

**Tese de Doutorado**

**“ Nanopartículas de Fe em filmes de metais não  
magnéticos Ag, Cd e Zn ”**

**Pablo Munayco Solorzano**

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

**Rio de Janeiro, agosto de 2006**

## **Agradecimentos**

Nestas linhas gostaria de dar primeiramente meu agradecimento pessoal e sincero à Profa. Elisa Baggio Saitovitch pelo seu constante apoio e orientação deste trabalho.

Aos Prof. J. Litterst, Prof. H. Micklitz pelas proveitosas discussões e pelo interesse no presente trabalho.

Meu agradecimento ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas facilidades durante a realização deste trabalho. Ao CNPq pela bolsa concedida que me permitiu desenvolver este trabalho.

## Sumario

	Pág.
Agradecimentos	II
Sumario	III
<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	<b>1</b>
Referências	5
<b>Capítulo 2 – Conceitos básicos e métodos de análise</b>	<b>6</b>
2.1 – Anisotropia Magnética	6
2.2 – Relaxação magnética	7
2.3 – Superparamagnetismo	9
2.3.1 - Magnetização isotérmica de partículas pequenas	9
2.3.2 - Magnetização em função da temperatura de partículas pequenas.	11
2.4 – Análise das medidas de Magnetização	11
2.4.1 – Sistema de partículas não-interagentes e com distribuição de momentos magnéticos	12
2.4.2 – Sistema de partículas interagentes com anisotropia	13
2.4.3 – Ajuste das curvas de magnetização ZFC e FC	15
2.5 – Espectros Mössbauer de pequenas partículas	16
2.5.1 – Campo hiperfino em pequenas partículas abaixo a temperatura de bloqueio	17
2.5.2 – Variação dos campos hiperfinos com o campo externo	19
2.5.3 – Sistema de partículas interagentes sem anisotropia.	21
(a) Função de Langevin	21
(b) Função de Brillouin	22
2.5.4 – Sistema de partículas interagentes com anisotropia	23
Referências	24
<b>Capítulo 3 – Detalhes experimentais</b>	<b>25</b>
2.1 – Congelamento de Vapor ( <i>Vapor Quenching</i> )	25
2.2 – Criostato evaporador	25
2.3 – Preparação dos filmes	27
2.4 – Criostato para medidas de Espectroscopia Mössbauer	28
2.5 – Magnetômetro – SQUID	30
Referências	30
<b>Capítulo 4 – Sistema <u>Ag</u>:Fe</b>	<b>31</b>
4.1 – Introdução	31
4.2 – Detalhes da preparação do filme <u>Ag</u> :Fe	33

4.3 – Difração de Raios – X	33
4.4 – Medidas de Magnetização	34
4.4.1 – Susceptibilidade inicial acima de 20 K	34
4.4.2 – Magnetização Zero field cooling e field cooling	35
4.4.3 – Magnetização em função do campo externo	36
(i) Análise considerando um sistema de partículas não-interagentes e com distribuição de momentos magnéticos	38
(ii) Análise considerando um sistema de partículas interagentes com anisotropia.	40
4.5 – Espectros Mössbauer em função da temperatura	42
4.6 – Espectros Mössbauer com campo externo aplicado	48
4.6.1 – Análise considerando um sistema de partículas interagentes sem anisotropia	49
(i) Função de Langevin	49
(ii) Função de Brillouin	50
4.6.2 – Análise considerando um sistema de partículas interagentes com anisotropia	51
4.7 – Anisotropia	53
4.8 – Comparação dos momentos dos clusters de Fe com resultados teóricos	55
4.9 – Conclusões	59
Referências	61
<b>Capítulo 5 – Sistema <u>Cd</u>:Fe</b>	<b>64</b>
5.1 – Introdução	64
5.2 – Detalhes da preparação dos filmes <u>Cd</u> :Fe	66
5.3 – Difração de Raios – X	66
5.4 – Medidas de Magnetização	68
5.4.1 - Magnetização em função da temperatura	68
5.4.2 – Inverso da Susceptibilidade inicial	69
5.4.3 – Magnetização em função do campo externo	70
(i) Análise considerando um sistema de partículas não-interagentes e com distribuição de momentos magnéticos	71
(ii) Análise considerando um sistema de partículas interagentes com anisotropia.	72
5.5 – Espectros Mössbauer dos filmes <u>Cd</u> :Fe em função da concentração	73
5.6 – Filme <u>Cd</u> :Fe com 1.0 % at. Fe	78
5.6.1 – Espectros Mössbauer: Função da temperatura	78
5.6.2 – Espectros Mössbauer: com campo externo aplicado	81
(i) Análise considerando um sistema de partículas interagentes sem anisotropia.	
(a) Função de Langevin	83
(b) Função de Brillouin	84

(ii) Análise considerando um sistema de partículas interagentes com anisotropia.	85
5.7 – Filme A: <u>Cd</u> :Fe com 1.5 % at. Fe	86
5.7.1 – Espectros Mössbauer: Função da temperatura	86
5.7.2 – Espectros Mössbauer: com campo externo aplicado	88
5.8 – Filme B: <u>Cd</u> :Fe com 1.5 % at. Fe	90
5.8.1 – Espectros Mössbauer: Função da temperatura	90
5.8.2 – Espectros Mössbauer: com campo externo aplicado	92
5.9 – Energia de Anisotropia	99
5.10 – Comparação dos momentos dos <i>clusters</i> de Fe com resultados teóricos	101
5.11 – Conclusões	102
Referências	104
<b>Capítulo 6 – Sistema <u>Zn</u>:Fe</b>	<b>105</b>
6.1 – Introdução	105
6.2 – Detalhes da preparação dos filmes <u>Zn</u> :Fe	107
6.3 – Difração de raios – X	107
6.4 – Espectros Mössbauer	109
6.5 – Determinação da orientação preferencial dos filmes de Zn	112
6.6 – Espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado	114
6.7 – Comparação com outros estudos em sistemas Kondo	116
6.8 – Conclusões	117
Referências	118
<b>Capítulo 7 – Evidência para o efeito Kondo nos sistemas <u>Zn</u>:Fe e <u>Cd</u>:Fe</b>	<b>119</b>
7.1 – Sistema <u>Zn</u> :Fe	119
7.1.1 – Resistência elétrica	120
7.2 – Sistema <u>Cd</u> :Fe	123
7.2.1 – Resistência elétrica	124
7.3 – Conclusões	126
Referências	126
<b>Apêndice A – Outros Filmes <u>Zn</u>:Fe</b>	<b>127</b>
A.2 – Difração de raios – X	129
A.3 – Espectros Mössbauer	130
A.3 – Conclusões	134
Referências	134
<b>Apêndice B – Tabelas</b>	<b>135</b>
<b>Apêndice C – Outras medidas no sistema <u>Cd</u>:Fe</b>	<b>136</b>

## Lista de Figuras

**Figura 2.1** – (a) Energia de anisotropia dada pela equação (2.1) sem campo externo (b) Energia de anisotropia na presença de um campo externo ( $B_{ext}$ ), equação (2.2).

**Pág. 6**

**Figura 2.2** – Curvas de magnetização em função do campo externo. Para  $T < T_B$  a curva mostra uma histerese típica de um sistema bloqueado ( $H_r \neq 0$ ,  $M_r \neq 0$ ). Para  $T > T_B$  a curva apresenta um comportamento superparamagnético ( $H_r = M_r = 0$ ).

**Pág. 8**

**Figura 2.3** – Sistema de coordenada utilizada no cálculo da magnetização de partículas em um campo externo  $B_{ext}$  e com anisotropia zero.

**Pág. 9**

**Figura 2.4** – Gráfico ilustrando as curvas de (a) magnetização ZFC, (b) magnetização FC.

**Pág. 11**

**Figura 2.5** – Sistema de coordenada utilizada no cálculo da magnetização de partículas em um campo externo  $B_{ext}$  e com anisotropia orientada um ângulo  $\theta$  com a direção de fácil magnetização.

**Pág. 13**

**Figura 2.6** – Espectros Mössbauer (a) típico de partículas em estado paramagnético ( $\tau \ll \tau_L$ ). (b) para  $\tau \approx \tau_L$  (c) típico de partículas bloqueadas ( $\tau \gg \tau_L$ ).

**Pág. 17**

**Figura 2.7** – Espectros Mössbauer para pequenas partículas (a) para  $T > T_B$ , com um comportamento paramagnético. (b) para  $T < T_B$  com um ordenamento magnético. (c)  $T > T_B$  e com um campo magnético externo, mostrando a ausência das linhas 2 e 5 correspondentes a uma transição  $\Delta m = 0$ .

**Pág. 20**

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

**Pág. 26**

**Figura 3.2** – (a) Vista lateral do cabeçote na posição de evaporação sobre o cristal C. (b) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação dos materiais.

**Pág. 27**

**Figura 3.3** – Corte transversal da câmara de evaporação visto de cima.

**Pág. 28**

**Figura 3.4** – Criostato Oxford - Superconducting Magnet System

**Pág. 29**

**Figura 4.1** – Diagrama de fases Fe-Ag.

**Pág. 31**

**Figura 4.2** – Espectros Mössbauer do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe preparado a  $T_s = 16$  K, medidos a diferentes temperaturas. A figura a sido extraído da referência [8].

**Pág. 32**

**Figura 4.3** – Difractograma de raios - X, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe, medido à temperatura ambiente. Os pontos são os dados experimentais e a linha sólida o ajuste com o método de Rietveld, as reflexões assinaladas com ● correspondem a Ag-fcc.

**Pág. 33**

**Figura 4.4** – Inverso da susceptibilidade inicial em função da temperatura, mostrando um comportamento tipo Curie-Weiss.

**Pág. 35**

**Figura 4.5** – Susceptibilidade inicial ZFC e FC em função da temperatura do filme Ag:Fe com 1% at. Fe. A linha sólida é o ajuste obtido seguindo o procedimento descrito no texto.

**Pág. 35**

**Figura 4.6** – Curva de magnetização em função do campo externo a diferentes temperaturas do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe. Inserida na figura é mostrada a  $M/M_s$  em função do campo externo. As linhas são guias para os olhos.

**Pág. 36**

**Figura 4.7** – Medida de magnetização em função do campo para 5K e 10K. As linhas são guias para os olhos mostrando histerese para a medida a 5 K.

**Pág. 37**

**Figura 4.8** – Curvas de magnetização em função de  $B_{ext}/T$  a diferente temperaturas

**Pág. 37**

**Figura 4.9** – Ajustes das curvas de magnetização em função do campo externo a diferentes temperaturas (linha sólida). Inseridas na figura estão às distribuições de momentos magnéticos do tipo log-normal.

**Pág. 38**

**Figura 4.10** – Momentos magnéticos, diâmetro, número de átomos e largura da distribuição dos clusters em função da temperatura mostrados na tabela 4.1.

**Pág. 40**

**Figura 4.11** – Ajustes das curvas de magnetização (linha sólida) em função do campo externo utilizando a equação 2.30. Inserida na figura se encontram os valores de  $\alpha$  obtidos em função da temperatura.

**Pág. 41**

**Figura 4.12** – Espectro Mössbauer in situ, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe recém preparado, medido a 300K.

**Pág. 42**

**Figura 4.13** – Espectros Mössbauer ex situ, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe em função da temperatura ( $300\text{ K} > T \geq 20\text{ K}$ ).

**Pág. 44**

**Figura 4.14** – Espectros Mössbauer ex situ, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe para  $15\text{ K} \geq T \geq 11\text{ K}$ .

**Pág. 44**

**Figura 4.15** – Espectros Mössbauer ex situ, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe para  $10\text{ K} \geq T \geq 1.5\text{ K}$ .

**Pág. 45**

**Figura 4.16** – Variação do campo hiperfino médio para  $T \leq 6\text{ K}$  onde a linha sólida é o ajuste obtido com a equação 2.47 do texto.

**Pág. 47**

**Figura 4.17** – Variação do campo hiperfino com a temperatura mostrando uma temperatura de bloqueio de  $T_B \sim 12\text{ K}$ . A linha sólida é uma guia para os olhos.

**Pág. 47**

**Figura 4.18** – Espectros Mössbauer ex situ, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe com diferentes campos magnéticos externos aplicados, medido a  $T = 30\text{ K}$ .

**Pág. 48**

**Figura 4.19** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo com a equação (2.51), medido a 30 K. Inserida na figura é mostrado o calculo do campo hiperfino de saturação.

**Pág. 50**

**Figura 4.20** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo por meio da equação (2.57), medidos a 30 K.

**Pág. 51**

**Figura 4.21** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo por meio da equação (2.58), medido a 30 K.

**Pág. 52**

**Figura 4.22** –  $\alpha$  em função da temperatura. Os quadrados cheios são os valores obtidos das medidas de magnetização em função do campo externo e a linha pontilhada é o ajuste com  $\alpha^*/T$ , onde é obtido  $\alpha^* = 21.4\text{ K}$ . A linha continua representa  $\alpha = 16\text{ K}/T$  obtido da variação do

campo hiperfino em função da temperatura. O triângulo cheio é o valor de  $\alpha$  obtido das medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado a 30 K e a linha tracejada representa a tendência  $\alpha \sim 54/T$ .

**Pág. 55**

**Figura 4.23** – Momentos magnéticos obtidos em função do número de átomos do cluster. A figura a sido extraída da referência [73].

**Pág. 56**

**Figura 4.24** – Momentos magnéticos máximos e mínimos por cluster obtidos em função do número de átomos, construída a partir da figura 4.23.

**Pág. 56**

**Figura 4.25** – Estrutura icosaedral distorcida para o cluster  $Fe_{13}$ . (a) Mostrando um ordenamento ferromagnético, (b) Mostrando um ordenamento antiferromagnético. A figura a sido extraída da referência [73].

**Pág. 57**

**Figura 4.26** – Estrutura icosaedral distorcida, dodecaedro truncado, bcc, hcp, fcc para o cluster  $Fe_{13}$ , são mostrados os valores dos momentos magnéticos. A figura foi extraída da referência [44].

**Pág. 57**

**Figura 4.27** – Momentos magnéticos e campo hiperfino em função do número de átomos para (a) um acoplamento ferromagnético, (b) acoplamento antiferromagnético. A figura foi extraída da referência [45].

**Pág. 58**

**Figura 4.28** – Distribuição de campos hiperfinos teóricos obtidos para clusters com 13, 141, 16757 átomos, inserida na figura é introduzida a distribuição dos campos hiperfinos obtida experimentalmente a  $T = 1.5$  K. A figura foi extraída da referência [45].

**Pág. 58**

**Figura 5.1** – Diagrama de fases Fe-Cd.

**Pág. 64**

**Figura 5.2.** – Espectros Mössbauer in situ em função da temperatura de tratamento, para o filme Cd:Fe com 0.6 % at. Fe. (a) preparado a  $T_S = 16$  K. (b) preparado a  $T_S = 300$  K.

**Pág. 65**

**Figura 5.3** – Difractogramas de raios - X dos filmes Cd:Fe com concentrações de 1.5, 6, 9, 18 % at. Fe, medidos a temperatura ambiente. A linha contínua é o ajuste obtido com o método de Rietveld, as reflexões assinaladas com ● correspondem ao Cd-hcp.

**Pág. 67**

**Figura 5.4** – (a) Parâmetros de rede  $a$  e  $c$  em função da concentração de Fe, para os filmes Cd:Fe obtido das medidas de difração de raios - X. (b) Variação percentual dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , os valores de  $a_0$  e  $c_0$  são obtidos da referencia [32].

**Pág. 68**

**Figura 5.5** – Susceptibilidade inicial ZFC e FC em função da temperatura dos filmes Cd:Fe para concentrações de 1.5, 6.0, 9.0, 18.0 % at. Fe. São indicadas as temperaturas de bloqueio e de irreversibilidade.

**Pág. 69**

**Figura 5.6** – (a) Inverso da susceptibilidade inicial em função da temperatura, para os filmes Cd:Fe com 1.5, 6.0, 9.0, 18.0 % at. Fe, mostrando uma dependência do tipo Curie-Weiss.(b) Valores de  $\theta$  em função da concentração de Fe obtido do ajuste do inverso da susceptibilidade inicial com uma dependência tipo Curie-Weiss, também são incluídos as temperaturas de bloqueio. As linhas continuas são guias para os olhos.

**Pág. 69**

**Figura 5.7** – Curvas de magnetização em função do campo externo para os filmes com 1.0 e para os filmes A e B com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 70**



**Figura 5.8** – Ajustes das curvas de magnetização (linha contínua) em função do campo externo para os filmes Cd:Fe com concentrações de 1.0 e 1.5 % at. Fe. Inserida na figura são mostradas as distribuições tipo log-normal dos momentos magnéticos

**Pág. 71**

**Figura 5.9** – Ajustes das curvas de magnetização em função do campo externo, utilizando a equação (2.30) descrita no capítulo 2.

**Pág. 73**

**Figura 5.10** – Espectros Mössbauer in situ em função da concentração de Fe, medidos a (a) 80 K, recém preparados, (b) medidos a 300 K.

**Pág. 74**

**Figura 5.11.** – Áreas relativas dos sítios DI, DII e DIII para diferentes concentrações de Fe. (a) medidas 80 K, recém preparados. (b) medidos a 300 K. Nesta temperatura são incluídos filmes Cd:Fe com concentrações de 0.5, 1.0, 2.0 % os quais não foram medidos a 80 K, as linhas são guias para os olhos.

**Pág. 75**

**Figura 5.12** – (a) Deslocamentos isoméricos e (b) desdobramento quadrupolar em função da concentração de Fe, para os sítios DI, DII e DIII medidos a 300 K (DI é extraído das medidas a 80 K), as linhas são guias para os olhos.

**Pág. 76**

**Figura 5.13** – Variação da razão  $c/a$ , obtida na seção 5.3, em função do desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$ , as linhas são guias para os olhos.

**Pág. 76**

**Figura 5.14** – Espectros Mössbauer dos filmes Cd:Fe medidos a 4.2 K, em função da concentração de Fe

**Pág. 77**

**Figura 5.15** – Evolução do campo hiperfino a 4.2 K, dos filmes Cd:Fe com a concentração de Fe. A linha sólida é uma guia para os olhos.

**Pág. 78**

**Figura 5.16** – Espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe.

**Pág. 79**

**Figura 5.17** – (a) Campos hiperfinos e (b) áreas relativas em função da temperatura, para o filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe.

**Pág. 80**

**Figura 5.18** – Espectros Mössbauer com campo externo aplicado medidas a 15 K, para o filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe.

**Pág. 81**

**Figura 5.19** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo aplicado com a função de Langevin dada pela equação (2.51), medidos a 15 K. Inserido na figura é mostrado o cálculo do  $B_{hf}$  de saturação.

**Pág. 83**

**Figura 5.20** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo aplicado utilizando a função de Brillouin dada pela equação (2.57), medidos a 15 K.

**Pág. 84**

**Figura 5.21** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo por meio da equação (2.58), medido a 15 K.

**Pág. 85**

**Figura 5.22** – Espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 87**

**Figura 5.23** – Espectros Mössbauer com diferentes campos externos aplicados para o filme A com 1.5 % at. Fe, medidos a 20 K.

**Pág. 88**

**Figura 5.24** – (a) Cálculo do campo hiperfino de saturação. Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo aplicado (b) com a função de Langevin dada pela equação (2.51). (c) com a função de Brillouin dada pela equação (2.57). (d) com a equação (2.58).

**Pág. 89**

**Figura 5.25** – Espectros Mössbauer do filme B com 1.5 % at. Fe, medido em função da temperatura.

**Pág. 91**

**Figura 5.26** – Evolução das frações magnética e superparamagnética como função da temperatura para o filme B com 1.5 % at. Fe, e indicado a temperatura de bloqueio. A linha continua é uma guia para os olhos.

**Pág. 92**

**Figura 5.27** – Espectros Mössbauer medidos a 15 K e 20 K e com diferentes campos externos aplicados para o filme B com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 93**

**Figura 5.28** – (a) e (b) Campo hiperfino da componente SII-P e observado da componente SIII-NP medidos em função do campo externo a 15 K e 20 K, respectivamente. (c) e (d) Áreas relativas das componentes SI-P, SII-NP e DII\* medidos em função do campo externo aplicado a 15 K e 20 K, respectivamente. As linhas são guias para os olhos.

**Pág. 94**

**Figura 5.29** – Espectros Mössbauer medidos a 30 K e 40 K e com diferentes campos externos aplicados para o filmes B, com 1.5 % at. Fe

**Pág. 95**

**Figura 5.30** – (a) e (b) Campo hiperfino da componente SII-P e observado da componente SIII-NP medidos em função do campo externo a 30 K e 40 K, respectivamente. (c) e (d) Áreas relativas das componentes SI-P, SII-NP e DII\* medidos em função do campo externo aplicado a 30 K e 40 K, respectivamente. As linhas são guias para os olhos

**Pág. 96**

**Figura 5.31** – Campo hiperfino em função de  $TB_{ext}^{-1}$  e  $B_{ext}^{-1}$  mostrando o cálculo do campo hiperfino de saturação para o filmes B com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 97**

**Figura 5.32** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo aplicado (a) com a função de Langevin dada pela equação (2.51). (b) com a função de Brillouin dada pela equação (2.57). (c) com a equação (2.58).

**Pág. 97**

**Figura 5.33** – Campos hiperfinos e  $B_{obs}$  em função do campo externo para os três filmes Cd:Fe com 1 % e 1.5 % at. Fe

**Pág. 99**

**Figura 5.34** –  $\alpha$  em função da temperatura, a linha pontilhada, continua, quadrados fechados são os valores obtidos por medidas de espectroscopia Mössbauer para os filmes com 1.0 %, filmes A e B com 1.5 % respectivamente. Os triângulos, círculos e quadrados são os obtidos por medidas de magnetização.

**Pág. 100**

**Figura 5.35** – Momentos magnéticos máximos e mínimos por cluster obtidos em função do número de átomos obtidos da referência [33]. Inserida na figura se encontram os valores dos momentos magnéticos obtidos experimentalmente.

**Pág. 101**

**Figura 5.36** – Estrutura bi pirâmide trigonal para os clusters  $Fe_5$  (a) momentos alinhados, (b) com momentos inclinados um ângulo de  $33^\circ$  em direções opostas.

**Pág. 102**

**Figura 6.1** – Diagrama de fases Fe-Zn.

**Pág. 105**

**Figura 6.2** – (a) Medidas de EM a 7 K e 300 K para o filme  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$  com 0.5 % at. Fe e com  $\theta = 45^\circ$ , (b) Medido a 300 K e com  $\theta = 90^\circ$ . Onde  $\theta$  é o ângulo formado pela radiação gama e o plano do filme. (c) Deslocamento isomérico em função da cela de Wigner Seitz (WS), os círculos abertos são dados experimentais e os quadrados fechados valores experimentais.

**Pág. 106**

**Figura 6.3** – Difrátogramas de raios- X para os filmes  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$ , as concentrações de Fe são indicadas na figura. Note-se a textura dos filmes com 0.6, 1.5 % at. Fe.

**Pág. 108**

**Figura 6.4** – Parâmetros de rede obtido do refinamento dos difratogramas para os filmes  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$  com concentrações de 0.0, 0.2, 0.6, 1.5, 2.0, 3.5 % at. Fe. A linha continua é uma guia para os olhos.

**Pág. 109**

**Figura 6.5** – Espectro Mössbauer dos filmes  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$  com 0.2, 0.6, 2.0, 3.5 % at. Fe medidos a 300 K.

**Pág. 109**

**Figura 6.6** – Espectros Mössbauer dos filmes  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$  com 0.2, 0.6, 2.0, 3.5, 7.0, 11.0 % at. Fe medidos a 4.2 K.

**Pág. 110**

**Figura 6.7** – Deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) em função da concentração de Fe (0.2, 0.6 2.0, 3.5 % at. Fe) obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a 300 K e 4.2 K. São indicados com um ponto fechado o valor de  $\Delta E_Q$  reportado em outros trabalhos experimentais<sup>11,12,13</sup> e o valor teórico do deslocamento isomérico para átomos de Fe em sítios substitucionais na matriz de  $\text{Zn}^2$ .

**Pág. 111**

**Figura 6.8** – Variação da razão c/a em função de  $\Delta E_Q$ . Note-se o comportamento linear entre ambas. A linha continua é uma guia para os olhos.

**Pág. 112**

**Figura 6.9** – Espectro Mössbauer (a) in situ medido a 300 K e (b) ex situ medido a 4.3 K, para o filme com 0.6 % at. Fe Inserido nas figuras se mostra a geometria das medidas.

**Pág. 112**

**Figura 6.10** – Espectro Mössbauer para a amostra com c = 0.6 % at. Fe medido a 4.3 K com diferentes campos externos paralelos à direção do raio  $\gamma$  e perpendicular ao plano do filme. A geometria das medidas é inserida na figura.

**Pág. 114**

**Figura 6.11** – (a) Campo magnético efetivo em função de  $B_{\text{ext}}$ . (b) Campo hiperfino em função de  $B_{\text{ext}}$

**Pág. 116**

**Figura 7.1** – Resistência elétrica dos filmes  $\text{Zn}:\text{Fe}$  com diferentes concentrações atômicas de Fe indicadas na figura. (a) No intervalo de 1.5 K até 300 K. (b) No intervalo 1.5 K ate 35 K.

**Pág. 120**

**Figura 7.2** – Resistência elétrica dos filmes  $\text{Zn}:\text{Fe}$  com diferentes concentrações atômicas de Fe indicadas na figura. (a) No intervalo de 1.5 K até 300 K. (b) No intervalo 1.5 K ate 35 K. Note-se a escala logarítmica na temperatura

**Pág. 120**

**Figura 7.3** – Temperatura  $T_K$  da resistência mínima como uma função da concentração atômica de Fe. A linha pontilhada da o comportamento  $T_K(c)$  como esperado para um sistema Kondo.<sup>5</sup>

**Pág. 121**

**Figura 7.4** – Profundidade da resistência mínima em função da concentração de Fe. Note-se que para c: 2 % at. Fe há um afastamento do comportamento lineal. A linha sólida é uma guia para os olhos.

**Pág. 122**

**Figura 7.5** – Resistência elétrica sob campo externo de 5 T para a amostra Zn:Fe com  $c = 1\%$  at. Fe comparada com a medida sem campo externo ( $B_{ext} = 0$ ).

**Pág. 123**

**Figura 7.6** – Espectros Mössbauer para o filme Cd:Fe medidos a 300 K (a) para 0.5 % at. Fe (b) para 1.5 % at. Fe.

**Pág. 124**

**Figura 7.7** – Medidas de resistência elétrica: (a) em função da temperatura, (b) em função do logaritmo da temperatura, para os filmes Cd:Fe, com 0.5 e 1.5 % at. Fe.

**Pág. 125**

**Figura 7.8** – Medidas de resistência elétrica sob diferentes campos externos aplicados para os filmes Cd:Fe, com 0.5 e 1.5 % at. Fe.

**Pág. 125**

**Figura A.1** – Diagrama de fases Fe-Zn.

**Pág. 127**

**Figura A.2** – Difractogramas de raios- X para os filmes Zn:Fe, as concentrações de Fe são indicadas na figura, assim como as fases identificadas.

**Pág. 129**

**Figura A.3** – Espectros Mössbauer e distribuição de campos hiperfinos para os filmes Zn:Fe com  $c$ : 7.0, 11.0, 22.0, 32.0, 35.0, 41.0, 46.0, 100 % at. Fe medidos a 300 K.

**Pág. 130**

**Figura A.4** – Espectros Mössbauer e distribuição de campos hiperfinos para os filmes Zn:Fe com  $c$ : 7.0, 11.0, 22.0, 32.0, 35.0, 41.0, 46.0, 100 % at. Fe medidos a 4.2 K.

**Pág. 131**

**Figura A.5** – Parâmetros da componente  $\Omega$  em função da concentração de Fe obtidas, dos ajustes dos espectros Mössbauer, a  $T = 300$  K e 4.2 K. (a) área relativa. (b) Deslocamento isomérico. (c) Campo hiperfino.

**Pág. 133**

**Figura C.1** – Medidas de espectroscopia Mössbauer zero field cooling e field cooling. (a)  $T_R = 300$  K,  $B_R = 0$  T,  $B_{ext} = 0$  T. (b)  $T_R = 35$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{ext} = 0$  T. (c)  $T_R = 70$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{ext} = 0$  T.

**Pág. 138**

**Figura C.2** – Medidas de espectroscopia Mössbauer zero field cooling e field cooling com (a)  $T_R = 300$  K,  $B_R = 0$  T,  $B_{ext} = 0$  T. (b)  $T_R = 70$  K,  $B_R = 1$  T,  $B_{ext} = 0$  T.

**Pág. 138**

**Figura C.3** – Medidas de espectroscopia Mössbauer zero field cooling e field cooling com (a)  $T_R = 300$  K,  $B_R = 0$  T,  $B_{ext} = 7$  T. (b)  $T_R = 70$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{ext} = 7$  T.

**Pág. 139**

**Figura C.4** – Gráfico ilustrando os campos hiperfinos obtidos dos ajustes das medidas de espectroscopia Mössbauer ZFC e FC.

**Pág. 140**

**Figura C.5** – Espectros Mössbauer a  $T = 4.2$  K e com diferentes campos externos aplicados para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 140**

**Figura C.6** – Campos hiperfinos e áreas relativas das componentes SI-P, SII-NP e DII\* em função do campo externo aplicado medido a  $T = 4.2$  K para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 141**

**Figura C.7** - Espectros Mössbauer com campo externo de 1 T, medidos a diferentes temperaturas para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 142**

**Figura C.8** – Espectros Mössbauer com campo externo de 6 T e 7 T medidos a diferentes temperaturas para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 142**

**Figura C.9** – Campos hiperfinos e campos observados em função da temperatura para  $B_{ext} = 1$  T e 7 T, para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe

**Pág. 143**

**Figura C.10** – Áreas relativas em função da temperatura para  $B_{ext} = 1$  T e 7 T, para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe

**Pág. 144**

**Figura C.11** – Inverso do campo hiperfino e campo observado para as componentes SII-P e SIII-NP em função da temperatura para, o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 144**

## Lista de tabelas

**Tabela 4.1** – Momentos magnéticos médios, larguras das distribuições, diâmetro dos clusters e número de átomos, obtidos dos ajustes das curvas de magnetização em função do campo externo a diferentes temperaturas usando a equação 2.20.

**Pág. 39**

**Tabela 4.2** – Momento magnético, energia de anisotropia,  $\theta$  e número de átomos obtidos do ajuste utilizando a equação (2.30).

**Pág. 42**

**Tabela 4.3** – Parâmetros hiperfinos in situ do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe recém preparado.

**Pág. 43**

**Tabela 4.4** – Parâmetros hiperfinos ex situ obtidos do ajuste para o filme Ag:Fe com 1 % at. Fe em função da temperatura.

**Pág. 46**

**Tabela 4.5** – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste para o filme Ag:Fe com 1 % at. Fe com campo magnético externo a 30K.

**Pág. 49**

**Tabela 4.6** – Parâmetros obtidos dos ajustes dos campos hiperfinos em função do campo externo utilizando as equações (2.51), (2.57) e (2.58).

**Pág. 53**

**Tabela 4.7** – valores para  $\alpha$  e barreira de energia (KV) obtidas das medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer em função do campo externo ( $B_{ext}$ ) e a temperatura (T).

**Pág. 54**

**Tabela 4.8** – propriedades dos clusters imersos em filmes de Ag encontrados no presente trabalho.

**Pág. 60**

**Tabela 5.1** - Parâmetros hiperfinos para o filme Cd:Fe, com 0.6 % at. Fe.

**Pág. 65**

**Tabela 5.2** – Momentos magnéticos médios, larguras das distribuições, diâmetro e número de átomos, obtidos dos ajustes das curvas de magnetização em função do campo externo a diferentes temperaturas para os filmes de Cd:Fe.

**Pág. 72**

**Tabela 5.3** – Momento magnético,  $\alpha$ ,  $\theta$  e número de átomos obtidos do ajuste utilizando a equação (2.30), descrita no capítulo 2

**Pág. 73**

**Tabela 5.4** – Parâmetros hiperfinos dos filmes Cd:Fe, medidos a 80 K e 300 K.

**Pág. 75**

**Tabela 5.5** – Parâmetros hiperfinos do filmes Cd:Fe em função da concentração de Fe, obtidos a 4.2 K.

**Pág. 78**

**Tabela 5.6** – Parâmetros hiperfinos obtido das medidas do filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe, medido em função da temperatura. Para 10 K temos DII, DIII, SII e SIII que contribuem para a área total.

**Pág. 79**

**Tabela 5.7** – Campo hiperfino de saturação e energia de anisotropia magnética, obtidas das medidas do campo hiperfino em função da temperatura.

**Pág. 80**

**Tabela 5.8** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com campo externo aplicado medidos a 15 K, para o filme Cd:Fe, com 1.0 % at. Fe.

**Pág. 82**

**Tabela 5.9** – Parâmetros obtidos dos ajustes dos campos hiperfinos em função do campo externo, utilizando as equações (2.51), (2.57) e (2.58), obtidos a 15 K.

**Pág. 86**

**Tabela 5.10** – Parâmetros hiperfinos obtidos das medidas do filme Cd:Fe com 1.5 % at. Fe, em função da temperatura.

**Pág. 87**

**Tabela 5.11** – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer a 20 K com diferentes campos externos aplicados, para o filme A, com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 89**

**Tabela 5.12** – Parâmetros obtidos dos ajustes dos campos hiperfinos em função do campo externo utilizando a função de Langevin (equação 2.51), função de Brillouin (equação 2.57) e a equação 2.58, medidos a 20 K.

**Pág. 90**

**Tabela 5.13** – Parâmetros hiperfinos em função da temperatura obtido dos ajustes dos espectros mostrados na figura 5.25.

**Pág. 91**

**Tabela 5.14** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a 15 K e 20 K com diferentes campos externos aplicados, para o filme B com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 93**

**Tabela 5.15** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com campo externo aplicado para o filme B com 1.5 % at. Fe, medidos a 30 K e 40 K.

**Pág. 95**

**Tabela 5.16** – Parâmetros obtidos dos ajustes a diferentes temperaturas com a função de Langevin (equação 2.51), função de Brillouin (equação 2.57) e a equação 2.58, para o filme B com 1.5 % at. Fe

**Pág. 98**

**Tabela 5.17** – Energias de anisotropia e constantes de anisotropia para os filmes Cd:Fe com 1.0, 1.5 % at. Fe, obtidos das medidas de magnetização e Mössbauer em função do campo externo e a temperatura.

**Pág. 100**

**Tabela 5.18** – Propriedades dos clusters imersos em filmes de Cd encontrados no presente trabalho para os três filmes estudados.

**Pág. 103**

**Tabela 6.1** – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer das figura 6.5, e figura 6.6 medidos a  $T = 300$  K e  $T = 4.2$  K, respectivamente.

**Pág. 110**

**Tabela 6.2** – Parâmetros hiperfinos obtido do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na figura 6.9.

**Pág. 113**

**Tabela 6.3** – Valores do  $B_{ef}$  e  $B_{hf}$  para diferentes  $B_{ext}$ , obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com campo externo ( $B_{ext}$ ).

**Pág. 115**

**Tabela 6.4** – Comparação dos resultados obtidos na presente trabalho para o sistema Zn:Fe com os resultados encontrados na literatura para os sistemas Kondo Ag:Fe e Cu:Fe.

**Pág. 117**

**Tabela A.1** – Características estruturais dos intermetálicos Fe-Zn.

**Pág. 128**

**Tabela A.2** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer, medidos a  $T = 300$  K e a  $T = 4.2$  K. Note-se que são indicados os deslocamentos isoméricos correspondentes aos intermetálicos Fe-Zn. Os valores para os  $B_{hf}$  são valores médios.

**Pág. 132**

**Tabela B1** – Tempo após a preparação do filme na qual foram feitas as medidas Espectroscopia Mössbauer, difração de raios – X e magnetização, para o filme Ag:Fe.

**Pág. 135**

**Tabela C.1** – Medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo realizadas no 2<sup>do</sup> filme Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 136**

**Tabela C.2** – Parâmetros hiperfinos obtidos das medidas de espectroscopia Mössbauer FC e ZFC, para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 139**

**Tabela C.3** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com diferentes campos externos aplicados para o 2<sup>do</sup> filme Cd:Fe com 1.5 % at. Fe, medidas a  $T = 4.2$  K.

**Pág. 141**

**Tabela C.4** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes das medidas mostrada nas figuras C.7 e C.8 para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe.

**Pág. 143**

# Capítulo 1

## Introdução

O problema da localização do momento magnético de impurezas de Fe em matrizes metálicas e sua interação com a vizinhança são de grande interesse atual. A tentativa de medir a interação entre os elétrons de condução e o momento localizado nos átomos de metais de transição tem sido o centro de um esforço experimental nos últimos anos, buscando a confirmação de predições teóricas.

Os estudos microscópicos das interações entre as impurezas magnéticas e os elétrons de condução, e as condições nas quais um momento local poderia aparecer sobre uma impureza foi apresentada por primeira vez por Friedel<sup>1</sup> e a seguir por Anderson<sup>2</sup>. O modelo proposto por ele considera a superposição em energia da banda de condução com os níveis dos estados localizados da impureza. Tais estados distendidos são chamados de estados virtuais. Devido às interações de troca intra-atômica entre os elétrons  $d$  da impureza, é possível desdobrar o nível de energia desta camada em dois e, dependendo de seus valores com respeito aos da banda de condução, é possível formar um estado virtual no qual o número de elétrons com  $spin +\sigma$  é diferente daqueles de  $spin -\sigma$ , propiciando assim a formação de momento magnético. O modelo de Anderson<sup>2</sup> apresenta um hamiltoniano que inclui a energia cinética dos elétrons de condução, o nível de energia  $E_d$  dos estados da impureza, a energia de repulsão coulombiana  $U$  entre os elétrons localizados na impureza, os elementos da matriz  $V_{sd}$  que combinam os estados dos elétrons de condução e os estados  $d$ . O efeito deste termo é deslocar os estados  $d$  em uma quantidade:  $\Delta = \pi N_c(0) V_{sd}^2$ , onde  $N_c(0)$  é a densidade de estados dos elétrons da matriz perto da superfície de Fermi.

Momentos magnéticos locais de átomos  $3d$ ,  $4f$  ou  $5f$  em metais  $sp$  podem ser *quenched* devido à formação de um estado de spin compensado, devido ao efeito Kondo chamado de estado Kondo. O efeito Kondo em impurezas se manifesta como um mínimo na resistência elétrica a baixas temperaturas. Este efeito foi observado pela primeira vez em medidas de resistência de Au:Fe<sup>3</sup>. O problema foi intensamente estudado em sistemas de impurezas diluídas Au:Fe<sup>3</sup>, Rh:Fe<sup>3</sup>, Ag:Fe<sup>4</sup>, Cu:Fe<sup>5</sup>, Mo:Fe<sup>6</sup>, com uma temperatura mínima ( $T_K$ ) da ordem de 20 K, o mínimo da resistência elétrica foi associado à presença de momentos magnéticos nas impurezas, confirmado por uma dependência do tipo Curie-Weiss na susceptibilidade magnética (ou seja há formação de momento localizado). Esta dependência foi observada experimentalmente em ligas que apresentam um mínimo na resistência elétrica mas não em ligas que não apresentam o mínimo. Esta conclusão indica que a resistência mínima é uma consequência direta da interação entre o momento localizado e os elétrons de condução, a qual é em essência o chamado efeito Kondo<sup>7</sup>. No ano 1964 o trabalho de J. Kondo explica a aparição do mínimo da resistência.



Kondo assume uma interação entre o *spin* da impureza,  $\mathbf{S}$ , e o *spin* dos elétrons de condução,  $\mathbf{s}$ , com um hamiltoniano:

$$H_K = -J \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (1.1)$$

onde  $H_K$  é chamado de hamiltoniano de interação *s-d*, o qual é tratado como um potencial de perturbação e a constante de acoplamento (*exchange*) pode ter tanto valores positivos como negativos. No caso  $J < 0$  há um acoplamento antiferromagnético entre os *spins*  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{s}$ , e o cálculo da resistência elétrica resulta num termo logarítmico que aumenta a baixa temperatura e produz um mínimo na resistência. A expressão matemática é dada por:

$$\rho_{spin} = c\rho_M (1 + (3zJ/\varepsilon_F)\log T) \quad (1.2)$$

onde  $z$  é o numero de elétrons de condução por átomo,  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi,  $c$  a concentração das impurezas magnéticas. Assim, assumindo que a resistência pode ser a soma de 3 termos: o termo da resistência devido à rede ( $\sim T^5$ ), o termo da resistência residual ( $\rho_R$ ) e o termo dado pela expressão 1.2, teremos:

$$\rho = aT^5 + c(\rho_R + \rho_M) + c(3zJ\rho_M/\varepsilon_F)\log T. \quad (1.3)$$

A interação proposta por Kondo muda radicalmente o estado da impureza magnética ao variar a temperatura. Para altas temperaturas a impureza se comporta como um *spin* livre, enquanto que a baixas temperaturas se estabelece um estado “quase ligado” no qual os elétrons de condução tendem a “blindar” o momento magnético (pode-se 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:  $T_K \sim T_F \exp(-1/J/N(\varepsilon_F))$  onde  $T_F = \varepsilon_F/k_B$  é a temperatura de Fermi e  $N(\varepsilon_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi e  $J$  é a constante de acoplamento entre os elétrons de condução e a impureza magnética. Experimentalmente, espera-se observar na susceptibilidade magnética  $\chi(T)$  um comportamento tipo Curie-Weiss ( $\chi(T) \propto 1/(T + \theta)$ ) a  $T \gg T_K$  e uma saturação de  $\chi(T)$  a  $T \ll T_K$  devido à “blindagem” do momento magnético.

Isto foi comprovado experimentalmente, por exemplo, para impurezas de Fe em Zn usando a técnica de implantação iônica, combinada com o método de distribuição angular de tempo diferencial (TDPAD). Riegel<sup>1</sup> mostrou, com muita precisão, que impurezas de  $^{54}\text{Fe}$  não são magnéticas, isto é, que a susceptibilidade magnética local,  $(\beta-1)$ , dos íons de  $^{54}\text{Fe}$  num campo externo de 2 T é  $(\beta-1) \ll 0.01$ .

O efeito Kondo implica ausência de interação RKKY a qual é responsável pelo ordenamento magnético de longo alcance, devido ao qual os momentos magnéticos se acoplam via interação com os elétrons da banda de condução. Para entender melhor a existência desta competição vamos comparar a energia de Kondo dada por  $E_K = k_B T_K \sim \exp(-1/J/N(\varepsilon_F))$  com a energia de interação RKKY para um estado magneticamente ordenado dada por  $E_{RKKY} = k_B T_{RKKY} \sim C J^2 N(\varepsilon_F)$  (ordenamento de longo alcance), onde  $C$  é uma constante adimensional que depende dos detalhes da estrutura de bandas. Para  $1/J/N(\varepsilon_F)$  pequeno, a interação RKKY é dominante e um ordenamento magnético pode ser observado ao redor de  $T_{RKKY}$ . Quando  $1/J/N(\varepsilon_F)$  aumenta,  $T_K$  aumenta mais rapidamente que  $T_{RKKY}$  e o efeito Kondo reduz o momento magnético efetivo,

suprimindo o ordenamento ( $T_{\text{ord}} \sim \mu_{\text{ef}}^2 T_{\text{RKKY}}$ ) e assim, para valores acima de um valor crítico  $/J/N(\epsilon_F)_C$  um estado não magnético é esperado.

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.<sup>8-11</sup> 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 sido eliminadas, nos últimos anos, tanto melhorando as técnicas de preparação de amostras de sistemas não miscíveis quanto as aproximações nos modelos teóricos.

Novos formalismos como: *Real Space (RS) Linear Muffin Tin Orbital (LMTO) Atomic Sphere Approximation (ASA)*<sup>11,12</sup> e *Discrete Variational Methods (VDM)* têm sido utilizados para abordar o estudo de impurezas. Estes formalismos permitiram entender melhor o problema da formação do momento magnético do Fe quando ocupa sítios substitucionais e intersticiais na rede cristalina de uma matriz metálica.

Quando a concentração de impurezas aumenta, ou a amostra é aquecida ocorre um aumento da difusão dos íons de Fe, ocorrendo a formação de pequenos *cluster*. Quando estes têm dimensões nanométricas, muitas das propriedades físicas e químicas não só mudam significativamente em relação às correspondentes para o material *bulk*, mas também dependem fortemente da morfologia e distribuição de seus tamanhos. Os efeitos de tamanho dominam o comportamento magnético dos *clusters* individuais, aumentando sua relevância com o decréscimo do tamanho. Em materiais nano-estruturados a fração da superfície é dominante e como resultado as propriedades físicas do *bulk* tendem a desaparecer em favor das propriedades da superfície. Conseqüentemente propriedades como o momento magnético, temperatura de Curie e a energia da anisotropia mudam em relação ao material *bulk*. O comportamento magnético da superfície do *cluster* é muito diferente do comportamento no interior (*core*) por causa da coordenação atômica distinta, concentração e natureza dos defeitos presentes em ambas regiões. Assim, o *core* usualmente apresenta um arranjo de *spins* similar ao do material *bulk*, enquanto uma alta desordem magnética ocorre na superfície. A competição entre ambas ordens magnéticas, da superfície e do *core*, determinam o estado magnético da partícula, o qual pode ser muito diferente daquele de uma partícula com um único domínio, com uma perfeita ordem magnética correspondente ao material *bulk*.

A forte dependência de muitas propriedades físicas e químicas com o tamanho pode dar origem a materiais com propriedades únicas. Por exemplo, a dependência forte do momento magnético com o tamanho das partículas pode gerar comportamento diferenciado levando a sua classificação como novo material.

Em átomos livres o momento magnético é maximizado de acordo com as regras de Hund. Em contraposição, a delocalização dos elétrons e a formação de bandas em combinação com o campo cristalino levam a um *quenching* quase total do momento orbital e uma forte diminuição do momento magnético do *spin*, em sistemas ferromagnéticos (*bulk*). Correspondentemente, para nanopartículas, o momento magnético total e a relação entre o momento orbital e de spin não é dada por uma simples interpolação entre os valores limites do átomo livre e o sistema *bulk*. Pelo contrário é observado um comportamento oscilatório com picos para determinados

tamanhos de *clusters*<sup>13</sup>. Muitas explicações têm sido propostas, mas uma compreensão detalhada deste fenômeno ainda não está estabelecida.

Experimentalmente, propriedades estruturais e magnéticas de partículas muito pequenas são difíceis ou às vezes impossíveis de medir. Assim, a questão da evolução das propriedades magnéticas com o seu tamanho e a estruturas geométricas dos *clusters* representa um tópico muito interessante e um desafio para a pesquisa.

As novas propriedades de *clusters* nanométricos têm renovado o interesse na investigação de suas propriedades magnéticas quando embebidos em matrizes metálicas, não magnéticas. O regime mais atrativo é o de sistemas formados por Fe em Cd, Ag, Cu e Pb os quais são imiscíveis no equilíbrio termodinâmico, enquanto, é possível introduzir certa concentração de átomos de Fe nestes metais pela técnica de condensação de vapor em baixas temperaturas.

Devido aos grandes avanços nas técnicas experimentais de preparação de amostras<sup>14</sup>, é possível retomar a investigação do comportamento de impurezas em vários metais. A impureza de Fe é especialmente apropriada para tais estudos, devido a suas características magnéticas e a possibilidade de ser usada como sonda de prova nas medidas de espectroscopia Mössbauer. Mostrou-se, por exemplo, que é possível preparar amostras com matrizes de Zn, Cd, Ag, Pb, Yb contendo impurezas de <sup>57</sup>Fe com concentrações de 0.5 % at. Fe por meio da técnica de condensação de vapor sobre um substrato mantido a temperaturas muito baixas<sup>15</sup>. As amostras foram estudadas principalmente *in situ* por espectroscopia Mössbauer do <sup>57</sup>Fe, o interesse principal desses estudos em alguns casos foi obter informação sobre o deslocamento isomérico dos sítios substitucionais na rede hcp do Zn e comparar seus resultados com cálculos teóricos *ab-initio*<sup>16</sup> e em outros casos foi determinar a localização dos átomos de Fe e a existência de momento magnético.

Na presente tese se estenderá os experimentos para (i) medidas de resistência elétrica em função da temperatura e (ii) Medidas de espectroscopia Mössbauer do <sup>57</sup>Fe, a baixas temperaturas e com campo externo aplicado. Os experimentos (i) podem nos dar informação sobre a possível existência de um estado Kondo, se for encontrado um mínimo da resistência elétrica. Os estudos em (ii) dão informação do momento magnético local  $\mu$  do Fe e sua possível mudança com o campo externo. Experimentos semelhantes têm sido realizados para estudar o efeito Kondo de impurezas de Fe em diversas matrizes como Ag<sup>4</sup>, Cu<sup>5</sup>, Mo<sup>6</sup> (Au, Pt, Pd, Rh)<sup>17</sup>. Não temos conhecimento de estudos Mössbauer do <sup>57</sup>Fe em matriz de Zn. Além disso, deve-se mencionar que nossos estudos são feitos em concentrações atômicas de Fe relativamente acima do limite geralmente aceito para sistemas puros de Kondo. Isto porque mesmo usando <sup>57</sup>Fe estamos no limite da concentração para manter uma relação sinal/ruído aceitável.

Estamos interessados em saber qual é o comportamento de *nanoclusters* frente ao efeito Kondo que é bem conhecido para impurezas magnéticas. Assim, depois de caracterizar o sistema **Zn:Fe** vamos a investigar o efeito Kondo em nanoclusters de Fe no sistema **Cd:Fe** no espectro Mössbauer.

Na presente tese também são apresentados dados experimentais e propriedades magnéticas de nano *clusters* de Fe embebidas em matrizes hospedeiras de Ag e Cd as quais são caracterizadas pela espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização. Os resultados são comparados com cálculos teóricos reportados na literatura.

A tese está dividida em 6 capítulos. No *Capítulo 1 – Introdução* é feita uma introdução às impurezas de Fe em matrizes metálicas e a formação de nanopartículas nestas matrizes. No

*Capítulo 2 – Conceitos básicos e métodos de análise*, é feita uma revisão de alguns conceitos básicos do magnetismo de pequenas partículas e detalhados os métodos empregados na análise das medidas de magnetização em função do campo externo, e campos hiperfinos obtidos das medidas de espectroscopia Mössbauer. No *Capítulo 3 - Detalhes Experimentais*, é feita uma descrição do método de preparação dos filmes, do criostato empregado na preparação e do criostato usado para medidas de espectroscopia Mössbauer. No *Capítulo 4 – Sistema Ag:Fe*, *Capítulo 5 – Sistema Cd:Fe*, *Capítulo 6 – Sistema Zn:Fe*, *Capítulo 7 – Evidência para o efeito Kondo no sistemas Zn:Fe e Cd:Fe*, são apresentados os resultados experimentais obtidos para os sistemas **Ag:Fe**, **Cd:Fe**, **Zn:Fe** respectivamente. Parte dos resultados que não contribuem para a análise são colocados no apêndice para registro.

## Referências

- [1] D. Riegel, L. Buermann, K. D. Gross, M. Luszik-Bhadra, S. N. Mishra, Phys. Rev. Lett. **61**, 2129 (1988).
- [2] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [3] P. J. Ford, T.E. Whall, J.W. Loram, Phys. Rev. **B** Vol. 2 (6) 1547 (1970).
- [4] P. Steiner and S. Hufner, Phys. Rev. B **12**, 842 (1975).
- [5] R. B. Frankel, N. A. Blum, Brian B. Schwartz, Duk Joo Kim, Phys. Rev. Lett. **18** (24), 1051 (1967).
- [6] M. P. Sarachik, E. Corenzwit, L.D. Longinotti, Phys. Rev. **135** A1041 (1964).
- [7] J. Kondo, Progr. Theor. Phys. **32** (1), 37 (1964).
- [8] N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H Dererichs, N. Stefanou, Phys. Rev. B **55**, 4157 (1997).
- [9] T. Beuerle, K. Hummler, C. Elsässer, M. Fähnle, Phys. Rev. B **49**, 8802 (1994).
- [10] D.E. Ellis, D. Guenzburger, Phys. Rev. B **31**, 1514 (1985).
- [11] S. Frota-Pessoa, Phys. Rev. **B** 46, 14 570 (1992).
- [12] H. M. Petrilli, S. Frota-Pessoa, Phys. Rev. B 48, 7148 (1993).
- [13] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain, W. A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **71**, 4067 (1993).
- [14] M. A. Morales, E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **66**, 144422 (2002).
- [15] M. A. Morales, E. Baggio-Saitovitch, S. Frota-Pessoa, Phys. Rev. B **68**, 094430 (2003).
- [16] L. A. Terrazos, S. Frota-Pessoa, Phys. Rev. B **56**, 13035 (1997).
- [17] T. A. Kitchens, R. D. Taylor, Phys. Rev. B **9**, 344 (1974).

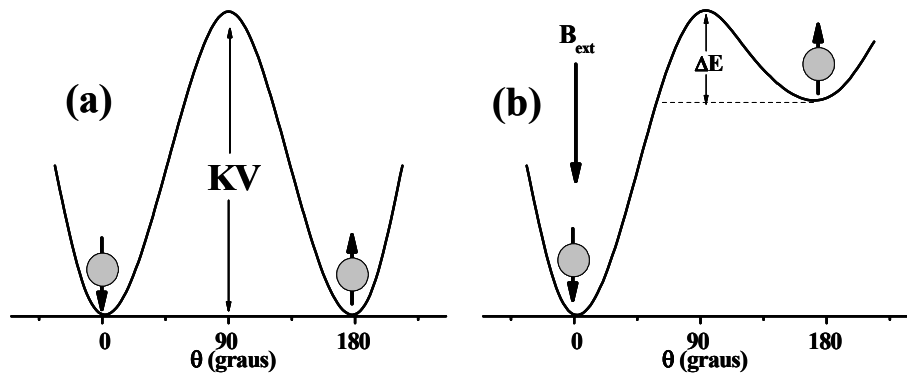
## Capítulo 2

### Conceitos básicos e métodos de análise

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos sobre magnetismo de pequenas partículas e também os métodos a serem utilizados na análise das medidas de magnetização em função do campo externo e dos campos hiperfinos obtido por meio da espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo.

#### 2.1 – Anisotropia Magnética

A anisotropia magnética é a propriedade que determina a orientação preferencial da magnetização espontânea ao longo de certas direções características. Existem diferentes contribuições para a anisotropia magnética<sup>1,2</sup>: anisotropia cristalina, de forma, stress, superfície e de troca. No caso de pequenas partículas com monodomínio a anisotropia magnética é muito relevante, pois a maior ou menor dificuldade em reverter a direção de magnetização depende diretamente desta propriedade.



**Figura 2.1** – (a) Energia de anisotropia dada pela equação (2.1) sem campo externo (b) Energia de anisotropia na presença de um campo externo ( $B_{ext}$ ), equação (2.2).

Em pequenas partículas é possível definir uma constante de anisotropia efetiva uniaxial (K), o qual leva em conta as contribuições para a anisotropia magnética, a qual tem a expressão matemática:

$$E = KVsen^2\theta \quad (2.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo que forma a magnetização com o eixo de fácil magnetização,  $V$  é o volume da partícula. Assim a equação (2.1) apresenta dois mínimos de energia dados por  $\theta = 0$  e  $\theta = 180^\circ$ , a separação dos dois mínimos é dada pela barreira de energia  $KV$  que tem que ser vencida para que a partícula passe de um mínimo de energia a outro. Na figura 2.1a é mostrada a energia de anisotropia em função do ângulo  $\theta$ , na ausência de campo externo e pode ser apreciado que se a energia térmica da partícula ( $k_B T$ ) for maior que  $KV$  a partícula pula de uma posição de equilíbrio a outra, se  $K_B T < KV$  a partícula permanece num das posições de equilíbrio.

Na presença de um campo magnético aplicado ( $B_{ext}$ ) a energia da partícula é dada por:

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu B_{ext} \cos \theta \quad (2.2)$$

onde  $\mu$  é o momento magnético da partícula. Assim, os momentos magnéticos na direção do campo externo são favorecidos e a barreira de energia vem dada por:

$$\Delta E = KV \left( 1 - \frac{B_{ext}}{B_o} \right) \quad (2.3)$$

onde  $B_o = 2K/M_s$  e  $M_s$  é a magnetização de saturação espontânea das partículas. Na figura 2.1b se mostra a energia da partícula na presença de um campo externo.

## 2.2 – 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<sup>3</sup>:

$$\tau = \tau_0 e^{E/k_B T} \quad (2.4)$$

onde  $E = KV$  é conhecida como energia de ativação,  $K$  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 vencida para que a partícula inverta a magnetização. Para  $k_B T \gg E$ ,  $\tau$  tende a ser muito menor que o tempo característico de uma medida, e a partícula se encontra no estado superparamagnético. Por outro lado, se  $k_B T \ll E$ ,  $\tau$  pode ser muito maior que o tempo de observação, e a magnetização da partícula permanece bloqueada no mesmo mínimo local de energia. É importante enfatizar que a definição, se uma partícula é superparamagnética ou não, depende do tempo característico de medida. Por exemplo, numa medida magnética dc o tempo de medida é da ordem de 100 s,

enquanto numa medida de espectroscopia Mössbauer o tempo é da ordem de  $10^{-8}$  s, portanto uma partícula que parece bloqueada em medidas de Mössbauer pode ser superparamagnética em medidas convencionais.

Se for assumido um tempo de medida é de 100 s e  $\tau_0$  da ordem de  $10^{-10}$  s da equação (2.4) é possível definir um volume crítico  $V_c$  abaixo do qual a partícula está no estado superparamagnético:

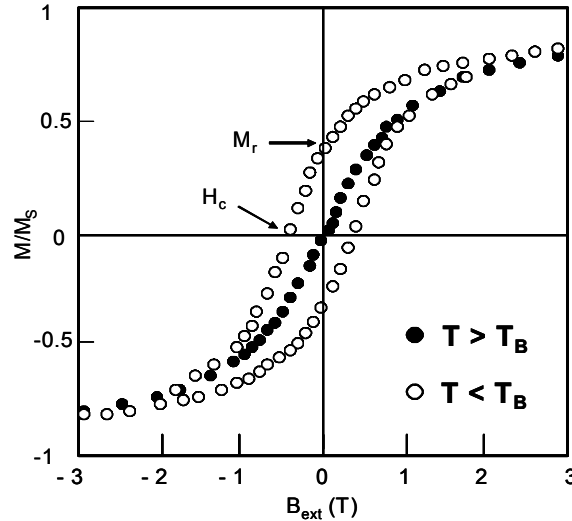
$$V_c \cong 25 \frac{k_B T}{K} \quad (2.5)$$

Também é definida uma temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) considerando partículas de volume  $V_0$ :

$$T_B \cong \frac{KV_0}{25k_B} \quad (2.6)$$

Durante o tempo de medida as partículas de volume  $V_0$  estarão no estado superparamagnético para temperaturas maiores que  $T_B$  e no estado bloqueado para temperaturas menores que  $T_B$ .

Assim o valor de  $T_B$  define dois regimes: Para  $T < T_B$  as partículas se comportam de forma equivalente ao ferromagnetismo, no qual as curvas de magnetização em função do campo externo apresentam histerese isto é o campo coercitivo ( $H_c$ ) e a magnetização remanescente ( $M_r$ ) são diferentes de zero. Para  $T > T_B$  as partículas tem um comportamento superparamagnético e as curvas de magnetização não apresentam histerese, isto é  $H_c = M_r = 0$ . Na figura 2.2 são apresentadas duas curvas de magnetização medidas para  $T < T_B$  e  $T > T_B$  ilustrando os comportamentos típicos das curvas de magnetização do regime bloqueado e superparamagnético, respectivamente.

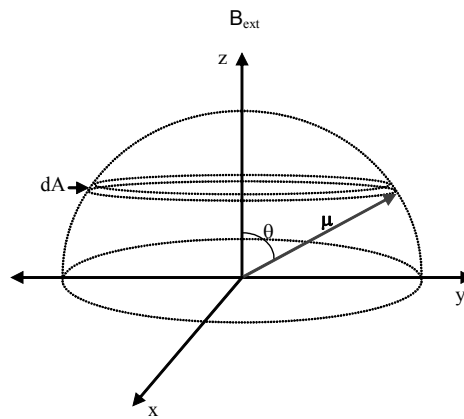


**Figura 2.2** – Curvas de magnetização em função do campo externo. Para  $T < T_B$  a curva mostra uma histerese típica de um sistema bloqueado ( $H_c \neq 0$ ,  $M_r \neq 0$ ). Para  $T > T_B$  a curva apresenta um comportamento superparamagnético ( $H_c = M_r = 0$ )

## 2.3 – Superparamagnetismo

Em partículas magnéticas muito pequenas a direção da magnetização pode flutuar por causa da energia térmica, quando a energia de anisotropia ( $KV$ ) é muito pequena quando comparada com  $k_B T$ . Enquanto o campo magnético externo tende a alinhar os momentos magnéticos, as flutuações térmicas tendem a desalinhá-los. Este comportamento é denominado de superparamagnetismo. Esta denominação é dada pelo fato de estes sistemas apresentarem propriedades análogas aos paramagnetos, com um momento magnético efetivo muito maior.

### 2.3.1 - Magnetização isotérmica de partículas pequenas



**Figura 2.3** – Sistema de coordenada utilizada no cálculo da magnetização de partículas em um campo externo  $B_{ext}$  e com anisotropia zero.

