolução é o eixo menor é conhecido como oblata(achatada).

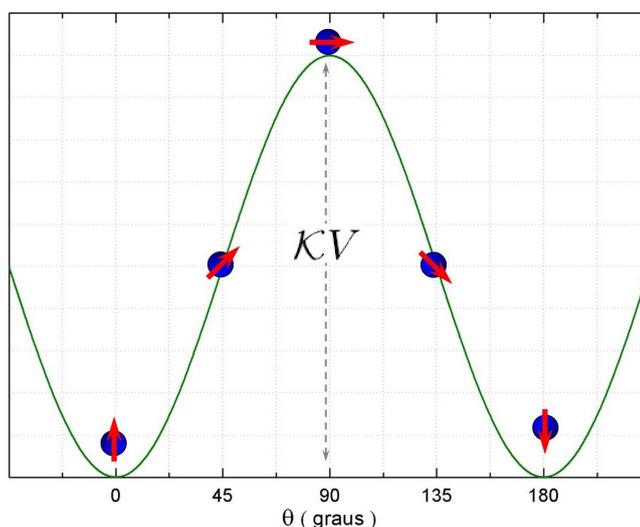


Figura 2.7: Barreira de potencial  $KV$  que separa os dois regimes mais estáveis (onde os momentos magnéticos estão orientados na direção do eixo fácil, para  $\theta = 0$  e  $180$ ). Para uma temperatura  $T \neq 0$  (nesta condição a partícula adquire energia adicional  $k_B T$ ), as direções do momento magnéticos das partículas ficam nas posições  $\theta \neq 0$  e  $180^\circ$ .

magnético percorrem todos os valores de  $\theta$  quase simultaneamente. Essa situação é conhecida como regime superparamagnético. Se fixarmos o valor de volume e a anisotropia, o regime bloqueado e o superparamagnético estão separados por um parâmetro conhecido como temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). Esse parâmetro não é absoluto depende muito da técnica de caracterização utilizada. Muitas propriedades magnéticas interessantes estão nesta faixa de temperaturas, em torno de  $T_B$ , e uma delas é conhecida como efeito de relaxação magnética.

### 2.4.1 Relaxação Magnética

Cada partícula tem um tempo de relaxação característico, que é essencialmente o tempo médio necessário para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio a outro. O tempo de relaxação do momento magnético de uma partícula depende da temperatura de maneira exponencial, e é descrito pela lei de Néel-Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{E/k_B T} \quad (2.14)$$

onde  $E = \mathcal{K}V$  é a energia de ativação,  $\mathcal{K}$  é a constante de anisotropia e  $V$  o volume da partícula.

A energia de ativação é a altura da barreira de energia que tem que ser superada para que a magnetização da partícula seja invertida, como mencionado anteriormente. Para  $k_B T \gg E$ ,  $\tau$  tende a ser muito menor do que o tempo característico de medida e a partícula observa-se como sendo superparamagnético. Por outro lado, se  $k_B T \ll E$ ,  $\tau$  pode ser muito maior do que o tempo de observação, e a partícula adota o regime magnético estático com a magnetização bloqueada. É importante enfatizar que segundo a definição, uma partícula magnética encontra-se num regime superparamagnética ou bloqueado, dependendo do tempo característico de medida. Por exemplo, numa medida magnética DC (com o SQUID) o tempo de medida é da ordem de 100s, enquanto numa medida de espectroscopia Mössbauer o tempo é da ordem de  $10^{-8}$ s. Assim, uma partícula que parece bloqueada através de observação Mössbauer pode ser superparamagnética através de outras técnicas de medida.

## 2.5 Nanoestruturas Magnéticas

Na maioria dos sistemas nanoestruturados constituídos por partículas magnéticas, o tamanho destas partículas são variados tendo, às vezes, uma distribuição de tamanhos conhecida. Assim, nos sistemas granulados manifestam-se influências da estrutura da nanopartícula e da matriz nas propriedades magnéticas.

### 2.5.1 Sistemas Granulares

Uma classe de nanoestruturas muito interessante devido a suas propriedades magnéticas são os chamados *sólidos granulares*, que são formados essencialmente de partículas magnéticas embebidas numa matriz. O sistema é obtido

geralmente pela separação controlada das fases cristalinas em condições distantes do equilíbrio termodinâmico ficando numa só fase metaestável, onde matrizes podem ser metálicas, semicondutoras ou isolantes, cada uma delas é influenciada pelas nanopartículas magnéticas na suas propriedades estruturais, magnéticas, de condução, etc. O efeito de superfície nessas partículas geram complexas interações magnéticas e uma diversidade de eixos de anisotropia, e o isolamento das mesmas gera uma distribuição aleatória das direções dos momentos magnéticos. Um caso especial desses sistemas são os filmes finos granulares, nos quais, além dos efeitos de superfície dos grãos magnéticos, também temos o efeito de superfície da matriz, que dependendo dos métodos de preparação, também são granulados. Para o estudo de impurezas magnéticas precisa-se que os diâmetros de grão da matriz sejam muito maiores do que os grão magnéticos. Esses tipo de sistemas granulares serão os objetos de estudo neste trabalho.

Devido à complexidade desses sistemas, a magnetização pode ser calculada analiticamente em duas situações limites: quando a temperatura é zero (modelo Stoner Wohlfart) ou quando a temperatura é alta (modelo de Langevin). O modelo de Langevin é amplamente utilizado com sucesso para situações acima da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) do sistema.

## 2.6 Fenômenos de transporte

Os fenômenos de transporte tornam-se fascinantes quando o sistema em estudo é conduzido a baixas temperaturas, nesta situação o espalhamento produzido pelos fonons diminui consideravelmente, revelando outros mecanismos de espalhamento pelas impurezas magnéticas, dentre eles a interação Kondo, incrementado o processo de espalhamento, e a interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) diminuindo o espalhamento e portanto uma competição entre estas duas interações.

### 2.6.1 Espalhamento por impurezas magnéticas

As interações mais interessantes, envolvendo impurezas magnéticas, são o efeito Kondo e a interação RKKY. Elas afetam o comportamento elétrico e magnético de um metal, ocorrendo, geralmente, em baixas temperaturas. Como é sabido a condutividade numa rede cristalina perfeita só está influenciada pelos fônons, que são gerados pelas vibrações da rede. Portanto a  $T = 0$ , não existem fonons, e nesta situação a condutividade é considerada infinita ( $\rho \rightarrow 0$ ), é como se os elétrons não tivessem espalhamento, em consequência, aquele sistema ideal se comportaria como se não tivesse dissipação de corrente. Num sistema real, onde existem defeitos na rede e impurezas, o espalhamento dos elétrons de condução é influenciado pelos fônons, pelos defeitos de rede e pelas impurezas. Em baixas temperaturas ( $T \rightarrow 0$ ), na qual existem poucos fônons, a contribuição dos defeitos da rede, à resistividade, satura num valor constante ( $\rho_0$ ). Nesta situação o espalhamento causado pelas impurezas seria o mecanismo dominante da resistividade, gerando assim complexas interações magnéticas, tais como a interação direta Kondo e interação indireta RKKY.

### 2.6.2 Efeito Kondo

O efeito de Kondo foi um tema central em física do estado sólido durante várias décadas. A fascinação deste fenômeno, que ainda desperta interesse, ocorre pelo fato de que representa um paradigma do problema genérico da dinâmica do momento magnético nas impurezas imersas em metais.

O estado ligado Kondo aparece em sistemas que são constituídos de impurezas magnéticas diluídas numa matriz metálica não magnética. Este fenômeno consiste em uma impureza com momento magnético localizado rodeado por uma *nuvem* de elétrons de condução de spins opostos, compensando o momento efetivo da impureza. Um outro modo de ver o efeito Kondo consiste numa blindagem progressiva, com a redução da temperatura, do spin das impurezas pelos elétrons de condução da sua vizinhança, resultando, no caso de

blindagem completa, em um estado líquido de Fermi. É bem conhecido que as correlações entre os elétrons de condução e o momento local, vistos nas anomalias de Kondo, podem ser destruídas aumentando a temperatura ou o campo externo.

A manifestação mais conhecida do efeito Kondo é o incremento logarítmico da resistividade em metais que contém impurezas magnéticas diluídas, geralmente isso acontece a baixas temperaturas. O estudo desse fenômeno foi desenvolvido por J. Kondo[79], tendo como característica principal o parâmetro de temperatura Kondo ( $T_K$ ), que caracteriza um mínimo na resistividade, a partir da qual se inicia o processo de blindagem.

Kondo assume uma interação entre o spin da impureza ( $\mathbf{S}$ ) e o spin dos elétrons de condução ( $\mathbf{s}$ ), o qual é representado pelo hamiltoniano

$$H_K = -\mathcal{J}\mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (2.15)$$

Onde  $H_K$  é chamado de hamiltoniano da interação  $s-d$ , o qual é tratado como um potencial de perturbação. A constante de acoplamento ( $\mathcal{J}$ ) pode ter tanto valores positivos como negativos. No caso  $\mathcal{J} < 0$  há um acoplamento antiferromagnético entre os spins  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{s}$  e para  $\mathcal{J} > 0$  o acoplamento será ferromagnético. A situação típica de acoplamento Kondo é o caso antiferromagnético e nessa situação os elétrons são capturados gradualmente, com a diminuição da temperatura, até blindar o momento magnético da impureza. A captura dos elétrons por parte das impurezas se manifesta no incremento logarítmico da resistividade. O início deste processo de captura está relacionado como a temperatura Kondo ( $T_K$ ), que é o valor da temperatura relacionado com o mínimo na resistividade. A contribuição da interação Kondo na resistividade é representada pela seguinte equação:

$$\rho_K = c\rho_m \left[ 1 + \frac{3z\mathcal{J}}{\varepsilon_F} \log T \right] \quad (2.16)$$

onde  $z$  é o número de elétrons de condução por átomo,  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi,  $c$  a concentração das impurezas magnéticas e  $\rho_m$  a resistividade residual.

Assim, no estudo da resistividade de um material metálico, geralmente são consideradas três contribuições: o termo devido a contribuições dos fonons ( $\approx T^5$ ), o termo residual na resistividade total ( $\rho_r$ ) e o termo correspondente ao efeito Kondo (ver equação 2.16). Portanto a expressão total da resistividade é:

$$\rho = aT^5 + c(\rho_m + \rho_r) + c\rho_M \left[ 1 + \frac{3z\mathcal{J}}{\varepsilon_F} \log T \right] \quad (2.17)$$

Assim, a interação Kondo muda consideravelmente o estado magnético da impureza, ao variar a temperatura. Para altas temperaturas a impureza se comporta como um spin livre (superparamagnético), enquanto que nas baixas temperaturas se estabelece um estado quase ligado, no qual os elétrons de condução tendem a blindar o momento magnético. Também se pode pensar numa *nuvem* de elétrons de condução de spin oposta à da impureza que a rodeia.

O parâmetro que caracteriza a mudança de regime é a temperatura Kondo definida como:  $T_K \approx T_F \exp(-1/JN(\varepsilon_F))$  onde  $T_F = \varepsilon_F/k_B$  é a temperatura de Fermi,  $N(\varepsilon_F)$  a densidade de estados no nível de Fermi e  $\mathcal{J}$  a constante de acoplamento entre os elétrons de condução e a impureza magnética.

Por outro lado, experimentalmente na susceptibilidade magnética  $\xi(T)$ , espera-se observar um comportamento tipo Curie-Weiss  $\xi(T) \propto 1/(T + \theta)$  para  $T \gg T_K$  e uma saturação de  $\xi(T)$  a  $T \ll T_K$  devido à *blindagem* do momento magnético. Isto foi provado experimentalmente, para impurezas de Fe em Zn, amostra preparada usando a técnica de implantação iônica, e caracterizada com o método de distribuição angular de tempo diferencial (TDPAD), por D. Riegel [35]. Ele mostrou, com muita precisão, que impurezas de  $^{54}\text{Fe}$  são não magnéticas, isto é, que a susceptibilidade magnética local  $(\beta - 1)$ , dos íons de  $^{54}\text{Fe}$  num campo externo de  $2T$  é  $(\beta - 1) \ll 0.01$ .

### 2.6.3 Competição entre o Efeito Kondo e interação RKKY

Estudos teóricos são de grande ajuda quando o problema é a formação do momento magnético local no sítio da impureza em matrizes metálicas, desde que o valor do momento magnético possa ser obtido a partir da estrutura eletrônica da impureza. Têm sido feitos cálculos da estrutura eletrônica para uma impureza substitucional de *Fe* em diferentes matrizes metálicas utilizando diferentes métodos. Em alguns sistemas, a impureza de *Fe* desenvolve um momento local, em outros sistemas a impureza não apresenta momento magnético. Algumas das discrepâncias entre a teoria e o experimento que originalmente existiam têm diminuído nos últimos anos.

Assim, é sabido que em sistemas massivos metálicos não magnéticos que contem impurezas magnéticas, as impurezas interagem por meio da interação indireta RKKY, onde os mediadores desta interação são os elétrons de condução. Essa interação compete com interações locais, tais como a interação Kondo, que é a interação direta de uma impureza com os elétrons de condução. Quando a interação RKKY predomina sobre as interações locais pode dar origem a um complexo estado magnético, tal como o vidro de spin [50].

Um sistema formado de impurezas magnéticas diluídas, distribuídas periodicamente, sobre um material condutor não magnético, é chamado de rede Kondo. Neste sistema a competição da interação Kondo e RKKY é quantitativamente descrita pelo diagrama de Doniach[80]. Agora numa rede tipo Kondo, na qual as impurezas magnéticas estão distribuídas aleatoriamente, também há uma competição entre o efeito Kondo (que destrói o magnetismo) e a interação RKKY (que favorece o magnetismo), induzida pela distribuição aleatória das impurezas.

Portanto, para entender melhor a existência desta competição vamos comparar a energia da interação Kondo também chamada de energia de condensação Kondo,  $E_K = k_B T_K \approx \exp(-1/\mathcal{J}N(\varepsilon_F))$ , com a energia de interação RKKY,  $E_{RKKY} = k_B T_{RKKY} \approx C\mathcal{J}^2 N(\varepsilon_F)$  (ordenamento de longo alcance), onde

$C$  é uma constante adimensional que depende dos detalhes da estrutura eletrônica. Para  $\mathcal{J}N(\varepsilon_F)$  pequeno, a interação RKKY é dominante e um ordenamento magnético pode ser observado ao redor de  $T_{RKKY}$ . Quando  $\mathcal{J}N(\varepsilon_F)$  aumenta,  $T_K$  aumenta mais rapidamente que  $T_{RKKY}$  e o efeito Kondo reduz o momento magnético efetivo, suprimindo o ordenamento ( $T_{ord} \approx \mu_{ef}^2 T_{RKKY}$ ). Assim, para valores acima de um valor crítico  $C\mathcal{J}N(\varepsilon_F)$  um estado não magnético é esperado.

### Competição entre o Efeito Kondo e interação RKKY em Filmes Finos

Em filmes finos granulares, a estrutura eletrônica perto da superfície é diferente a do interior. Isso faz com que algumas quantidades locais sejam modificadas, tais como a temperatura Kondo e a temperatura de interação RKKY. Assim, as energias associadas a elas ( $E_K$  e  $E_{RKKY}$ ) dependem da localização das impurezas no grão e/ou no filme. Trabalhos teóricos mostraram que essas quantidades são distribuídas por todo filme[43, 44, 45, 46]. Estas quantidades  $E_K$  e  $E_{RKKY}$  podem ser grandes ou pequenas na superfície ou no *bulk*. Se no interior o magnetismo é favorecido ( $E_{RKKY} \gg E_K$ ) enquanto que perto da superfície aquele estado magnético pode ser destruído ( $E_{RKKY} \ll E_K$ )[43, 44], especialmente para sistemas próximos à instabilidade magnética onde  $E_{RKKY} \approx E_K$ .

#### 2.6.4 Interação RKKY entre Clusters Magnéticos

O comportamento magnético de sistemas granulares tem sido tema de interesse nos últimos anos. Em particular o ordenamento magnético entre clusters magnéticos embebidos em matrizes metálicas não magnéticas, tais como clusters de *Fe* e *Co* em metais nobres (*Ag*, *Au*, *Cu*). Esses sistemas foram muito estudados nas últimas décadas, por apresentarem propriedades de magnetotransporte tais como a Magnetoresistência Gigante (GMR) [54, 55, 56].

Em 1994 Genkin e Sapozhnikov[42] fizeram cálculos teóricos da interação RKKY entre um spin localizado e uma esfera magnética, também entre dois

clusters ferromagnéticos de forma esférica. Nesse modelo eles mostram que é possível substituir a esfera ferromagnética por um spin efetivo  $\mathbf{S}_{ef}$ , localizado no centro da esfera. Com este procedimento eles encontraram uma interação de caráter oscilatório, a qual pode ser descrita por uma dependência simples de cosseno, com fase de  $2k_F R$  independente do tamanho da esfera.  $R$  é a distância de separação entre os clusters.

Como é sabido a interação entre dois momentos magnéticos localizados  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$ , num mar de elétrons, está caracterizado pela energia de interação

$$E = \frac{4\mathcal{J}^2 m^* k_F^4}{(2\pi)^3 \hbar^2} \mathcal{F}(2k_F R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.18)$$

onde

$$\mathcal{F}(\xi) = \frac{\xi \cos \xi - \sin \xi}{\xi^4} \quad (2.19)$$

aqui,  $m^*$  é a massa efetiva dos elétrons de condução,  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  são os spins localizados,  $R$  a distância de separação entre os momentos localizados e  $\mathcal{J}$  o coeficiente de interação entre os spins localizados e os elétrons. A energia desta interação é  $E = -\mathcal{J} S_1 s(r)$ , na qual  $s(r)$  é a densidade de spin do gás de elétrons livres em torno ao ponto do spin localizado.

Assim, aplicando este principio ao modelo de interação RKKY entre uma esfera ferromagnética e um momento localizado, a energia é:

$$\mathcal{E} = \frac{4\mathcal{J}^2 m^* k_F^4}{(2\pi)^3 \hbar^2} \mathcal{K}(R) \mathbf{M} \cdot \mathbf{S} \quad (2.20)$$

onde  $\mathbf{S}$  é o spin localizado,  $\mathbf{M}$  a magnetização da esfera e  $\mathcal{K}(R)$  é dado por:

$$\mathcal{K}(R) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{R-r_0}^{R+r_0} dx \int_0^{\left(\frac{X+R^2-r_0^2}{2Rx}\right)} x^2 F(x) \sin(\vartheta) d\vartheta \quad (2.21)$$

onde  $x$ ,  $\varphi$  e  $\vartheta$  são as variáveis de integração.

Fazendo o cálculo da integral 2.21 com aproximação de  $R \gg r_0$  temos:

$$\mathcal{K}(R) = 4\pi(\sin r_0 - r_0 \cos r_0) \frac{\cos R}{R^3} \quad (2.22)$$

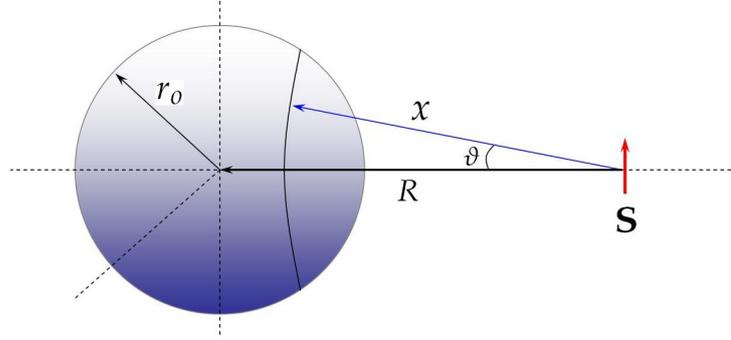


Figura 2.8: Esquema da interação RKKY de um clusters magnético, de forma esférica, com um momento localizado.

daqui é interessante notar que a fase da interação (quer dizer, a dependência da forma sobre a interação a distancia), não depende do tamanho da esfera.

Por outro lado, para  $r_o \rightarrow 0$ , ou seja, para clusters muito pequenos (fazendo o cálculo na equação 2.21), a interação entre clusters é aproximadamente similar à interação entre dois momentos localizados como a equação 2.18.

Portanto, uma esfera magnética pode ser substituída por um spin efetivo  $S_{ef}$  situado no centro da esfera. Este spin efetivo está dado por:

$$\mathbf{S}_{ef} = \frac{4\pi \sin r_o - r_o \cos r_o}{k_F^3} \mathbf{M} \quad (2.23)$$

Evidentemente o sinal do spin efetivo depende do raio ( $r_o$ ) da esfera. Assim, para grandes distâncias de separação entre clusters esféricos com raios  $r_1$  e  $r_2$  e distância de separação entre eles de  $R_o$ , fazendo a aproximação  $R_o - r_{1,2} \gg 0$  e  $r_{1,2} \rightarrow 0$ , o spin efetivo ( $\mathbf{S}_{ef}$ ) pode ser considerado como  $\mathbf{M}$ . Portanto a equação 2.20 pode ser escrita em termos de  $\mathbf{M}$ :

$$E = \frac{\mathcal{J}^2 m^* k_F^2}{16(2\pi)^9 \hbar^2} \mathcal{K}_2(R_o) \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \quad (2.24)$$

$$\mathcal{K}_2(R_o) = 16\pi^2 \frac{\cos R_o}{R_o^3} (\sin r_1 - r_1 \cos r_1) \cdot (\sin r_2 - r_2 \cos r_2) \quad (2.25)$$

Assim, vemos que energia decresce com  $1/R_0^3$  como no caso de spins localizados.

### Interação RKKY entre duas distribuições de spin de forma arbitrária

Uma outra abordagem mais geral da interação RKKY entre clusters magnéticos é o modelo de interação entre duas distribuições de spins, de forma arbitrária, desenvolvido por Skomski[47] e outros.

Usando as equações 2.18 e 2.19 e reescrevendo-as, temos:

$$\mathcal{E}(\xi) = \mathcal{J}_0 \frac{2k_F \xi \cos(2k_F \xi) - \sin(2k_F \xi)}{\xi^4} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.26)$$

aqui,  $\xi$  é a distância entre os momentos magnéticos localizados,  $\mathcal{J}_0$  é o parâmetro de interação efetivo, que depende da massa efetiva dos elétrons de condução e  $k_F$ .

Assim, para duas distribuições de spins (ver fig. 2.9), reescrevendo 2.26 como  $\mathcal{E}(\xi) = \mathcal{J}_0 \mathcal{F}(2k_F \xi)$  e usando a nova expressão para o spin efetivo:

$$\mathcal{M}_{ef} = \int \mathbf{M}(r) \cos(2k_F R_0) dr \quad (2.27)$$

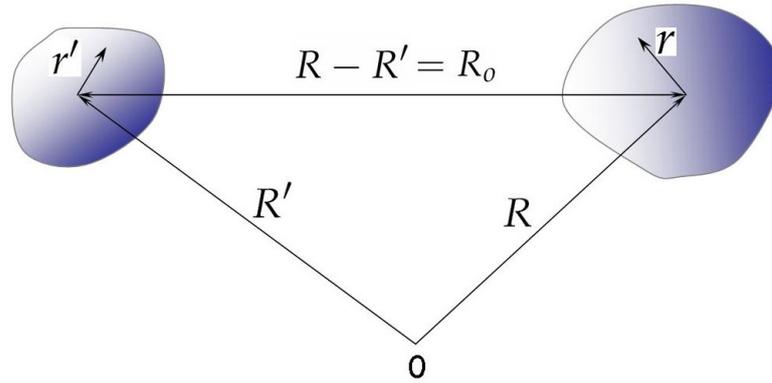


Figura 2.9: Esquema da interação RKKY entre dois clusters magnéticos de forma arbitrária.

Temos

$$\mathcal{E}(|R - R'|) = \mathcal{J}_0 \int \mathcal{F}(2k_F |R - R' + r - r'|) \mathbf{M}(r) \cdot \mathbf{M}(r') dr dr' \quad (2.28)$$

onde  $\mathbf{M}(r)$  e  $\mathbf{M}(r')$  são as magnetizações locais de cada uma das distribuições de spin, a distância entre os centros destas distribuições é  $R - R' = R_0$ .

Considerando  $R_0 \gg r'$  e  $R_0 \gg r$  e fazendo a expansão multipolar em torno a  $R_0$ , temos:

$$|R_0 + r - r'| = R_0 + (r - r')\mathbf{R}_0/R_0 + \dots$$

$$\mathcal{E}(R) = \mathcal{J}_0 \mathcal{F}(2k_F R) \mathcal{M}_{ef} \mathcal{M}'_{ef} \quad (2.29)$$

Esta equação é válida para clusters pequenos e separados por uma distância grande ( $R_0 \gg r, r'$ ).

Modelos de interação RKKY entre clusters magnéticos em sistemas granulares foram também estudados por Vargas[48], e em combinação com interação dipolar estudado por Altbir[49].

### 2.6.5 Vidros Spin

Os materiais chamados de vidros spin (*clássicos*) estão constituídos de impurezas magnéticas, *Fe* ou *Co*, diluídas em metais nobres (*Ag*, *Cu*, *Au*, *Pt*). O esquema imaginado deste fenômeno é o espalhamento de elétrons de condução que levam, sobre os spins localizados, a interação de troca indireta RKKY. Esta interação oscila fortemente com distância ( $R$ ) que separa as impurezas, como visto na seção anterior (equação 2.24).

Neste esquema as impurezas estão distribuídas aleatoriamente, além disso, elas têm uma distribuição de tamanhos, como pode ser visto na fig. 2.10.

A interação magnética entre dois spins será positiva, favorecendo o alinhamento paralelo (acoplamento ferromagnético), ou negativo, favorecendo a alinhamento antiparalelo (acoplamento antiferromagnético); assim, para a maioria dos spins, nenhum alinhamento entre eles será encontrado satisfatoriamente; isto acontece porque um spin está interagindo simultaneamente com

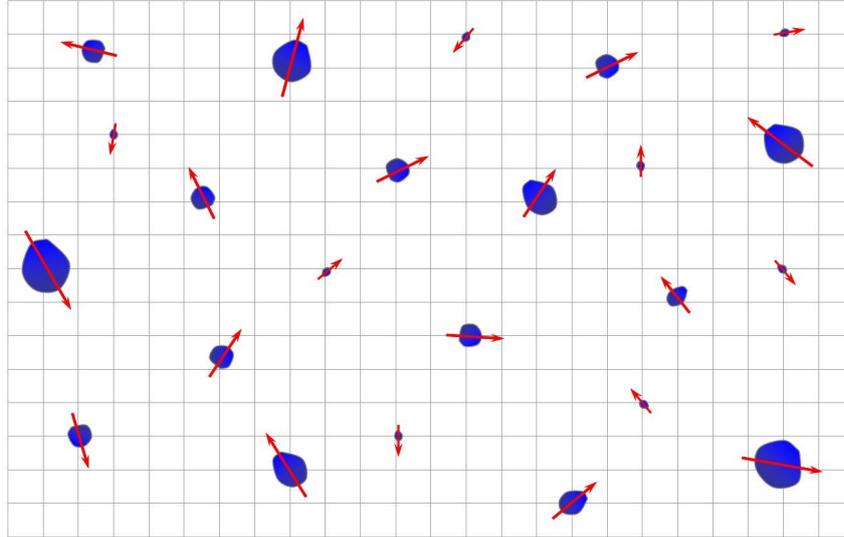


Figura 2.10: Esquema da impurezas magnéticas formando um sistema vidro de spin.

outros da vizinhança. Esta *frustração* de alinhamento será o segundo ingrediente básico neste modelo de interação a distância, estabelecendo-se desta maneira um regime de *congelamento* desordenado dos spins. Por esse comportamento, estes sistemas são chamados de vidros de spin [50].

### Vidros de Stoner

A interação RKKY atuando com a interação Kondo pode gerar uma outra variedade de vidros de spin, chamada vidros de Stoner, caracterizada pela temperatura de transição do vidro de spin ( $T_g$ ) e pela temperatura Kondo ( $T_K$ ), estudado teoricamente por J. A. Hertz[51]. O diagrama de fase na fig. 2.11 mostra a condensação do vidro de spin abaixo da temperatura Kondo, requer temperatura Kondo relativamente alta.

Um caso particular deste sistema seriam os vidros Kondo, obtidos experimentalmente por B. R. Coles[52] para impurezas de *Co* em *Au*, na qual se tem um ensemble de impurezas distribuídas aleatoriamente interagindo através da interação RKKY, com presença de interação Kondo, sendo a contraparte

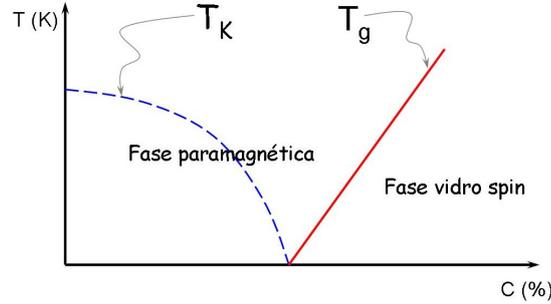


Figura 2.11: Diagrama de fase do vidro Stoner, onde  $T_g$  é a temperatura de transição ao estado vidro spin,  $T_K$  temperatura Kondo, e  $C$  a concentração da impurezas em % at.

aleatória das redes Kondo, as quais são descritas pelo modelo de Doniach[80].

Com base nesses modelos M. G. Vavilov[53] fez um estudo teórico sobre a influência da interação RKKY e o efeito Kondo na resistividade (ver equação 2.30), mostrando que a curva de resistividade apresenta um máximo relativo para  $T \neq 0$  (a partir da qual a resistividade diminui novamente), ver figs. 2.12 e 2.13. A energia que está associada com a interação RKKY é  $T_{sg}$  (que mede a magnitude de interação) e a energia de associada ao efeito Kondo é chamada energia de condensação Kondo  $T_K$ .

$$\Delta\rho = \frac{\alpha_1 c_n}{\ln^2(T/T_K)} \left( 1 - \alpha_2 \frac{T_{sg}}{T} \right) \quad (2.30)$$

onde:  $c_n$  é a concentração da impureza.  $\alpha_1$  depende da carga do elétron, velocidade no nível de Fermi ( $v_F$ ) e  $\mathcal{J}$ .  $\alpha_2$  é uma constante numérica que depende do spin da impureza.

Esses máximos relativos na resistividade aparecem devido à competição entre a interação RKKY e o efeito Kondo, na qual quando a interação RKKY é dominante suprimindo o efeito Kondo, similar ao efeito causado por um campo externo aplicado. No caso contrário, quando a interação Kondo for dominante o máximo relativo aparece em  $T \rightarrow 0$ .

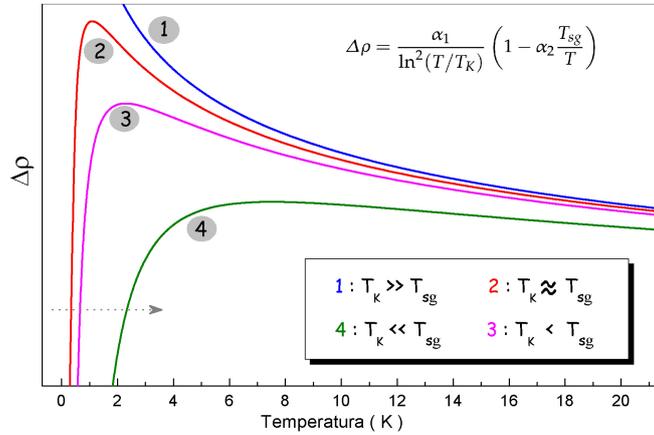


Figura 2.12: Simulação da equação 2.30, sem incluir a concentração, com valores arbitrários de  $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1:  $T_K \gg T_{sg}$ ; 2:  $T_K \approx T_{sg}$ , 3:  $T_K < T_{sg}$  e 4:  $T_K \ll T_{sg}$

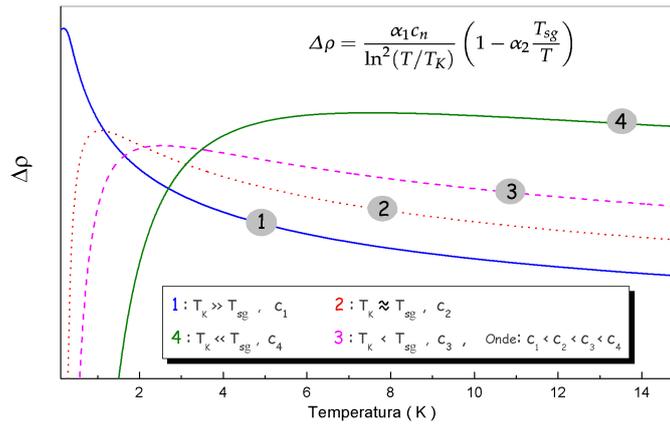


Figura 2.13: Simulação da equação 2.30, incluindo a concentração, com valores arbitrários de  $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1:  $T_K \gg T_{sg}$ ,  $c_1$ ; 2:  $T_K \approx T_{sg}$ ,  $c_2$ ; 3:  $T_K < T_{sg}$ ,  $c_3$  e 4:  $T_K \ll T_{sg}$ ,  $c_4$ ; onde  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ .

### Vidros de Superspin

O comportamento de vidros spin muitas vezes aparece em sistemas superparamagnéticos, o qual está caracterizado pela temperatura de bloqueio  $T_b$ . Estes sistemas são considerados como um ensemble de nanopartículas interagentes, também chamados de vidros de superspin [57-63]. O parâmetro que caracteriza o vidro de spin, neste sistema, é chamado de  $T_f$  (temperatura de congelamento de spin), que é a temperatura a partir da qual o sistema entra num

regime de congelamento desordenado dos spins e tem um comportamento linear com a concentração (aumenta com a concentração). Geralmente isso acontece para uma temperatura bem menor da  $T_b$ , como foram encontrados por De Toro [64, 65].

Distâncias características	valores típicos (nm)
Distância interatômica do <i>Fe bulk</i> (BCC)	$2.8 \times 10^{-1}$
Distância interatômica da <i>Ag bulk</i> (FCC)	$4.07 \times 10^{-1}$
Interação de troca	$\sim 10^{-1} - \sim 1$
Comprimento de troca	$\sim 1 - \sim 10^2$
Interação RKKY	$\sim 10^{-1} - \sim 10$
Comprimento de difusão de spin	$\sim 10 - \sim 10^2$
Domínios magnéticos	$\sim 10 - \sim 10^4$
Parede de domínio	$\sim 1 - \sim 10^2$
Diâmetro crítico de monodomínio para <i>Fe</i>	$\sim 14$
Largura da parede de domínio para <i>Fe</i>	$\sim 15$
Momento magnético do <i>Fe</i> para 0, 1, 2 e 3D ( em $\mu_B$ )	4.3, 3.3, 2.96 e 2.27

Tabela 2.1: Alguns comprimentos e faixas de validade, parâmetros físicos a serem considerados no presente trabalho.



## Capítulo 3

# Crescimento de Filmes Finos e Técnicas de Caracterização

---

Um dos pontos importantes deste trabalho está ligado ao processo da preparação das amostras; portanto, a formação das nanoestruturas e as propriedades físicas do sistema estão diretamente influenciadas pelas propriedades físicas e estruturais do substrato e dos materiais a serem depositados, da limpeza dos substratos, dos parâmetros externos tais como a temperatura dos fornos, temperatura do substrato, pressão, temperatura no criostato evaporador, etc.

### 3.1 Materiais e Contaminates

Todos os materiais de tamanho macroscópicos, também chamado de material *bulk* ou massivos, envolvem gases e vapores, líquidos e outros sólidos microscópicos nos seus poros e na superfície. Estas substâncias não desejadas ficam em forma estacionária no material *bulk*. Ao mudar as condições externas ou parâmetros externos (como a pressão), inicia-se o processo chamado de degasamento, que é um dos maiores problemas no regime de vácuo. Geralmente os materiais a serem utilizados no processo de deposição estão na sua forma *bulk*, com quantidades distintas de gás imersas neles, por isso é muito importante escolher os materiais adequados a serem utilizados dentro da câ-

mara. Além do degasamento existe um outro problema a considerar: todos os materiais a serem utilizados no experimento, que entram em contato com o ar são contaminados com óleo, água (dois solventes básicos da natureza) e outros elementos, que em função do tempo de exposição são cobertos gradualmente por eles. O óleo provém principalmente dos aparelhos usados no experimento e das impressões digitais e a água provém da umidade do ambiente, portanto, todas as superfícies estão expostas a estes contaminantes. No caso da água, a alta polaridade das suas moléculas gera as primeiras monocamadas aderindo-se fortemente às superfícies quimicamente ativas como dos metais, vidros e cerâmicas. Depois de algumas monocamadas de absorção, a influência química do substrato acaba e o vapor de água se comporta como ocorre na superfície de um líquido, que dizer, condensa-se se a pressão parcial sobre a superfície for maior do que sua pressão de vapor de saturação para uma determinada temperatura (exemplo  $3 \times 10^3 \text{ Pa}$  a  $300\text{K}$ ). Ou, em outras palavras, se a umidade relativa atinge ou supera 100%.

Então, para retirar o óleo é preciso utilizar desengordurantes tais como: tricloroetano, *Extran*, acetona, etc. Para retirar a água da câmara, e principalmente do substrato, é preciso bombear a câmara por um tempo razoável e se for possível esquentá-la para acelerar o processo.

Para evitar mudanças indesejadas das características e das propriedades do filme, o substrato a ser utilizado deve estar livre dos contaminantes acima mencionados.

Levando em consideração esses problemas e procurando evitá-los, aumentaremos a eficiência do processo de deposição e melhoraremos a qualidade dos filmes.

## 3.2 Técnica de Congelamento de Vapor

Faremos um breve resumo dos principais processos físicos envolvidos na técnica de congelamento de vapor, pois esta técnica é fundamental em nosso tra-

balho. Os ítems abordados serão: o processo de evaporação (termodinâmica da evaporação), cinética dos gases e vapores (difusão), deposição (congelamento dos vapores) e crescimento e estruturação do filme fino.

### 3.2.1 Termodinâmica da Evaporação

Nesta sessão o objetivo é relacionar a taxa de evaporação com os parâmetros externos como a pressão, temperatura, ponto de fusão dos materiais, calor específico, etc. Para isso será preciso revisar alguns princípios da termodinâmica.

No processo de **evaporação**<sup>1</sup> dos materiais utilizados para a preparação do filme temos que levar em conta as características superficiais dos materiais quando eles se encontram na fase líquida ou sólida. No caso dos líquidos, somente os átomos ou moléculas que se encontram na superfície<sup>2</sup> têm probabilidade de evaporação, a qual está diretamente relacionada com a energia de ligação dos mesmos. No caso dos sólidos, eles apresentam em geral uma inhomogeneidade na sua morfologia superficial, onde as moléculas da superfície têm em média número de coordenação diferente. Assim, diferentes energias de ligação geram probabilidades de evaporação distintas.

Na fig. 3.1 podemos ver algumas das principais configurações relacionadas à evaporação. As fases condensadas destes materiais, líquido ou sólido, estão em equilíbrio como seu vapor em um conteúdo isotermicamente fechado. No equilíbrio, a pressão na fase de vapor e a pressão de saturação ( $p_v$ ) estão numa situação de equilíbrio dinâmica, na qual a taxa de condensação molar ( $Q_c$ ) e a taxa de evaporação molar ( $Q_v$ ) são equivalentes.

O sistema da fig. 3.1.a é fechado; quer dizer que nenhuma massa cruza suas fronteiras. Entretanto, energia em forma de calor  $Q$  pode ser adicionada, cau-

<sup>1</sup>Temos que ter bem claro que a noção de evaporação é uma ilustração clássica desta técnica no processo de deposição.

<sup>2</sup>As moléculas superficiais dos líquidos têm em média o mesmo número de coordenação (a exceção das moléculas que ficam perto do limite com a superfície do recipiente que os contém), tendo, deste modo, uma certa homogeneidade na sua coordenação e nas energias de ligação.

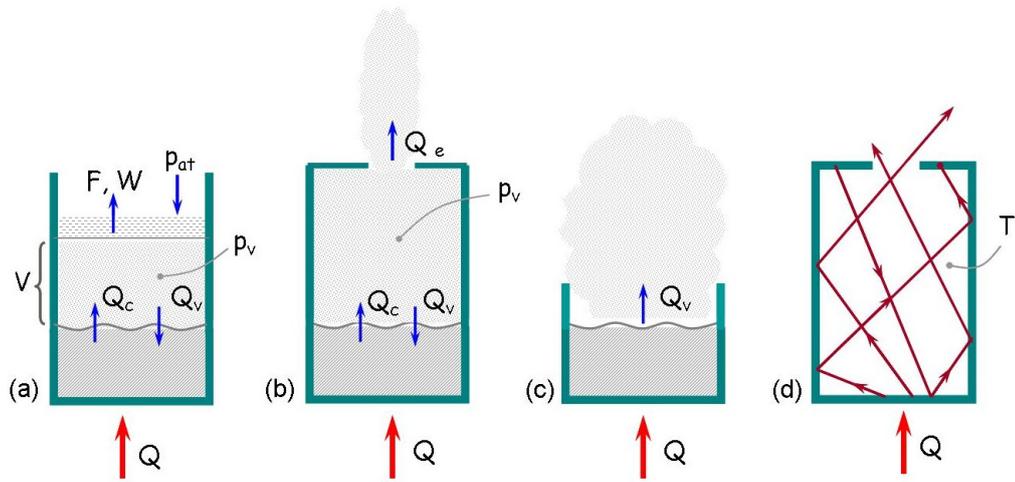


Figura 3.1: Situações de evaporação: (a) situação de equilíbrio vapor-líquido(ou sólido) num sistema fechado, (b) célula-Kunudsen de efusão, (c) evaporação no vácuo, e (d) análogo radiação do corpo negro.

sando a evaporação do material sólido (ou líquido) e o vapor resultante realiza trabalho mecânico, com energia equivalente a  $w = p_v \Delta V$ , sobre a atmosfera circundante, fazendo o papel de um pistão<sup>3</sup>, com uma força resultante  $F$ . Nem todo o calor  $Q$  recebido pelo sistema é transformado em trabalho mecânico, parte dele é utilizado para incrementar a energia interna do sistema,  $U$ , que têm dois componentes principais que são a energia cinética ( $\epsilon_k$ ) e a energia potencial( $\epsilon_p$ ), a qual acompanha na remoção de uma molécula da fase condensada na fase do vapor. Este processo de remoção está ilustrado na fig. 3.2, onde a molécula na fase condensada situa-se perto do mínimo da barreira de potencial criado pelas ligações com as moléculas dos vizinhos situados na superfície do material, para  $r = r_0$ . A evaporação envolve a remoção da molécula da superfície quebrando sua ligação com a superfície, nesta situação  $r \rightarrow \infty$ , e incrementado a  $\epsilon_p$ .

Na troca de calor e trabalho mencionadas que acompanha a evaporação e

<sup>3</sup>Este é o princípio do motor a vapor, de onde Josiah Willard Gibbs se inspirou para o desenvolvimento da termodinâmica

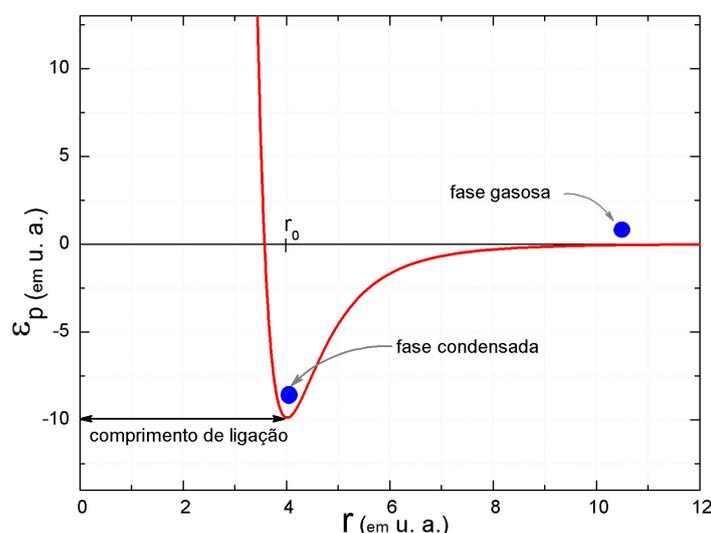


Figura 3.2: Energia potencial molecular ( $\varepsilon_p$ ), o gráfico está em unidades arbitrárias (u. a.), e foi feito reproduzindo a equação de Lennard-Jones,  $\varepsilon_p(r) = 4V_0[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$ , onde  $V_0$  é a profundidade da barreira de potencial e  $r_0$  é uma constante com dimensão do comprimento, para uma molécula diatômica. Este potencial representa, qualitativamente, o diagrama para o processo de evaporação e condensação.

o movimento do pistão, a energia total deve ser conservada de acordo com a primeira lei da termodinâmica.

$$dU + dw = dQ$$

### 3.2.2 Cinética da evaporação, Difusão

O processo de **difusão** das moléculas de vapor tem influência direta na direcionalidade do feixe, na taxa de deposição dos materiais e na eficiência do processo, o qual está relacionado diretamente com a pressão dos gases do meio onde se realiza a difusão, também chamado de regime de vácuo do processo.

As moléculas em movimento num processo de difusão apresentam uma grandeza chamada *livre caminho médio* ( $\ell$ ), que é a distância percorrida pelas moléculas mantendo toda sua informação<sup>4</sup>, antes de serem espalhadas pelas moléculas do meio, onde elas se difundem. Num regime de altas temperat-

<sup>4</sup>A partícula mantém sua memória com toda as informações adquiridas no espalhamento anterior durante todo percurso do *livre caminho médio* até ser espalhada novamente

regime do vácuo	pressão $p(\text{mbar})$	moléculas/ $\text{cm}^2$	livre c. médio( $\ell$ )
pressão atmosférica	1013	$2.7 \times 10^{19}$	68 nm
baixo vácuo	300 – 1	$10^{19} - 10^{16}$	0,1 – 100 $\mu\text{m}$
vácuo médio	$1 - 10^{-3}$	$10^{16} - 10^{13}$	0,1 – 100 mm
alto vácuo	$10^{-3} - 10^{-7}$	$10^{13} - 10^9$	10 cm – 1 km
ultra alto vácuo	$10^{-7} - 10^{-12}$	$10^9 - 10^4$	1 – $10^5$ km
extremo ultra alto vácuo	$> 10^{-12}$	$< 10^4$	$> 10^5$ km

Tabela 3.1: Faixa de valores do livre caminho médio para a maioria das moléculas gasosas, nos diferentes regimes de vácuo.

uras, como no caso de vapores metálicos, o cálculo da magnitude de  $\ell$  depende, principalmente, da característica do sistema e do tipo de molécula. Para moléculas ou partículas idênticas com espectro de velocidades correspondentes a uma distribuição de Maxwell, aplica-se a seguinte relação.

$$\ell = (\sqrt{2}n\sigma)^{-1} \quad (3.1)$$

onde  $\ell$  é o livre caminho médio,  $n$  é o número de moléculas ou partículas, por unidade de volume e  $\sigma$  é a área seção eficaz efetiva de colisão. Alguns cálculos genéricos do  $\ell$  são apresentados na tabela 3.1.

A ordem de magnitude de  $\ell$  é muito importante no processo de preparação do filme, isto determina se o processo está operando em regime de alto vácuo ou fluxo de fluidos. O regime está determinado pelo valor do número de Knudsen.

$$K_n = \frac{\ell}{\mathcal{L}} \quad (3.2)$$

onde  $\mathcal{L}$  é a dimensão característica no processo, neste caso é a distância entre a fonte e o substrato. Para  $K_n > 1$ , o processo é de alto vácuo. Isto também é conhecido como regime de fluxo molecular, onde as moléculas fluem independentemente uma da outra sem espalhamento com as moléculas do

meio. Inversamente, para  $K_n < 0,01$ , o processo é um fluxo de fluido. Valores intermediários de  $0,01 < K_n < 1$  constituem o regime de transição no qual as equações aplicáveis nos outros regimes restritivos não são estritamente aplicáveis neste regime.

Então, vimos que tendo controle dos parâmetros macroscópicos tais como  $T$  e  $p$  tem-se, indiretamente, o controle das interações dos vapores com os gases do meio no processo de difusão, ou seja, temos controle da cinética e da direcionalidade dos vapores, no processo de evaporação e difusão.

### 3.2.3 Formação de Clusters e Nucleação

Os átomos de vapor depositados sobre um substrato são difundidos na superfície antes de serem condensados completamente. Esse processo de difusão terminará quando os átomos forem capturados por vacâncias da rede ou por clusters. No caso da captura por vacâncias, este processo também chamando de nucleação, consiste na agregação periódica de átomos. Em certas condições, esse processo é ilimitado ( $n_\infty$ ), sendo este o mecanismo de formação dos cristais. Os clusters na sua formação também geram vacâncias, mas a agregação neste caso é limitada. Eles atingem um valor crítico  $n_i$  a partir do qual não conseguem agregar mais átomos na sua estrutura. Na maioria das vezes, os clusters após atingirem o limite  $n_i$  decaem em clusters menores  $n_j$  e eles ainda podem dissociar-se e voltar a ser átomos simples, os quais geralmente são capturados pelas vacâncias da rede. Cada  $n_j$  forma uma estrutura própria. Todos esses processos estão numa dinâmica, ver fig. 3.3, até o momento em que o sistema atinge o estado de mínima energia e, dessa maneira, é formada a estrutura final do filme. As características particulares do substrato (por exemplo, cristalina ou amorfa) e dos elementos a serem depositados podem influenciar significativamente a formação de clusters e a nucleação. Os parâmetros externos, tais como a temperatura do substrato ( $T_s$ ), pressão e taxa de deposição ( $\gamma$ ), também induzem ou retardam alguns daqueles processos.

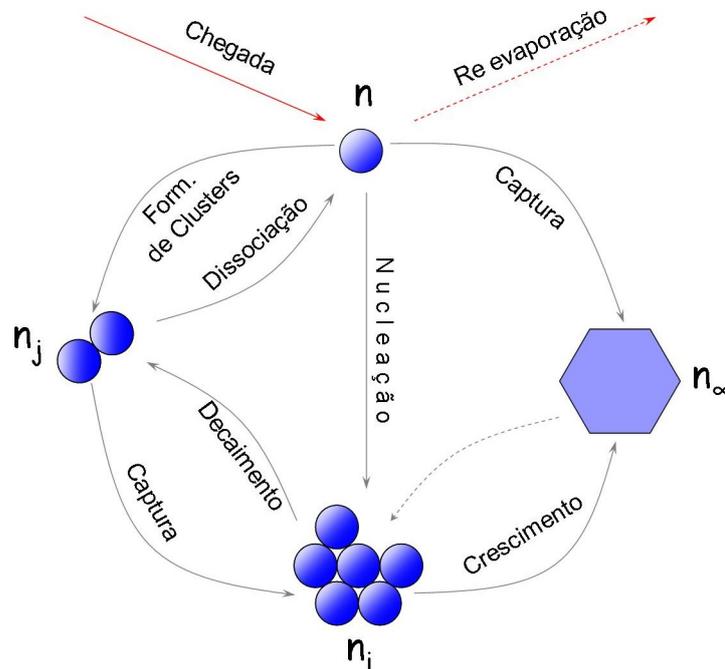


Figura 3.3: Esquema da dinâmica que ocorre num processo de deposição.

### 3.3 Estruturação do Filme, Auto-Organização

A evolução das estruturas, no processo de crescimento do filme, depende principalmente das propriedades químicas e estruturais dos elementos a serem depositados das propriedades do substrato, da temperatura do substrato ( $T_s$ ) e da taxa de deposição dos vapores. Todos esses fatores geram um tipo de crescimento do filme, o qual pode ser classificado em três principais modos de crescimento.

- Modo de crescimento camada por camada, chamado também modo de **Frank-van der Merwe** ( $FvdM$ ), no qual uma camada,  $n$ , cresce de forma homogênea automaticamente até completar a camada, antes de começar o crescimento da seguinte camada  $n + 1$ .
- O modo **Stranski-Krastanov** ( $SK$ ), modo no qual o crescimento ocorre camada por camada para uma ou mais capas durante o primeiro estágio,

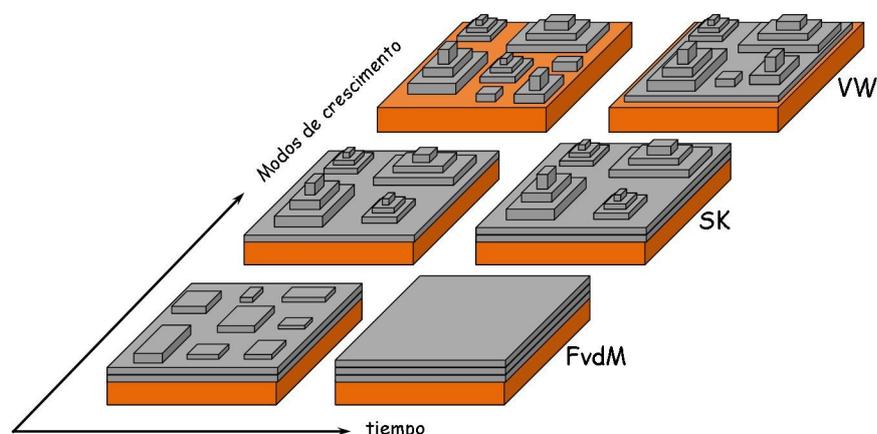


Figura 3.4: Três modos principais de crescimento dos filmes, Frank-van der Merve ( *FvdM* ), Stranski-Krastanov ( *SK* ) e Volmer-Weber ( *VW* ).

onde também é acompanhado por um modo de crescimento  $3D$ .

- O modo de crescimento tridimensional (  $3D$  ), também chamando de modo de **Volmer-Weber** ( *VW* ), no qual a taxa de crescimento vertical é maior comparada ao crescimento lateral. Nesse modo de crescimento são formados os sistemas granulados constituídos de grãos, também chamados de cristalitos (no caso dos elementos cristalinos). Um outra característica relevante nesse modo de crescimento é a pouca aderência à superfície do substrato.

A classificação destes modos de crescimento também pode ser feita através das energias superficiais do substrato e dos elementos a depositar.

### Energia de superfície:

A morfologia do crescimento do filme depende das energias livres dos elementos a serem depositados ( $A$ ) e do substrato ( $S$ ). Quanto maior for a energia livre do substrato maior será a homogeneidade no crescimento do filme, ou seja, os elementos a serem depositados no substrato vão se aderir melhor à superfície.

Devemos considerar a energia de superfície[1] como o trabalho necessário para se aderir ao longo de algum plano cristalino.

As energias superficiais estão relacionadas pela seguinte equação:

$$\Delta\gamma = (\gamma_A + \gamma_{AS}) - \gamma_S$$

Onde  $\gamma_A$  é a energia dos elementos depositados,  $\gamma_S$  energia do substrato e  $\gamma_{AS}$  energia da interface.

Se  $\Delta\gamma < 0$  a energia é ganho e as camadas cobrem a superfície, portanto ocorre um crescimento camada por camada (*FvdM*). Nesse caso, a estrutura do filme adota a estrutura do substrato. Se  $\Delta\gamma > 0$ , o crescimento será tridimensional (*VW*).

#### **Crescimento Organizado:**

Um dos tipos de crescimento auto-organizado vem diretamente do crescimento cooperativo, no qual átomos de duas ilhas adjacentes interagem a distância e são reordenados durante o processo de crescimento. Nesse processo ocorre uma dinâmica de auto-organização, freqüentemente isto acontece no modo de crescimento *SK*, no equilíbrio térmico. Esta troca lateral de informação gera uma correlação mesoscópica de origem elástica entre átomos.

**Mecanismo de cinética de Ostwald Ripening:** É o mecanismo físico pelo qual a microestrutura torna-se granulada. Esse processo consiste no crescimento de partículas ou clusters pela agregação de átomos ou partículas pequenas da vizinhança, sobre um núcleo comum, liberando, desse modo, o excesso de energia de superfície. Tal processo ocorre de maneira dinâmica em função do tempo e das condições do sistema e da temperatura, o que ocorre até a estabilização energética do sistema, ou seja, até a minimização da energia total do sistema. Neste contexto, o incremento do volume da partícula é dado pela seguinte relação.

$$R^n - R_0^n = Bt$$

Onde  $R$  é o diâmetro médio da partícula,  $B$  é uma constante que depende da temperatura, do coeficiente de difusão, tensão superficial, energia superficial, etc.,  $t$  é o tempo,  $n$  é determinado pelo tipo de mecanismo envolvido no crescimento das partículas, que para Ostwald Ripening é igual a 3.

Para certas condições de pressão e de temperatura no sistema, ocorre uma transferência de átomos através da interface de um grão para outro.

**Ripening de precipitados sobre contornos de grão:** Em sistemas onde o soluto encontra-se dentro dos grãos (solvente) os precipitados tendem a situar-se nos contornos de grão<sup>5</sup>. Esse fato ocorre quando o caminho da difusão dominante está ao longo dos contornos de grão. Essa situação requer tamanhos de grãos muito finos, da ordem do espaçamento entre partículas, de modo que satisfaça seguinte relação:

$$wD_{gb} \gg dD_{rede}$$

onde  $D_{gb}$  e  $D_{rede}$  são os coeficientes de difusão no contorno de grão e na rede respectivamente,  $w$  é a largura da contorno de grão, usualmente considerado de 1 a 2 espaçamentos atômicos, e  $d$  é o tamanho médio do grão.

Portanto, o incremento do tamanho das partículas nos contornos de grão (quando o caminho de difusão dominante está no contorno de grão), é dado pela equação obtido por Kirchner (1975):

$$R^4 - R_0^4 = B't$$

onde  $B'$  é uma constante que depende da temperatura, da fração do soluto na superfície, da energia do contorno do grão, dos coeficientes de difusão do contorno e da rede, etc.

### 3.4 Espectroscopia Mössbauer

Esta técnica envolve emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diferentes elementos da tabela periódica. Esse fenômeno foi obser-

<sup>5</sup>Alguns tipos de processo *ripening* de precipitados tem sido estudados teoricamente por Speight(1968), Kirchner(1971) e Ardell(1972a).

vado pela primeira vez por Rudolf Ludwig Mössbauer, em 1957, utilizando núcleos de  $^{191}\text{Ir}$ [2]. A espectroscopia Mössbauer do isótopo do  $^{57}\text{Fe}$  é amplamente utilizada na caracterização de materiais. Numa amostra qualquer de ferro natural só 2,2% da amostra contem isótopo de  $^{57}\text{Fe}$ . As fontes radioativas utilizadas na espectroscopia Mössbauer  $^{57}\text{Co}$ <sup>6</sup>, emitem fótons característicos como energias de 14.4 keV. Estes fótons sofrem absorção ressonante pelos núcleos dos isótopos de  $^{57}\text{Fe}$  das amostras.

A estrutura eletrônica e magnética do *Fe* contida numa amostra qualquer é relativamente diferente da estrutura do  $^{57}\text{Fe}$  da fonte. Essas pequenas mudanças no entorno do *Fe* afetam os níveis nucleares do mesmo, onde ocorre a absorção ressonante. Portanto, a radiação de 14.4 keV, característica da fonte, em princípio, não entrará mais em absorção ressonante com a amostra na qual foram modificadas as energias correspondentes à transição do estado base ao estado excitado do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ . Além disso, quando a radiação característica é emitida da fonte, considerando uma correção relativística, a energia de saída terá uma pequena mudança em torno a seu valor de 14.4 keV. Para corrigir estas variações na energia, realiza-se um movimento longitudinal, em direção à amostra, com velocidades de  $V$  até  $-V$  continuamente<sup>7</sup>. Essa variação de  $V$  incrementará aquele  $\delta E$  em torno ao valor  $\approx 14.4$  keV emitida pela fonte. Dessa maneira é possível obter todas as absorções ressonantes que acontecem no interior do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  das amostras. Detalhes dos parâmetros Mössbauer ( $\delta_{IS}$ ,  $\Delta_{EQ}$  e  $B_{hf}$ ) característicos destas absorções ressonantes podem ser vistos no apêndice C.

O  $^{57}\text{Fe}$  permanece no estado excitado após a absorção da radiação, num tempo aproximado de  $10^7$ s. Depois desse período o núcleo volta a seu estado base emitindo de forma difusa a mesma radiação que recebeu.

<sup>6</sup>As fontes comerciais mais usadas são  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ , isótopos de  $^{57}\text{Co}$  numa matriz de Ruthenium

<sup>7</sup>Os valores típicos utilizados na espectroscopia estão entre 1 e 15 mm/s. Por exemplo o *Fe* massivo tem 6 picos de ressonância que são obtidos abaixo de 8.5 mm/s, o *Fe* na estrutura da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) requer de  $\approx 12$  mm/s para obter os 6 picos.

### 3.4.1 Espectros Mössbauer de pequenas partículas

O efeito das flutuações das partículas nos espectros Mössbauer depende da sua frequência comparada com o tempo de escala da Espectroscopia Mössbauer o qual é aproximadamente dado pelo tempo de precessão de Larmor  $\tau_L$  do momento magnético nuclear no campo magnético hiperfino. Na ausência de um campo magnético externo o vetor magnetização pode flutuar em torno da direção de fácil magnetização (eixo fácil), com um tempo de relaxação  $\tau$ . Na espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  o  $\tau_L$  é da ordem de  $10^{-8}\text{s}$ . Esse processo é chamado de relaxação superparamagnética. Para  $\tau \ll \tau_L$  é observado um espectro Mössbauer paramagnético com uma ou duas linhas de absorção, ver fig. 3.5.a. No caso intermediário  $\tau \approx \tau_L$  são observados espectros Mössbauer complexos, os quais apresentam linhas largas, ver fig. 3.5.b. Para  $\tau \gg \tau_L$  é observado um espectro Mössbauer desdobrado magneticamente, com seis linhas de absorção no caso da espectroscopia do  $^{57}\text{Fe}$ , ver fig. 3.5.c.

A temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) é definida como a temperatura abaixo da qual a relaxação superparamagnética é baixa comparada com o tempo de escala da técnica experimental empregada na medida. No caso da espectroscopia Mössbauer este tempo é da ordem de  $10^{-8}\text{s}$  e no caso de medidas de magnetização da ordem de  $100\text{s}$ .

O tempo de relaxação está determinado pela seguinte equação:

$$\tau = \tau_0 e^{E/k_B T} \quad (3.3)$$

Nessa equação vemos que  $\tau$  depende fortemente da magnitude da barreira de energia ( $E = \mathcal{K}V$ ), a qual separa as duas direções de fácil magnetização, ver fig. 2.7.

Portanto, estudar os espectros Mössbauer na vizinhança de  $T_B$  nos dará informações deste parâmetro. Na prática, uma amostra com pequenas partículas geralmente está composta de uma distribuição de tamanhos. Numa dada temperatura, algumas partículas encontraram-se abaixo de  $T_B$ , enquanto outras

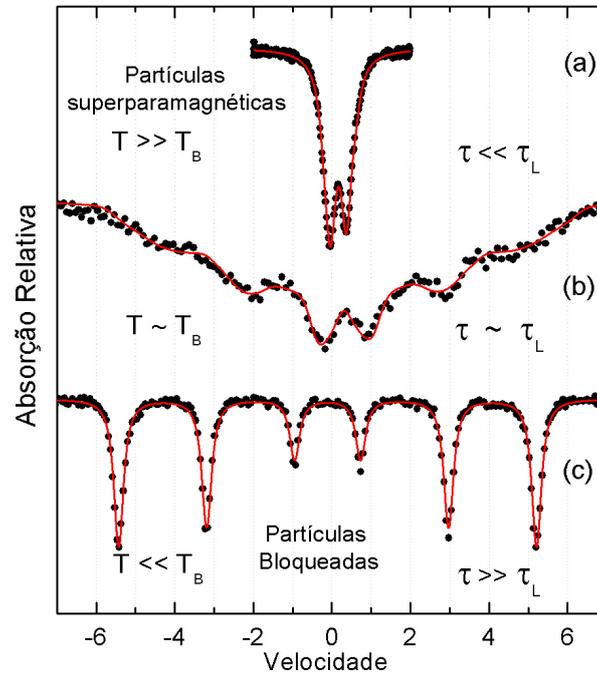


Figura 3.5: Espectros Mössbauer (a) típico de partículas no regime paramagnético ( $\tau \ll \tau_L$ ), (b) para  $\tau \approx \tau_L$  e (c) típico de partículas bloqueadas ( $\tau \gg \tau_L$ ).

podem encontrar-se acima de  $T_B$ , o que é observado nos espectros Mössbauer como um espectro formado por componentes magnéticas e paramagnéticas, como pode ser visto na fig. 3.5.b.