Para estudar a magnetização de pequenas partículas superparamagnéticas será considerado um conjunto de partículas com monodomínio, cada uma com um momento  $\mu$ , anisotropia desprezível e não apresentando interações entre elas. Nesta formulação, o momento angular não é quantizado e a magnetização pode encontrar-se em qualquer ângulo em relação ao campo externo aplicado. Apesar do magnetismo ser um fenômeno essencialmente quântico, podemos considerar o momento magnético como um vetor clássico, assumindo que os momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula estão ferromagneticamente acoplados e permanecem fortemente acoplados mesmo durante uma rotação do momento total (conhecido por rotação coerente). Portanto, o tratamento estatístico deste sistema pode seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo, só com momentos magnéticos muito maiores. Agora consideramos que as partículas se encontram a uma temperatura  $T$  em um campo externo  $B_{ext}$ , de modo análogo ao paramagnetismo clássico, como mostrado na figura 2.3. Cada momento magnético tem certa energia potencial dada por<sup>2</sup>:

$$E = -\mu \cdot B_{ext} = -\mu B_{ext} \cos\theta \quad (2.7)$$



$$dn = KdA \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = 2\pi K \exp\left(\frac{\mu B_{ext} \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta \quad (2.8)$$

O número de momentos entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  é proporcional a  $dA$  multiplicado pelo fator de Boltzmann:

$$dn = KdA \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = 2\pi K \exp\left(\frac{\mu B_{ext} \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta \quad (2.9)$$

$dA$  é calculado de acordo com a figura 2.1,  $K$  é um fator de proporcionalidade, determinado pelo

fato que:  $\int_0^n dn = n$ , se  $a = \mu B_{ext}/k_B T$  temos então que:  $n = 2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta d\theta$

multiplicando o número de momentos magnéticos  $dn$  pela contribuição  $\mu \cos\theta$  de cada momento, e integrando sobre o número total de momentos, teremos a magnetização total  $M$ :

$$M = \int_0^n \mu \cos\theta dn = 2\pi K \mu \int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta \cos\theta d\theta \quad (2.10)$$

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta d\theta} \quad (2.11)$$

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta d\theta} \quad (2.12)$$

$$M = n\mu \left( \coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (2.13)$$

mas  $n\mu$  é o momento máximo que o material poderia ter, correspondente ao alinhamento perfeito de todos os momentos com o campo magnético externo. Essa é a magnetização de saturação  $M_S$  dada por:

$$\frac{M}{M_S} = \coth\left(\frac{\mu B_{ext}}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{\mu B_{ext}}\right) = L\left(\frac{\mu B_{ext}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

onde  $L$  é a chamada função de Langevin. A equação (2.14) descreve a magnetização de partículas superparamagnéticas em função do campo externo, para uma temperatura  $T$  a qual é descrita pela função de Langevin.

### 2.3.2 - Magnetização em função da temperatura de partículas pequenas.

As medidas de magnetização em função da temperatura podem ser realizadas de duas formas. Na primeira a amostra é resfriada sem a aplicação de campo externo até uma temperatura menor que a temperatura de bloqueio é então aplicado um pequeno campo da ordem de 20 Oe e logo é medida a magnetização em função da temperatura. Esta curva é chamada de *Zero field cooling* (ZFC) (figura 2.4 a). Nesta modalidade para  $T < T_B$  os momentos magnéticos se encontram orientados de forma aleatória com  $\langle M \rangle = 0$ , pois a energia térmica não é suficiente para permitir que os momentos possam transpor a barreira de energia. Para  $T > T_B$  a energia térmica satisfaz a condição  $\tau \approx \tau_m$  e as partículas com volume  $V_c$  (equação (2.5)) adquirem uma magnetização dada pela equação (2.14).

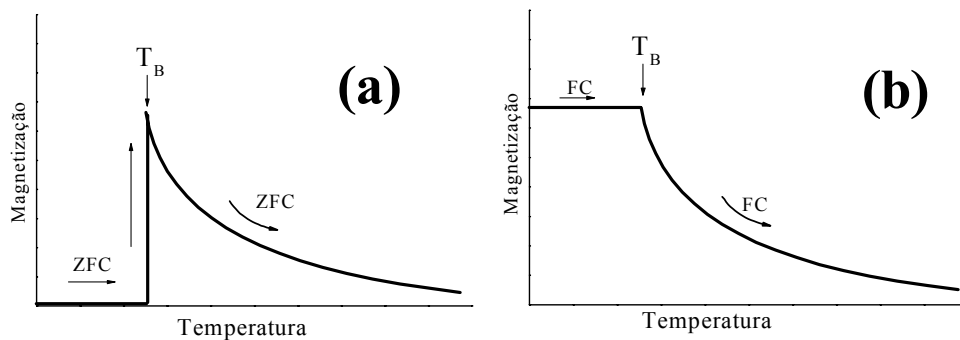


Figura 2.4 – Gráfico ilustrando as curvas de (a) magnetização ZFC, (b) magnetização FC.

Na segunda medida a amostra é resfriada com a aplicação de um pequeno campo externo e medida a magnetização em função da temperatura. Esta curva é chamada de *Field cooling* (FC) (figura 2.4 b). Quando as partículas são resfriadas abaixo da temperatura de bloqueio os momentos magnéticos são congelados e  $\langle M \rangle \neq 0$  e se mantém constante para  $T < T_B$ . Para  $T > T_B$  é satisfeita a condição (2.5) e as partículas com volume  $V_c$  adquirem a magnetização dada pela equação (2.14).

## 2.4 – Análise das medidas de Magnetização

Para a análise das curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético externo aplicado serão considerados modelos que levam em conta a distribuição de momentos magnéticos das partículas, efeitos de anisotropia e efeito das interações entre partículas.

### 2.4.1 – Sistema de partículas não-interagentes e com distribuição de momentos magnéticos

Para esta análise será considerado que a magnetização das partículas acima da temperatura de bloqueio segue a função de Langevin dada por:

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu B_{ext}}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{\mu B_{ext}}\right) \quad (2.15)$$

Se é introduzida uma distribuição de momentos magnéticos do tipo log-normal<sup>4,5</sup>:

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln\left(\frac{\mu}{\langle\mu\rangle}\right)\right]^2\right] \quad (2.16)$$

onde  $\langle\mu\rangle$  é o momento magnético médio das partículas e  $\sigma$  é a dispersão da distribuição. Então a magnetização é obtida combinando as equações (2.15) e (2.16) integrando sobre todos os valores de  $\mu$ :

$$M(B_{ext}, T) = \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu B_{ext}}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.17)$$

com a magnetização de saturação:

$$M_s = \int_0^{\infty} \mu f(\mu) d\mu = N \langle\mu\rangle \quad (2.18)$$

$N$  é o número de partículas por unidade de volume:

$$N = \int_0^{\infty} f(\mu) d\mu \quad (2.19)$$

Assim de (2.17) e (2.18) a magnetização reduzida pode ser escrita:

$$\frac{M(B_{ext}, T)}{M_s} = \frac{\int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu B_{ext}}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu}{\int_0^{\infty} \mu f(\mu) d\mu} \quad (2.20)$$

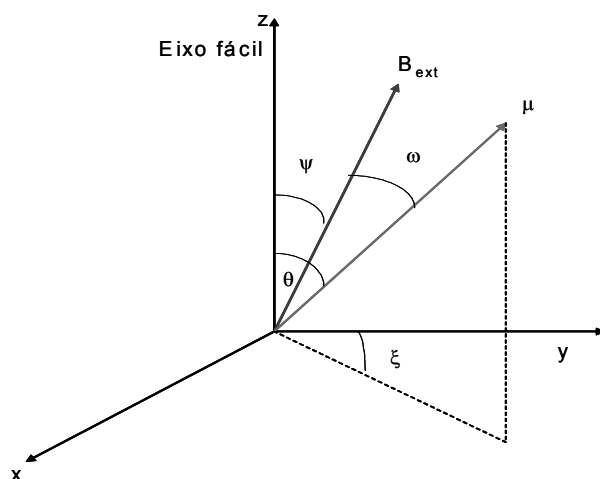
Para o ajuste das curvas de magnetização em função do campo externo com a equação (2.20) foi utilizado um programa de computador em linguagem *Fortran* desenvolvido especialmente para a simulação de curvas de magnetização cedido pelo Prof. M. Knobel da UNICAMP.

O programa lê uma curva de magnetização experimental e realiza o ajuste com uma função de magnetização do tipo Langevin, com peso dado por uma distribuição de momentos magnéticos tipo

log-normal. As entradas da rotina de minimização são: a magnetização de saturação ( $M_s$ ), momento magnético médio ( $\langle \mu \rangle$ ), largura da distribuição log-normal ( $\sigma$ ) e temperatura de medida ( $T$ ). Os parâmetros obtidos do ajuste são: a magnetização de saturação ( $M_s$ ); momento magnético da partícula ( $\langle \mu \rangle$ ) e largura da distribuição log-normal ( $\sigma$ ).

## 2.4.2 – Sistema de partículas interagentes com anisotropia.

Cálculos da magnetização para partículas pequenas<sup>6</sup>, considerando os efeitos de anisotropia por meio do parâmetro  $\alpha = KV/k_B T$ , têm mostrado que se  $\alpha < 2$  os efeitos de anisotropia praticamente desaparecem e as partículas seguem o comportamento clássico descrito pela função de Langevin equação (2.14). Para o cálculo de expressões analíticas da magnetização levando em conta os efeitos da anisotropia<sup>7-9</sup> é considerando um sistema composto por partículas pequenas, com uma anisotropia do tipo uniaxial e com o eixo fácil de magnetização, orientado em um ângulo  $\psi$  com o campo externo aplicado,  $B_{ext}$ , como é mostrado na figura 2.5.



**Figura 2.5** – Sistema de coordenada utilizada no cálculo da magnetização de partículas em um campo externo  $B_{ext}$  e com anisotropia orientada um ângulo  $\theta$  com a direção de fácil magnetização.

O eixo fácil tem a direção  $z$  do sistema de coordenadas, a energia da partícula pode ser escrita:  $E = KVsen^2\theta - \mu B_{ext} cos\omega$ , onde  $K$  é a constante de anisotropia,  $V$  é o volume por partícula,  $\omega$  o ângulo entre o momento magnético de cada partícula  $\mu$  e o  $B_{ext}$ ,  $\psi$  o ângulo entre o campo externo e o eixo fácil de magnetização. A magnetização média é dada pelo valor médio de  $\langle cos\omega \rangle$ :

$$M(\beta, \alpha, \psi) = M_s \langle cos\omega \rangle = M_s \frac{\partial Z / \partial \beta}{Z} \quad (2.21)$$

com  $\beta = B_{ext} M_s V / k_B T$ ,  $M_s$  a magnetização de saturação e  $\alpha = KV / k_B T$ . A função de partição  $Z$  é dada por:

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(-\alpha \text{sen}^2 \theta + \beta \cos \omega) \text{sen} \theta d\theta d\xi \quad (2.22)$$

o ângulo  $\omega$  é determinado da figura 2.5:  $\cos \omega = \cos \theta \cos \psi + \text{sen} \theta \text{sen} \psi \cos \xi$ , então a equação (2.22) é:

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(-\alpha \text{sen}^2 \theta + \beta \cos \theta \cos \psi + \beta \text{sen} \theta \text{sen} \psi \cos \xi) \text{sen} \theta d\theta d\xi \quad (2.23)$$

a qual pode ser reduzida para uma integral simples, introduzindo a função modificada de Bessel de ordem zero  $I_0(Z)$ :

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \exp(-\alpha \text{sen}^2 \theta) \cosh(\beta \cos \theta \cos \psi) I_0(\beta \text{sen} \theta \text{sen} \psi) \text{sen} \theta d\theta \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \int_0^{\pi/2} \exp(-\alpha \text{sen}^2 \theta) \left[ \begin{array}{l} \cosh(\beta \cos \theta \cos \psi) I_1(\beta \text{sen} \theta \text{sen} \psi) \text{sen} \theta \text{sen} \psi + \\ \sinh(\beta \cos \theta \cos \psi) I_0(\beta \text{sen} \theta \text{sen} \psi) \cos \theta \cos \psi \end{array} \right] \text{sen} \theta d\theta \quad (2.25)$$

a magnetização é calculada com as equações (2.24), (2.25) e (2.21).

No caso de **anisotropia zero**:

$$Z(\beta) = \frac{\sinh \beta}{\beta}; \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\cosh \beta}{\beta} - \frac{\sinh \beta}{\beta^2} \quad (2.26)$$

e a equação (2.21) é:

$$M(\beta) = M_s \left( \coth \beta - \frac{1}{\beta} \right) \quad (2.27)$$

a equação (2.27) é a mesma que a equação (2.13) obtida na seção anterior.

No caso de uma **anisotropia diferente de zero**, e com todas as partículas alinhadas com o campo externo, a equação (2.21) em combinação com (2.24) e (2.25) é:

$$\frac{M(\beta, \alpha)}{M_s} \cong \tanh \beta - \frac{1}{2\alpha} \left( \frac{\beta}{\cosh^2 \beta} + \tanh \beta \right) + \frac{\beta}{(2\alpha)^2} \quad (2.28)$$

E no caso limite que  $\alpha \rightarrow \infty$  se tem:

$$\frac{M(\beta, \alpha \rightarrow \infty)}{M_s} = \tanh\beta \quad (2.29)$$

Finalmente, considerando  $\beta = \frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}$  a equação (2.28) fica:

$$\begin{aligned} \frac{M(B_{ext}, \alpha)}{M_s} &\cong \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{1}{2\alpha}\left(\frac{T-\theta}{T}\right)\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)} \cosh^{-2}\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) + \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right)\right) \\ &+ \left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right)\left(\frac{1}{2\alpha}\left(\frac{T-\theta}{T}\right)\right)^2 \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde a temperatura real T, foi substituída por uma temperatura efetiva (T-θ) para levar em conta os efeitos das interações. θ tem o mesmo significado que na lei de Curie-Weiss e espera-se que forneça informações sobre as interações entre as partículas<sup>11</sup>.

### 2.4.3 – Ajuste das curvas de magnetização ZFC e FC

Para o ajuste das curvas de magnetização ZFC e FC será considerado que o tempo de escala da medida é de  $\tau_m = 100$  s, a temperatura de bloqueio para a partícula de volume v é dada por a equação (2.6).

Para  $T > T_B$ , o momento magnético da partícula se encontra em equilíbrio com o tempo de medida, e assim, está no estado superparamagnético. Neste caso, a magnetização de um conjunto de partículas idênticas seguirá a função de Langevin, equação (2.14):

$$M(T) = M_s \left[ \coth\left(\frac{M_s(T)VB_{ext}}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{M_s(T)VB_{ext}} \right] \quad (2.31)$$

onde V é o volume das partículas,  $B_{ext}$  é o campo magnético externo aplicado e  $M_s(T)$  é a magnetização de saturação que depende da temperatura. Para  $\frac{M_s(T)VB_{ext}}{k_B T} \ll 1$  a equação (2.31)

pode ser aproximada por:

$$M(B_{ext}, T) = \frac{M_s^2(T)VB_{ext}}{3k_B T} \quad (2.32)$$

Para  $T < T_B$ , o momento da partícula é bloqueado e a magnetização depende da historia magnética. A magnetização *Zero field cooling* e *Field cooling* são, respectivamente<sup>10</sup>:

$$M_{ZFC}^{bl}(T) = \frac{M_S^2(T)}{3K} B_{ext} \quad (2.33)$$

$$M_{FC}^{bl}(T) = \frac{M_S^2(T)V}{2k_B T_B} B_{ext} \approx \frac{25M_S^2(T)}{3K} B_{ext} \quad (2.34)$$

onde  $M_{ZFC}^{bl}$  e  $M_{FC}^{bl}$  representam a magnetização no estado bloqueado ( $T < T_B$ ) e com:  $T_B \approx \frac{KV}{25k_B}$ .

Se agora é introduzida uma distribuição de tamanhos de partículas, pode ocorrer uma distribuição de temperaturas de bloqueio  $T_B$ , então as magnetizações ZFC e FC são, respectivamente, combinando as equações (2.32), (2.33), (2.34) e ponderadas por uma distribuição do tipo log normal, dadas pelas equações (2.16):

$$\frac{M_{ZFC}(T)}{M_S} = \frac{M_S^2(T)B_{ext}}{3k_B T} \frac{1}{\Lambda} \int_0^{v_m(T)} V^2 f(V) dV + \frac{M_S^2(T)B_{ext}}{3K} \frac{1}{\Lambda} \int_{v_m(T)}^{\infty} V f(V) dV \quad (2.35)$$

$$M_{FC}(T) = \frac{M_S^2 B_{ext}}{3k_B T} \frac{1}{\Lambda} \int_0^{v_m(T)} V^2 f(V) dV + \frac{25M_S^2(T)B_{ext}}{3K} \frac{1}{\Lambda} \int_{v_m(T)}^{\infty} V f(V) dV \quad (2.36)$$

onde  $\Lambda = \int_0^{\infty} V f(V) dV$  e  $f(V)$  é a distribuição de tamanhos (volume). O volume limite,  $v_m(T)$  é igual a  $25k_B T/K$ , é o máximo volume da partícula no estado paramagnético. A primeira integral representa a contribuição das partículas paramagnéticas, enquanto a segunda corresponde ao estado bloqueado.

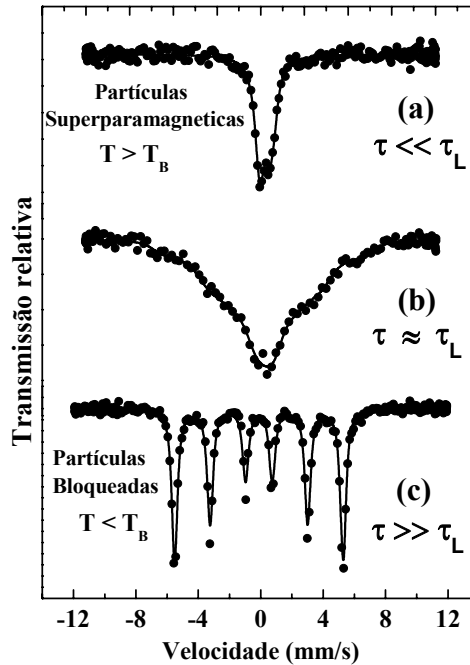
## 2.5 – Espectros Mössbauer de pequenas partículas

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 com um tempo de relaxação  $\tau$ , na espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$   $\tau_L$  é da ordem de  $10^{-8} - 10^{-9}$  s. Este 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 figura 2.6 a.

No caso intermediário  $\tau \approx \tau_L$  são observados espectros Mössbauer complexos as quais apresentam linhas largas, ver figura 2.6 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 figura 2.6 c. Na figura são mostrados espectros Mössbauer ilustrando as 3 situações.



**Figura 2.6** – Espectros Mössbauer (a) típico de partículas em estado paramagnético ( $\tau \ll \tau_L$ ). (b) para  $\tau \approx \tau_L$  (c) típico de partículas bloqueadas ( $\tau \gg \tau_L$ ).

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  $10^{-8} - 10^{-9}$  s e no caso de medidas de magnetização da ordem de 100 s. Da equação (2.4) pode ser observado que  $\tau$  depende fortemente da magnitude da barreira de energia KV, a qual separa as duas direções de fácil magnetização. Conseqüentemente estudos Mössbauer na vizinhança de  $T_B$  dão informação sobre estes parâmetros. Na prática, uma amostra com pequenas partículas exibe uma distribuição de tamanhos. Numa dada temperatura algumas partículas se encontraram abaixo de  $T_B$ , enquanto outras podem se encontrar acima de  $T_B$ , o que é observado nos espectros Mössbauer como um espectro formado por componentes magnéticas e paramagnéticas.

### 2.5.1 – Campo hiperfino em pequenas partículas abaixo a temperatura de bloqueio

Para pequenas partículas a energia magnética pode ser dada como uma função da direção dos cosenos  $u_x, u_y, u_z$  do vetor magnetização:

$$E = E(u_x, u_y, u_z) \quad (2.37)$$



bem abaixo da temperatura de bloqueio superparamagnética o vetor magnetização permanece em uma das direções de fácil magnetização (definido pela direção  $z$ ), com uma probabilidade finita que forme um pequeno ângulo com a direção de fácil magnetização.

O tempo de correlação das flutuações do vetor magnetização em torno da direção de fácil magnetização é pequeno comparado com o tempo de escala da espectroscopia Mössbauer e o desdobramento magnético observado no espectro é proporcional ao valor médio do campo hiperfino:

$$B_{obs} = B_{sat} \langle u_z \rangle \quad (2.38)$$

Deve-se enfatizar que o campo hiperfino de saturação  $H_0$  em micro cristais é em geral diferente do observado em cristais grandes (*bulk*), à mesma temperatura.

Se  $u_z = (1 - u_x^2 - u_y^2)^{1/2}$ , a energia magnética pode ser expressa como uma função de duas variáveis  $u_x$  e  $u_y$ . Assim  $\langle u_z \rangle$  pode ser calculada utilizando a expressão:

$$\langle u_z \rangle = \frac{\int du_x \int du_y e^{-E(u_x, u_y)/k_B T} (1 - u_x^2 - u_y^2)^{1/2}}{\int du_x \int du_y e^{-E(u_x, u_y)/k_B T}} \quad (2.39)$$

abaixo da temperatura de bloqueio o vetor magnetização permanece perto da direção fácil magnetização e só pequenos valores de  $u_x$  e  $u_y$  são considerados. Então podemos fazer uso das aproximações  $u_z = (1 - u_x^2 - u_y^2)^{1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}(u_x^2 + u_y^2)$ . Além disso, escolhendo os eixos  $x$  e  $y$  tais que

$\frac{\partial^2 E}{\partial u_x \partial u_y} = 0$ , podemos substituir  $E = E(u_x, u_y)$  pelos primeiros termos da serie de Taylor:

$$E = E(u_x, u_y) = E_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right)_0 u_x^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right)_0 u_y^2 + \dots \quad (2.40)$$

Os exponenciais na equação (2.39) são pequenos para grandes valores de  $u_x$  e  $u_y$ , assim podemos fazer as integrações entre  $+\infty$  e  $-\infty$  sem introduzir erros significativos. Usando estas aproximações e integrando se obtém o resultado:

$$\frac{B_{obs}}{B_{sat}} = 1 - \frac{1}{2} k_B T \left( \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right)_0^{-1} + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right)_0^{-1} \right) \quad (2.41)$$

Esta aproximação é válida somente quando a energia térmica é muito menor do que a energia da anisotropia. A segunda derivada pode ser escrita como um produto do volume da partícula e de um parâmetro  $k_x$  ou  $k_y$ , que são relacionados à constante de energia da anisotropia magnética:

$$\frac{B_{obs}}{B_{sat}} = 1 - \frac{k_B T}{2V} \left( \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_y} \right) \quad (2.42)$$

onde  $k_x$  e  $k_y$  são definidos como:

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right) = k_x V; \quad \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right) = k_y V \quad (2.43)$$

introduzindo uma “constante efetiva da energia de anisotropia” definida pela equação:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_y} \right) \quad (2.44)$$

Encontrando:

$$\frac{B_{obs}}{B_{sat}} = 1 - \frac{k_B T}{kV} \quad (2.45)$$

No caso de anisotropia uniaxial  $\left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right)_0 = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right)_0$  nós encontramos pelo uso da equação (2.41):

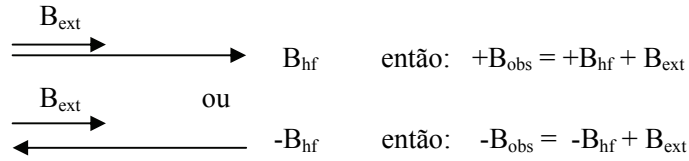
$$\frac{B_{obs}}{B_{sat}} = 1 - k_B T \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right)_0^{-1} \quad (2.46)$$

Quando a anisotropia é dada por  $E(\theta) = KV \sin^2 \theta$  encontramos que  $k = 2K$  e se obtém o resultado:

$$\frac{B_{obs}}{B_{sat}} = 1 - \frac{k_B T}{2KV} \quad (2.47)$$

## 2.5.2 – Variação dos campos hiperfinos com o campo externo

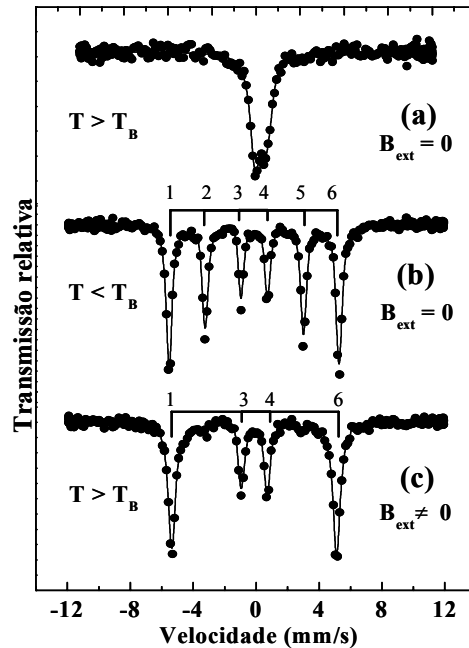
Em presença de um campo externo o núcleo de Fe sente um campo,  $B_{obs}$ , que é a resultante da soma do campo hiperfino e o campo externo aplicado ( $B_{ext}$ ). Assim, duas orientações do campo hiperfino relativas ao campo externo são possíveis  $B_{hf}$  e  $-B_{hf}$ .



para nosso estudo será considerado que  $B_{\text{hf}} < 0$  correspondendo à contribuição de contato de Fermi que é proporcional à densidade local de *spins* no núcleo, e proporcional à magnetização no sítio do Fe. As contribuições orbitais de impurezas 3d ao magnetismo do Fe, em matrizes metálicas podem ser consideradas nulas. Uma evidência disto é o estudo da susceptibilidade local no sistema Au:Fe (10 ppm em Fe) feito por Steiner e colaboradores<sup>12</sup>, onde a contribuição orbital encontrada é menor que o erro experimental. Assim, o campo hiperfino será determinado pela relação:

$$B_{\text{hf}} = B_{\text{ext}} + B_{\text{obs}} \quad (2.48)$$

Se as partículas tem um ordenamento ferromagnético ou ferrimagnético é de esperar uma polarização dos momentos magnéticos na direção do campo externo e assim a probabilidade de transição  $\langle 3/2 \mid \rightarrow \langle 1/2 \mid$  correspondentes a  $\Delta m = 0$  terão intensidade nula. Isto é visto nos espectros Mössbauer como uma ausência das linhas e absorção 2 e 5



**Figura 2.7** – Espectros Mössbauer para pequenas partículas (a) para  $T > T_B$ , com um comportamento paramagnético. (b) para  $T < T_B$  com um ordenamento magnético. (c)  $T > T_B$  e com um campo magnético externo, mostrando a ausência das linhas 2 e 5 correspondentes a uma transição  $\Delta m = 0$ .

Na figura 2.7 são apresentados os espectros Mössbauer para  $T > T_B$  e  $T < T_B$  sem campo magnético externo mostrando o comportamento paramagnético e ordenamento espontâneo das partículas, respectivamente (figuras 2.7 a e b). Na figura 2.7 é apresentado o mesmo espectro Mössbauer para  $T > T_B$  em presença de um campo externo, mostrando a ausência das linhas 2 e 5, indicando uma polarização dos momentos magnéticas na direção do campo externo.

Para a análise dos campos hiperfinos obtido das medidas de espectroscopia Mössbauer com campos externos serão considerados os seguintes modelos:

### 2.5.3 – Sistema de partículas interagentes sem anisotropia.

#### (a) Função de Langevin

Será considerado o comportamento clássico descrito pela função de Langevin, assumindo que a energia de anisotropia magnética é insignificante comparada com a energia Zeeman da partícula, sob a ação de um campo externo. O campo hiperfino médio é essencialmente proporcional à função de Langevin<sup>13</sup>, sendo dado por:<sup>13-16</sup>

$$B_{hf}(B_{ext}, T) = B_{obs} + B_{ext} = B_{sat} L(x) \quad (2.49)$$

onde  $B_{sat}$  é o campo hiperfino de saturação,  $T$  a temperatura absoluta,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $n$  o número de átomos de Fe por *cluster*,  $B_{ext}$  é o campo magnético externo e  $L(x)$  é a função de Langevin dada por:

$$L\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) = \coth\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{k_B(T-\theta)}{n\mu B_{ext}} \quad (2.50)$$

Assim, o campo hiperfino é obtido combinando as equações (2.49) e (2.50) na seguinte equação:

$$B_{hf}(B_{ext}, T) = B_{obs} + B_{ext} = B_{sat} \left[ \coth\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{k_B(T-\theta)}{n\mu B_{ext}} \right] \quad (2.51)$$

Para altos campos externos ( $n\mu B_{ext} / k_B T \geq 2$ ) a equação (2.51) pode ser aproximada por:

$$B_{hf}(B_{ext}, T) = B_{obs} + B_{ext} = B_{sat} \left[ 1 - \frac{k_B(T-\theta)}{n\mu B_{ext}} \right] \quad (2.52)$$

Estas relações (2.51) e (2.52) foram utilizadas para a determinação do tamanho de partículas de micro cristais como, por exemplo, Fe metálico<sup>15,17</sup>, Ni<sup>18</sup>, Co<sup>19</sup>, liga Fe-Co<sup>20</sup>, ligas amorfas de Fe-C<sup>21</sup> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>22</sup> com bons resultados.

### (b) Função de Brillouin

Quando o momento angular é quantizado podemos assumir que a quantização dos *spins* tem um comportamento como o *spin* 1/2, isto é só orientações relativas 0 e 180 em relação ao campo externo são permitidas. São permitidos dois estados aos quais correspondem dois momentos magnéticos opostos e dois termos de energia:

$$|1\rangle: \mu_1^z = \mu \rightarrow B_{sat} \quad E_1 = -\mu_1^z B_{ext} = -\mu B_{ext} \quad (2.53)$$

$$|2\rangle: \mu_1^z = -\mu \rightarrow -B_{sat} \quad E_2 = -\mu_2^z B_{ext} = \mu B_{ext} \quad (2.54)$$

Assim, o campo hiperfino é dado por:

$$B_{hf} = \frac{-B_{sat} \cdot p^- + B_{sat} \cdot p^+}{p^- + p^+} \quad (2.55)$$

onde  $p^+$  e  $p^-$  as populações dos estados  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  dadas por:  $p^+ = e^{-x}$  e  $p^- = e^x$ , com  $x = n\mu B_{ext} / k_B T$  então o campo hiperfino é dado por:

$$B_{hf} = B_{sat} \left( \frac{p^+ - p^-}{p^- + p^+} \right) = B_{sat} \left( \frac{e^{-x} - e^{+x}}{e^{+x} + e^{-x}} \right) = B_{sat} \tanh(x) \quad (2.56)$$

onde  $\tanh(x)$  é a função de Brillouin para  $J=1/2$  e  $x = n\mu B_{ext} / k_B T$

$$B_{hf} = B_{sat} \tanh \left( \frac{n\mu B_{ext}}{k_B (T - \theta)} \right) \quad (2.57)$$

Na equação (2.57) foi introduzida a temperatura  $\theta$  para levar em conta as interações entre partículas.

#### 2.5.4 - Sistema de partículas interagentes com anisotropia.

Para levar em conta os efeitos da anisotropia na análise dos campos hiperfinos será utilizada a equação (2.30) obtida na seção 2.12, e considerando que o campo hiperfino é proporcional à magnetização<sup>23</sup> e assim, se pode reescrever a equação (2.30):

$$\begin{aligned} \frac{B_{hf}}{B_{sat}} \cong & \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{1}{2\alpha}\left(\frac{T-\theta}{T}\right)\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)} \cosh^{-2}\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) + \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right)\right) \\ & + \left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right)\left(\frac{1}{2\alpha}\left(\frac{T-\theta}{T}\right)\right)^2 \end{aligned} \quad (2.58)$$

No caso de uma forte anisotropia, i.e  $\alpha \rightarrow \infty$  se obtém a mesma relação que (2.29) e (2.57) para os campos hiperfinos:

$$\frac{B_{hf}}{B_{sat}} \cong \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) \quad (2.59)$$

## Referências

- [1] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism* (Wiley, New York, 1964).
- [2] B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Material*, Addison-Wesley, London, (1972).
- [3] L. Néel, *J. Phys. Rad.* **11**, 65 (1950).
- [4] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**(10) 1997
- [5] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, *Phys. Rev. B* **57** (5) 1998.
- [6] M. Respaud, *J. Appl. Phys.* **86**, 556 (1999).
- [7] D.A Garanin, *Phys. Rev. B* **54** (4) 3250 (1996).
- [8] P. J. Cregg, L. Bessais, *J. Magn. Magn. Mat.* **202**, 554 (1999).
- [9] R.W. Chantrell, N.Y. Ayoub, J. Popplewell, *J. Magn. Magn. Mat.* **53**, 199 (1985).
- [10] E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett.* **85A**, 489 (1979).
- [11] M. El-Hilo, R.W. Chantrell, K. O'Grady, *J. Appl. Phys.* **84**, 51, 14 (1998).
- [12] P. Steiner, D. Gumprecht, W. V. Zdrojewski, S. Hufner, *J. De Physique, Colloque C6* supplément 12, 35, 6-523 (1974)
- [13] S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsoe, *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol 2, ed. R.L. Cohen (Academic Press, New York, (1980).
- [14] S. Morup, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 2, ed. G.J. Long (Plenum Press, New York) in Press. (1980).
- [15] S. Morup, H. Topsoe, B.S. Clausen, *Phys. Scripta* **25**, 713 (1982).
- [16] F. Bodker, S. Morup, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6555 (1992).
- [17] P.H. Christensen, S. Morup, J.W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* **89**, 4898 (1985).
- [18] S. Morup, B.S. Clausen, H. Topsoe, *J. de Phys. Colloq.* **40** C2- 78 (1979).
- [19] S. Morup, J.D. Pedersen, Y. Maksimov, H. Topsoe, B.S. Clausen, *Proc. Indian National Science Academy, Intern. Conf. On the Applications of the Mössbauer Effect*, Jaipur, India, p.463. (1981).
- [20] P.H. Christensen, S. Morup, B.S. Clausen, H. Topsoe, *Proc. 8<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Berlin (West) (Verlag chemie) Vol. II, p. 545. (1984).
- [21] S. Morup, B.R. Christensen, J. Van Wonerghem, M.B. Madsen, S.W. Charles, S. Wells, *J. Magn. Magn. Mat.* **67** 249 (1987).
- [22] T. Shinjo, *Surface Sci.* **12**, 51 (1991).
- [23] S. Morup, *J. Magn. Magn. Mat.*, **37**, 39 (1983).

## Capítulo 3

### Detalhes Experimentais

#### 3.1 - Congelamento do vapor (*vapor quenching*)

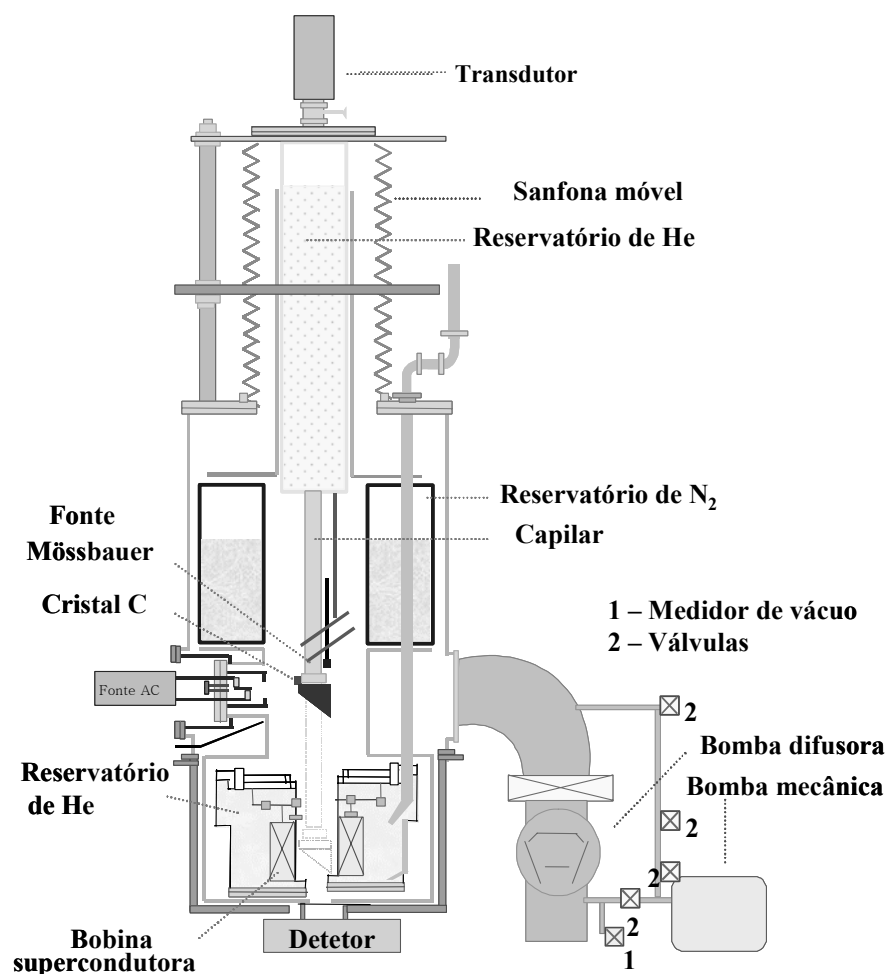
O congelamento de vapor é uma técnica baseada na deposição sobre um substrato frio, dos vapores produzidos ao aquecer os materiais em temperaturas suficientemente altas. Esta técnica envolve, geralmente, elevadas taxas de resfriamento, da ordem de  $10^{10}$  K/s<sup>1</sup>, comparadas com outras técnicas como *melt-spinning*, na qual pequenas gotas de líquido são congeladas à razão de  $10^6$  K/s<sup>2</sup>. Com estas elevadas taxas de resfriamento é possível reduzir rapidamente a mobilidade atômica do material depositado no substrato frio, limitando a difusão térmica<sup>3</sup>, e também absorver o calor de condensação sem alterar significativamente a temperatura do substrato. Este procedimento permite estender o limite de solubilidade de dois metais em relação ao diagrama de fase em equilíbrio. No presente trabalho, usamos a técnica de co-deposição do vapor (CV) para produzir filmes com pequenas frações com três metais que não apresentam miscibilidade com o Fe: Ag, Cd, Zn.

#### 3.2 - Criostato evaporador

A Figura 3.1 apresenta o esquema do criostato-evaporador<sup>4</sup> utilizado em nosso trabalho. Este equipamento permite fazer medidas de espectroscopia Mössbauer em uma geometria de transmissão, com aplicação de campo magnético externo de até 4 T, além de medidas de resistividade elétrica, no intervalo de temperatura de 7 a 300 K. Estas medidas podem ser realizadas sem a manipulação da amostra, isto é, *in situ*. O criostato-evaporador é composto de 4 partes: (1) Sistema de Ultra Alto Vácuo, (2) Sistema criogênico, (3) Sistema evaporador, (4) Sistemas de medida *in situ*.

**O Sistema de Ultra alto Vácuo** consiste de uma bomba mecânica e uma difusora, com vazão de 1250 l/s, que utiliza uma armadilha a nitrogênio líquido. Não obstante o grande volume da câmara de vácuo é possível atingir com facilidade vácuos de  $2 \times 10^{-7}$  mbar à temperatura ambiente, descendo até  $5 \times 10^{-9}$  mbar após abastecer o criostato com He líquido, uma vez que o recipiente de He funciona como uma bomba criogenica. O criostato também contém um medidor de vácuo que permite determinar as pressões parciais dos gases residuais e vapores orgânicos (CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) presentes na câmara e produzidos pela bomba difusora.

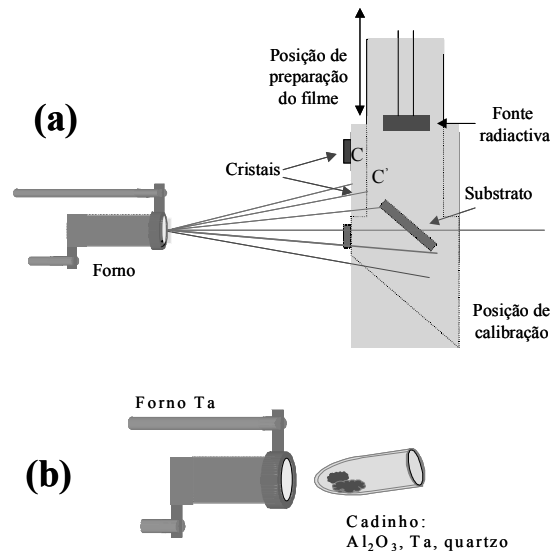




**Figura 3.1** – Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises *in situ* dos filmes.

O **Sistema criogênico** é composto por um tanque de N<sub>2</sub> líquido, situado na parte superior, que é usado como blindagem térmica e, servindo 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 para medidas *in situ* de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo. Além desses dois tanques, há um *insert* que refria a fonte radiativa pela circulação de He líquido. O suporte para o substrato está localizado na extremidade deste, conforme pode ser visto na figura 3.1.

O **Sistema evaporador** consiste de dois fornos resistivos de tântalo, dispostos de tal 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<sub>2</sub> líquido. O material de cada elemento a ser evaporado é inserido num cadinho, que é colocado no forno de Ta, como mostrado na figura 3.2b. Os cadinhos utilizados em nosso trabalho foram de alumina para o ferro e prata e de Ta para o cádmio e zinco. Os fornos de Ta são alimentados por duas fontes de correntes, trabalhando no intervalo de 30- 120 A e 1-2 v.



**Figura 3.2 – (a) Vista lateral do cabeçote na posição de evaporação sobre o cristal  $C'$ . (b) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação dos materiais.**

O material evaporado é condensado sobre um substrato de *Kapton*, o qual está colocado sobre um porta-substrato que fica no cabeçote da extremidade inferior do *insert* (figura 3.2a). O cabeçote é feito de cobre e sobre ele encontra-se um sensor de temperatura. Este sensor é um diodo do tipo GaAlAs, da *Lakeshore*, calibrado para trabalhar numa faixa de temperatura de 1,4 K até 325 K. Além deste sensor térmico, o cabeçote contém um resistor de 500  $\Omega$ , usado para aquecer a amostra, nas medidas em função da temperatura.

### 3.3 - Preparação dos 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:

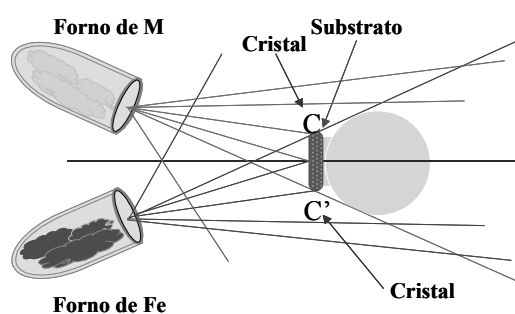
**A focalização dos fornos** (alinhamento dos fornos em relação à região em torno do centro do substrato), com a finalidade de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano do substrato. A divergência dos feixes depende da pressão de vapor de cada um dos elementos e, em alguns casos, pode acontecer que,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

**O controle da composição**, é realizado com a finalidade de determinar previamente a composição dos elementos na fase a ser formada. 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 em 5 MHz. A variação na frequência devido à massa depositada sobre ele é dada pela expressão<sup>5</sup>:

$$\Delta f = -1,8 \times 10^{-8} (g/cm^2) m / A = -1,8 \times 10^{-8} (g/cm^2) t < \rho_{\text{filme}} >$$

onde:  $m$  é a massa,  $A$  é a área,  $t$  é a espessura e  $\langle \rho_{\text{filme}} \rangle$  é a densidade média do filme. Para programar a preparação de um filme é preciso determinar as correntes necessárias para alimentar cada um dos fornos, de maneira que as taxas de deposição de cada um dos feixes do vapor metálico sejam compatíveis com a composição dos metais desejada para os filmes. No caso do sistema  $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$  a relação entre as variações de frequência é dada por:

$\Delta f^{\text{Fe}} / \Delta f^{\text{M}} = (x / 1 - x) M^{\text{Fe}} / M^{\text{M}}$  onde  $M^{\text{Fe}}$  e  $M^{\text{M}}$  são os pesos atômicos dos elementos Fe e M (Ag, Cd, Zn), respectivamente. Para fazer este controle usam-se dois cristais de quartzo, dispostos tal como indicado na figura 3.3, de uma vista superior. Nesta figura, C corresponde ao cristal central usado para determinar a composição nominal do sistema que se deseja preparar. C' é o cristal mais próximo da amostra, usado para acompanhar a deposição e verificar se a taxa se mantém constante.



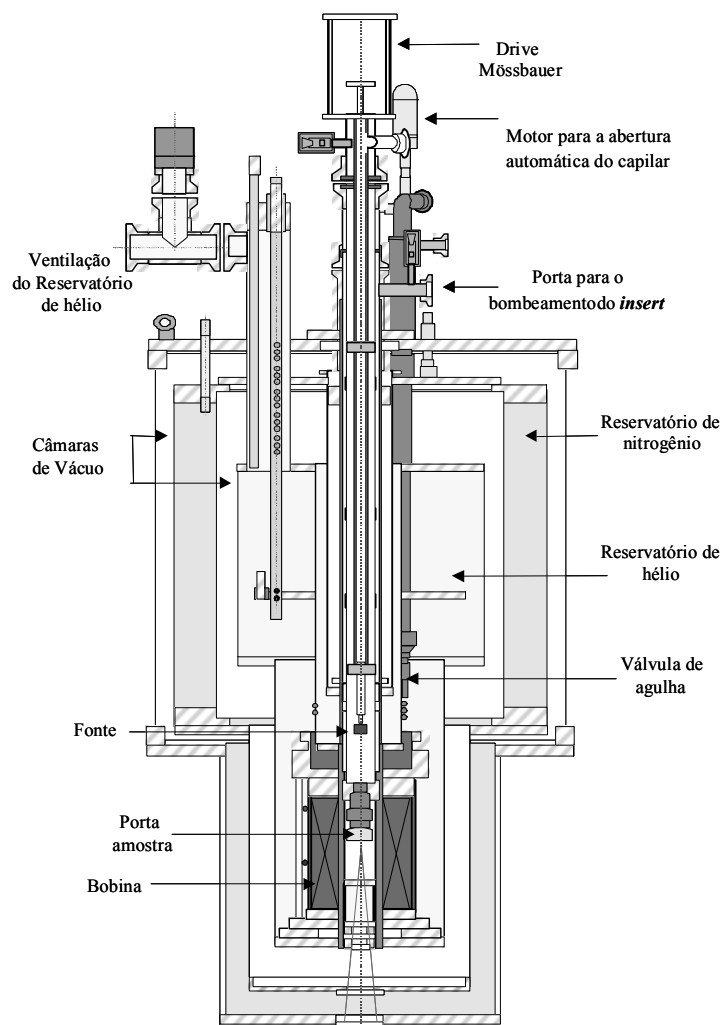
**Figura 3.3** – Corte transversal da câmara de evaporação visto de cima.

**A limpeza do substrato,** com a finalidade de garantir uma boa adesão do filme. Em nosso caso, usou-se como substrato o *Kapton*, o qual é bastante transparente aos raios gama de 14.4 KeV e possui uma boa condutividade térmica a baixas temperaturas. Quando o substrato está bem acoplado à fonte fria, ele transporta tanto o calor de condensação como a radiação térmica dos fornos, sem elevar significativamente a temperatura do filme que está sendo formado. Para a limpeza, o *Kapton* é submerso em detergente neutro *Extran* MA O<sub>2</sub>, da marca Merck, por 24 horas. A seguir, é lavado com água destilada e, finalmente, com acetona até ficar limpo e seco.

**A deposição do filme.** Uma vez determinadas as voltagem e correntes correspondentes às variações de frequência adotado e atingido um bom vácuo ( $2 \times 10^{-8}$  mbar), tem início a deposição do filme. Sua espessura "média" é estimada através dos valores das taxas obtidas no cristal.

### 3.4 - Criostato para medidas de Espectroscopia Mössbauer (*Superconducting Magnet System*)

Neste trabalho, os espectros Mössbauer em função da temperatura e com campo magnético externo aplicado, em geometria de transmissão, foram obtidos utilizando o criostato *Oxford* que possibilita o resfriamento da amostra até 1.5 K e dispõe de um campo magnético de até 10 Teslas. Este criostato foi adquirido com apoio da *Volkswagen Foundation* da Alemanha.



**Figura 3.2** – Criostato Oxford - *Superconducting Magnet System*

Basicamente, o *Superconducting Magnet System* (figura 3.4) consiste de duas unidades principais: um *insert*, contendo o suporte da amostra, unidade de *drive*, fonte radioativa, aquecedor, sensores, etc., e um criostato contendo a bobina supercondutora. O *insert* possui duas câmaras: a câmara maior interna contém a haste do *drive* e a fonte radioativa, preenchida com gás de troca (Além disso, é possível colocar um sensor de temperatura e um sensor de campo magnético). A câmara externa contém o suporte da amostra e o sensor de temperatura. Esta câmara externa é fechada com um “copo” com janela ótica e selada com silicone a vácuo. Posteriormente, na câmara da amostra é introduzida uma pequena quantidade de gás de troca, mas sem quebrar completamente o vácuo.

O criostato possui uma câmara de vácuo de isolamento; um reservatório de nitrogênio líquido; outra câmara de vácuo de isolamento (ambas as câmaras de vácuo estão conectadas); um reservatório de hélio líquido no fundo do qual está montada verticalmente a bobina supercondutora, de tal modo que a cavidade da bobina se encontra alinhada com a câmara mais interna do criostato. O *insert* é colocado ao longo desta câmara, de modo que a amostra fique no meio da bobina supercondutora.

A bobina supercondutora consiste de um número de seções de solenóides co-axiais feitos de um fio supercondutor, e uma das suas principais vantagens é a de operar em um modo persistente. Neste tipo de operação, o circuito supercondutor é fechado para formar um circuito contínuo, o que permite que a fonte de corrente externa possa ser desligada. A câmara do criostato que contém o *insert* é mantida com um fluxo constante de hélio a 4,2 K, através de um capilar proveniente do reservatório de He. Este fluxo constante de gás é controlado automaticamente através de uma válvula automática de acordo com a temperatura desejada. Adaptado a este compartimento há um sistema de bombeamento de hélio, que permite baixar a temperatura até 1,5 K. A eletrônica para medidas de espectroscopia Mössbauer de transmissão é a convencional. O *drive* é fixado na parte superior do *insert* e o movimento senoidal da fonte é realizado através de uma haste que vai por dentro da câmara mais interna do *insert*. O detector é colocado embaixo do criostato, alinhado à janela ótica.

### 3.5 – Magnetômetro – SQUID

O *Magnetic Property Measurement System* (MPMS), da empresa *Quantum Design*, foi utilizado para a obtenção das curvas de magnetização e histerese em função da temperatura. Este dispositivo consiste de um criostato, onde é inserido o dispositivo para medidas, um console contendo a eletrônica digital, o compressor e a fonte de corrente do sistema, um dispositivo *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), um eletroímã supercondutor e o sistema de controle de temperatura, além da interface com o usuário (computador PC e software). O Magnetômetro SQUID é capaz de realizar medidas com campos magnéticos de até 5.5 T e na faixa de temperatura de 2 K a 400 K. O controle de temperatura é feito através de aquecedores (*heaters*) na região da amostra, combinado com o controle de fluxo de hélio no interior da região da amostra. O eletroímã é alimentado por uma fonte de corrente externa. Devido às características da bobina supercondutora, isto é realizado com um consumo mínimo de energia e em regime de correntes confinadas no interior do eletroímã supercondutor, proporcionando maior estabilidade e baixo ruído de campo nas medidas.

Nesta tese foram realizadas medidas de magnetização em função do campo externo (0 – 5 T) a diferentes temperaturas (2 K – 300 K) e nas modalidades chamadas zero field cooling e field cooling com a aplicação de um campo magnético da ordem de 20 Oe.

## Referências

- [1] W. Buckell, *Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances*, pag. 713, Elsevier (1981).
- [2] A. L. Greer, *Science* **267**, 1947 (1995).
- [3] K. Chopra, *Thin film phenomena*, Chapter III, pag. 137, (Mc. Graw-Hill Book Company) (1969).
- [4] E. Baggio-Saitovitch, *Terra J, Litterst F. J. Phys. Rev. B* **39**(10) 6403-6408 Part A, Apr 1 (1989).
- [5] K. Chopra, *Thin film phenomena*, Chapter III, pag. 92, (Mc. Graw-Hill Book Company) (1969).

# Capítulo 4

## Sistema Ag:Fe

### 4.1 - Introdução

O conhecimento das propriedades magnéticas de *clusters* de Fe é de grande importância científica e interesse tecnológico. Precipitados de Fe-fcc em uma matriz de Cu ou crescidos epitaxialmente em uma superfície de Cu têm sido reportados como tendo uma ordem magnética do tipo ferromagnético (FM) ou antiferromagnético (AFM), dependendo do método de preparação e os parâmetros de rede<sup>1,2,3</sup>. O campo magnético hiperfino foi calculado para *clusters* de Co e Fe em uma matriz Ag-fcc<sup>4</sup>; no caso de um *cluster* Fe<sub>43</sub> o momento magnético do Fe tem um valor médio de 2.88  $\mu_B$  o qual se encontra de acordo com os resultados experimentais, enquanto que o cálculo do campo hiperfino de uma impureza de Fe isolado (monômero) não está de acordo com os valores experimentais<sup>5</sup>.

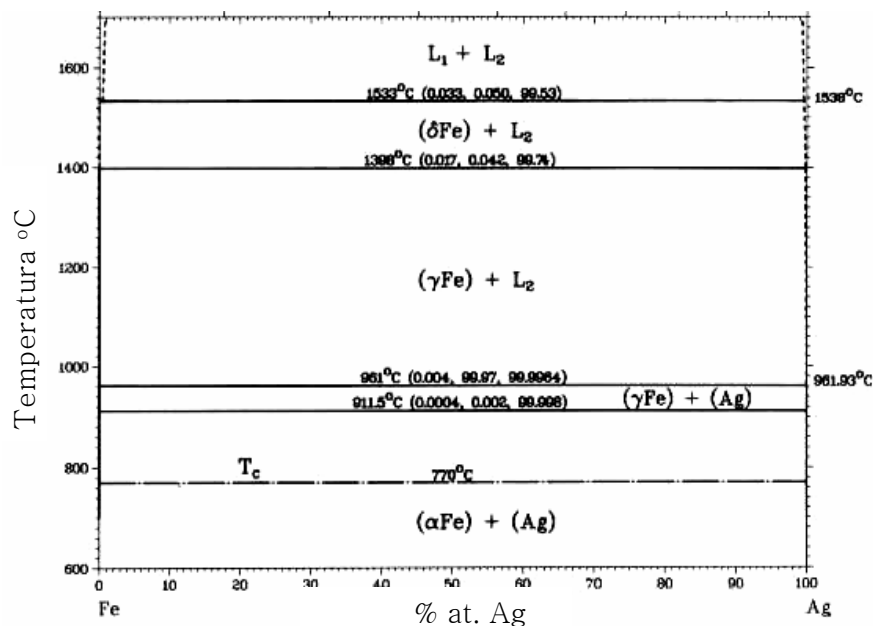
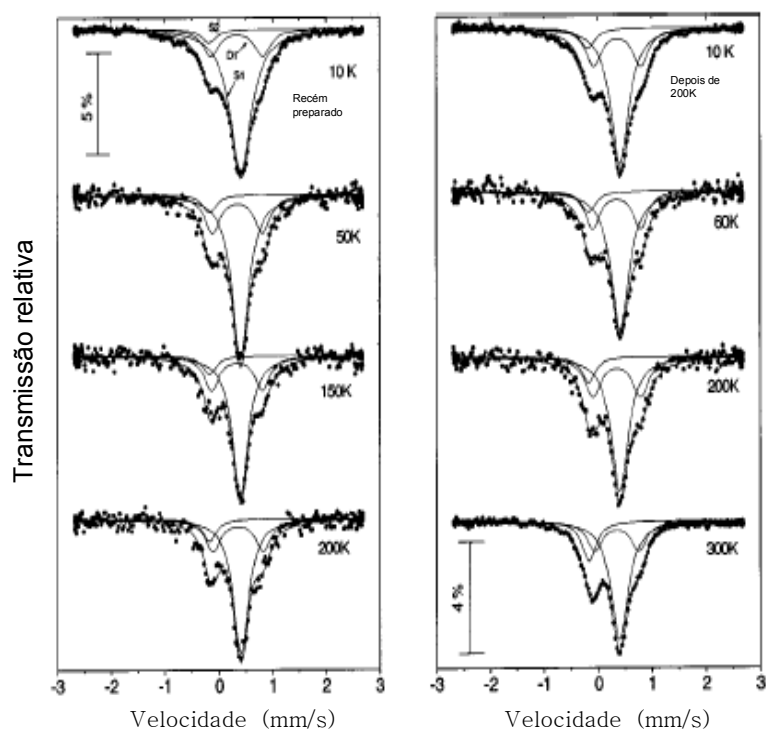


Figura 4.1 – Diagrama de fases Fe-Ag.

Fe e Ag são conhecidos por apresentarem imiscibilidade em todo o intervalo de concentração<sup>6</sup> como indicada pelo diagrama de fases em equilíbrio termodinâmico mostrado na figura 4.1. Assim, ligas de Ag:Fe só podem ser preparadas fora do equilíbrio termodinâmico, usando técnicas como implantação iônica, moagem mecânica ou técnicas de deposição. Peng<sup>7</sup> e colaboradores estudaram filmes Ag<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> (5 < x < 21 % at. Fe) preparados por *electron-beam*

que foram estudadas utilizando microscopia de transmissão e propõem uma estrutura granular com diâmetros das partículas de 0.4 nm até 1.7 nm.

Morales e colaboradores<sup>8</sup> prepararam filmes de Ag com impurezas diluídas de Fe (1 % at. Fe) à baixa temperatura ( $T_s = 16$  K), no mesmo criostato evaporador usado neste trabalho, estudando o tipo de sítio ocupado, existência de momentos magnéticos, estabilidade térmica das espécies de Fe e a formação de *clusters*.



**Figura 4.2** – Espectros Mössbauer do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe preparado a  $T_s = 16$  K, medidos a diferentes temperaturas. A figura a sido extraído da referência [8].

Medidas de espectroscopia Mössbauer do filme recém preparado medido a 10 K (figura 4.2) foram interpretadas considerando que 74 % dos átomos são distribuídos em sítios substitucionais na matriz de Ag (Fe monômero), 20 % são associados com a formação de dímeros de Fe e o restante dos átomos formam a fase fcc do Fe. A evolução dos espectros Mössbauer com a temperatura indica que os monômeros e dímeros difundem e formam *clusters* de Fe, provavelmente distribuídos nos contornos de grãos de Ag que tem um diâmetro aproximado de 2 nm.

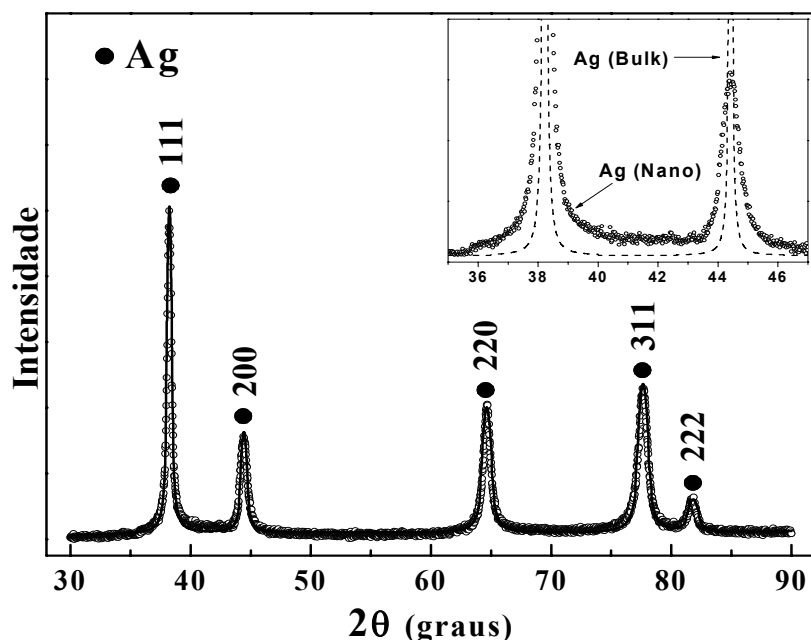
As propriedades físicas dos *clusters* de Fe são muito sensíveis à distribuição de tamanhos e estrutura dos mesmos, o controle desses fatores pode ser conseguido no regime de baixas concentrações, escolhido para realizar este trabalho. Assim, esperamos ter maiores detalhes sobre os processos de formação e propriedades magnéticas dos *clusters* de Fe por medidas de espectroscopia Mössbauer, raios – X em combinação com medidas de magnetização.

## 4.2 - Detalhes da preparação do filme Ag:Fe

O filme Ag:Fe é preparado, sobre um substrato de *Kapton*, mantido à temperatura ambiente, com uma concentração nominal de 1 % at.  $^{57}\text{Fe}$ , com uma espessura média de 400 nm. O tempo de deposição é de aproximadamente 50 min e as taxas de deposição utilizadas na preparação é de 0.01 Å/s para o Fe e de 1.4 Å/s para a Ag. A deposição é feita com um ângulo de  $45^\circ$  entre o plano do filme e a direção dos vapores dos metais. A pressão de base é de  $2 \times 10^{-9}$  mbar e durante a deposição é de  $2 \times 10^{-8}$  mbar. A composição foi controlada por meio de dois cristais osciladores de quartzo, colocado no feixe do vapor dos metais, a cada 10 min, durante todo o processo de deposição. Na tabela B1 do apêndice B, são listadas as datas após a preparação na qual foram realizadas as medidas de difração de raios - X magnetização e espectroscopia Mössbauer.

## 4.3 - Difração de Raios – X

A medida de difração de raios X é utilizada para identificar as fases cristalógraficas presentes no filme, e também nos permite observar efeitos de oxidação do mesmo. As medidas foram realizadas, duas semanas após a preparação do filme em um difratômetro Miniflex da Rigaku do laboratório de raios X do grupo de Materiais Avançados do CBPF; utilizando radiação de  $\text{Cu-K}_\alpha$  e comprimento de onda de 1.54 Å. A variação do ângulo do espalhamento  $2\theta$  foi de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  com passos de  $0.05^\circ$ . Na figura 4.3 é mostrado o difratograma de raios – X do filme Ag:Fe, à temperatura ambiente, que foi refinado pelo método de Rietveld (linha contínua na figura 4.3) utilizando para isto, o programa de refinamento de estruturas cristalinas DBWS-98<sup>9</sup>.



**Figura 4.3** – Difratograma de raios - X, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe, medido à temperatura ambiente. Os pontos são os dados experimentais e a linha sólida o ajuste com o método de Rietveld, as reflexões assinaladas com ● correspondem a Ag-fcc.



Todas as reflexões correspondentes à fase fcc da Ag encontram-se presentes e não são observadas reflexões correspondentes ao Fe- $\alpha$ , nem a outras fases correspondentes ao Fe, o que deve ser devido à baixa concentração de Fe no filme. A detecção das reflexões do Fe é dificultada ainda por duas razões: a primeira é a sobreposição das reflexões do Fe- $\alpha$  com as reflexões da Ag tornando impossível a identificação com nosso equipamento; e a segunda é que o número atômico do Fe ( $Z = 26$ ) é muito menor que da Ag ( $Z = 47$ ), fazendo com que o sinal do Fe seja difícil de detectar, particularmente na região de baixas concentrações de Fe, que é o nosso caso (1% at. Fe). Como esperado para amostras nanocristalinas, as linhas de difração de raios - X são mais largas, comparadas com a Ag massiva (inseridas na figura 4.3), devido aos defeitos na rede e aos grãos pequenos de Ag formados durante a preparação do filme<sup>10,11</sup>. O tamanho médio dos grãos de Ag ( $t$ ) é estimado pela fórmula de Scherrer<sup>12</sup>  $t = 0.94\lambda/\Gamma\cos\theta$  obtendo um tamanho de 16 nm. Este resultado está em bom acordo com os encontrados em outros trabalhos, onde são preparados *clusters* de Fe em Ag pela técnica de DC *magnetron sputtering*<sup>13</sup> e Co em Ag pela técnica de *magnetron co-sputtering*<sup>14</sup>. O tamanho dos grãos de Ag obtidos nestes trabalhos é de 19.2nm e 18.8 nm, respectivamente.

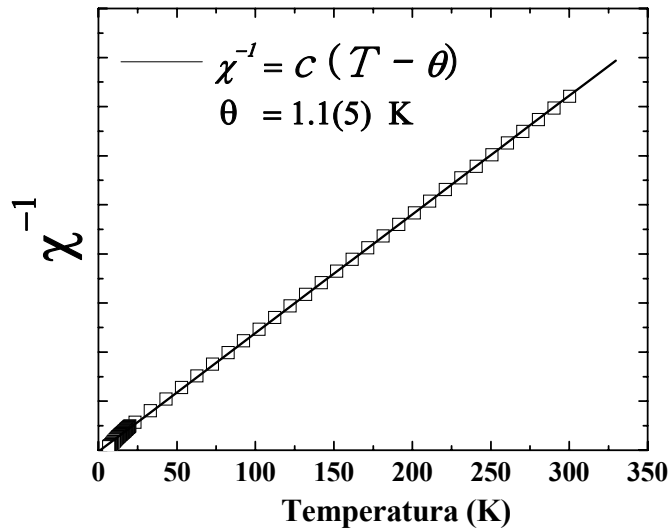
#### 4.4 - Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização em função da temperatura e o campo externo foram feitas utilizando um magnetometro SQUID. As medidas se realizaram mantendo o plano do filme perpendicular ao campo magnético aplicado, em função da temperatura e em função do campo externo. Devido a problemas técnicos as medidas foram feitas 4 meses após a preparação do filme. Durante este período as amostras são conservadas em vácuo ( $2 \times 10^{-3}$ mbar) com a finalidade de evitar a oxidação do mesmo.

##### 4.4.1 – Susceptibilidade inicial acima de 20 K

A figura 4.4 apresenta o inverso da susceptibilidade inicial ( $\chi^{-1}$ ) versus a temperatura, indicando que acima de  $T = 20$  K existe uma relação linear entre estas grandezas. Na figura se mostra também o ajuste com uma dependência do tipo Curie-Weiss:  $\chi = c/(T - \theta)$ , o valor de  $\theta$  dá uma indicação da ordem da magnitude da interação entre os *clusters*.<sup>70,71</sup>

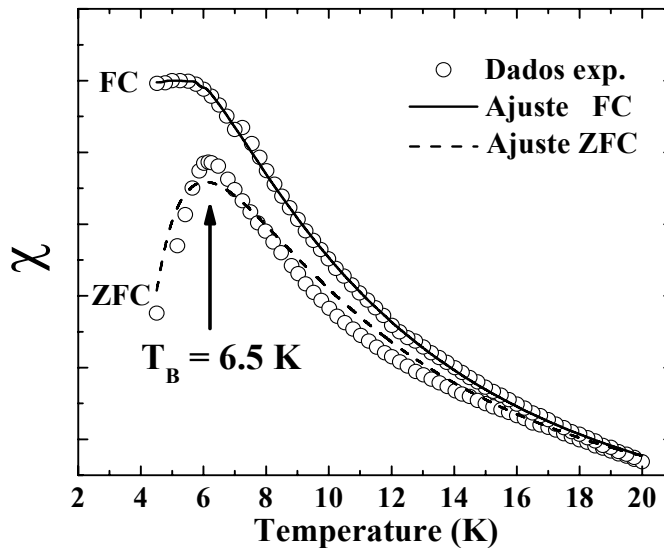
O valor encontrado é de  $\theta = (1.1 \pm 0.5)$  K o qual é insignificante quando comparado com outras energias dos *clusters* (por exemplo, a energia térmica na temperatura de bloqueio é  $k_B T_B = 6.5k_B$  comparada com a energia dada por  $\theta$ :  $k_B \theta = 1.1k_B$ ) isto é, as interações entre os *clusters* podem ser desprezadas e, portanto elas podem ser consideradas como não interagentes.



**Figura 4.4** – Inverso da susceptibilidade inicial em função da temperatura, mostrando um comportamento tipo Curie-Weiss.

#### 4.4.2 – Magnetização *Zero field cooling* e *field cooling*

As medidas de susceptibilidade inicial em função da temperatura tiveram como objetivo observar a existência de alguma transição de ordem magnética dos *clusters* de Fe. As medidas foram feitas nas modalidades chamadas de *Zero field cooling* (ZFC) e *Field cooling* (FC).



**Figura 4.5** – Susceptibilidade inicial ZFC e FC em função da temperatura do filme Ag:Fe com 1% at. Fe. A linha sólida é o ajuste obtido seguindo o procedimento descrito no texto.

Na figura 4.5 são apresentadas as medidas susceptibilidade inicial ZFC e FC em função da temperatura para o filme Ag:Fe com 1 % at. Fe.

A medida de magnetização ZFC (figura 4.5) apresenta um máximo perto da temperatura de  $T = 6$  K, que é associado à temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) dos *clusters*<sup>68</sup> de Fe na matriz de Ag. Acima de  $T_B$  os *clusters* apresentam um comportamento superparamagnético<sup>69</sup> e abaixo de  $T_B$

os *clusters* se encontram num estado bloqueado. Para altas temperaturas as curvas ZFC e FC são coincidentes, mas quando a temperatura se aproxima a  $T = T_B$  as curvas começam a divergir desde uma temperatura de 20 K. Esta temperatura indica o início do bloqueio dos *clusters* de diâmetros maiores; acima desta temperatura os *clusters* se encontram em estado superparamagnético.

As curvas ZFC e FC em função da temperatura (figura 4.5) foram ajustadas com as equações (2.29) e (2.30) deduzidas no capítulo 2 seção 2.1.3:

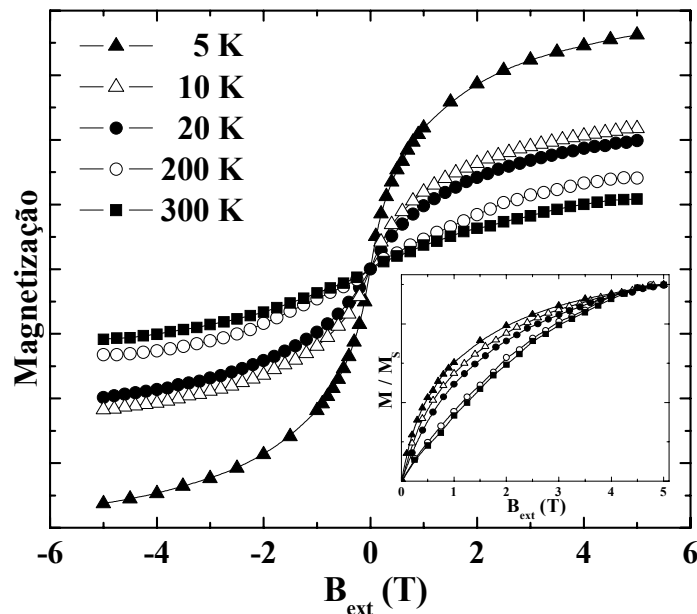
$$\frac{M_{ZFC}(B_{ext}, T)}{M_S} = \frac{M_S^2(T)B_{ext}}{3k_B T} \frac{1}{\Lambda} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{M_S^2(T)B_{ext}}{3K_a} \frac{1}{\Lambda} \int_{v_m(T)}^{\infty} v f(v) dv \quad (2.29)$$

$$M_{FC}(B_{ext}, T) = \frac{M_S^2 B_{ext}}{3k_B T} \frac{1}{\Lambda} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{25M_S^2(T)B_{ext}}{3K_a} \frac{1}{\Lambda} \int_{v_m(T)}^{\infty} v f(v) dv \quad (2.30)$$

A análise é feita utilizando um programa desenvolvido em *Mathematica* versão 5.2. Apesar de não reproduzir exatamente a curva ZFC mostramos o melhor ajuste que conseguimos na figura 4.5 na forma de uma linha continua para a FC e tracejada para ZFC. Como resultado do ajuste obtemos uma temperatura de bloqueio media de  $T_B = (6.5 \pm 0.5)$  K e uma largura da distribuição de tamanhos dos *clusters* de  $\sigma = (0.5 \pm 0.1)$ .

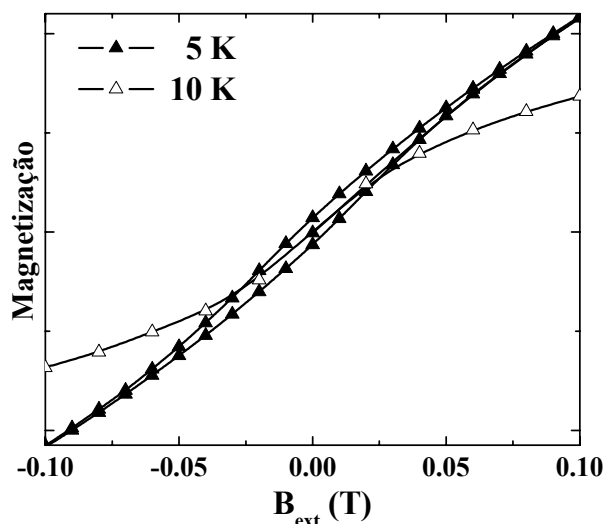
#### 4.4.3 – Magnetização em função do campo externo

A figura 4.6 mostra as medidas de magnetização para o filme Ag:Fe com 1 % at. Fe em função do campo externo ( $B_{ext}$ ), que são feitas a diferentes temperaturas.

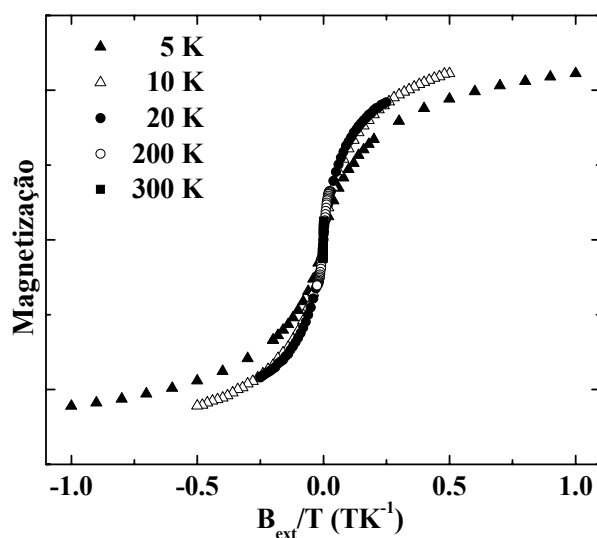


**Figura 4.6** – Curva de magnetização em função do campo externo a diferentes temperaturas do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe. Inserida na figura é mostrada a  $M/M_S$  em função do campo externo. As linhas são guias para os olhos.

Para  $T > T_B$ , as curvas  $M(B_{ext})$  não apresentam histerese, como é esperado para um regime de *clusters* que não estão bloqueados (estado superparamagnético). Porém para  $T < T_B$  as curvas apresentam uma pequena histerese (figura 4.7), característica de *clusters* em estado bloqueado, isto é, há um crescimento da fração de *clusters* bloqueados com o decréscimo da temperatura. Este resultado indica uma temperatura de bloqueio entre 10 K e 5 K, tal como observada nas medidas de susceptibilidade inicial. Para  $T > T_B$  (regime superparamagnético) a *lei de escala do superparamagnetismo prevê, que num sistema de partículas não interagentes, as curvas de magnetização  $M$  obtida em diferentes temperaturas se superponham quando traçadas em função de  $B_{ext}/T$ .*



**Figura 4.7** – Medida de magnetização em função do campo para 5K e 10K. As linhas são guias para os olhos mostrando histerese para a medida a 5 K.



**Figura 4.8** – Curvas de magnetização em função de  $B_{ext}/T$  a diferente temperaturas

A figura 4.8 mostra as curvas para 5 K, 10 K, 20 K, 200 K e 300 K traçadas em função de  $B_{ext}/T$ , para  $T \geq 10$  K as curvas colapsam em uma só. Isto é uma evidência do comportamento

superparamagnético de *clusters* não interagentes. Para  $T = 5$  K a curva diverge indicando que os *clusters* se encontram bloqueadas nesta temperatura.

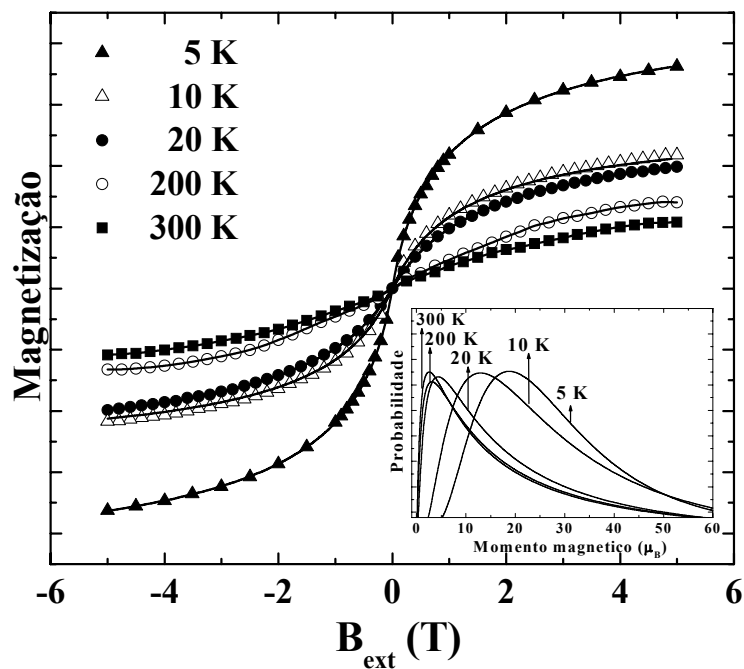
As curvas de magnetização em função do campo e da temperatura serão analisadas considerando os modelos descritos no capítulo 2 seção (2.4)

**(i) Análise considerando um sistema de partículas não-interagentes e com distribuição de momentos magnéticos**

A análise das curvas de magnetização em função do campo externo considerando uma distribuição de momentos magnéticos dos *clusters* será feito com a equação (2.20) deduzida no capítulo 2:

$$\frac{M(B_{ext}, T)}{M_s} = \frac{\int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu B_{ext}}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu}{\int_0^{\infty} \mu f(\mu) d\mu} \quad (2.20)$$

o ajuste é feito para as temperaturas de 5 K, 10 K, 20 K, 200 K e 300 K. A análise para 5 K não teria muito significado, pois está abaixo da temperatura de bloqueio e o modelo não é válido. Este modelo ajusta muito bem as curvas de magnetização para todas as temperaturas de medida e o resultado é mostrado na figura 4.9, como uma linha sólida.



**Figura 4.9** – Ajustes das curvas de magnetização em função do campo externo a diferentes temperaturas (linha sólida). Inseridas na figura estão às distribuições de momentos magnéticos do tipo log-normal.

O programa de ajuste determina os momentos magnéticos médios  $\langle \mu \rangle$  e as larguras das distribuições com os quais é possível construir, a partir da equação 2.16, as distribuições de momentos magnéticos do tipo log-normal, inserida na figura 4.9

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu\sqrt{2\pi\sigma^2}} \text{Exp} \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[ \ln \left( \frac{\mu}{\mu_m} \right) \right]^2 \right] \quad (2.16)$$

Assim, conhecendo o momento magnético médio, é possível calcular o diâmetro médio dos *clusters* assumindo que  $\langle \mu \rangle = n\mu = M_s V$  onde V é o volume dos *clusters*,  $M_s$  a magnetização de saturação e n o número de átomos. Assumindo que o *cluster* tem forma esférica e o diâmetro pode ser calculado como  $D = (6n\mu / \pi M_s)^{1/3}$ .

O número de átomos pode ser estimado assumindo (método 1) que o momento magnético médio é igual ao valor do Fe massivo ( $\mu_{Fe} = 2.2\mu_B$ ) e assim o número de átomos é  $= \langle \mu \rangle / \mu_{Fe}$ . O número de átomos por *clusters* também é estimado assumindo (método 2) que eles são formados só por átomos de Fe os quais tem um raio atômico de 0.126 nm. Assim, o número de átomos é  $V / V_{Fe} = \langle \mu \rangle / M_s V_{Fe}$ , onde V é o volume dos *clusters* e  $V_{Fe}$  é o volume de um átomo de Fe,  $M_s$  é a magnetização de saturação a qual foi considerada igual à do Fe massivo.

**Tabela 4.1** – Momentos magnéticos médios, larguras das distribuições, diâmetro dos *clusters* e número de átomos, obtidos dos ajustes das curvas de magnetização em função do campo externo a diferentes temperaturas usando a equação 2.20.

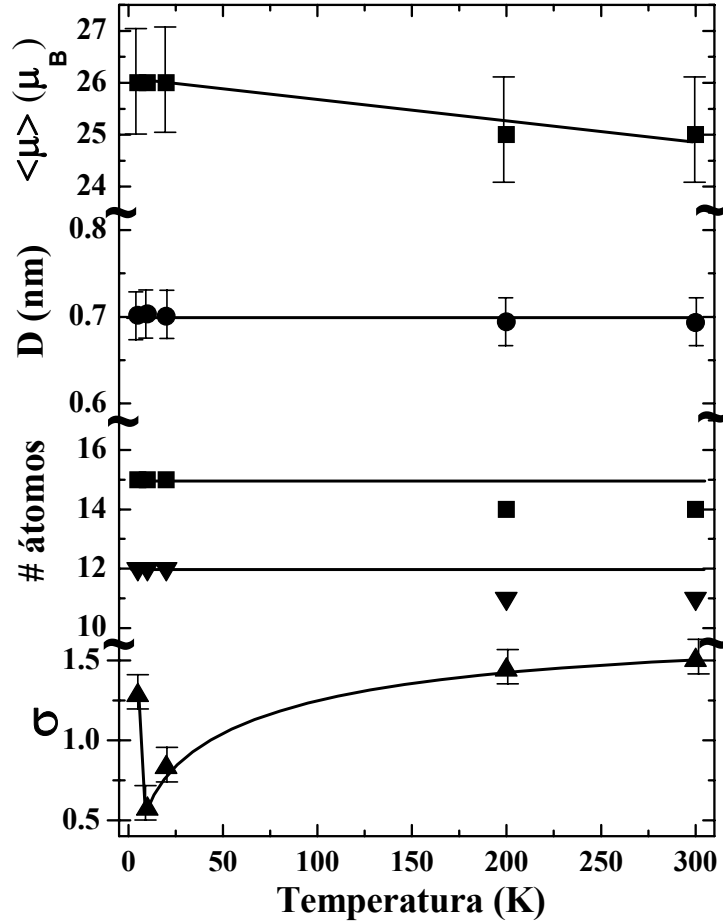
T (K)	$M_s(\text{emu/cm}^3)\dagger$	$\langle \mu \rangle (\mu_B)$	$\sigma$	D(nm)	# átomos*	# átomos**
5	1766	26(1)	1.3(2)	0.70(3)	12	15
10	1766	26(1)	0.6(1)	0.70(3)	12	15
20	1766	26(1)	0.8(1)	0.70(3)	12	15
200	1766	25(1)	1.4(1)	0.69(2)	11	14
300	1766	25(1)	1.5(1)	0.69(2)	11	14

\*Calculado com o método 1 e o # átomos =  $\langle \mu \rangle / \mu_{Fe}$ ; \*\*Calculado com o método 2 e o # átomos =  $\langle \mu \rangle / M_s V_{Fe}$ , com  $V_{Fe}$  igual ao volume de um átomo de Fe.; † A magnetização de saturação,  $M_s$ , é obtido da referência [30] pág. 3

Na tabela 4.1 são listados os parâmetros obtidos diretamente do ajuste (momento magnético médio, largura da distribuição) e os calculados como descritos acima (diâmetro médio e número de átomos dos *clusters*). Devemos mencionar que o método 2 é uma aproximação grosseira, mas ajuda a dar uma estimativa do número de átomos que formam os *clusters*.

Na figura 4.10 são mostradas as variações com a temperatura dos parâmetros apresentados na tabela 4.1, o momento magnético médio diminui com a temperatura devido às flutuações térmicas enquanto que a largura da distribuição aumenta com a temperatura. Note-se que para T = 5 K os resultados acompanham as tendências para as demais temperaturas com exceção da

largura da distribuição, provavelmente por que a 5 K só é observado uma pequena histerese da ordem de 48 Oe, assim a largura de linha aumenta para levar em conta a diferença entre os dois ramos da curva de histerese. O diâmetro estimado se mantém constante para todas as temperaturas sendo da ordem de 0.7 nm. O número de átomos estimado pelo método 1 oscila entre 11 – 12 átomos por *clusters* de Fe, e pelo método 2 entre 14 – 15 átomos de Fe por *clusters*.

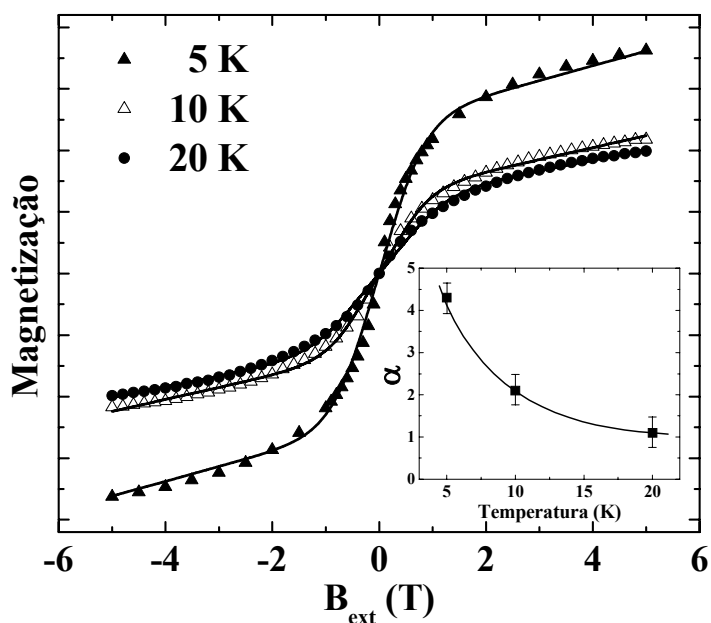


**Figura 4.10** – Momentos magnéticos, diâmetro, número de átomos e largura da distribuição dos clusters em função da temperatura mostrados na tabela 4.1.

**(ii) Análise considerando um sistema de partículas interagentes com anisotropia.**

Uma abordagem mais completa foi realizada por Cregg<sup>74</sup> levando em conta os efeitos da anisotropia magnética por meio da equação (2.30) deduzida no capítulo 2:

$$\frac{M(B_{ext}, \alpha)}{M_s} \cong \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{T-\theta}{T}\right) \left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)} \cosh^{-2}\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) + \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right)\right) + \left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) \left(\frac{1}{2\alpha} \left(\frac{T-\theta}{T}\right)\right)^2 \tag{2.30}$$



**Figura 4.11** – Ajustes das curvas de magnetização (linha sólida) em função do campo externo utilizando a equação 2.30. Inserida na figura se encontram os valores de  $\alpha$  obtidos em função da temperatura.

Para o ajuste da magnetização em função do campo externo com a equação (2.30) foi empregado o programa *Origin 7.5* e o resultado é mostrado na figura 4.11, como uma linha sólida, para 5 K, 10 K, 20 K. Porém o ajuste não foi feito para 200 K e 300 K, pois  $\alpha = KV/k_B T < 1$  se for considerado uma medida dc com tempo de 100 s, a temperatura de bloqueio é dada por  $KV = 25k_B T_B$  com o que  $\alpha = 25T_B/T < 1$ . Para tais valores de  $\alpha$  os efeitos da anisotropia praticamente desaparecem<sup>49</sup> e as curvas de magnetização seguem o comportamento dado pela equação (2.20).

Para  $T = 5$  K o ajuste não reproduz bem os dados experimentais para campos maiores que 2 T, gerando um valor de  $\alpha = 4.3$ . Há que ter em consideração que esta temperatura está abaixo da temperatura de bloqueio ( $T \sim 0.8T_B$ ) e fora dos limites de aplicação da equação (2.30) dificultando o ajuste dos dados. O melhor ajuste obtido foi para  $T = 10$  K e 20 K com valores de  $\alpha = 2.1$  e 1.1, respectivamente, com uma energia da anisotropia da ordem de  $KV = 21Kk_B$ . Os valores de  $\alpha$  se encontram inseridos na figura 4.11

Os parâmetros que são obtidos diretamente do programa de ajuste são os momentos magnéticos médios ( $\langle \mu \rangle$ ), os valores de  $\alpha$  e de  $\theta$ , para as diferentes temperaturas de medida. A partir do valor do  $\langle \mu \rangle$  é possível calcular o diâmetro dos *clusters* pela relação  $D = (6 \langle \mu \rangle / \pi M_S)^{1/3}$ , onde  $M_S$  é a magnetização de saturação assumida como sendo igual ao Fe massivo. O número de átomos é estimado a partir do valor do momento magnético médio obtido do ajuste com os métodos 1 ( $\# \text{ átomos} = \langle \mu \rangle / \mu_{Fe}$ ) e método 2 ( $\# \text{ átomos} = \langle \mu \rangle / M_S V_{Fe}$ ) descritos na seção anterior. Do valor de  $\alpha$  é possível calcular a barreira de energia por meio da relação:  $KV = \alpha k_B T$ , onde  $T$  é a temperatura de medida.

Os parâmetros obtidos dos ajustes, assim como os calculados a partir destes valores, são listados na tabela 4.2. Os momentos magnéticos obtidos são um pouco maiores do que os encontrados considerando os *clusters* como não interagentes, enquanto que o diâmetro dos *clusters* é da mesma ordem nos dois casos. O valor de  $\theta$  obtido é muito pequeno,  $\theta \sim 1$  K e está muito



próximo do valor obtido da medida da inversa da susceptibilidade inicial em função da temperatura ( $\theta \sim 1.1$  K), mostrada na figura 4.4. Este valor de  $\theta$  é desprezível quando comparado com outras energias dos *clusters* como energia de anisotropia ou energia térmica.

**Tabela 4.2** – Momento magnético, energia de anisotropia,  $\theta$  e número de átomos obtidos do ajuste utilizando a equação (2.30).

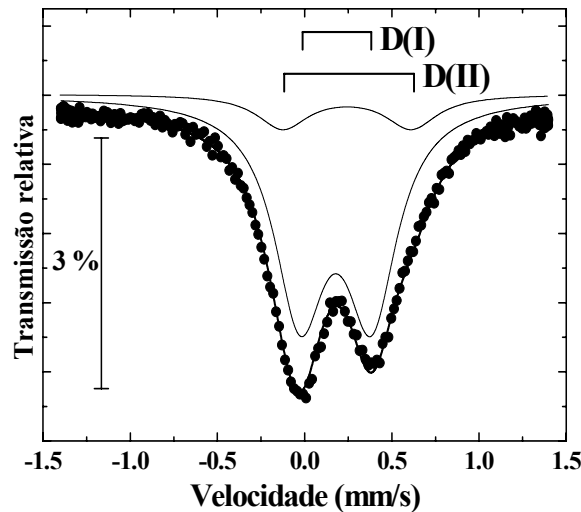
T (K)	$\langle \mu \rangle$ ( $\mu_B$ )	$\alpha$	KV (J)	D (nm)	# at*	# at**	$\theta$ (K)
5	33(2)	4.3(5)	21.5(1) $k_B$	0.69(3)	11	16	0.5(2)
10	38(1)	2.1(4)	21.0(2) $k_B$	0.73(2)	13	18	1.4(4)
20	37(1)	1.1(4)	22.0(4) $k_B$	0.75(2)	13	19	1.2(5)

\*Calculado com o método 1 e o # átomos =  $\langle \mu \rangle / \mu_{Fe}$ ; \*\*Calculado com o método 2 e o # átomos =  $\langle \mu \rangle / M_S V_{Fe}$ , com  $V_{Fe}$  igual ao volume de um átomo de Fe.

Até agora foram calculados os momentos magnéticos dos *clusters* mediante as medidas de magnetização em função do campo externo considerando dois modelos diferentes. Os resultados indicam um aumento nos valores dos momentos magnéticos dos *clusters* quando se considerada os efeitos de anisotropia. Dos dois métodos se obtém *clusters* que têm diâmetros da ordem de 0.7 nm e igual número de átomos por *clusters* ( $n \sim 13$ ). Devemos lembrar que a método 1 não envolve nenhuma grande aproximação dando, portanto, resultados mais confiáveis.

#### 4.5 – Espectros Mössbauer em função da temperatura

A figura 4.12 apresenta o espectro Mössbauer *in situ* a 300 K, medido imediatamente após a deposição do filme Ag:Fe. O espectro foi inicialmente medido a uma alta velocidade (10 mm/s) com a finalidade de observar alguma componente com ordenamento magnético, como isto não aconteceu o espectro foi medido a uma velocidade menor.



**Figura 4.12** – Espectro Mössbauer *in situ*, do filme Ag:Fe com 1% at. Fe recém preparado, medido a 300K.

O ajuste foi feito com dois dubletos quadrupolares correspondentes a dois sítios paramagnéticos denominados D(I) e D(II), os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste são apresentados na tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – Parâmetros hiperfinos *in situ* do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe recém preparado.

T(K)	Componente D(I)				Componente D(II)			
	IS(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	A(%)	$\Gamma$ (mm/s)	IS(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	A(%)	$\Gamma$ (mm/s)
<b>300K</b>	0.29(2)	0.41(1)	90	0.35*	0.35(1)	0.73(2)	10	0.35*

\* A largura de linha ( $\Gamma$ ) foi fixada em 0.35 mm/s para as duas componentes.

Morales e colaboradores<sup>15,16</sup> prepararam filmes de Ag:Fe com 1 % at. Fe pela mesma técnica com uma temperatura do substrato de 20 K e 300 K. No filme preparado a 20 K são encontradas três espécies atribuídas a monômeros, dímeros e *clusters* de Fe. Porém para a temperatura de deposição do substrato de 300 K a componente atribuída a *clusters* de Fe chega a 90 %, sendo favorecida a formação de *clusters* para altas temperaturas de deposição. De acordo com o trabalho de Morales e colaboradores os dubletos quadrupolares associados a sítios paramagnéticos são atribuídos a pequenos *clusters* de Fe formados no processo de deposição.

No trabalho de Morales são encontradas nos espectros Mössbauer espécies correspondentes a monômeros, dímeros e *clusters* fcc de Fe. É observado também que um aquecimento dos filmes até 480 K produz uma transformação da fase fcc à fase bcc, a qual é identificada por meio do deslocamento isomérico (IS = 0 mm/s para o  $\alpha$ -Fe). Em nosso caso os resultados são diferentes não sendo encontradas estas espécies, pois, a temperatura de preparação ( $T_s = 300K$ ) favorece a difusão dos átomos de Fe e a formação de *clusters*. Uma evidência disto será apresentada no capítulo seguinte onde será mostrada a influência da temperatura do substrato nas diferentes espécies formadas em filmes de Cd:Fe.

Em outros trabalhos referentes ao sistema Ag:Fe, preparados por *vapor quenching*, são encontrados componentes com parâmetros hiperfinos similares aos nossos, que os autores associam a pequenos *clusters* de Fe com menos de 6 átomos<sup>2,3,14</sup>, mas não fazem nenhuma estimativa do tamanho dos *clusters*, sendo a atribuição feita com base nos valores dos parâmetros hiperfinos.

Após a realização da medida *in situ* o filme foi transferido para o criostato *Oxford* para as medidas em função da temperatura, com a finalidade de observar a evolução dos espectros Mössbauer e a presença de alguma transição de ordem magnética.

Na figura 4.13 são mostrados os espectros Mössbauer *ex situ* obtidos em função da temperatura na faixa  $300 K > T \geq 20 K$ , não apresentando nenhuma transição magnética. Eles foram ajustados com duas componentes paramagnéticas D(I) e D(II) cujos parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste são mostrados na tabela 4.4. Os parâmetros são os mesmos para todas as temperaturas considerando o erro experimental, e pequenas variações devido a diferentes temperaturas de medida.

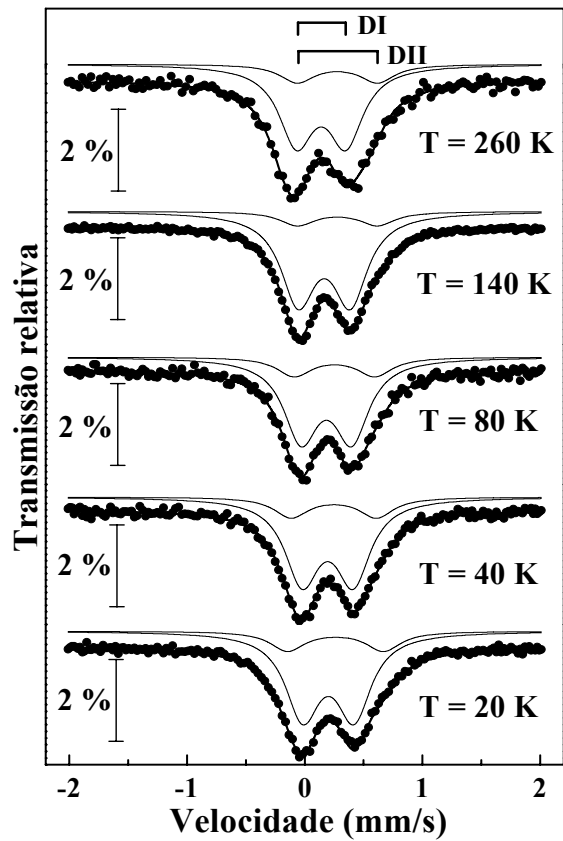


Figura 4.13 – Espectros Mössbauer *ex situ*, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe em função da temperatura ( $300\text{ K} > T \geq 20\text{ K}$ ).

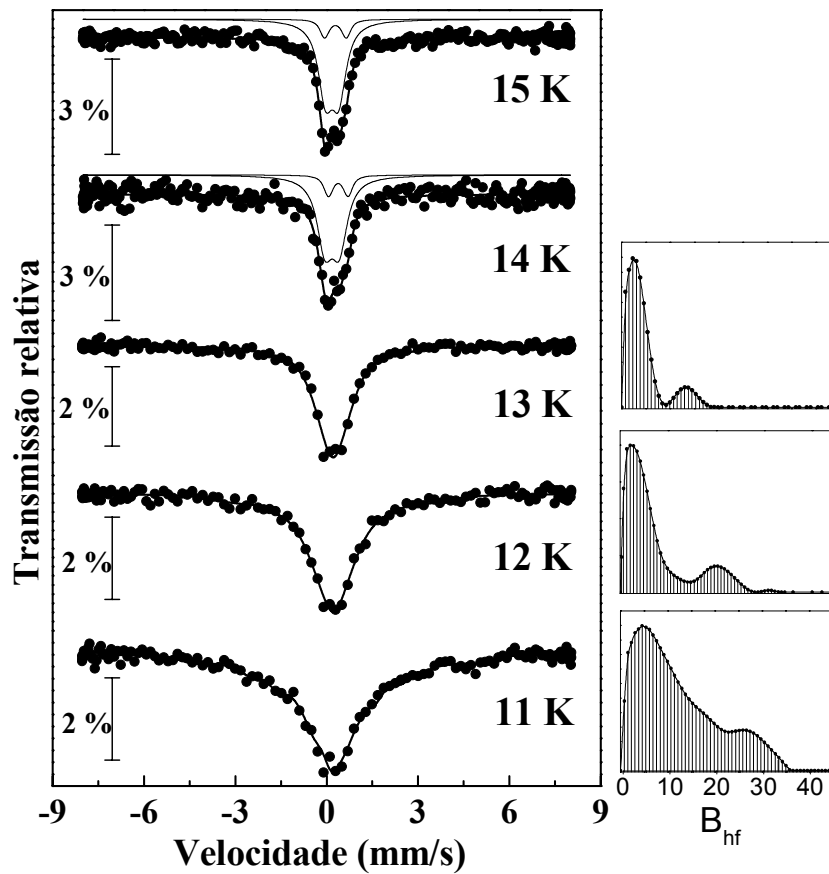
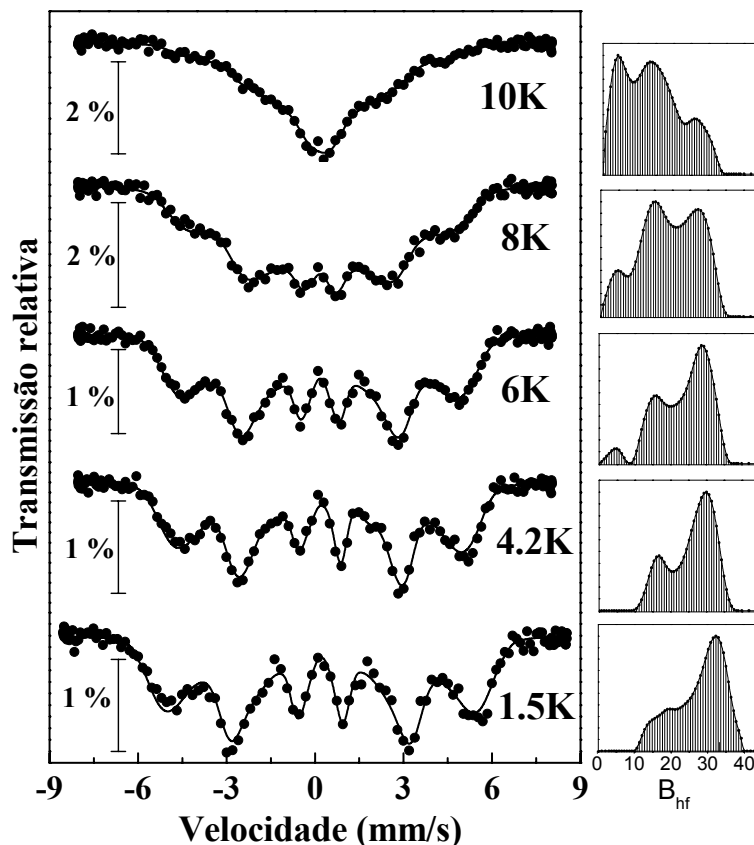


Figura 4.14 – Espectros Mössbauer *ex situ*, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe para  $15\text{ K} \geq T \geq 11\text{ K}$ .

Para  $15\text{ K} \geq T \geq 1.5\text{ K}$  os espectros Mössbauer mudam com a temperatura, como é observado nas figuras 4.14 e 4.15, indicando uma transição de ordem magnética com uma temperatura de bloqueio entre  $13\text{ K} \geq T_B \geq 10\text{ K}$ , característica de partículas muito pequenas (*clusters*). Na figura note-se a diminuição da absorção dos espectros de 3 % ( $T = 15\text{ K}$ ) para 1 % ( $T = 1.5\text{ K}$ ) devido ao desdobramento associado à transição magnética.

Os espectros abaixo de 14 K são ajustados considerando uma distribuição de campos hiperfinos nas quais são mantidas fixas as relações das intensidades das linhas 1, 2, 3 em 3: 2: 1, respectivamente. Para o ajuste é assumida uma orientação randômica da direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico em relação ao campo magnético hiperfino<sup>72</sup>. Isto corresponde a uma média angular de  $\Delta E_Q(1-3\cos^2\theta)/2 = 0$ . Os parâmetros livres para o ajuste são: o campo hiperfino e o deslocamento isomérico. A largura de linha é mantida fixa durante o ajuste, a qual é uma condição imposta pelo programa (Normos 95) .

Inicialmente os espectros foram ajustados considerando duas distribuições de campos hiperfinos associadas a cada um dos dubletos quadrupolares observados acima de 14 K, porém do ajuste foram obtidos parâmetros muito similares ( $B_{hf}$  e IS) e um valor de  $\langle \Delta E_Q \rangle \approx 0$  dificultando a distinção dos dois sextetos. Assim, o melhor ajuste conseguido é assumindo uma única distribuição de campos hiperfinos.



**Figura 4.15** – Espectros Mössbauer ex situ, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe para  $10\text{K} \geq T \geq 1.5\text{K}$ .

A largura de linha ( $\Gamma \sim 0.5\text{ mm/s}$ ) obtidas do ajustes com distribuição de campos hiperfinos sugere uma distribuição de tamanhos dos *clusters* de Fe ou do tipo de ordem magnética. Na distribuição de campos hiperfinos os valores os mais prováveis vão se deslocando de 2.6 T até 27.7 T para temperaturas de 13 K e 1.5 K, respectivamente.

Os parâmetros (valores médios) obtidos do ajuste estão na tabela 4.4, onde se observa que o campo hiperfino aumenta para  $T < T_B$ , apresentando um comportamento linear para temperaturas menores que 6 K. Perto da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) as excitações coletivas reduzem o campo hiperfino observado<sup>17</sup> o qual apresenta um comportamento linear com a temperatura como mostrado na figura 4.16. Estes campos são ajustados com a equação (2.47):

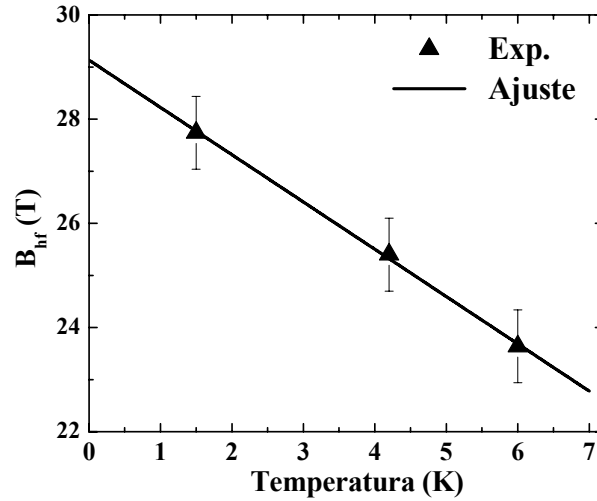
$$B_{obs} = B_{sat} \left( 1 - \frac{k_B T}{2 K V} \right) \quad (2.47)$$

onde  $B_{sat}$  pode ser diferente do valor para o Fe- $\alpha$  (livre de flutuações), devido aos efeitos de desordem da superfície incluindo diferentes coordenações, usualmente presente em sistemas nanoestruturados.

**Tabela 4.4** – Parâmetros hiperfinos ex situ obtidos do ajuste para o filme Ag:Fe com 1 % at. Fe em função da temperatura.

T (K)	Componente DI				Componente DII			
	IS(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	A(%)	$\Gamma$ (mm/s) <sup>†</sup>	IS(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	A(%)	$\Gamma$ (mm/s) <sup>†</sup>
260	0.27(2)	0.42(2)	87(3)	0.35	0.32(2)	0.69(2)	13(3)	0.35
140	0.27(2)	0.45(2)	87(3)	0.34	0.31(2)	0.68(2)	13(3)	0.35
80	0.28(1)	0.46(2)	87(3)	0.35	0.31(2)	0.68(2)	13(3)	0.35
40	0.29(1)	0.47(2)	88(3)	0.36	0.32(1)	0.67(1)	12(3)	0.35
20	0.30(1)	0.48(2)	89(3)	0.35	0.35(1)	0.68(1)	11(3)	0.35
15	0.28(1)	0.45(2)	89(3)	0.35	0.37(1)	0.70(1)	11(3)	0.35
14	0.28(1)	0.47(1)	88(3)	0.35	0.37(1)	0.68(1)	12(3)	0.35
Distribuição								
	$\langle IS \rangle^*$ (mm/s)		$\Gamma$ (mm/s) <sup>‡</sup>		$\langle B_{hf} \rangle^*$ (T)			
13	0.33(2)		0.5		2.6(9)			
12	0.31(2)		0.7		6.7(9)			
11	0.31(3)		0.6		11.5(8)			
10	0.31(2)		0.6		13.4(8)			
8	0.29(2)		0.6		19.1(7)			
6	0.28(1)		0.5		23.6(8)			
4.2	0.29(1)		0.4		25.4(7)			
1.5	0.29(1)		0.4		27.7(7)			

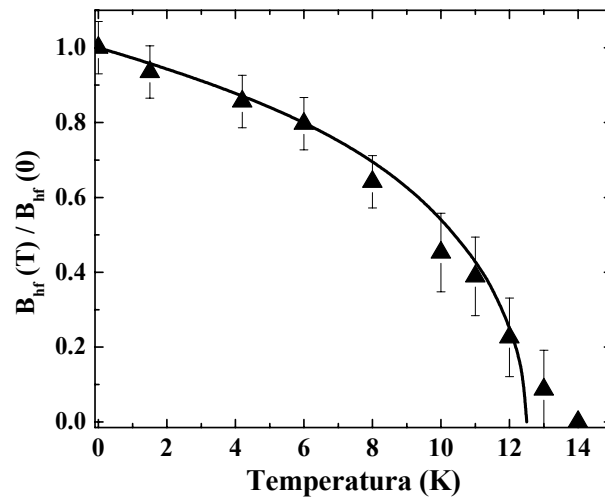
\* Valores médios. † Valores mantidos fixos; ‡ Valores mantidos fixo no programa de ajuste.



**Figura 4.16** – Variação do campo hiperfino médio para  $T \leq 6$  K onde a linha sólida é o ajuste obtido com a equação 2.47 do texto.

O ajuste com a equação (2.47) foi feito com ajuda do programa *Origin 7.5*. Deste ajuste são obtidos o campo hiperfino de saturação  $B_{sat} = 29.1$  T e o valor da energia da anisotropia  $KV = 16.1(2)Kk_B = 2.2 \times 10^{-22}$  J, onde  $K$  é a constante de anisotropia e  $V$  o volume do *cluster* de Fe. A energia de ativação<sup>29</sup> definida como a energia que tem que ser vencida para que o momento magnético mude de direção e ache um novo mínimo de energia. Assim, conhecendo o volume dos *clusters* de Fe é possível calcular a constante de anisotropia ou vice-versa.

Da análise da variação do campo hiperfino com a temperatura que é mostrada na figura 4.17, é possível fazer uma estimativa da temperatura de bloqueio, como sendo  $\sim 12$  K.



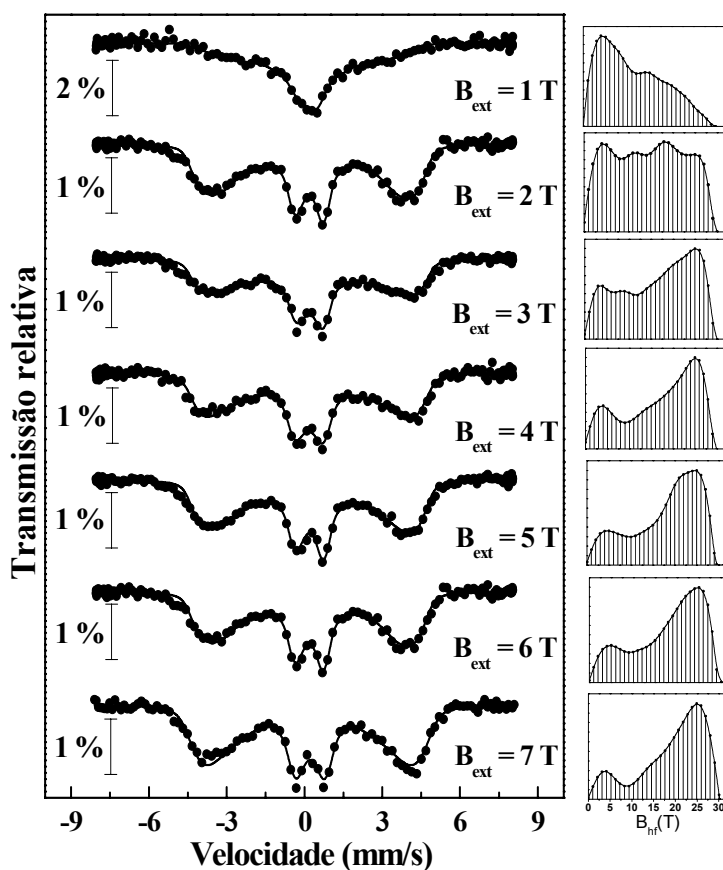
**Figura 4.17** – Variação do campo hiperfino com a temperatura mostrando uma temperatura de bloqueio de  $T_B \sim 12$  K. A linha sólida é uma guia para os olhos.

Na seção 4.4.2, obtivemos a temperatura de bloqueio por medidas de susceptibilidade inicial de  $T_B = 6.5$  K e medidas de magnetização em função do campo a diferentes temperaturas (seção 4.4.3) também sugerem uma temperatura de bloqueio  $5 \text{ K} < T_B < 10 \text{ K}$ . Esta aparente discrepância em relação à temperatura de bloqueio estimada por espectroscopia Mössbauer ( $\sim 12$  K) e por medidas de magnetização ( $\sim 6.5$  K) pode ser explicada pelas diferentes tempos característicos de medidas utilizadas pela espectroscopia Mössbauer ( $10^{-8}$  s) e magnetização

(100 s), que pode resultar em uma temperatura de bloqueio maior por espectroscopia Mössbauer<sup>42</sup>. Isto é, *clusters* que nas medidas de Mössbauer se encontram bloqueados, podem se encontrar em estado superparamagnético nas medidas de magnetização. Assim, quando se determina a temperatura de bloqueio de *clusters* superparamagnéticos é necessário especificar o tempo característico da medida utilizada.

#### 4.6 – Espectros Mössbauer com campo externo aplicado

Para obter informação sobre o momento magnético dos *clusters* de Fe embebidos na matriz de Ag realizamos medidas de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo aplicado ( $B_{ext}$ ). As medidas foram realizadas 2 meses após a preparação do filme, durante este período de tempo o filme foi conservado em vácuo ( $2 \times 10^{-3}$  mbar) com a finalidade de evitar sua oxidação.



**Figura 4.18** – Espectros Mössbauer *ex situ*, do filme Ag:Fe com 1 % at. Fe com diferentes campos magnéticos externos aplicados, medido a  $T = 30$  K.

Os espectros Mössbauer sob diferentes campos externos ( $B_{ext} \leq 7$  T) medidos à temperatura de 30 K (a qual foi escolhida por estar acima de temperatura de bloqueio) são mostrados na figura 4.18. Os espectros apresentam um desdobramento magnético e a ausência das linhas 2 e 5 indicam a polarização dos momentos magnéticos na direção do campo externo aplicado.

Os espectros são ajustados considerando uma distribuição de campos hiperfinos, com uma orientação randômica do eixo principal do gradiente de campo elétrico em relação ao campo

magnético hiperfino e com uma razão das intensidades das linhas 2 e 5 iguais a zero, mantida fixa em todos os ajustes cujos parâmetros resultantes são mostrados na tabela 4.5. Note-se que os valores de campos hiperfinos mais prováveis vão se deslocando para valores maiores com o aumento do campo externo.

**Tabela 4.5** – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste para o filme Ag:Fe com 1 % at. Fe com campo magnético externo a 30K.

$B_{ext}$ (T)	$\langle IS \rangle$ (mm/s)	$\langle B_{obs} \rangle$ (T)	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	$\Gamma$ (mm/s) <sup>‡</sup>
1	0.29(2)	9.8(7)	10.8(7)	0.35
2	0.32(2)	14.7(7)	16.7(7)	0.36
3	0.33(2)	17.8(7)	20.8(7)	0.35
4	0.30(1)	19.2(5)	23.2(5)	0.35
5	0.33(1)	19.7(5)	24.7(5)	0.35
6	0.33(1)	19.9(5)	25.9(5)	0.35
7	0.32(1)	20.4(5)	27.4(5)	0.40

< > Valores médios

‡ Valores mantidos fixado no programa de ajuste.

Para a análise dos campos hiperfinos ou magnetização em função do campo externo serão consideradas os modelos descritos no capítulo 2, seção 2.5.2.

#### 4.6.1 - Análise considerando um sistema de partículas interagentes sem anisotropia.

Neste modelo a análise será feita assumindo que os valores de  $B_{hf}$  seguem as funções de Langevin e Brillouin, as quais foram deduzidas no capítulo 2.

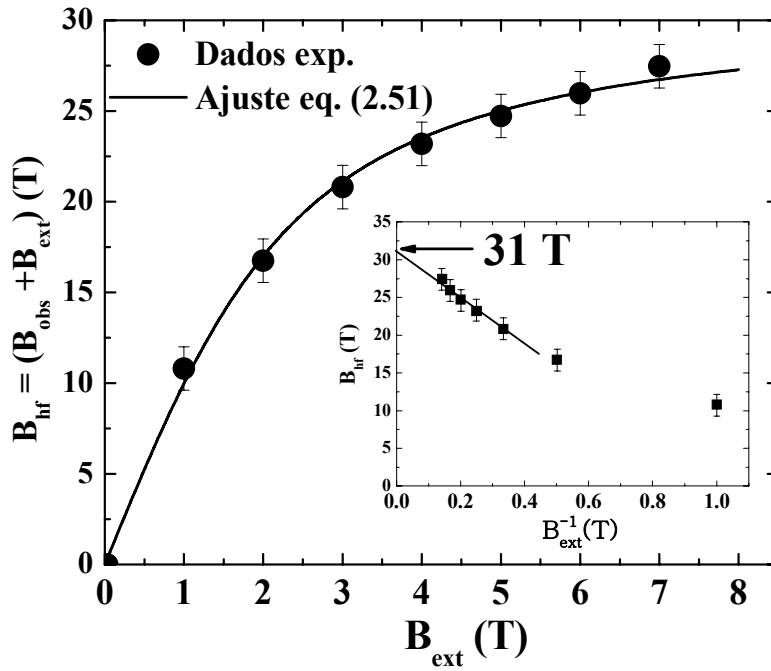
##### (i) Função de Langevin

Na figura 4.19 é mostrada a variação do campo hiperfino  $B_{hf} = B_{obs} + B_{ext}$  cujos valores foram obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com campo externo e listados na tabela 4.5. O campo hiperfino de saturação é calculado traçando o gráfico  $B_{hf}$  em função de  $(T/B_{ext})$ , e extrapolando o campo hiperfino para  $T \rightarrow 0$ , obtendo um valor de  $B_{sat} = (31 \pm 1)$  T. O resultado é mostrado na figura inserida em 4.19. O valor obtido é um pouco maior que o valor médio do campo hiperfino de saturação obtido dos espectros em função da temperatura que é de  $(29.1 \pm 0.5)$  T. A linha sólida da figura 4.19 representa o ajuste feito com a equação (2.51):

$$B_{hf}(B_{ext}, T) = B_{obs} + B_{ext} = B_{sat} \left[ \coth \left( \frac{n\mu B_{ext}}{k_B (T - \theta)} \right) - \frac{k_B (T - \theta)}{n\mu B_{ext}} \right] \quad (2.51)$$



Este ajuste foi feito com ajuda do programa *Origin 7.5* que permite definir os parâmetros como momento magnético médio ( $\langle \mu \rangle = n\mu$ ) e o valor de  $\theta$ . Para o cálculo o campo hiperfino de saturação é fixado no valor obtido acima ( $31 \pm 1$ ) T e mantendo livre os valores de  $\langle \mu \rangle$  e  $\theta$ . O valor de  $\langle \mu \rangle$  obtido é de  $(36 \pm 1)\mu_B$  e um valor de  $\theta = (6.6 \pm 0.5)$  K, que é maior que o valor obtido dos ajustes das medidas de magnetização e susceptibilidade inicial ( $\theta = 1.1$  K) e perto da temperatura de bloqueio encontrada naquelas medidas ( $\theta \sim T_B$ ). Agora consideraremos a relação empírica entre o campo hiperfino de saturação do Fe- $\alpha$  (34 T) e seu momento magnético ( $2.2\mu_B$ ) igual a  $B_{sat}/\mu_{Fe} = 15.4$ . Esta aproximação que não é sempre válida será empregada neste cálculo para ter uma estimativa do momento magnético por átomo de Fe ( $\mu = B_{sat}/15.4$ ). Tomando o campo hiperfino de saturação para Ag:Fe o  $B_{hf} = 31$  T estima-se um momento magnético por átomo de Fe de  $\sim 2 \mu_B$ . Assumindo que todos os átomos tem o mesmo momento magnético o número de átomos no *cluster* pode ser estimado dividindo o momento magnético médio, obtido de nosso ajuste, pelo momento magnético por átomo ( $36\mu_B / 2\mu_B$ ), estimando 18 átomos em cada *cluster*.



**Figura 4.19** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo com a equação (2.51), medido a 30 K. Inserida na figura é mostrado o cálculo do campo hiperfino de saturação.

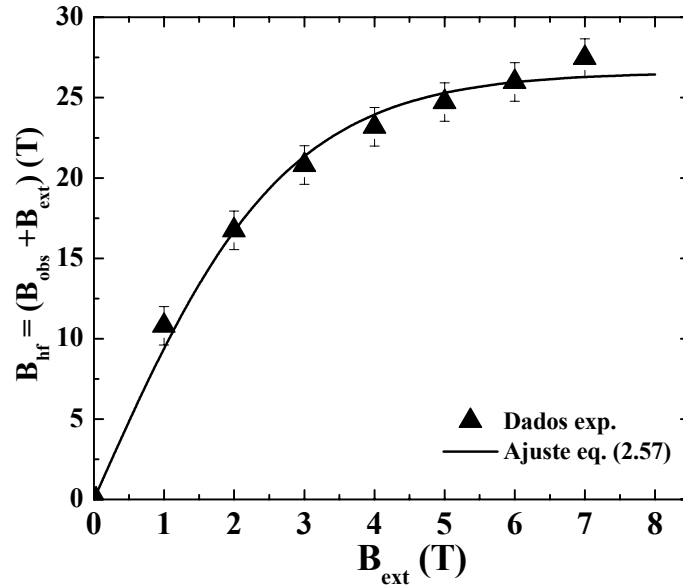
## (ii) Função de Brillouin

Neste modelo o ajuste será feito utilizando a equação (2.57):

$$B_{hf} = B_{sat} \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T - \theta)}\right) \quad (2.57)$$

A linha sólida na figura 4.20 é o resultado do ajuste, para o qual foi empregado o programa *Origin 7.5*. Os parâmetros livres de ajuste são o momento magnético médio ( $\langle \mu \rangle = n\mu$ ) e o valor de  $\theta$ , o campo hiperfino de saturação é fixado no valor de  $(31 \pm 1)$  T, o qual foi obtido na seção anterior (i). Do ajuste é obtido um momento magnético médio de  $(26 \pm 2)\mu_B$  e um valor de  $\theta = (-0.4 \pm 0.5)$  K mostrando que este parâmetro não é significativo. Estes resultados são muito diferentes daqueles obtidos por meio da equação (2.51) que é baseada num comportamento descrito pela função de Langevin.