### 3.5 Difração de Raios-X

Um cristal perfeito é um arranjo periódico de uma unidade básica chamada célula unitária, em todas as direções e no espaço até o infinito. Assim, podemos dizer que o cristal real não é perfeito devido ao seu tamanho limitado. Então, as informações daquele desvio da cristalinidade perfeita estarão contidas nos picos de difração. A partir da correta interpretação dos picos de difração obtemos informações das estruturas cristalinas do material, números de fases,

tamanho de grãos (se houver), etc. Essa análise é feita com os diversos métodos de ajuste, e entre eles se destaca o método de Rietveld, amplamente conhecido na análise estrutural.

**Formula de Scherrer**[4]: da largura de linha dos picos podemos obter informação do tamanho médio dos grãos fazendo uso da formula de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\Gamma \cos \theta} \quad (3.4)$$

onde  $K$  é a constante de Scherrer, valor arbitrário entre 0.87-1.0, geralmente assumido como  $K=1$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda característica da radiação X utilizada,  $\Gamma$  largura de linha do pico localizado em  $2\theta$  (valor em radians).

Esta análise é valida se os grãos forem menores a  $200nm$ , em média. Na realidade, os tamanhos médios dos cristalitos (grãos), obtidos a partir da formula de Scherrer, medem o domínio de coerência da difração. Isso quer dizer que o comprimento da largura de linha está diretamente associado à grandeza das variações dos parâmetros de rede em relação ao cristal perfeito. Estas variações estão associadas ao efeito da superfície dos grãos; a tensão superficial dos grãos modifica significativamente o parâmetro de rede nessas regiões. À medida que o tamanho dos grãos são reduzidos a maioria dos átomos estarão localizados na sua superfície, gerando, desse modo, picos mais compridos. Assim, nas regiões intergranulares haverá uma grande desordem estrutural. Na fig. 3.6 apresenta-se um difractograma de nanopartículas de Ag e Ag massiva. Nele vemos que ambos difractogramas correspondem às reflexões 111 e 200 respectivamente, características da Ag, com diferenças da largura de linha e das intensidades relativas.

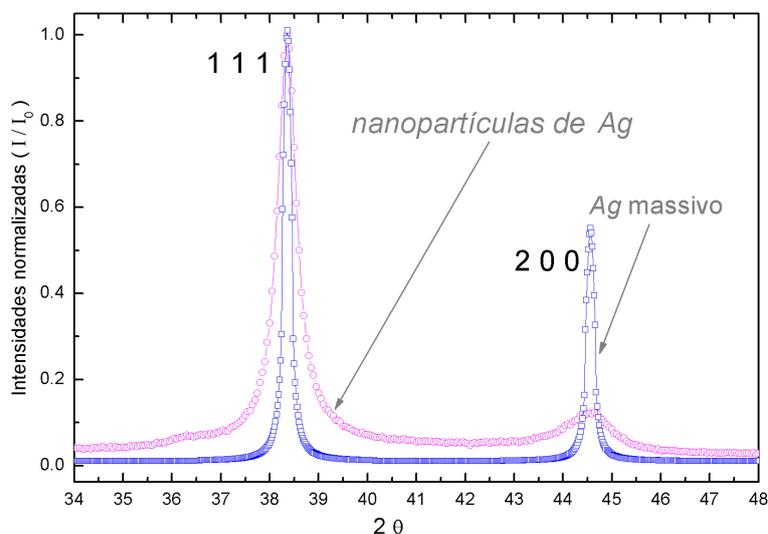


Figura 3.6: Diffractogramas correspondentes às reflexões 111 e 200, de um filme com nanopartículas de Ag (○), com  $d \approx 19nm$ , e Ag massivo (□), respectivamente.

## 3.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X ( XAS )

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de materiais avançados, surge a necessidade de novas técnicas de caracterização estrutural. Extensões das usuais técnicas de difração de raios-X são desenvolvidas para o estudo das novas. Nesse contexto surgem as novas fontes de luz síncroton dedicadas fundamentalmente à caracterização de estruturas complexas. Técnicas de caracterização como EXAFS, XANES, SAXS, etc. são desenvolvidas nestes laboratórios de luz síncroton.

### 3.6.1 Absorção e espalhamento de raios X

A interação de um fóton com a matéria ocorre basicamente através de dois processos: espalhamento e absorção. No espalhamento, dois fótons estão envolvidos, um fóton entra e um sai. No processo de absorção apenas um fóton está envolvido (pelo menos no processo primário de interação só um está envolvido). A energia do fóton que interage com a matéria é utilizada para excitar um elétron de um nível ligado para o contínuo dos estados disponíveis,

criando desse modo, um fotoelétron.

Caso um elétron seja arrancado do material, é importante observar que a energia cinética do mesmo é determinada pela diferença da energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo.

Define-se o coeficiente de absorção,  $\mu$ , de um material através de:

$$I = I_0 e^{(-\mu t)} \quad (3.5)$$

onde  $I$  é a intensidade do feixe de fótons que atravessa um material de espessura  $t$ , quando a intensidade do feixe incidente é  $I_0$ . O coeficiente de absorção (ou coeficiente linear de absorção) depende do material que se estuda e é uma função da energia. O produto  $\mu t$  é chamado de absorptância e é uma grandeza adimensional. O gráfico que relaciona a absorptância com a energia é chamado de espectro de absorção.

Portanto, todo material tem uma borda de absorção, chamada assim porque a partir daquela energia para os fótons incidentes inicia-se drasticamente o processo de absorção e, a partir de então, a absorção vai decaindo linearmente.

Por outro lado, quando a absorção ocorre em material denso (sólidos ou líquidos), após a borda de absorção observam-se oscilações que se superpõem, na medida em que acontece o decaimento linear da absorção em função da energia. Essas oscilações são resultado da interferência entre a função de onda espalhada pelos átomos vizinhos de volta ao átomo absorvente, ver fig. 3.7. Essas oscilações geram o espectro de absorção perto da estrutura (XANES) e o espectro de absorção estendida da estrutura fina (EXAFS), ver fig. 3.8.

As experiências XAS são realizadas em regiões do espectro tradicionalmente denominadas de raios-X moles, 300 a 3000 eV, testando bordas de absorção  $L$  dos metais de transição  $3d$ ,  $2p \rightarrow 3d$  e  $4s$  ou bordas  $M$  dos lantanídeos transições  $3d \rightarrow 4f$  e  $np$ , e raios-X duros,  $> 2000$  eV, são estudadas as bordas  $K$  dos metais de transição  $3d$ , transição  $1s \rightarrow np$  ou  $L$  dos lantanídeos, transição  $2p \rightarrow 5d$  e  $6s$ .

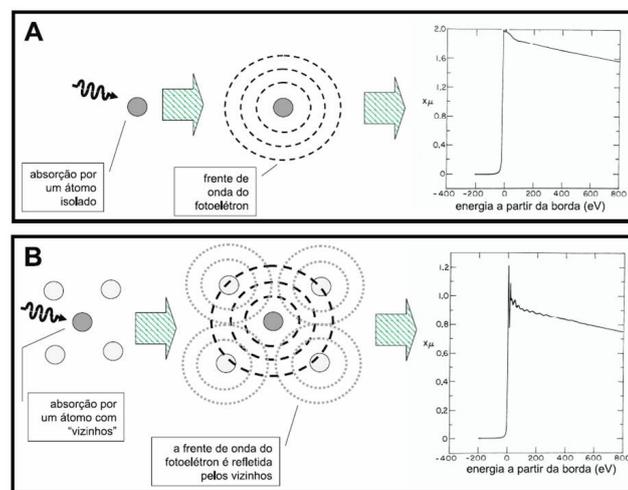


Figura 3.7: Esquema da formação dos espectros XANES e EXAFS, imagem extraída da referência [81].

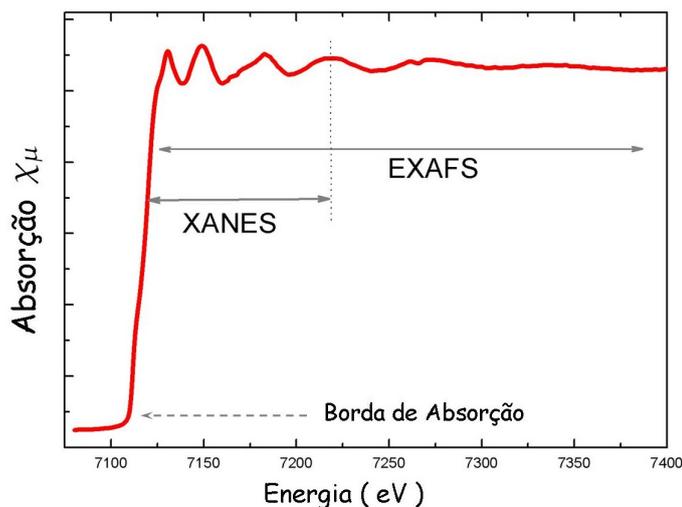


Figura 3.8: Gráfico de um espectro de absorção de um filme de Ag como impurezas de Fe, na borda do absorção do Fe.

### 3.7 Medidas de Resistência Elétrica

Nas medidas de resistência é utilizado o método das quatro pontas: dois contatos para a aplicação de corrente e outros dois para medida da voltagem, de acordo com a fig. 3.9. A principal vantagem deste método é eliminar as contribuições dos contatos e dos cabos na leitura da diferença de potencial sobre a

amostra.

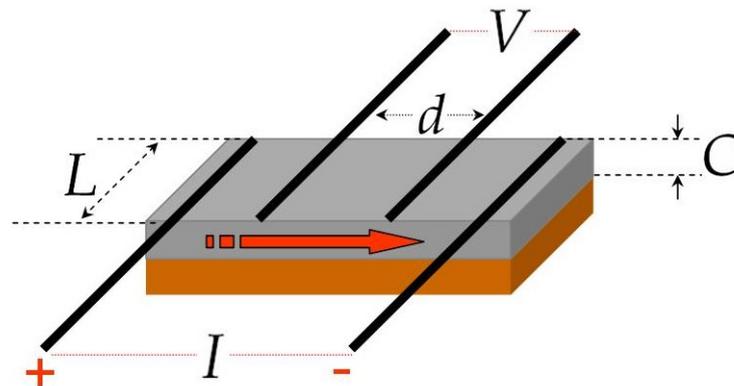


Figura 3.9: Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade numa amostra em forma paralelepípedo, onde apresenta-se a corrente de entrada ( $I$ ) e a voltagem de resposta ( $V$ ).

No caso mais simples, tendo como geometria da amostra um paralelepípedo, o cálculo da resistividade é dado por:

$$\rho = R \frac{LC}{d} \quad (3.6)$$

onde  $R$  representa a resistência elétrica e é obtida da lei de Ohm,  $R = V/I$ . Em geral, esse método exige que a distância entre os fios externos, por onde passa a corrente, em relação aos fios do meio seja o suficiente grande para que a corrente seja homogênea na região central ( $d$ ), onde é medida a voltagem.

Os fenômenos de transporte que modificam a resistividade, geralmente apresentam-se quando o sistema é conduzido a baixas temperaturas. Nessa situação o espalhamento produzido pelos fonons diminui consideravelmente, abrindo caminho a outros mecanismos de espalhamento. Na fig. 3.10 vemos o comportamento da resistividade de um metal simples. Na fig. 3.11 apresentamos um sistema com impurezas diluídas (fermions pesados) e na fig. 3.12 um material supercondutor.

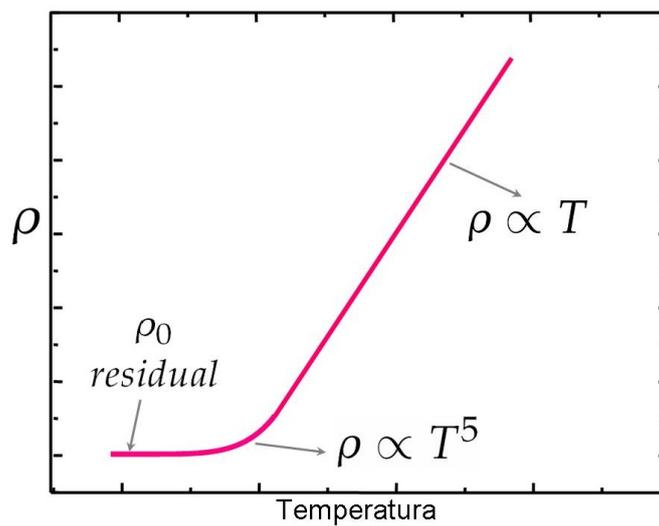


Figura 3.10: Comportamento da resistividade de um metal simples.

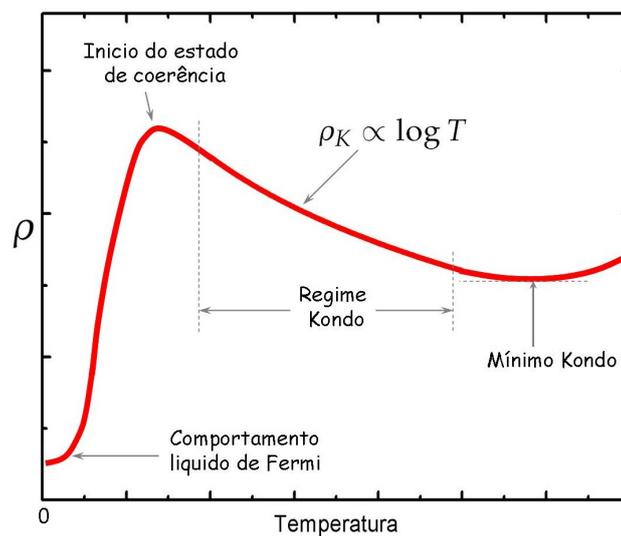


Figura 3.11: Comportamento da resistividade de um sistema com impurezas magnéticas diluídas formando uma rede Kondo, (fermions pesados).

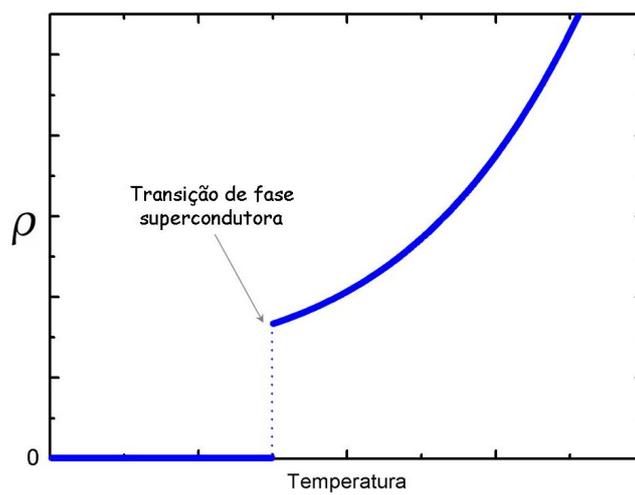


Figura 3.12: Comportamento da resistividade de um material supercondutor.



# Capítulo 4

## Parte Experimental

A preparação dos filmes foi realizada conforme as considerações dadas capítulo 3, e utilizando o criostato STÖHR.

### 4.1 Criostato Evaporador Stöhr

Na Fig. 4.1 apresenta-se o esquema do criostato-evaporador utilizado em nosso trabalho. Este equipamento permite preparar filmes finos e realizam medidas *in situ* tanto de espectroscopia Mössbauer, numa geometria de transmissão com aplicação de campo magnético externo de até  $4T$ , como de resistividade elétrica na faixa de temperatura de  $7K$  a  $300K$ . Estas medidas podem ser realizadas sem expor o filme ao ambiente, isto é, *in situ*.

O criostato-evaporador é composto de quatro partes: (1) Sistema de Ultra Alto Vácuo, (2) Sistema criogênico, (3) Sistema evaporador e (4) Sistemas de medida *in situ*.

**(1) Sistema de Ultra alto Vácuo:** consiste de uma bomba mecânica e uma difusora, com vazão de  $1250\text{ l/s}$ , que utiliza uma armadilha a nitrogênio líquido. Apesar do grande volume da câmara de vácuo é possível atingir com facilidade vácuos de  $2 \times 10^{-7}\text{ mbar}$  à temperatura ambiente, atingindo até  $5 \times 10^{-9}\text{ mbar}$  após abastecer o criostato com *He* líquido. O criostato também conta com um medidor de vácuo que permite determinar as pressões parciais dos gases residuais e vapores orgânicos ( $CH_4$ ,  $C$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , etc.) presentes na câmara e

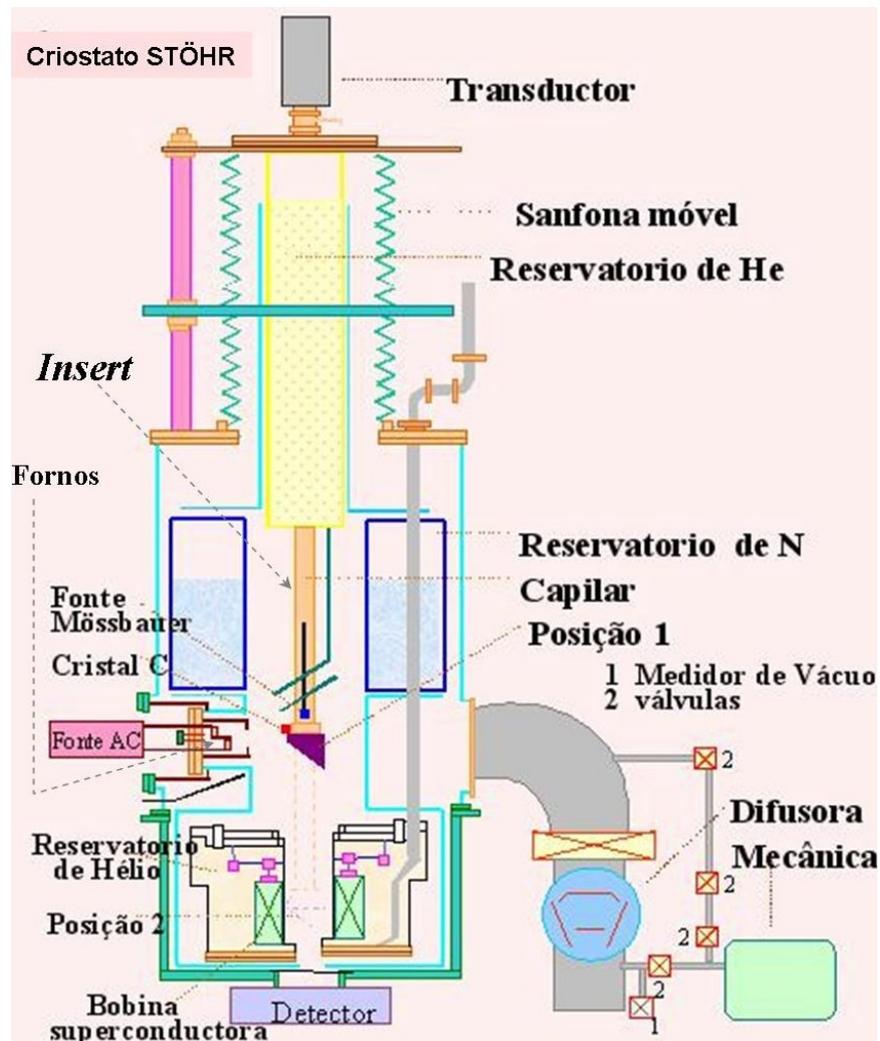


Figura 4.1: Criostato evaporador(STÖHR), utilizado na preparação dos filmes, caracterização *in situ* pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer, com campo e sem campo aplicado, e resistência elétrica.

produzidos pela bomba difusora.

(2) **Sistema criogênico:** é composto por um tanque de  $N_2$  líquido, situado na parte superior, que é usado como blindagem térmica e serve também para o resfriamento do criostato por meio de condução térmica. Um outro tanque de  $He$  está localizado na posição inferior e contém a bobina supercondutora utilizada em medidas *in situ* de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo. Além desses dois tanques, há um *insert* que resfria a fonte radiativa

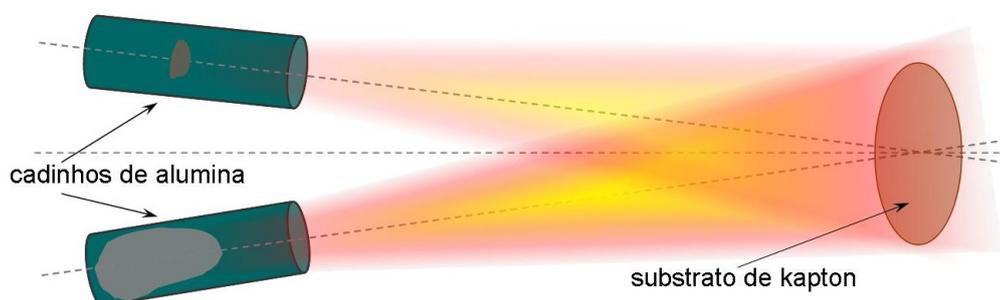


Figura 4.2: Processo esquemático da preparação das amostras, na esquerda cadinhos de alumina contendo os materiais, aquecidos pelos fornos de tântalo, e na direita o substrato de Kapton onde ocorre o crescimento do filme.

pela circulação de He líquido. O suporte para o substrato está localizado na extremidade deste, conforme pode ser visto na figura 4.1.

**(3) Sistema evaporador:** consiste de dois fornos resistivos de tântalo, dispostos de modo que os vapores passam por três obturadores: um interno de molibdênio, que atua como refletor térmico; um segundo de cobre refrigerado a água e um terceiro também de cobre, refrigerado a  $N_2$  líquido. O material de cada elemento a ser evaporado é inserido num cadinho, que é colocado no forno de  $Ta$ , como mostrado na figura 4.2. Os cadinhos utilizados em nosso trabalho foram de alumina tanto para o  $Fe$  como para a  $Ag$ . Os fornos de  $Ta$  são alimentados por duas fontes de correntes, trabalhando no intervalo de 30-120A e 1-2V. O material evaporado é depositado num substrato de *Kapton* o qual está colocado sobre um porta-substrato que fica na parte inferior do *insert*. Esta parte é feita de cobre, e sobre ela encontra-se um sensor de temperatura, tipo resistivo TG120P da *LakeShort* calibrada para trabalhar numa faixa de temperatura de 1,4 até 325K, e um resistor de  $500\Omega$ , usado para aquecer a amostra, nas medidas em função da temperatura.

#### 4.1.1 Preparação de filmes

A preparação de um filme requer uma atenção especial para garantir a qualidade do mesmo, evitando problemas de inhomogeneidade, pouca aderência e contaminação com os gases residuais do criostato. As seqüências de operações

seguidas na preparação de um filme no criostato-evaporador são:

**A focalização dos fornos:** O alinhamento dos fornos tem que ser feito em relação à região central do substrato (ver fig. 4.2), com a finalidade de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano do substrato. A divergência dos feixes depende da pressão de vapor de cada um dos elementos.

**O controle da deposição:** é realizado com a finalidade de determinar previamente a composição dos elementos no sistema a ser formado. Para isso, utilizam-se cristais osciladores de quartzo, que possuem sensibilidade para detecção de pequenas quantidades de massa, baseada nas propriedades piezoelétricas. Estes cristais apresentam uma frequência de ressonância, operados por um controlador de deposição. A variação na frequência devido à massa depositada sobre ele é dada pela expressão:

$$\Delta f = -1,8 \times 10^{-8} (g/cm^2) \frac{m}{A} = -1.8 \times 10^{-8} (g/cm^2) \xi \langle \rho \rangle \quad (4.1)$$

onde:  $m$  é a massa,  $A$  é a área,  $\xi$  é a espessura e  $\langle \rho \rangle$  a densidade média do filme depositado.

No caso do sistema  $Fe_xAg_{1-x}$  a relação entre as variações de frequência é dada por:

$$\frac{\Delta f_{Fe}}{\Delta f_{Ag}} = \frac{x}{1-x} \frac{M_{Fe}}{M_{Ag}} \quad (4.2)$$

onde  $M_{Fe}$  e  $M_{Ag}$  são os pesos atômicos dos elementos  $Fe$  e  $Ag$  respectivamente.

Alguns controladores de deposição, associados aos cristais, automaticamente convertem aquelas variações de frequência ( $\Delta f$ ) em taxa de deposição ( $\gamma$ ) em unidades de  $\text{Å}/s$ , portanto da equação 4.3 temos:

$$\frac{\gamma_{Ag}}{\gamma_{Fe}} = 1,4458 \frac{1-x}{x} \quad (4.3)$$

Nesta nova relação, para uma determinada composição  $x$ , temos duas variáveis independentes, correspondentes às taxas de deposição dos elementos.

As taxas de deposição são controladas pelo valor da corrente que passa pelos fornos, mediante um *variac*. As correntes que passam por cada um dos fornos são independentes.

#### 4.1.2 Detalhes da obtenção dos filmes $Fe_xAg_{1-x}$

Os materiais usados no processo de deposição dos filmes foram: fitas minúsculas de  $Fe$  (98% enriquecido com  $^{57}Fe$ ) de aproximadamente  $1mm$  de largura e  $0.3mm$  espessura e grãos de  $Ag$  da ordem de milímetros; foram utilizados substratos circulares de *Kapton*<sup>1</sup> de  $50\mu$  de espessura e diâmetro circular de  $3,5cm$  aproximadamente. A área circular efetiva de deposição foi de  $2,0cm$  de diâmetro e o substrato foi mantido a uma temperatura ( $T_s$ ) de  $285K$ , para 7 filmes, e  $85K$ , para 2 filmes.

A pressão base na câmara do criostato Stöhr para todos os filmes foi em média de  $5 \times 10^{-8}mbar$ , e durante a deposição se manteve em torno de  $7 \times 10^{-8}mbar$ , ainda na mesma ordem de grandeza. A deposição foi feita a um ângulo de  $45^\circ$ , entre a normal do substrato e a direção dos feixes, esta geometria foi determinada pela configuração dos componentes do criostato. A composição nominal (concentração) foi controlada por um sensor de cristal de quartzo piezoelétrico operado a  $6MHz$ , adaptado a um controlador de deposição de filmes finos XTC/2 INFICON da LEYBOLD.

Foram preparados um total de 16 filmes de  $Fe_xAg_{1-x}$ , mais só 9 foram selecionados para o estudo. O primeiro grupo selecionado foram 7 filmes preparados a  $T_s = 285K$ , com concentrações nominais de  $x = 0, 0; 0,003; 0,005; 0,008; 0,01; 0,12^*$ , o segundo grupo de filmes selecionados foram preparados a  $T_s = 85K$ , com concentrações nominais de  $x = 0,004; 0,01$ . O valor de  $x = 0,012^*$  é um valor nominal médio. Durante os processos de deposição algumas vezes o cristal, que controla a deposição, não conseguia ler mais a taxa de deposição, por problemas de saturação do cristal sensor ou problemas de contato elétrico

<sup>1</sup>*Kapton*, é um filme de poliamida, marca registrada por *Du Pont*, o filme é ultra tenaz e é capaz de suportar altas e baixas temperaturas sem mudar a suas características.

no interior do criostato. Nessas situações, em algumas ocasiões, passamos a controlar a taxa de deposição indiretamente com a corrente aplicada nos fornos, estas medidas indiretas tem um erro de  $\approx 0,5\%$ . Assim, na preparação de um filme que inicialmente foi pretendida para  $x = 0,012$  aconteceu o problema mencionado, portanto para obter a composição deste filme foi utilizado o método indireto da corrente, tendo um valor provável de  $0,01 < x < 0,015$ . O valor médio da composição deste filme, a ser utilizado, nos cálculos posteriores será de  $\langle x \rangle = 0,12^*$

As taxas de deposição, para cada valor de concentração  $x$ , foram calibradas conforme as considerações vistas no capítulo anterior. Os valores correspondentes à concentração, taxas de deposição, temperatura do substrato, tempo de deposição e espessura de filme são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros fixados para a obtenção do % at. de Fe nominal desejada, e a espessura total de filme obtida.

Filme	% at. de Fe	$\gamma_{Fe}$ (Å/s)	$\gamma_{Ag}$ (Å/s)	$T_s$	$t$ (min)	$\xi$ (nm)	$\xi$ ( $\mu$ )
F5	0,3	0,009	4,0	285	120	$\approx 2886$	$\approx 2,88$
F6	0,5	0,01	3,0	285	115	$\approx 2076$	$\approx 2,07$
F7	0,8	0,007	1,3	285	124	$\approx 972$	$\approx 0,97$
F8	1,0	0,028	4,05	283	117	$\approx 2862$	$\approx 2,86$
F12	1,2	0,031	1,55	283	120	$\approx 1138$	$\approx 1,13$
F9	1,5	0,035	4,6	280	130	$\approx 3615$	$\approx 3,61$
F14	1,0	0,02	4,5	85	124	$\approx 3349$	$\approx 3,34$
F16	0,4	0,01	3,9	85	140	$\approx 3307$	$\approx 3,30$
F15	0,0	0,0	3,0	285	140	$\approx 2322$	$\approx 2,32$

Onde:  $\gamma$  é a taxa de deposição,  $T_s$  temperatura do substrato,  $t$  o tempo total de deposição e  $\xi$  a espessura do filme.

## 4.2 Espectroscopia Mössbauer

Um sistema de espectroscopia Mössbauer está formado por dois grupos principais: a unidade de controle de energia e a unidade de aquisição de dados. Os elementos principais são a fonte, a amostra e o detector, estes últimos respectivamente alinhados (ver fig. 4.3). O espectro de radiação emitida pela fonte, regulada por  $V$ , atravessa a amostra com uma intensidade  $I_0$ , e só algumas energias são absorvidas pela amostra, gerando, desse modo, um espectro de absorção. Dessa maneira é possível estudar as absorções ressonantes características de cada amostra e, como consequência, as propriedades do  $Fe$  nos diferentes compostos e estruturas.

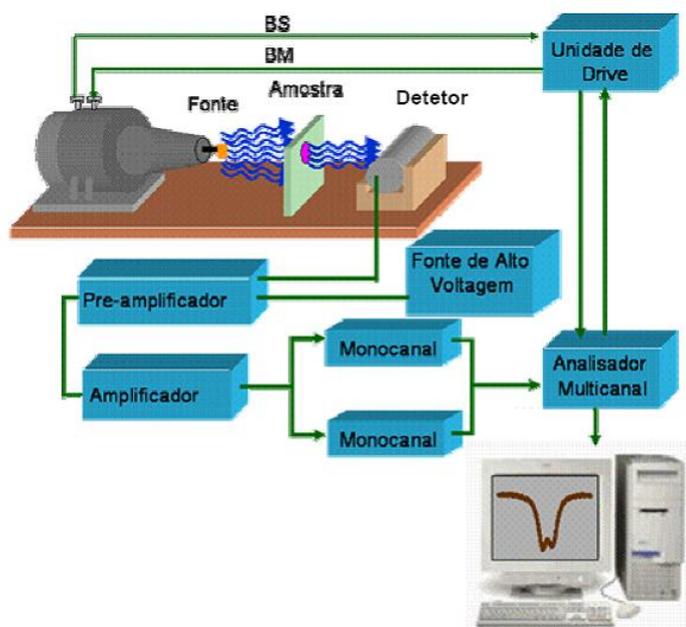


Figura 4.3: Esquema do sistema de detecção da espectroscopia Mössbauer.