Considerando válida a relação empírica entre o campo hiperfino de saturação do Fe- $\alpha$  e seu momento magnético igual a  $B_{\text{sat}}/\mu_{\text{Fe}} = 15.4$  e o campo hiperfino de saturação da Ag:Fe igual a  $B_{\text{sat}} = 31$  T, estima-se um momento magnético por átomo de Fe igual a  $2 \mu_B$ . Assumindo que todos os átomos tem o mesmo momento magnético o número de átomos no *cluster* pode ser estimado dividindo o momento magnético médio, obtido de nosso ajuste, pelo momento magnético por átomo ( $26\mu_B / 2\mu_B$ ), estimando *clusters* com 13 átomos.



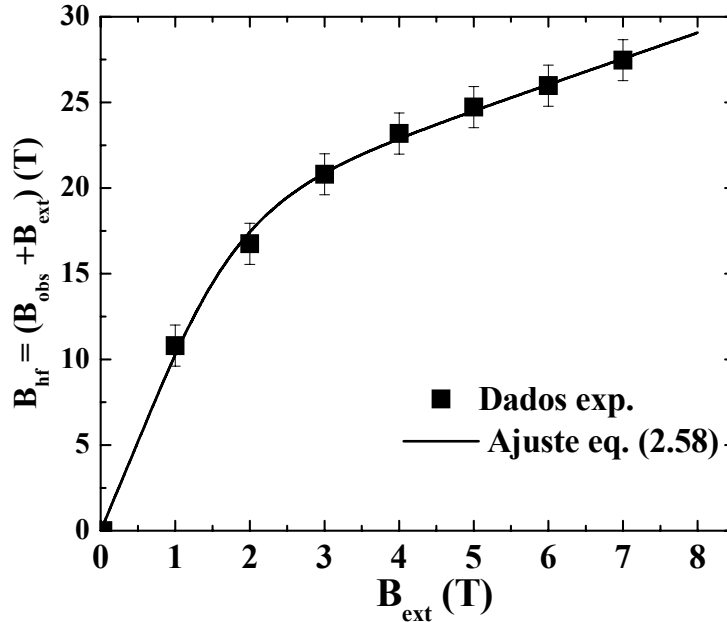
**Figura 4.20** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo por meio da equação (2.57), medidos a 30 K.

#### 4.6.2 – Análise considerando um sistema de partículas interagentes com anisotropia.

Uma abordagem mais completa foi realizada por Cregg<sup>74</sup> levando em conta os efeitos da anisotropia magnética por meio da equação (2.58) deduzida no capítulo 2:

$$\frac{B_{\text{hf}}}{B_{\text{sat}}} \cong \tanh\left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{1}{2\alpha}\left(\frac{T-\theta}{T}\right)\left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)} \cosh^{-2}\left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)}\right) + \tanh\left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)}\right)\right) + \left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)}\right)\left(\frac{1}{2\alpha}\left(\frac{T-\theta}{T}\right)\right)^2 \quad (2.58)$$

Para o ajuste foi utilizado o programa *Origin 7.5*. A linha sólida na figura 4.21 é o resultado do ajuste. Os parâmetros livres para ajuste são o momento magnético médio ( $\langle \mu \rangle = n\mu$ ), o valor de  $\theta$  e o parâmetro  $\alpha$  que leva em conta a anisotropia dos *clusters*. O campo hiperfino de saturação é fixado em 31 T igual aos ajustes da seção 4.6.1 (i) e (ii). Do ajuste é obtido um momento magnético médio de  $\langle \mu \rangle = (37 \pm 1) \mu_B$ . O valor encontrado para  $\theta$  é de  $(0.4 \pm 0.5)$  K significando é nulo ao contrario da análise com a função de Langevin ( $\theta \sim 6.6$  K). Assumindo válida a relação empírica para o Fe- $\alpha$   $B_{\text{sat}}/\mu_{\text{Fe}} = 15.4$  T se obtém um momento magnético por átomo de Fe de  $2 \mu_B$  e se todos os átomos têm o mesmo momento magnético o número de átomos no *cluster* pode ser estimado dividindo o momento magnético médio obtido de nosso ajuste pelo momento magnético por átomo ( $37\mu_B / 2\mu_B$ ), estimando *clusters* contendo 19 átomos. O valor encontrado para  $\alpha = (1.8 \pm 0.5)$ , acompanha a tendência, dentro do erro experimental, dos valores obtidos a partir do ajuste das medidas de magnetização (tabela 4.2).



**Figura 4.21** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo por meio da equação (2.58), medido a 30 K.

Na tabela 4.6 são resumidos os resultados obtidos dos ajustes utilizando as equações (2.51), (2.57) e (2.58). Devemos lembrar que a equação (2.58) é obtida no caso de um valor de  $\alpha$  finito, enquanto, que as equações (2.51) e (2.57) são as mesmas que as obtidas no capítulo 2, seção 2.4.2, para os casos  $\alpha = 0$  (equação 2.27) e  $\alpha \rightarrow \infty$  (equação 2.29) respectivamente. A análise com a equação (2.57) não teria sentido em nosso caso, pois o  $\alpha$  tem um valor finito o qual foi obtido por medidas de magnetização e pela análise da variação do campo hiperfino com a temperatura. Assim, o resultado com a equação (2.57) não será considerada nas discussões seguintes.

**Tabela 4.6** – Parâmetros obtidos dos ajustes dos campos hiperfinos em função do campo externo utilizando as equações (2.51), (2.57) e (2.58).

	$\langle\mu\rangle(\mu_B)$	$B_{\text{sat}} \text{ (T)}$	$\alpha$	$D \text{ (nm)}$	# at.	$\theta \text{ (K)}$
Langevin	36(1)	31(1)	0	0.75(3)	18	6.6(5)
Brillouin-1	26(2)	31(1)	$\rightarrow \infty$	0.75(2)	13	-0.4(5)
Brillouin-2	37(1)	31(1)	1.8(5)	0.80(3)	19	0.4(5)

*Brillouin-1: interação de partículas e  $\alpha \rightarrow \infty$ , Brillouin-2: interação de partículas + anisotropia.*

Os momentos magnéticos mostrados na tabela (4.1) que foram obtidos com  $\alpha = 0$  e considerando uma distribuição de momentos magnéticos (equação 2.20), são menores que os obtidos considerando os efeitos de anisotropia obtidos com a equação (2.30) mostrados na tabela 4.2, o valor de  $\theta$  encontrado é similar ao obtido por medidas de susceptibilidade inicial indicando que os *clusters* não interagem entre eles. Assim, “*Um sistema de partículas com anisotropia pode ser, erroneamente, interpretado como um sistema superparamagnético clássico com uma distribuição de momentos magnéticos e com um momento magnético médio menor*”. Observando a tabela (4.2) nota-se que os momentos magnéticos são da mesma ordem que os da tabela (4.6) para o caso em que são e não são considerados os efeitos anisotropia,  $\alpha \neq 0$  e  $\alpha = 0$ , respectivamente. Porém o valor de  $\theta$  obtido é diferente, sendo de 6.6 K para  $\alpha = 0$  e de 0.4 K para o caso de  $\alpha = 1.78$ . Assim, “*um sistema de partículas com anisotropia e com interações desprezíveis pode ser interpretado, erroneamente, como um sistema de partículas interagentes e sem anisotropia*”.

De nossas observações, feitas acima, consideraremos aqueles resultados obtidos levando em conta os efeitos de anisotropia e de interação entre os *clusters*. Portanto para a análise será considerado que nossos *clusters* têm um momento magnético médio dado nas tabelas 4.2 e 4.6, as quais foram obtidas por medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer, respectivamente e tem valor igual de  $\sim 37 \mu_B$ .

#### 4.7 – Anisotropia

Até agora foi calculada a energia de anisotropia dada pelo produto  $KV$ , e para o cálculo da barreira de energia foi assumido que os *clusters* têm uma anisotropia uniaxial do tipo  $E(\theta) = KV \sin^2 \theta$ . Para obter a constante de anisotropia efetiva da energia de ativação são usualmente feitas muitas suposições (forma dos *clusters*, existência de uma superfície que tem propriedades diferentes do material massivo). Uma anisotropia magnética uniaxial e com forma esférica dos *clusters* são usualmente assumidas. Para uma partícula esférica o eixo de fácil magnetização coincide com o eixo cristalográfico. Conseqüentemente a energia de anisotropia pode ser escrita por  $E = KV$ .

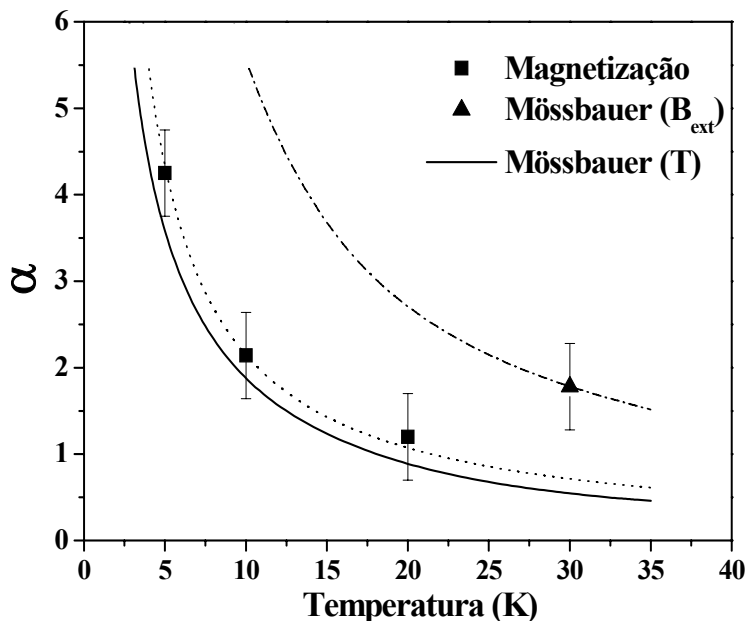
O valor da energia da anisotropia obtida para Ag:Fe por meio da variação do campo hiperfino em função da temperatura é de  $KV = 16Kk_B$  (tabela 4.7). Assumindo que a partícula tem forma esférica e um diâmetro igual a 0.75 nm se obtém um  $K = 10 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ .

**Tabela 4.7** – valores para  $\alpha$  e barreira de energia (KV) obtidas das medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer em função do campo externo ( $B_{ext}$ ) e a temperatura (T).

T	Magnetização		Mössbauer ( $B_{ext}$ )		Mössbauer (T)	
	$\alpha$	KV (J)	$\alpha$	KV (J)	$\alpha$	KV (J)
5	4.3(5)	21.5(1) $k_B$	-	-	3.2	16.1(2) $k_B$
10	2.1(4)	21.0(2) $k_B$	-	-	1.6	16.1(2) $k_B$
20	1.1(4)	22.0(4) $k_B$	-	-	0.8	16.1(2) $k_B$
30	-	-	1.8(5)	54 $k_B$	0.5	16.1(2) $k_B$

Também das medidas de magnetização em função do campo externo (tabela 4.2) é estimado um valor para  $\alpha = 21.4/T$  (o valor é obtido ajustando os valores de  $\alpha$  em função da temperatura com uma relação do tipo  $\alpha^*/T$ , onde  $\alpha^* = KV/k_B$ ) ou uma barreira de energia de  $KV = 21.4Kk_B$ , com uma constante efetiva de anisotropia de  $K = 13.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ . Os valores obtidos para K são muito maiores que o valor para o Fe massivo (*bulk*) à temperatura ambiente que é de  $4.5 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ .<sup>30</sup> Mas os valores encontrados são semelhantes aos esperados para partículas pequenas de Fe- $\alpha$  de 2.8 nm numa matriz de prata<sup>32</sup> com uma constante de anisotropia de  $K = 2.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  ou de  $K = 3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  para nanopartículas de Fe suportadas em C<sup>18</sup>. Esta grande diferença com o valor do Fe massivo é principalmente atribuída às contribuições da superfície à anisotropia. Bodker e colaboradores<sup>31</sup> estudaram partículas de Fe- $\alpha$  suportadas em C e observaram um comportamento linear da constante de anisotropia com o inverso do diâmetro. Eles propõem um modelo de ajuste com a finalidade de obter as contribuições da superfície e do volume à energia anisotrópica. Assim, a energia de ativação é escrita  $\Delta E = KV = K_v V + K_s S$ , onde K é a constante efetiva de anisotropia,  $K_v$  e  $K_s$  são as constantes de anisotropia do volume e da superfície respectivamente. Então  $K = K_v + (6/d)K_s$ , para um diâmetro de 0.75 nm uma constante efetiva de anisotropia de  $(8 \pm 4) \times 10^5 \text{ J/m}^3$  é esperada o que está de acordo com nosso valor de K. Assim, o grande valor de K é devido às contribuições da superfície à energia de anisotropia. Porém outras contribuições como a anisotropia de origem intrínseca dos *clusters* (anisotropia de forma, magnetocristalina, *stress*) ou devido às interações entre *clusters* (dipolar ou de intercâmbio), levam à modificação da barreira da energia sendo geralmente difícil de separar as duas contribuições.

Por outro lado também se pode estimar a constante de anisotropia a partir das medidas de espectroscopia Mössbauer em função do campo externo (tabela 4.7), o valor de  $\alpha = KV/k_B T$  obtido é de 1.78, para uma temperatura de 30 K o que dá uma barreira de energia de 54 J e uma constante efetiva de  $K = 33.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ . As medidas de magnetização são feitas com o campo externo aplicado paralelo ao plano do filme enquanto que as medidas de espectroscopia Mössbauer são feitas com o campo externo aplicado perpendicular à superfície do filme. Então a diferença observada nos valores de K poderia ser explicada pela existência de uma anisotropia maior na direção perpendicular ao plano do filme do que na direção paralela ao plano. Este comportamento foi observado em nanopartículas de Fe com um diâmetro de 2 nm imersas em Ag preparadas por *Magnetron sputtering*<sup>54</sup>. Porém, medidas adicionais de espectroscopia Mössbauer com campo externo em outras temperaturas são necessárias para poder confirmar o valor do K.



**Figura 4.22** –  $\alpha$  em função da temperatura. Os quadrados cheios são os valores obtidos das medidas de magnetização em função do campo externo e a linha pontilhada é o ajuste com  $\alpha^*/T$ , onde é obtido  $\alpha^* = 21.4K$ . A linha contínua representa  $\alpha = 16K/T$  obtido da variação do campo hiperfino em função da temperatura. O triângulo cheio é o valor de  $\alpha$  obtido das medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado a 30 K e a linha tracejada representa a tendência  $\alpha \sim 54/T$ .

Os resultados de  $\alpha$  em função de T são mostrados na figura 4.22, na figura também é mostrado o valor de  $\alpha = 1.78$  ( $\alpha \sim 53.4K/T$ ) obtido das medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado.

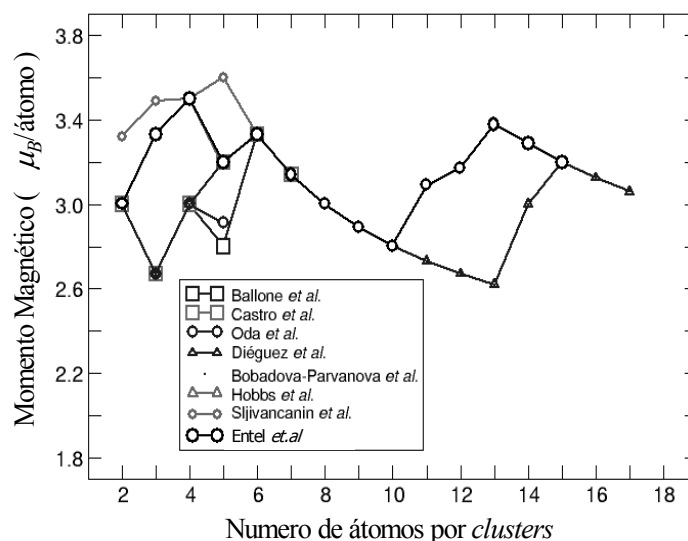
#### 4.8 – Comparação dos momentos dos *clusters* de Fe com resultados teóricos

A maioria dos trabalhos focalizam *clusters* Fe livres isto é sem interação entre eles ou com a matriz, e os cálculos são baseados em métodos de primeiros princípios<sup>55-63</sup>. O número de estudos utilizando a aproximação *tight binding* tem aumentado nos últimos anos, o que parece ser conveniente para cálculos de *clusters* com um maior número de átomos e tem sido aplicado com sucesso em sistemas contendo um número  $< 100$  átomos<sup>64-67</sup>. O cálculo de primeiros princípios tem sido aplicado a *clusters* de Fe que contém até 20 átomos.

Na figura 4.23 são mostrados os resultados obtidos em diferentes trabalhos teóricos para os momentos magnéticos em função do número de átomos que formam o *cluster*.

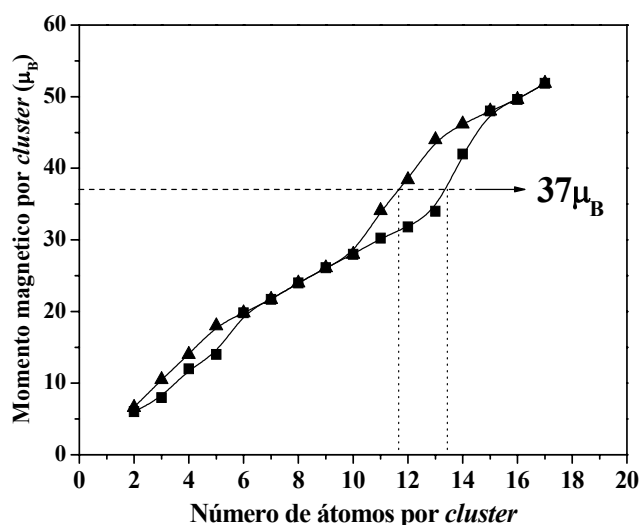
O valor do momento magnético médio obtido para este sistema é da ordem de  $2 \mu_B$  em todos os casos, mas ele foi estimado utilizando a relação empírica entre o campo hiperfino de saturação e o momento magnético do Fe- $\alpha$ , e assim é estimado um número de átomos entre 12 – 20 átomos de Fe. Para estimar o número de átomos por *clusters* utilizaremos os resultados teóricos da figura 4.23, para obter o momento magnético máximo e mínimo em função do número de átomos que formam o *cluster* e comparar nosso valor experimental mostrado nas tabelas (4.2) e (4.6). Na figura 4.24 é mostrado o gráfico onde a seta indica o valor experimental de  $37\mu_B$ ,

Desta forma podemos concluir que temos *clusters* de Fe em Ag formado por 12-13 átomos de Fe e um momento magnético total de  $37\mu_B$ .

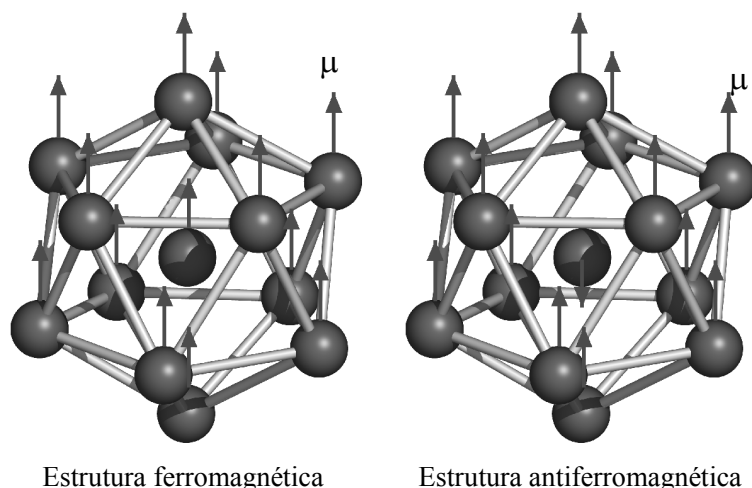


**Figura 4.23** – Momentos magnéticos obtidos em função do número de átomos do cluster. A figura a sido extraída da referência [73].

Assim, o momento magnético por átomo de Fe é estimado em  $2.85\mu_B$ . A estrutura mais provável é a do  $Fe_{13}$  por ser mais estável que a dos outros *clusters* como foi mostrado por Bobadova e colaboradores.<sup>43</sup> Eles também estudaram as propriedades estruturais e magnéticas em 16 tipos diferentes de estruturas para *clusters*  $Fe_{13}$ . Seus cálculos indicam que a geometria mais estável é a estrutura icosaedral destorcido a qual tem dois estados magnéticos diferentes possíveis. Um estado chamado de ferromagnético (FM), figura 4.25a, onde todos os átomos têm aproximadamente um momento magnético de  $3\mu_B$  e momento magnético total igual a  $44\mu_B$ . O outro estado é denominado de antiferromagnético (AFM) onde o átomo central tem um acoplamento antiferromagnético com os átomos da superfície e um momento magnético total igual a  $33\mu_B$ , figura 4.25b. O ordenamento magnético FM ou AFM depende dos parâmetros geométricos do *cluster*.

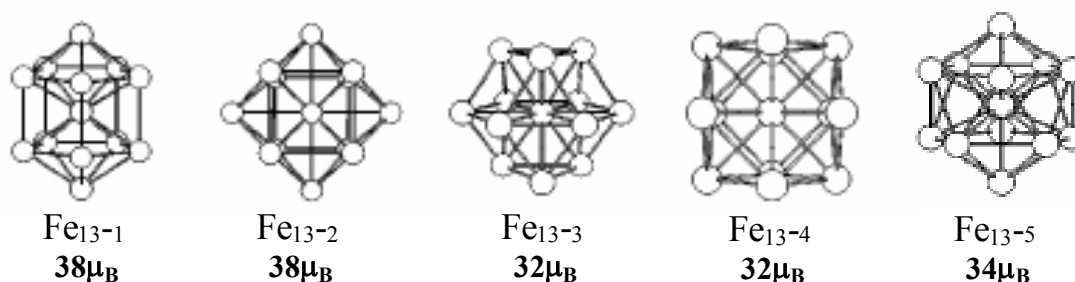


**Figura 4.24** – Momentos magnéticos máximos e mínimos por cluster obtidos em função do número de átomos, construída a partir da figura 4.23.



**Figura 4.25** – Estrutura icosaedral distorcida para o cluster  $Fe_{13}$ . (a) Mostrando um ordenamento ferromagnético, (b) Mostrando um ordenamento antiferromagnético. A figura a sido extraída da referência [73].

Diegues e colaboradores<sup>44</sup> chamam ao  $Fe_{13}$  de “*número mágico*” por ser particularmente estável, eles fazem um estudo com diferentes estruturas para o  $Fe_{13}$  (icosaedral, dodecaedro truncado, bcc, hcp, fcc), e encontram um momento de  $32-38\mu_B$  para estas estruturas (figura 4.26). Nosso resultado experimental ( $37\mu_B$ ) é um pouco maior do que os obtidos por Diegues e colaboradores ( $34\mu_B$ ), e um pouco menor do que o resultado obtido por Bodadova e colaboradores ( $44\mu_B$ ) para a estrutura FM mostrada na figura 4.25. Há que lembrar que os cálculos teóricos feitos são para *clusters* livres. Quando os *clusters* são depositados numa matriz ou substrato tem os valores dos momentos magnéticos reduzidos com respeito aos *clusters* livres. Isto foi observado experimentalmente para *clusters* depositados em substrato de MgO, onde a redução do momento magnético é devido à interação entre os *clusters* e o substrato. Assim, a diferença entre nossos resultados experimentais e os resultados teóricos para uma estrutura FM, dados por Bodadova e colaboradores, pode ser devida à interação entre a matriz de prata e os *clusters*.



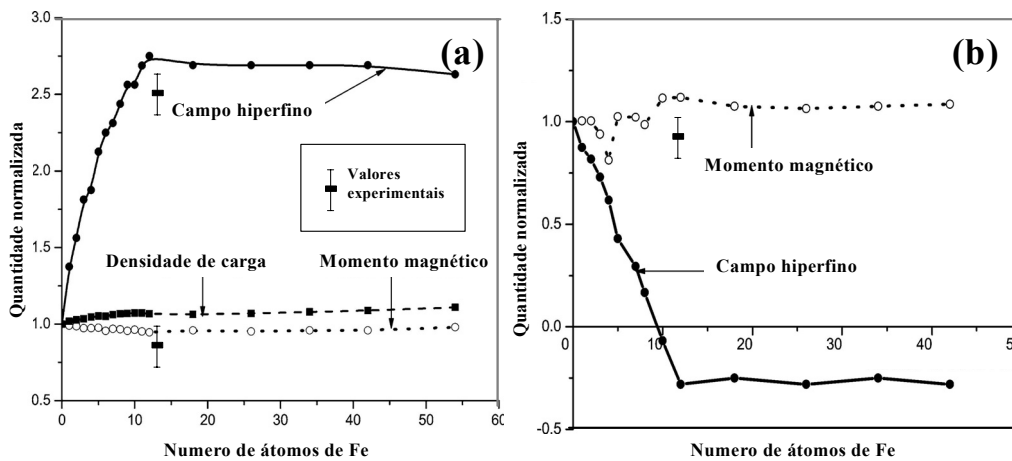
**Figura 4.26** – Estrutura icosaedral distorcida, dodecaedro truncado, bcc, hcp, fcc para o cluster  $Fe_{13}$ , são mostrados os valores dos momentos magnéticos. A figura foi extraída da referência [44].

Elzain<sup>45</sup> e colaboradores utilizam o método variacional discreto para estudar o efeito das interações das impurezas de Fe nos momentos magnéticos, campos hiperfinos, deslocamento isomérico. Os cálculos são realizados em *clusters* ferromagnéticos, antiferromagnéticos (fcc) e ferromagnéticos (bcc). No caso FM (fcc) são considerados *clusters* contendo de 1 a 55 átomos e seus resultados mostram que a densidade de carga (proporcional ao deslocamento isomérico) e o

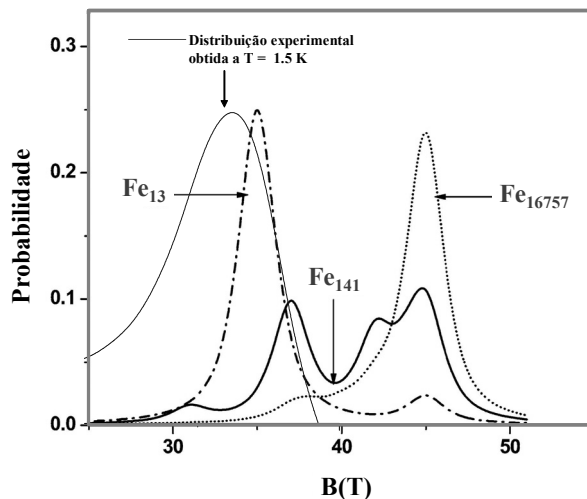


momento magnético, no átomo central, permanecem constantes com o aumento do número de átomos de Fe, enquanto que o campo hiperfino satura quando o número de átomos é 12 (figura 4.27a).

Para o caso AFM (fcc), onde é considerado um acoplamento AFM do átomo central com os vizinhos, o campo hiperfino diminui linearmente com o aumento do número de átomos e para um número de átomo igual a 12 ou mais o campo hiperfino satura, enquanto o momento magnético se mantém constante (figura 4.27b). Nas figuras são mostrados o campo hiperfino e o momento magnético calculado de nossas medidas de espectroscopia Mössbauer a  $T = 1.5$  K para a estrutura FM os valores são muito parecidos com os valores calculados sugerindo que nossos *clusters* têm mais de 10 átomos, enquanto que para a estrutura AFM nossos valores são muito diferentes.



**Figura 4.27** – Momentos magnéticos e campo hiperfino em função do número de átomos para (a) um acoplamento ferromagnético, (b) acoplamento antiferromagnético. A figura foi extraída da referência [45].



**Figura 4.28** – Distribuição de campos hiperfinos teóricos obtidos para clusters com 13, 141, 16757 átomos, inserida na figura é introduzida a distribuição dos campos hiperfinos obtida experimentalmente a  $T = 1.5$  K. A figura foi extraída da referência [45].

A distribuição de campos hiperfinos também é calculada e ela varia com o tamanho da partícula (número de átomos) pois os átomos de Fe têm diferentes configurações de vizinhos em

pequenos *clusters*. Na figura 4.28 é mostrado o cálculo correspondente para *clusters* com 13, 141, 16757 átomos. Inserido na figura é mostrada a distribuição de campos hiperfinos calculado das nossas medidas de espectroscopia Mössbauer a  $T = 1.5$  K.

Existe um bom acordo entre a distribuição do campo hiperfino calculada correspondente a  $Fe_{13}$  e nossa distribuição experimental (uma diferença menor do que  $2 T$  é observada), a diferença entre as larguras das distribuições podem ser atribuídas à existência de diferentes configurações dos átomos de Fe. Isto levaria a estruturas adicionais na distribuição de campos hiperfinos como reportado por Morales e colaboradores<sup>16</sup> que encontraram uma distribuição de campos hiperfinos com 3 picos para uma temperatura de 4.2 K.

Da comparação dos resultados experimentais e cálculos teóricos os *clusters* corresponderiam ao  $Fe_{13}$ . Se for observada a estrutura correspondente podemos observar que o Fe ocupa dois sítios não equivalentes, um átomo no centro da estrutura e os outros rodeando a mesma (figura 4.25). A razão entre a população de átomos nestes dos sítios é de (1/12).

Os espectros Mössbauer mostram dois dubletos quadrupolares, correspondentes a dois sítios ocupados pelos átomos de Fe. Se for considerado que as áreas relativas dos sítios DI e DII no espectro Mössbauer são proporcionais à população de átomos de Fe nos sítios DI e DII se obtém uma razão das áreas de (1/9). Então poderia se associar o dubleto DI aos átomos no sítio I e o dubleto DII aos átomos no sítio II. Os valores de  $\Delta E_Q$  para os dubletos DI (0.41 mm/s) e menor que o do sítio DII (0.73 mm/s), contrariamente ao esperado para a estrutura mostrada na figura 4.25, onde o sítio II tem uma maior simetria que o sítio I. Assim outros fatores devem ser considerados para explicar esta discrepância.

## 4.9 – Conclusões

A técnica de condensação de vapor (*vapor quenching*) é utilizada para a preparação de filmes de Ag:Fe com uma concentração de 1% at. Fe. A caracterização estrutural feita pela técnica de difração de raios - X nos indica a formação de filmes nanocristalinas de Ag, com um diâmetro médio dos grãos de Ag de 16 nm formados durante o processo de evaporação. O estudo do comportamento magnético é feito por meio da espectroscopia Mössbauer em combinação com medidas de magnetização. Os resultados nos indicam pequenos *clusters* de Fe os quais tem um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente e uma temperatura de bloqueio estimada de 6.5 K por medidas de magnetização ( $T_B^M$ ) e de 12 K por medidas de Espectroscopia Mössbauer ( $T_B^{EM}$ ). As medidas de susceptibilidade inicial apresentam um comportamento tipo Curie-Weiss ( $\chi = C/(T - \theta)$ ) com um  $\theta = 1.1$  K o que nos indicaria que os *clusters* quase não interagem entre eles. A polarização dos *spins* nas medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado sugere que os *clusters* são ferromagnética ou ferrimagnéticos.

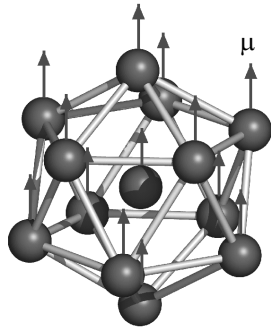
O momento magnético dos *clusters* de Fe é estimado das medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer, considerando os efeitos de anisotropia e interação entre os *clusters* um momento magnético médio de  $37\mu_B$  e com um diâmetro aproximado de 0.75 nm com uma distribuição do tipo log normal e largura da distribuição de 0.5. Da comparação com cálculos teóricos dos momentos magnéticos é estimado o número de átomos em 12 – 13 átomos de Fe e um momento magnético por átomos de  $2.85\mu_B$ .

A constante de anisotropia é estimada em  $K = 10-13.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  um valor que está em perfeito acordo com os valores esperados para partículas pequenas na qual a maior contribuição para a energia anisotrópica é dada pela superfície. Das medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo é estimada uma constante de anisotropia perpendicular ao plano do filme em  $33.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ .

Cálculos teóricos sugerem uma estrutura icosaedraal destorcida para o  $\text{Fe}_{13}$  com dois possíveis alinhamentos FM e AFM. Os valores dos momentos magnéticos teóricos FM concordam com os valores experimentais obtidos no presente trabalho. Os cálculos de campo hiperfino para 13 átomos está em bom acordo com a distribuição de campos hiperfinos encontrada nas medidas de espectroscopia Mössbauer a  $T = 1.5 \text{ K}$ .

Finalmente resumimos na tabela 4.8 as características estruturais e magnéticas do filme Ag:Fe obtidos no presente trabalho.

**Tabela 4.8** – propriedades dos clusters imersos em filmes de Ag encontrados no presente trabalho.

<b>Cluster de Fe em filmes nanocristalinas de Ag</b>	
Técnica de Preparação	Condensação de vapor ( <i>Vapor Quenching</i> )
Temperatura de bloqueio	$T_B = 12 \text{ K}$ (Mössbauer) $T_B = 6.5 \text{ K}$ (Magnetização)
Momento Magnético por <i>clusters</i>	$37 \mu_B$
Momento por átomos de Fe	$2.85 \mu_B$
Número de átomos por <i>clusters</i>	12-13 átomos
Tipo de acoplamento	Ferromagnético ou Ferrimagnético
Interação entre <i>clusters</i>	Podem consideradas não interagentes $\theta = (1.1 \pm 0.5) \text{ K}$
Forma da distribuição	Tipo Log-normal $\sigma = 0.5$ $\langle D \rangle = 0.7 \text{ nm}$ (Magnetização) $\langle D \rangle = 0.75 \text{ nm}$ (Mössbauer)
Constante de Anisotropia	$K = 10-13.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$
Possível estrutura	 <p>Estrutura ferromagnética</p>

## Referências

- [1] W.A.A. Macedo, W. Keune, Phys. Rev. Lett. **61**, 475 (1988).
- [2] W. Keune, T. Ezawa, W.A.A. Macedo, U. Glos, K. P. Schletz, U. Kirschbaum, Physica B **161**, 269 (1989).
- [3] D. Guenzburger, D. E. Ellis, Phys. Rev. B **51**, 12 519 (1995).
- [4] R. N. Nogueira, H. M. Petrilli, Phys. Rev. B **60**, 4120 (1999).
- [5] T. A. Kitchens, R. D. Taylor, Phys. Rev. B **9**, 344 (1974).
- [6] F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1969), 2<sup>nd</sup> suppl.
- [7] C. Peng, S. Zhang, G. Li, D. Dai, J. Appl. Phys. **76**, 998 (1994).
- [8] M. A. Morales, E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **66**, 144422 (2002).
- [9] R.A. Young, C. Larson, C.O. Paiva-Santos, “*User guide to Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*”, EEUU (1998).
- [10] N Kataoka, Sumiyama, Nakamura, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 1049 (1988).
- [11] C. Larica, E.M. Baggio-Saitovitch, S.K. Xia, J. of Magn. Magn. Mat. **110**, 106 (1992)
- [12] B. D. Cullity and S. R. Stock, “*Elements of X-ray Diffraction*”, 3<sup>rd</sup> Edition (2001).
- [13] S.N. Mishra, P. Taneja, P. Ayyub, A.A. Tulapurkar, Physica B **312-313**, 162-164, (2002).
- [14] Salah A. Makhlof, K. Sumiyama, H. Onodera, K. Wakoh, K. Suzuki. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **76**, 197- 198 (1993).
- [15] M. A. Morales, “*Estudo da Formação de Momento Magnético no Fe Diluído em Matrizes de A, Pb e Yb sob a Forma de Filmes*”, Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF (1997).
- [16] M.A. Morales, E.C. Passamani, Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **66**, 144422 (2002)
- [17] Morup S., Mössbauer *Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* Vol 2, ed. G. J. Long (New York:Plenum) p 89. (1987).
- [18] F. Bodker. S. Morup, S. Linderoth, Phys. Rev. Lett. **72**(2) 282 (1994).
- [19] S. Morup, J.A. Dumesic and H. Topsoe in: *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol 2, ed. R.L. Cohen (Academic Press, New York, (1980).
- [20] S. Morup, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 2, ed. G.J. Long (Plenum Press, New York) in Press. (1980).
- [21] S. Morup, H. Topsoe, B.S. Clausen, Phys. Scripta **25**, 713 (1982).
- [22] F. Bodker, S. Morup, J. Phys.: Condens. Matt. **4**, 6555 (1992).
- [23] T. Shinjo, Surface. Sci. Rev. **12**, 51 (1991).
- [24] P.H.Christensen, S. Morup, J.W. Niemantsverdriet, J. Phys. Chem. **89**, 4898 (1985).
- [25] S. Morup, B.S. Clausen and H. Topsoe, J. de Phys. Colloq. **40** C2- 78 (1979).
- [26] S. Morup, J.D. Pedersen, Y. Maksimov, H. Topsoe, B.S. Clausen, Proc. *Indian National Science Academy, Intern. Conf. On the Applications of the Mössbauer Effect*, Jaipur, India, p.463. (1981).
- [27] P.H. Christensen, S. Morup, B.S. Clausen, H. Topsoe, Proc. 8<sup>th</sup> *International Congress on Catalysis*, Berlin (West) (Verlag chemie) Vol. II, p. 545. (1984).
- [28] S. Morup, B.R. Christensen, J. Van Wonterghem, M.B. Madsen, S.W. Charles, S. Wells, J. Magn. Magn. Mat. **67** 249 (1987).

- [29] T. Jonsson, J. Mattsson, P. Nordblad, P. Svedlindh, J. Magn. Magn. Mat. 168, 269-277 (1997).
- [30] A P Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, pag. 124 (John Wiley 7 Sons. EEUU).
- [31] F. Bodker, S. Morup, S. Linderoth, Rev. Lett. **72**(2) 282-285 (1983).
- [32] T. J. Jackson, C. Binns, E.M. Forgan, E. Morenzoni, Ch. Niedermayer, H. Glückler, A. Hofer, H. Luetkens, T. Prokscha, T. M. Riseman, A.Schatz, M. Birke, J. Litterst, G. Schatz, H.P. Weber, J. Phys.: Condens. Matt. **12**, 1399 – 1411 (2000).
- [33] D. Guenzburger, E. M. B. Saitovitch, Phys. Rev. B **24**, 2368 (1981).
- [34] P. Ballone and R. O. Jones, Chem. Phys. Lett. **233**, 632 (1995).
- [35] M. Castro, C. Jamorski, D. R. Salahub, Chem. Phys. Lett. **271**, 133 (1997).
- [36] T. Oda, A. Pasquarello, R. Car, Phys. Rev. Lett. **80**, 3622 (1998).
- [37] G. L. Gutsev, S. N. Khanna, P. Jena, Phys. Rev. B **62**, 1604 (2000).
- [38] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L. C. Balbás, G. M. Pastor, Phys. Rev. B **47**, 4742 (1993).
- [39] A. Vega, L. C. Balbás, J. Dorantes-Dávila, G. M. Pastor, Phys. Rev. B **50**, 3899 (1993).
- [40] A. N. Andriotis, N. Lathiotakis, M. Menon, Chem. Phys. Lett. **260**, 15 (1996).
- [41] Y. Xie and J. A. Blackman, Phys. Rev. B **66**, 085410 (2002).
- [42] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. Chem. Phys. **98**, 283 (1997).
- [43] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, Phys. Rev. B **66**, 195402 (2002).
- [44] O. Diéguez, M. M. G. Alemany and C. Rey, Phys. Rev. B **63**, 205407 (2001).
- [45] M. Elzain, A. Al. Rawas, A. Yousif, A. Gismelseed, A. Rais, I. Al-Omari, K. Bouziane, H. Widatallah, Hyp. Interact. **156/157**: 205-212 (2004).
- [46] S. Morup, J. Magn. Magn. Mat., **37** 39 (1983).
- [47] J. C. Denardin, A. B. Pakhomov, A. L. Brandl, L. M. Socolovsky, M. Knobel, X. X. Zhang, Appl. Phys. Lett. **82** (5) 2003.
- [48] M. Raspaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, Phys. Rev. B **57** (5), 2925 (1998).
- [49] M. Raspaud, Journal Appl. Phys. **86**, 556 (1999).
- [50] D.A Garanin, Phys. Rev. B **54** (4) 3250 (1996).
- [51] P. J. Cregg, L. Bessais, J. Magn. Magn. Mat. **202**, 554 (1999).
- [52] R.W. Chantrell, N.Y. Ayoub, J. Popplewell, J. Magn. Magn. Mat. **53**, 199 (1985).
- [53] M. El-Hilo, R.W. Chantrell, K. O'Grady, J. Appl. Phys.. **84**, 51, 14 (1998).
- [54] Jian-Qing Wang, Gang Xiao, Phys. Rev. B **49**(6) 3982, (1994).
- [55] J. Harris, R. O. Jones, J. Chem. Phys. **70**, 830 (1979).
- [56] P. Ballone, R. O. Jones, Chem. Phys. Lett. **233**, 632 (1995).
- [57] M. Castro, C. Jamorski, D. R. Salahub, Chem. Phys. Lett. **271**, 133 (1997).
- [58] T. Oda, A. Pasquarello, R. Car, Phys. Rev. Lett. **80**, 3622 (1998).
- [59] G. L. Gutsev, S. N. Khanna, P. Jena, Phys. Rev. B **62**, 1604 (2000).
- [60] B. K. Rao, S. Ramos de Debiaggi, P. Jena, Phys. Rev. B **64**, 024418 (2001).
- [61] G. L. Gutsev, Phys. Rev. B **65**, 132417 (2002).
- [62] G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher, J. Phys. Chem. A **107**, 7013 (2003).
- [63] Ž. Šljivančanin, A. Pasquarello, Phys. Rev. Lett. **90**, 247202 (2003).
- [64] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L. C. Balbás, G. M. Pastor, Phys. Rev. B **47**, 4742 (1993).
- [65] A. Vega, L. C. Balbás, J. Dorantes-Dávila, G. M. Pastor, Phys. Ver. B **50**, 3899 (1993).

- [66] A. N. Andriotis, N. Lathiotakis, M. Menon, Chem. Phys. Lett. **260**, 15 (1996).
- [67] Y. Xie and J. A. Blackman, Phys. Rev. **B 66**, 085410 (2002).
- [68] J.I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski, Phys. Rev. B **9**, 3891 (1974)
- [69] C. Bean and J.D. Livingston, J. Appl. Phys. **30**, 120S (1959).
- [70] I.M.L. Billas, A. chatelain, and W.A de Heer, Science **265**, 1682 (1994).
- [71] M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, G. Guiraud, and A. Pérez, W. Wernsdorfer, A. Traverse, B. Baguenard, Physical Review B **62**, 493-499 (2000)
- [72] Blaes, Nucl. Instr. and Methods B **9** (1985) p. 201.
- [73] G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo, Comp. Mat. Sci. **35**, 275-278 (2006).
- [74] P. J. Cregg, L. Bessais, J. Magn. Magn. Mat. **202**, 554 (1999).

# Capítulo 5

## Sistema Cd:Fe

### 5.1 – Introdução

O sistema Fe-Cd é totalmente imiscível no diagrama de fase em equilíbrio termodinamico<sup>1</sup>, como indicado pelo diagrama de fases Fe-Cd da figura 5.1.

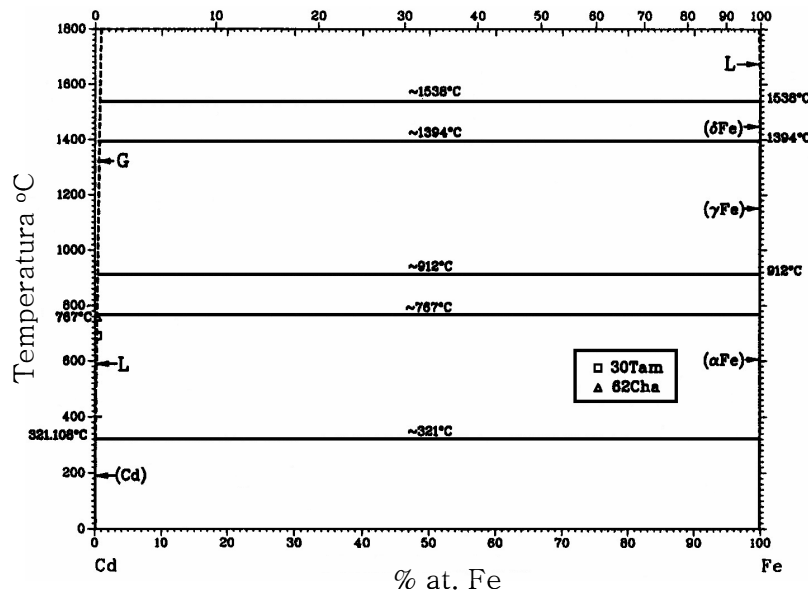
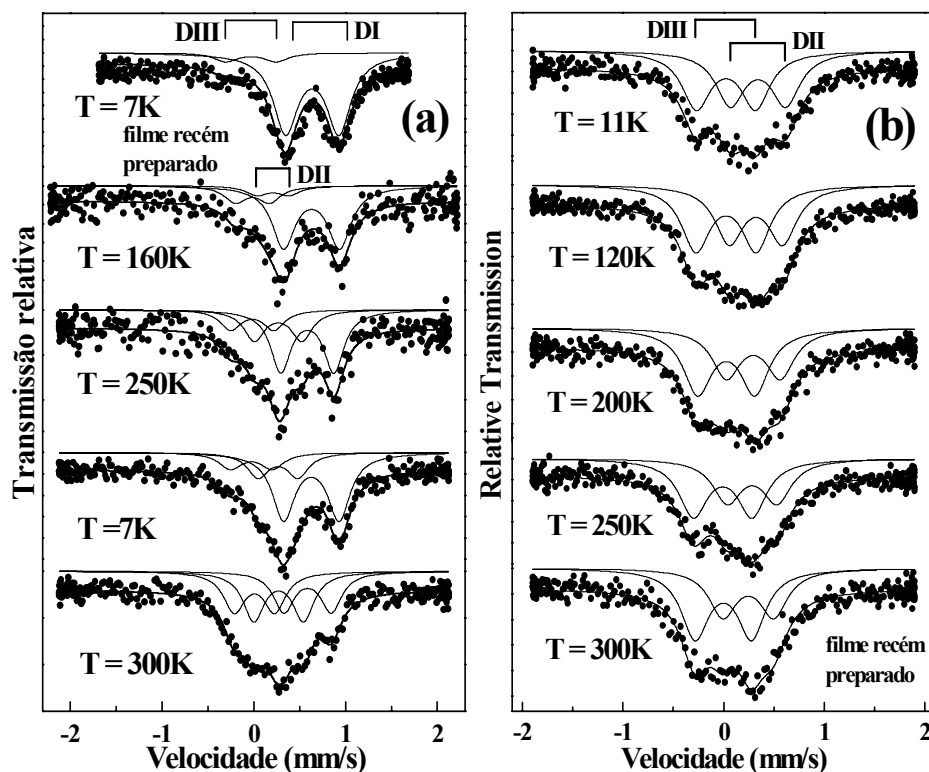


Figura 5.1 – Diagrama de fases Fe-Cd.

Apenas um estudo Mössbauer sobre impurezas de Fe em Cd foi reportado desde 1967.<sup>2</sup> Recentemente, nosso grupo trabalhou no sistema Cd:Fe quando Morales<sup>3,4</sup> estudando a localização de impurezas de Fe no Cd, em filmes preparados no mesmo criostato que foi utilizado no presente trabalho. Os filmes foram preparados com concentrações de 0.6 % at. Fe, com a temperatura do substrato ( $T_s$ ) de 16 K e 300 K. Os espectros Mössbauer apresentam duas componentes DI e DIII (ver figura 5.2a) para uma temperatura do substrato ( $T_s$ ) de 16 K e depois do aquecimento a temperatura ambiente uma nova componente DII aparece nos espectros Mössbauer. Nos filmes com  $T_s = 300$  K são observadas duas componentes no espectro Mössbauer DII e DIII (ver figura 5.2b). A componente DI é associada a átomos Fe em sítios substitucionais rodeados apenas por átomos da matriz de Cd (monômero de Fe) enquanto que as componentes DII e DIII são associadas com a formação de pequenos *clusters* de Fe. A atribuição dos sítios também foi feita considerando cálculos teóricos de *first-principles*<sup>4</sup> e o

monômero foi identificado a partir da dependência da sua intensidade com a temperatura de deposição e com a concentração de Fe.



**Figura 5.2.** – Espectros Mössbauer *in situ* em função da temperatura de tratamento, para o filme Cd:Fe com 0.6 % at. Fe. (a) preparado a  $T_s = 16$  K. (b) preparado a  $T_s = 300$  K.

**Tabela 5.1** - Parâmetros hiperfinos para o filme Cd:Fe, com 0.6 % at. Fe.

T(K)	Componente D(I)			Componente D(II)			Componente D(III)		
	IS	$\Delta E_Q$	A (%)	IS	$\Delta E_Q$	A (%)	IS	$\Delta E_Q$	A (%)
7*	0.74(2)	0.61(1)	91(3)	-	-	-	0.08(3)	0.55(1)	9(3)
77**	0.64(2)	0.55(1)	41(3)	0.38(1)	0.57(1)	59(3)	-	-	-
300 <sup>†</sup>	-	-	-	0.35(2)	0.56(1)	59(3)	0.11(3)	0.50(2)	41(3)

\*  $T_s = 16$  K; \*\* $T_s = 80$  K; <sup>†</sup> $T_s = 300$  K; Os valores de IS e  $\Delta E_Q$  são dados em mm/s.

Na nossa tese de mestrado<sup>5</sup> estudamos filmes de Cd:Fe com diferentes concentrações de Fe, os quais foram preparados a  $T_s = 80$  K. As mesmas componentes encontradas por Morales são observadas nos espectros Mössbauer. Correspondem aos dupletos DI e DII, e com o aquecimento do filme até 300 K é formada uma nova componente DIII. Os parâmetros das três componentes observadas nos filmes preparados a  $T_s = 16$  K, 77 K e 300 K são apresentados na tabela 5.1. É clara a forte influência da temperatura do substrato na formação das espécies de Fe nos filmes de Cd:Fe.

A seguir, apresentaremos os resultados obtidos no presente estudo dos filmes Cd:Fe.



## 5.2 – Detalhes da preparação dos filmes Cd:Fe

Os filmes Cd:Fe com diferentes concentrações de Fe (0.5 % até 18 % at. Fe), com uma espessura média de 250 até 500 nm, são preparados sobre um substrato de *Kapton*, mantido à temperatura de 80 K. O tempo de deposição é de 20 a 40 min e as taxas de deposição utilizadas na preparação são de 0.01 Å/s para o Fe e de 1 - 4 Å/s para o Cd. A pressão de base é de  $2 \times 10^{-9}$  mbar, e durante a deposição dos filmes  $2 \times 10^{-8}$  mbar. A deposição é feita com um ângulo de 45° entre o plano do filme e a direção dos vapores dos metais. A composição dos filmes é controlada por meio de dois cristais osciladores de quartzo, colocados no feixe do vapor dos metais, a cada 10 min, durante todo o processo de deposição.

Os filmes Cd:Fe são caracterizados por medidas de difração de raios - X, magnetização em função da temperatura e do campo externo, espectroscopia Mössbauer em função da temperatura e com campo magnético externo, as quais serão apresentados nas seguintes seções. Adicionalmente são feitas medidas de resistência elétrica que serão apresentadas no capítulo 7. Devido a problemas técnicos a caracterização dos filmes pelas diferentes técnicas de medida são feitas em datas diferentes da preparação dos filmes. Na tabela B2 do apêndice B, são listadas as datas nas quais foram realizadas as medidas de difração de raios - X, magnetização e espectroscopia Mössbauer.

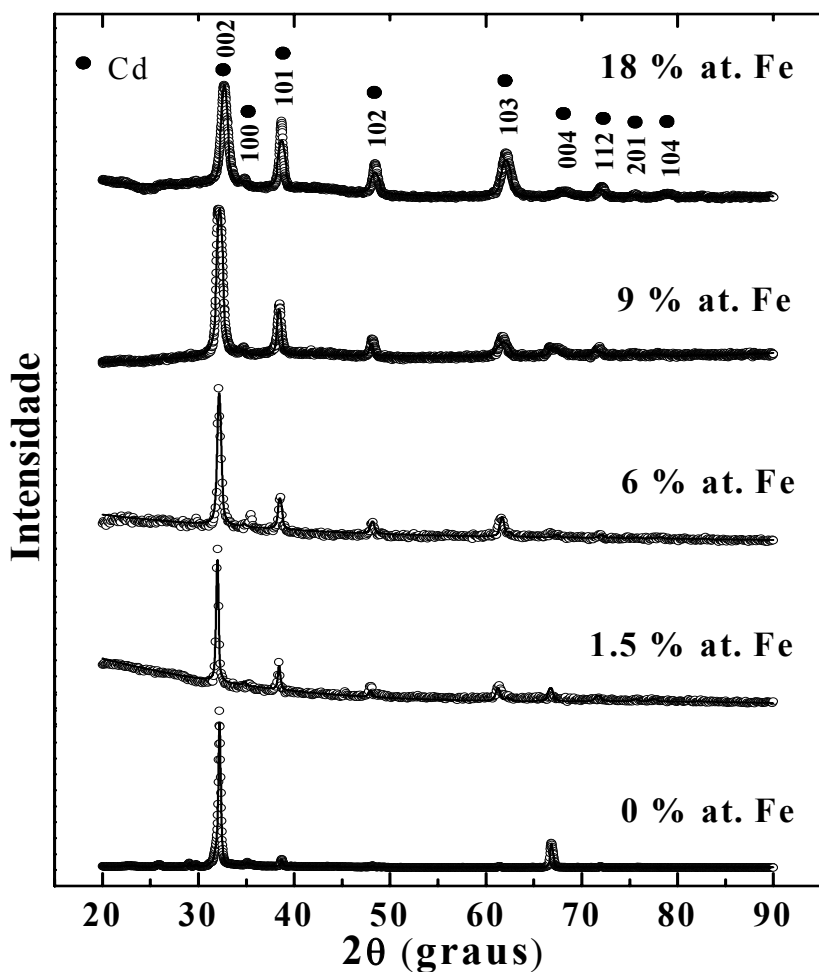
## 5.3 – Difração de Raios – X

A difração de raios - X é utilizada para identificar as fases cristalográficas presentes no filme, e também pode revelar efeitos de oxidação do mesmo. As medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku do laboratório de raios X do grupo de Materiais Avançados do CBPF; utilizando a radiação de Cu-K $\alpha$  e comprimento de onda de 1.54 Å. A variação do ângulo do espalhamento  $2\theta$  foi de 20° a 90° com passos de 0.05°. Na figura 5.3 são mostrados os difratogramas dos filmes Cd:Fe com diferentes concentrações de Fe, as quais são indicadas na figura, obtidos à temperatura ambiente. Estes difratogramas foram ajustados com o método de Rietveld (linha contínua na figura 5.3) utilizando para isto, o programa de refinamento de estruturas cristalinas DBWS-98<sup>29</sup>.

Todas as reflexões pertencentes à fase hcp do Cd encontram-se presentes e não são observadas reflexões correspondentes ao Fe- $\alpha$ , nem a outras fases correspondentes ao Fe. O fato do número atômico do Fe ( $Z = 26$ ) ser muito menor que do Cd ( $Z = 48$ ), torna difícil detectar o sinal do Fe. Como já esperado para amostras nanocristalinas, as linhas de difração de raios - X são mais largas, quando comparadas com as do Cd massivo, devido aos defeitos na rede e aos grãos pequenos de Cd formados durante o processo de deposição do filme<sup>30,31</sup>. O tamanho médio dos grãos de Cd ( $t$ ), para o filme com 1.5 % at. Fe, é estimado pela fórmula de Scherrer<sup>12</sup>  $t = 0.94\lambda/\Gamma\cos\theta$  como 18 nm. Este resultado é semelhante ao encontrado no capítulo 4 para o filme Ag:Fe que foi de 16 nm.

Do refinamento dos difratogramas são obtidos os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da estrutura hcp do Cd que são mostradas na figura 5.4(a) em função da concentração de Fe. Pode se observar que os parâmetros de rede apresentam ambos uma variação linear com a concentração de Fe até 9 % at. Fe, e para concentrações maiores fogem do comportamento linear. O parâmetro  $a$  aumenta

com a concentração de Fe enquanto, que o parâmetro  $c$  diminui. Isto sugere que não existe uma variação isotrópica da rede hexagonal com o aumento da concentração de Fe.

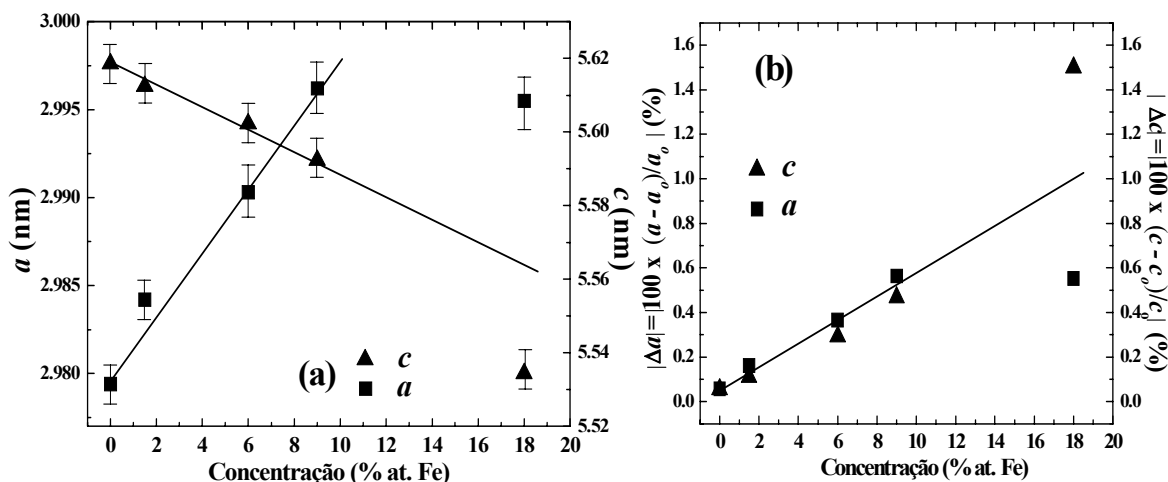


**Figura 5.3** – Difratogramas de raios – X dos filmes **Cd:Fe** com concentrações de 1.5, 6, 9, 18 % at. Fe, medidos a temperatura ambiente. A linha contínua é o ajuste obtido com o método de Rietveld, as reflexões assinaladas com • correspondem ao Cd-hcp.

A figura 5.4(b) mostra as variações percentuais,  $|\Delta a|$  e  $|\Delta c|$ , correspondentes aos parâmetros  $a$  e  $c$  respectivamente, os quais também apresentam uma variação linear para concentrações menores que 9 % at. Fe. Para uma concentração de 18 % at. Fe a distorção no parâmetro rede  $c$  é da ordem de 1.5 % enquanto que a do parâmetro de rede  $a$  é de 0.6 %. Estes resultados nos indicam que o aumento da concentração de Fe produz uma distorção da rede hcp do Cd.

Esta informação estrutural dos filmes **Cd:Fe** é importante pois indica que para uma concentração acima de 10 % ocorrem grandes distorções da rede. Portanto somente podemos considerar filmes com 1, 2, 6 e 9 % at. Fe para compor uma série para estudos comparativos.

Podemos interpretar estes resultados como uma evidência de que os átomos de Fe precipitam na rede do Cd causando sua distorção. Portanto iremos buscar evidência da presença de *clusters* de Fe. As informações estruturais aqui apresentadas serão importantes para a discussão dos dados das interações hiperfinas revelados pela espectroscopia Mössbauer.



**Figura 5.4** – (a) Parâmetros de rede  $a$  e  $c$  em função da concentração de Fe, para os filmes  $\text{Cd:Fe}$  obtido das medidas de difração de raios - X. (b) Variação percentual dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , os valores de  $a_0$  e  $c_0$  são obtidos da referencia [32].

## 5.4 – Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização em função da temperatura e o campo externo foram feitas utilizando um magnetometro SQUID. As medidas se realizaram mantendo o plano do filme perpendicular ao campo magnético aplicado em função da temperatura, nas modalidades FC e ZFC e em função do campo externo.

### 5.4.1 - Magnetização em função da temperatura

As medidas de susceptibilidade inicial em função da temperatura tiveram como objetivo caracterizar o comportamento magnético dos *clusters* de Fe, como a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). As medidas foram feitas nas modalidades chamadas de *Zero field cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC). As medidas são feitas para os filmes  $\text{Cd:Fe}$  com concentrações de 1.5, 6.0, 9.0 e 18.0 % at. Fe.

As medidas de susceptibilidade ZFC e FC são apresentadas na figura 5.5. Todas as curvas ZFC apresentam um máximo que é associado com a temperatura de bloqueio dos *clusters* de Fe, o máximo se desloca para temperaturas maiores com o aumento da concentração de Fe, indicando o aumento do tamanho das partículas de Fe<sup>9</sup>. A largura do máximo vai aumentando com a concentração sugerindo uma distribuição de temperaturas de bloqueio correspondendo a uma distribuição de tamanhos dos *clusters*.