A detecção dos raios gama ressonante de  $14,4 \text{ keV}$  do  $^{57}\text{Fe}$  é feita através de um detector de gás proporcional, com mistura de  $\text{Kr}/\text{Co}_2$ . O sinal correspondente é pré-amplificado e amplificado e logo passam a dois analisadores monocanais, onde os pulsos analógicos correspondentes à radiação de  $14,4 \text{ keV}$  são selecionados através de um sistema de janelas. Logo, os pulsos são

convertidos em sinais digitais que passam ao analisador multicanal onde são armazenados em canais. Os canais mais usados são os de 256, 512 e 1024. Simultaneamente, um gerador de funções fornece um pulso cada vez que um ciclo do sinal é iniciado de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais coincide com a frequência do transdutor de forma que cada canal corresponde a uma determinada velocidade do transdutor. Finalmente, depois que o último canal foi acionado, o analisador multicanal emite novamente um pulso que detém o avanço dos canais, voltando a repetir a seqüência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados estatisticamente com os pulsos anteriores.

Em geral, o programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  é o NORMOS SITE, escrito por R.A. Brand. Há duas versões deste programa: NORMOS/SITE, que é para ajustar espectros compostos de um certo número discreto de subespectros, e o NORMOS/DIST, que é para os casos de distribuição de desdobramentos magnéticos hiperfinos ou quadrupolares elétricos. Os dois programas usam mínimos quadrados com o método de Levenberg-Marquardt para o ajuste dos espectros.

### 4.3 Medidas de Resistência Elétrica

As medidas de resistência elétrica foram feitas no Laboratório de Supercondutividade do CBPF, usando uma ponte de resistência (fonte da corrente) AC, modelo LR700 como *Multiplexer* LR720 da *Liner Research*, um controlador de temperatura, modelo *LakeShore* 340 e um computador com o programa para a aquisição de dados e o controle dos parâmetros como mostra a fig. 4.4.

As amostras, com os contatos elétricos feitos, são colocadas num porta-amostra, e ele foi fixado na parte inferior de uma haste apropriada para ser inserido no criostato, no qual são realizadas medidas de resistência elétrica no

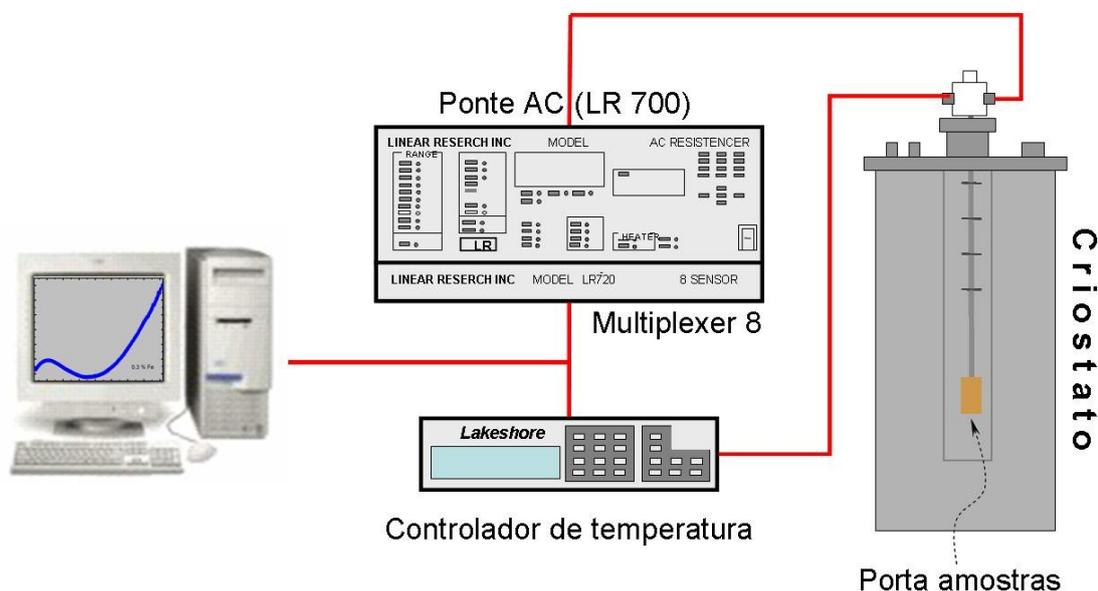


Figura 4.4: Esquema dos elementos necessários numa medida de resistência elétrica convencional.

intervalo de 1,5 até 300K. Os fios, que levam a leitura da voltagem, os que trazem a corrente aos contatos e ao *heater* e os usados para sensor de temperatura são enrolados muitas vezes ao longo do comprimento da haste, com a finalidade de minimizar a condução de calor até a amostra. Os cabos de saída da haste são: quatro por cada amostra, quatro do sensor de temperatura e dois do *heater*, que são conectados a uma fonte de corrente e os controladores de temperatura, respectivamente.

**Criostato Janis:** é o criostato usada para a medidas de resistência elétrica, para atingir até 1,5K, com um fluxo de  $^4\text{He}$  comercial, em fase líquida. O Criostato basicamente consiste de uma câmara interna, onde é inserida o haste, coberta por uma câmara que contem o  $^4\text{He}$ , este a sua vez está isolada por uma câmara de vácuo após dele se tem outra câmara de  $\text{N}_2$  líquido, e ele novamente está isolado por vácuo, e finalmente a cobertura externa do criostato, todos eles concêntricos, ver fig.4.5.

Portanto a temperatura das amostras é controlada pelo fluxo de hélio, na câmara do *insert*, e o aquecimento do porta-amostra, com um *heater*. Geral-

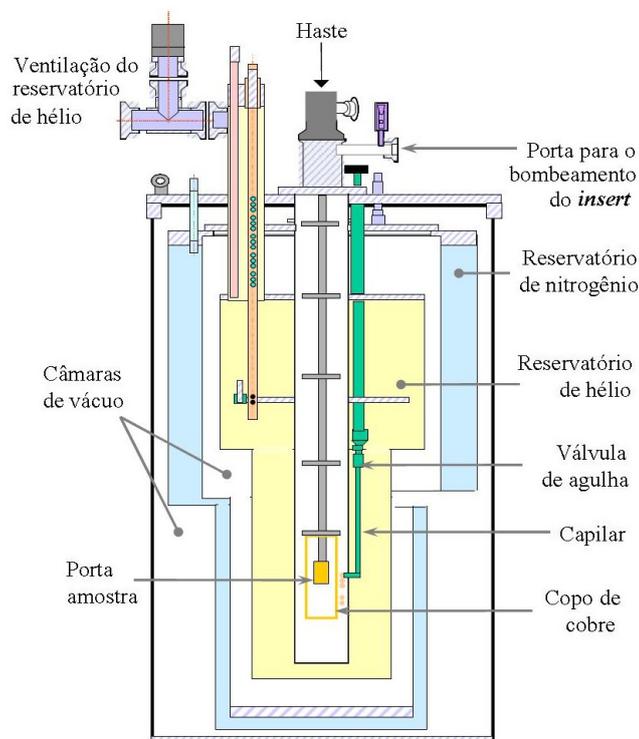


Figura 4.5: Detalhes internos do criostato Janis, empregado nas medidas da resistência elétrica.

mente o fluxo de hélio é fixado manualmente, portanto o controlador de temperatura envia a corrente<sup>2</sup> necessária para aquecer o porta-amostra e desse modo o ele fica numa temperatura fixa em forma estacionaria, durante o processo de registro de dados, e dessa maneira o controlador de temperatura varre todas a as temperatura que foram programadas.

Adaptado ao compartimento do *insert* existe um sistema de bombeio de hélio que permite baixara temperatura até 1,5K. A porta-amostra é recoberta por um copo de cobre o qual permite homogeneizar o fluxo de hélio sobre elas.

<sup>2</sup>Esta corrente é convertida energia calorífica, este se produz ao passo de corrente numa resistência que está enrolada no parte anterior do porta-amostra.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

---

### 5.1 Difração e absorção de Raios X

A difractometria de raios-X foi a primeira técnica utilizada na caracterização de nossas amostras. Os filmes obtidos foram medidos imediatamente após serem retirados do criostato evaporador. As medidas foram realizadas com o difractômetro de raios-X MiniFlex da Rigaku, utilizando radiação  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  com comprimentos de onda de 1,5373 e 1,5412Å, respectivamente. Foi feita uma varredura do ângulo de espalhamento  $2\theta$  de 30 até 90° com passos de 0,03° e tempo de 5s.

Na fig. 5.1 apresentamos o difractograma do filme com 100% de Ag, preparado a  $T_s = 285K$ , para comparação também é mostrado o difractograma da Ag-fcc massivo (policristalino). Como pode se observar, os picos de difração de raios-X do filme correspondem à estrutura cristalina da prata FCC, porem a relação de intensidades nestes difractogramas diferem consideravelmente uma da outra. Os valores das intensidades relativas da Ag massivo podem ser visualizados na fig. 5.3. Esse fato sugere uma certa textura no crescimento de nossos filmes, que poderá ter implicações importantes na interpretação dos nossos resultados.

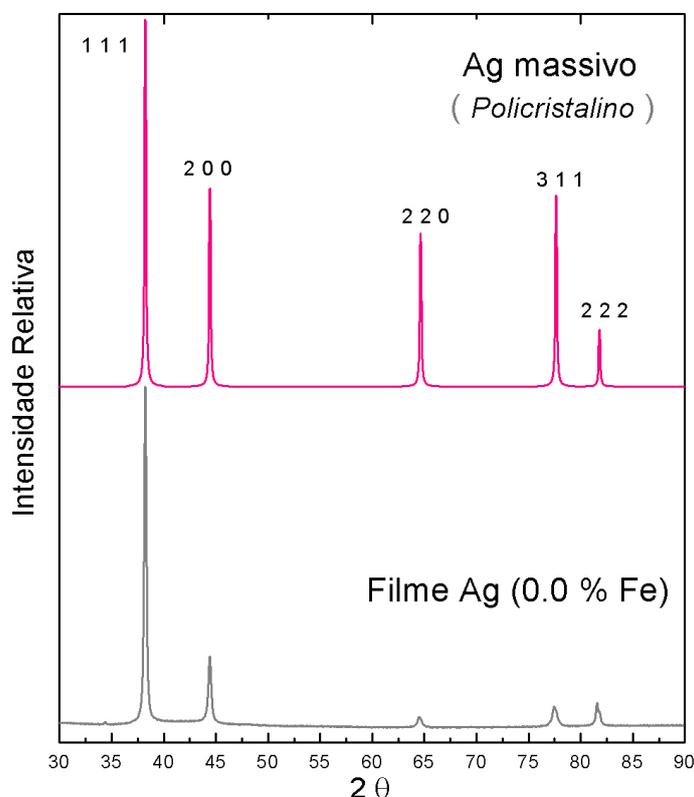


Figura 5.1: Difractogramas do filme com 100 % de Ag e a Ag massiva policristalino.

Na fig. 5.2 são mostrados os difractogramas de raios-X a temperatura de ambiente da serie de filmes  $Fe_xAg_{1-x}$  ( $x = 0,003; 0,005; 0,008; 0,01; 0,012^*$  e  $0,015$ ). Os primeiros ajustes dos difractogramas foram feitos com funções Lorentzianas, apresentadas na tabela 5.1, onde se mostra valores dos ângulos de reflexão correspondentes a Ag-fcc, largura de linha e diâmetros de grãos obtidos com a fórmula de Scherrer,  $d = 0,94\lambda/\Gamma \cos \theta$ . As sete primeiras filas correspondem a amostras preparadas para  $T_s = 285K$  e os três seguintes para amostras preparadas a  $T_s = 85K$ . Esse fato pode ser confirmado ao compararmos esses dados com o difractograma da fig. 5.3, obtido da base de dados PCPDFWIN versão 2001. Na fig. 5.4 apresenta-se o difractograma do Fe-bcc obtido da mesma base de dados. As reflexões correspondentes ao Fe não foram encontradas, fato que era esperado pela baixa concentração de Fe utilizada na

preparação de nossos filmes.

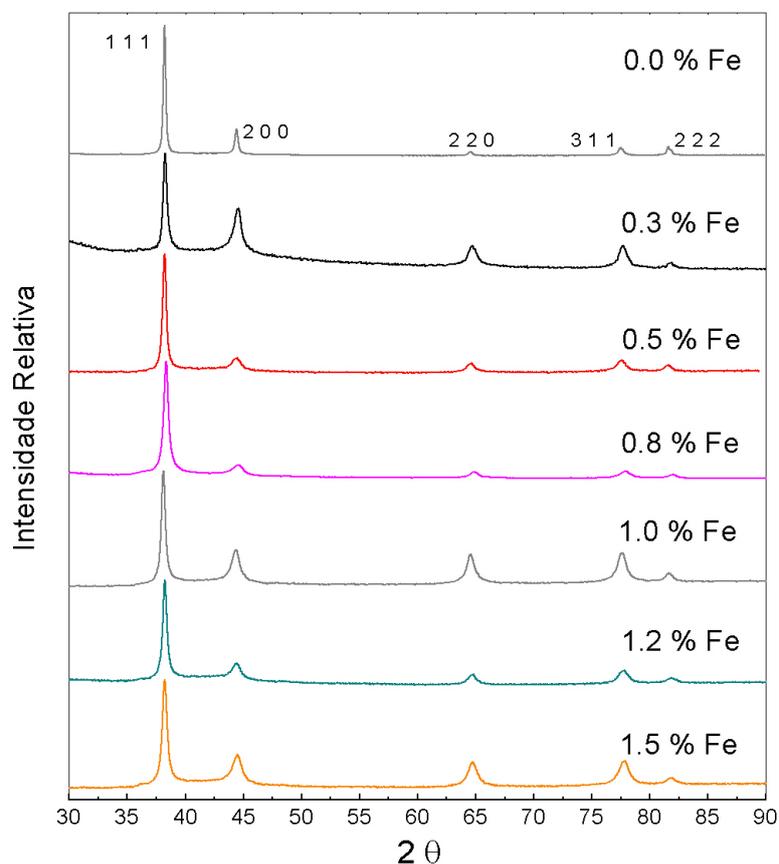


Figura 5.2: Difractogramas do filmes preparados a  $T_s = 285K$ .

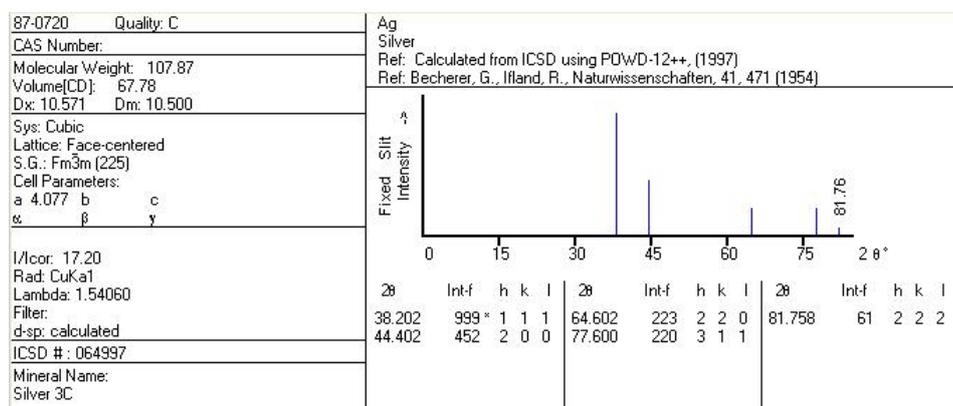


Figura 5.3: Imagem foi obtida da base de dados PCPDFWIN versão 2001.

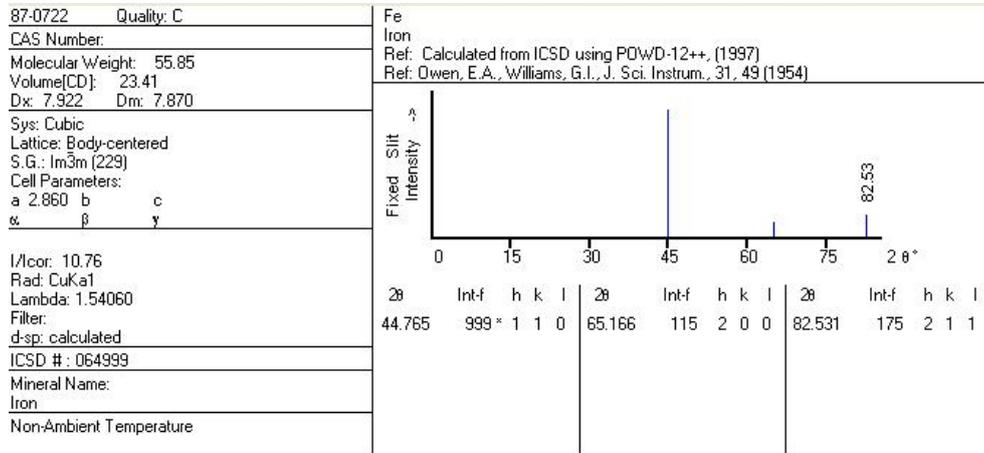


Figura 5.4: Imagem foi obtida da base de dados PCPDFWIN versão 2001.

Tabela 5.1: Valores dos ângulos de reflexão correspondentes a cada  $hkl$ , largura de linha e diâmetros de grãos (obtidos com a fórmula de Scherrer,  $d = 0,94\lambda/\Gamma \cos \theta$ ), respectivamente. As sete primeiras filas correspondem a amostras preparadas para  $T_s = 285K$  e os três seguintes para amostras preparadas a  $T_s = 85K$ .

% de Fe	$2\theta_{111}$	$I_{111}$	$2\theta_{200}$	$I_{200}$	$2\theta_{220}$	$I_{220}$	$2\theta_{321}$	$I_{321}$	$2\theta_{222}$	$I_{222}$	$\Gamma$	$d(nm)$
0,0	38,22	100	44,4	24	64,49	6	77,4	9	81,6	10	0,25	34,3
0,3	38,26	100	44,42	49	64,59	30	77,63	30	81,74	17	0,37	23,3
0,5	38,21	100	44,35	19	64,52	14	77,46	17	81,55	14	0,36	23,8
0,8	38,35	100	44,57	12	64,77	7	77,82	7	81,87	4	0,46	19,0
1,0	38,11	100	44,29	38	64,47	34	77,53	37	81,6	19	0,38	22,2
1,2	38,24	100	44,37	32	64,59	23	77,71	26	81,87	20	0,43	20,0
1,5	38,23	100	44,46	43	64,67	35	77,79	35	81,79	22	0,48	17,9
0,0	38,15	100	44,33	37	64,46	24	77,53	28	81,6	8	0,25	30,2
0,4	38,11	100	44,3	34	64,41	30	77,75	31	81,52	17	0,79	10,7
1,0	38,24	100	44,48	50	64,67	35	77,75	38	81,76	29	0,72	11,9
Ag*	38,20	100	44,40	45	64,60	22	77,60	22	81,75	6	—	—
Fe*	—	—	44,76†	100†	65,16‡	11‡	—	—	82,53§	17§	—	—

onde:  $I_{hkl}$ : intensidade relativa dos picos para cada  $2\theta_{hkl}$ . Os  $hkl$ , são os chamados índices de Miller, característicos da estrutura cristalina de cada material.  $\Gamma$ : largura de linha na metade da intensidade,  $d$ : valor médio do diâmetro dos grãos. Ag\* e Fe\* correspondem a dados extraídos das figs. 5.3 e 5.4. †, ‡ e § corresponde a índices de Miller 110, 200 e 211 respectivamente, para reflexões no Fe.

Na fig. 5.5 mostramos os difractogramas para filmes depositados a 85K com 0,0; 0,4 e 1 % de Ag, e seus respectivos parâmetros na tabela 5.1.

Em relação à estruturação do filme, pela característica não cristalina do sub-

strato (amorfo) e pela grande diferença das energias superficiais,  $\gamma_A$  (elementos a depositar),  $\gamma_{AS}$  (interface) e  $\gamma_S$  (substrato), é de se esperar um crescimento tridimensional de tipo Volmer-Weber, também chamado de crescimento granulado.

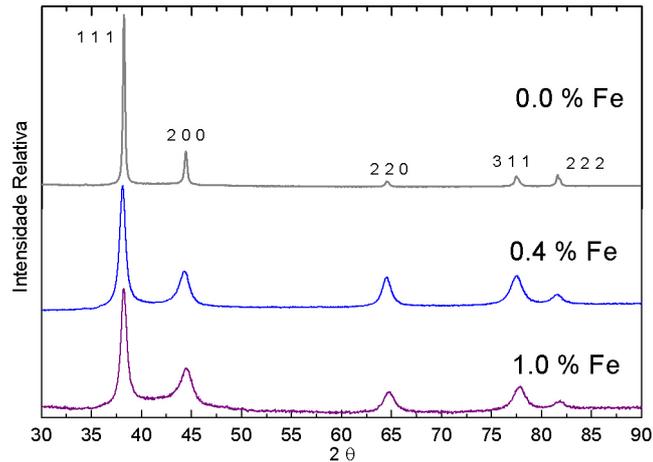


Figura 5.5: Difractogramas do filmes preparados a a  $T_s = 85K$  e um filme com 100% de  $Ag$  preparado a  $T_s = 85K$ .

Nas figs. 5.6 e 5.7, a largura de linha ( $\Gamma$ ) dos picos dos difractogramas obtida em nossos filmes, é relativamente grande em comparação à largura de linha de um sistema cristalino puro, confirmando o fato de que o filme teve um crescimento granular com diâmetros de grão da  $Ag$  da ordem dos nanômetros, como pode ser verificado na tabela 5.1. A partir dos valores de largura de linha obtidos, concluímos que além do crescimento granular induzido pelas características muito diferentes dos materiais, é possível induzir um crescimento mais granulado diminuindo a temperatura do substrato. Isso fica claro nos resultados de tamanho de grão dos filmes feitas a 285K quando comparadas com a obtida a 85K, na qual os diâmetros dos grãos diminuíram consideravelmente, ficando na faixa de 10nm até 36nm para todos os filmes. Esses resultados estão de acordo com valores obtidos em outros trabalhos em que são preparados clusters de  $Fe$  por implantação iônica em filmes de  $Ag$ , crescidos pela técnica *sputtering*[24] e  $Co$  em  $Ag$  pela técnica *magneton co-sputtering*[32],

com tamanhos de grãos de 19.2 nm e 18.8 nm, respectivamente.

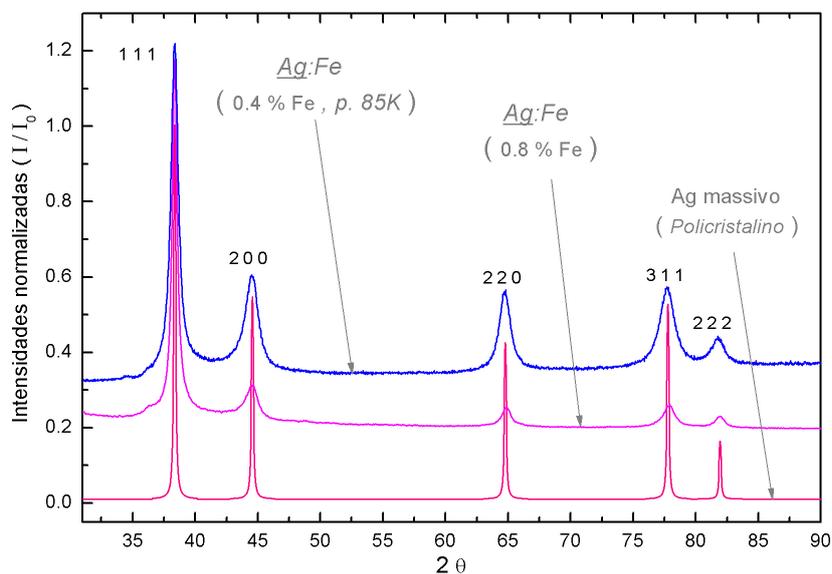


Figura 5.6: Difractogramas dos filmes, 0,8% de Fe preparado a  $T_s = 285K$ , 0,4% de Fe preparados a  $T_s = 85K$  e Ag massivo.

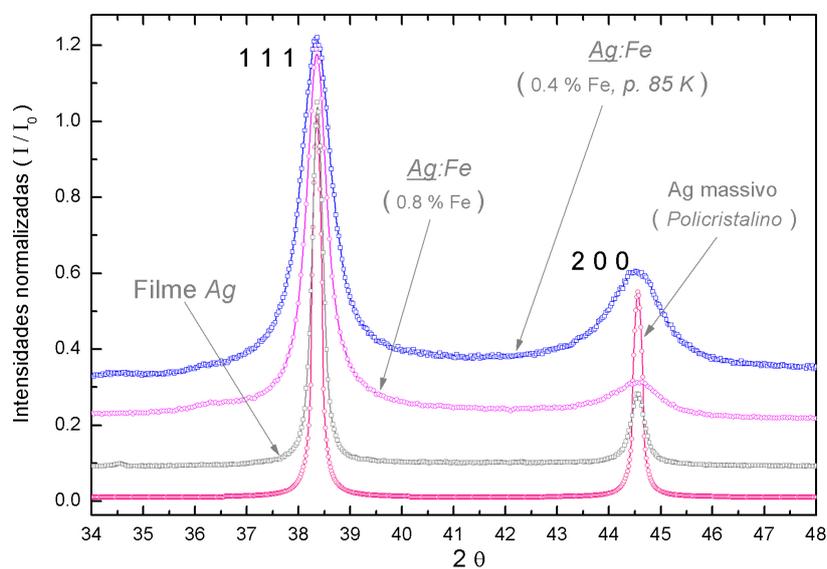


Figura 5.7: Difractogramas dos picos correspondente às reflexões 111 e 200 dos filmes: 0,8% de Fe preparado a  $T_s = 285K$ , 0,4% de Fe preparados a  $T_s = 85K$  e Ag massivo.

Maiores informações estruturais podem ser obtidas através de medidas de

espectroscopia de absorção de raios-X estendida da estrutura fina ( EXAFS ) e SAXS. A Técnica EXAFS sé importante para determinar a estrutura fina das vizinhanças dos clusters de *Fe*, imersa na matriz de *Ag*, enquanto que SAXS é utilizado para obter uma distribuição de tamanhos dos clusters. Infelizmente, não foi possível fazer medidas sistemáticas nos filmes devido a dificuldades técnicas e de acesso ao laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Apesar de não estar programada, uma medida de teste foi realizada, no filme com 0,5% de *Fe*. No gráfico mostrado na fig. 5.8 podemos observar a diferença do espectro do espectro de absorção correspondente ao filme com 0,5% de *Fe* em relação ao espectro de absorção de um filme de  $\alpha$ -*Fe*.

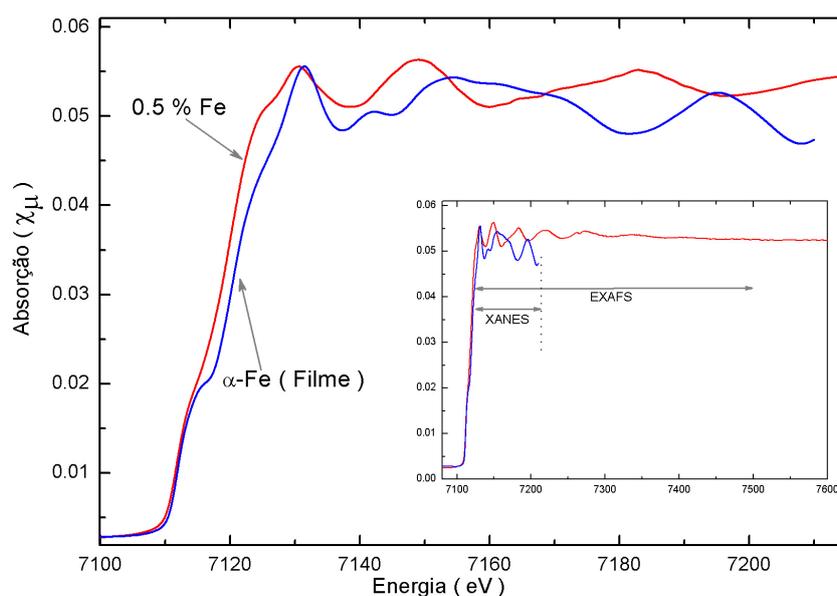


Figura 5.8: Espectros de absorção de estrutura XANES e da estrutura fina EXAFS, para amostra de 0,5% de *Fe* e para um filme de  $\alpha$ -*Fe*. Nas gráficas comparativas se apreciam a grande diferença das estruturas dos clusters de *Fe* na estrutura de *Ag* em relação ao *Fe* massivo.

Os dois filmes foram medidos na mesma borda de absorção *K* do *Fe*, na qual acontecem as transições de  $1s \rightarrow np, 3d, ns$ . Assim, pode-se inferir, que a estrutura dos clusters de *Fe* formada nos filmes são muito diferentes das estruturas de  $\alpha$ -*Fe*, indicando uma coordenação diferente para os *Fe* nos clusters.

Nos espectros de absorção, as curvas da região inicial correspondente a XANES são ainda parecidas. As energias menores correspondem a transições de  $1s \rightarrow np$  que são transições internas do *Fe*. Os níveis internos, geralmente, são pouco influenciados pelo entorno local do *Fe*. Já na grande parte da região XANES e na região entendida de EXAFS vemos diferenças marcantes, relacionadas com as transições  $1s \rightarrow ns, 3d$ . Nessas transições estão envolvidas majoritariamente os orbitais  $3d$  e  $4s$ , os quais são responsáveis pelas configurações magnéticas e estruturais dos clusters. Portanto, como visto no gráfico 5.8, os picos associados com as transições  $1s \rightarrow ns, 3d$  são muito diferentes aos picos nos espectros do *Fe* massivo. Assim espera-se mudanças significativas nas propriedades do *Fe* que constituem os clusters em relação ao *Fe* que forma o filme de *Fe*-bcc.

## 5.2 Espectroscopia Mössbauer

No estudo sistemático dos filmes<sup>1</sup> a espectroscopia Mössbauer foi uma das primeiras técnicas utilizadas neste trabalho.

Os primeiros trabalhos sobre impurezas magnéticas de *Fe* em *Ag*, obtidas pela técnica de implantação iônica sobre filmes de *Ag*, utilizando espectroscopia Mössbauer para estudar as espécies de *Fe* formadas, foram feitos por N. Kataoka [23] e M. M. Pereira de Azevedo *et. al.* [25]. Para analisar os espectros Mössbauer eles utilizaram três componentes: dois singletos, um (S1) associado a monômeros e um (S2) associado com *Fe*-fcc (Kataoka) ou a clusters grandes (Pereira); e um dubleto associado a dímeros (Kataoka) ou clusters pequenos (Azevedo). Os espectros Mössbauer obtidos por eles são mostradas na fig. 5.9. As componentes utilizadas nos ajustes desses espectros serão chamamos de modelo I.

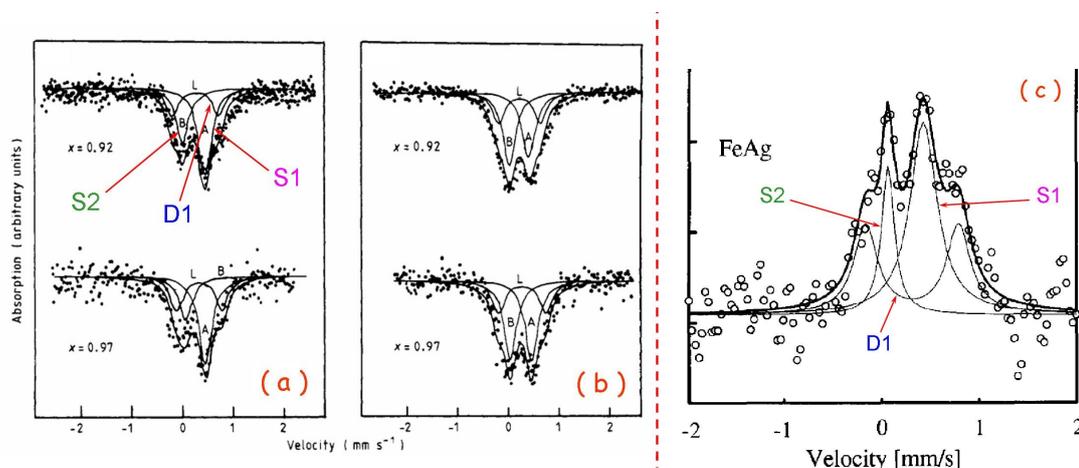


Figura 5.9: (a e b) Espectro Mössbauer a temperatura de ambiente obtido por N. Kataoka para 3 e 8 % de *Fe*, preparados a temperatura de nitrogênio líquido (a) e água gelada (b), imagem extraída de [23]. (c) Espectro Mössbauer obtido por M. M. Pereira para filmes com *Fe* < 3%, preparados e medidos a temperatura ambiente, imagem extraída de [25].

<sup>1</sup>A fonte radiativa Mössbauer utilizada,  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ , isótopos de  $^{57}\text{Co}$  numa matriz de Rutenium, com  $\approx 5\text{mCi}$  para medidas em alta temperatura e  $\approx 40\text{mCi}$  para medidas em baixa temperatura

Posteriormente, M. A. Morales *et. al.* prepararam filmes com 1% *at.* de *Fe* numa matriz de *Ag*, pela técnica de congelamento de vapor, a 16K [9, 13]. Nas suas análises, eles usaram o modelo I, dois singletos, um associado a monômeros (74%) e outro a *Fe*-fcc(16%) e adicionalmente um dubleto associado a dímeros (20%), como pode-se ver na fig. 5.10(a e b).

Munayco *et. al.*, utilizando a mesma técnica usada por Morales *et. al.*, P., obtiveram filmes com 1% *at.* de *Fe* a 300K [16](ver fig. 5.10). Para o ajuste dos espectros Mössbauer eles utilizaram um modelo alternativo, com dois dubletos D1 e D2, associados a dois tipos de clusters, com parâmetros hiperfinos de :  $rea = 90; 10\%$ ,  $\delta_{EQ} = 0,41; 0,73\text{mm/s}$  e  $\delta_{IS} = 0,29; 0,35\text{mm/s}$ , respectivamente. Os autores também realizaram um estudo de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado. Eles analisaram seus resultados utilizando um modelo de sistema de partículas magnéticas interagentes com anisotropia e obtiveram o valor do campo hiperfino de saturação ( $B_{sat} = 37\mu_B$ ). Combinando esse valor de  $B_{sat}$  com o valor médio de  $2,85\mu_B$  por átomo de *Fe* para clusters livres de *Fe* entre 2 e 17 átomos (obtido por Diéguez [73]), e usando a relação  $Fe_n = B_{sat}/\langle\mu_{Fe}\rangle$ , os autores obtiveram em media 12 átomos por cluster.

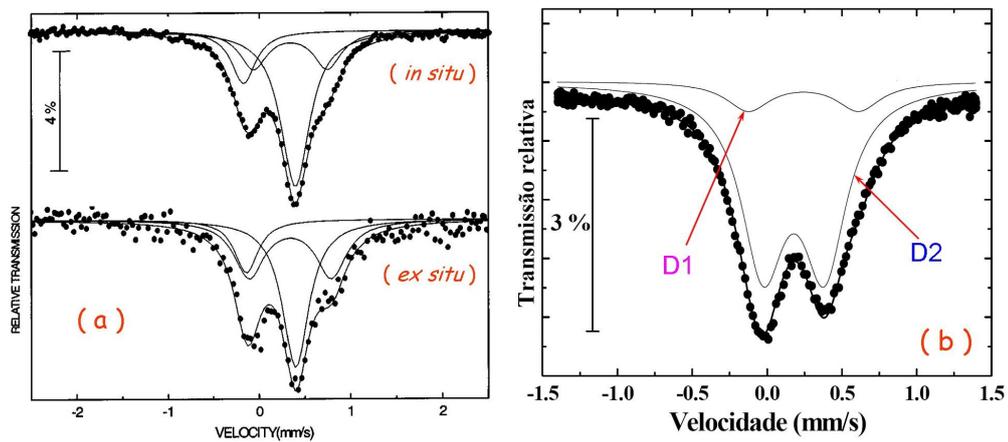


Figura 5.10: (a) Espectros Mössbauer obtido a temperatura de ambiente, *in situ* e *ex situ*, para filmes com 1% *at.* de *Fe*, preparado a 16K por M. A. Morales, esta imagem foi extraída de [13]. (b) Espectros Mössbauer obtido e preparado a 300K por P. Munayco para filmes com 1% *at.* de *Fe*, esta imagem foi extraída de [16].

Nossos filmes foram caracterizados através de medidas Mössbauer *ex situ* a temperatura ambiente e 4,2K, logo após as medidas de raios-X. As medidas obtidas a temperatura ambiente foram inicialmente realizadas em velocidade alta (10mm/s) com o objetivo de observar alguma fase magnético que pudesse indicar presença de óxidos de Fe ou Fe-bcc. Os espectros não mostraram presença destas fases. Assim, a velocidade foi reduzida para 2mm/s, faixa na qual a absorção do espectro Mössbauer está concentrada (ver fig. 5.11). O espectro é característico de fases paramagnéticas.

### 5.2.1 Filmes preparadas a 285K

#### Medidas Mössbauer a temperatura ambiente: Modelo de ajuste I

Ao analisar nossos espectros, um primeiro modelo de ajuste foi baseado nos trabalhos de Kataoka[23], Pereira[25] e Morales[9, 13]. Aqui são considerados dois singletos, um associado a monômeros e o outro a clusters de Fe-fcc, e um dubleto associado a dímeros. Com esse análise obtivemos os ajustes dos espectros (ver fig. 5.11) e a variação dos parâmetros hiperfinos com a concentração, que são mostrados na fig. 5.12. Porém, a análise sistemática de todos os espectros em função da concentração das impurezas de Fe, mostrou certa contradição em relação aos monômeros, pois se esperaria uma diminuição progressiva com a concentração, mas aconteceu o contrário, como mostra a fig. 5.12.d.

Portanto, a partir desta inconsistência física, e considerando os trabalhos prévios, tivemos que procurar novos modelos de ajuste que sejam coerentes com a preparação sistemática das amostras, com as medidas de difração de raios-X, medidas EXAFS e resistência elétrica.

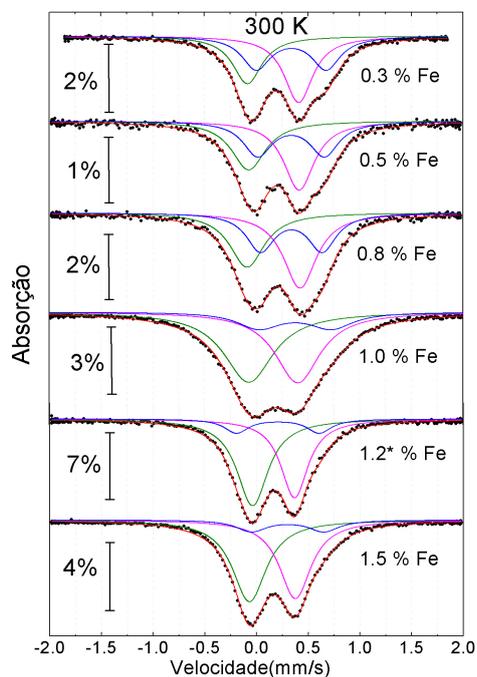


Figura 5.11: Espectros Mössbauer ajustados utilizando o modelo I: com singlete **S1** (monômeros), singlete **S2** (*Fe-fcc*) e dubleto **D1** (dímeros), para 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2\* e 1,5% *at.* de *Fe* em *Ag*, preparados a 285K e medidos a 300K.

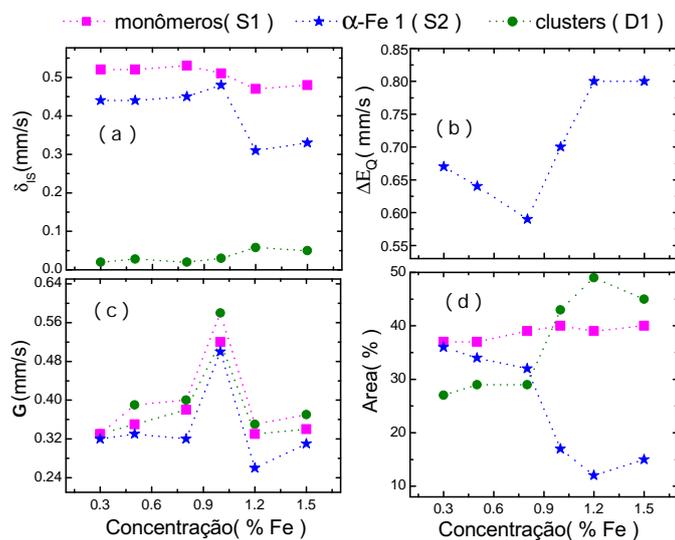


Figura 5.12: Gráfico dos parâmetros hiperfinos em função da concentração de *Fe*.

### Medidas Mössbauer a temperatura ambiente: Modelo de ajuste II

Como mencionado na seção anterior um novo modelo de ajuste é necessário para que os nossos resultados Mössbauer sejam consistentes com outras técnicas experimentais de caracterização. Aqui utilizaremos um modelo de ajuste alternativo aos modelos utilizados por Kataoka, Pererira, Morales e Munayco.

As novas componentes adotadas em nossos ajustes foram as seguintes: um singlete (linha única) **S1**, atribuído a monômeros<sup>2</sup>, um dubleto **D1** atribuído à primeira espécie de *Fe* (átomos de *Fe* provavelmente da superfície dos clusters), que estariam mas relacionados com dímeros, trímeros e clusters com tamanhos consecutivos. Nesse tipo de clusters a maior parte dos seus átomos constituem a superfície. Um segundo dubleto **D2** atribuído a uma segunda espécie de *Fe*, átomos de *Fe* provavelmente do interior dos clusters, onde eles estariam relacionados com clusters de maior tamanho, nos quais uma fração considerável constitui o interior dos mesmos.

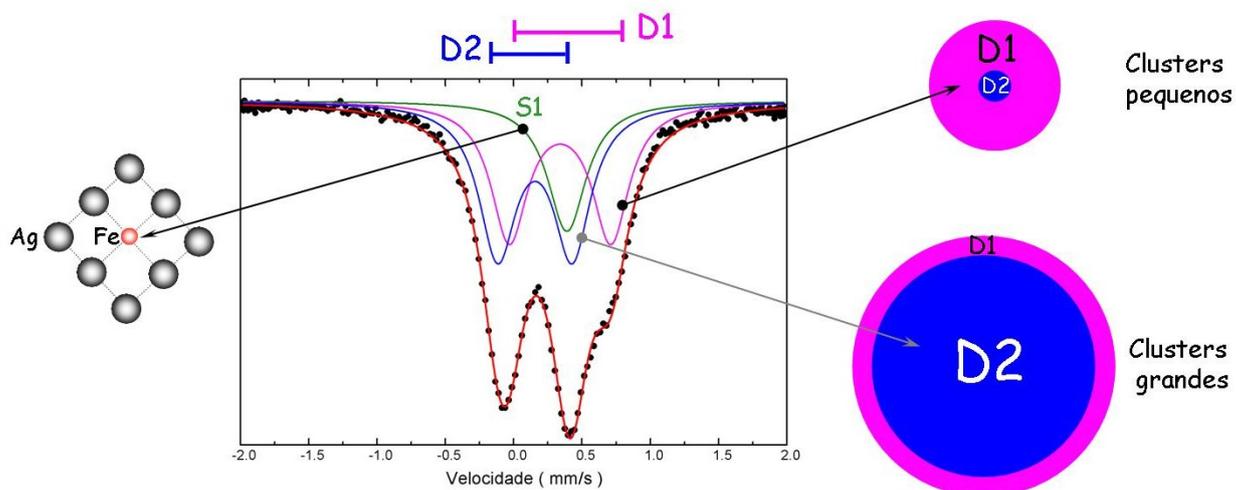


Figura 5.13: Gráfico do espectro Mössbauer indicando as componentes adotadas no nosso modelo.

<sup>2</sup>átomos isolados, no nosso sistema, por exemplo, são constituídos por átomos isolados de *Fe* numa matriz *Ag* e tendo como primeiros vizinhos somente átomos de *Ag*.

Nas figs. 5.14, 5.15 e 5.16 são apresentados os espectros e seus respectivos ajustes para amostras com concentrações nominais 0,3; 0,5 e 0,8; 1,2\* e 1.5% *at.* de *Fe* em *Ag*, preparado a 285K<sup>3</sup>

Os parâmetros obtidos através dos ajustes usando este modelo são apresentados nas tabelas 5.2 e 5.3. A variação dos parâmetros hiperfinos em função da concentração de *Fe* pode ser observada nas figs. 5.17 e 5.18.

Tabela 5.2: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste aos espectros Mössbauer obtidos a temperatura de ambiente, para amostras como 0,3; 0,5 e 0,8% *at.* de *Fe* em *Ag*, preparadas a  $T_s = 285K$ .

componentes	0,3% <i>at.</i> <i>Fe</i>			0,5% <i>at.</i> <i>Fe</i>			0,8% <i>at.</i> <i>Fe</i>		
	S1	D1	D2	S1	D1	D2	S1	D1	D2
$\delta_{IS}$	0,50†	0,45	0,27	0,50†	0,45	0,29	0,52†	0,43†	0,30†
$\Gamma$	0,31	0,32	0,33	0,29	0,30	0,39	0,30†	0,34†	0,45†
$\Delta_{EQ}$	0	0,67	0,50	0	0,65	0,50	0	0,64†	0,50†
<i>Area</i> (%)	9	35	55	8	28	64	7	28	65

Tabela 5.3: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste ao espectro Mössbauer para amostras como 1,0; 1,2\* e 1,5 % *at.* de *Fe* em *Ag*, preparadas a  $T_s = 285K$ . As medidas foram feitas a 300K.

componentes	1,0% <i>at.</i> <i>Fe</i>			1,2*% <i>at.</i> <i>Fe</i>			1,5% <i>at.</i> <i>Fe</i>		
	S1	D1	D2	S1	D1	D2	S1	D1	D2
$\delta_{IS}$	0,52†	0,47†	0,26†	0	0,46†	0,26	0	0,46†	0,25
$\Gamma$	0,35†	0,47	0,52†	0	0,35†	0,37†	0	0,35†	0,37
$\Delta_{EQ}$	0	0,68†	0,48†	0	0,67	0,43	0	0,66	0,45
<i>Area</i> (%)	3	21	76	0	13	87	0	11	89

Onde:  $\delta_{IS}$  é o deslocamento isomérico (em relação ao  $\alpha$ -Fe),  $\Gamma$  a largura de linha e  $\Delta_{EQ}$  o desdobramento quadrupolar. Os erros do ajuste são os seguintes:  $\delta_{IS} \approx 5\%$ ,  $\Delta_{EQ} \approx 5\%$ ,  $\Gamma \approx 10\%$  e *Área*  $\approx 8\%$ . † (Parâmetros fixos).

<sup>3</sup>1,2\*% é um valor nominal médio de composição, entre 1% e 1,5% de *Fe*, para este filme inicialmente o valor nominal proposto foi de 1,2%, mas na calibração o aparelho que monitora a composição teve alguns problemas técnicos, situação pela qual passamos a obter o valor da composição indiretamente pelos valores da corrente administrada nos fornos, tendo um erro de  $\approx 0,5\%$ , como foram detalhados na seção de parte experimental.

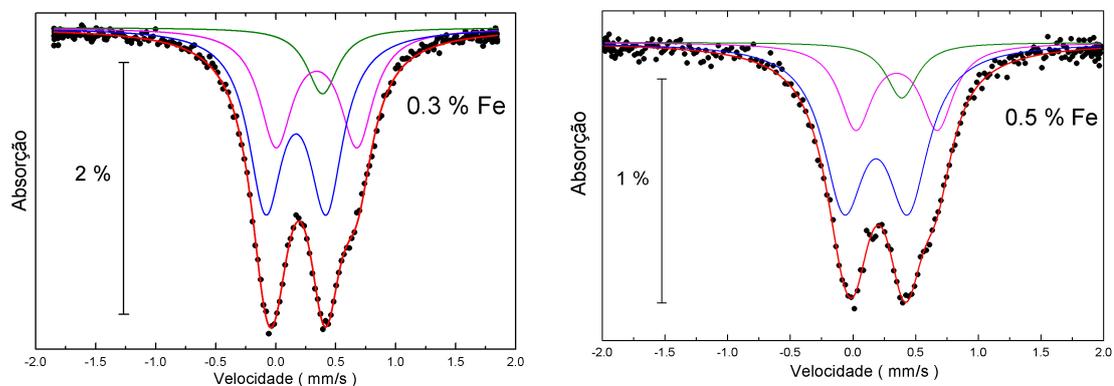


Figura 5.14: Espectros Mössbauer e seus respectivos ajustes com S1, D1 e D2, para 0,3 e 0,5 % at. de Fe em Ag, preparados a 285K e medidos a 300K.

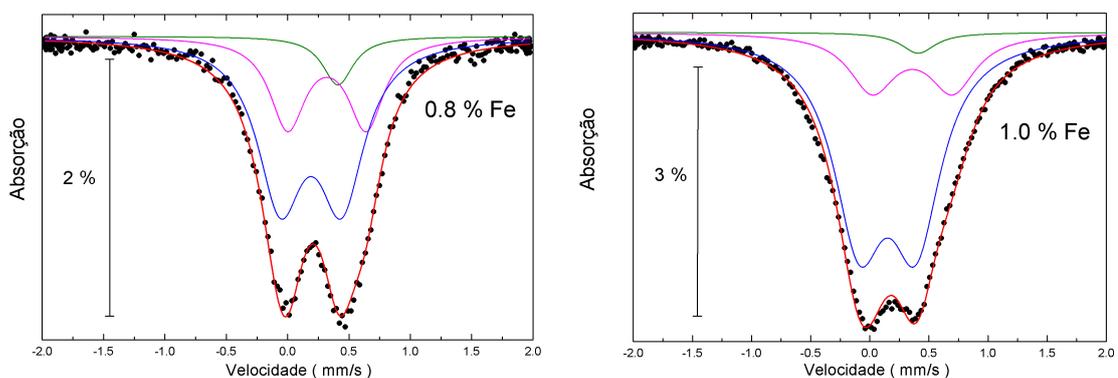


Figura 5.15: Espectros Mössbauer e seus respectivos ajustes com S1, D1 e D2, para 0,8 e 1,0% at. de Fe em Ag, preparados a 285K e medidos a 300K.

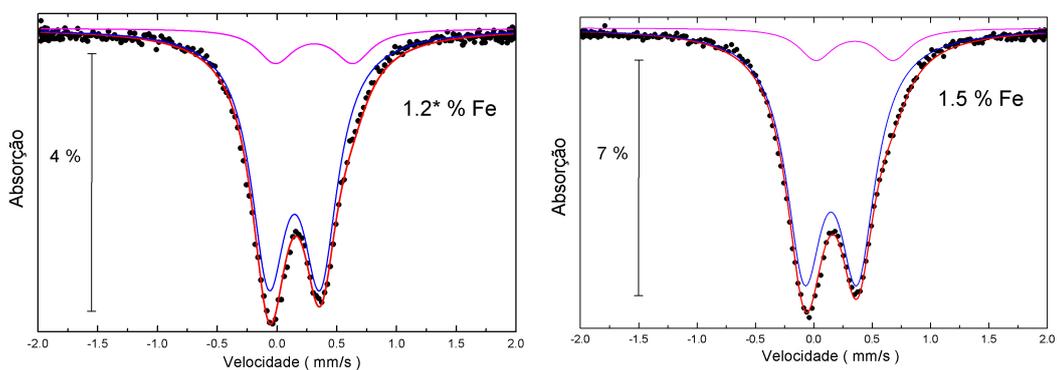


Figura 5.16: Espectros Mössbauer e seus respectivos ajustes com S1, D1 e D2, para 1,2\* e 1,5% at. de Fe em Ag, preparados a 285K e medidos a 300K.

Na fig. 5.17, comparando os espectros Mössbauer obtidos dos diferentes filmes, podemos observar claramente que a área do singlete S1 (indicado pelas setas, ↘) diminui com a concentração de Fe, mostrando a diminuição da população correspondente aos monômeros com a concentração do Fe, como também pode ser constatado pela variação da área de absorção correspondente (ver fig. 5.18.d). Para o filme com 1,0% de Fe a população dos monômeros praticamente desaparece (neste filme somente 3% da área de absorção do espectro corresponde aos monômeros).

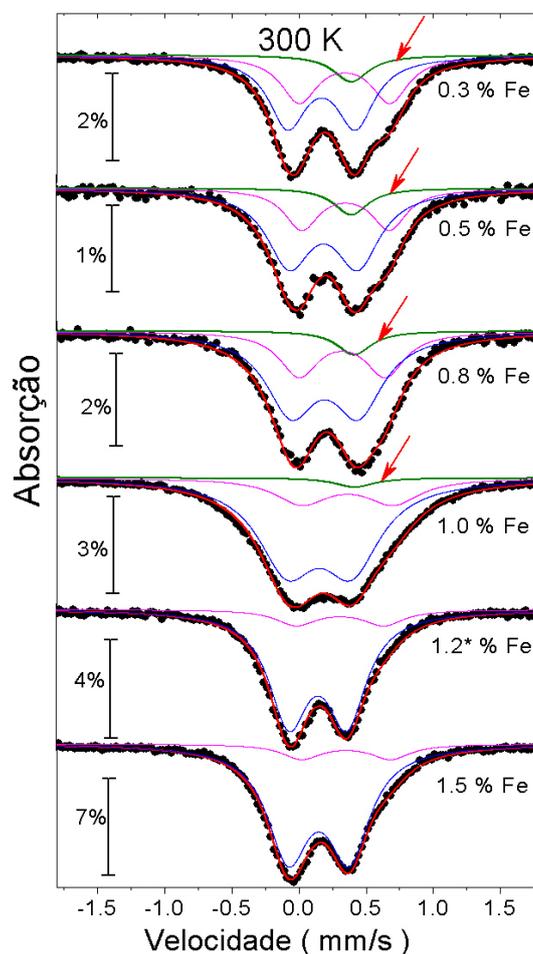


Figura 5.17: Espectros Mössbauer, obtidos a 300K, e seus respectivos ajustes com S1, D1 e D2, para filmes com 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5 e 3.0% at. de Fe em Ag preparados a 285K.

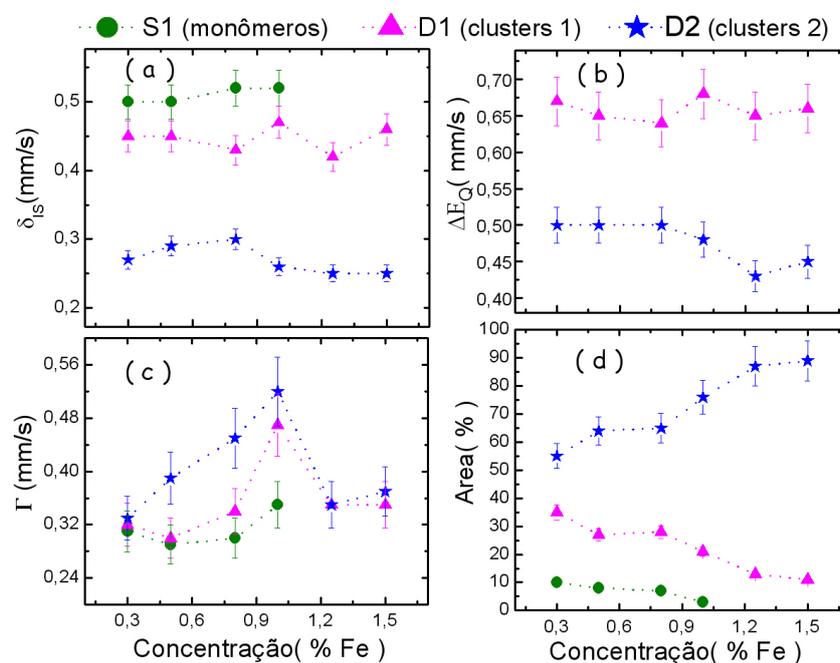


Figura 5.18: Parâmetros hiperfinos obtidos utilizando o model ode ajuste I.

Os espectros dos filmes com 1,2 e 1,5 % de *Fe* foram ajustados somente com dois dubletos (D1 e D2), verificando-se assim o desaparecimento de monômeros para estas concentrações de *Fe*. Juntamente a esse fato vemos um incremento progressivo da área de absorção de D2.

Assim, na fig. 5.18.d observamos que a área de absorção de D2 aumenta com a concentração de *Fe* enquanto D1 diminui. Isto indica que assim que a concentração de *Fe* aumenta a fração de átomos que constituem o interior dos clusters aumenta em relação à fração de átomos da superfície. Este fato é claramente visto nos espectros dos filmes com 1,2 e 1,5 % de *Fe*, nos quais, todo indica que, a fração correspondente a clusters grandes e superior a à dos clusters pequenos. Esses resultados sugerem que durante o processo de deposição do filme a agregação de átomos de *Fe* para formar clusters grandes é induzida

pelo incremento progressivo da concentração de *Fe*.

Considerando o valor médio de 12 átomos por clusters obtido por Munayco[16] para filmes com 1,0% de *Fe* (com áreas:  $A_{D1} = 10\%$  e  $A_{D2} = 90\%$ ). Possivelmente, a distribuição do número de átomos por cluster, nos nossos filmes com concentrações  $\leq 1,5\%$  de *Fe* (na qual o filme com 1,5% tem áreas de absorção:  $A_{D1} = 11\%$  e  $A_{D2} = 89\%$ ), esteja entre 2 e 24 átomos.

Na fig. 5.18.d podemos ver claramente o aumento da área de absorção correspondente ao dubleto D2 com a concentração de *Fe*.

Os deslocamento isomérico médio ( $\delta_{IS}$ )<sup>4</sup> correspondentes aos monômeros, é  $\approx 0,5\text{mm/s}$ , valor muito próximo a obtidos por Longworth ( $0,5\text{mm/s}$ )[21], Kataoka ( $0,47\text{mm/s}$ ) [23], Pereira ( $0,5\text{mm/s}$ ) [25], e Morales ( $0,51\text{mm/s}$ ) [9, 13]. Esses valores são característicos de átomos isolados de *Fe* em sítios substitucionais numa rede cristalina de *Ag* cuja simetria cúbica origina um desdobramento quadrupolar  $\Delta_{EQ} = 0$ . Para D1, o  $\delta_{IS}$  em média é de  $0,46\text{mm/s}$ . Esse valor é relativamente próximo ao valor obtido para os monômeros e pode estar relacionado com os átomos da superfície dos clusters e com os clusters menores (dímeros, trímeros, ...), os quais têm um maior número de átomos na sua superfície.

No caso de D2, o  $\delta_{IS}$  médio é de  $0,28\text{mm/s}$ . Esse valor pode estar relacionado com átomos do interior dos clusters, valor bem menor do que os obtidos para S1 e D1, porém ainda longe do valor típico de  $\alpha\text{-Fe}$  massivo ( $\approx 0\text{mm/s}$ ), ou de valores em sistemas nos quais o átomo sonda está num lugar com número de correlação semelhante ao do  $\alpha\text{-Fe}$ . Assim, este valor para D2 sugere que a segunda população de clusters é relativamente maior em tamanho, em comparação à primeira, e tende a dominar o espectro dos filmes com mais de 1% at. de *Fe*.

Em relação aos desdobramentos quadrupolares ( $\Delta_{EQ}$ ), estes têm uma variação pouco regular com a concentração de *Fe*. O valor médio para D1 é de

<sup>4</sup>Os deslocamentos isoméricos  $\delta_{IS}$  estão em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ .

$\approx 0,65\text{mm/s}$ , valor que é relativamente alto em relação ao valor médio de  $0,47\text{mm/s}$  obtido para **D2**. Essa diferença é essencialmente causada pela grande assimetria estrutural no entorno dos átomos da superfície em relação aos átomos do interior dos clusters. Portanto, existem distintas densidades de carga no interior e na superfície dos clusters. Essa diferença nas densidades de carga da superfície em relação ao interior é um dos fatores que contribuem ao efeito de superfície. Esse efeito é provavelmente ocasionado pela interação  $s-d$ <sup>5</sup> também chamada hibridização  $s-d$ , quem é mas forte na superfície dos clusters. Essa interação foi amplamente estudado em impurezas de *Fe* imersas em metais nobres (*Cu*, *Ag*, *Au*), por Anderson[39], Kitchens[33], Riegel[35] e outros.

Assim, é bem conhecido que em filmes finos granulares, como nos nossos filmes, a estrutura eletrônica perto da superfície é diferente do interior, gerando-se deste modo distribuições de carga pouco regular em torno do átomo sonda, as quais geram um gradiente de campo elétrico considerável no interior do núcleo, produzindo como consequência um valor de  $\Delta_{EQ} \neq 0$ .

Assim, é razoável associar o dubleto **D1** à superfície e **D2** ao interior dos nanoclusters de *Fe*. Neste contexto, a fração de átomos na superfície deve diminuir à medida que o tamanho dos clusters cresce. Esse comportamento é claramente representado pela variação de área de absorção do sitio **D1**, cujo valor diminui com a concentração de *Fe* (ver fig. 5.18.d). Com estes resultados podemos, indiretamente, associar **D1** a *Fe* em clusters pequenos e **D2** a *Fe* em clusters de maior tamanho ( ver fig. 5.13).

### Medidas Mössbauer a 4,2K

Na fig. 5.19 apresentam-se os espectros Mössbauer obtidos a 4,2K para todas as amostras preparadas a  $T_s = 285\text{K}$ , para comparação são mostradas também as medidas a 300K. Todos os espectros obtidos a 4,2K foram ajustadas

<sup>5</sup>interação que modifica algumas quantidades locais, tais como o efeito Kondo e a interação RKKY, [43, 44]

com uma distribuição de campos hiperfinos. Na mesma figura vemos que os espectros dos filmes com 0,3, 0,5 e 0,8 % *at.* de *Fe*, que são típicos de fases envolvendo um processo de relaxação magnética. A análise detalhada desses espectros exige um estudo do magnetismo numa situação dinâmica. O estudo, ainda em fase de desenvolvimento, está sendo realizada em colaboração com o professor F. J. Litterst. Nesse análise propõe-se que a razão de intensidades das linhas de absorção (quando o sistema está no regime bloqueado) é 3 : 4 : 1 ao invés de 3 : 2 : 1 como no caso de policristais de  $\alpha$ -*Fe*. A razão das intensidades 3 : 4 : 1 pode ser aplicável aos nossos espectros, pois como pode ser visto na fig. 5.19 a relação não é mais 3 : 2 : 1.

Nos espectros, dos filmes com 1,0; 1,2 e 1,5 % de *Fe*, observa-se que uma parte considerável da área está desdobrado sendo possível distinguir os 6 picos de absorção característicos de um estado magnético estático de *Fe*. Isto mostra que uma fração majoritária dos clusters atingiu o regime bloqueado. Por outra parte, as componentes relacionadas com a outra fração dos clusters, encontram-se ainda no processo de relaxação magnética. Analisando a curva de distribuição de campos hiperfinos, obtida dos ajustes, fica evidente que existem 3 máximos, indicados por setas ( $\downarrow$ ), os quais provavelmente correspondem aos três sítios no espectro paramagnético, S1, D1 e D2. Com o aumento da concentração do *Fe* somente 2 máximos são observados as quais podem estar associados aos dubletos D1 e D2, mostrando assim uma certa consistência com os ajustes realizados nos espectros obtidos em alta temperatura. Assim, podemos dizer que os clusters são superparamagnéticos em altas temperaturas, manifestando-se na forma de dois dubletos e um singlete, como podem ser vistos através da fig. 5.19.

Os resultados a 4,2K mostram que a fração de clusters grandes aumenta com a concentração, o quais se manifestam com 6 picos de absorção no espectro Mössbauer, para altas concentrações, mostrando que a 4,2K a fração de clusters grandes atingiram o regime bloqueado. Por outro lado os espec-

tos Mössbauer dos filmes com 0,3; 0,5 e 0,8% de *Fe* ainda encontram-se num processo de relaxação magnética, o que indica que nesses filmes a fração de clusters pequenos é majoritária, os quais ainda não conseguem bloquear-se a 4,2K.