Para altas temperaturas, as curvas ZFC e FC são coincidentes, mas quando a temperatura se aproxima de  $T_B$  as curvas começam a divergir a partir de uma temperatura, chamada de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ). Esta temperatura  $T_{irr}$  indica o inicio do bloqueio dos *clusters* de diâmetros maiores, acima desta temperatura os *clusters* apresentam um comportamento superparamagnético.

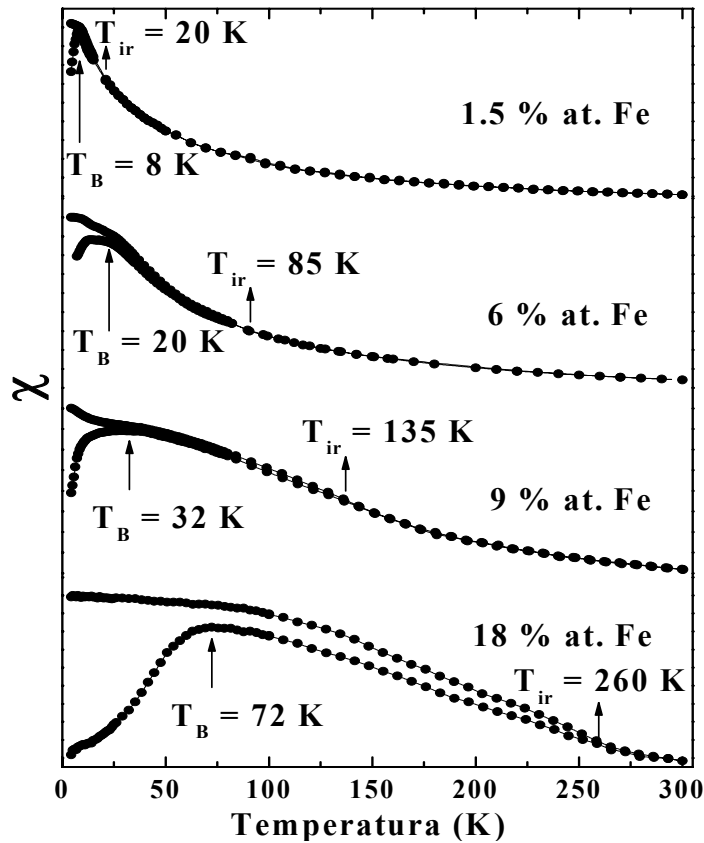


Figura 5.5 – Susceptibilidade inicial ZFC e FC em função da temperatura dos filmes Cd:Fe para concentrações de 1.5, 6.0, 9.0, 18.0 % at. Fe. São indicadas as temperaturas de bloqueio e de irreversibilidade.

#### 5.4.2 – Inverso da Susceptibilidade inicial

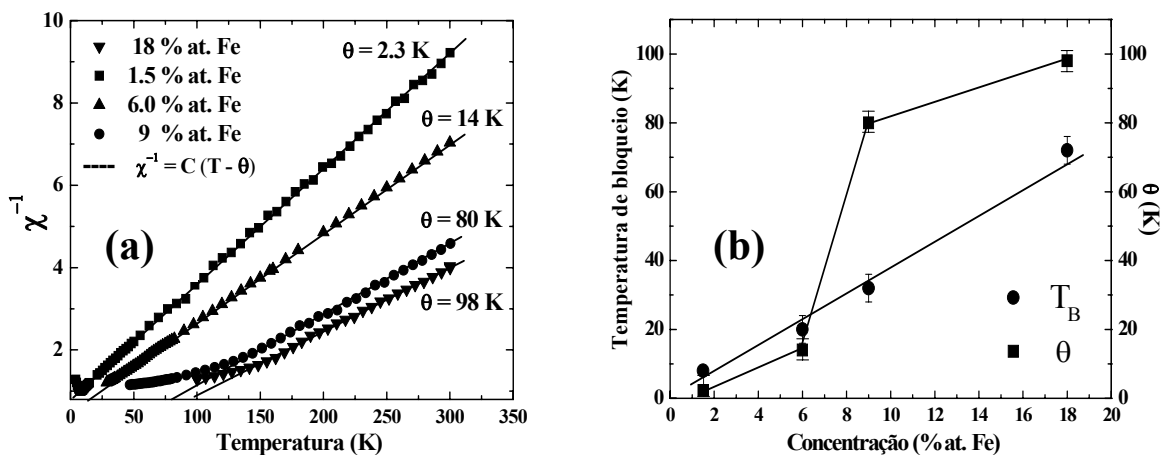


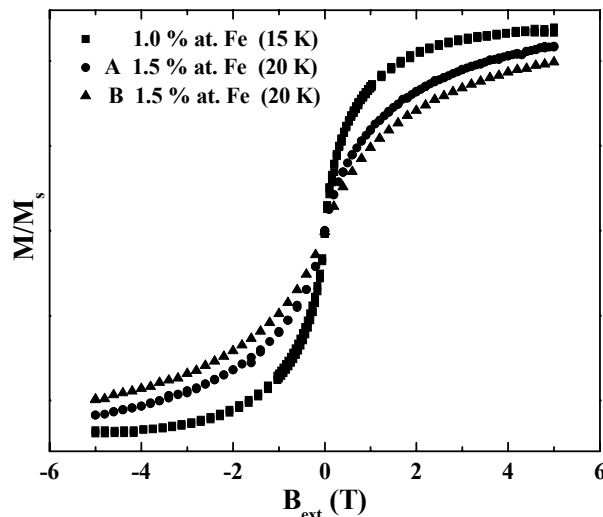
Figura 5.6 – (a) Inverso da susceptibilidade inicial em função da temperatura, para os filmes Cd:Fe com 1.5, 6.0, 9.0, 18.0 % at. Fe, mostrando uma dependência do tipo Curie-Weiss. (b) Valores de  $\theta$  em função da concentração de Fe obtidos do ajuste do inverso da susceptibilidade inicial com uma dependência tipo Curie-Weiss, também são incluídos as temperaturas de bloqueio. As linhas contínuas são guias para os olhos.

A Figura 5.6 (a) mostra o inverso da susceptibilidade inicial ( $\chi^{-1}$ ) versus a temperatura para os filmes com concentrações de 1.5, 6.0, 9.0, 18 % at. Fe, se pode observar que existe uma relação linear entre elas, para temperaturas acima da temperatura de bloqueio. As curvas são ajustadas com uma dependência do tipo Curie-Weiss:  $\chi = C/(T - \theta)$ , onde  $C$  é uma constante e  $\theta$  dá informação sobre as interações entre os *clusters*. Do ajuste são obtidos os valores de  $\theta$  mostrados na figura 5.6 (b) que também apresenta as temperaturas de bloqueio obtidas na seção anterior.

Na figura se pode observar que o valor de  $\theta$  aumenta com a concentração de Fe. Até 6 % at. Fe o valor de  $\theta$  é da mesma ordem que a  $T_B$ , enquanto que para concentrações maiores ocorre um salto significativo indicando uma forte interação entre os *clusters*.

### 5.4.3 – Magnetização em função do campo externo

As medidas de magnetização em função do campo externo são feitas para temperaturas acima da temperatura de bloqueio onde é esperado que as curvas não apresentem histerese.



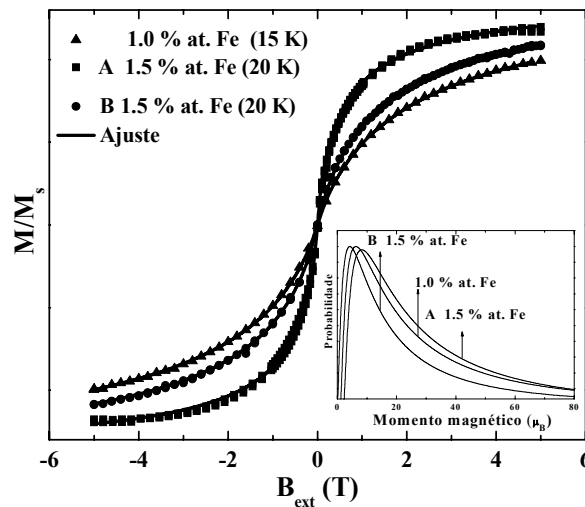
**Figura 5.7** – Curvas de magnetização em função do campo externo para os filmes com 1.0 e para os filmes A e B com 1.5 % at. Fe.

Na figura 5.7 são mostradas as medidas feitas para os filmes Cd:Fe com 1 % at. Fe e para 2 filmes com 1.5 % at. Fe preparadas em experimentos distintos, que chamaremos de filmes A e B. As curvas não apresentam histerese um comportamento típico de partículas superparamagnéticas. É importante ressaltar que não há saturação para o mesmo valor de  $M_s$ . As curvas de magnetização em função do campo e da temperatura serão analisadas considerando os modelos descritos no capítulo 2.

**(i) Análise considerando um sistema de partículas não-interagentes e com distribuição de momentos magnéticos**

A análise das curvas de magnetização em função do campo externo, mostradas na figura 5.7, considerando uma distribuição de momentos magnéticos dos *clusters*, será feita com a equação (2.20) deduzida no capítulo 2:

$$\frac{M(B_{ext}, T)}{M_s} = \frac{\int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu B_{ext}}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu}{\int_0^{\infty} \mu f(\mu) d\mu} \quad (2.20)$$



**Figura 5.8** – Ajustes das curvas de magnetização (linha contínua) em função do campo externo para os filmes Cd:Fe com concentrações de 1.0 e 1.5 % at. Fe. Inserida na figura são mostradas as distribuições tipo log-normal dos momentos magnéticos.

Para o cálculo foi empregado o programa *Origin 7.5*, permitindo o ajuste das curvas de magnetização para o filme com 1.0 % at. Fe, e para os dois filmes A e B com 1.5 % at. Fe. Este modelo ajusta muito bem as curvas de magnetização para os três filmes Cd:Fe e o resultado é mostrado na figura 5.8, como linhas contínuas. O programa de ajuste determina os momentos magnéticos médios e as larguras das distribuições a partir dos quais é possível construir as distribuições de momentos magnéticos do tipo log-normal inserida na figura 5.8 a partir da equação (2.16).

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu\sqrt{2\pi\sigma^2}} \text{Exp} \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[ \ln\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right) \right]^2 \right] \quad (2.16)$$

Conhecendo o momento magnético médio é possível calcular o diâmetro médio dos *clusters* assumindo, que  $\langle \mu \rangle = n\mu = M_s V$  onde V é o volume dos *clusters*,  $M_s$  a magnetização de saturação e n o número de átomos. Assumindo que eles têm forma esférica o diâmetro pode ser calculado com  $D = (6n\mu / \pi M_s)^{1/3}$ . O número de átomos é estimado assumindo que o

momento magnético médio é igual ao valor do Fe massivo ( $\mu_{Fe} = 2.2\mu_B$ ) e assim o número de átomos é  $\langle \mu \rangle / \mu_{Fe}$ .

**Tabela 5.2** – Momentos magnéticos médios, larguras das distribuições, diâmetro e número de átomos, obtidos dos ajustes das curvas de magnetização em função do campo externo a diferentes temperaturas para os filmes de Cd:Fe.

T (K)	c (% at. Fe)	$\langle \mu \rangle \mu_B$	$\sigma$	D(nm)	# átomos
15	1.0	18(1)	0.50(2)	0.50(2)	8
20	1.5*	20(1)	0.53(2)	0.52(2)	9
20	1.5**	16(2)	0.56(1)	0.50(2)	7

\* filme A, \*\* filme B.

Na tabela 5.2 são listados os parâmetros obtidos diretamente do ajuste (momento magnético médio, largura da distribuição) e os calculados como descritos acima (diâmetro médio e número de átomos dos *clusters*), para as os filmes com 1.0 % at. Fe e para os filmes A e B com 1.5 % at. Fe. Pode se observar que os momentos magnéticos médios obtidos para os três filmes são da mesma ordem e as larguras de linha são as mesmas dentro do erro experimental, dando assim quase a mesma distribuição de momentos magnéticos.

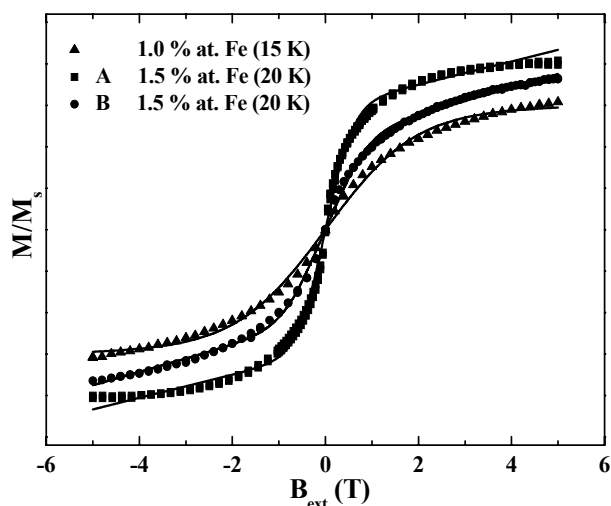
## (ii) Análise considerando um sistema de partículas interagentes com anisotropia

Uma abordagem mais completa foi realizada por Cregg<sup>74</sup> levando em conta os efeitos da anisotropia magnética por meio da equação (2.30) deduzida no capítulo 2:

$$\frac{M(B_{ext}, \alpha)}{M_s} \cong \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{T-\theta}{T}\right) \left( \frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)} \cosh^{-2}\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) + \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) \right) + \left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) \left(\frac{1}{2\alpha} \left(\frac{T-\theta}{T}\right)\right)^2 \quad (2.30)$$

Para o ajuste foi empregado o programa *Origin 7.5* e o resultado é mostrado na figura 5.9 como uma linha continua para os 3 filmes Cd:Fe (1 % at. Fe e os dois filmes A e B com 1.5 % Fe) para temperaturas indicadas na figura.

Nesta análise o ajuste determina os momentos magnéticos médios ( $\langle \mu \rangle$ ), os valores de  $\alpha$  e  $\theta$ , para os três filmes estudados. A partir do valor do  $\langle \mu \rangle$  é possível calcular o diâmetro dos *clusters*, assumindo que eles têm forma esférica por meio da relação  $D = (6 \langle \mu \rangle / \pi M_s)^{1/3}$ , onde  $M_s$  é a magnetização de saturação assumida como igual a do Fe massivo. O número de átomos é estimado a partir do valor do momento magnético médio da partícula obtido do ajuste e assumindo que todos os átomos têm um momento igual ao do Fe massivo, assim o # átomos =  $\langle \mu \rangle / \mu_{Fe}$ . Os parâmetros obtidos dos ajustes, assim como os calculados a partir destes valores são listados na tabela 5.3.



**Figura 5.9** – Ajustes das curvas de magnetização em função do campo externo, utilizando a equação (2.30) descrita no capítulo 2.

**Tabela 5.3** – Momento magnético,  $\alpha$ ,  $\theta$  e número de átomos obtidos do ajuste utilizando a equação (2.30), descrita no capítulo 2

T (K)	c (% at. Fe)	$\langle \mu \rangle$ ( $\mu_B$ )	$\alpha$	D(nm)	# at.	$\theta$ (K)
15	1.0	19(1)	1.5(5)	0.55(2)	9	2.2(5)
20*	1.5	15(1)	0.5(5)	0.50(2)	7	1.7(5)
20**	1.5	22(1)	1.4(5)	0.55(1)	10	5.5(5)

\* filme A, \*\* filme B.

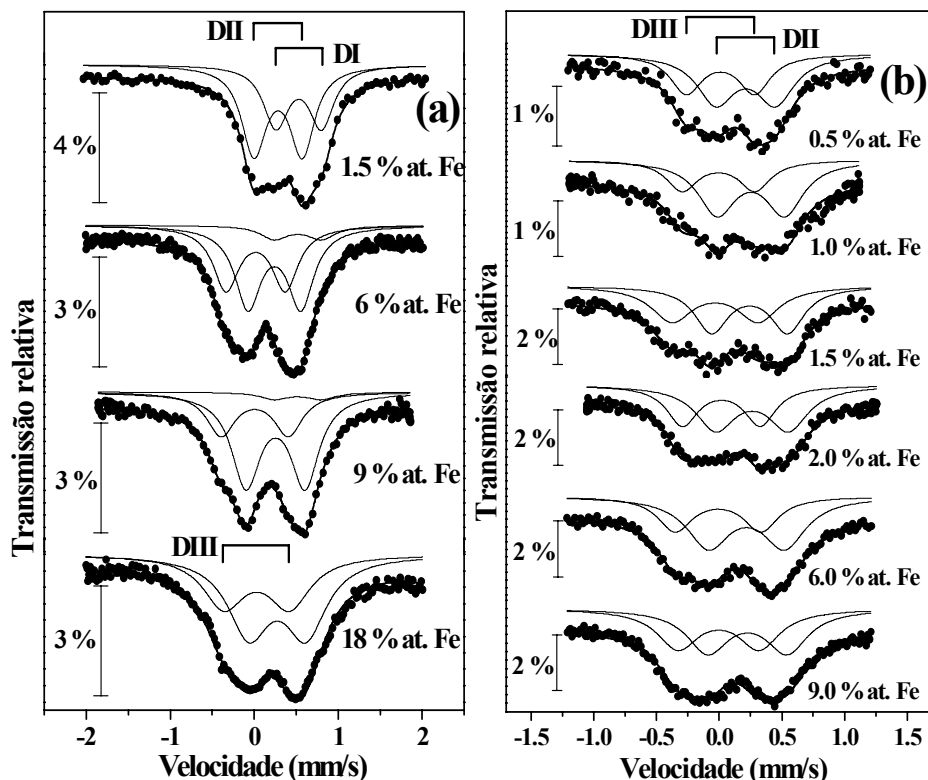
Os momentos magnéticos e diâmetros ( $\sim 0.5$  nm) dos *clusters* obtidos são da mesma ordem que os encontrados considerando as partículas como não interagentes e com distribuição de momentos magnéticos. Os valores de  $\theta$  obtidos para o filme A com 1.5 e para 1.0 % at. Fe são de  $\sim 2$  K o que representa uma energia de interação que pode ser desprezível se, por exemplo, for comparada com a energia térmica na temperatura de bloqueio. No caso do segundo filme com 1.5 % at. Fe o valor obtido é de  $\sim 5.5$  K sendo comparável com a energia na temperatura de bloqueio e indica que as partículas são interagentes e os efeitos da interação devem ser levados em conta. Para o filme A com 1.5 % at. Fe não é possível obter um ajuste razoável reproduzindo os dados experimentais apenas para campos externos  $< 2$  T. O valor de  $\alpha$  com o qual se obtém o melhor ajuste é de  $(0.5 \pm 0.5)$ . Assim os efeitos de anisotropia são desprezíveis e o melhor ajuste é obtido com a equação (2.20), que é no caso de anisotropia zero. Enquanto, que para o filme B com 1.5 % e 1.0 % at. Fe os valores obtidos de  $\alpha$  são iguais considerando um erro de  $\pm 0.5$ .

## 5.5 – Espectros Mössbauer dos filmes Cd:Fe em função da concentração

As medidas são feitas após a deposição dos filmes à temperatura de preparação afim de caracterizar as espécies de Fe que são formadas nesta temperatura. Depois as medidas são repetidas à temperatura ambiente para observar as mudanças induzidas com o aquecimento. Na



figura 5.10 (a) e figura 5.10 (b) são mostrados os espectros medidos a 80 K e 300 K respectivamente, em função da concentração de Fe.



**Figura 5.10** – Espectros Mössbauer *in situ* em função da concentração de Fe, medidos a (a) 80 K, recém preparados, (b) medidos a 300 K.

Os espectros a 80 K, para o filme com 1.5 % at. Fe são ajustados com dois dubletos quadrupolares DI e DII. Para 6 % e 9 % at. Fe os espectros são ajustados com três dubletos quadrupolares DI, DII, DIII, enquanto que o espectro para 18 % at. Fe é ajustado com dois dubletos DII e DIII. Todos os espectros a 300 K são ajustados com dois dubletos quadrupolares DII e DIII. A componente DI é associada à formação de monômeros de Fe e os DII e DIII são associadas à formação de pequenos *clusters*<sup>3,4,5</sup>. A 80 K é observada a formação de monômeros de Fe (DI) cuja intensidade diminui com a concentração de Fe. Um aquecimento dos filmes até 300 K mostra que os monômeros de Fe (dubleto DI) desaparecem e só são observadas as componentes DII e DIII associadas à formação de *clusters* de Fe. Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes estão listados na tabela 5.4.

Na figura 5.11 (a) e na figura 5.11 (b) são mostradas as variações das áreas relativas dos dubletos DI, DII e DIII para 80 K e 300 K, respectivamente. Para 80 K a intensidade do monômero de Fe (dubleto DI) diminui com a concentração de Fe em favor da formação de *clusters* do tipo DIII, enquanto que a intensidade dos *clusters* do tipo DII permanece constante com a variação da concentração de Fe. A 300 K o dubleto DI desaparece e só são observadas as componentes DII e DIII (*clusters* de Fe), as quais mantêm a relação de áreas constantes com a concentração de Fe.

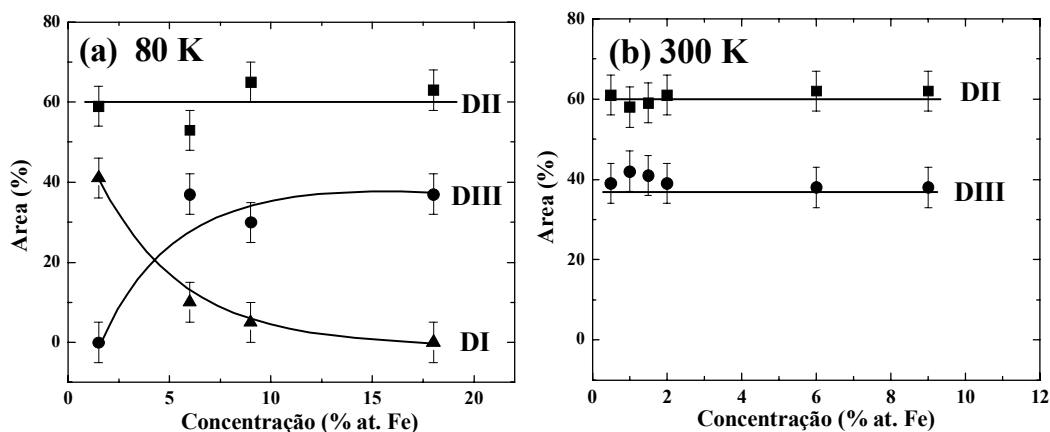
**Tabela 5.4** – Parâmetros hiperfinos dos filmes  $\underline{\text{Cd}}:\text{Fe}$ , medidos a 80 K e 300 K.

T = 80 K												
DI					DII				DIII			
C	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A
	(1)	(2)	(1)	(3)	(1)	(2)	(1)	(3)	(1)	(2)	(1)	(3)
1.5	0.64	0.55	0.33	41	0.38	0.57	0.32	59	-	-	-	-
6.0	0.64	0.57	0.38	10	0.35	0.62	0.37	51	0.10	0.69	0.37	39
9.0	0.63	0.57	0.40	5	0.36	0.70	0.40	64	0.11	0.77	0.40	31
18.0	-	-	-	-	0.37	0.71	0.40	61	0.13	0.77	0.40	39

T = 300 K								
DII					DIII			
C	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A
0.5	0.36(1)	0.48(2)	0.35(1)	61(3)	0.12(1)	0.55(2)	0.38(1)	39(3)
1.0	0.37(1)	0.54(2)	0.34(1)	58(3)	0.11(1)	0.58(2)	0.37(1)	42(3)
1.5	0.34(2)	0.57(2)	0.35(1)	59(3)	0.10(1)	0.61(2)	0.40(1)	41(3)
2.0	0.37(1)	0.58(2)	0.38(1)	61(3)	0.11(1)	0.62(2)	0.38(1)	39(3)
6.0	0.32(2)	0.60(2)	0.39(1)	62(3)	0.10(1)	0.68(2)	0.37(1)	38(3)
9.0	0.33(1)	0.65(2)	0.40(1)	62(3)	0.11(1)	0.74(2)	0.40(1)	38(3)

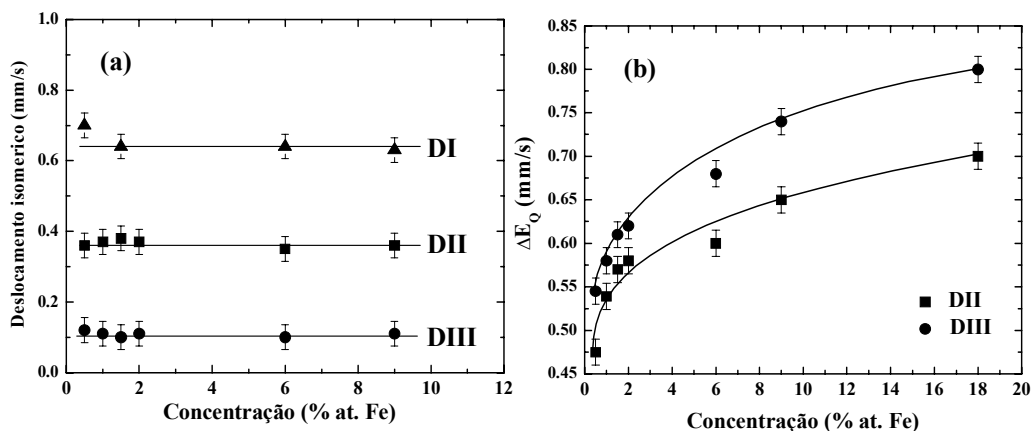
Os valores são dados em:  $c$  (% at. Fe); IS,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma$  (mm/s); A(%).



**Figura 5.11.** – Áreas relativas dos sítios DI, DII e DIII para diferentes concentrações de Fe. (a) medidas 80 K, recém preparados. (b) medidos a 300 K. Nesta temperatura são incluídos filmes  $\underline{\text{Cd}}:\text{Fe}$  com concentrações de 0.5, 1.0, 2.0 % os quais não foram medidos a 80 K, as linhas são guias para os olhos.

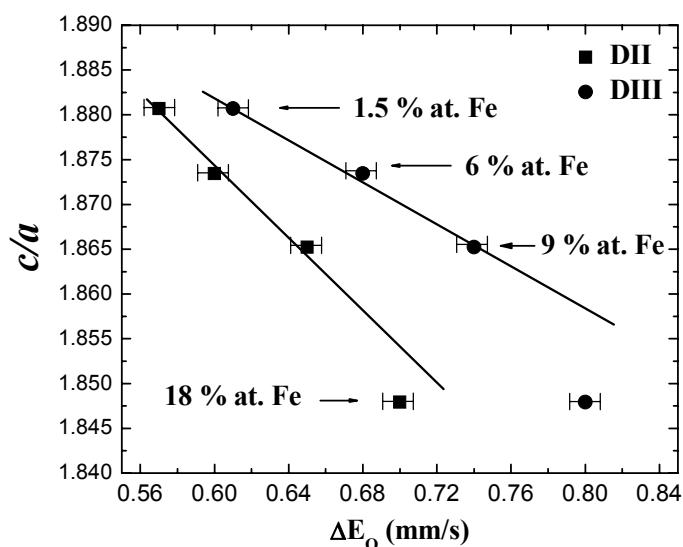
Na figura 5.12 são mostrados os valores do deslocamento isomérico (a) e do desdobramento quadrupolar (b) em função da concentração de Fe, para os sítios DI, DII e DIII, obtidos a 80 K e 300 K. O deslocamento isomérico se mantém constante com o aumento da concentração de Fe para os 3 sítios, tanto a 80 K como a 300K, indicando que a vizinhança do Fe nos dubletos DI, DII e DIII são as mesmas nas concentrações estudadas. É importante ressaltar que os valores de

IS bem diferenciados para as 3 componentes indicam que elas tem uma estrutura eletrônica bem distinta que são mantidas para as diversas concentrações de Fe e que devem ser atribuídas a sítios bem definidos.



**Figura 5.12** – (a) Deslocamentos isoméricos e (b) desdobramento quadrupolar em função da concentração de Fe, para os sítios DI, DII e DIII medidos a 300 K (DI é extraído das medidas a 80 K), as linhas são guias para os olhos.

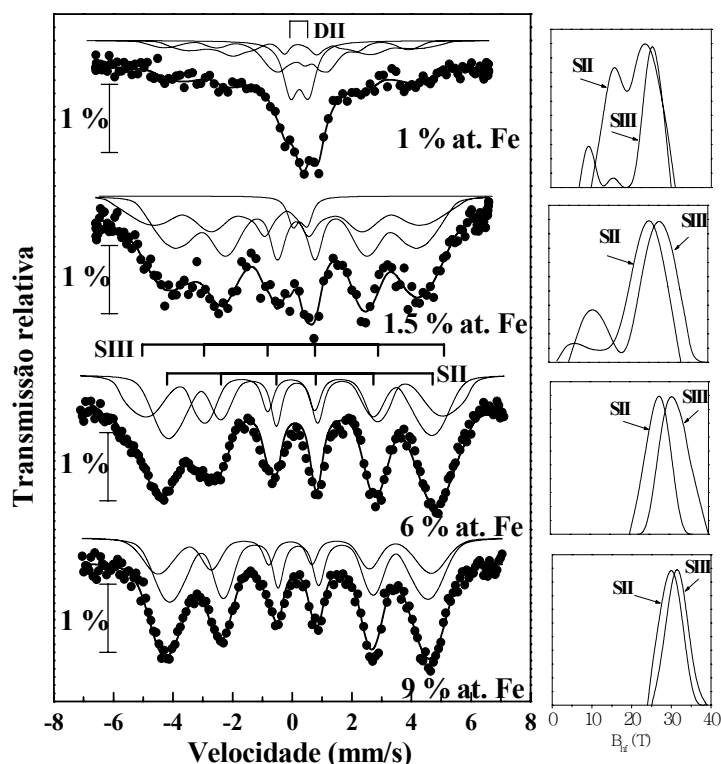
O desdobramento quadrupolar para o sítio DI se mantém constante dentro do erro experimental nas concentrações estudadas (tabela 5.4). O que é razoável, pois a componente DI representa os monômeros de Fe e deveria ter os mesmos parâmetros hiperfinos em todas as concentrações a não ser no caso de altas concentrações quando mudam os parâmetros de rede da matriz de Cd.



**Figura 5.13** – Variação da razão  $c/a$ , obtida na seção 5.3, em função do desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$ , as linhas são guias para os olhos.

Para os sítios DII e DIII o  $\Delta E_Q$  aumenta com a concentração de Fe (figura 5.12 b) refletindo mudanças dos parâmetros de rede da matriz de Cd. Das medidas de raios – X foram obtidos os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  em função da concentração de Fe permitindo determinar a razão  $c/a$  para correlacionar com os valores de  $\Delta E_Q$ . Na figura 5.13 é mostrada a variação de  $c/a$  vs  $\Delta E_Q$ , onde se observa claramente a dependência linear para concentrações menores que 9 % at. Fe. A razão  $c/a$  diminui com o aumento do conteúdo de Fe enquanto que o  $\Delta E_Q$  aumenta para ambos sítios DII e DIII, sendo maior o incremento no sítio DII. Este resultado sugere que a compressão

do parâmetro de rede ao longo do eixo  $c$  aumenta a assimetria das duas componentes DII e DIII, e portanto, o  $\Delta E_Q$ .



**Figura 5.14** – Espectros Mössbauer dos filmes  $Cd:Fe$  medidos a 4.2 K, em função da concentração de Fe

Foram escolhidos 4 filmes de  $Cd:Fe$  com 1.0, 1.5, 6.0, 9.0 % at. Fe para fazer medidas de espectroscopia Mössbauer a 4.2 K cujos espectros são mostrados na figura 5.14. Eles apresentam uma distribuição de campos hiperfinos e para 1.0 e 1.5 % at. Fe os espectros mostram que uma fração dos *clusters* ainda em estado superparamagnético nesta temperatura.

Os espectros são ajustados utilizando duas distribuições de campos hiperfinos SII e SIII nas quais são fixadas as relações das intensidades das linhas 1, 2, 3 em 3: 2: 1 respectivamente, e uma orientação randômica da direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico em relação ao campo magnético hiperfino. Isto corresponde a um valor nulo para a media angular de  $\Delta E_Q(1-3\cos^2\theta)/2$ , entre a direção da componente z do campo hiperfino e do eixo principal do gradiente de campo elétrico. Estas distribuições são associadas aos dubletos DII e DIII, além das duas distribuições para os espectros com 1.0 % e 1.5 % at. Fe são ajustados com um dubleto quadrupolar DII. Os parâmetros obtidos dos ajustes são listados na tabela 5.5.

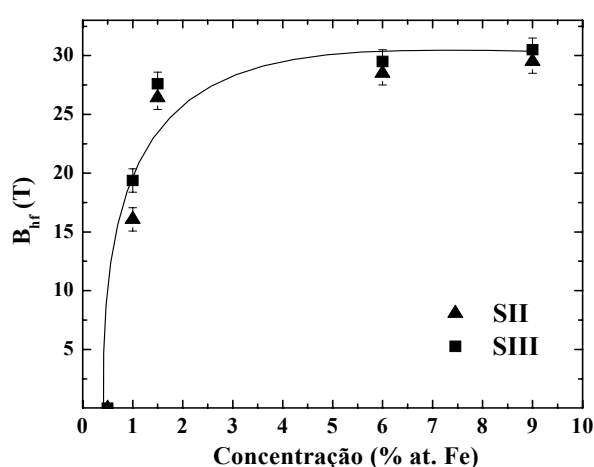
Na figura 5.15 é mostrada a variação dos campos hiperfinos médios com a concentração de Fe. Pode-se apreciar que os campos hiperfinos para ambas componentes aumentam com a concentração de Fe tendendo à saturação para uma concentração de 9 % at. Fe. O campo de saturação para a componente SII é de 29.5 T e para SIII é de 30.5 T os quais são menores do que o valor do Fe- $\alpha$  de 33 T o que pode ser atribuído aos efeitos de desordem da superfície que está presente em pequenos *clusters*.

Nos filmes com 1.0 e 1.5 % at. Fe foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura e com campo externo a fim de estudar o comportamento magnético da amostra.

**Tabela 5.5** – Parâmetros hiperfinos do filmes Cd:Fe em função da concentração de Fe, obtidos a 4.2 K.

c	DII				SII				SIII			
	IS (1)	$\Delta E_Q$ (2)	$\Gamma$ (1)	A (3)	IS* (1)	$\Gamma$ (1)	$B_{hf}$ * (8)	A (3)	IS* (1)	$\Gamma$ (1)	$B_{hf}$ * (8)	A (3)
1.0	0.34	0.6	0.45	33	0.35	0.30	13.5	29	0.05	0.30	19.4	38
1.5	0.35	0.6	0.60	14	0.31	0.33	26.4	43	0.01	0.35	27.6	43
6.0	-	-	-	-	0.36	0.35	28.5	56	0.02	0.35	29.5	44
9.0	-	-	-	-	0.32	0.40	29.5	62	0.05	0.40	30.5	38

Os valores são dados em: c (% at. Fe); IS,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma$  (mm/s); A(%);  $B_{hf}$  (T); \* Valores médios.



**Figura 5.15** – Evolução do campo hiperfino a 4.2 K, dos filmes Cd:Fe com a concentração de Fe. A linha sólida é um guia para os olhos.

## 5.6 – Filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe

### 5.6.1 – Espectros Mössbauer: Função da temperatura

Na figura 5.16 são mostrados os espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme com 1.0 % at. Fe, revelando a evolução do estado superparamagnético ao estado magneticamente ordenado. Esta medida foi feita um mês após a medida mostrada na figura 5.14 na mesma amostra, sendo notória a diferença entre os dois espectros a 1.5 K.

A medida feita no filme recém preparado mostra somente uma pequena fração magnética correspondente a partículas bloqueadas, enquanto que na medida feita depois de um mês observa-se uma pequena fração paramagnéticas indicando que a maioria das partículas se encontram bloqueadas. Isto mostra que existe uma segregação dos íon de Fe levando à formação das nanopartículas de Fe nos filmes Cd:Fe à temperatura ambiente.

A 15 K o espectro Mössbauer é ajustado com dois dubletos quadrupolares DII e DIII mostrando a presença de *clusters* em estado superparamagnético. A 10 K o espectro mostra um desdobramento magnético e uma fração de *clusters* em estado superparamagnético, os espectros

são ajustados com os dubletos quadrupolares DII e DIII e duas distribuições de campos hiperfinos SII e SIII nas quais são fixadas as relações das linhas 1, 2, 3 em 3: 2: 1, respectivamente. Uma orientação randômica da direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico em relação ao campo magnético hiperfino anula a média angular do termo  $\Delta E_Q(1-3\cos^2\theta)/2$ . Estas distribuições são associadas aos dubletos DII e DIII observados a 15 K. Os resultados dos ajustes são mostrados na tabela 5.6.

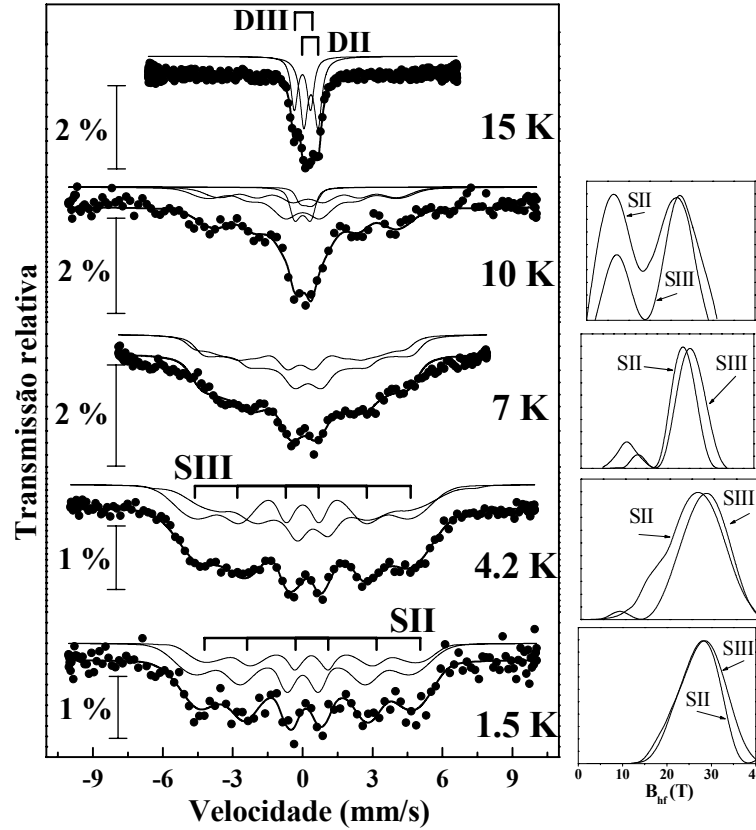


Figura 5.16 – Espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe.

Tabela 5.6 – Parâmetros hiperfinos obtido das medidas do filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe, medido em função da temperatura. Para 10 K temos DII, DIII, SII e SIII que contribuem para a área total.

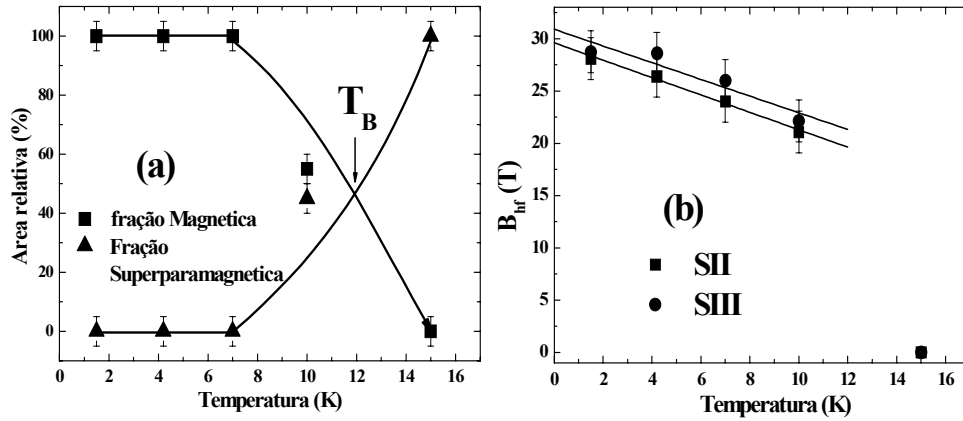
DII					DIII			
T (K)	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A (%)	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A (%)
15	0.30(1)	0.55(2)	0.32(1)	59(3)	0.10(1)	0.62(2)	0.35(1)	41(3)
10	0.31(1)	0.60(1)	0.45(2)	30(3)	0.10(1)	0.70(1)	0.45(1)	15(3)
SII					SIII			
T (K)	IS*	$B_{hf}$ *	$\Gamma$	A (%)	IS*	$B_{hf}$ *	$\Gamma$	A (%)
10	0.30(1)	21.7(8)	0.40(1)	32(3)	-0.0(6)	22.1(7)	0.40(1)	23(3)
7	0.34(1)	24.0(8)	0.35(1)	58(3)	0.10(2)	26.1(7)	0.35(1)	42(3)
4.2	0.35(1)	26.4(8)	0.35(1)	55(3)	0.10(2)	28.6(8)	0.35(1)	45(3)
1.5	0.31(2)	28.1(8)	0.35(2)	62(3)	0.01(2)	28.8(8)	0.35(1)	38(3)

\* Valores médios dados em mm/s;  $\Gamma$ : Largura de linha dado em mm/s; \*\* Valores dados em T.

Das áreas relativas das frações superparamagnéticas e magnéticas listadas na tabela 5.6 é possível estimar a temperatura de bloqueio dos *clusters* em aproximadamente  $T_B = 12$  K, como é mostrado na figura 5.17 (a). A temperatura de bloqueio é definida como a temperatura na qual a fração magnética contribui com 50 % ao espectro Mössbauer.

Na figura 5.17 (b) é mostrada a diminuição do campo hiperfino com a temperatura, para  $T < T_B$  devido à influência das excitações magnéticas coletivas. A expressão derivada para uma anisotropia do tipo uniaxial  $E(\theta) = K_{eff} V S \sin^2 \theta$  no capítulo 2, equação (2.47) é:

$$B_{obs} = B_{sat} \left( 1 - \frac{k_B T}{2K V} \right) \quad (2.47)$$



**Figura 5.17** – (a) Campos hiperfinos e (b) áreas relativas em função da temperatura, para o filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe.

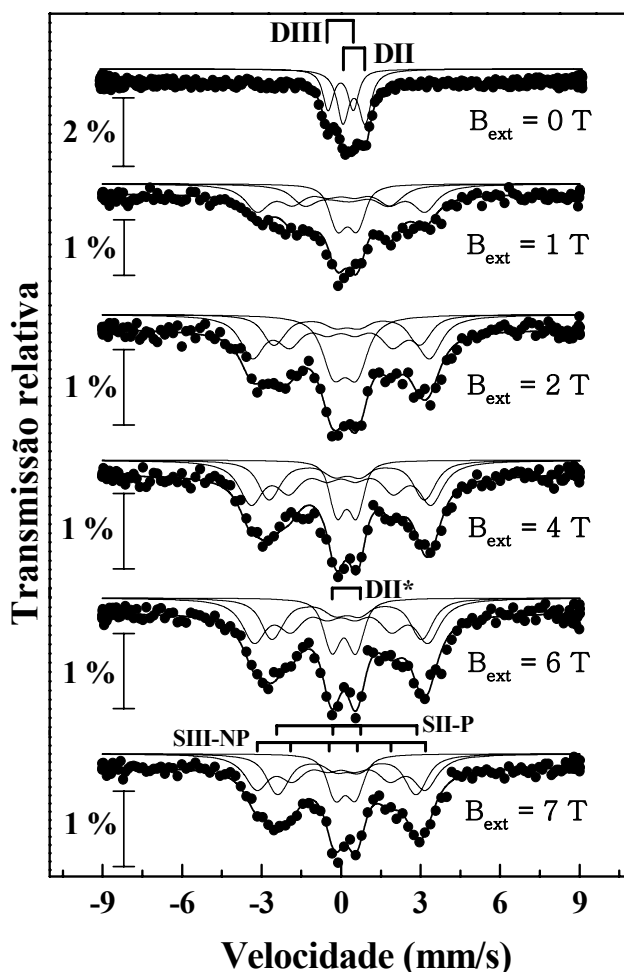
Com esta equação são ajustados os valores do campo hiperfinos em função da temperatura utilizando para isto o programa *Origin 7.5*. Os parâmetros obtidos são o campo hiperfino de saturação e a energia de anisotropia  $KV$ , o ajuste é mostrado na figura 5.17(a) como uma linha sólida e os valores são listados na tabela 5.7. Os campos hiperfino de saturação obtidos são um pouco maiores do que os valores encontrados a 1.5 K. A energia de anisotropia obtida para ambos sítios é da mesma ordem das obtidas para *clusters* de Fe em Ag que é de  $16Kk_B$ . Na ausência de campo externo a energia necessária para inverter a magnetização é da ordem da barreira de anisotropia, os valores de  $KV$  da tabela 5.7 indicariam que para temperaturas menores que 18 K as partículas se encontram bloqueadas.

**Tabela 5.7** – Campo hiperfino de saturação e energia de anisotropia magnética, obtidas das medidas do campo hiperfino em função da temperatura.

Sítio	$B_{sat} (T = 0)$ (T)	$KV$ (J)
SII	29.6(8) T	$18Kk_B(1)$
SIII	30.9(8) T	$20Kk_B(1)$

## 5.6.2 – Espectros Mössbauer: com campo externo aplicado

Para estudar o comportamento magnético destes *clusters* de Fe e obter seu valor de momento magnético foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado a 15 K, que está acima de temperatura de bloqueio. Dos espectros Mössbauer mostrados na figura 5.18 é possível observar que existe uma fração de partículas que não são bloqueadas mesmo na presença de um campo externo de 7 T, sugerindo que os *clusters* são muito pequenos. Estas medidas foram realizadas 1 mês após a preparação do filme correspondente à figura 5.16.



**Figura 5.18** – Espectros Mössbauer com campo externo aplicado medidas a 15 K, para o filme Cd:Fe com 1.0 % at. Fe.

Para analisar os espectros com campo externo foram tentados dois modelos de ajustes. O primeiro modelo envolve 3 componentes:

- (i) Um dubleto quadrupolar que representa os *clusters* que não são bloqueados nesta temperatura em presença de um campo externo.
- (ii) Uma componente magnética polarizada, onde as intensidades das linhas 2 e 5 são fixadas em zero. Esta componente é associada aos *clusters* do tipo DII.
- (iii) Uma componente magnética polarizada, onde as intensidades das linhas 2 e 5 são fixadas em zero. Esta componente é associada aos *clusters* do tipo DIII.

O segundo modelo de ajuste também foi feito também com 3 componentes:



- (i) Um dubleto quadrupolar que representa os *clusters* que não são bloqueados nesta temperatura na presença de um campo externo, associado a *clusters* do tipo DII
- (ii) Uma componente magnética polarizada com as intensidades das linhas 2 e 5 fixadas em zero. Esta componente é associada a *clusters* do tipo DII.
- (iii) Uma componente magnética não polarizada com as intensidades das linhas 1, 2, 3 iguais a 3: 2: 1. Esta componente é associada a *clusters* do tipo DIII, que não são polarizados na presença de um campo externo possivelmente devido a uma forte anisotropia.

Os dois modelos são testados nas medidas com 1.0% at. Fe e os filmes A e B com 1.5 % at. Fe, sendo que o filme B foi medido a diferentes temperaturas (seção 5.8.2). O primeiro modelo não foi bem sucedido, pois não resultou em uma sistemática aceitável do ponto de vista físico nos parâmetros em função do campo externo e da temperatura. O segundo modelo deu melhores resultados, pois é observada uma sistemática nos parâmetros obtidos e, portanto todos os espectros serão ajustados com o segundo modelo. Considerando os parâmetros hiperfínicos podemos associar as componentes DII\*, SII-P aos dubletos DII enquanto que a SIII-NP ao dubleto DIII.

Os espectros foram ajustados usando uma solução exata do hamiltoniano com interação hiperfina combinada (elétrica e magnética), na qual a orientação do campo magnético hiperfino é mantida fixa e uma orientação randômica do gradiente de campo elétrico (GCE) é considerada. Os deslocamentos isoméricos e os  $\Delta E_Q$  são fixados aos valores obtidos a 15 K sem a presença de um campo externo, e assim os únicos parâmetros livres para ajuste são as áreas relativas e os campos hiperfínicos. Para o sitio SII-P o campo hiperfino é igual a  $B_{hf} = B_{obs} + B_{ext}$  e para o sitio SIII-NP é só dado o campo observado obtido do ajuste, pois ele não se encontra polarizado na direção do campo externo. Os resultados dos ajustes são listados na tabela 5.8, mostrando que os campos hiperfínicos aumentam com o campo externo, a área relativa da componente SIII-NP se mantém constante entorno de  $\sim 40\%$ , enquanto a intensidade da componente DII\* diminui com o campo externo em favor da componente SII-P.

A análise dos campos hiperfínicos em função do campo externo só será feita para o sítio SII-P, pois nossos modelos são para o caso em que os momentos magnéticos se encontram alinhados na mesma direção do campo externo o que não acontece com o sítio não polarizado SIII-NP. Para a análise dos campos hiperfínicos em função do campo externo utilizaremos os modelos descritos no capítulo 2, seção 2.5.2:

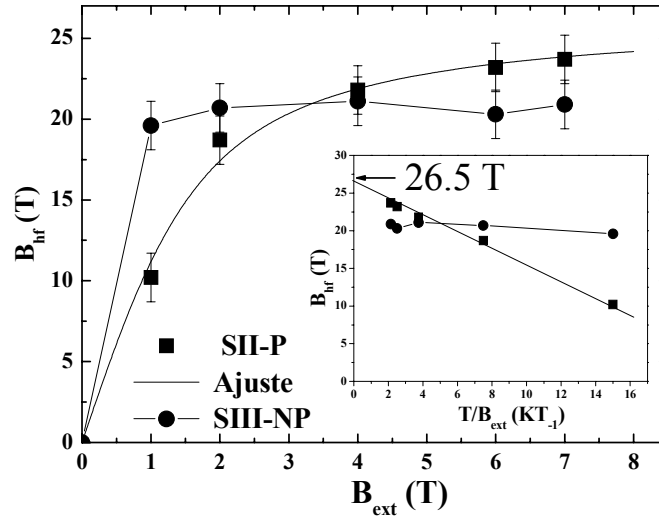
**Tabela 5.8** – Parâmetros hiperfínicos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com campo externo aplicado medidos a 15 K, para o filme Cd:Fe, com 1.0 % at. Fe.

$B_{ext}$	SII-P		SIII-NP		DII*
	$B_{hf}$ (T)	A (%)	$B_{obs}$ (T)	A (%)	A (%)
1	10.2(8)	33(3)	19.6(7)	43(3)	24(3)
2	18.7(8)	32(3)	20.7(7)	43(3)	25(3)
4	21.8(8)	39(3)	21.1(7)	42(3)	19(3)
6	23.2(7)	39(3)	20.3(7)	41(3)	20(3)
7	23.9(7)	38(3)	20.9(7)	42(3)	20(3)

(i) **Análise considerando um sistema de partículas interagentes sem anisotropia.**

(a) **Função de Langevin**

Na figura 5.19 é mostrada a variação do campo hiperfino  $B_{hf} = B_{obs} + B_{ext}$  para o sítio SII-P e o  $B_{obs}$  para o sítio SIII-NP os quais foram obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer sob campo externo e listados na tabela 5.8. O campo hiperfino para o sítio SII-P aumenta com o campo externo, enquanto que o  $B_{obs}$  e a componente SIII-NP aumenta mais rapidamente alcançando um máximo para  $2T < B_{ext} < 4 T$  e depois começa a diminuir com o campo externo.



**Figura 5.19** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo aplicado com a função de Langevin dada pela equação (2.51), medidos a 15 K. Inserido na figura é mostrado o cálculo do  $B_{hf}$  de saturação.

O campo hiperfino de saturação da componente SII-P é calculado traçando o gráfico  $B_{hf}$  em função de  $(T/B_{ext})$ , e extrapolando o campo hiperfino para  $T \rightarrow 0$ , obtendo um valor de  $B_{sat} = (26.5 \pm 0.7) T$ . O resultado é mostrado na figura inserida em 5.19. O valor encontrado é menor que o valor do campo hiperfino de saturação obtido dos espectros Mössbauer em função da temperatura que é de  $(29.6 \pm 0.8)T$ . Esta diferença pode ser entendida se consideramos que quando os *clusters* se ordenam de forma espontânea, a baixa temperatura, os momentos magnéticos tendem a ser orientados preferencialmente na direção da fácil magnetização. Mas quando um campo externo é aplicado os momentos são orientados na direção do campo externo, direção na qual será mais difícil orientar os momentos devido à anisotropia das partículas.

A linha sólida da figura 5.19 para o SII-P representa o ajuste feito com a equação (2.51):

$$B_{hf}(B_{ext}, T) = B_{obs} + B_{ext} = B_{sat} \left[ \coth\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{k_B(T-\theta)}{n\mu B_{ext}} \right] \quad (2.51)$$

O ajuste foi feito com ajuda do programa *Origin 7.5* e os parâmetros obtidos são o momento magnético médio ( $\langle\mu\rangle = n\mu$ ) e o valor de  $\theta$ . Para o ajuste o campo hiperfino de saturação é fixado no valor obtido acima  $(26.5 \pm 0.7) T$  e mantido livre o valor de  $\langle\mu\rangle$  e  $\theta$ . O valor de  $\langle\mu\rangle$  obtido é de  $(15 \pm 1)\mu_B$  e um valor de  $\theta = (8.0 \pm 0.5) K$ , o qual é da ordem da temperatura de

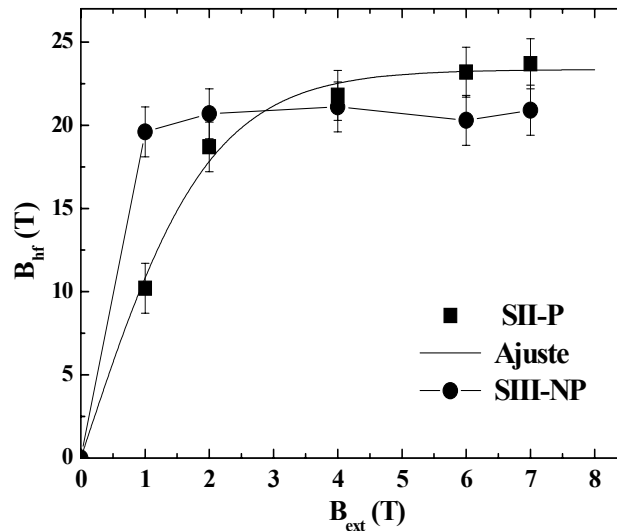
bloqueio de  $T_B = 12$  K. Agora, considerando a relação empírica entre o campo hiperfino de saturação do Fe- $\alpha$  (34 T) e seu momento magnético ( $2.2\mu_B$ ) igual a  $B_{sat}/\mu_{Fe} = 15.4$ , aproximação que será usada para estimar o momento magnético por átomo de Fe ( $\mu = B_{sat}/15.4$ ). Tomando o campo hiperfino de saturação para **Cd:Fe** de  $B_{hf} = 26.5$  T estima-se um momento magnético por átomo de Fe de  $\sim 1.7 \mu_B$ . Assumindo que todos os átomos tem o mesmo momento magnético o número de átomos no *cluster* pode ser estimado dividindo o momento magnético médio obtido de nosso ajuste pelo momento magnético por átomo ( $15\mu_B / 1.7\mu_B$ ), correspondendo a *clusters* de 8 átomos com um diâmetro de 0.5 nm.

### (b) Função de Brillouin

Neste modelo o ajuste da curva de  $B_{hf}$  com o campo externo será feito utilizando a equação (2.57):

$$B_{hf} = B_{sat} \tanh\left(\frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T - \theta)}\right) \quad (2.57)$$

A linha sólida na figura 5.20 é o resultado do ajuste realizado com o programa *Origin 7.5*. Os parâmetros livres de ajuste são o momento magnético médio ( $\langle\mu\rangle = n\mu$ ) e o valor de  $\theta$ , o campo hiperfino de saturação é fixado no valor de 26.5 T, o qual foi obtido na seção anterior (a).



**Figura 5.20** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo aplicado utilizando a função de Brillouin dada pela equação (2.57), medidos a 15 K.

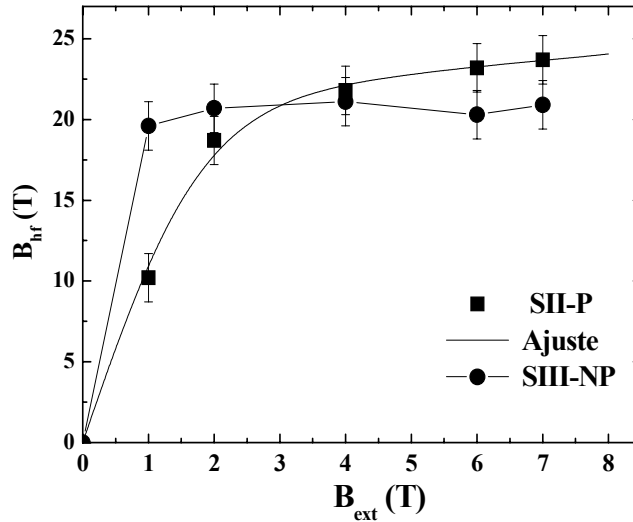
Do ajuste é obtido um momento magnético médio de  $(11 \pm 1)\mu_B$  e um valor de  $\theta = (0.5 \pm 0.5)$  K correspondente a uma energia térmica desprezível quando comparada com outras energias dos *clusters*, por exemplo, a energia térmica na temperatura de bloqueio que é da ordem de 12 K. Estes resultados são muito diferentes daqueles obtidos por meio da equação (2.51) que corresponde a um comportamento descrito pela função de Langevin. Considerando válida a relação empírica entre o campo hiperfino de saturação do Fe- $\alpha$  e seu momento magnético igual

a  $B_{\text{sat}}/\mu_{\text{Fe}} = 15.4$  e o campo hiperfino de saturação da **Cd**:Fe igual a  $B_{\text{sat}} = 26.5$  T, estima-se um momento magnético por átomo de Fe igual a  $1.7 \mu_{\text{B}}$ . Assumindo que todos os átomos tem o mesmo momento magnético o número de átomos no *cluster* pode ser estimado dividindo o momento magnético médio obtido de nosso ajuste pelo momento magnético por átomo ( $11\mu_{\text{B}}/1.7\mu_{\text{B}}$ ), com o que são estimados *clusters* contendo 6 átomos com um diâmetro de aproximadamente 0.5 nm.

**(ii) Análise considerando um sistema de partículas interagentes com anisotropia.**

Uma abordagem mais completa foi realizada por Cregg<sup>74</sup> levando em conta os efeitos da anisotropia magnética por meio da equação (2.58) deduzida no capítulo 2:

$$\frac{B_{\text{hf}}}{B_{\text{sat}}} \cong \tanh\left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)}\right) - \frac{1}{2\alpha}\left(\frac{T-\theta}{T}\right)\left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)} \cosh^{-2}\left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)}\right) + \tanh\left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)}\right)\right) + \left(\frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T-\theta)}\right)\left(\frac{1}{2\alpha}\left(\frac{T-\theta}{T}\right)\right)^2 \quad (2.58)$$



**Figura 5.21** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo por meio da equação (2.58), medido a 15 K.

A linha sólida na figura 5.21 é o resultado do ajuste realizado com o programa *Origin 7.5*. Os parâmetros livres para ajuste são o momento magnético médio ( $\langle\mu\rangle = n\mu$ ), o valor de  $\theta$  e o parâmetro  $\alpha$  que leva em conta a anisotropia das partículas. O campo hiperfino de saturação é fixado em 26.5 T como nos ajustes da seção 5.6.2 (a) resultando em um momento magnético médio de  $\langle\mu\rangle = (14 \pm 1) \mu_{\text{B}}$  e um valor de  $\theta$  de  $(1.1 \pm 0.5)$  K indicando que as interações entre as partículas podem ser desprezadas. Assumindo válida a relação empírica para o Fe- $\alpha$   $B_{\text{sat}}/\mu_{\text{Fe}} = 15.4$  T se obtém um momento magnético por átomo de Fe de  $1.7 \mu_{\text{B}}$  e se todos os átomos têm o mesmo momento magnético o número de átomos no *cluster* pode ser estimado dividindo o

momento magnético médio obtido de nosso ajuste pelo momento magnético por átomo ( $15\mu_B / 1.7\mu_B$ ), correspondente a *clusters* de 8 átomos, com um diâmetro de aproximadamente 0.5 nm. O valor encontrado para  $\alpha = (3.1 \pm 0.5)$ , valor que é maior do que o valor obtido a partir do ajuste das medidas de magnetização utilizando a equação (2.30) (ver tabela 5.3).

Na tabela 5.9 são resumidos os resultados obtidos dos ajustes utilizando as equações (2.51), (2.57) e (2.58). Devemos lembrar que a equação (2.58) é obtida no caso de um valor de  $\alpha$  finito, enquanto, que as equações (2.51) e (2.57) são as mesmas que as obtidas no capítulo 2, seção 2.4.2 para os casos  $\alpha = 0$  (equação 2.27) e  $\alpha \rightarrow \infty$  (equação 2.29) respectivamente. A análise com a equação (2.57) não teria sentido em nosso caso, pois o  $\alpha$  tem um valor finito que foi obtido por medidas de magnetização e pela análise da variação do campo hiperfino com a temperatura. Assim, o resultado com a equação (2.57) não será considerada nas discussões seguintes.