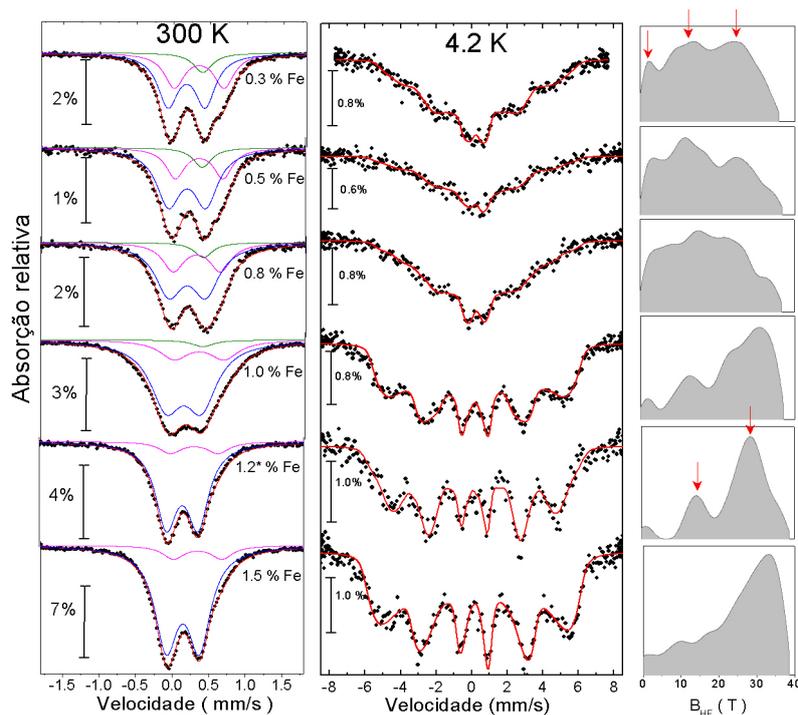


Figura 5.19: Espectros Mössbauer e os respectivos ajustes com distribuição de campos hiperfinos, para 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2\* e 1,5% at. de *Fe* em *Ag*, preparados a 285K e medidos a 4,2K.

### 5.2.2 Medidas Mössbauer dos filmes preparadas a 85K

Para tentar esclarecer a formação das diferentes espécies de *Fe* com a temperatura do substrato, preparamos duas amostras a 85K, com concentrações nominais 0,4 e 1,0% de *Fe*. Na fig. 5.20 (a e b) mostramos os espectros e suas respectivas componentes obtidos a 300K e 4,2K. Na tabela 5.4 mostramos os valores dos parâmetros hiperfinos, obtidos através dos ajustes dos espectros a 300K e 4,2K dos filmes com 0,4 e 1,0% de *Fe*, observando mudanças consid-

eráveis.

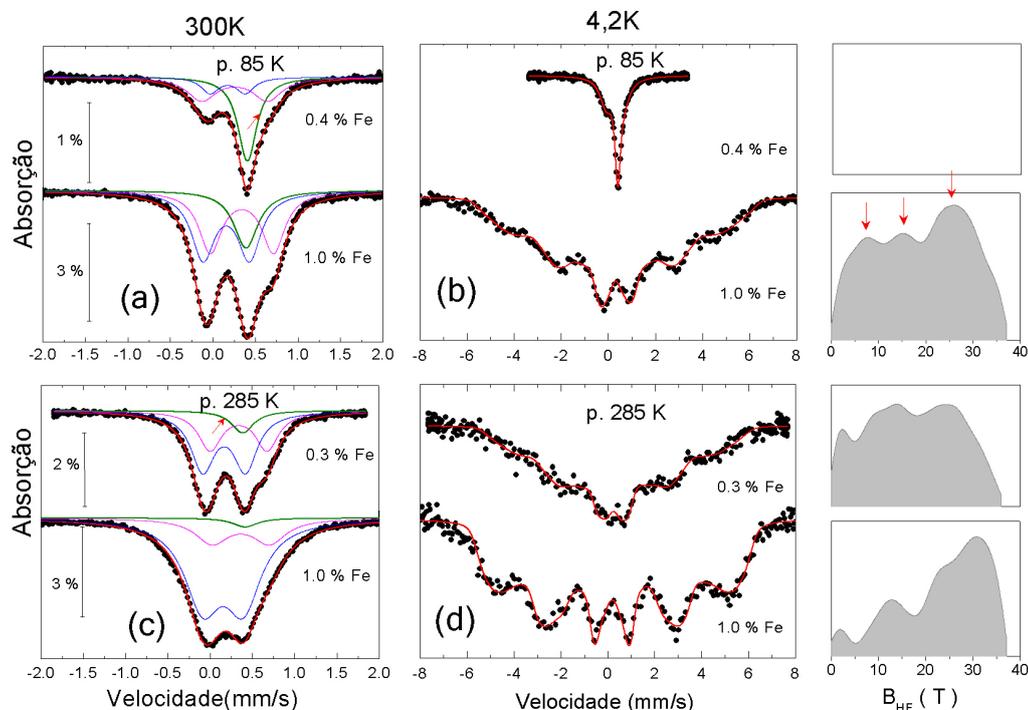


Figura 5.20: (a e b) Espectros Mössbauer obtidos a 300K e 4,2K, respectivamente, dos filmes com 0,4 e 1,0% at. de *Fe* preparados a 85K, ajustados com S1, D1 e D2 e distribuição de campos hiperfinos. (c e d) Espectros Mössbauer obtidos a 300K e 4,2K, respectivamente, dos filmes com 0,3 e 1,0% at. de *Fe* preparados a 285K, ajustados com S1, D1 e D2 e distribuição de campos hiperfinos

Observando o espectro do filme com 0,4% de *Fe* (fig. 5.20.a), constatamos que ele é muito diferente de todos os espectros das amostras preparadas a 285K. Se comparamos os espectros dos filmes com concentrações parecidas (ver fig. 5.20.a e .c), observamos uma maior fração da área de absorção, associada aos monômeros (indicado pelas setas,  $\uparrow$ ), no filme com 0,4% de *Fe* (preparado a 85K) em relação ao filme com 0,3% (preparado a 85K). Na mesma figura (a e c) o espectro do filme com 1,0% at. (preparada a 85K) é similar ao espectro do filme com 0,3% at. feito a 285K, mas esses filmes diferem consideravelmente nas suas concentrações. Por outro lado, a população de monômeros (19%) do filme com 1,0% de *Fe*, preparada a 85K, tem aproximadamente 6 vezes mais população de monômeros (3%) que seu similar 1,0%

Tabela 5.4: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer para amostras 0,4 e 1,0% *at.* de *Fe* em *Ag*, preparadas a  $T_s = 85K$ . As medidas foram feitas a 300K e 4,2K.

parâmetros	300 K						4,2 K		
	0,4% <i>at.</i> <i>Fe</i>			1,0% <i>at.</i> <i>Fe</i>			0,4% <i>at.</i> <i>Fe</i>		
	S1	D1	D2	S1	D1	D2	S1	D1	D2
$\delta_{IS}$	0,51	0,36	0,27	0,50†	0,35	0,26	0,52†	0,38†	0,30†
$\Gamma$	0,2	0,40	0,24	0,34	0,31	0,32	0,27	0,60	0,40
$\Delta_{EQ}$	0	0,77	0,41	0	0,74	0,54	0	0,85†	0,44†
<i>Area</i> (%)	46	38	16	19	38	43	45	39	16

Onde:  $\delta_{IS}$  é o deslocamento isomérico,  $\Gamma$  a largura de linha e  $\Delta_{EQ}$  o desdobramento quadrupolar. S1 componente correspondente a monômeros, D1 clusters menores e D2 clusters maiores. † (Parâmetros fixos).

de *Fe*, preparado a 285K. Esse fato é uma evidência de que na preparação de amostras em baixas temperaturas, a mobilidade dos átomos diminui, dificultando a nucleação dos átomos de *Ag* e o agrupamento dos átomos de *Fe*, o que prejudica a formação de clusters grandes de *Fe*. Assim, no filme com 0,4% *at.* de *Fe* observamos que a população de monômeros é de 46%, sendo muito superior às populações obtidas em todos os outros filmes. Tal sucesso se deve a dois motivos: a baixa temperatura de substrato e a baixa concentração do *Fe* na preparação.

O espectro do filme com 0,4% de *Fe* preparado a  $T_s = 85K$  é muito similar ao espectro do filme de 1,0% *at.* de *Fe* preparado a  $T_s = 16K$  por Morales *et. al.*[9, 13] (ver fig. 5.10.a), porém as componentes e as interpretações consideradas nos dois trabalhos são relativamente diferentes.

Na fig. 5.20.a vemos a grande diminuição, de 46% para 19%, na população de monômeros do filme com 0,4% *at.* de *Fe* em relação ao 1,0% *at.* de *Fe*. Como esperávamos, essa diminuição está em relação inversa à concentração.

No ajuste do espectro do filme com 0,4% *at.* de *Fe* obtivemos  $\Delta_{EQ} = 0,77mm/s$  para D1, que é o maior valor obtido em relação a todos os outros filmes. Esse valor implica uma grande assimetria da distribuição de carga no entorno dos

átomos de *Fe*, relacionado com este dubleto, a qual pode ser outra evidencia de que o dubleto **D1** está associado com os clusters pequenos. Como era esperado, a formação de uma maior população de clusters pequenos foi induzida pela preparação a baixa temperatura. Isto mostra também que o efeito de superfície neste filme é mais intenso, de acordo com o tamanho médio de grãos de *Ag* (11,9nm) obtido por Difração de raios-X(DRX). O valor médio de tamanhos de grão da *Ag*, para filmes preparados a 285K pela técnica de DRX foi de  $\approx 22nm$  (ver tabela 5.1).

Os resultados dos desdobramentos quadrupolares, relativamente grandes, obtidos para filmes preparados a baixa temperatura, está provavelmente associado à grande assimetria da distribuição de carga em clusters pequenos levando a uma maior hibridização *s-d*.

O valor de  $\Delta_{EQ} = 0,77mm/s$ , do sitio **D1** correspondente ao filme com 0,4% de *Fe*, está próximo aos valores de 0,89 e 0,9  $mm/s$ , associados a dímeros obtidos por Kataoka *et. al.*[23] e Longworth *et. al.* [21], respectivamente. O valor  $\Delta_{EQ} = 0,77mm/s$ , ligeiramente menor aos encontrados para dímeros (ou trímeros), indica que os clusters associados a **D1** são próximos aos dímeros (ou trímeros). Considerando que o valor de  $\Delta_{EQ}$  é um valor médio, esses clusters possivelmente estejam formados por poucos átomos ( 2, 3, 4, ... ). Esse resultado está em concordância com a premissa da pouca segregação dos átomos de *Fe*, induzido pela baixa temperatura do substrato.

Por outro lado, na fig. 5.20.b, o espectro Mössbauer obtido a 4,2K, do filme com 1,0% de *Fe* preparado a 85K, ainda encontra-se no processo de relaxação magnética, ou seja, num processo intermediário entre o regime superparamagnético e bloqueado. Na mesma figura, da distribuição de campos hiperfinos, é possível observar as três componentes **S1**, **D1** e **D2** indicadas pelas setas ( ↓ ). No entanto, o espectro Mössbauer obtido a 4,2K do filme com 1,0% de *Fe*, preparado a 285K, está praticamente no regime bloqueado (ver fig. 5.20.d), tudo indica que neste filme obtivemos uma maior população

de clusters grandes em relação ao seu similar preparado a 85K.

Na fig. 5.21 vemos claramente as grandes diferenças dos componentes dos espectros Mössbauer, para filmes com concentrações similares e preparados a duas diferentes temperaturas.

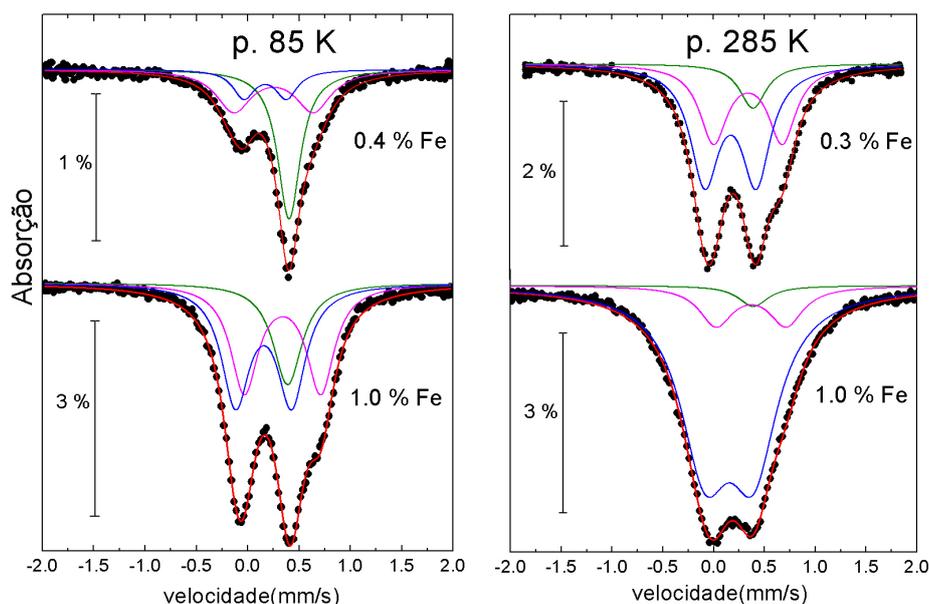


Figura 5.21: Espectros Mössbauer e seus ajustes, para filmes com 0,4 e 1,0% at. de Fe, preparado a 85K e 0,3 e 1,0% at. de Fe preparado a 85K.

Na fig. 5.22 mostram-se os ajustes dos espectros obtidos a 300 e 4,2K para o filme 0,4% de Fe, no qual observamos claramente que os espectros quase não mudam. Analisando com mais detalhe os parâmetros hiperfinos na tabela 5.4, constatamos que só as larguras de linhas aumentam ligeiramente a 4,2K, devido à relaxação magnética, cujo tempo de relaxação  $\tau$  é comparável como o tempo de janela Mössbauer.

Considerando que o sistema (com 0,4% de Fe) encontra-se ainda num regime superparamagnético a 4,2K mostra que os clusters obtidos a 85K são muito pequenos em relação aos clusters obtidos nos outros filmes.

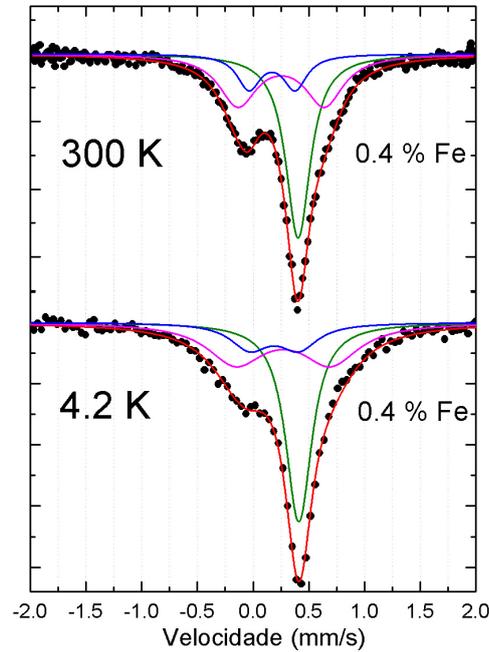


Figura 5.22: Espectros Mössbauer e seus ajustes, para o filme com 0,4% *at.* de *Fe*, medido a 300 e 4,2K.

Num outro contexto, os clusters de *Fe*, nesse filme, poderiam estar se comportando como não magnético por algum outro mecanismo de interação, como uma forte interação Kondo, que poderia estar blindando os momentos magnéticos de quase todos os átomos de *Fe*.

Medidas Mössbauer, adicionais, a temperaturas menores que 4,2K e medidas de resistividade serão muito úteis para esclarecer estes pontos.

Com esses resultados, mostramos que os filmes contêm monômeros e clusters (dímeros, trímeros, ... e clusters maiores), formados pela segregação de *Fe* em *Ag*, cujos parâmetros hiperfinos e intensidades das componentes associados a eles, dependem da concentração de *Fe* e da temperatura de deposição, e que o tamanho dos clusters dependem da temperatura do substrato.

### 5.3 Medidas de Resistência Elétrica

Inicialmente, os filmes foram preparados com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas do sistema, porém vimos que eles também encontravam-se no contexto dos fenômenos de transporte envolvendo impurezas magnéticas diluídas. Assim, um estudo complementar envolvendo o efeito Kondo, interação RKKY e competição entre elas. Esses efeitos geralmente são observados a baixas temperaturas, através de medidas de resistência elétrica, nas quais o espalhamento produzido pelos fonons diminui consideravelmente, sendo possível distinguir claramente o efeito Kondo e a interação RKKY. Além disso, as medidas de resistência elétrica podem fornecer informações importantes para o esclarecimento das novas componentes propostas, na espectroscopia Mössbauer, associadas às diferentes espécies de *Fe* obtidas nos filmes.

Dos resultados obtidos por raios-X, sabemos que os filmes são granulados com diâmetros de grão da *Ag* entre  $11\text{nm}$  até  $34\text{nm}$ , onde valores menores correspondem a filmes preparados a  $85\text{K}$  e os maiores correspondem a filmes preparados a  $285\text{K}$ . Tamanhos de grão menores, sugerem um maior efeito de superfície, já que uma fração considerável de átomos encontra-se na superfície. Como consequência, teremos uma maior influência, do efeito de superfície, sobre fração de clusters de *Fe* que estiverem localizados nas superfícies dos grãos de *Ag*. Tínhamos observado através da espectroscopia Mössbauer, que o tamanho dos clusters diminui com a diminuição da concentração de *Fe* e a temperatura de preparação. Assim, teria um maior número átomos de *Fe* na superfície dos clusters para filmes com concentrações menores a 1% de *Fe* e preparados a  $85\text{K}$ . Esses resultados sugerem uma forte hibridização *s-d*, para filmes com baixa concentração de *Fe* e preparados a baixa temperatura. Isso incrementaria o efeito Kondo perto da superfície, como foi estudado por A. Crépieux [43, 44] para filmes finos.

Por outro lado, sabemos que com o incremento da concentração de *Fe* e a temperatura de preparação, a população o tamanho dos clusters aumenta,

como foi observado pela espectroscopia Mössbauer. É razoável pensar também que a interação RKKY deveria aumentar com o incremento do tamanho dos clusters e a concentração dos mesmos, como sugerido em trabalhos teóricos [45, 46, 42, 47, 48, 49].

Assim, a presença da interação RKKY entre impurezas magnéticas distribuídas aleatoriamente gera complexos estados magnéticos, como por exemplo o estado vidro spin. Neste contexto, é possível que nosso sistema  $Fe : Ag$ , se comporte como um sistema vidro de spin, pois os sistemas clássicos de vidros de spin foram modelados para impurezas de  $Fe$  e  $Co$  diluídas em metais nobres ( $Ag, Cu, Au, Pt$ )[50].

A competição entre interação RKKY e o efeito Kondo pode gerar um outro tipo de vidros de spin, chamada vidros de Stoner, caracterizado pela temperatura de transição do vidro de spin ( $T_g$ ) e pela temperatura Kondo ( $T_K$ ), estudado teoricamente por J. A. Hertz[51]. O diagrama de fase pode ser visto na fig. 5.23, que mostra a condensação do vidro de spin abaixo da temperatura Kondo, o qual requer temperatura Kondo relativamente alta. Um caso particular deste sistema seriam os vidros Kondo, obtidos experimentalmente por B. R. Coles[52] para impurezas de  $Co$  em  $Au$ . Assim, existe um conjunto de impurezas distribuídas aleatoriamente interagindo através da interação RKKY, com presença de interação Kondo, sendo a contraparte aleatória das redes Kondo, as quais são descritas pelo modelo de Doniach[80]. Com base nesses modelos M. G. Vavilov[53] fez um estudo teórico sobre a influência da interação RKKY e o efeito Kondo na resistividade, mostrando que a curva de resistividade apresenta um máximo relativo para  $T \neq 0$  ( a partir da qual a resistividade diminui novamente). Esse máximo relativo na resistividade aparece quando a interação RKKY é dominante, suprimindo o efeito Kondo, similar ao efeito causado por um campo externo aplicado. No caso contrario, quando a interação Kondo for dominante o máximo relativo aparece em  $T \rightarrow 0$ .

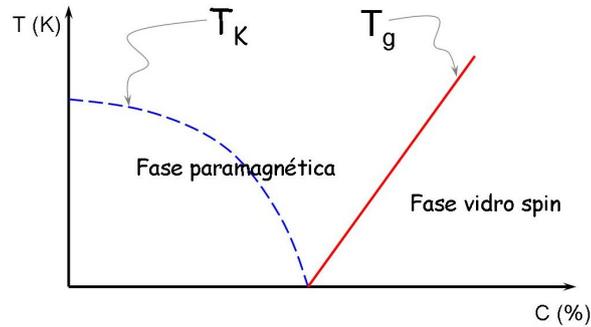


Figura 5.23: Diagrama de fase do vidro Stoner, onde  $T_g$  e a temperatura de transição ao estado vidro spin,  $T_K$  temperatura Kondo, e  $C$  a concentração da impurezas em % at.

Além daquelas variedades de vidro de spin, existe uma outra, chamada de *vidros de superspin*, onde se observa a coexistência de vidros de spin e superparamagnetismo, como foram estudados experimentalmente em [57-63]. Nesse caso se descarta a presença da interação Kondo e só é considerada a interação RKKY e o regime superparamagnético com temperatura de bloqueio ( $T_b$ ). A presença da interação RKKY é caracterizada pela temperatura de congelamento de spin ( $T_f$ ), a qual seria similar à temperatura de transição de vidro de spin ( $T_g$ ), que caracteriza os vidros Stoner. Esse modelo que envolve somente interações RKKY poderia aplicar-se em nossos filmes com maior concentração de *Fe* onde não existem monômeros (relacionados com o efeito Kondo). Assim, nos filmes com concentrações maiores que 1% de *Fe* (ausência de monômeros<sup>6</sup>), espera-se que não apresentem mínimos na resistência relacionados com o efeito Kondo. Já para os filmes que contem monômeros, o modelo mais adequado a ser utilizado, poderia ser o dos vidros Stoner.

Para iniciar o estudo de medidas de resistência focalizaremos um filme de *Ag*, sem impurezas magnéticas. Na fig. 5.24 mostra-se a curva de resistência elétrica de um filme com 100% de *Ag* preparada a 285K, típica de metais de transição *3d*. Também observa-se uma saturação da resistência, quando  $T \rightarrow 0$ , num valor constante  $\rho_0$ . Este comportamento era esperado para um

<sup>6</sup>resultados obtidos da espectroscopia Mössbauer

metal. Este filme foi preparado no mesmo criostato evaporador em condições similares a dos outros filmes que contem impurezas de *Fe* (ver tabela 4.1).

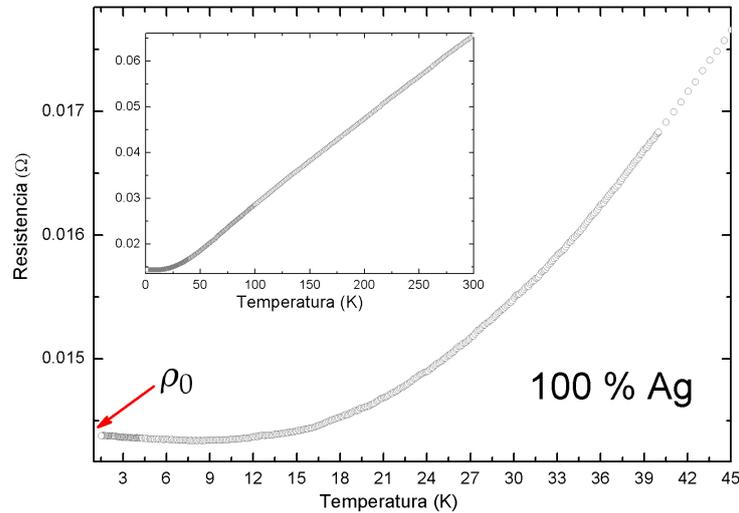


Figura 5.24: Medidas de resistência elétrica em função da temperatura, para a amostra com 100% de *Ag* preparado a 285K.

Nas figs. 5.25 e 5.26 mostram-se as medidas de resistência elétrica para todos os filmes, com diferentes concentrações de impurezas de *Fe* e temperaturas de preparação. As medidas foram realizadas na faixa de 300K até 1,5K. Na faixa entre  $300K \geq T \geq 50K$  vemos um comportamento linear ( $\propto T$ ) da resistência elétrica em função da temperatura, para todos os filmes, como esperado para metais. O comportamento a altas temperaturas é uma evidência da contribuição dominante dos fônons no processo de espalhamento.

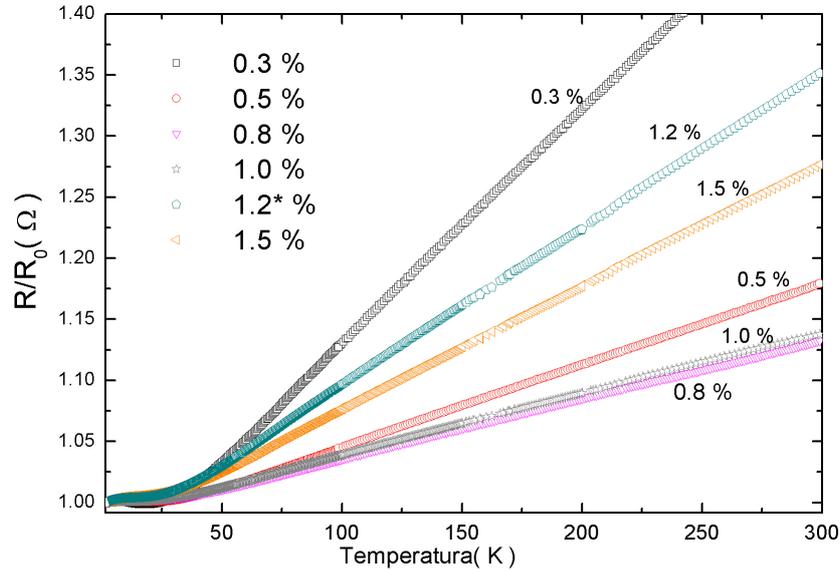


Figura 5.25: Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K, neste gráfico a resistência está normalizada para o valor final  $R_0$  em 1,5K. Para amostras com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2\* e 3% de Fe preparados a 285K.

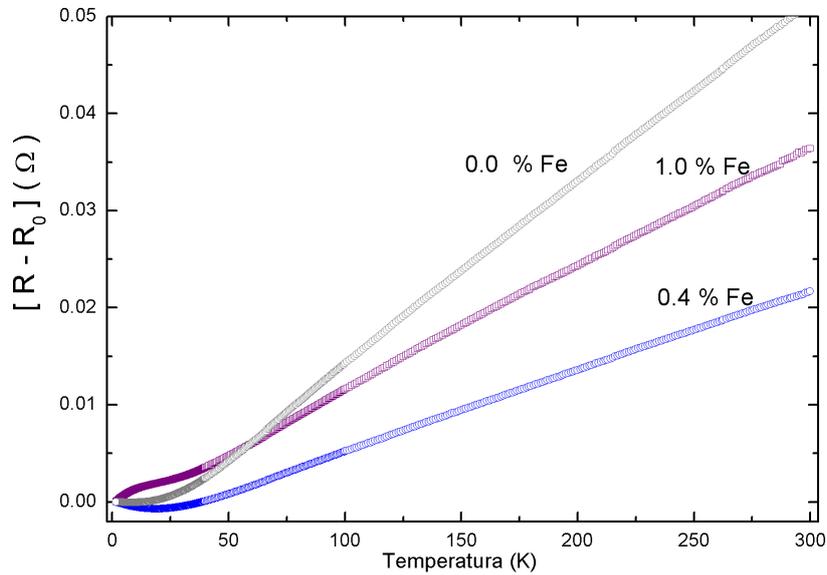


Figura 5.26: Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K, neste gráfico a resistência é  $R - R_0$  onde  $R_0$  é o valor final em 1,5K. Para amostras com 0,4, 1,0% de Fe e 100% de Ag preparados a 285K.

### 5.3.1 Resistência elétrica em função de temperatura para amostras preparadas a 285K

As curvas de resistência elétrica dos filmes com 0,3; 0,5; 0,8% de *Fe* (ver figs. 5.27 e 5.28), além do comportamento linear a altas temperaturas, apresentam mínimos na resistência elétrica em: 17,85; 20,06 e 15K respectivamente (indicado pelas setas ↓ e ↑), estes mínimos foram obtidos fazendo a primeira derivada nas curvas. Cabe ressaltar que no filme com 0,8% de *Fe* o mínimo quase não se distingue. Esses mínimos são típicos de sistemas que apresentam efeito Kondo, caracterizado pela temperatura Kondo ( $T_K$ ). Considerando outros trabalhos onde o  $T_K$  é definida como a temperatura da resistência mínima[17], aqueles mínimos obtidos podem ser considerados as temperaturas Kondo daquelas amostras. A concavidade das curvas, nas quais se localizam os mínimos, diminui consideravelmente com a diminuição da população de monômeros, que segundo os resultados Mössbauer diminuem com a concentração de *Fe*. Nas figuras também é possível distinguir máximos relativos nas curvas, que poderiam estar associados à temperatura de transição ao estado vidro de spin ( $T_g^*$ ), indicado pelas setas ↘. Assim, isso para os filmes com 0,3; 0,5 e 0,8 % de *Fe* os valores de  $T_g$  foram 5,2; 7,18 e 10,5K, respectivamente, resultados obtidos através da primeira derivada da curva. Mais adiante o  $T_g^*$  será definido pela primeira derivada nas curvas de resistência elétrica que apresentarem máximos relativos e pela segunda derivada para curvas que apresentarem somente ponto de inflexão.

No filme com 0,8% de *Fe* apesar de ter ainda 5% de monômeros, o efeito Kondo aparentemente não existe, indicando que a interação RKKY, é dominante neste filme e naqueles com maiores concentrações de *Fe*.

Nas curvas das amostras com 1,0; 1,2 e 1,5% de *Fe* (ver fig. 5.29), constatamos que não existem mínimos relacionados com o efeito Kondo, mas observamos um certo amortecimento da curva na faixa de temperatura onde foram observados os mínimos Kondo nos filmes com concentrações menores de *Fe*. Isto

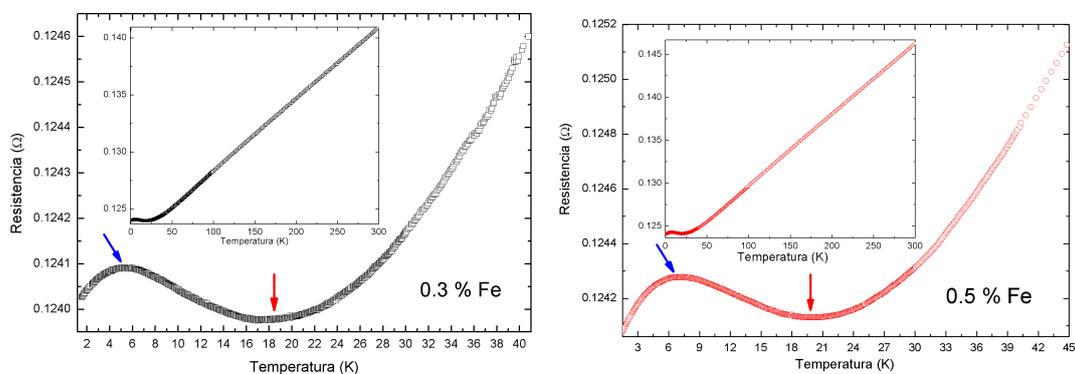


Figura 5.27: Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K para amostras com 0,3 e 0,5% de Fe preparado a 285K.

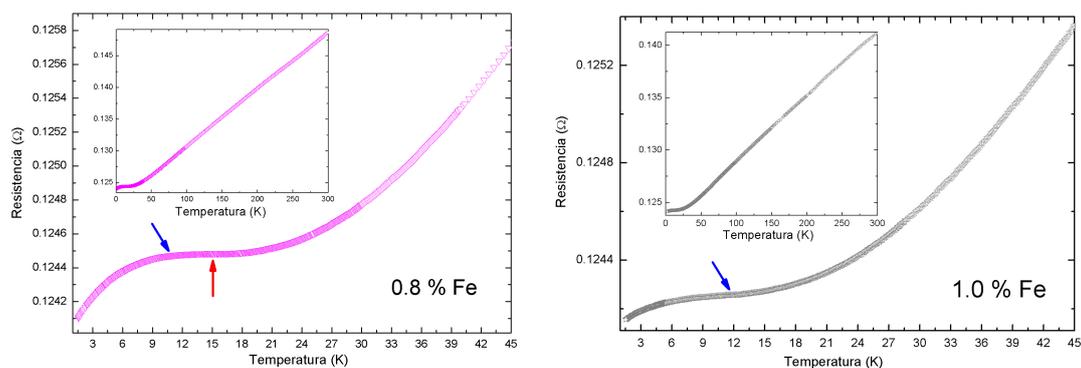


Figura 5.28: Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K para amostras com 0,8 e 1,0% de Fe preparado a 285K.

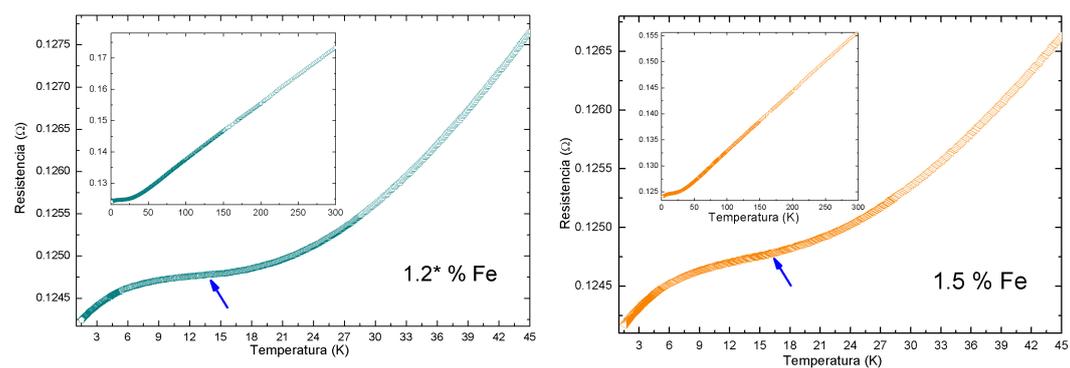


Figura 5.29: Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K para amostras com 1,2 e 1,5% de Fe preparado a 285K.

poderia indicar que a interação RKKY é dominante e que existe um pequeno efeito Kondo residual. Assim, vemos que a interação RKKY é a principal protagonista no sistema  $Ag:Fe$  para concentrações superiores a 1% *at* de  $Fe$ . Esse fato está de acordo com os resultados do estudo de Munayco [16], que utiliza um modelo de partículas magnéticas interagentes com anisotropia e conclui que esse é o modelo de ajuste mais adequado para o estudo de seus filmes com 1% de  $Fe$  em  $Ag$ , preparados a 300K. Possivelmente, a interação que ele considera no seu cálculo seria interação RKKY entre clusters magnéticos.

No gráfico 5.31, em escala linear, vemos a extinção progressiva dos mínimos Kondo com a concentração de  $Fe$  e o aumento da interação RKKY com a concentração, caracterizado pela temperatura de transição ao estado vidro de spin ( $T_g^*$ ). Na fig. 5.32 são apresentadas as curvas de resistência elétrica em escala logarítmica, na qual vemos que nos filmes com 0,3 e 0,5% de  $Fe$  o efeito Kondo é considerável. Como a contribuição do efeito Kondo na resistividade depende de  $-\log T$ , as curvas com 0,3 e 0,5% de  $Fe$  foram ajustadas com uma reta numa pequena faixa de temperaturas.

Por outro lado, as temperaturas  $T_g^*$ , indicado pelos máximos relativos para filmes com 0,3; 0,5 e 0,8% de  $Fe$  e pontos de inflexão para filmes com 1,0; 1,2 e 1,5% de  $Fe$ , estão deslocando-se com a concentração (ver fig. 5.31) para valores de  $T$  maiores.

O comportamento das curvas de resistência elétrica pode ser descrito através dos cálculos feitos por M. G. Vavilov[53]. Nesses cálculos ele obtém uma fórmula para a resistividade em função da temperatura e dos parâmetros da interação RKKY ( $T_{sg}$ ) e da interação Kondo ( $T_K$ ).

$$\Delta\rho = \frac{\alpha_1 c_n}{\ln^2(T/T_K)} \left( 1 - \alpha_2 \frac{T_{sg}}{T} \right) \quad (5.1)$$

A partir dessa equação fizemos simulações das curvas de resistividade, as quais podem ser visualizadas na fig. 5.30.a, para quatro diferentes situações 1 :  $T_K \gg T_{sg}$ ,  $c_1$ ; 2 :  $T_K \approx T_{sg}$ ,  $c_2$ ; 3 :  $T_K < T_{sg}$ ,  $c_3$  e 4 :  $T_K \ll T_{sg}$ ,  $c_4$ ; onde

$c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ . É importante ressaltar que nesta simulação não está incluída a contribuição dos fonons,  $\rho \propto T^2$ , o que faria com que as curvas se deslocassem para cima, como podemos ver na fig. 5.30.b, para 4:  $T_K \ll T_{sg}$ .

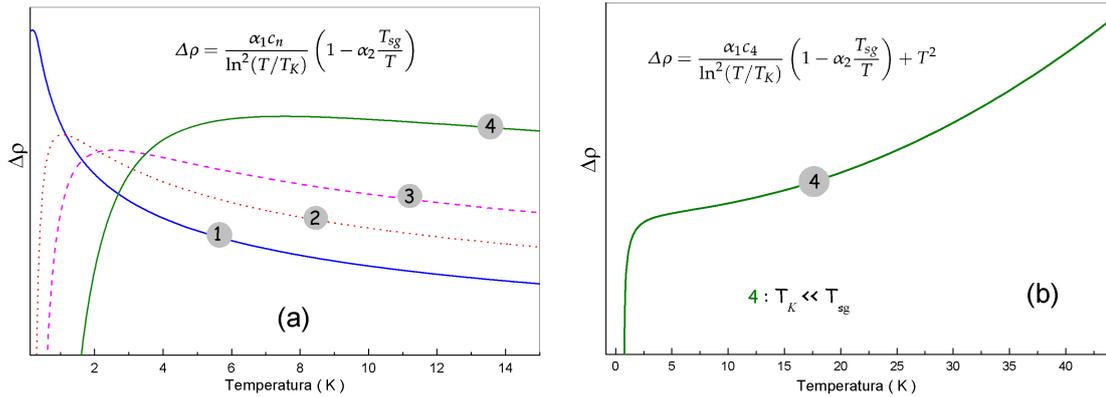


Figura 5.30: (a) Simulação da equação 2.30, com valores arbitrários de  $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1:  $T_K \gg T_{sg}$ ; 2:  $T_K \approx T_{sg}$ , 3:  $T_K < T_{sg}$  e 4:  $T_K \ll T_{sg}$ . (b) Simulação da equação 2.30 mais o termo  $T^2$  (correspondente aos fonons), para, 4:  $T_K \ll T_{sg}$

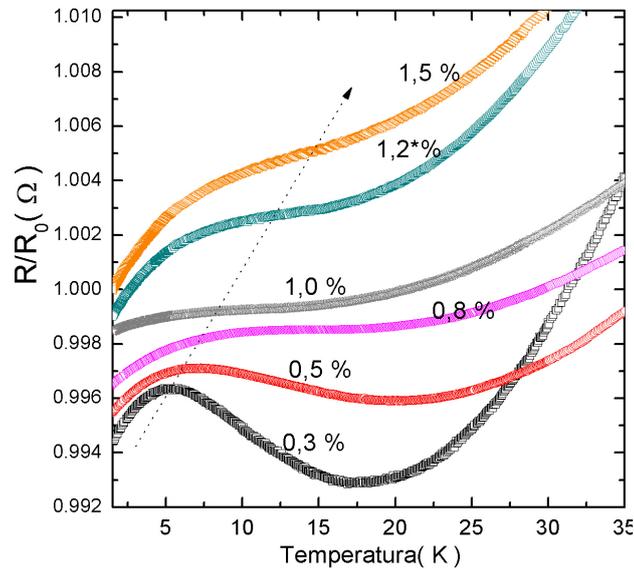


Figura 5.31: Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K, nesta gráfica a resistência é normalizado para o valor final  $R_0$  em 1,5K e mostrada para o intervalo de 1,5K até 45K. Para amostras com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5% de Fe preparados a 285K.

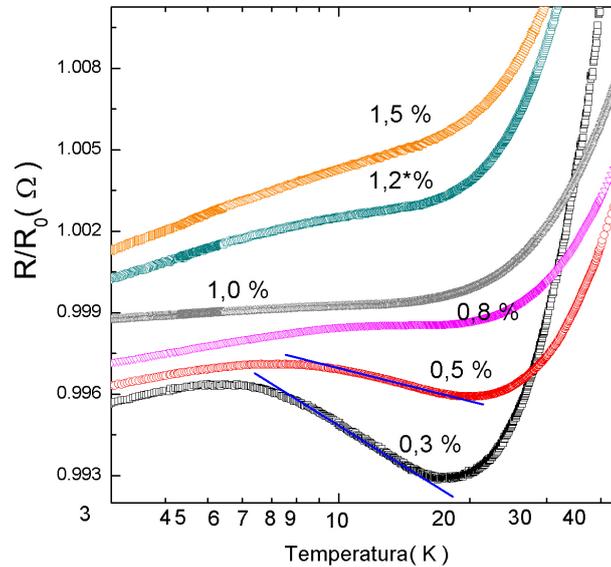


Figura 5.32: Medidas de resistência elétrica feitas de 300K até 1,5K, neste gráfico a resistência é normalizada para o valor final  $R_0$  em 1,5K e é mostrada para o intervalo de 1,5 até 45K, em escala logarítmica, para amostras com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5% de Fe preparados a 285K.

As curvas de resistência elétrica apresentadas na fig. 5.31, têm o mesmo perfil das simulações feitas, nas quais vemos o deslocamento progressivo dos máximos relativos com a concentração e a extinção dos mínimos Kondo. Esses resultados mostram a competição entre a interação RKKY e o efeito Kondo nos nossos sistemas.

Na fig. 5.33, é apresentado o gráfico de  $T_K$  e  $T_g^*$  em função da concentração de Fe. Podemos observar que a temperatura Kondo ( $T_K$ ) diminui com a concentração, enquanto  $T_g^*$  aumenta.

Os resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer mostraram que, com o aumento da concentração, temos o incremento progressivo do tamanho dos clusters, conseqüentemente, é de se esperar uma diminuição da separação entre impurezas (clusters), o que permite o aumento da interação RKKY. Assim, para altas concentrações era esperado uma maior interação RKKY entre clusters, como foram mostrados em [45, 46, 42, 47, 48, 49], e a extinção do efeito Kondo, observado por medidas de resistência elétrica. Assim, como conse-

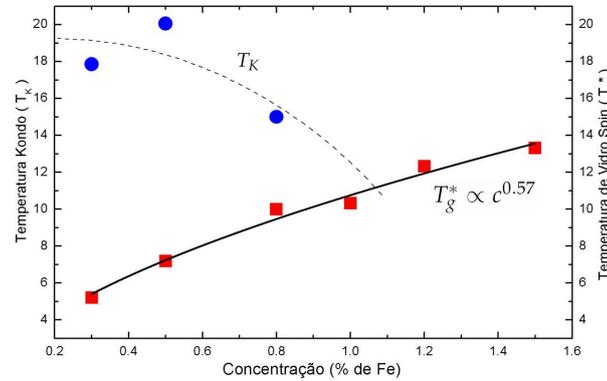


Figura 5.33: Gráfico da temperatura Kondo ( $T_K$ ) e temperatura de transição do regime vidro de spin ( $T_g^*$ ) em função da concentração, para filmes com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5% de *Fe* preparados a 285K.

qüência da interação RKKY é de se esperar um estado vidro spin, caracterizado pela temperatura de transição de vidro de spin ( $T_g^*$ ), a qual teria que aumentar com a concentração como foram mostrados, originalmente por Coles[52] (ver fig. 5.23) e mais recentemente por Mark R. A. Shegelski [67] e Serral Gracia R. [66] e, experimentalmente, por T. D. Shen[64]. Em alguns dos trabalhos a  $T_g$  é chamada de temperatura de congelamento de spin ( $T_f$ ) quando são misturados regimes superparamagnéticos[57, 58, 60, 59, 61, 62, 63].

Portanto, nesse contexto e pelos nossos resultados, concluímos que existe uma forte interação RKKY em filmes com altas concentrações de *Fe*, também podemos dizer que as impurezas magnéticas de *Fe* nos filmes de *Ag*, apresentam um estado vidro de spin após o  $T_g^*$ . Nos filmes com baixas concentrações de *Fe* a interação Kondo é dominante.

### 5.3.2 Resistência elétrica em função de temperatura para amostras preparadas a 85K

Como vistos por espectroscopia Mössbauer, nas amostras com 0,4 e 1,0% de *Fe*, preparadas a 85K, as espécies de *Fe* formadas a esta temperatura, tiveram mudanças significativas comparadas com as espécies de *Fe* formadas nas amostras preparadas a 285K. Por exemplo, a população de monômeros no filme com

0,4% de *Fe* (preparado a 85K) foi  $\approx 50\%$  maior que no filme com 0,3 e 0,5% de *Fe* (preparado a 285K). Por outro lado, através da mesma técnica de caracterização, obtivemos a informação de que o tamanho médio dos clusters (nos filmes preparados a 85K) é muito menor do que dos filmes preparados a altas temperaturas. Assim, esperamos observar mudanças significativas na condutividade, ocasionada por essas novas configurações dos clusters e pela alta população de monômeros.

Na fig. 5.34 são apresentados as curvas de resistência elétrica para filmes com 0,4 e 1,0% *at.* de *Fe*, respectivamente.

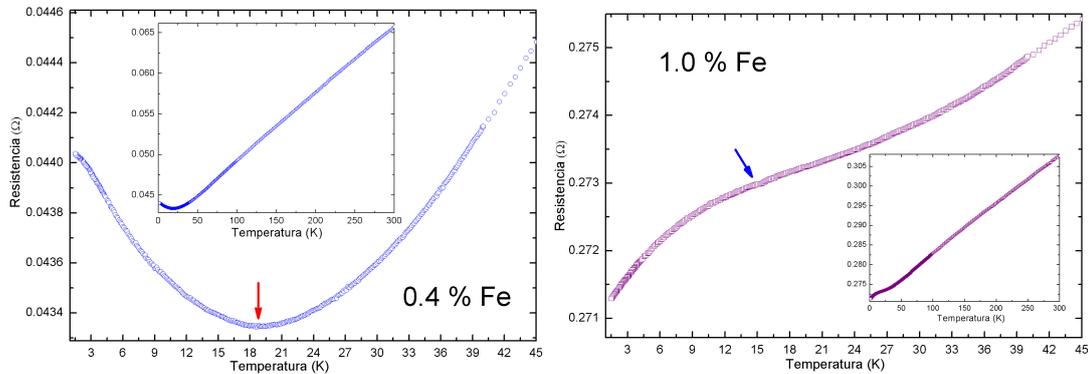


Figura 5.34: Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K para amostra 0,4 e 1,0% de *Fe* preparado a 85K.

No gráfico 5.34 (0,4% de *Fe*) vemos que a curva de resistência elétrica apresenta uma grande intensidade do efeito Kondo. Esse fato está de acordo com a grande população de monômeros (46%), obtida através dos ajustes Mössbauer. Além disso, no mesmo gráfico, vemos uma fraca interação RKKY, quase imperceptível no final da curva perto de 1,5K, na qual não há máximo relativo. A interação RKKY entre clusters magnéticos foi estudada teoricamente por G. M. Genkinm[42] e R. Skomski[47], onde eles mostram que a interação RKKY entre clusters está em relação inversa ao tamanho dos clusters e à concentração, ou seja a menor tamanho de clusters e menor concentração menor interação RKKY. Assim, a partir da curva de resistência elétrica, vemos que o efeito Kondo é dominante sobre à interação RKKY, mostrando-se apenas numa

saturação na curva da resistência elétrica próximo a  $T = 0$ . Esse efeito do deslocamento do máximo relativo para  $T \rightarrow 0$  foi mostrado teoricamente por M. G. Vavilov[53], no qual, ele mostra que quando a interação RKKY é muito fraca o máximo relativo nas curvas de resistividade deve aparecer em temperatura próxima a 0K. Na simulação apresentada na fig. 5.30.a (curva ①), usando a equação 5.1 para  $T_K \gg T_{sg}$ , observamos aquele máximo relativo próximo a 0K. A temperatura Kondo neste filme é de  $T_K = 18,5K$ , obtida através da primeira derivada da curva de resistência. Não foi possível obter a  $T_g^*$  diretamente da curva de resistência elétrica, por ela não ter mostrado claramente o máximo relativo, ou seja, não apareceu solução na primeira derivada associado ao máximo relativo.

Assim, estes resultados obtidos através da medida de resistência elétrica do filme com 0.4% de *Fe*, estão de acordo com os resultados obtido através da espectroscopia Mössbauer, a qual mostrou uma pequena quantidade de clusters e o tamanho reduzido dos mesmos.

Na fig. 5.35.a temos as duas curvas de resistência elétrica, em escala linear, na qual se mostra o mínimo relativo associado com a temperatura Kondo, para o filme com 0,4% de *Fe*, e o ponto de inflexão para o filme com 1,0% de *Fe*, indicado pelas setas.

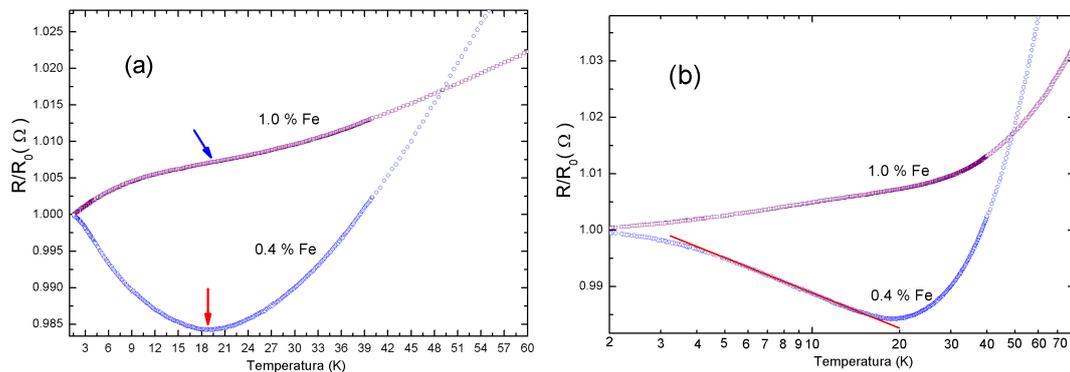


Figura 5.35: Medidas de resistência elétrica feita de 300K até 1,5K, (a) escala linear e (b) escala logarítmica. Nestes gráficos a resistência é normalizada para o valor final  $R_0$  em 1,5K e mostrada para o intervalo de 1,5 até 60K. Para amostras com 0,4 e 1,0% de *Fe* preparadas a 85K.

Na fig. 5.35.b, gráfico em escala logarítmica, vemos o incremento linear da resistência, produzido pelo efeito Kondo, numa faixa considerável de temperatura. Essa persistência tão longa da interação Kondo frente à interação RKKY não foi encontrada nas amostras preparadas em temperatura alta, como podemos verificar na fig. 5.32.

Na fig. 5.36 mostramos as resistências elétricas normalizadas de amostras com 0,0; 0,4 e 1,0% *at.* de *Fe*, nas quais podemos verificar claramente as três situações causadas pelos nanoclusters magnéticos: ausência do efeito Kondo e interação RKKY (para 0,0 % de *Fe*), presença forte do efeito Kondo  $T_K \gg T_{sg}$  (para 0,4 % de *Fe*) e interação RKKY dominante  $T_K \ll T_{sg}$  (para 1,0 % de *Fe*.)

Observamos, nas figs. 5.35.b e 5.32, um fato pouco usual, que é a diminuição linear da resistência, quando visualizada em escala logarítmica nos filmes onde a interação RKKY é dominante.

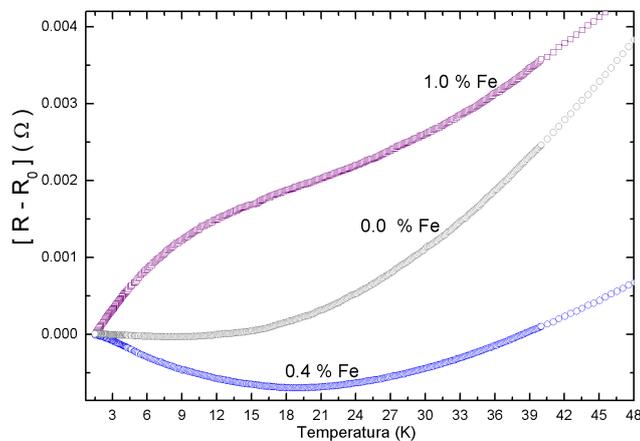


Figura 5.36: Medidas de resistência elétrica feitas de 300K até 1,5K, neste gráfico a resistência é  $R - R_0$  onde  $R_0$  é o valor final em 1,5K e mostrada para o intervalo de 1,5 até 48K. Para amostras com 0,4 e 1,0% de *Fe* preparadas a 85K e 100% de *Ag* preparadas a 285K.

## 5.4 Conclusões e Perspectivas

Os objetivos iniciais do trabalho foram produzir filmes com diferentes concentrações de *Fe*, menores que 2% *at.* de *Fe*, através da técnica de congelamento de vapor, no criostato STÖHR, e caracterizar esses filmes pela espectroscopia Mössbauer. Com isso, pretendíamos cobrir a faixa de concentração menor que 1% *at.* de *Fe* no sistema de *Fe:Ag*, a qual não tinha sido muito explorada no laboratório de filmes finos do CBPF. Além disso, essa faixa de concentração, utilizando espectroscopia Mössbauer em combinação com medidas de resistência elétrica, também foi pouco explorada por outros autores. No percurso do trabalho, após atingirmos os objetivos iniciais, realizamos o estudo sistemático das propriedades magnéticas e dos fenômenos de transporte. As amostras preparadas foram em torno de 17, mas só 9 foram selecionadas para estudo.

Os primeiros ajustes feitos nos espectros Mössbauer foram baseados nos trabalhos anteriores do mesmo sistema para 1,0% *at.*, feitos no mesmo laboratório por Morales e Munayco [9, 13, 16]. Porém, os ajustes correspondentes às componentes sugeridas naqueles trabalhos não foram completamente satisfeitos no estudo sistemático das nossas amostras. Portanto, tivemos a necessidade de propor novas componentes nos ajustes e dar-lhes as interpretações adequadas. Assim, foram mudadas as componentes típicas de dois singletos e um dubleto de [21–23, 25, 9, 13] e dos dubletos de [16], para um singleto e dois dubletos. Essas novas componentes nos ajustes, foram sistematicamente reforçadas pelo estudo de fenômenos de transporte, envolvendo impurezas magnéticas diluídas, tendo grande sucesso nos resultados.

Na segunda parte da pesquisa, estudamos os fenômenos de transporte envolvendo especialmente o efeito Kondo e a interação RKKY. O estudo do efeito Kondo foi sugerido por trabalhos recentes em nosso grupo feitos para *Fe:Zn* [16, 17, 18] e *Fe:Cd* [15, 16]. Assim, estudando o efeito Kondo, através das curvas de resistência elétrica, observamos uns máximos relativos nas curvas para  $T \neq 0$ , o que, inicialmente, foi considerado um problema, pois nós esperá-

vamos só um incremento da resistência elétrica até saturar num valor constante, como é esperado num sistema que apresenta unicamente efeito Kondo. Posteriormente, ao final do trabalho, pesquisando estudos teóricos sobre competições entre efeito Kondo e interação RKKY, e vidros spin, concluímos que nossos filmes apresentavam esses fenômenos (como foram mostrados nos resultados). Assim, com as análises respectivas foram esclarecidas as dúvidas sobre os máximos relativos nas curvas de resistência elétrica. Para reforçar os resultados obtidos neste trabalho, relacionados à interação RKKY e os vidros spin, e sua inclusão num estudo complementar, pretendemos realizar medidas de resistência elétrica utilizando campo magnético externo e pressão.

Infelizmente, as tentativas para realizar medidas de magnetização no magnetômetro SQUID, que poderiam complementar este estudo não puderam ser realizadas. Isto ocorreu devido à baixa concentração de *Fe* e, como consequência, baixo sinal magnético e problemas com o magnetômetro.

Os espectros relacionados com a relaxação magnética foram ajustados pelo Professor Litterst revelando um comportamento coerente da taxa de relaxação com a concentração. Esses ajustes não foram incluídos neste trabalho.

Além disso, para confirmar e descrever as configurações estruturais dos nanoclusters magnéticos de *Fe*, imersos na matriz de *Ag*, pretendemos realizar uma análise mais exaustiva do espectro EXAFS da amostra com 0,5% *at.* de *Fe* e realizar medidas EXAFS nas amostras restantes.

# Apêndice A

## Spin, Distribuição de Elétrons e Números Quânticos

### A.1 Spin Eletrônico

O momento magnético intrínseco do elétron ou simplesmente spin do elétron, foi descoberto em 1921 pelos físicos alemães Otto Stern e Walther Gerlach, no famoso experimento chamado de Stern-Gerlach ver fig. A.1.

Dois elétrons com spins em direções opostas são ditos *spins antiparalelos*. As substâncias que possuem um ou mais elétrons desemparelhados são fracamente atraídas em um campo magnético. Estas substâncias são chamadas *paramagnéticas*. Aquelas que não possuem elétrons desemparelhados, não sendo, portanto, atraídas em campo magnético, são chamadas *diamagnéticas*, nestes

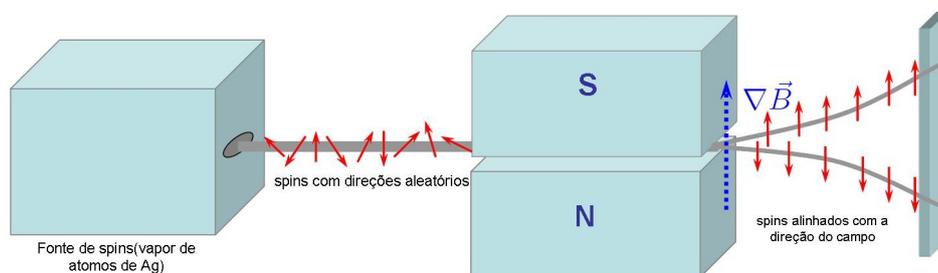


Figura A.1: desenho esquemático do experimento Stern-Gerlach

materiais o campo é repellido. A intensidade da atração depende do número de elétrons desemparelhados na substância e do acoplamento paralelo entre eles.

### A.1.1 Distribuição de Elétrons no Átomo

**Orbitais:** Os orbitais correspondem a regiões do átomo com maior probabilidade de se encontrar determinado elétron, relacionado também com a distribuição de densidades de carga eletrônica. Cada orbital acomoda no máximo dois elétrons, determinados pelo princípio de exclusão de Pauli, então quando dois elétrons ocupam um mesmo orbital são chamados de emparelhados.

**Subcamadas ou subníveis de energia:** Os orbitais em um átomo são agrupados em subcamadas e, na ausência do campo cristalino ou algum campo magnético externo, todos os orbitais de uma mesma subcamada têm a mesma energia. Um átomo no estado fundamental apresenta quatro tipos de subcamadas, designados pelas letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ , os quais contém 1, 3, 5 e 7 orbitais respectivamente.

**Camadas ou níveis de energia:** Um agrupamento de subcamadas forma uma camada ou nível de energia. As camadas são numeradas em função da energia, 1, 2, 3, 4, 5, ..., também podem ser representadas pelas letras,  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ .

### A.1.2 Números quânticos

Para designar a camada, a subcamada e o orbital de um elétron, pode-se utilizar também os números quânticos. Esses números identificam cada elétron do átomo, porém, não existem dois elétrons com o mesmo conjunto de números quânticos (*princípio da exclusão de Pauli*).

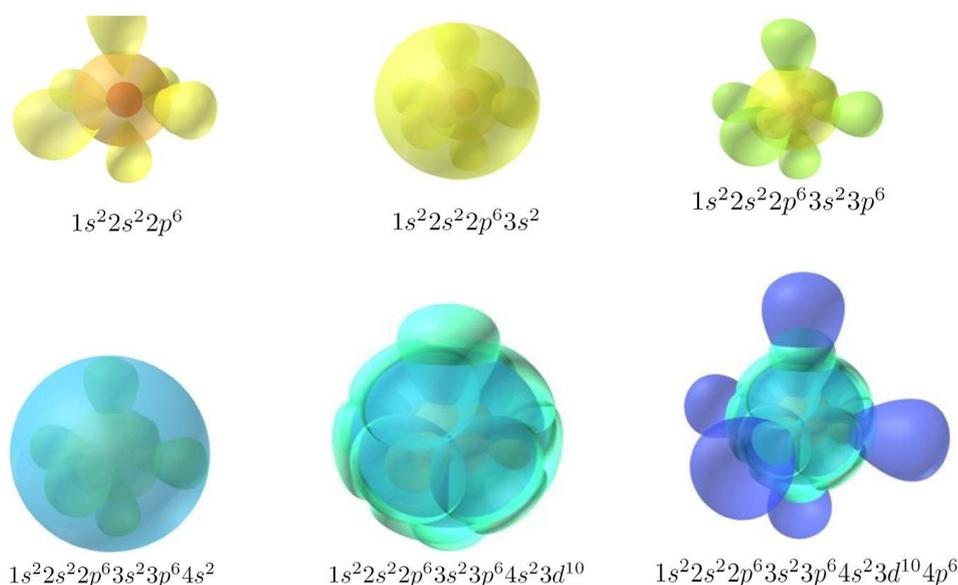


Figura A.2: Distribuição espacial dos orbitais eletrônicos.

### Número quântico principal ( $n$ ):

O número quântico principal, representado por  $n$ , indica a camada ou nível de energia de um o mais elétrons, e só pode assumir valores inteiros e positivos.

### Número quântico secundário ou azimutal ( $l$ ):

O número quântico azimutal, representado por  $l$ , especifica a subcamada e, assim, a forma do orbital. Pode assumir os valores 0, 1, 2 e 3, correspondentes às subcamadas  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ .

### Número quântico magnético ( $m_l$ ):

O número quântico magnético, representado por  $m_l$ , fornece informações sobre a orientação de um orbital no espaço. Pode assumir valores inteiros de  $+l$  a  $-l$ . Por exemplo, para uma subcamada  $d$  ( $l = 2$ ),  $m$  pode ser igual a  $-2$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  ou  $+2$ , cinco valores que correspondem aos cinco orbitais da subcamada  $d$ .

**Número quântico spin ( $m_s$ ):** O número quântico spin, representado por  $m_s$ , especifica o spin do elétron e possui valor  $+1/2$  ou  $-1/2$ .

## Apêndice B

# Origem do magnetismo na matéria

Desde a época dos gregos com o descobrimento da magnetita por *Magnus*<sup>1</sup> até a atualidade foram amplamente utilizados nos desenhos de dispositivos encaminhados ao aproveitamento deste fenômeno, uma das aplicações mais conhecidas da antiguidade, é a bússola<sup>2</sup>. Ele desempenhou um papel fundamental na navegação, posteriormente no século XIX; o danes Oersted demonstrou que os efeitos produzidos pelos ímãs poderia ser gerado pela corrente elétrica, estabelecendo assim as bases para uma das áreas mais belas da física: *O Eletromagnetismo*. Depois do desenvolvimento desta área na física as aplicações foram se sofisticando cada vez mais, como por exemplo nos equipamentos para a geração de energia elétrica, motores, dispositivos nos aparelhos de comunicação, etc. e na atualidade nas aplicações na área da nanotecnologia os materiais magnéticos e mais especificamente as nanopartículas magnéticas jogam um papel fundamental.

Após das descobertas de Oersted cresceu o interesse dos físicos pela explicação do magnetismo na matéria. Inicialmente se pensou que os ímãs por exemplo eram gerados por correntes microscópicas dentro da matéria, de existir na realidade teriam que ser de caráter atômico e de intensidade muito elevada. Hoje sabemos que essa corrente poderia ser útil numa analogia na

---

<sup>1</sup>Magnus era um pastor que tinha uma bastão de ferro o que ficou grudado quando ele se aproximou a se sentar numa rocha de magnetita, isto aconteceu na região de Magnesia na Grécia.