**Tabela 5.9** – Parâmetros obtidos dos ajustes dos campos hiperfinos em função do campo externo, utilizando as equações (2.51), (2.57) e (2.58), obtidos a 15 K.

	$\langle \mu \rangle \mu_B$	$B_{sat}$ (T)	$\alpha$	$D$ (nm)	# at.	$\theta$ (K)
Langevin	15(1)	26.5(7)	0	0.5(2)	8	8.0(5)
Brillouin-1	11(1)	26.5(7)	$\rightarrow \infty$	0.5(2)	6	0.5(5)
Brillouin-2	14(1)	26.5(7)	3.1(5)	0.5(2)	8	1.1(5)

*Brillouin-1: interação e  $\alpha \rightarrow \infty$ , Brillouin-2: interação + anisotropia.*

O valor de  $\alpha$  obtido nos indica que os efeitos de anisotropia não são desprezíveis nesta temperatura de medida.<sup>7</sup> Como se pode observar os momentos magnéticos são da mesma ordem para o ajustes com anisotropia zero (função de Langevin) e com correções devido à anisotropia, mas o valor de  $\theta$  é maior no primeiro e desprezível no segundo caso. Novamente, como observado nos filmes de Ag:Fe, um sistema de *clusters* não interagentes com uma anisotropia uniaxial pode ser interpretado, erroneamente, como um sistema com anisotropia zero e com *clusters* interagentes.

## 5.7 – Filme A: Cd:Fe com 1.5 % at. Fe

### 5.7.1 – Espectros Mössbauer: Função da temperatura

A seguir serão apresentadas medidas de espectroscopia Mössbauer para o primeiro filme Cd:Fe com uma concentração de 1.5 % at. Fe. As medidas foram realizadas 6 meses após a preparação. As medidas *in situ* a 80 K e 300 K são mostradas na figura 5.10 (a) e (b) respectivamente.

Na figura 5.22 é mostrada a evolução do espectro Mössbauer em função da temperatura para o filme com 1.5 % at. Fe. A 20 K o espectro é típico de partículas superparamagnéticas enquanto a 10 K existe uma fração de partículas que se encontram bloqueadas para 4.2 K a maior parte das partículas estão bloqueadas. Para 20 K o espectro é ajustado com dois dubletos quadrupolares DII e DIII e para 10 K o ajuste é feito com dois sítios magnéticos SII e SIII,

enquanto que para 4.2 K o espectro é ajustado com duas distribuições de campos hiperfinos SII e SIII nas quais são mantidas fixas às relações das intensidades das linhas 1, 2, 3 em 3: 2: 1 respectivamente, e uma orientação randômica da direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico em relação ao campo magnético hiperfino anulando a média angular do termo  $\Delta E_Q(3\cos^2\theta - 1)/2$ . As componentes SII e SIII são associadas aos sítios paramagnéticos DII e DIII respectivamente.

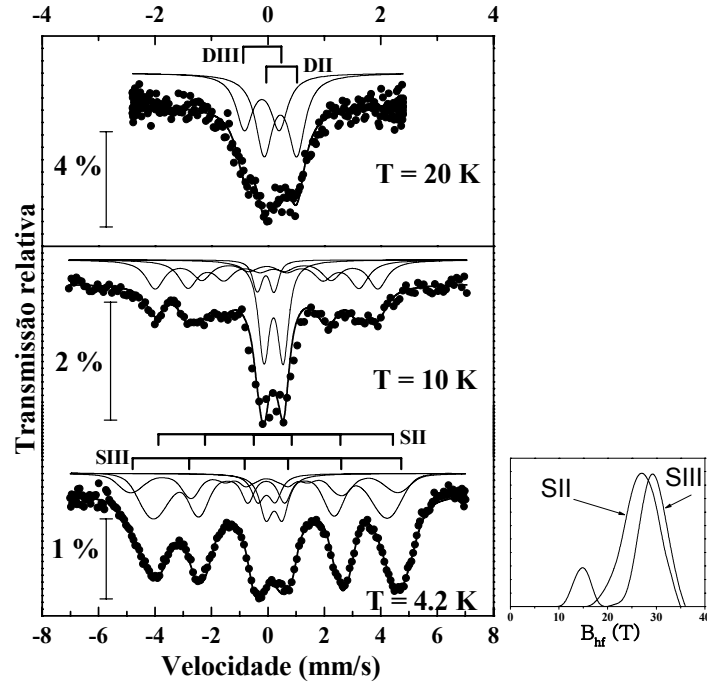


Figura 5.22 – Espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe.

Tabela 5.10 – Parâmetros hiperfinos obtidos das medidas do filme Cd:Fe com 1.5 % at. Fe, em função da temperatura.

DII					DIII			
T (K)	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A (%)	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A (%)
20	0.33(1)	0.57(2)	0.40(1)	60(3)	0.01(3)	0.61(1)	0.40(1)	40(3)
10	0.29(1)	0.60(2)	0.40(1)	33(3)	0.03(3)	0.61(1)	0.35(1)	9.0(3)
4.2	0.30(1)	0.57(2)	0.45(1)	8.0(3)	0.06(2)	0.61(1)	0.45(1)	6.0(3)
SII					SIII			
T (K)	IS*	$B_{hf}^{**}$	$\Gamma$	A (%)	IS*	$B_{hf}^{**}$	$\Gamma$	A (%)
10	0.31(1)	18.8(5)	0.50(1)	24(3)	0.06(2)	24.5(8)	0.50(1)	34(3)
4.2	0.34(1)	27.0(6)	0.50(1)	50(3)	0.02(3)	29.5(7)	0.50(1)	36(3)

\* Valores médios dados em mm/s. \*\*valores dados em T.  $\Gamma$ : largura da linha é dada em mm/s.

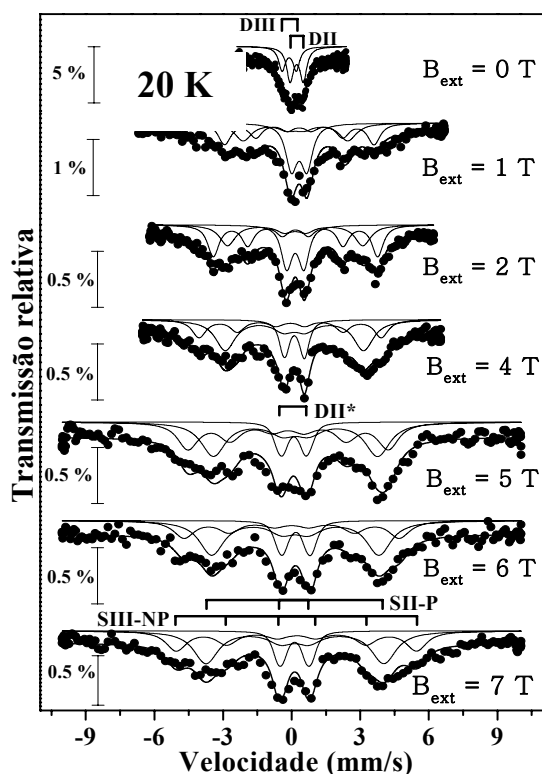
Os resultados dos ajustes são mostrados na tabela 5.10, pode-se observar que a 10 K a área da fração magnética é menor que 50 % indicando que a temperatura de bloqueio é da ordem dos 10 K. Nesta amostra não é possível estimar a energia da anisotropia mediante a variação do campo

hiperfino com a temperatura, pois só temos duas medidas do campo hiperfino abaixo da temperatura de bloqueio.

### 5.7.2 – Espectros Mössbauer: com campo externo aplicado

Neste filme Cd:Fe com 1.5 % at. Fe também foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado, as medidas foram feitas a 20 K acima de temperatura de bloqueio. Na figura 5.23 são mostrados os espectros Mössbauer com campo externo aplicado, onde é possível observar que existe uma fração de partículas que não são bloqueadas mesmo com um campo externo de 7 T.

Os espectros são ajustados com o mesmo modelo empregado no ajuste da amostra Cd:Fe com 1% at. Fe (seção 5.6.2), uma componente polarizada SII-P ( $B_{hf} = B_{obs} + B_{ext}$ ), uma componente não polarizada SIII-NP e um dubleto paramagnético DII\*. Os ajustes com o modelo proposto são mostrados na tabela 5.11, os deslocamentos isoméricos são fixados aos valores obtidos a 20 K mostrados na tabela 5.10, e os parâmetros livres de ajuste são os campos hiperfinos e as áreas relativas das três componentes.



**Figura 5.23** – Espectros Mössbauer com diferentes campos externos aplicados para o filme A com 1.5 % at. Fe, medidos a 20 K.

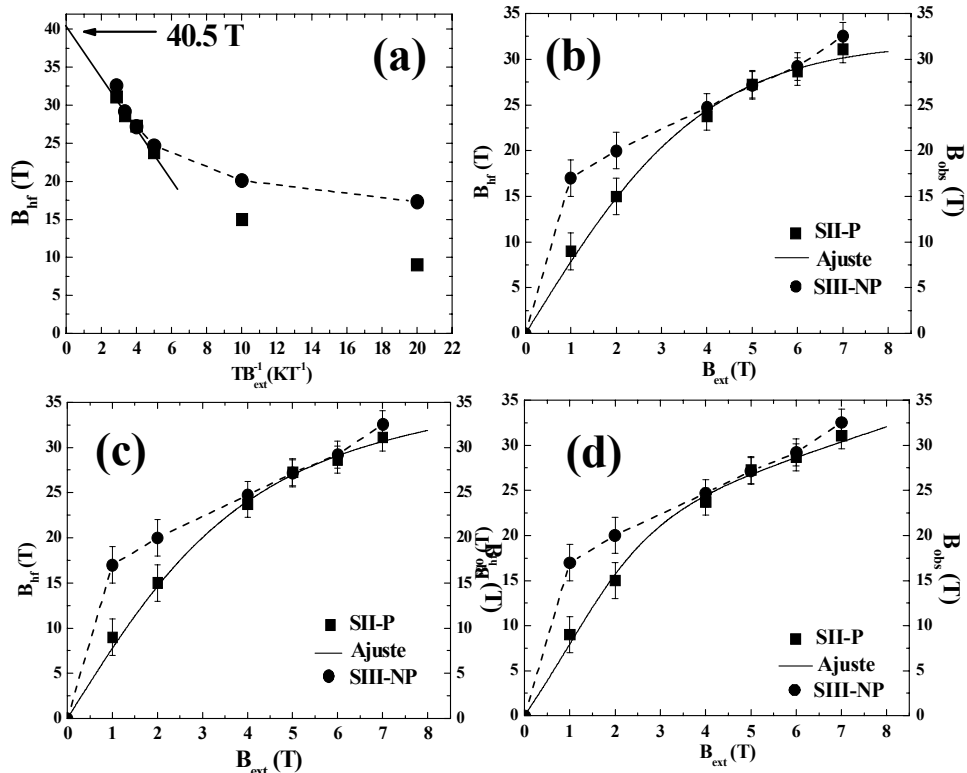
O campo hiperfino do sítio SII-P e o  $B_{obs}$  para SIII-NP aumentam com o campo externo, indicando que as partículas vão sendo bloqueadas. A fração de partículas em estado superparamagnético diminui de 35 % para 15 % com um campo externo aplicado de 7 T, enquanto que a área do sítio SIII-NP se mantém quase constante com o campo externo. O campo hiperfino tem um valor um pouco maior que os campos hiperfinos obtido das medidas

em função da temperatura. Para a análise dos campos hiperfinos em função do campo externo utilizaremos os modelos descritos no capítulo 2, seção 2.5.2. A análise só será feita para o sítio SII-P, pois nossos modelos são para o caso em que os momentos magnéticos se encontram alinhados na mesma direção do campo externo o que não acontece com o sítio não polarizado SIII-NP.

**Tabela 5.11** – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer a 20 K com diferentes campos externos aplicados, para o filme A, com 1.5 % at. Fe.

	SII-P		SIII-NP		DII*
$B_{\text{ext}}$	$B_{\text{hf}}$ (T)	A (%)	$B_{\text{obs}}$ (T)	A (%)	A (%)
1	9.2(5)	29(3)	17.3(7)	36(3)	35(3)
2	15.1(5)	30(3)	20.1(7)	43(3)	27(3)
4	23.7(5)	39(3)	24.7(7)	41(3)	20(3)
5	27.3(5)	43(3)	27.2(7)	42(3)	15(3)
6	28.7(5)	45(3)	29.2(7)	39(3)	16(3)
7	31.1(5)	47(3)	32.6(7)	38(3)	15(3)

A análise dos campos hiperfinos em função do campo externo será feito de igual forma que no filme com 1 % at. Fe empregando os modelos descritos no capítulo 2.



**Figura 5.24** – (a) Cálculo do campo hiperfino de saturação. Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo aplicado (b) com a função de Langevin dada pela equação (2.51). (c) com a função de Brillouin dada pela equação (2.57). (d) com a equação (2.58).



A figura 5.24 (a) mostra o cálculo do campo hiperfino de saturação da componente SII-P o qual é obtido traçando o gráfico  $B_{hf}$  em função de  $(T/B_{ext})$ , e extrapolando o campo hiperfino para  $T \rightarrow 0$ , obtendo um valor de  $B_{sat} = (40.5 \pm 0.8)T$ . Este valor obtido é muito maior que o valor do campo hiperfino de saturação obtido dos espectros Mössbauer a baixa temperatura que é de  $(27.0 \pm 0.6)T$ . As figuras 5.24 (b), (c) e (d) mostram o ajuste feito (linha contínua) considerando o modelo descrito pela função de Langevin (equação 2.51), função de Brillouin (equação 2.57) e com a equação (2.58). Os resultados obtidos com os três métodos de análise são listados na tabela 5.12.

**Tabela 5.12** – Parâmetros obtidos dos ajustes dos campos hiperfinos em função do campo externo utilizando a função de Langevin (equação 2.51), função de Brillouin (equação 2.57) e a equação 2.58, medidos a 20 K.

	$n\mu$	$B_{sat}$ (T)	$\alpha$	$D$ (nm)	# at.	$\theta$ (K)
Langevin	17(1)	40.5(8)	0	0.5(2)	6	1.0(5)
Brillouin-1	8(1)	40.5(8)	$\rightarrow \infty$	0.3(3)	3	0.0(5)
Brillouin-2	17(1)	40.5(8)	0.67(5)	0.5(2)	6	1.3(5)

*Brillouin-1: interação e  $\alpha \rightarrow \infty$ , Brillouin-2: interação + anisotropia.*

Na tabela 5.12 são resumidos os resultados obtidos dos diferentes ajustes. O valor encontrado para  $\alpha = (0.67 \pm 0.5)$ , é similar ao valor obtido a partir do ajuste das medidas de magnetização ( $\alpha = 0.5$ ) utilizando a mesma equação (2.30) (ver tabela 5.3). Este valor de  $\alpha$  nos indicaria que os efeitos de anisotropia podem ser desprezados nesta temperatura de medida<sup>7</sup>, pois o valor de  $\alpha$  é muito menor que 2. Os momentos magnéticos obtidos para o caso de anisotropia zero com a equação 2.51 (função de Langevin) e o ajuste com correções devido à anisotropia equação (2.58) tem o mesmo valor de  $17\mu_B$ , ambos com um valor de  $\theta \sim 1$  K, o que confirmaria que a energia de anisotropia é muito menor que a energia térmica e pode ser desprezada. Neste caso o melhor ajuste é conseguido com a equação (2.51) como nas medidas de magnetização (ver tabela 5.3)

## 5.8 – Filme B: Cd:Fe com 1.5 % at. Fe

### 5.8.1 – Espectros Mössbauer: Função da temperatura

Na figura 5.25 são mostrados os espectros Mössbauer para o filme B com 1.5 % at. Fe medidos em diferentes temperaturas. A 20 K o espectro é composto pelos dubletos paramagnéticos DI e DII enquanto que para  $T \leq 15$  K é observado que os espectros são uma combinação de frações superparamagnética e magnética.

Para 20 K os espectros são ajustados com dois dubletos quadrupolares DII e DIII, enquanto que os espectros para  $T < 15$  K são ajustados com um dubleto quadrupolar DII e com duas distribuições de campos hiperfinos SII e SIII nas quais são mantidas fixas as relações das intensidades das linhas 1, 2, 3 em 3: 2: 1 respectivamente uma orientação randômica da direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico em relação ao campo magnético hiperfino

anulando a média angular do termo  $\Delta E_Q(1-3\cos^2\theta)/2 = 0$ . Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes são resumidos na tabela 5.13.

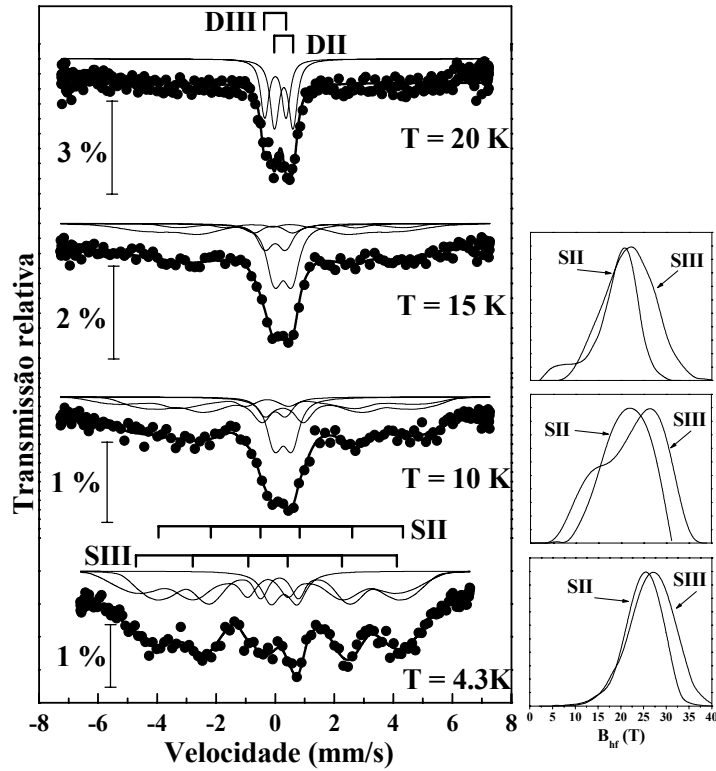


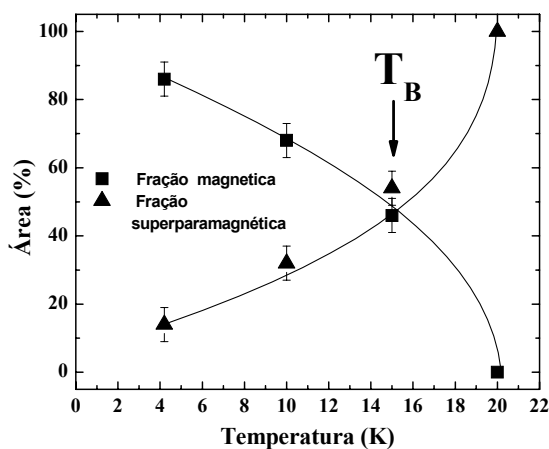
Figura 5.25 – Espectros Mössbauer do filme B com 1.5 % at. Fe, medido em função da temperatura.

Tabela 5.13 – Parâmetros hiperfinos em função da temperatura obtido dos ajustes dos espectros mostrados na figura 5.25.

DII					DIII			
T (K)	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A (%)	IS	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A (%)
20	0.31(1)	0.58(1)	0.35(1)	61(3)	0.08(5)	0.61(2)	0.36(1)	39(3)
15	0.35(1)	0.58(2)	0.50(1)	36(3)	0.10(3)	0.70(2)	0.50(1)	18(3)
10	0.37(1)	0.58(1)	0.50(1)	23(3)	0.11(3)	0.70(2)	0.50(1)	9(3)
4.2	0.35(1)	0.60(1)	0.60(1)	14(3)	-	-	-	-
SII					SIII			
T (K)	IS	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$	A (%)	IS	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$	A (%)
20	-	-	-	-	-	-	-	-
15	0.34(1)	21.2(8)	0.33(1)	10(3)	0.10(2)	23.1(8)	0.35(1)	36(3)
10	0.35(1)	24.9(8)	0.33(1)	40(3)	0.10(3)	26.9(8)	0.34(1)	29(3)
4.2	0.31(1)	26.4(8)	0.33(1)	43(3)	0.01(3)	27.8(8)	0.35(1)	43(3)

IS,  $\Delta E_Q$  e  $\Gamma$  são dados em mm/s.

Da evolução das áreas das frações magnética e superparamagnética com a temperatura mostrada na tabela 5.13, pode-se estimar uma temperatura de bloqueio dos *clusters* de 15 K a qual é mostrada na figura 5.26 e é indicada à temperatura de bloqueio.



**Figura 5.26** – Evolução das frações magnética e superparamagnética como função da temperatura para o filme B com 1.5 % at. Fe, e indicado a temperatura de bloqueio. A linha contínua é um guia para os olhos.

### 5.8.2 – Espectros Mössbauer: com campo externo aplicado

Para este filme foram realizadas medidas com varias temperaturas desde 15 K até 40 K em função do campo aplicado. O objetivo é verificar como é a respostados momentos magnéticos das partículas ao campo aplicado dependente da temperatura. As medidas com campo externo são feitas da seguinte forma: O filme é resfriado sem campo externo de  $T_R = 300$  K até diferentes temperaturas e logo é medido o espectro Mössbauer com diferentes campos externo (0 até 7 T). Na tabela C1 do apêndice C são detalhadas as medidas Mössbauer realizadas no filme B com 1.5 % at. Fe.

Na figura 5.27 são mostradas as medidas a 15 K e 20 K e com diferentes campos externos aplicados. Os espectros são ajustados com o modelo proposto na seção 5.6.2 e os resultados são mostrados na tabela 5.14.

Estas temperaturas de medida se encontram muito perto da temperatura de bloqueio ( $15 \text{ K} \sim T_B$ ;  $20 \text{ K} \sim 1.3T_B$ ) como estimada acima por medidas de espectroscopia Mössbauer.

Para ambas temperaturas o campo hiperfino para a componente SII-P aumenta com o campo externo e tende à saturação para 7 T, quadrados cheios na figuras 5.28 (a) e (b). Enquanto que a componente SIII-NP cresce rapidamente e logo tende a diminuir para campos maiores que 4 T (triângulos cheios).

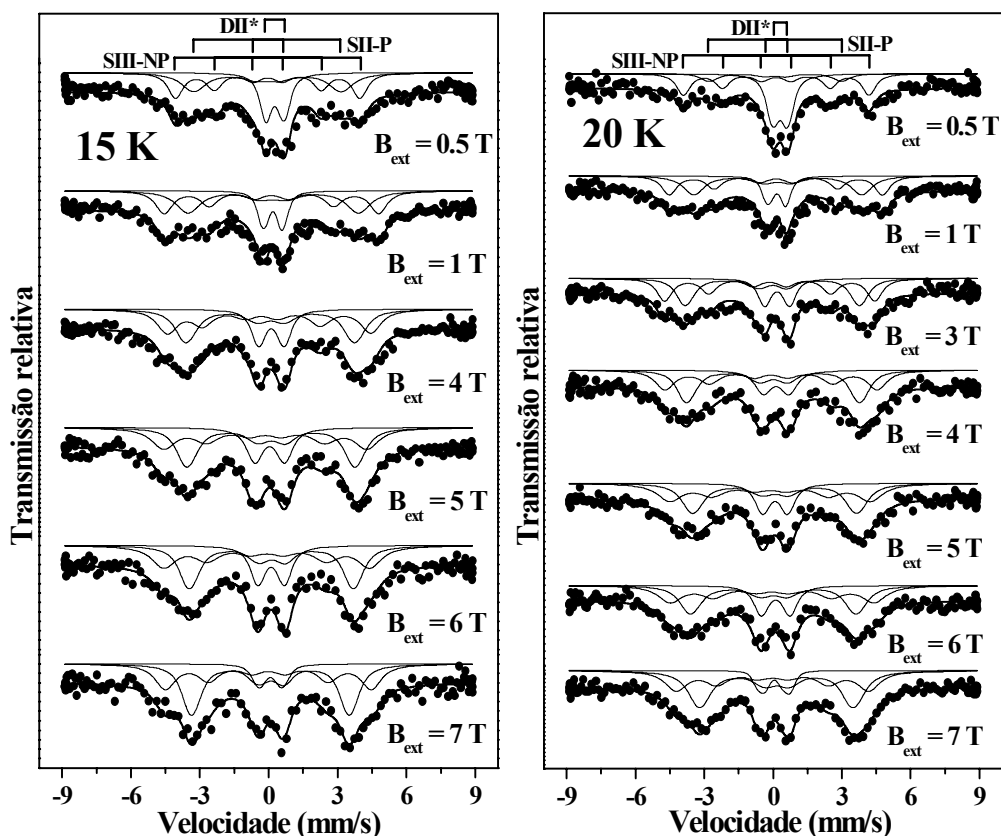
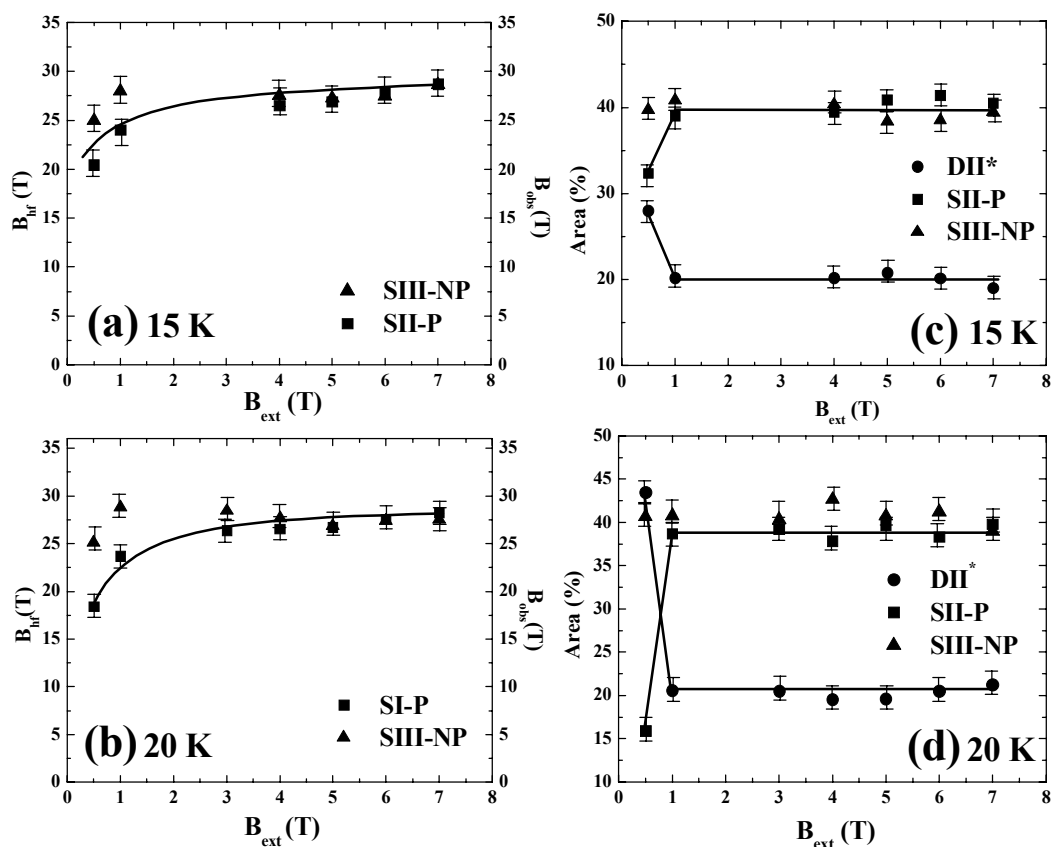


Figura 5.27 – Espectros Mössbauer medidos a 15 K e 20 K e com diferentes campos externos aplicados para o filme B com 1.5 % at. Fe.

Tabela 5.14 – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a 15 K e 20 K com diferentes campos externos aplicados, para o filme B com 1.5 % at. Fe.

T = 15 K					
	SII-P		SIII-NP		DII*
$B_{ext}$	$B_{hf}$ (T)	A (%)	$B_{obs}$ (T)	A (%)	A (%)
0.5	20.4(6)	32(3)	25.0(6)	40(3)	28(3)
1	24.1(6)	39(3)	28.0(6)	41(3)	20(3)
4	26.5(7)	39(3)	27.5(6)	41(3)	20(3)
5	26.9(7)	41(3)	27.3(7)	38(3)	21(3)
6	27.9(7)	41(3)	27.5(7)	39(3)	20(3)
7	28.7(7)	41(3)	28.7(7)	40(3)	19(3)
T = 20 K					
	SII-P		SIII-NP		DII*
$B_{ext}$	$B_{hf}$ (T)	A (%)	$B_{obs}$ (T)	A (%)	A (%)
0.5	18.4(7)	16(3)	25.1(7)	41(3)	43(3)
1	23.7(7)	38(3)	28.8(7)	41(3)	21(3)
3	26.4(7)	39(3)	28.4(7)	41(3)	20(3)
4	26.5(7)	38(3)	27.7(7)	43(3)	19(3)
5	26.7(6)	39(3)	26.9(6)	42(3)	19(3)
6	27.6(6)	38(3)	27.5(6)	42(3)	20(3)
7	28.3(6)	39(3)	27.5(6)	40(3)	21(3)

Da figura 5.28 (c), (d) e a tabela 5.14 se pode observar que a baixos campos o dubleto DII\* tem uma área de 28 % para 15 K e de 40 % para 20 K as quais são maiores do que o valor obtido a 4.2 K, que é de 14 %. Isto indica que nesta temperatura é mais difícil de orientar os momentos magnéticos com baixos campos. Para um campo externo de 1 T a área do dubleto DII\* se reduz para aproximadamente 20 % para 15 K e 20 K, e se mantém constante para campos  $\leq 7$  T. A área da componente SIII-NP se mantém constante, para todos os campos medidos, entorno de 40 % e a soma das áreas DII\* e SII-P é novamente igual a  $\sim 60$  %, como para os espectros sem campo externo.



**Figura 5.28** – (a) e (b) Campo hiperfino da componente SII-P e observado da componente SIII-NP medidos em função do campo externo a 15 K e 20 K, respectivamente. (c) e (d) Áreas relativas das componentes SI-P, SII-NP e DII\* medidos em função do campo externo aplicado a 15 K e 20 K, respectivamente. As linhas são guias para os olhos.

Na figura 5.29 são apresentadas as medida a para 30 K ( $2T_B$ ) e 40 K ( $2.7T_B$ ) e diferentes campos externos aplicados. Os espectros são ajustados com o modelo proposto na seção 5.6.2 e os resultados são mostrados na tabela 5.15.

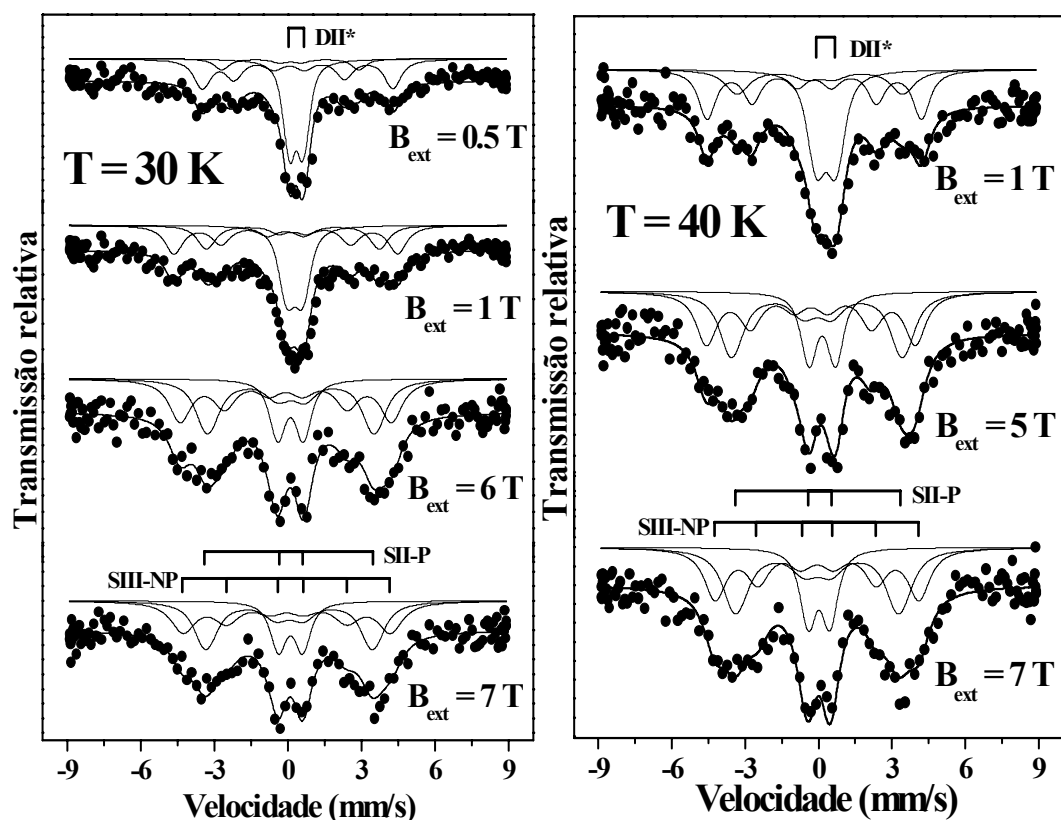
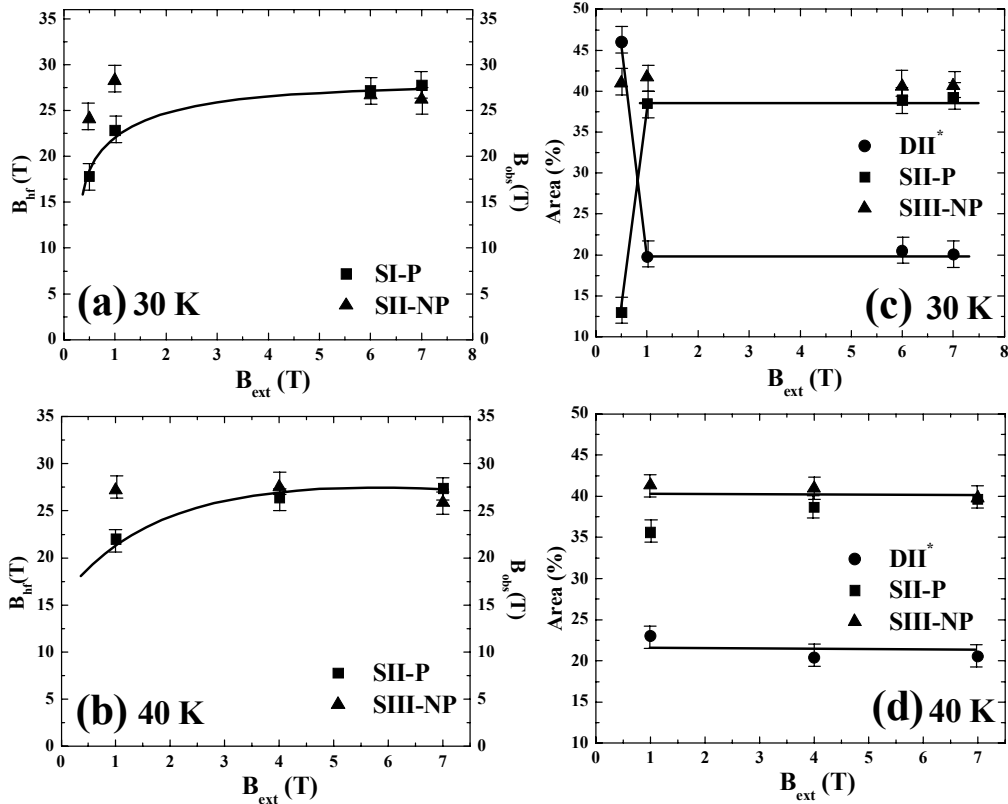


Figura 5.29 – Espectros Mössbauer medidos a 30 K e 40 K e com diferentes campos externos aplicados para o filmes B, com 1.5 % at. Fe

Tabela 5.15 – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com campo externo aplicado para o filme B com 1.5 % at. Fe, medidos a 30 K e 40 K.

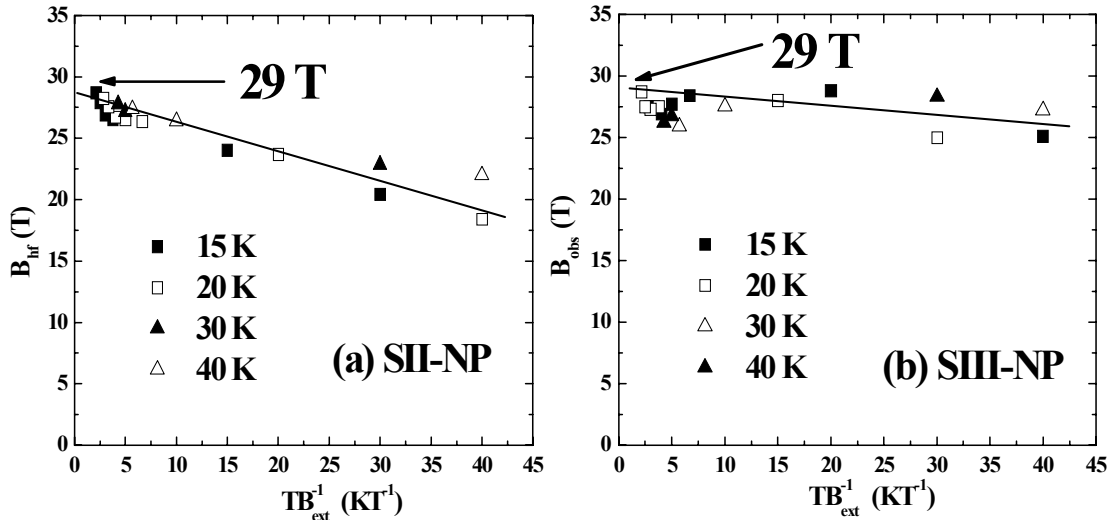
T = 30 K					
	SII-P		SIII-NP		DII*
B <sub>ext</sub>	B <sub>hf</sub> (T)	A (%)	B <sub>obs</sub> (T)	A (%)	A (%)
0.5	17.8(7)	13(3)	24.1	41(3)	46(3)
1	22.8(7)	39(3)	28.3	42(3)	19(3)
6	27.2(7)	38(3)	26.7	41(3)	21(3)
7	27.8(6)	39(3)	26.2	41(3)	20(3)
T = 40 K					
	SII-P		SIII-NP		DII*
B <sub>ext</sub>	B <sub>hf</sub> (T)	A (%)	B <sub>obs</sub> (T)	A (%)	A (%)
1	21.9(7)	35(3)	27.2(8)	42(3)	23(3)
4	26.4(7)	39(3)	27.5(8)	41(3)	20(3)
7	27.4(6)	39(3)	25.9(8)	41(3)	20(3)



**Figura 5.30** – (a) e (b) Campo hiperfino da componente SII-P e observado da componente SIII-NP medidos em função do campo externo a 30 K e 40 K, respectivamente. (c) e (d) Áreas relativas das componentes SI-P, SII-NP e DII\* medidos em função do campo externo aplicado a 30 K e 40 K, respectivamente. As linhas são guias para os olhos.

Na figura 5.30 e tabela 5.15 são mostrados os campos hiperfino e campos observados em função do campo externo aplicado para as componentes SII-P e SIII-NP medidos a 30 K e 40 K. Se pode observar que o campo observado para a componente SIII-NP aumenta rapidamente e começa a diminuir para campos maiores que 1 T, para ambas temperaturas de medida (triângulos cheios). Enquanto o campo hiperfino da componente SII-P aumenta proporcionalmente com o campo externo tendendo à saturação para um  $B_{\text{ext}} = 7$  T (quadrados cheios). A área relativa da componente DII\* é de  $\sim 20$  % para campos externos da ordem de 1 T e diminui em favor da componente SII-P e para campos  $> 1$  T se mantém constante para 30 K e 40 K. A área relativa da componente SIII-NP se mantém constante em torno de 40 % do espectro para todos os campos externos aplicados e temperaturas.

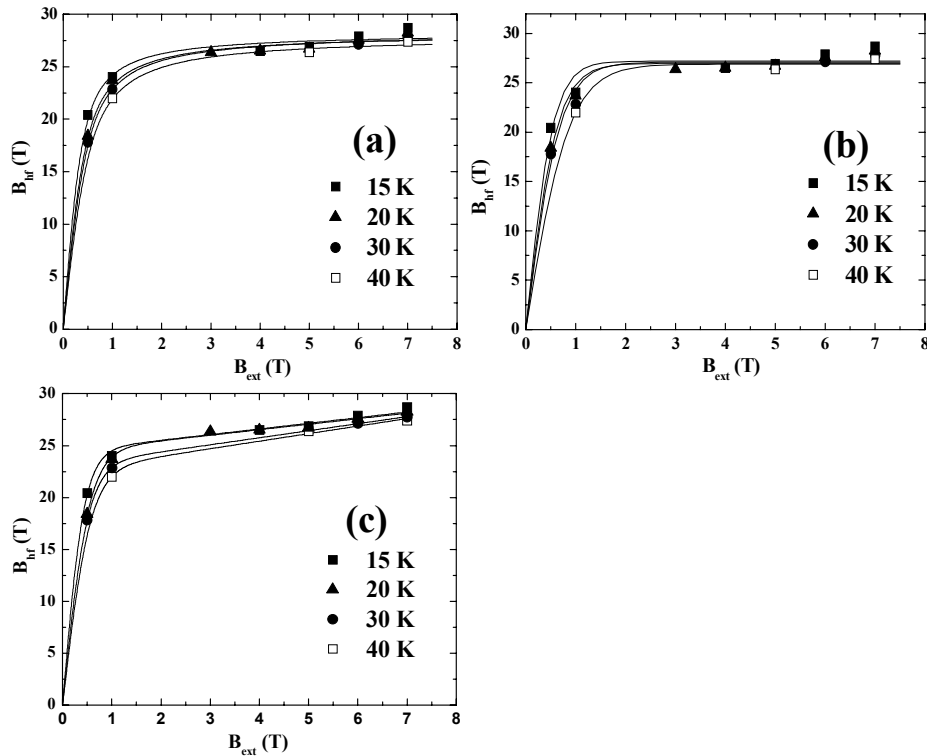
O campo hiperfino de saturação para as diferentes temperaturas é estimado traçando o gráfico do campo hiperfino em função de  $TB_{\text{ext}}^{-1}$  e extrapolando o campo hiperfino para  $TB_{\text{ext}}^{-1} = 0$ . Na figura 5.31 é mostrado o cálculo do campo hiperfino de saturação do gráfico de  $B_{\text{hf}}$  em função do  $TB_{\text{ext}}^{-1}$ , também é mostrado o gráfico  $B_{\text{hf}}$  em função de  $B_{\text{ext}}^{-1}$  para diferentes temperaturas, a partir do qual se obtém um campo hiperfino de saturação de 29 T. Este é idêntico ao valor encontrado para o ordenamento em baixa temperatura. Também é mostrado o  $B_{\text{obs}}$  para o sítio SIII-NP em função de  $TB_{\text{ext}}^{-1}$ .



**Figura 5.31** – Campo hiperfino em função de  $TB_{ext}^{-1}$  e  $B_{ext}^{-1}$  mostrando o cálculo do campo hiperfino de saturação para o filmes B com 1.5 % at. Fe.

A análise dos campos hiperfinos em função do campo externo será feita da mesma forma que no filme com 1 % at. Fe empregando os modelos descritos no capítulo 2.

As figuras 5.24 (b), (c) e (d) mostram o ajuste feito (linha contínua) considerando o modelo descrito pela função de Langevin (equação 2.51), função de Brillouin (equação 2.57) e com a equação (2.58). Os resultados obtidos com os três métodos de análise a diferentes temperaturas são listados na tabela 5.16.



**Figura 5.32** – Ajuste dos campos hiperfinos em função do campo externo aplicado (a) com a função de Langevin dada pela equação (2.51). (b) com a função de Brillouin dada pela equação (2.57). (c) com a equação (2.58).



Os momentos magnéticos obtidos por meio da função de Langevin são da mesma ordem que os obtidos com a equação 2.58, mas os valores de  $\theta$  são muito diferentes, no caso da função de Langevin o valor de  $\theta$  varia com a temperatura, enquanto (2.58) que com a equação se obtém um valor de valor de  $\theta < 7$  K. Isto sugere uma fraca interação entre as partículas.

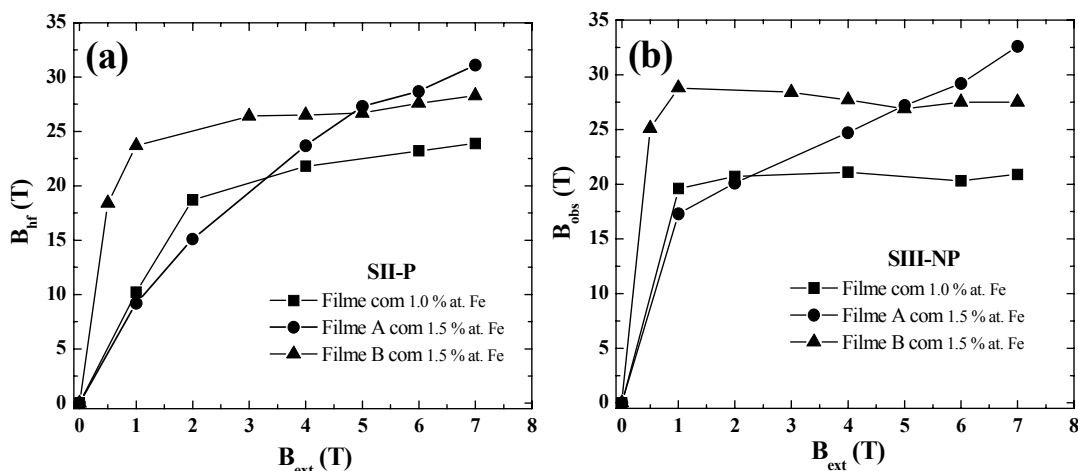
Os valores encontrados para  $\alpha$  diminuem com o aumento da temperatura como é esperado, pois  $\alpha = KV/k_B T$ , a dependência de  $\alpha$  com a temperatura está explícita como  $1/T$ . Comparando o valor de  $\alpha$  obtido por meio do ajuste das curvas de magnetização com a mesma equação (2.30) e a 20 K é menor do que o encontrado por meio de Mössbauer.

O valor de  $\alpha$  obtido nos indica que os efeitos de anisotropia não são desprezíveis no intervalo de temperatura estudado, considerando que para o efeito de anisotropia serem desprezíveis o valor de  $\alpha^7$  tem que ser  $\leq 2$ , nosso erro experimental na determinação de  $\alpha$  é de  $\pm 0.5$  então nos encontramos no caso  $\sim \alpha \geq 2$ . Assim o modelo mais confiável é aquele que leva em conta os efeitos de anisotropia, pois se aproxima mais à realidade. Os resultados obtidos dos ajustes indicam pequenos *clusters* de Fe com um momento magnético médio de  $17 \mu_B$  os quais são formados por aproximadamente 8 átomos e um diâmetro correspondente de aproximadamente de 0.5 nm. O valor de  $\theta$  da ordem de 7 K sugere a existência de interação entre as partículas que devem ser levadas em conta. Devemos de lembrar que a estimativa do número de átomos foi feita considerando aproximações que não são necessariamente válidas, assim o número de átomos estimado com maior precisão quando comparemos nossos momentos magnéticos obtidos experimentalmente com resultados teóricos na seção 5.10.

**Tabela 5.16** – Parâmetros obtidos dos ajustes a diferentes temperaturas com a função de Langevin (equação 2.51), função de Brillouin (equação 2.57) e a equação 2.58, para o filme B com 1.5 % at. Fe

<b>Função de Langevin</b>						
<b>T (K)</b>	<b><math>\langle \mu \rangle (\mu_B)</math></b>	<b><math>B_{sat}</math> (T)</b>	<b><math>\theta</math> (K)</b>	<b># át</b>	<b>D (nm)</b>	
<b>15</b>	14(1)	29(8)	13.7(5)	7	0.5(2)	
<b>20</b>	15(1)	29(8)	18.1(5)	8	0.5(2)	
<b>30</b>	16(1)	29(8)	27.9(5)	8	0.5(2)	
<b>40</b>	16(1)	29(8)	37.5(5)	8	0.5(2)	
<b>Função de Brillouin</b>						
<b>T (K)</b>	<b><math>\langle \mu \rangle (\mu_B)</math></b>	<b><math>B_{sat}</math> (T)</b>	<b><math>\theta</math> (K)</b>	<b># at.</b>	<b>D (nm)</b>	
<b>15</b>	15(1)	29(8)	9.4(5)	7	0.5(2)	
<b>20</b>	8(1)	29(8)	16.7(5)	4	0.4(2)	
<b>30</b>	5(1)	29(8)	27.8(5)	3	0.2(2)	
<b>40</b>	3(1)	29(8)	38.2(5)	2	0.2(2)	
<b>Equação (2.58)</b>						
<b>T (K)</b>	<b><math>\langle \mu \rangle (\mu_B)</math></b>	<b><math>B_{sat}</math> (T)</b>	<b><math>\theta</math> (K)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b># at.</b>	<b>D (nm)</b>
<b>15</b>	17(1)	29(8)	6.5(5)	3.1(5)	8	0.5(2)
<b>20</b>	17(1)	29(8)	3.5(5)	2.3(5)	8	0.5(2)
<b>30</b>	17(1)	29(8)	5.1(5)	1.5(5)	8	0.5(2)
<b>40</b>	17(1)	29(8)	7.4(5)	1.2(5)	8	0.5(2)

Na figura 5.33(a) e 5.33(b) é mostrado o comportamento dos  $B_{hf}$  e  $B_{obs}$  em função do campo externo, respectivamente para as três amostras estudadas. O campo hiperfino para a componente polarizada SII-P das três amostras aumenta com o campo externo. Para os filmes com 1 % at. Fe e o 2<sup>o</sup> filme de 1.5 % at. Fe, o campo hiperfino tende à saturação para 7 T, enquanto para o 1<sup>o</sup> filme de 1.5% at. Fe o campo hiperfino aumenta sem indicar nenhuma saturação (figura 5.41a). Para os filmes de 1 % at. Fe e para o filme A de 1.5 % at. Fe o campo  $B_{obs}$  aumenta rapidamente com o campo externo alcançando um valor máximo para um campo externo entre 1 T e 2 T e logo começa a diminuir. Enquanto para o filme A o  $B_{obs}$  aumenta com o campo externo sem alcançar a saturação (figura 5.41b).



**Figura 5.33** – Campos hiperfinos e  $B_{obs}$  em função do campo externo para os três filmes Cd:Fe com 1 % e 1.5 % at. Fe

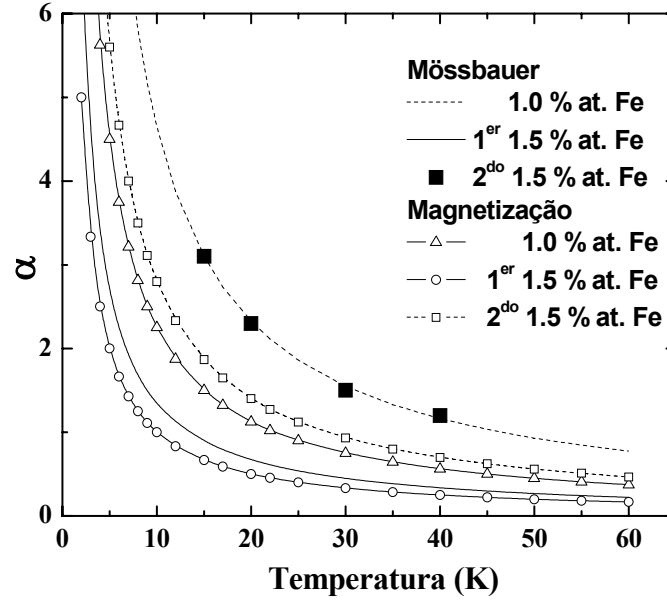
## 5.9 – Energia de Anisotropia

A energia de anisotropia para os três filmes Cd:Fe foi determinada por meio do ajuste do campo hiperfino e da magnetização em função do campo externo mediante o parâmetro  $\alpha = KV/k_B T$ . Na figura 5.34 são mostrados os valores de  $\alpha$  obtidos dos ajustes para os três filmes Cd:Fe, para diferentes temperaturas.

Tendo em conta que os valores dos diâmetros estimados para os *clusters* de Fe nos três filmes Cd:Fe são aproximadamente de 0.5 nm, então os valores de  $\alpha$  obtidas em função da temperatura para o filme A com 1.5 % at. Fe em ambas medidas (Mössbauer e magnetização) tem o mesmo valor. Da figura também se pode apreciar que sistematicamente o valor obtido por medidas de magnetização é menor do que os valores obtidos das medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado. Dos valores de  $\alpha$  se pode estimar uma constante de anisotropia maior das medidas de espectroscopia Mössbauer. Cabe lembrar que nas medidas de magnetização o campo externo aplicado é paralelo ao plano do filme enquanto nas medidas de espectroscopia Mössbauer o campo externo é aplicado de forma perpendicular ao plano do filme.

Na tabela 5.17 são listadas as energia de ativação obtidas dos valores de  $\alpha$  e as respectivas constantes de anisotropia obtidas das medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer em função do campo externo e a temperatura. As constantes são calculadas assumindo que as partículas têm forma esférica e anisotropia uniaxial.

Os valores obtidos para  $K$  são muito maiores que o valor para o Fe- $\alpha$  (*bulk*) a temperatura ambiente que é de  $4.5 \times 10^3 \text{ J/m}^3$  <sup>12</sup> como é esperado para partículas pequenas, onde a grande valor da constante de anisotropia é atribuído a efeitos de superfície que se tornam mais importante nestes casos.



**Figura 5.34** –  $\alpha$  em função da temperatura, a linha pontilhada, contínua, quadrados fechados são os valores obtidos por medidas de espectroscopia Mössbauer para os filmes com 1.0 %, filmes A e B com 1.5 % respectivamente. Os triângulos, círculos e quadrados são os obtidos por medidas de magnetização.

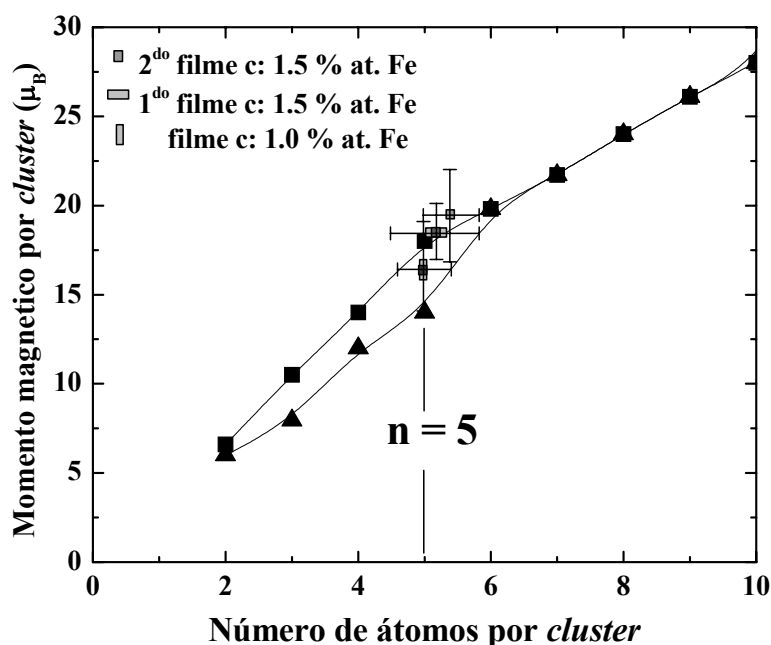
**Tabela 5.17** – Energias de anisotropia e constates de anisotropia para os filmes Cd:Fe com 1.0, 1.5 % at. Fe, obtidos das medidas de magnetização e Mössbauer em função do campo externo e a temperatura.

C (% at.Fe)	KV (J)		KV (J)		KV (J)	
	Moss. ( $B_{ext}$ ) (J)	$K_{eff}$ ( $J/m^3$ )	Mag. ( $B_{ext}$ ) (J)	$K_{eff}$ ( $J/m^3$ )	Moss. (T) (J)	$K_{eff}$ ( $J/m^3$ )
1.0	46.8 $k_B$	$9.8 \times 10^6$	22.5 $k_B$	$4.7 \times 10^6$	18 $k_B$	$3.8 \times 10^6$
1.5	13.4 $k_B$	$2.8 \times 10^6$	10 $k_B$	$2.1 \times 10^6$	-	-
1.5	46 $k_B$	$9.7 \times 10^6$	20 $k_B$	$4.2 \times 10^6$	-	-

\* filme A, \*\* filme B.

## 5.10 – Comparação dos momentos dos *clusters* de Fe com resultados teóricos

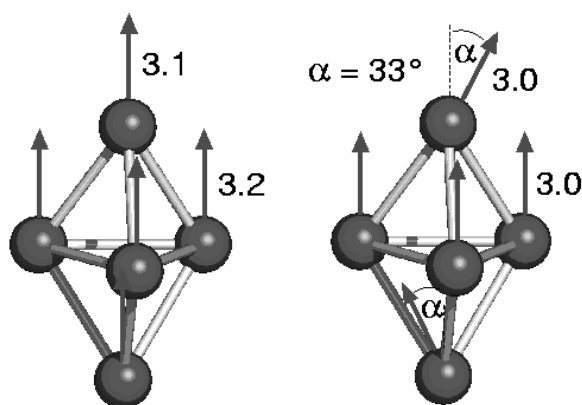
O valor do momento magnético médio obtido para os três filmes é da ordem de 14 – 22  $\mu_B$  e para estimar o número de átomos que formam nossos *clusters* de Fe imersos em Cd faremos uma comparação com trabalhos teóricos reportados na literatura para *clusters* de Fe<sup>14-25</sup>. Na figura 5.34 são mostrados os momentos magnéticos calculados<sup>33</sup> em função do número de átomos que formam os *clusters*, nossos resultados experimentais são inseridos na figura para as concentrações de c: 1.0 % at. Fe e para os filmes de c: 1.5 % at. Fe, o valor mínimo e máximo é obtido dos ajustes das medidas de Mössbauer e magnetização respectivamente. Desta comparação observamos que os valores do momento magnético correspondem a *clusters* de aproximadamente 5 átomos.



**Figura 5.35** – Momentos magnéticos máximos e mínimos por cluster obtidos em função do número de átomos obtidos da referência [33]. Inserida na figura se encontram os valores dos momentos magnéticos obtidos experimentalmente.

Algumas estruturas se tem sido propostas para o *cluster* Fe<sub>5</sub>, por exemplo, a estrutura pirâmide quadrada com simetria C<sub>4v</sub><sup>26</sup>, mas a maioria dos cálculos teóricos são a favor de uma bi-pirâmide trigonal<sup>25</sup> para a qual é calculado um momento magnético total de 14  $\mu_B$  usando o método de local *density approximation* (LDA) e de 18 $\mu_B$  quando é utilizado o método *generalized gradient approximation* (GGA). Diéguez e colaboradores<sup>27</sup> calculam um momento magnético de 16  $\mu_B$ .

Um aspecto interessante que tem atraído muita atenção é a possibilidade de um arranjo não colinear dos momentos magnéticos<sup>16,26,28</sup> com os momentos magnéticos dos átomos da “base” paralelos enquanto que os momentos dos extremos estão inclinados aproximadamente 30° em direções opostas. Na figura 5.36 é mostrada a possível estrutura para o Fe<sub>5</sub> extraída da referencia [26]. Os autores propõem uma interação ferromagnética entre os primeiros átomos vizinhos, e uma interação antiferromagnética entre os próximos átomos vizinhos.



**Figura 5.36** – Estrutura bi pirâmide trigonal para os clusters  $Fe_5$  (a) momentos alinhados, (b) com momentos inclinados um ângulo de  $33^\circ$  em direções opostas.

O *canting* dos *spins* resulta num aumento do momento magnético de  $14 \mu_B$  para  $14.5 \mu_B$  quando é utilizado o método LDA e reduzido de  $18 \mu_B$  para  $15.9 \mu_B$  quando é usado o método GGA. Assim são encontrados momentos magnéticos que variam de  $14\mu_B$  para  $18\mu_B$ , e nossos momentos experimentais se encontram entre  $14\mu_B$  e  $22\mu_B$ .

Se for observada a estrutura da figura 5.36 podemos ver que o Fe ocupa dois sítios não equivalentes, um formado por três átomos centrais e outro formado pelos dois átomos nos extremos, assim a razão dos átomos que ocupam o sítio 1 e sítio 2 é de 3 para 2. Nos espectros Mössbauer para nossas amostras de **Cd**:Fe com 1.5 % at. Fe (tabela 5.10) se observa que a razão das áreas dos sub espectros Mössbauer DII (60 %) e DIII (40 %) é sempre de 3 para 2, mantendo-se constante inclusive nas medidas em presença de campo externo. O desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$  para os átomos no centro da estrutura deveria ser menor do que dos extremos, devido á maior simetria existente. Observando a tabela 5.10 ou a tabela 5.13 está claro que o  $\Delta E_Q$  do sitio DII (associado a átomos centrais na estrutura ) é sempre menor que o  $\Delta E_Q$  no sítio DIII portanto a partir da comparação com resultados teóricos estimamos que os *clusters* de Fe teriam 5 átomos, com uma estrutura dada pela figura 5.36.

## 5.11 – Conclusões

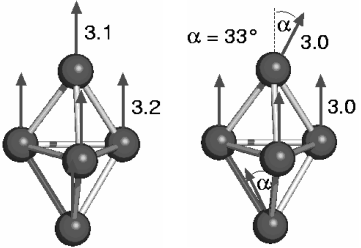
A técnica de condensação de vapor (*vapor quenching*) é utilizada para a preparação de filmes de **Cd**:Fe com concentrações de 0.5, 1.0, 1.5, 9.0, 18.0 % at. Fe.

Os filmes são estudados por medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura e da concentração de Fe. São observadas duas componentes cujas áreas relativas se mantêm constantes com o aumento da concentração de Fe, os dois sítios são atribuídos a pequenos *clusters* diferentes de Fe. Os *clusters* (para filmes com concentrações  $\leq 2$  % at. Fe) têm um comportamento superparamagnético a temperatura ambiente e uma temperatura de bloqueio característica de aproximadamente 15 K estimada por espectroscopia Mössbauer ( $T_B^{EM}$ ) e de 6 K estimada das medidas de magnetização com a temperatura ( $T_B^M$ ). As medidas de susceptibilidade inicial indicam um comportamento tipo Curie-Weiss ( $\chi = C/(T - \theta)$ ) com um  $\theta \sim 1$  K para o filme **Cd**:Fe com 1.5 % at. Fe, típico de partículas sem interação. O magnetismo é

estudado através de medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado, onde as componentes tem comportamentos diferentes: uma polarizada que sugere que as partículas têm um ordenamento ferromagnético ou ferrimagnético; a outra componente não polarizada possivelmente devido à forte anisotropia dos *clusters* o que é uma característica em partículas pequenas. O momento magnético dos *clusters* de Fe é estimado das medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer com valores entre  $14\mu_B - 22\mu_B$ , consistente com cálculos teóricos para *clusters* com 5 átomos de Fe, o que corresponderia a um diâmetro aproximado de 0.5 nm. A constante de anisotropia é estimada por medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer com valores muito superiores aos do  $\alpha$ -Fe massivo. Nossos resultados são da ordem dos valores reportados na literatura para partículas pequenas onde a maior contribuição para a energia vem dada pela superfície anisotrópica.

Finalmente resumimos na tabela 5.18 as principais características dos *clusters* de Fe em filmes de Cd, obtidos da comparação dos resultados experimentais dos três filmes **Cd**:Fe com resultados teóricos.

**Tabela 5.18** – Propriedades dos *clusters* imersos em filmes de Cd encontrados no presente trabalho para os três filmes estudados.

<b>Cluster de Fe em filmes de Cd</b>	
Técnica de Preparação	Condensação de vapor ( <i>Vapor Quenching</i> )
Temperatura de bloqueio	$T_B = 15$ K (Mössbauer) $T_B = 6.0$ K (Magnetização)
Momento Magnético por <i>clusters</i>	$14\mu_B - 22\mu_B$
Momento por átomos de Fe	$\sim 3 \mu_B$
Número de átomos por <i>clusters</i>	$\sim 5$ átomos
Tipo de acoplamento	Ferromagnético o Ferrimagnético
Interação entre partículas	Podem consideradas não interagentes ( $\theta = 1.1$ K) si c = 1 % at. Fe
Constante de Anisotropia	$K = 13-47 \cdot 10^6$ J/m <sup>3</sup> (Mössbauer) $K=2-4 \cdot 10^6$ J/m <sup>3</sup> (Magnetização)
Estrutura provável	

## Referências

- [1] Monograph Series on Alloy Phase Diagram 9 – *Phase Diagrams of Binary Iron alloys*, Edited by ASM International, EEUU (1993).
- [2] S. M. Qaim, J. Phys. C (Sol. Stat. Phys.) **2**(2), (1969).
- [3] M. A. Morales, “*Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de filmes de Fe: Cd e Fe: Zn e multicamadas de Fe/Zn e Fe<sub>81</sub>Ni<sub>19</sub>/W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>*”, tese de doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF (2001).
- [4] M.A. Morales, E. Baggio-Saitovitch, S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B **68**, 094430 (2003).
- [5] P. Munayco, “*Comportamento de nanopartículas de Fe em filmes de Cd*, tese de mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF (2003).
- [6] Morup S., Mössbauer *Spectroscopy Applied to inorganic Chemistry* Vol 2, ed. G. J. long (New York:Plenum) p 89. (1987).
- [7] M. Respaud, J. Appl. Phys. **86**, 556 (1999).
- [8] S. Morup, J. Magn. Magn. Mat., **37** 39 (1983).
- [9] C. Peng, S. Zhang, G. Li, D. Dai, J. Appl. Phys. **76**, 998 (1994).
- [10] Ferrari, Phys. Rev. **56** (10), (1997), 6086-6093
- [11] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, Phys. Rev. **B 57**, (1998)
- [12] A P Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, pag. 124 (John Wiley 7 Sons. EEUU).
- [13] J. Kondo, Progr. of Theo. Phys., **32**(1), 37 (1964).
- [14] P. Ballone R. O. Jones, Chem. Phys. Lett. **233**, 632 (1995).
- [15] M. Castro, C. Jamorski, D. R. Salahub, Chem. Phys. Lett. **271**, 133 (1997).
- [16] T. Oda, A. Pasquarello, R. Car, Phys. Rev. Lett. **80**, 3622 (1998).
- [17] G. L. Gutsev, S. N. Khanna, P. Jena, Phys. Rev. **B 62**, 1604 (2000).
- [18] B. K. Rao, S. Ramos de Debiaggi, P. Jena, Phys. Rev. **B 64**, 024418 (2001).
- [19] G. L. Gutsev, Phys. Rev. **B 65**, 132417 (2002).
- [20] G. L. Gutsev C. W. Bauschlicher, J. Phys. Chem. A **107**, 7013 (2003).
- [21] Ž. Šljivančanin A. Pasquarello, Phys. Rev. Lett **90**, 247202 (2003).
- [22] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L. C. Balbás, G. M. Pastor, Phys. Rev. **B 47**, 4742 (1993).
- [23] A. Vega, L. C. Balbás, J. Dorantes-Dávila, G. M. Pastor, Phys. Rev. **B 50**, 3899 (1993).
- [24] A. N. Andriotis, N. Lathiotakis, M. Menon, Chem. Phys. Lett. **260**, 15 (1996).
- [25] G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo, Comp. Mat. Sc., **35** 275 (2006).
- [26] A.V. Postnikov, P. Entel, J.M. Soler, European Phys. J. D, **25**, 261 (2003).
- [27] O. Diéguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, L. J. Gallego, Phys. Rev. B **63**, 205407 (2001).
- [28] D. Hobbs, G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B **62**, 11556 (2000).
- [29] R.A. Young, C. Larson, C.O. Paiva-Santos, “*User guide to Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*”, EEUU (1998).
- [30] N. Kataoka, Sumiyama, Nakamura, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 1049 (1988).
- [31] C. Larica, E.M. Baggio-Saitovitch, S.K. Xia, J. of Magn. Magn. Mat. **110**, 106 (1992)
- [32] JCPDS – International Center for Diffraction Data, (2002).
- [33] G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo, Comp. Mat. Sci. **35**, 275-278 (2006).

## Capítulo 6

### Sistema Zn:Fe

#### 6.1 - Introdução

O sistema Fe-Zn ao contrário dos outros sistemas estudados no presente trabalho (Ag:Fe e Cd:Fe) têm solubilidade nula para concentrações < 5.9 % at. Fe, como indicado pelo diagrama de fases Fe-Zn<sup>1</sup> da figura 6.1, enquanto que para concentrações > 5.9 % forma vários intermetálicos o que não acontece com os outros sistemas estudados.

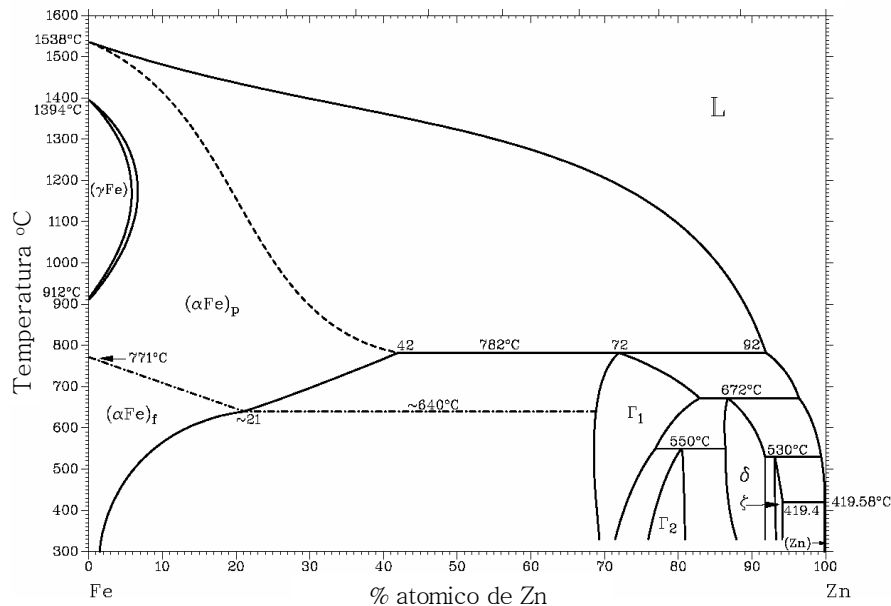


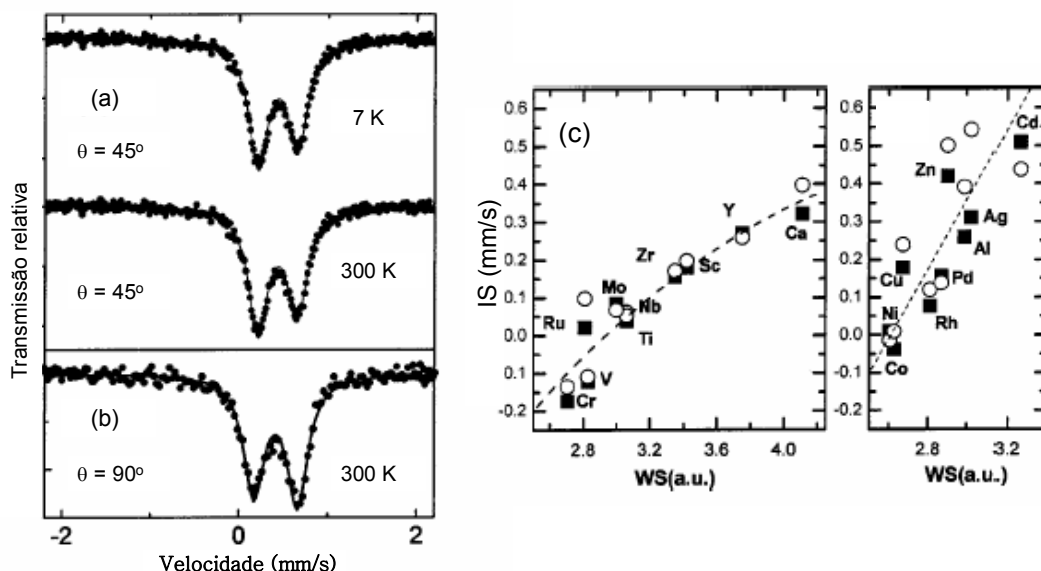
Figura 6.1 – Diagrama de fases Fe-Zn.

Do ponto de vista estrutural existe grande diferença entre Fe e Zn, pois o Zn tem volume atômico de 30 % maior que do Fe-bcc e cristaliza numa estrutura hexagonal que pertence a um grupo espacial  $P6_3/mmc$  e com parâmetros de rede  $a = 2.665 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.947 \text{ \AA}$  e alta razão  $c/a = 1.8563$ . Enquanto, o Fe cristaliza numa estrutura cúbica bcc com parâmetro de rede  $a = 2.9315 \text{ \AA}$  e grupo espacial  $Im\bar{3}m$ .

O primeiro relato sobre impurezas de Fe em Zn é encontrado na referência [11]. Neste trabalho as amostras foram preparadas por eletrodeposição da solução de  $^{57}\text{CoCl}_2 + \text{HCl}$  sobre folhas de Zn. Depois da eletrodeposição uma difusão do  $^{57}\text{Co}$  é induzida por meio de um tratamento térmico a altas temperaturas e em uma atmosfera de  $\text{H}_2$ ; a temperatura empregada no tratamento térmico é muito próxima à temperatura de fusão do Zn, o que poderia induzir à formação de



precipitados magnéticos de Co ou à incorporação de H ao interior da amostra. Os espectros Mössbauer apresentados na referência [2] possuem um dubleto assimétrico com grande largura de linha, indicando a presença de uma mistura de fases.



**Figura 6.2** – (a) Medidas de EM a 7 K e 300 K para o filme  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$  com 0.5 % at. Fe e com  $\theta = 45^\circ$ , (b) Medido a 300 K e com  $\theta = 90^\circ$ . Onde  $\theta$  é o ângulo formado pela radiação gama e o plano do filme. (c) Deslocamento isomérico em função da cela de Wigner Seitz (WS), os círculos abertos são dados experimentais e os quadrados fechados valores experimentais.

Num trabalho experimental recente<sup>2</sup>, realizado em nosso laboratório, foi estudada a localização de impurezas de Fe embebidas em Zn; em filmes de  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$  com uma concentração de 0.5 % at. Fe, preparados com a técnica de condensação de vapor e com o substrato a 300 K. Os filmes foram caracterizados pela espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente e a baixa temperatura, tanto a 300 K como a 7 K. Os espectros mostram um dubleto paramagnético assimétrico com parâmetros hiperfinos, deslocamento isomérico (IS) = 0.53 mm/s e desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) = 0.5 mm/s, associados a monômeros de Fe formados na matriz de Zn. A assimetria observada no dubleto é atribuída à presença de efeitos de textura, o qual é confirmado por medidas de espectroscopia com filmes formando ângulos em relação a direção da radiação gama, os quais mostram uma dependência angular da assimetria como é mostrado na figura 6.2, extraída da referência [2].

A conclusão do trabalho é que as impurezas de Fe ocupam sítios substitucionais na matriz de Zn; a atribuição é feita com base nos valores do deslocamento isomérico, os quais são comparados com resultados teóricos incluídos no mesmo trabalho que predizem um IS de 0.53 mm/s para impurezas de Fe em sítios substitucionais no Zn.

No presente trabalho utiliza-se a técnica de condensação de vapor (*vapor quenching*) é utilizada para preparar filmes  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$  com concentrações de 0.0, 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 3.5 % at. Fe. Todos os filmes são preparados em alto vácuo e mantendo a temperatura do substrato a 80 K.

Os filmes  $\underline{\text{Zn}}:\text{Fe}$  são caracterizados pela técnica de difração de raios-X, por meio da qual é possível identificar as fases formadas no processo de deposição ou durante o aquecimento dos filmes da temperatura de preparação (80 K) até a temperatura ambiente. É possível também

obter informação sobre a influência da variação da concentração de Fe nos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  do Zn.

As propriedades magnéticas dos filmes são estudadas por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente e à baixa temperatura (4.2 K). Esta técnica é muito apropriada para o estudo da estrutura local por meio dos parâmetros IS e  $\Delta E_Q$  e as propriedades magnéticas por meio do campo hiperfino ( $B_{hf}$ ). Devido ao nosso interesse em estudar o momento magnético das impurezas de Fe em Zn são feitas medidas de espectroscopia Mössbauer sob campo magnético externo aplicado.

## 6.2 - Detalhes da preparação dos filmes Zn:Fe

Os filmes de Zn:Fe são preparados no criostato de He líquido,<sup>20</sup> que está descrito no capítulo 3, por meio da co-evaporação simultânea de Fe e Zn de alta pureza (99.999), sobre um substrato de *Kapton*, mantido à temperatura de 80 K. As concentrações nominais ( $c$ ) escolhidas para nosso estudo são de 0.0, 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 3.5 % at. Fe. A espessura média do filme é de aproximadamente 250 a 400 nm. O tempo de deposição é de 20 a 40 min e as taxas de deposição utilizadas na preparação são de 0.01 Å/s e 1 Å/s para o Fe enquanto que a do Zn varia de 0.015 Å/s até 3 Å/s, dependendo da concentração desejada. A composição dos filmes é controlada por meio dos cristais osciladores de quartzo a cada 10 min. durante todo o processo de evaporação. A deposição é feita com um ângulo de 45° entre o plano do filme e a direção dos vapores dos metais. A pressão de base é de  $2 \times 10^{-9}$  mbar e durante a deposição a pressão residual dentro da câmara é de  $2 \times 10^{-8}$  mbar.

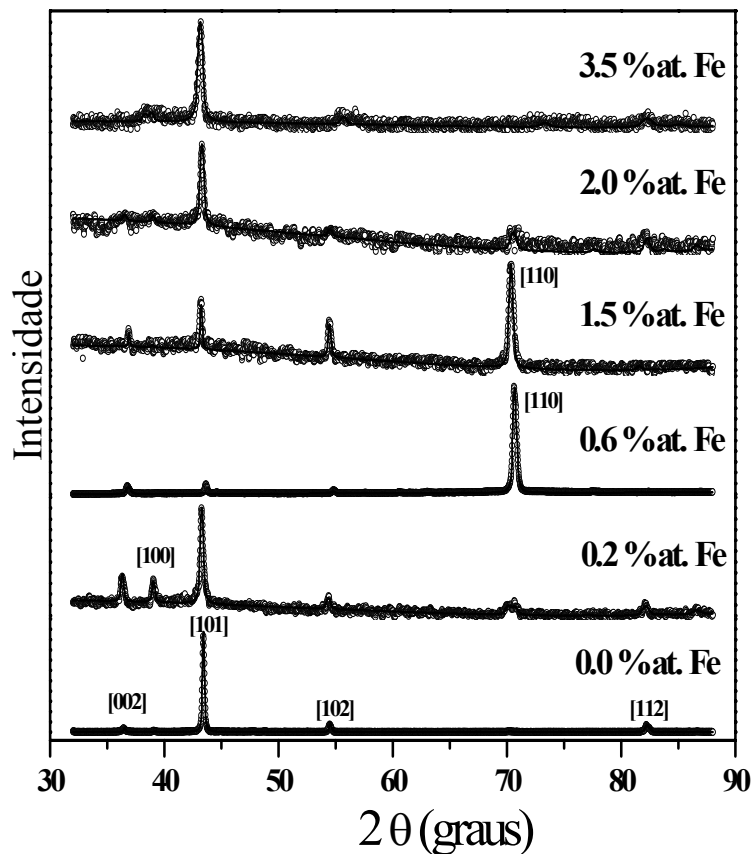
## 6.3 - Difração de raios - X

A técnica de difração de raios X é utilizada para estudar a estrutura, identificar fases formadas nos filmes Fe-Zn quando a concentração de Fe é variada e nos permite observar efeitos de oxidação e contaminação dos filmes. As medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku do laboratório de raios X do nosso grupo, foi utilizada radiação de Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 1.54 Å. A variação do ângulo do espalhamento  $2\theta$  foi de 32° a 88° com passos de 0.05°. Os difratogramas com concentrações de 0.0, 0.2, 0.6, 1.5, 2.0, 3.5 % at. Fe, foram refinados pelo método de Rietveld cujo resultado é mostrado na figura como uma linha contínua, utilizando para isto o programa de refinamento de estruturas cristalinas DBWS-98<sup>14</sup>.

Na figura 6.3 são mostrados os difratogramas de raios - X, onde se pode observar que os para 0.6, 1.5 % at. Fe existe uma textura no plano [110], e como o eixo  $c$  esta contido no plano [110] para uma estrutura hcp, então podemos concluir que a textura do filme se encontra no eixo  $c$ .

O fato de que somente os filmes com concentrações de 0.6, 1.5 % at. Fe apresentarem efeito de textura e os outros não, pode ser explicado pelas baixas taxas de deposição utilizada (0.015 Å/s) no crescimento destes filme. Uma baixa taxa de deposição permite aos átomos se organizarem, o que não acontece quando são utilizadas altas taxas (1.0 Å/s). Este crescimento com textura é muito similar ao crescimento epitaxial de filmes, onde são utilizadas baixas taxas de deposição. Nos difratogramas é observado que além das reflexões correspondentes ao Zn, Fe ou fases

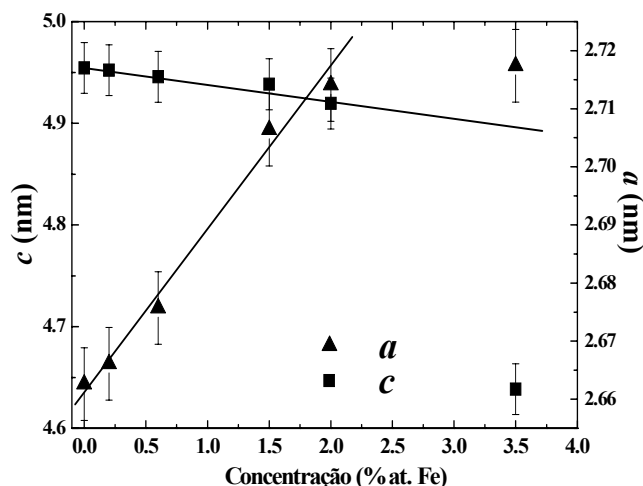
intermetálicas Fe-Zn encontra-se também a contribuição amorfa do substrato de *kapton*, o que dificultou o ajuste pelo método de Rietveld. As reflexões são indexadas de acordo com a referência [15]. As larguras de linha são um pouco maiores possivelmente devido às tensões residuais, defeitos, ou ao tamanho pequeno dos grãos de Zn, como já foi observado no filme de Ag:Fe preparado pela mesma técnica (capítulo sistema Ag:Fe).<sup>9,16</sup>



**Figura 6.3** – Difratomogramas de raios- X para os filmes Zn:Fe, as concentrações de Fe são indicadas na figura. Note-se a textura dos filmes com 0.6, 1.5 % at. Fe.

As reflexões observadas para todas as concentrações correspondem à estrutura hcp do Zn e não existindo reflexões correspondentes ao Fe ou a alguma fase intermetálica Fe-Zn, fato esperado, pois pela espectroscopia Mössbauer os átomos de Fe só ocupam um único sítio correspondente a átomos substitucionais na estrutura do Zn.

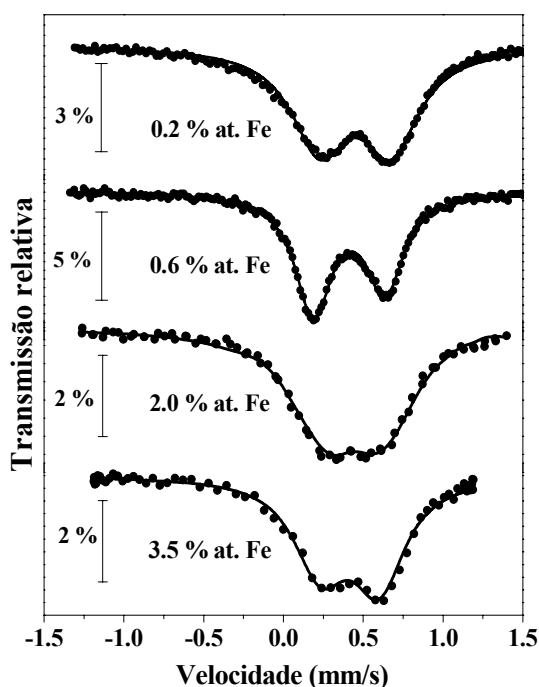
Na figura 6.4 é mostrada a variação dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , correspondentes a uma estrutura hcp. Ambos apresentam uma dependência linear para concentrações  $\leq 2$  % at. Fe. O parâmetro de rede  $c$  diminui enquanto o parâmetro  $a$  aumenta com a concentração. Isto nos indica que não existe uma variação isotrópica da rede hexagonal com o incremento da concentração de Fe.



**Figura 6.4** – Parâmetros de rede obtido do refinamento dos difratogramas para os filmes **Zn:Fe** com concentrações de 0.0, 0.2, 0.6, 1.5, 2.0, 3.5 % at. Fe. A linha contínua é uma guia para os olhos.

## 6.4 - Espectros Mössbauer

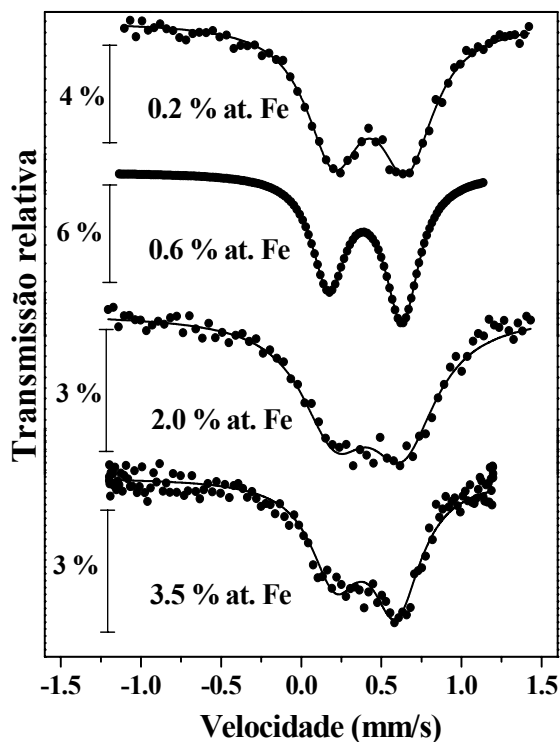
Os filmes são caracterizados por espectroscopia Mössbauer *in situ* e no caso da amostra com 0.6 % at. Fe, as medidas são feitas *in situ* e *ex situ*.. Os espectros Mössbauer dos filmes **Zn:Fe** para 0.2, 0.6, 2.0, 3.5, % at. Fe medidos a  $T = 300$  K são mostrados na figura 6.5, os espectros apresentam um dubleto quadrupolar, que é assimétrico para 0.6, 3.5 % at. Fe. As medidas a  $T = 4.2$  K mostradas na figura 6.6, apresentam espectros com um dubleto quadrupolar semelhante ao encontrado à temperatura ambiente, não mostrando a presença de qualquer ordem magnética.



**Figura 6.5** – Espectro Mössbauer dos filmes **Zn:Fe** com 0.2, 0.6, 2.0, 3.5 % at. Fe medidos a 300 K.

Nas figuras 6.5 e figura 6.6 existe uma inversão da assimetria na amostra com 0.6 % at. Fe, ao passar das medidas de 300 K para 4.2 K, esta inversão da assimetria não é observada na amostra

com 3.5 % at. Fe. Esta forte assimetria apresentada no filme com 0.6 % at. Fe, será motivo de um estudo mais detalhado na secção 5.6. Não foi possível medir às amostras com 1.0, 1.5 % at. Fe, pois apresentaram absorção muito baixa e apesar de terem sido medidas por um tempo prolongado, não foi possível ter um espectro Mössbauer com uma boa estatística (relação sinal-ruído). Os espectros Mössbauer foram ajustados com uma só componente quadrupolar paramagnética, os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer são listados na tabela 6.1. Os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao Fe- $\alpha$ , à temperatura ambiente.



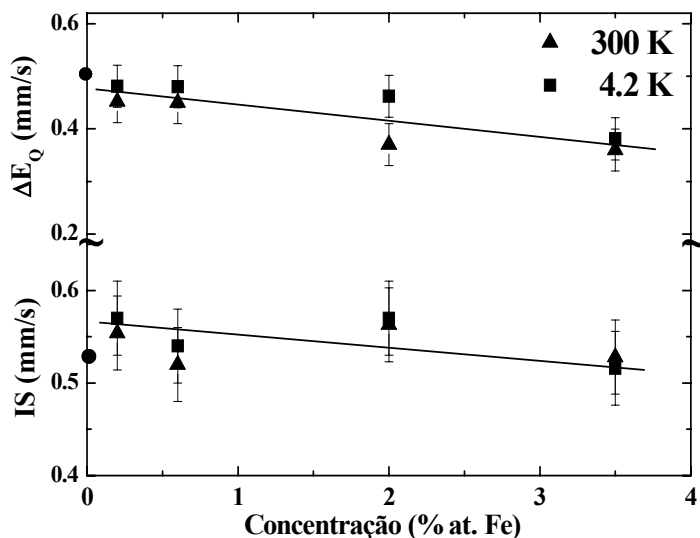
**Figura 6.6** – Espectros Mössbauer dos filmes Zn:Fe com 0.2, 0.6, 2.0, 3.5, 7.0, 11.0 % at. Fe medidos a 4.2 K.

**Tabela 6.1** – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer das figura 6.5, e figura 6.6 medidos a 300 K e 4.2 K, respectivamente.

c (%)	T = 300 K			T = 4.2 K		
	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
<b>0.2</b>	0.55(1)	0.45(2)	0.30(2)	0.57(1)	0.48(2)	0.30(2)
<b>0.6</b>	0.52(1)	0.45(2)	0.28(2)	0.54(1)	0.48(2)	0.28(2)
<b>2.0</b>	0.56(1)	0.37(2)	0.35(2)	0.57(1)	0.46(2)	0.34(2)
<b>3.5</b>	0.53(1)	0.36(2)	0.40(2)	0.52(1)	0.38(2)	0.39(2)

Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes (tabela 6.1) não correspondem a nenhum dos componentes intermetálicos do sistema Fe-Zn reportados na literatura,<sup>7,4,8</sup> tal como previsto pelo

diagrama de fase Fe-Zn<sup>1</sup> no qual para concentrações menores que 5.9 % at. Fe não apresenta nenhum composto intermetálico<sup>1</sup>.

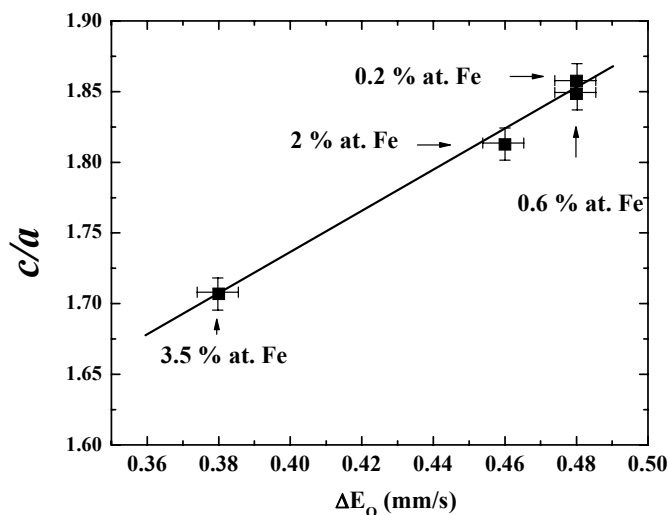


**Figura 6.7** – Deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) em função da concentração de Fe (0.2, 0.6, 2.0, 3.5 % at. Fe) obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a 300 K e 4.2 K. São indicados com um ponto fechado o valor de  $\Delta E_Q$  reportado em outros trabalhos experimentais<sup>11,12,13</sup> e o valor teórico do deslocamento isomérico para átomos de Fe em sítios substitucionais na matriz de Zn<sup>2</sup>.

Os deslocamentos isoméricos obtidos para os filmes com 0.2, 0.6, 2.0, 3.5 % at. Fe (IS ~ 0.55 mm/s) são os mesmos, dentro do erro experimental, que os reportados em filmes de <sup>57</sup>FeZn<sup>2</sup> (IS = 0.53 mm/s) com uma concentração de 0.5 % at. Fe preparados com uma temperatura do substrato de 300 K, empregando a mesma técnica de preparação. Neste trabalho o dubleto observado é atribuído a átomos de Fe em sítios substitucionais na rede do Zn. A atribuição é feita comparando os valores medidos do deslocamento isomérico e os obtidos de cálculos teóricos.<sup>10</sup> Por essa razão, fazemos a mesma interpretação do dubleto encontrados em nossos filmes, atribuindo o dubleto a sítios substitucionais de Fe na matriz de Zn.

Na figura 6.7 são mostrados os deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares como uma função da concentração de Fe obtidos dos ajustes a 300 K e 4.2 K. O deslocamento isomérico se mantém constante dentro do erro experimental com uma variação de aproximadamente 10 %, o que indicaria que os átomos de Fe apresentam a mesma vizinhança. O  $\Delta E_Q$  tem uma leve tendência a diminuir com o aumento da concentração do Fe. A diferença obtida na amostra com 0.2 % em relação à amostra com 3.5 % at. Fe é de aproximadamente 20 %. Esta variação do  $\Delta E_Q$  com o aumento da concentração poderia ser atribuída à distorção da cela unitária do Zn com o aumento do conteúdo de Fe, tendo em conta que o volume atômico do Zn é 30 % maior que o volume atômico do Fe.

Na figura 6.8 mostramos a variação da razão c/a, obtida das medidas de difração de raios – X, em função de  $\Delta E_Q$ . Pode ser observado que existe um comportamento linear entre ambos o que indicaria que a diminuição do  $\Delta E_Q$  é devida á distorções da rede hcp do Zn, com o aumento da concentração de Fe. Como esperado, pois o Fe ocupa sítios substitucionais na matriz de Zn.



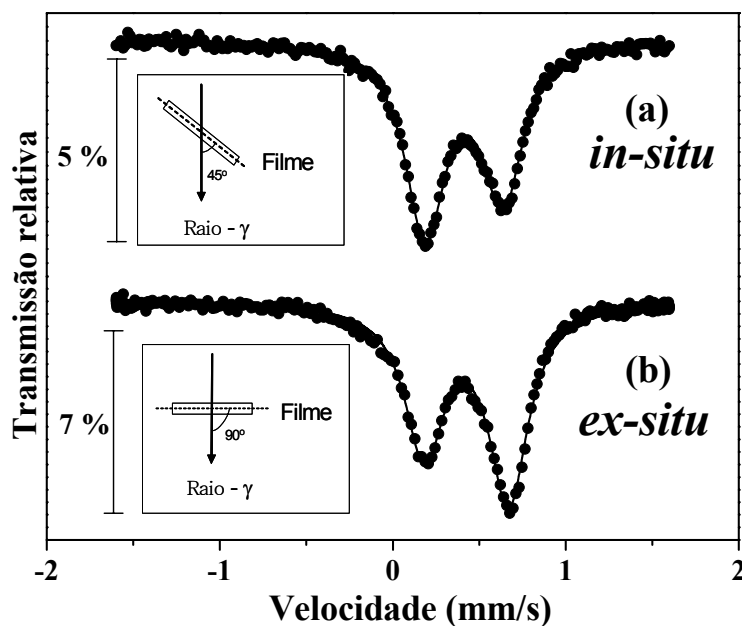
**Figura 6.8** – Variação da razão  $c/a$  em função de  $\Delta E_Q$ . Note-se o comportamento linear entre ambas. A linha contínua é uma guia para os olhos.

### 6.5 – Determinação da orientação preferencial do filmes de Zn

Mas antes de fazer as medidas com campos externos estudaremos a assimetria observada no filme com 0.6 % at. Fe, nas medidas prévias.

A dependência angular das linhas de absorção Mössbauer é dada pela seguinte relação:

$$\frac{I_{3/2}(\theta)}{I_{1/2}(\theta)} = \frac{1 + \text{Cos}^2\theta}{\frac{2}{3} + \text{Sen}^2\theta}$$



**Figura 6.9** – Espectro Mössbauer (a) *in situ* medido a 300 K e (b) *ex situ* medido a 4.3 K, para o filme com 0.6 % at. Fe. Inserido nas figuras se mostra a geometria das medidas.

onde  $\theta$  é o ângulo formado pela componente  $V_{zz}$  do gradiente de campo elétrico e a direção da radiação gama,  $I_{3/2}$  representa a linha devido à transição  $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$  e  $I_{1/2}$  representa a linha devido à transição  $|\pm 1/2\rangle \rightarrow |3/2\rangle$ . Assim, um método muito simples é o de fazer medidas de espectroscopia Mössbauer mudando o ângulo entre o plano do filme e a direção da radiação  $\gamma$  e observar se ocorre uma variação da assimetria.

A medida de espectroscopia Mössbauer foi feita *in situ* imediatamente após a preparação do filme, com um ângulo de  $\alpha = 45^\circ$  entre o plano do filme e a direção do raio  $\gamma$ . Logo após esta medida o filme é removido e levado para um outro criostato de  $^4\text{He}$  para realizar as medidas *ex situ* à baixa temperatura; neste criostato o ângulo entre a direção do raio  $\gamma$  e o plano do filme é de  $\alpha = 90^\circ$ .

Na figura 6.9 são mostrados o espectro Mössbauer *in situ* a 300 K e *ex situ* a 4.3 K. Inserido nas figuras são mostradas as geometrias utilizadas nestas medidas. O espectro Mössbauer *in situ* a 300 K consiste de um dubleto quadrupolar assimétrico, enquanto na medida *ex situ* a 4.3 K se observa uma inversão da assimetria, isto é, a uma dependência da assimetria com o ângulo  $\alpha$ . Uma assimetria do dubleto quadrupolar similar foi observada num trabalho prévio<sup>2,9</sup> do sistema Zn:Fe com filmes preparados com quase a mesma concentração (0.5 % at. Fe) e com o substrato a 300 K durante a deposição. A assimetria observada é atribuída a um efeito de textura existente no filme de Zn. A medida de espectroscopia Mössbauer mostrada acima confirma que esta interpretação é correta para nosso filme Zn:Fe com 0.6 % at. Fe, preparada à temperatura de 80 K.

Os espectros são ajustados com um só dubleto quadrupolar e é assumindo um ângulo  $\alpha$  entre a componente  $V_{zz}$  do tensor do gradiente de campo elétrico e a direção do raio  $\gamma$ . O ajuste é feito de duas formas a primeira assumindo que a componente  $V_{zz} < 0$  e a segunda assumindo que  $V_{zz} > 0$ . Os resultados dos ajustes são mostrados na tabela 6.2.

**Tabela 6.2** – Parâmetros hiperfinos obtido do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na figura 6.9.

T (K)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\alpha$ ( $^\circ$ )	
				$V_{zz} < 0$	$V_{zz} > 0$
300	0.52(1)	0.45(2)	0.28(2)	46.0(2)	58.0(2)
4.3	0.54(1)	0.48(2)	0.27(2)	88.0(2)	39.0(2)

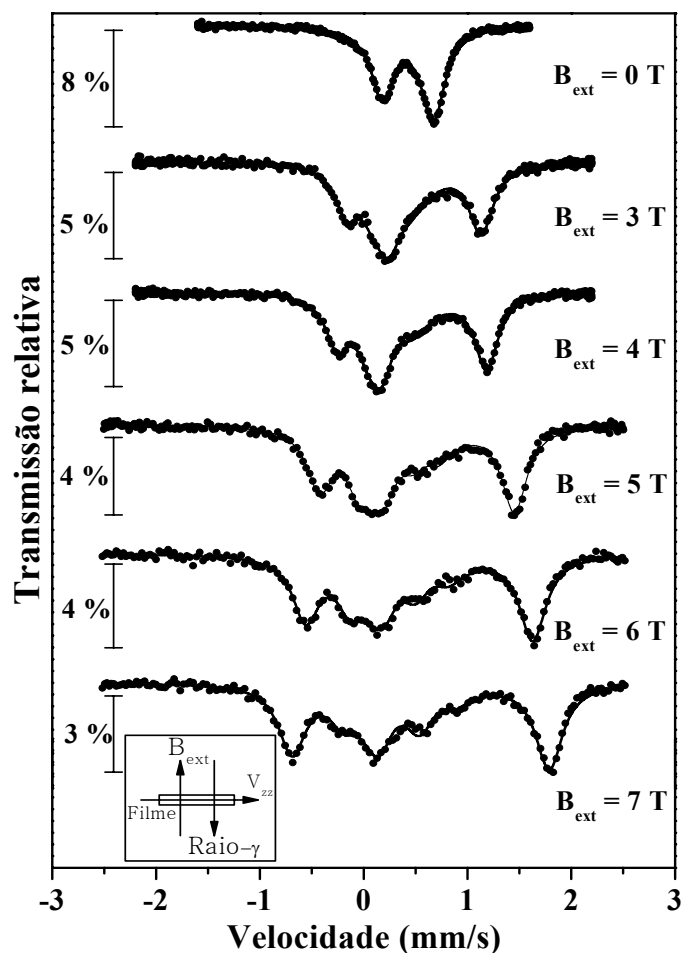
$\Gamma$  é a largura de linha.

Os parâmetros são quase os mesmos para os dois espectros com uma pequena diferença no deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) observados que são devido à diferença de temperaturas entre as duas medidas. O valor do ângulo  $\alpha$  muda de  $46^\circ$  para  $88^\circ$  considerando que  $V_{zz} < 0$  e de  $58^\circ$  para  $39^\circ$ , se é assumido que  $V_{zz} > 0$ . O valor de  $\alpha$  assumindo que  $V_{zz} < 0$  é idêntico dentro do erro experimental, ao ângulo formado pelo plano do filme e a direção do raio  $\gamma$ . Assim podemos concluir que  $V_{zz} < 0$  e se encontra no plano do filme.



## 6.6 - Espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado

As medidas à baixa temperatura de 4.3 K, mostradas na figura 6.9(b), foram feitas com a finalidade de observar se os átomos de Fe, no regime diluído ( $< 1\%$  at. Fe), no sítio substitucional tem algum momento magnético, as medidas à baixa temperatura mostram claramente, para baixas concentrações, um dubleto quadrupolar não magnético, o que poderia indicar que átomos de Fe não têm momento magnético no Zn o que ou momento magnético é suprimido pela rápida relaxação superparamagnética ( $\tau <$  tempo de medida Mössbauer). Para decidir entre as duas explicações fizemos medidas de espectroscopia Mössbauer sob campo externo aplicado, o qual suprime a rápida relaxação superparamagnética e nos mostrará se os átomos têm ou não momento magnético na rede do Zn. Para estas medidas escolhemos o filme com 0.6 % at. Fe, por este se encontrar no regime diluído e por ter também uma boa absorção Mössbauer, o que facilita muito nosso estudo.



**Figura 6.10** – Espectro Mössbauer para a amostra com  $c = 0.6\%$  at. Fe medido a 4.3 K com diferentes campos externos paralelos à direção do raio  $\gamma$  e perpendicular ao plano do filme. A geometria das medidas é inserida na figura.

A figura 6.10 mostra os espectros Mössbauer com diferentes campos magnéticos externos aplicados. As medidas são feitas a 4.3 K com a geometria para todas as medidas (inserida na figura 6.10): o campo externo ( $B_{\text{ext}}$ ) é perpendicular ao plano do filme (ou  $V_{zz}$ ) e paralelo à

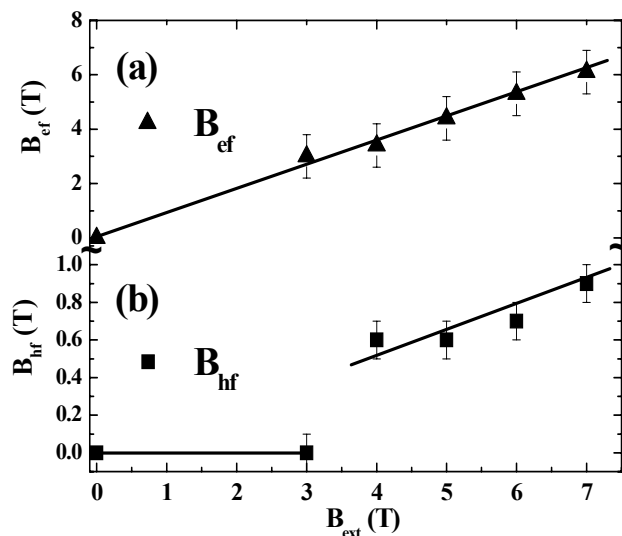
direção do raio  $\gamma$ . Podemos observar que os espectros não são simétricos, o que é devido aos efeitos de textura que foi confirmado nas medidas sem campo externo.

Os espectros são ajustados com um único parâmetro livre, o chamado campo magnético efetivo  $B_{ef} = B_{ext} - B_{hf}$  onde  $B_{hf}$  é o campo magnético hiperfino no núcleo do Fe sem campo externo. Os demais parâmetros hiperfinos ( $IS$ ,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma$ ) são fixados aos valores obtidos a  $T = 4.3$  K sem campo externo (ver figura 6.9(b) e também tabela 6.2). Da figura 6.10 podemos observar que o ajuste é muito bom, confirmando nossa interpretação de que a assimetria do dubleto quadrupolar é dada pela alta textura do filme de Zn com  $V_{zz}$  no plano do filme. Os valores de  $B_{ef}$  obtidos para diferentes  $B_{ext}$  estão na tabela 6.3.

**Tabela 6.3** – Valores do  $B_{ef}$  e  $B_{hf}$  para diferentes  $B_{ext}$ , obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com campo externo ( $B_{ext}$ ).

$B_{ext}$ (T)	$B_{ef}$ (T)	$B_{hf}$ (T)
0	0	0
3	3.0(2)	0.0(2)
4	3.4(2)	0.6(2)
5	4.4(2)	0.6(2)
6	5.3(2)	0.7(2)
7	6.1(2)	0.9(2)

Na figura 6.11, são mostrados os  $B_{ef}$  e  $B_{hf}$ , em função do campo externo listados na tabela 6.3. Para  $B_{ext} < 3$  T os valores de  $B_{ef}$  se encontram dentro do erro experimental igual ao  $B_{ext}$ , isto é  $B_{hf} = 0$ . Para valores maiores de  $B_{ext}$  o valor de  $B_{ef}$  é menor que o  $B_{ext}$ , tendo a maior diferença  $B_{ext} - B_{ef} = B_{hf} = 0.9(2)$  T para  $B_{ext} = 7$  T. Agora podemos estimar o campo hiperfino de saturação  $B_{hf}(0)$  das medidas do campo hiperfino,  $B_{hf}$ , a  $T = 4.3$  K utilizando para isto a relação  $B_{hf} = B_{hf}(0) B_J[\mu(0)B_{ext}/k_B T]$ , que é válida no caso de um sistema paramagnético ideal<sup>14</sup>.  $B_J$  é a função de Brillouin para o momento angular  $J$ , e  $\mu(0)$  é o momento magnético efetivo de saturação do Fe, que se pode relacionar com  $B_{hf}$  usando a aproximação para sistemas metálicos:  $B_{hf} / \mu_{Fe} = 15$  T e assumindo que  $J = 2$  (alto spin  $Fe^{2+}$ ). Podemos fazer uma estimativa do momento magnético efetivo sem campo externo aplicado, baseado no fato experimental que, para  $B_{ext} < 3$  T não é observado nenhum campo hiperfino ( $B_{hf} = 0$ ) então um  $\mu(0) < 0.1 \mu_B$  ou  $B_{hf}(0) < 1.5$  T (utilizando  $B_{hf}(0)/\mu = 15$  T) para  $B_{ext} < 3$  T. Por outro lado um momento magnético efetivo de saturação de  $\mu(0) = 0.30(3) \mu_B$ , correspondente para um campo hiperfino de saturação de  $B_{hf}(0) = 4.5(5)$  T, é obtido para um campo externo de 7 T.



**Figura 6.11** – (a) Campo magnético efetivo em função de  $B_{ext}$ . (b) Campo hiperfino em função de  $B_{ext}$

## 6.7 – Comparação com outros estudos em sistemas Kondo

Agora faremos uma comparação de nossos resultados com outros resultados encontrados na literatura para impurezas de Fe em Zn, Ag e Cu. Os resultados encontrados por Riegel<sup>21</sup>, por estudos de distribuição angular de tempo diferencial (TDPAD) de  $^{54}\text{Fe}$  implantados em Zn, feitas com um campo externo de 2 T, mostram que as impurezas de  $^{54}\text{Fe}$  são não magnéticas, isto é, não é encontrada susceptibilidade magnética local no sítio do  $^{54}\text{Fe}$ , que está em perfeito acordo com nossos resultados para o  $^{57}\text{Fe}$ , os quais mostram que não há campo hiperfino no sítio do  $^{57}\text{Fe}$  sob um campo externo  $< 3$  T.

Estudos por espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  em sistemas Kondo Cu:Fe e Ag:Fe revelam que o campo necessário para destruir o estado Kondo abaixo da temperatura Kondo ( $T_K$ ) são de aproximadamente 20 T para Cu:Fe<sup>22</sup>, que tem uma temperatura Kondo ( $T_K$ ) de 26 K e de aproximadamente de 3 T para Ag:Fe<sup>23</sup> que tem um  $T_K = 1.8$  K. Comparando estes resultados com nossos resultados para o filme Zn:Fe com 0.6 % at. Fe, os que mostram que com um campo externo de 7 T e  $T = 4.3$  K, o estado Kondo é fortemente perturbado e das medidas de resistência elétrica se obtém uma temperatura  $T_K = 8$  K, como será mostrado no capítulo 7.

Também pela espectroscopia Mössbauer é obtido o campo hiperfino de saturação igual a 4.5(5) T para o filme Zn:Fe com 0.6 % at. Fe o que é comparável com os valores de 8.5 T e 3.6 T obtidos para os sistemas Cu:Fe e Ag:Fe, respectivamente. Assim, os resultados obtidos para o sistema Zn:Fe estão de acordo com os resultados para os sistemas Kondo Ag:Fe e Cu:Fe. A comparação feita acima é resumida na tabela 6.4.

**Tabela 6.4** – Comparação dos resultados obtidos na presente trabalho para o sistema Zn:Fe com os resultados encontrados na literatura para os sistemas Kondo Ag:Fe e Cu:Fe.

Sistema	$T_K$ (K)	$B_{sat}$ (T)	$B^*$ (T)	c (% at. Fe)
<u>Ag</u> :Fe	1.8	3.6	3	impureza
<u>Zn</u> :Fe	8	4.5	$\geq 7$	0.6
<u>Cu</u> :Fe	26	8.5	20	impureza

\*  $B$  é o campo necessário para destruir o estado Kondo.

## 6.8 - Conclusões

No presente trabalho são preparados filmes de Fe-Zn pela técnica de condensação de vapor a baixa temperatura, 80 K. Os filmes são caracterizadas pelas técnicas de difração de raios – X e espectroscopia Mössbauer. Os espectros mostram que para todas as concentrações estudadas os átomos de Fe ocupam sítios substitucionais na rede hc do Zn. Não é observado nenhum tipo de comportamento magnético a 4.2 K.

Medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado para o filme com 0.6 % at. Fe mostram um comportamento de *spin* compensado comportamento (tipo Kondo). com um pequeno momento magnético estimado de  $0.3 \mu_B$ , com um correspondente campo hiperfino de saturação de 4.5 T. Estes resultados são comparáveis com os dados existentes na literatura para os sistemas Kondo Ag:Fe e Cu:Fe.

## Referências

- [1] Monograph Series on Alloy Phase Diagram 9 – *Phase Diagrams of Binary Iron alloys*, Edited by ASM International, EEUU (1993).
- [2] M.A. Morales, E. Baggio-Saitovitch, S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B **68**, 094430 (2003).
- [4] M. Ghafari, M. Saito, Y. Hirose, Y. Nakamura, Hyp. Inter. **69**, 447 (1991).
- [7] R.G. Grant, D.C. Cook, Hyp. Inter. **94**, 2309 (1994).
- [8] J. B. Dunlop, J. M. Williams, G. Longworths, J. Phys. F: Met. Phys. **8**(10), 1621 (1978).
- [9] M. A. Morales, “*Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de filmes de Fe:Cd e Fe:Zn e multicamadas de Fe/Zn e Fe<sub>81</sub>Ni<sub>19</sub>/W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>*”, tese de doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF (2001).
- [10] L. A. Terrazos and S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B **56**, 13035 (1997).
- [11] S. M. Qaim, J. Phys. C (Solid St. Phys.) **2**(2), (1969).
- [12] R. M. Housley and R. H. Nussbaum, Phys. Rev. **138**, A753 (1965).
- [13] W. Künding, K. Ando, H. Bömmel, Phys. Rev. **139**, A889 (1965).
- [14] R.A. Young, C. Larson, C.O. Paiva-Santos, “*User guide to Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*”, EEUU (1998).
- [15] JCPDS – Internacional Center for Diffraction Data, (2002).
- [16] N Kataoka, Sumiyama, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 1049 (1988).
- [17] J. Kondo, Progr. of Theor. Phys., **32**(1), 37 (1964).
- [18] H. Fritzsche, K. Lark-Horovitz, Phys. Rev. **99**(2), 400 (1955).
- [19] D.L. Raimondi, E. Kay, The J. Vac. Sc. Tech. **7**(1), 96.
- [20] E. Baggio-Saitovitch, J. Terra, J. F. Litterst, Phys. Rev. B **39**, 6403 (1989).
- [21] D. Riegel, L. Buermann, K. D. Gross, M. Luszik-Bhadra, and S. N. Mishra, Phys. Rev. Lett. **61**, 2129 (1988).
- [22] P. Steiner and S. Hufner, Phys. Rev. B **12**, 842 (1975).
- [23] R. B. Frankel, N. A. Blum, Brian B. Schwartz, and Duk Joo Kim, Phys. Rev. Lett. **18** (24), 1051 (1967).
- [24] P. J. Ford, C. Rizzuto, E. Salamoni, Phys. Rev. B **6** (5) 1851 (1972).
- [25] P. J. Ford, T.E. Whall, J.W. Loram, Phys. Rev. B Vol. 2 (6) 1547 (1970).
- [26] James s. Schilling, W.B. Holzapfel, Phys. Rev. B Vol.8 (3) 1216 (1973).
- [27] M.A. Blachly, N. Giordano, Phys. Rev. B Vol. 49 (10) 6788 (1994).
- [28] M. P. Sarachik, E. Corenzwit, L.D. longinotti, Phys. Rev. **135** A1041 (1964)

## Capítulo 7

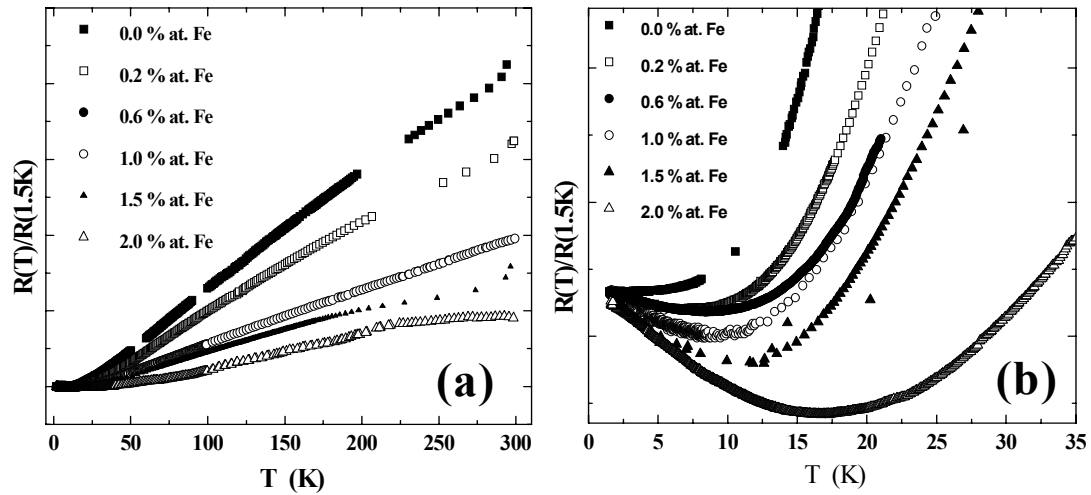
### Evidência para o efeito Kondo nos sistemas Zn:Fe e Cd:Fe

Nos capítulos 5 e 6 foram descritos os resultados para filmes de Cd:Fe e Zn:Fe preparados à baixa temperatura (80 K) e com diferentes concentrações de Fe. Os filmes foram estudados por medidas de difração de raios – X, medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer em função da temperatura e com campo externo aplicado. Foram estudadas a localização das impurezas nos sistemas Zn:Fe e Cd:Fe e a formação de pequenos *clusters* de Fe no sistema Cd:Fe. Neste capítulo serão apresentadas medidas de resistência elétrica em função da temperatura e diferentes campos magnéticos externos para confirmar a existência de um comportamento Kondo para impurezas de Fe em Zn. Além disso tentaremos investigar a ocorrência de um comportamento Kondo em Cd:Fe quando os átomos de Fe formam pequenos *clusters* de Fe.

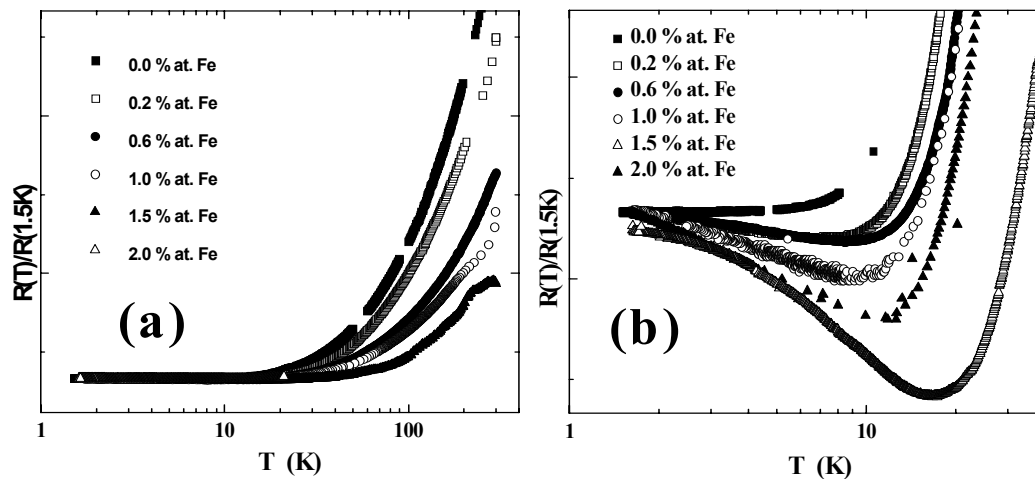
#### 7.1 – Sistema Zn:Fe

No capítulo 6 foram preparados filmes de Zn:Fe a baixa temperatura (80 K) com diferentes concentrações de Fe. Medidas de difração de raios – X que são características de filmes nanocristalinos com todas as reflexões observadas correspondentes à estrutura hcp do Zn. A localização das impurezas de Fe é estudada por meio da espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ . Os espectros Mössbauer mostram que os átomos de Fe ocupam só sítios substitucionais na matriz de Zn, e não são observadas outras componentes nos espectros Mössbauer. As medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo mostram que, para campos externos  $< 3$  T, o campo hiperfino é zero. Para campos maiores é observado um aumento do campo hiperfino com o campo externo (figura 6.18, capítulo 6) sugerindo que existe um estado de *spin* compensado no sistema Zn:Fe. Também é estimado um momento magnético de  $0.3 \mu_B$  ao qual lhe corresponde um campo hiperfino de saturação de 4.5 T. Isto foi observado por Riegel<sup>1</sup> por estudos de distribuição angular de tempo diferencial (TDPAD) de  $^{54}\text{Fe}$  implantados em Zn medidas com um campo externo de 2 T mostram que as impurezas de  $^{54}\text{Fe}$  são não magnéticas, isto é, não é encontrada susceptibilidade magnética local no sítio do  $^{54}\text{Fe}$ , que está em perfeito acordo com nossos resultados para o  $^{57}\text{Fe}$ . Agora passaremos a discutir as medidas de resistência elétrica.

### 7.1.1 – Resistência elétrica



**Figura 7.1** – Resistência elétrica dos filmes Zn:Fe com diferentes concentrações atômicas de Fe indicadas na figura. (a) No intervalo de 1.5 K até 300 K. (b) No intervalo 1.5 K até 35 K.



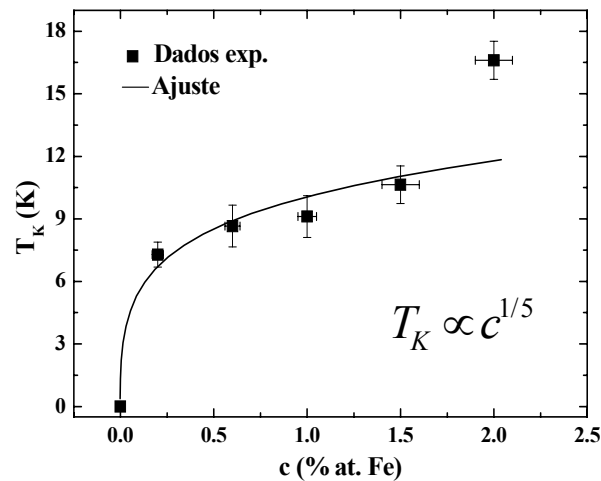
**Figura 7.2** – Resistência elétrica dos filmes Zn:Fe com diferentes concentrações atômicas de Fe indicadas na figura. (a) No intervalo de 1.5 K até 300 K. (b) No intervalo 1.5 K até 35 K. Note-se a escala logarítmica na temperatura.

As medidas de resistência elétrica foram feitas com o método das 4 pontas, através de 4 contatos de Ag depositados sobre o substrato de *kapton*, definidos por uma máscara de Cu. Sobre os contatos foram colados fios de Cu (a cola usada foi uma solução de Ag) e a seguir o substrato com os 4 contatos de Ag é recolocado na câmara de alto vácuo para receber a deposição dos filmes de Zn:Fe.