<sup>2</sup>Os registros mais antigos de uso de bússolas rústicas, feitas de Lodestone pelos chineses, são de de 2700 A.C. aproximadamente

hora de desenvolver uma imagem fenomenológica; após evoluindo no pensamento o magnetismo se associa à rotação do elétron (associado ao seu spin) o qual também resulta só como imagem intuitiva.

### B.0.3 Magnetismo fraco induzido

Em geral quando é aplicado um campo magnético em qualquer material é induzido nele uma magnetização microscópica a qual depende intrinsecamente da temperatura; sendo caracterizada quantitativamente pelo vetor  $M$ , definido como o momento magnético da unidade de volume do material (também pudesse definir a magnetização por unidade de massa ou mol; estas duas últimas são preferidas quando são empregadas as unidades CGS, sendo suas unidades no sistema internacional as mesmas que as de campo externo  $H$  em  $A/m$ ). Todos os materiais se magnetizam com maior ou menor intensidade; na maioria das situações, a magnetização adquirida é menor frente ao que teria se todos os momentos magnéticos associados aos átomos se alinhassem ao  $H_z$ , nesta situação em ausência da interação magnética entre os átomos, a magnetização  $M_z$  coincide com  $H_z$  e se define como o produto do número de átomos (ou partículas) por unidade de volume  $n$  por o valor médio da componente do momento magnético na direção  $z$ ,  $\langle m_z \rangle$ , a temperatura  $T$  e campo aplicado  $H$ .

$$M_z = n \langle m_z \rangle_{T,B} \quad (\text{B.1})$$

seria da ordem de  $n\mu_B$ , sendo  $n$  a densidade atômica ou o número de átomos por unidade de volume. Experimentalmente é testado que a magnetização adquirida nestes materiais é lineal como o campo externo  $H$

### B.0.4 Ordem Magnética, Interação de troca (magnetismo intenso)

#### Acoplamento Russell-Saunders, regras de Hund:

As regras de Hund estabelecem a forma como se distribuem os estados eletrônicos nos orbitais atômicos.

O conjunto de elétrons tem números quânticos  $n$  e  $l$  identificado pelos valores permitidos de  $m_l$  e  $m_s$  de acordo como o número de elétrons no orbital, por exemplo para elétrons do orbital  $3d$ , temos  $l = 2$ ,  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$  e  $m_s = 1/2, -1/2$ ; neste orbital cabem como máximo  $N = 10$  elétrons, eles estão distribuídos de maneira diferente para cada valor de  $N$ .

O momento angular de spin está dado por:

$$|S| = \hbar\sqrt{S(S+1)}, \quad S_z = \hbar M_S, \quad M_S = S, S-1, \dots, -(S-1), -S \quad (\text{B.2})$$

Onde  $S$  é obtido como  $\sum m_s$  sobre todo os elétrons com valores de  $m_s$  assinados individualmente.

O momento angular orbital está dado por:

$$|L| = \hbar\sqrt{L(L+1)}, \quad L_z = \hbar M_L, \quad M_L = L, L-1, \dots, -(L-1), -L \quad (\text{B.3})$$

Onde  $L = \sum m_l$  com valores individuais de  $m_l$  assinados individualmente.

O momento orbital atômico e momento de spin não se comportam independentemente, eles tem um acoplamento spin-órbita extrínseco. O momento angular atômico total é caracterizada pelo número quântico  $J$  ver fig. B.1:

$$|J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \quad J_z = \hbar M_J, \quad M_J = J, J-1, \dots, -(J-1), -J \quad (\text{B.4})$$

Onde no estado base  $J$  é dada por:

$$\begin{aligned} J &= L + S && \text{camada mais da metade cheia} \\ J &= L - S && \text{camada menos da metade cheia} \end{aligned}$$

íons(átomos)	configuração	$S$	$L$	$J$	$p$	$p_e$
Ca	$4s^2$	0	0	0	0	(diamag.)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Cr	$3d^5 4s$	2	0		0	4.9
$\text{Cr}^{2+}(\text{Mn}^{4+})$	$3d^4$	2	2	0	0	4.9
Mn	$3d^5 4s^2$	5/2	0	5/2	5.92	5.9
$\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$	$3d^5$	5/2	0	5/2	5.92	5.9
Fe	$3d^6 4s^2$	2	2	4	6.7	5.4
$\text{Fe}^{2+}(\text{Co}^{3+})$	$3d^6$	2	2	4	6.7	5.4
Co	$3d^7 4s^2$	3/2	3	9/2	6.64	4.8
$\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{3+})$	$3d^7$	3/2	3	9/2	6.64	4.8
Ni	$3d^9 4s$	1	2		5.59	3.2
$\text{Ni}^{2+}$	$3d^8$	1	3	4	5.59	3.2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$\text{Zn}^{2+}(\text{Cu}^+)$	$3d^{10}$	0	0		0	(diamag.)

Tabela B.1: configurações eletrônicas, números quânticos, momentos magnéticos para átomos isolados ou íons, termos no estado fundamental a temperatura de ambiente

Portanto

$$\mu = g_J \beta \sqrt{J(J+1)} = p\beta \quad \text{onde} \quad p = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (\text{B.5})$$

com

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{B.6})$$

onde  $p$  é o número efetivo de magnetons de Borh predito, que por convenção, experimentalmente é utilizado  $p_e$ , que é derivado das medidas de susceptibilidade, ver alguns exemplos na tabela [B.0.4](#)

Vemos que na tabela [B.0.4](#) os valores de  $p_e$  estão longe de  $p$ , para os íons do grupo  $3d$  nos cristais, é dizer sujeitos a um campo cristalino, uma melhor correlação é obtida para  $p_e = 2\sqrt{S(S+1)}$ ; e razoavelmente  $p_e \approx p$  para íons

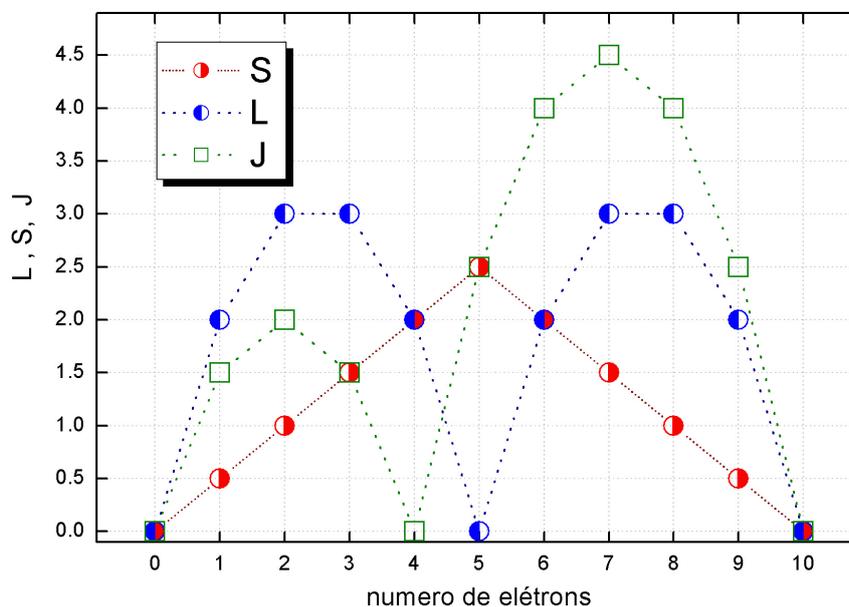


Figura B.1: Valores da regra de Hund para elétrons da camada  $3d$ ,  $S(\cdots\bullet\cdots)$ ,  $L(\cdots\bullet\cdots)$  e  $J(\cdots\blacksquare\cdots)$ , onde  $J = L + S$ , para camadas mais da metade cheia e  $J = L - S$ , para camadas menos da metade cheia.

4f. Isto não necessariamente implica que o acoplamento Russell-Saunders não é apropriado. Apesar de tais complicações a regra de  $p_e = 2\sqrt{S(S+1)}$  *spin-sosinho*, é uma razoável primeira aproximação para íons  $3d$ .

Em materiais ordenados ferromagneticamente a  $T \rightarrow 0$  ou para temperaturas abaixo da temperatura de Curie, onde os spins estão alinhados espontaneamente no maior grau possível, correspondente a  $S = |M_S|$ , a componente de momento magnético por íon é simplesmente.

$$\mu_z = -g_e \frac{e}{2m} \hbar M_S \equiv 2\beta S = 2\beta |M_S| = n\beta \quad (\text{B.7})$$

Onde  $n$  é o número de elétrons desemparelhados, nas medidas experimentais é considerado um  $n_e$ , número efetivo de elétrons desemparelhados, este número efetivo basicamente muda com a mudança do entorno do íon.



# Apêndice C

## Espectroscopia Mössbauer

### C.1 Deslocamento Isomérico $\delta_{IS}$

A interação eletrostática entre o núcleo Mössbauer e a distribuição de carga eletrônica ao redor do mesmo produz o deslocamento isomérico ( $\delta_{IS}$ ), portanto o  $\delta_{IS}$  é uma correção nos níveis de energia nucleares devido ao fato que a vizinhança eletrônica do núcleo fontes e absorvedor são diferentes. Este fato é facilmente percebido em todos os espectros Mössbauer, pelo deslocamento total do espectro em relação ao  $V = 0$ .

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{fu}^2 [|\psi(0)_{ab}|^2 - |\psi(0)_{fo}|^2]) \quad (C.1)$$

onde:  $ex \rightarrow$  excitado,  $fu \rightarrow$  fundamental,  $ab \rightarrow$  absorvente e  $fo \rightarrow$  fonte.

### C.2 Momento Quadrupolar $\Delta_{EQ}$

Nos sólidos cristalinos, a distribuição de cargas ao redor de um núcleo atômico, principalmente elétrons, no contexto geral é assimétrica. Esta alteração da simetria, do modelo original do átomo livre, é causada pelas interações como os átomos vizinhos, todo isto gera um desdobramento quadrupolar ( $\Delta_{EQ}$ ) dos níveis nucleares. Existe um acoplamento entre os momento quadrupolar dos níveis envolvidos do núcleo e o gradiente de campo elétrico,  $efg$  ( $\nabla \vec{E}$ ), gerado pela distribuição de cargas eletrônica ao redor dos núcleos Mössbauer.

No caso de  $^{57}\text{Fe}$  o primeiro estado excitado  $I = 3/2$  desdobra-se em dois sub-níveis, enquanto o estado fundamental  $1/2$  permanece degenerado uma vez que não apresenta momento quadrupolar. Conseqüentemente, considerando só esta interação, os espectros Mössbauer apresentam duas linhas de absorção, bem definidas, de acordo com as regras de transição da mecânica quântica. Para uma radiação  $\gamma$  não polarizado a intensidade relativa destas duas linhas é dada por:

$$(5 - 3 \cos^2 \theta) : (3 + 3 \cos^2 \theta) \quad (\text{C.2})$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo principal do  $efg$  e a direção de incidência do radiação  $\gamma$ .

A intensidade relativa das linhas pode dar informação das orientações preferenciais ou de textura nas amostras, A aplicação de campo magnético externo permite a determinação da direção principal do  $efg$ .

Portanto o  $\Delta_{EQ}$  reflete o grau de desvio, de uma distribuição esférica da carga eletrônica ao redor de cada sítio não equivalente de  $\text{Fe}$ .

O  $efg$  é representado pelo tensor gradiente de campo elétrico ( $efg$ ). Tendo,  $\vec{E} = -\nabla V = -(\hat{i}V_x + \hat{j}V_y + \hat{k}V_z)$ ;  $V_x = \frac{\partial V}{\partial x}$ ,  $V_y = \frac{\partial V}{\partial y}$ ,  $V_z = \frac{\partial V}{\partial z}$ ; então o  $efg$  é

$$\nabla \vec{E} = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{xy} & V_{zz} \end{bmatrix}$$

onde

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j}$$

Considerando um adequado sistema de coordenadas, os termos fora da diagonal são zerados, daqui temos só dois parâmetros independentes no  $efg$ , o  $V_{zz}$  (tomado por convenção) e  $\eta$  (parâmetro de assimetria) definido como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Para uma distribuição de cargas ao redor do núcleo com simetria esférica  $\eta = 0$ , e o maior valor é 1.

$$\Delta = KV_{zz}(1 + \frac{1}{3}\eta)^{\frac{1}{2}} \quad (C.3)$$

Nos núcleos de  $^{57}\text{Fe}$ , com spin  $3/2$  no estado excitado e spin  $1/2$  no estado fundamental, o *efg* levanta parcialmente a degenerescência do nível para o spin  $3/2$ , e não interage com o spin  $1/2$  tendo neste caso  $\Delta = 0$ . No caso de  $\eta = 0$  o desdobramento quadrupolar  $\Delta$  é proporcional a  $V_{zz}$ .

$$\Delta = KV_{zz}$$

Nos metais de transição, na qual se encontram os átomos de nosso interesse, os orbitais  $3d$ , tem papel fundamental no momento quadrupolar, neste caso temos que  $V_{zz}$  é

função de onda	$V_{zz}$
$d_{z^2}$	$\frac{4}{7}q\langle r^{-3} \rangle$
$d_{x^2-y^2}$	$-\frac{4}{7}q\langle r^{-3} \rangle$
$d_{xy}$	$-\frac{4}{7}q\langle r^{-3} \rangle$
$d_{xz}$	$\frac{2}{7}q\langle r^{-3} \rangle$
$d_{yz}$	$\frac{2}{7}q\langle r^{-3} \rangle$

**Acoplamento quadrupolar:** A interação entre um núcleo com momento quadrupolar  $eQ$  e um *efg* é representada pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H}_Q = A[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + (\eta/2)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] \quad (C.4)$$

No caso particular, a hamiltoniana da interação do núcleo com o momento quadrupolar ( $\Delta_{EQ}$ ) num *efg* de simetria axial é.

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (C.5)$$

Simplificando os coeficientes para o estado de spin 3/2 do  $^{57}\text{Fe}$ , definimos o parâmetro  $A = \frac{eQV_{zz}}{12}$ , temos o tensor da diagonalização do hamiltoniano.

$$\langle \frac{3}{2}m | \mathcal{H} | \frac{3}{2}m' \rangle = \begin{bmatrix} 3A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3A \end{bmatrix}$$

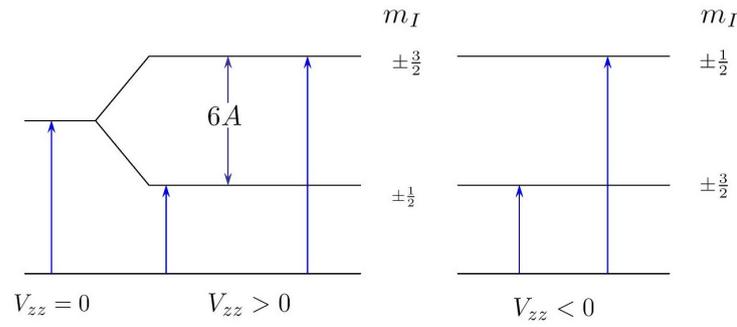


Figura C.1: Para  $\eta = 0$  faz com que o desdobramento quadrupolar seja  $V_{zz}$ .

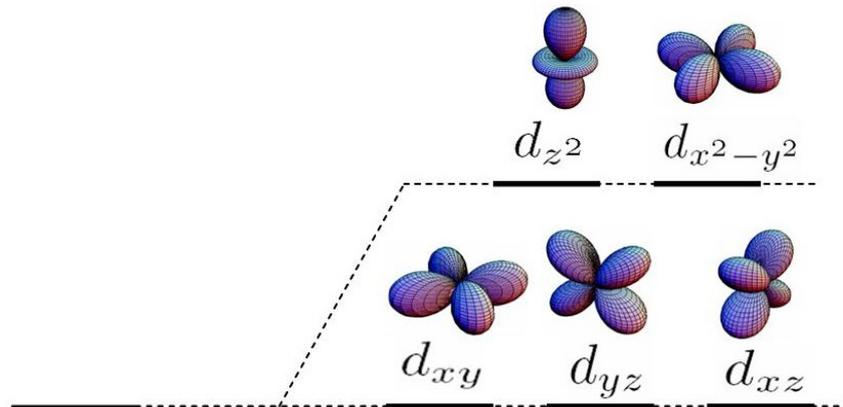


Figura C.2: Orbitais 3d com desdobramento causado pelo campo cristalino.

### C.3 Interação Magnética Hiperfina ( $B_{HF}$ )

A interação hiperfina magnética é descrita pela interação Zeeman do momento magnético dipolar nuclear com o campo efetivo  $H_{eff}$ , esta interação levanta totalmente a degenerescência dos estados nucleares, sendo representada pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_m = -g_n \mu_n H \hat{I}_z \quad (C.6)$$

onde  $g_n$  é o fator giromagnético de do estado nuclear,  $\mu_n$  é o magneton nuclear.

A energia dos estados nucleares é incrementada positiva e negativamente pelo quantidade  $E_m$ :

$$E_m = -g \mu_n H m_I \quad (C.7)$$

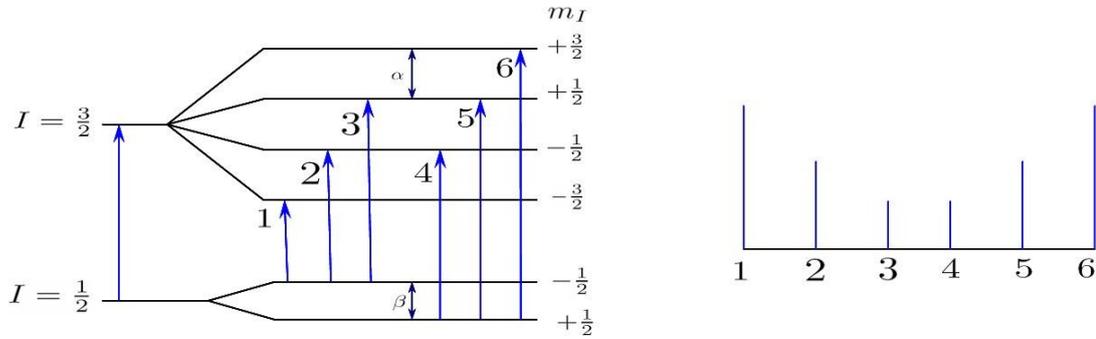
onde  $m_I$  é o autovalor de  $I$ .

O campo efetivo tem 3 contribuições principais o campo do mesmo átomo ( $H_{ion}$ ), um campo gerado pelos íons da rede ( $H_{rede}$ ) e um campo externo ( $H_{ext}$ ), não considerando ao campo externo, geralmente a contribuição do  $H_{ion}$  é  $\approx 90\%$ .

$$H_{eff} = H_{ion} + H_{rede} + H_{ext} \quad (C.8)$$

Por exemplo, quando o núcleo de  $^{57}Fe$  experimenta uma interação magnética e não elétrica o estado excitado  $I = 3/2$  se desdobra em 4 subníveis, já o estado base  $I = 1/2$  em 2 subníveis que da lugar a 6 transições permitidas, pelas regras da a mecânica quântica, regra de ouro de Fermi,  $\Delta m = 0, \pm 1$ , de maneira que no espectro Mössbauer apareçam 6 linhas, cujas intensidades relativas são como:

$$3 : x : 1 : 1 : x : 3$$

Figura C.3: Interação Magnética Hiperfino ( $B_{HF}$ ).

onde  $x = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)$ ,  $\theta$  é o ângulo entre a direção da radiação  $\gamma$  e o campo hiperfino magnético ( $B_{HF}$ ), que no caso de  $^{57}\text{Fe}$  a contribuição mais importante provém do termo de contato de Fermi. Para amostras policristalinas ou no caso de nanopartículas (no regime bloqueado) distribuídas aleatoriamente, onde todas as direções dos momentos magnéticos são possíveis, as intensidades relativas:

$$3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$$

Na fig. C.3 é mostrado o esquema as transições permitidas num processo de interação magnética, considerando as relação de intensidades como 3 : 2 : 1.

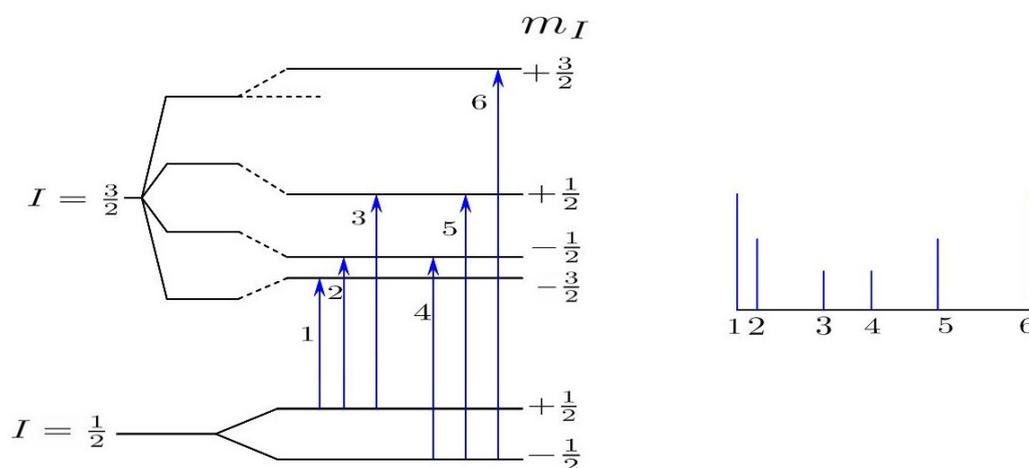
## C.4 Interações Magnética e elétrica combinadas

No caso geral existe um acoplamento magnético e elétrico com os momentos nucleares, esta interação combinada está representada pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_c = A[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + (\eta/2)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] - g\beta_n \hat{I} \cdot \mathbf{H} \quad (\text{C.9})$$

Na fig. C.4 se apresenta o esquema as transições permitidas num processo de interação elétrico e magnética combinado, nela vemos claramente, pela

Figura C.4: Interação Magnética e elétrica combinada.



modificação das energias de transição em relação à interação magnética, que as intensidades e as posições dos picos de absorção são alteradas.



# Bibliografia

- [1] W. Kohn and A. Yaniv, Phys. Rev. B **20**, 4948 (1979).
- [2] R.L. Mössbauer, *Gammastrahlung in Ir<sup>191</sup>*, Z. Physik **151**, 124 (1958).
- [3] R. s. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle, Phys. Rev. B **128**, 2207 (1962).
- [4] A. L. patterson, Phys. Rev. B **56**, 978 (1939)
- [5] E. Baggio-Saitovitch, J. Terra and J. F. Litterst, Phys. Rev. B **39**, 6403 (1989).
- [6] C. Larica 1, E.M. Baggio-Saitovitch, S.K. Xia, J. Magn. Magn. Mater. **110** 106-112 (1992)
- [7] Edson Passamani Caetano, Tese de mestrado *Filmes Pb<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> estudados por Espectroscopia Mössbauer*, CBPF, Rio de janeiro 1993
- [8] Edson Passamani Caetano, Tese de doutorado *Estudo das propriedades magnéticas de filmes finos, sob forma de ligas e multicamadas, através da espectroscopia Mössbauer do <sup>57</sup>Fe e do <sup>151</sup>Eu*, CBPF, Rio de janeiro 1996
- [9] Marco Antonio Morales Torres, Tese de mestrado *Estudo da formação de Momento Magnético no Fe Diluído em Matrizes de Ag, Pb e Yb sob a Forma de Filmes*, CBPF, Rio de janeiro 1997
- [10] E. C. Passamani, M. T. Morales, E. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **60**, 1111, (1999).
- [11] J. A. Gómez, S.K. Xia, E.C. Passamani, B. Giordanengo and E.M. Baggio-Saitovitch, J. Magn. Magn. Mater., **223** 112-118 (2001).
- [12] Marco Antonio Morales Torres, Tese de doutorado *Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas de Filmes (Cd:Fe e Zn:Fe) e Multicamadas (Fe/Zn e Fe<sub>81</sub>Ni<sub>19</sub>/W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>)*, CBPF, Rio de janeiro 2001
- [13] M. A. Morales, E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **66**, 144422, (2002).
- [14] M. A. Morales, E. Baggio-Saitovitch, S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B **68**, 094430, (2003).
- [15] Pablo Munayco S., Tese de mestrado *comportamento Magnético de nanopartículas de Fe em filmes de Cd*, CBPF 2003.

- [16] Pablo Munayco S., Tese de doctorado *Nanopartículas de Fe em filmes de metais não magenticas Ag, Cd e Zn*, CBPF 2006.
- [17] P. Munayco, J. Larrea J., Y. T. Xing, H. Michlitz, E.M. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **74**, 014423 (2006).
- [18] P. Munayco, Y.T. Xing, J.Larrea J., E. Baggio-Saitovitch, J. Magn. Magn. Mater. In press.
- [19] P. Steiner and S. Hufner, Phys. Rev. B **12**, 842 - 846 (1975).
- [20] J. R. Thompson and J. O. Thomson, Phys. Rev. B **12**, 2572 - 2578 (1975).
- [21] G. Longworth and R. Jain, J. Phys. F: Met. Phys. **8**, 993-1007 (1978)
- [22] N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura, J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 1405-141 (1985).
- [23] N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 1049-1056(1988).
- [24] S. N. Mishra, P. Taneja, P. Ayyub and A. A. Tulapurkar, Physica B, **312-313**, 162-164 (2002).
- [25] M.M. Pereira de Azevedo *et. al.*, J. Magn. Magn. Mater., **173**, 230-240 (1997).
- [26] C. Binns, M. J. Maher, Q. A. Pankhurst, D. Kechrakos and K. N. Trohidou, Phys. Rev. B, **66**,184413 (2002).
- [27] J. Bansmann *et. al.*, Surface Science Reports, **56**, 189-275, pp. 239-241 (2005).
- [28] C. Binns, S.H. Baker, S. Louch, J. Magn. Magn. Mater., In press.
- [29] F. Mallet *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 226804 (2006).
- [30] C. L. Chien and K. M Unruh, Phys. Rev. B, **28**, 1214(1983).
- [31] João Maria Soares *et. al.*, Materials Research, **8**, 347-350(2005).
- [32] Salah A. Makhlof, K. Sumiyama, H. Onodera, K. Wakoh, K. Suzuki, Nucl. Intr. Meth. Phys. Res. B **76**,197-198 (1993).
- [33] T. A. Kitchens and R. D. Taylor, Phys. Rev. B **9**, 344 (1974).
- [34] J G Perez-Ramirez and P Steiner: J. Phys. F: Metal Phys. **7** 1573 (1977)
- [35] D. Riegel, L. Büermann, K. D. Gross, M. Luszik-Bhadra, and S. N. Mishra, Phys. Rev. Lett. **62**, 316 (1988).
- [36] D. Riegel, L. Büermann, K. D. Gross, M. Luszik-Bhadra, and S. N. Mishra, Phys. Rev. Lett. **61**, 2129 - 2132 (1988).
- [37] N. J. Craig *et. al.*, Science, 304, 565 (2004).

- [38] T. A. Kitchens, W. A. Steyert, and R. D. Taylor, *Phys. Rev.* **138**, A467 - A483 (1965)
- [39] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 - 53 (1961).
- [40] L. A. Terrazos and S. Frota-Pessoã, *Phys. Rev. B*, **56**,13035 (1997).
- [41] R. N. Nogueira and H. M. Petrilli, *Phys. Rev. B* **60** , 4120 (1999).
- [42] G. M. Genkinm and M. V. Sapozhnikov, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 794 (1994).
- [43] A. Crépieux and C. Lacroix, *Physica B* **259-261**, 204-205 (1999).
- [44] A. Crépieux and C. Lacroix, *Phys. Rev. B* **59**, 13824 (1999).
- [45] Hang Zheng and D. L. Lin, *Phys. Rev. B* **36**, 2204 (1987).
- [46] Hao Che, D. L. Lin, Yu Xia, Hang Zheng and H. X. Li, *Phys. Rev. B* **46**, 13501 (1992).
- [47] R. Skomski, R. F. Sabiryanov and S. S. Jaswal, *J. Appl. Phys.* **87**, 5890 (2000).
- [48] P. Vargas and D. Altbir, *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, 161-165 (1997).
- [49] D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, and P. Vargas, *Phys. Rev. B* **54**, (R6823).
- [50] K. Binder and A. P. Young, *Spin Glasses*, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801-976 (1986).
- [51] J. A. Hertz, *Phys. Rev. B* **19**, 4796 (1979).
- [52] B. R. Coles, *Proceedings of Michigan State University Summer School on Alloys*, **p. 172** (1972).
- [53] M. G. Vavilov, L. I. Glazman, and A. I. Larkin, **68**, 075119 (2003).
- [54] A. E. Berkowitz *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [55] Jonh Q. Xiao, L. Samuel Jiang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749(1992).
- [56] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto and F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52**, (1995).
- [57] D. Fiorani, J. Tholence, and J. L. Dormann, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5495-5507 (1986).
- [58] J. A. De Toro *et. al*, *Phys. Rev. B* **60**, 12 918 (1992).
- [59] S. Morup, *Europhys. Lett.* **28** , 671-676 (1994).
- [60] J. A. De Toro *et. al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 224421 (2001).
- [61] M. F. Hansen, P. E. Jonsson, P. Nordblad, and P. Svedlindh, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 4901-4914 (2002).
- [62] S. Sahoo, O. Petravic, Ch. Binek, and W. Kleemann, J. B. Sousa, S. Cardoso, and P. P. Freitas, *Phys. Rev. B* **65**, 134406 (2002).

- [63] J.A. De Toro, T. Muñoz, P. Muñiz, J.M. Riveiro, *J. Magn. Magn. Mater.* **272** 1340-1341 (2004).
- [64] T. D. Shen, R. B. Schwarz, and J. D. Thompson, *J. Appl. Phys.* **85**, 4110 (1999).
- [65] R.N. Bhowmik, R. Ranganathan, R. Nagarajan, *J. Magn. Magn. Mater.* **299**, 327-337 (2006).
- [66] Mark R. A. Shegelski, and D. J. W. Gerder, *Phys. Rev. B* **46**, 2854 (1992).
- [67] Serral Gracia R., Nieuwenhoizen Th. M., and Lerner I. V., *Europhys. Lett.* **66**, 419-422 (2004).
- [68] A. V. Postnikov, P. Entel, J. M. Soler, *Eur. Phys. J. D* **25** 261 (2003) .
- [69] J.L. Chen, C.S.Wang, K.A. Jackson, M.R. Pederson, *Phys. Rev. B* **44**, 6558 (1991).
- [70] T. Oda, A. Pasquarello, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3622 (1998).
- [71] D. Hobbs, G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **62**, 11556 (2000).
- [72] J. Kortus, T. Baruah, M.R. Pederson, C. Ashman, S.N. Khanna, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4193 (2002).
- [73] O. Diéguez, M.M.G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, L.J. Gallego, *Phys. Rev. B* **63**, 205407 (2001)
- [74] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **40**, 1997 (1989)
- [75] P. Ballone and R. O. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 632 (1995)
- [76] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L. C. Balbás, and G. M. Pastor, *Phys. Rev. B* **47**, 4742 (1993).
- [77] Diana Guenzburger and D. E. Ellis, *Phys. Rev. B* **51**, 12519 - 12522 (1995).
- [78] S.M. Qaim, *J. Phys. C*, **2**(2), (1969).
- [79] J. Kondo, *Progr. of Theo. Phys.*, **32**(1), 37(1964).
- [80] S. Doniach, *Physica B&C* **91**, 231-234 (1977).
- [81] J.C. Cezar, F.C. Vicentin, H.C.N. Tolentino, *Rev. Bras. de Ens. de Fís.*, Vol. 22, no. 3, (2000).
- [82] Donald L. Smith, *Thin Film Deposition, Principles and Practice*, By MacGraw-Hill, Inc., ISBN 0-07-058502-4, (1995).
- [83] Matthias Wutting and Xiangdong Liu, *Ultra thin Metal Films, Magnetic and Structural Properties*, in Springer Tracks in Modern Physics, ISBN 3-540-58359-9, 0081-3869 (2004).
- [84] Dino Fiorani, *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, in Springer, series: Nanostructure Science and Technology, ISBN 0-387 23279-6, (2005).