Na figura 7.1 são apresentadas as medidas de resistência elétrica normalizadas ao seu valor a 1.5 K da seguinte forma:  $R(T) / R(1.5 K)$ , para 6 amostras de Zn:Fe com concentrações atômicas de 0.0, 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0 % at. Fe, como uma função da temperatura ( $1.5 K \leq T \leq 300 K$ ). Da

figura pode-se apreciar que as curvas apresentam um comportamento tipo metálico. A curva para 2 % at. Fe não é bem comportada para  $T > 100$  K, pois ela apresentou problemas de contato elétrico, devido a uma má aderência do filme aos contatos de Ag, problema que pode ocorrer em filmes preparados à baixa temperatura.<sup>4</sup>

Uma análise das medidas de resistência elétrica entre  $1.5 \leq T \leq 35$  K, que é mostrado na figura 7.1(b), mostra que as curvas para 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0 % at. Fe, apresentam uma temperatura característica para cada concentração na qual a resistência elétrica tem um mínimo; abaixo desta temperatura a resistência elétrica começa a aumentar com a diminuição da temperatura. Esta temperatura ( $T_{\min}$ ) onde ocorre o mínimo da resistência elétrica aumenta com a concentração de Fe. Na figura 7.2 são apresentadas as mesmas medidas com a diferença que agora a escala de temperaturas é logarítmica e se observa que as curvas de resistência elétrica têm um incremento linear com a diminuição da temperatura, abaixo de  $T_{\min}$ , para concentrações de 0.2, 0.6, 1.0, 1.5 % at. Fe. No caso do filme com 2 % at. este comportamento não é seguido.



**Figura 7.3** – Temperatura  $T_K$  da resistência mínima como uma função da concentração atômica de Fe. A linha pontilhada dá o comportamento  $T_K(c)$  como esperado para um sistema Kondo.<sup>5</sup>

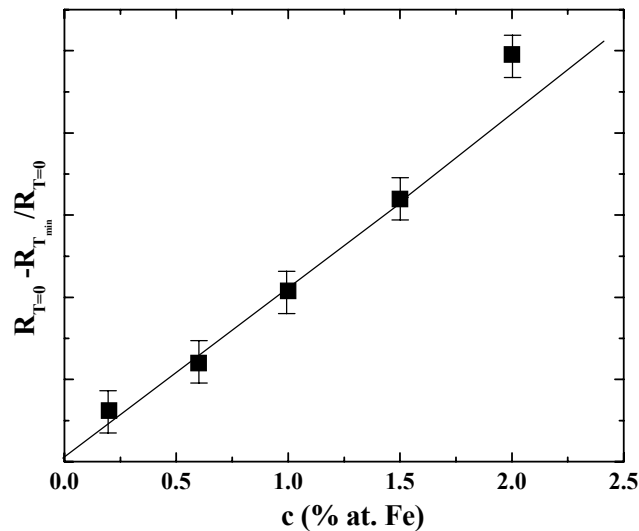
Estas duas características: A existência de uma temperatura ( $T_{\min}$ ) onde a resistência elétrica apresenta um mínimo e o incremento linear da resistência elétrica com a diminuição do logaritmo da temperatura, para temperaturas abaixo de  $T_{\min}$  são características típicas de sistemas Kondo<sup>5</sup> Estas características têm sido observadas em muitas ligas magnéticas diluídas como Ag(Fe), Zn(Fe, Cr, Mn)<sup>6</sup>, Au(Fe), Rh(Fe)<sup>7</sup>, Cu(Fe)<sup>8,9</sup>, Mo(Fe)<sup>10</sup>. É observada experimentalmente uma dependência da susceptibilidade com a temperatura (ou seja, há formação de momento localizado) nas ligas que apresentam o mínimo na resistência elétrica, o que não acontece com as ligas que não apresentam o mínimo na resistividade. Esta conclusão indica que a resistência mínima é uma consequência direta da interação entre o momento localizado e os elétrons de condução, a qual é em essência o efeito Kondo<sup>5</sup>.

A amostra com  $c = 2\%$  at. Fe não segue o comportamento descrito acima, indicando que, para altas concentrações de Fe o comportamento Kondo é fortemente perturbado, possivelmente



devido ao aumento da concentração das impurezas de Fe induz a uma maior proximidade e sua interação perturba o estado Kondo

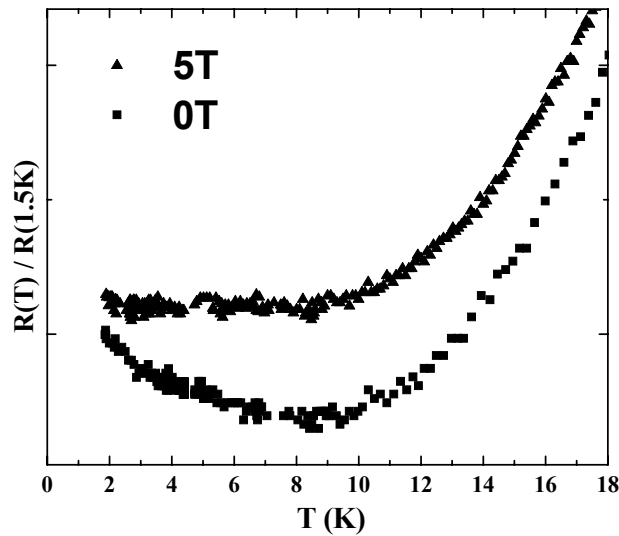
Na figura 7.3 é mostrada a temperatura onde ocorre o mínimo da resistividade em função da concentração de Fe para todas as concentrações estudadas. A linha pontilhada é o ajuste assumindo que  $T_{\min}$  é proporcional a  $c^{1/n}$ , o valor achado para  $n = 5.5$  está em acordo com o valor esperado de  $n = 5$  para o câmbio da temperatura Kondo com a concentração de impurezas magnéticas.<sup>5</sup>



**Figura 7.4** – Profundidade da resistência mínima em função da concentração de Fe. Note-se que para  $c = 2$  % at. Fe há um afastamento do comportamento linear. A linha sólida é uma guia para os olhos.

É claro que este comportamento do  $T_K$  com  $c$  é válido só para concentrações  $\leq 1.5$  % at. Fe, entretanto a amostra com  $c = 2$  % at. Fe definitivamente sofre um desvio deste comportamento. Em sistemas tipo Kondo também é observado experimentalmente que a profundidade do mínimo é proporcional à concentração de impurezas  $c$ . Na figura 7.4 se mostra a variação da profundidade do mínimo da resistência elétrica definida como  $\Delta R = R(T=0) - R(T_{\min})$  com a concentração de Fe, onde  $R(T=0)$  é a resistência elétrica medida à mais baixa temperatura ou extrapolada para  $T = 0$  e  $R(T_{\min})$  é a resistência elétrica na temperatura  $T_{\min}$ . A profundidade da resistência mínima segue um comportamento linear como esperado, para a concentração de 2 % at. Fe se observa um pequeno desvio deste comportamento.

A confirmação de que nossos filmes Zn:Fe apresentam um comportamento Kondo pode ser obtida também por medidas de resistência elétrica, sob campo externo aplicado ( $B_{\text{ext}}$ ). Na figura 7.5 é mostrada a medida com campo externo aplicado para a amostra Zn:Fe com  $c = 1.0$  % at. Fe comparada com a medida sem campo externo ( $B_{\text{ext}} = 0$ ) para a mesma concentração.

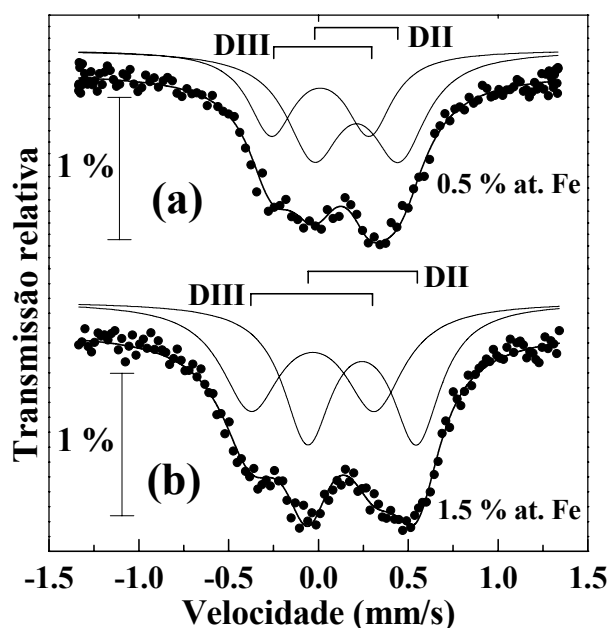


**Figura 7.5** - Resistência elétrica sob campo externo de 5 T para a amostra Zn:Fe com  $c = 1\%$  at. Fe comparada com a medida sem campo externo ( $B_{ext} = 0$ ).

Podemos observar claramente que o mínimo desaparece quando se aplica um campo externo de 5 T, o que é típico de um sistema onde o estado Kondo é destruído pela aplicação de um campo magnético suficientemente forte. Devemos lembrar que o mínimo da resistência que desaparece na presença de um campo externo poderia ser causada pela alta desordem dos filmes, porém as medidas de difração de raios - X não mostraram filmes com alto grau de desordem para  $c = 1.0\%$  at. Fe. Por esta razão descartamos a possibilidade de que a alta desordem dos filmes seja a responsável pelo comportamento observado na resistividade, mesmo porque neste o comportamento de  $T_{min}$  não deveria ser o mostrado na figuras 7.3 e 7.4.

## 7.2 – Sistema Cd:Fe

Para o estudo do efeito Kondo no sistema Cd:Fe serão estudados dois filmes com 0.5 e 1.5 % at. Fe, os quais foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer. Como foi mostrado no *capítulo 5 – Sistema Cd:Fe*, quando os filmes são preparados a 80 K e baixas concentrações são esperadas a formação de duas espécies de Fe nos espectros Mössbauer representadas por dois dubletos quadrupolares DI e DII (figura 5.10 a, capítulo 5), onde o dubleto DI é atribuído à formação de monômeros de Fe e o dubleto DII à formação de pequenos *clusters* de Fe. Depois de um aquecimento até temperatura ambiente é observado que a componente DI desaparece em favor de uma nova componente DIII (figura 5.10 b e 5.11 (a) do capítulo 5). Na figura 7.6 são apresentados os espectros Mössbauer medidos a 300 K para os filmes com 0.5 e 1.5 % at. Fe, os espectros mostram dois dubletos quadrupolares DII e DIII. Os *clusters* de Fe são estudados por espectroscopia Mössbauer em combinação com medidas de magnetização



**Figura 7.6** – Espectros Mössbauer para o filme Cd:Fe medidos a 300 K (a) para 0.5 % at. Fe (b) para 1.5 % at. Fe.

No capítulo 5, seção 5.8 o filme com 1.5 % at. Fe foi medido com campo magnético externo aplicado e em combinação com medidas de magnetização foram encontrados *clusters* contendo 5 átomos de Fe, como uma estrutura dada pela figura 5.43 do capítulo 5. A nossa estimativa é que os clusters são formados por 5 átomos a concentração de *clusters* nos filmes será de 0.1 % e 0.3 % para os filmes com 0.5 % e 1.5 % at. Fe, respectivamente.

### 7.2.1 – Resistência elétrica

As medidas de resistência elétrica dos filmes de Cd:Fe foram feitas com o método das 4 pontas., conforme descrito na seção 7.1.1. Para estas medidas foram depositados 4 contatos de Ag, sobre o substrato de *Kapton* utilizando para isto uma máscara de Cobre previamente preparada, Sobre os contatos foram colados fios de Cobre (a cola usada foi uma solução de Ag). Logo o substrato com os 4 contatos de Ag é recolocado na câmara de alto vácuo para a deposição. As medidas são feitas para os filmes com concentrações de 0.5 % at. Fe e para o 2<sup>do</sup> filme com 1.5 % at. Fe, cujos espectros Mössbauer são mostrados nas figuras 5.12 e 5.28 respectivamente.

A figura 7.7(a) mostra as medidas de resistência elétrica normalizadas ao valor de  $T = 1.5$  K para os filmes com 0.5 e 1.5 % at. Fe, onde pode ser observado que o filme com 0.5 % at. Fe apresenta um mínimo da resistência elétrica em 5 K a partir do qual a resistência elétrica aumenta com o decréscimo da temperatura. Isto não acontece com o filme com 1.5 % at. Fe para o qual a resistência elétrica se mantém quase constante com a temperatura para  $T < 5$  K. Na figura 7.7(b) são mostradas as medidas de resistência elétrica em função do logaritmo da temperatura, onde se

aprecia que para o filme com 0.5 % at. Fe a resistência elétrica apresenta um comportamento linear abaixo da temperatura onde ocorre o mínimo da resistência elétrica.

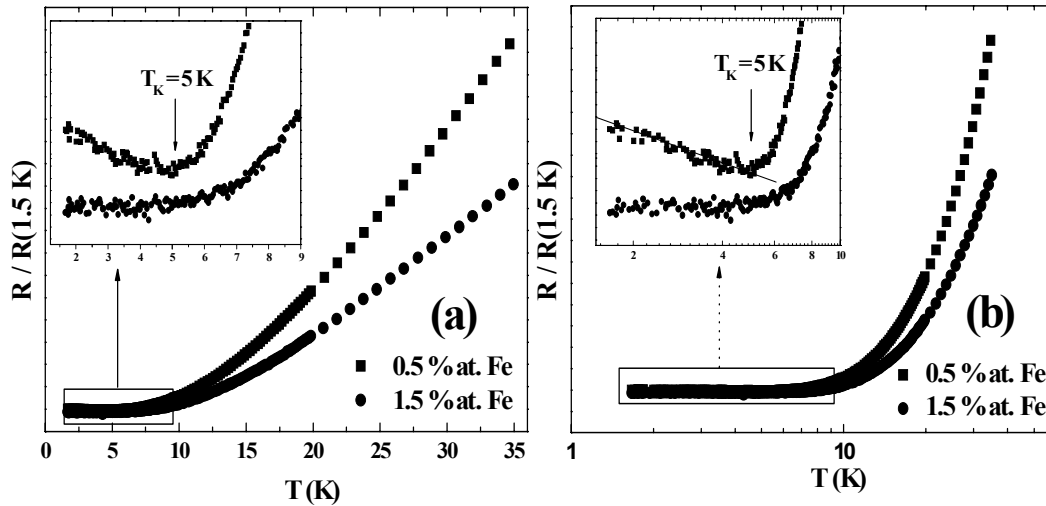


Figura 7.7 – Medidas de resistência elétrica: (a) em função da temperatura, (b) em função do logaritmo da temperatura, para os filmes Cd:Fe, com 0.5 e 1.5 % at. Fe.

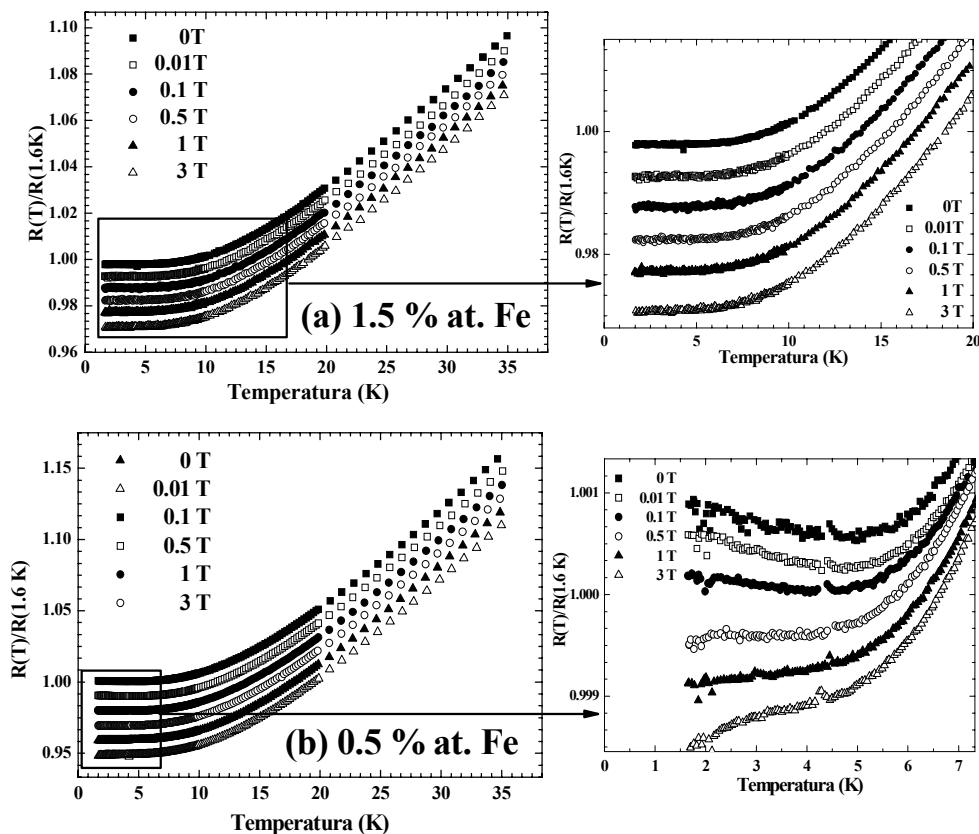


Figura 7.8 – Medidas de resistência elétrica sob diferentes campos externos aplicados para os filmes Cd:Fe, com 0.5 e 1.5 % at. Fe.

Estas duas características: a existência de uma temperatura ( $T_{\min}$ ) na qual a resistência elétrica apresenta um mínimo e o aumento linear da resistência elétrica com a diminuição do logaritmo da temperatura, para  $T < T_{\min}$  são típicas de um sistema Kondo.<sup>5</sup>

A confirmação de um comportamento Kondo pode ser obtida também por medidas de resistência elétrica sob campo externo aplicado ( $B_{\text{ext}}$ ), onde um campo suficientemente forte destrói o estado Kondo. Na figura 7.8 é mostrada a medida com diferentes campos externo para os dois filmes com 0.5 e 1.5 % at. Fe (a) e (b), respectivamente comparada com a medida sem campo externo ( $B_{\text{ext}} = 0$ ). As curvas são deslocadas para baixo em relação às curvas correspondentes para  $B_{\text{ext}} = 0$ , a fim de poder observar o efeito do campo externo nas curvas. Podemos observar claramente que o mínimo começa a desaparecer com o campo externo o que é típico de um sistema Kondo, para o filme com 0.5 % at. Fe, enquanto que para o filme com 1.5 % at. Fe as curvas não sofrem variação com o campo externo.

### 7.3 – Conclusões

Das medidas de resistência elétrica em função da temperatura e com campo externo se pode observar a existência do efeito Kondo em ambos sistemas Zn:Fe e Cd:Fe. Da espectroscopia Mössbauer podemos concluir que no sistema Zn:Fe é devido a impurezas de Fe, as quais ocupam sítios substitucionais na rede hcp do Zn. Enquanto que o efeito Kondo observado no sistema Cd:Fe é devido a pequenos clusters de Fe como mostrado pela espectroscopia Mössbauer.

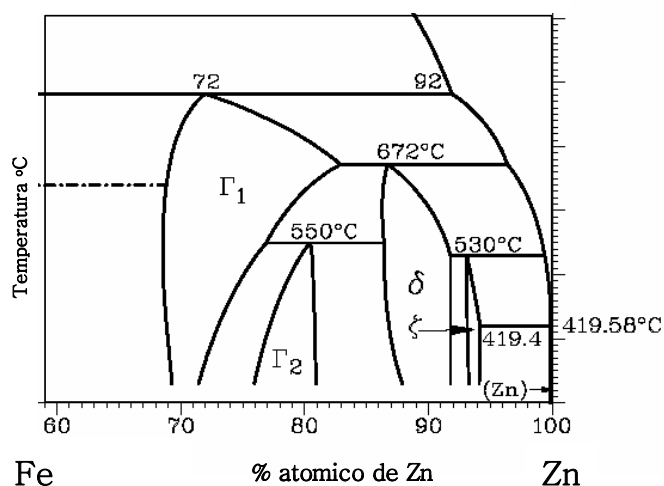
## Referências

- [1] D. Riegel, L. Buermann, K. D. Gross, M. Luszik-Bhadra, and S. N. Mishra, Phys. Rev. Lett. **61**, 2129 (1988).
- [2] P. Steiner and S. Hufner, Phys. Rev. B **12**, 842 (1975).
- [3] R. B. Frankel, N. A. Blum, Brian B. Schwartz, and Duk Joo Kim, Phys. Rev. Lett. **18** (24), 1051 (1967).
- [4] M. A. Morales, “*Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de filmes de Fe:Cd e Fe:Zn e multicamadas de Fe/Zn e  $Fe_{81}Ni_{19}/W_{90}Ti_{10}$ ”*, tese de doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF (2001).
- [5] J. Kondo, Progr. of Theor. Phys., **32**(1), 37 (1964).
- [6] P. J. Ford, C. Rizzuto, E. Salamoni, Phys. Rev. B vol. 6 (5) 1851 (1972).
- [7] P. J. Ford, T.E. Whall, J.W. Loram, Phys. Rev. B Vol. 2 (6) 1547 (1970).
- [8] James s. Schilling, W.B. Holzapfel, Phys. Rev. B Vol.8 (3) 1216 (1973).
- [9] M.A. Blachly, N. Giordano, Phys. Rev. B Vol. 49 (10) 6788 (1994).
- [10] M. P. Sarachik, E. Corenzwit, L.D. Longinotti, Phys. Rev. **135** A1041 (1964).

## Apêndice A

### Outros filmes Zn:Fe

O sistema Fe-Zn como foi dito no capítulo 6, têm solubilidade nula para concentrações < 5.9 % at. Fe, e apresenta 4 fases intermetálicas no intervalo de 6 até 31 % at. Fe, como reportado pelo diagrama de fases Fe-Zn<sup>1</sup> mostrado na figura A.1. As principais características estruturais destas fases intermetálicas do sistema Fe-Zn são resumidas na tabela A.1. Para outras concentrações de Fe, não são reportados na literatura componentes intermetálicos.



*Figura A.1 – Diagrama de fases Fe-Zn.*

Na literatura existem resultados de espectroscopia Mössbauer do <sup>57</sup>Fe para todos intermetálicos Fe-Zn, o que facilitou nosso estudo no capítulo 6, os quais são sintetizados por técnicas de reação de estado sólido e moagem mecânica entre outras. A caracterização dos filmes é feita por espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X, uma discrepância entre a atribuição dos sítios para os átomos de Fe em alguns intermetálicos é observada para preparações com diferentes técnicas.

No trabalho de Jae-Hwa Hong e colaboradores<sup>3</sup> são estudados por espectroscopia Mössbauer os intermetálicos gama ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ) e gama-1 ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$ ), os espectros Mössbauer são analisados, considerando que os átomos de Fe ocupam 4 sítios não equivalentes. Contrariamente ao reportado em outros trabalhos publicados referentes aos intermetálicos Fe-Zn<sup>5,6,7</sup> onde os espectros Mössbauer das fases gama ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ) e gama-1 ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$ ) são analisados considerando que os átomos de Fe ocupam 2 e 3 sítios respectivamente. A diferença observada nos espectros Mössbauer é atribuída a diferentes condições de sinterização que poderiam produzir vizinhanças

diferentes nos átomos de Fe, ou os átomos de Fe poderiam eventualmente substituir átomos de Zn, dando lugar a outras componentes no espectro Mössbauer.

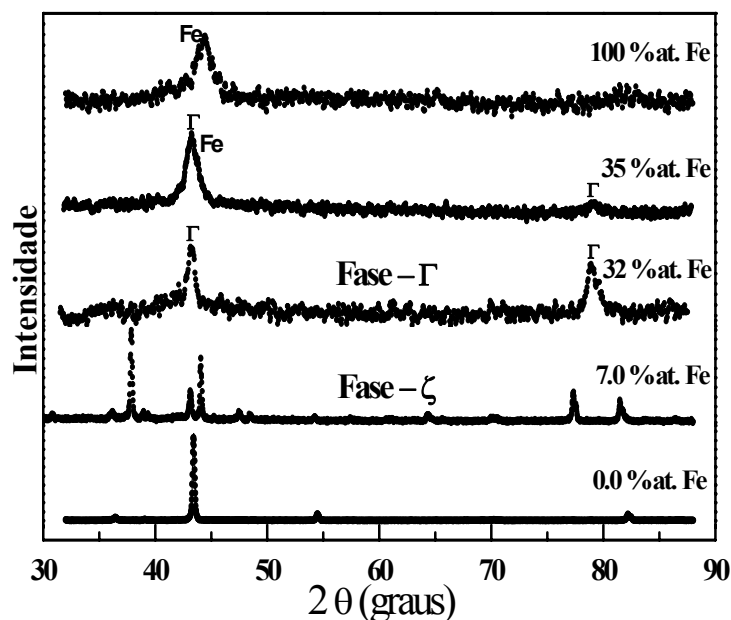
*Tabela A.1 – Características estruturais dos intermetálicos Fe-Zn.*

Fase	Gama ( $\Gamma$ )	Gama-1 ( $\Gamma_1$ )	Delta ( $\delta$ )	Zeta ( $\zeta$ )
<b>Estequiometria</b>	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	FeZn <sub>10</sub>	FeZn <sub>13</sub>
<b>Estrutura cristalina</b>	bcc	fcc	Hexagonal	Monoclínica
<b>Grupo espacial</b>	I43m	F43m	P63mc	C2/m
<b>% at. Fe</b>	18 - 31	18.9 - 24.0	8.1 - 13.2	5.9 - 7.1
<b>Átomos/ cela unitária</b>	52	408	555	28
<b>Parâmetros de rede</b>	a = 8.98 Å	a = 17.98 Å	a = 12.83 Å c = 57.72 Å	a = 10.862 Å b = 7.608 Å c = 5.061 Å $\beta = 100.53^\circ$
<b>Volume da cela</b>	724 Å <sup>3</sup>	5813 Å <sup>3</sup>	8228 Å <sup>3</sup>	412 Å <sup>3</sup>

Além dos filmes Zn:Fe com  $c \leq 3.5$  % at. Fe apresentados no *capítulo 6 – Sistema Zn:Fe*, foram preparados outros filmes Zn:Fe com concentrações de 7.0, 11.0, 22.0, 32.0, 35.0, 41.0, 46.0, 100 % at. Fe. Os filmes de Zn:Fe são preparados num criostato de He líquido,<sup>20</sup> que esta descrito no capítulo 3, por meio da co-evaporação simultânea de Fe e Zn de alta pureza (99.999), sob um substrato de *Kapton*, mantido à temperatura de 80 K. A espessura média do filme é de aproximadamente 400 nm. O tempo de deposição é de 40 min e as taxas de deposição utilizadas na preparação são de 0.1 Å/s - 1 Å/s para o Fe e a do Zn varia de 0.1 Å/s até 6 Å/s, dependendo da concentração desejada. A composição dos filmes é controlada por meio dos cristais osciladores de quartzo a cada 10 min. durante todo o processo de evaporação. A pressão de base é de  $2 \times 10^{-9}$  mbar e durante a deposição a pressão residual dentro da câmara é de  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Os filmes Zn:Fe são caracterizados pela técnica de difração de raios-X, por meio da qual é possível identificar as fases formadas no processo de deposição ou durante o aquecimento dos filmes da temperatura de preparação (80 K) até a temperatura ambiente. As propriedades magnéticas dos filmes são estudadas por meio da espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente e à baixa temperatura (4.2 K).

## A.2 - Difração de raios - X

A técnica de difração de raios X é utilizada para estudar a estrutura, identificar fases formadas nos filmes  $\text{Zn:Fe}$  quando a concentração de Fe é variada e nos permitem observar efeitos de oxidação e contaminação dos filmes.



**Figura A.2** – Difratoogramas de raios- X para os filmes  $\text{Zn:Fe}$ , as concentrações de Fe são indicadas na figura, assim como as fases identificadas.

Na figura A.2 são mostrados os difratogramas de raios - X para os filmes  $\text{Zn:Fe}$  com concentrações de 0.0, 7.0, 32.0, 35.0, 100 % at. Fe, os que, apresentam linhas bastante largas tornando impossível o refinamento, como foi feito para concentrações  $\leq 3.5$  % at. Fe, no capítulo 6. Assim, só foram indexadas as reflexões de acordo com o JCPDS-2002.<sup>15</sup> Nos difratogramas é observado que além das reflexões correspondentes ao Zn, Fe e as fases intermetálicas Fe-Zn se encontra também a contribuição amorfa do substrato de *kapton* o que dificultou muito nossa análise.

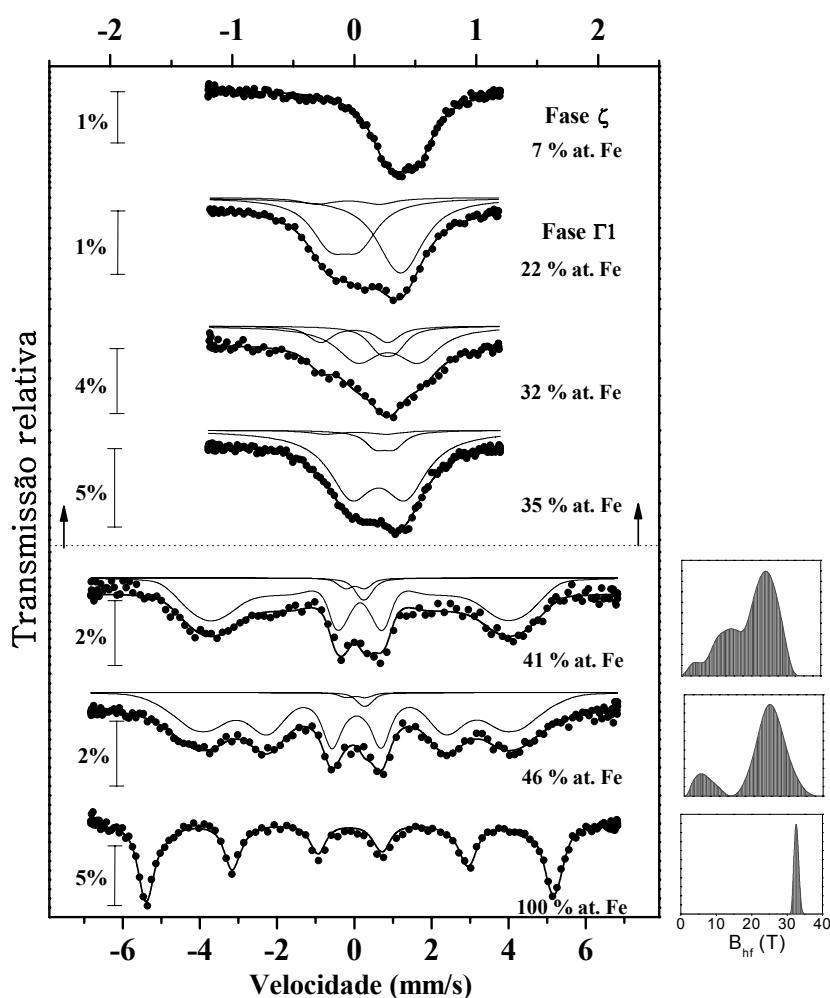
Para uma concentração de 7 % e 32 % at. o difratograma apresenta reflexões que foram identificadas com as correspondentes à fase  $\zeta$  e à fase  $\Gamma$  que também foram identificadas pela espectroscopia Mössbauer. A presença de Zn é difícil de identificar devido a que a reflexão principal do Zn coincide com as reflexões das fases  $\zeta$  e  $\Gamma$ , sendo que a fase  $\zeta$  tem 198 reflexões o que torna difícil a identificação de outras fases presentes.

Para uma concentração de 35 % é identificada a presença de duas fases a fase  $\Gamma$  e fase BCC do Fe. As duas únicas reflexões observadas apresentam uma largura de linha muito grande, tal como para o filme de Fe, o que pode dever-se ao reduzido tamanho dos agregados de Fe.



### A.3 - Espectros Mössbauer

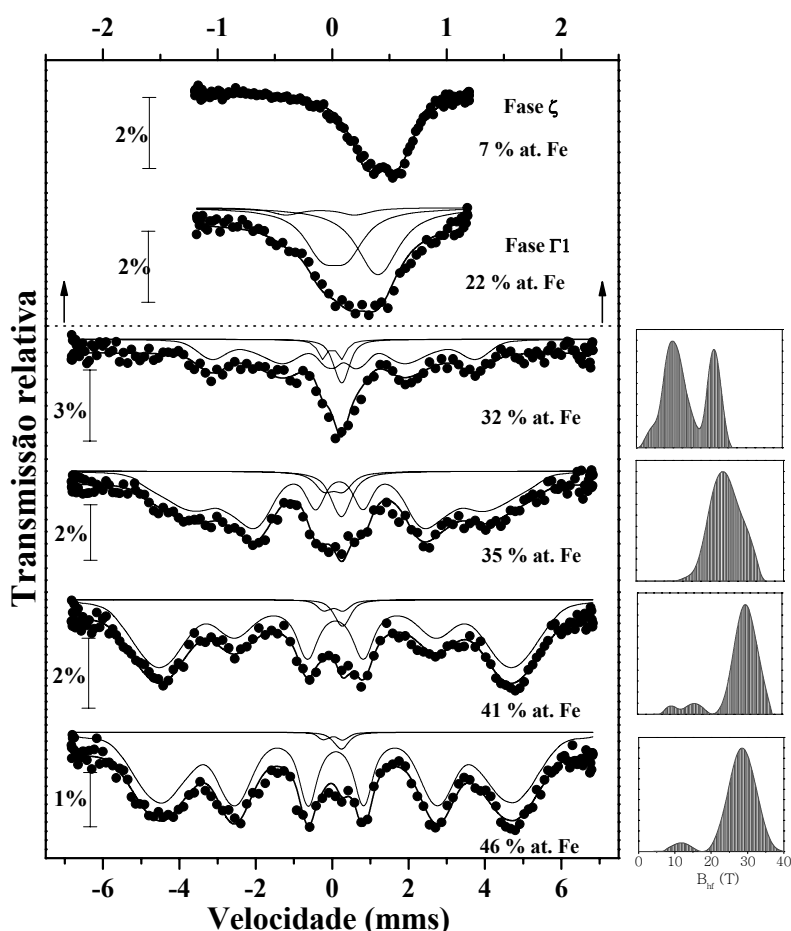
Os espectros Mössbauer dos filmes **Zn**:Fe com 7.0, 11.0, 22.0, 32.0, 35.0, 41.0, 46.0, 100 % at. Fe medidos a  $T = 300$  K, são mostrados na figura A.3 e os espectros a  $T = 4.2$  K, são mostrados nas figuras A.4. Os espectros medidos à temperatura ambiente e com  $c \leq 35$  % at. Fe são só compostos por dubletos quadrupolares paramagnéticos, e para  $c \geq 41$  % at. Fe, os espectros são uma combinação de componentes paramagnéticas e magnéticas e são ajustados com uma combinação de dubletos quadrupolares e uma distribuição de campos hiperfinos. Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes a 300 K e 4.2 K são listados na tabela A.2.



**Figura A.3** – Espectros Mössbauer e distribuição de campos hiperfinos para os filmes **Zn**:Fe com  $c$ : 7.0, 11.0, 22.0, 32.0, 35.0, 41.0, 46.0, 100 % at. Fe medidos a 300 K.

Para uma concentração de 7 % at. de Fe o espectro Mössbauer é ajustado com um só dublete quadrupolar, os parâmetros hiperfinos obtidos a 300 K e 4.2 K são praticamente os mesmos, só pequenas diferenças devido a diferentes temperaturas de medida são observadas. Este dublete é característico da fase intermetálica *zeta*  $\zeta^{7,8}$  com uma composição estequiométrica  $\text{FeZn}_{13}$  a qual é formada com uma concentração de 5.9 – 7.1 % at. Fe segundo o diagrama de fase Fe-Zn.<sup>1</sup> Para filmes preparados com 11 % at. Fe é observada a presença da fase intermetálica  $\delta$  ( $\text{FeZn}_7$ ), a qual se forma num intervalo de 8.1 – 13.2 % at. Fe segundo o diagrama de fase Fe-Zn.<sup>1</sup> Para

esta fase intermetálica é observado que o espectro Mössbauer é formado por três dubletos quadrupolares associados a três diferentes sítios ocupados pelos átomos de Fe nesta estrutura. A baixa temperatura não é observada presença de qualquer componente magnética.



**Figura A.4** – Espectros Mössbauer e distribuição de campos hiperfinos para os filmes Zn:Fe com  $c$ : 7.0, 11.0, 22.0, 32.0, 35.0, 41.0, 46.0, 100 % at. Fe medidos a 4.2 K.

Para filmes com uma concentração de 22 % at. Fe é esperada a formação da fase intermetálica  $\Gamma$ -1, a qual tem uma composição estequiométrica  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  segundo o diagrama de fases Fe-Zn<sup>1</sup> e cristaliza numa estrutura cúbica. A análise dos espectros Mössbauer mostra a presença de três sítios quadrupolares, como tem sido reportado previamente em outros trabalhos.<sup>7</sup> Os parâmetros hiperfinos IS e  $\Delta E_Q$  são significativamente diferentes para cada sítio de Fe indicando uma vizinhança eletrônica e cristalina muito diferente. Como nas outras componentes intermetálicas não é observada a presença de qualquer componente magnética a baixa temperatura.

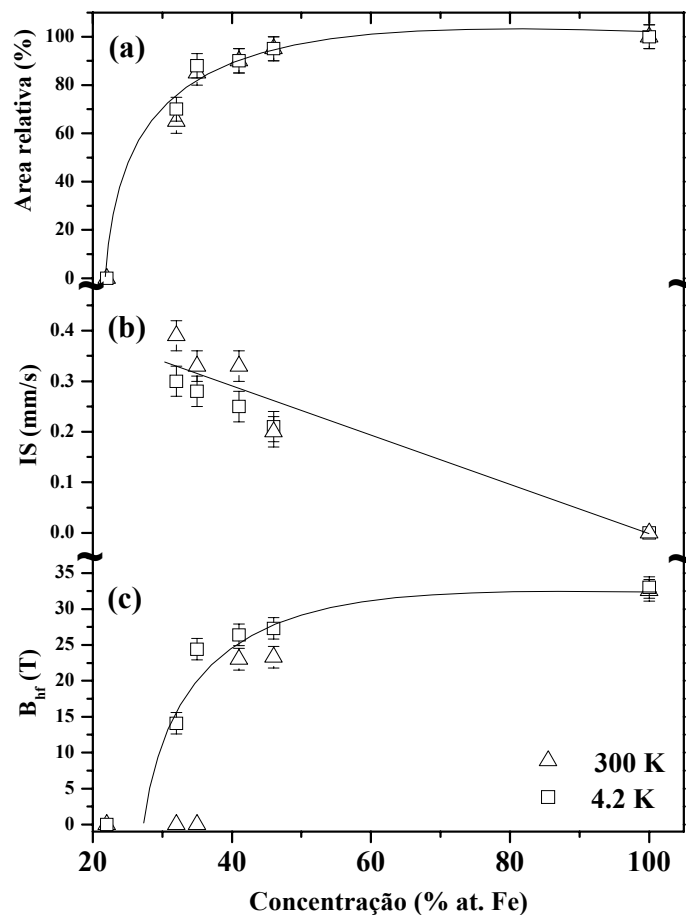
Para uma concentração de 32% at. Fe é observado que os espectros Mössbauer são formados por três dubletos quadrupolares, dois deles são consistentes com os correspondentes para a fase intermetálica  $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ), que é formada com uma concentração de 18 – 31 % at. Fe e cristalina numa estrutura cúbica  $\gamma$  com um grupo espacial I43m e tem 52 átomos por cela unitária. O outro dubleto observado (IS = 0.39 mm/s,  $\Delta E_Q$  = 0.55 mm/s, que chamaremos de componente  $\Omega$ ) não corresponde a nenhum dos compostos intermetálicos Fe-Zn reportados na literatura.<sup>7,4,8</sup> Esta componente também é observada para concentrações maiores. Quando a concentração é de 35 % at. Fe a componente  $\Omega$  ocupa 85 % do espectro Mössbauer; para concentrações maiores o

espectro Mössbauer mostra um desdobramento magnético, nestes casos a componente  $\Omega$  é a dada pela componente magnética. A componente  $\Omega$  aumenta com a concentração de Fe como observado na figura A.5(a).

**Tabela A.2** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer, medidos a  $T = 300\text{ K}$  e a  $T = 4.2\text{ K}$ . Note-se que são indicados os deslocamentos isoméricos correspondentes aos intermetálicos Fe-Zn. Os valores para os  $B_{hf}$  são valores médios.

<b>Parâmetros hiperfinos a <math>T = 300\text{ K}</math></b>									
<b>c</b>	<b>IS*</b>	<b><math>\Delta E_Q^*</math></b>	<b>A (%)</b>	<b>IS*</b>	<b><math>\Delta E_Q^*</math></b>	<b>A (%)</b>	<b>IS*</b>	<b><math>\Delta E_Q^*</math></b>	<b>A (%)</b>
<b>7.0</b>	0.50 <sup>ζ</sup>	0.21	100	-	-	-	-	-	-
<b>11.0</b>	0.47 <sup>δ</sup>	0.22	38.0	0.22 <sup>δ</sup>	0.37	7.0	0.47 <sup>δ</sup>	0.51	55.0
<b>22.0</b>	0.48 <sup>Γ1</sup>	0.09	44.0	0.04 <sup>Γ1</sup>	0.24	10.0	0.06 <sup>Γ1</sup>	0.52	46.0
<b>32.0</b>	0.38 <sup>Γ</sup>	0.13	20.0	0.11 <sup>Γ</sup>	0.55	15.0	0.39	0.55	65.0
<b>35.0</b>	0.35 <sup>Γ</sup>	0.18	8.0	0.13 <sup>Γ</sup>	0.51	7.0	0.33	0.49	85.0
							<b>IS*</b>	<b><math>B_{hf}(T)</math></b>	<b>A (%)</b>
<b>41.0</b>	0.43 <sup>Γ</sup>	0.15	6.0	0.12 <sup>Γ</sup>	0.50	4.0	0.33	23.0	90.0
<b>46.0</b>	0.38 <sup>Γ</sup>	0.15	3.5	0.16 <sup>Γ</sup>	0.50	1.5	0.20	22.3	95.0
<b>100</b>	-	-	-	-	-	-	0.00	32.6	100
<b>Parâmetros hiperfinos a <math>T = 4.2\text{ K}</math></b>									
<b>c</b>	<b>IS*</b>	<b><math>\Delta E_Q^*</math></b>	<b>A (%)</b>	<b>IS*</b>	<b><math>\Delta E_Q^*</math></b>	<b>A (%)</b>	<b>IS*</b>	<b><math>\Delta E_Q^*</math></b>	<b>A (%)</b>
<b>7.0</b>	0.53	0.26	100	-	-	-	-	-	-
<b>11.0</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>22.0</b>	0.51 <sup>Γ1</sup>	0.07	46.0	0.01 <sup>Γ1</sup>	0.6	8.0	0.1	0.22	46.0
							<b>IS*</b>	<b><math>B_{hf}(T)</math></b>	<b>A (%)</b>
<b>32.0</b>	0.36 <sup>Γ</sup>	0.15	18.0	0.11 <sup>Γ</sup>	0.50	12.0	0.30	14.1	70.0
<b>35.0</b>	0.35 <sup>Γ</sup>	0.15	4.0	0.15 <sup>Γ</sup>	0.50	8.0	0.28	24.4	88.0
<b>41.0</b>	0.38 <sup>Γ</sup>	0.15	6.0	0.16 <sup>Γ</sup>	0.50	4.0	0.25	26.4	90.0
<b>46.0</b>	0.35 <sup>Γ</sup>	0.12	3.0	0.16 <sup>Γ</sup>	0.50	2.0	0.21	27.3	95.0
<b>100</b>	-	-	-	-	-	-	0	33.0	100

\* valores dados em mm/s; <sup>ζ</sup> Fase Zeta; <sup>δ</sup> Fase Delta; <sup>Γ1</sup> Fase Gama - 1; <sup>Γ</sup> Fase Gama. Os erros nos parâmetros são:  $IS = \pm 0.01$ ;  $\Delta E_Q = 0.02$ ;  $A = 5\%$ ;  $B_{hf} = 1\text{ T}$ .



**Figura A.5** – Parâmetros da componente  $\Omega$  em função da concentração de Fe obtidas, dos ajustes dos espectros Mössbauer, a  $T = 300\text{ K}$  e  $4.2\text{ K}$ . (a) área relativa. (b) Deslocamento isomérico. (c) Campo hiperfino.

O deslocamento isomérico como uma função da concentração da componente  $\Omega$  se mostra na figura A.5(b), o qual diminui, conforme a concentração de Fe aumenta indicando uma vizinhança mais rica em Fe na componente  $\Omega$ . O valor do deslocamento isomérico tende ao valor do  $\alpha$ -Fe com o aumento da concentração de Fe, como é esperado, pois as vizinhanças dos átomos de Fe são mais ricas em Fe.

Esta componente  $\Omega$  pode ser associada à formação de pequenas partículas de Fe formadas durante o processo de evaporação ou durante o aquecimento do filme da temperatura de preparação até  $300\text{ K}$ , por meio de um processo difusivo que propicia a formação de agregados de Fe. Estas partículas têm um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente para concentrações de  $32\%$  e  $35\%$  at. Fe, e apresentam um comportamento magnético à temperatura ambiente para concentrações de  $41\%$  e  $46\%$  at. Fe.

A baixa temperatura, todas apresentam um desdobramento magnético com o um campo hiperfino médio que aumenta com a concentração de Fe como se mostra na figura A.5 (c) tendendo ao valor para o  $\alpha$ -Fe. Este comportamento é usual de partículas pequenas, onde o campo hiperfino pode ser diferente do valor do Fe- $\alpha$ , devido aos efeitos de desordem da superfície os quais não se encontram presentes ou são desprezíveis no Fe massivo.

As diferenças de comportamentos magnéticos e superparamagnéticos podem ser entendidas se as partículas são muito pequenas a rápida relaxação superparamagnética suprime o campo hiperfino em concentrações de  $32\%$  e  $35\%$  at. Fe. Entretanto para concentrações de  $41\%$  e  $46\%$

% os tamanhos das partículas são maiores e tem um tempo de relaxação maior que o tempo de medida Mössbauer, sendo possível observar um comportamento magnético à temperatura ambiente.

### A.3 - Conclusões

No presente trabalho foram preparados Filmes de Fe-Zn pela técnica de condensação de vapor, os filmes são estudados pelas técnicas de difração de raios – X e espectroscopia Mössbauer. Em concentrações  $\geq 7$  e  $\leq 32$  % at. Fe são identificadas as fases correspondentes aos intermetálicos Fe-Zn esperadas segundo o diagrama de fases. Para concentrações acima de 32 % at. Fe é identificada pela espectroscopia Mössbauer uma nova componente, que associamos com pequenas partículas de Fe, formadas durante o processo de evaporação. São necessárias medidas adicionais tais como: medidas de magnetização, susceptibilidade para conhecer mais sob as propriedades magnéticas destas pequenas partículas.

## Referências

- [1] Monograph Series on Alloy Phase Diagram 9 – *Phase Diagrams of Binary Iron alloys*, Edited by ASM International, EEUU (1993).
- [3] Jae-Hong, Sei-Jin Oh, Soon Ju Kwon, *Intermetallic* **11**, 207 (2003).
- [4] M. Ghafari, M. Saito, Y. Hirose, Y. Nakamura, *Hyperfine Interactions* **69**, 447 (1991).
- [5] J.C. de Lima, E.C. Borda, C. Paduani, V.H.F. dos Santos, T.A. Grandi, H.R. Rechenberg, I. Denicoló, M. Elmassalami, A.F. Barbosa, *Journal of Alloys and Compounds* **234**, 43 (1996).
- [6] D.C. Cook, *Hyperfine Interactions* **111**, 71 (1998).
- [7] R.G. Grant, D.C. Cook, *Hyperfine Interactions* **94**, 2309 (1994).
- [8] J. B. Dunlop, J. M. Williams, G. Longworths, *Journal Physics F: Metal Physics*. **8**(10), 1621 (1978).
- [9] M. A. Morales, “*Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de filmes de Fe: Cd e Fe: Zn e multicamadas de Fe/Zn e Fe<sub>81</sub>Ni<sub>19</sub>/W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>*”, tese de doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF (2001).
- [15] JCPDS – Internacional Center for Diffraction Data, (2002).
- [20] E. Baggio-Saitovitch, J. Terra, J. F. Litterst, *Physical Review B* **39**, 6403 (1989).

## Apêndice B

**Tabela B1** – Tempo após a preparação do filme na qual foram feitas as medidas Espectroscopia Mössbauer, difração de raios – X e magnetização, para o filme Ag:Fe.

Filme <u>Ag</u> :Fe	Mössbauer (T)	Mössbauer (B <sub>ext</sub> )	Raios - X	Magnetização
1 % at. Fe	2 dias após a preparação	2 meses após a preparação	2 semanas após a preparação	4 meses após a preparação

**Tabela B2** – Tempo após a preparação do filme na qual foram feitas as medidas Espectroscopia Mössbauer, difração de raios – X, magnetização e resistência elétrica, para os filmes Cd:Fe.

Filme <u>Cd</u> :Fe	Mössbauer (T)	Mössbauer (B <sub>ext</sub> )	Raios - X	Magnetização	Resistência
0.5 % at. Fe	<i>in situ</i> a 300 K	-	-	-	6 meses após a preparação
1.0 % at. Fe	1 mês após a preparação	1 mês após a preparação	15 dias após a preparação	2 meses após a preparação	-
1.5 % at. Fe	6 meses após a preparação	6 meses após a preparação	1 mês após a preparação	8 meses após a preparação	-
1.5 % at. Fe	1 mês após a preparação	6 meses após a preparação	-	3 meses após a preparação	3 meses após a preparação

**Tabela B3** – Tempo após a preparação do filme na qual foram feitas as medidas Espectroscopia Mössbauer, difração de raios – X e resistência elétrica, para os filmes Zn:Fe.

Filme <u>Zn</u> :Fe	Mössbauer (T)	Mössbauer (B <sub>ext</sub> )	Raios - X	Resistência
0.2 % at. Fe	1 mês após a preparação	-	-	9 meses após a preparação
0.6 % at. Fe	<i>in situ</i> a 80K	após a preparação	15 dias após a preparação	9 meses após a preparação
c > 0.6 % at. Fe	15 dias após a preparação	-	15 dias após a preparação	2 meses após a preparação

## Apêndice C

### Outras medidas no sistema Cd:Fe

No capítulo 5 foram apresentadas medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado para o 2<sup>do</sup> filme com 1.5 % at. Fe, neste apêndice serão apresentadas medidas adicionais de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado e a diferentes temperaturas. Na tabela C.1 são resumidas todas as medidas realizadas neste filme. As medidas descritas no capítulo 5 são assinaladas com \*, as restantes medidas serão descritas a seguir.

*Tabela C.1 – Medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo realizadas no 2<sup>do</sup> filme Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.*

T (K)	T <sub>R</sub> (K)	B <sub>R</sub> (T)	B <sub>ext</sub> (T)									
			0	0.25	0.5	1	3	4	5	6	7	
4.2	300	0	x									
4.2	35	7	x									
4.2	70	7	x									
4.2	70	1	x									
4.2	300	0										x
4.2	70	7										x
4.2	300	0	x	x		x						x
10	300	0	x			x						x
15*	300	0	x		x	x			x	x	x	x
20*	300	0	x		x	x		x	x	x	x	x
30*	300	0				x					x	x
40*	300	0				x			x			x
60	300	0				x						
70	300	0									x	x
90	300	0				x						
100	300	0				x					x	
120	300	0				x						
135	300	0				x						
150	300	0				x						x

\* Medidas descritas no capítulo 5, seção 5.8.2.; BR: é o campo com o qual a amostra é resfriado.

Neste filme  $\text{Cd:Fe}$  foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado a diferentes temperaturas, e medidas de espectroscopia Mössbauer *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC).

Em todas as medidas os espectros Mössbauer com campo externo foram ajustados com as componentes DII\*, SII-P e SIII-NP descritas na seção 5.6.2:

(a) DII\* é um dubleto quadrupolar o que representa os *clusters* que não são bloqueados nesta temperatura na presença de um campo externo, associado a *clusters* do tipo DII

(b) SII-P é uma componente magnética polarizada com as intensidades das linhas 2 e 5 fixadas em zero. Esta componente é associada a *clusters* do tipo DII.

(c) SIII-NP é uma componente magnética não polarizada com as intensidades das linhas 1, 2, 3 iguais a 3: 2: 1. Esta componente é associada a *clusters* do tipo DIII, os quais não são polarizados na presença de um campo externo possivelmente à forte anisotropia presente em pequenos *clusters*.

Os espectros foram ajustados usando uma solução exata do hamiltoniano com interação hiperfina mista (elétrica e magnética), na qual a orientação do campo magnético hiperfino é mantida fixa e uma orientação randômica do gradiente de campo elétrico (GCE) é considerada. Os deslocamentos isoméricos e os  $\Delta E_Q$  são fixados aos valores obtidos com  $B_{\text{ext}} = 0$  T e medidos na mesma temperatura. Assim, os únicos parâmetros livres para ajuste são as áreas relativas e os campos hiperfinos. Para o sítio SII-P o campo hiperfino é igual a  $B_{\text{hf}} = B_{\text{obs}} + B_{\text{ext}}$  e para o sítio SIII-NP é só dado o campo observado obtido do programa de ajuste, pois ele não se encontra polarizado na direção do campo externo.

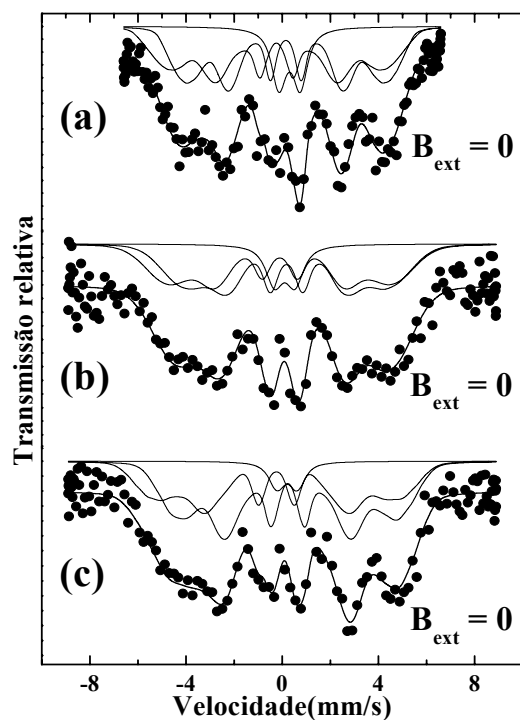
As medidas ZFC e FC são feitas da seguinte forma:

(i) O filme é resfriado de uma temperatura  $T_R = 300$  K até  $T = 4.2$  K sem campo externo de resfriamento ( $B_R$ ), nesta temperatura o espectro Mössbauer é medido sem campo externo ( $B_{\text{ext}}$ ). O procedimento é repetido para: (a)  $T_R = 35$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{\text{ext}} = 0$  T. (b)  $T_R = 70$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{\text{ext}} = 0$  T e (c)  $T_R = 70$  K,  $B_R = 1$  T,  $B_{\text{ext}} = 0$  T.

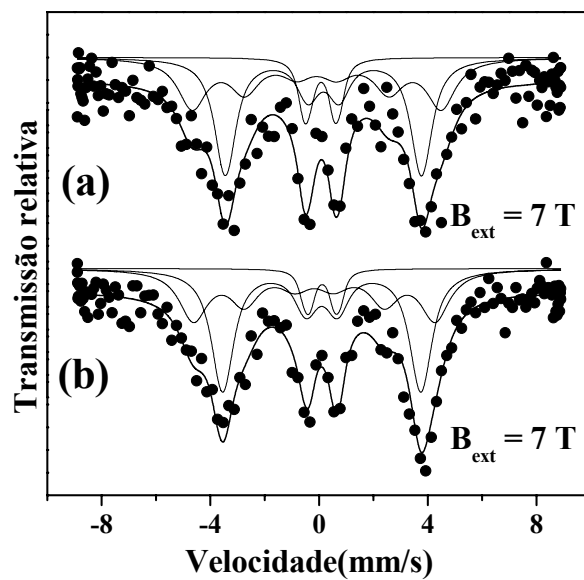
(ii) O filme é resfriado sem campo externo ( $B_R = 0$ ) de  $T_R = 300$  K até  $T = 4.2$  K, logo é aplicado um campo externo de  $B_{\text{ext}} = 7$  T e medido o espectro Mössbauer. O procedimento é repetido para  $T_R = 70$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{\text{ext}} = 7$  T.

Os espectros Mössbauer das medidas ZFC e FC são mostrados nas figuras C.1, C.2 e C.3 os respectivos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes são mostrados na tabela C.2.

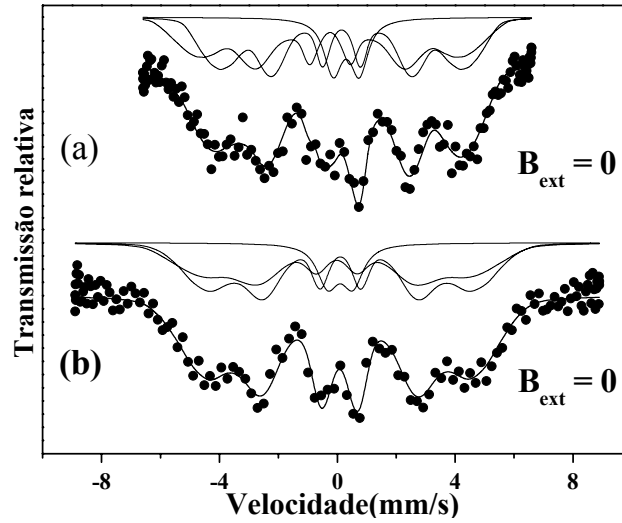




**Figura C.1** – Medidas de espectroscopia Mössbauer zero field cooling e field cooling. (a)  $T_R = 300$  K,  $B_R = 0$  T,  $B_{ext} = 0$  T. (b)  $T_R = 35$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{ext} = 0$  T. (c)  $T_R = 70$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{ext} = 0$  T.



**Figura C.2** – Medidas de espectroscopia Mössbauer zero field cooling e field cooling com (a)  $T_R = 300$  K,  $B_R = 0$  T,  $B_{ext} = 7$  T. (b)  $T_R = 70$  K,  $B_R = 1$  T,  $B_{ext} = 0$  T.



**Figura C.3** – Medidas de espectroscopia Mössbauer zero field cooling e field cooling com (a)  $T_R = 300$  K,  $B_R = 0$  T,  $B_{ext} = 7$  T. (b)  $T_R = 70$  K,  $B_R = 7$  T,  $B_{ext} = 7$  T.

**Tabela C.2** – Parâmetros hiperfinos obtidos das medidas de espectroscopia Mössbauer FC e ZFC, para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

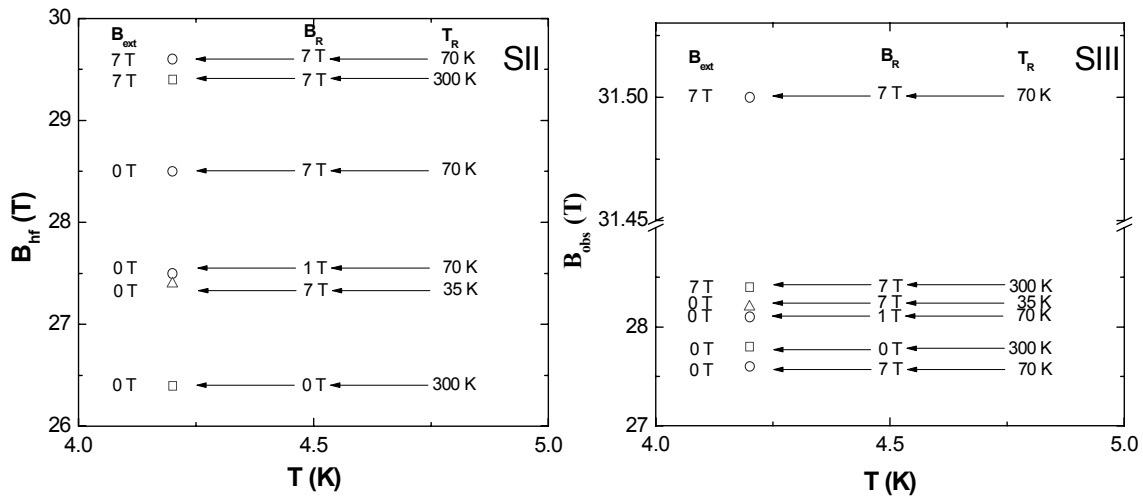
Parâmetros								
T (K)	T <sub>R</sub> (K)	B <sub>R</sub> (T)	B <sub>ext</sub> (T)	SII		Área (%)		
				B <sub>hf</sub> (T)	B <sub>hf</sub> (T)	SI	SII	DII
4.2	300	0	0	26.4(7)	27.8(8)	43(3)	43(3)	14(3)
4.2	70	7	0	28.5(7)	28.0(8)	54(3)	40(3)	6(3)
4.2	35	7	0	27.5(7)	28.2(8)	47(3)	42(3)	11(3)
4.2	300	0	7	29.4(6)	28.4(8)	48(3)	40(3)	12(3)
4.2	70	7	7	29.6(6)	31.5(7)	51(3)	41(3)	8(3)
4.2	70	1	0	27.5(6)	28.1(7)	49(3)	40(3)	11(3)

*T*: Temperatura de medida; *T<sub>R</sub>*: Temperatura da qual é resfriada; *B<sub>R</sub>*: campo no qual é resfriado; *B<sub>ext</sub>*: campo externo durante a medida.

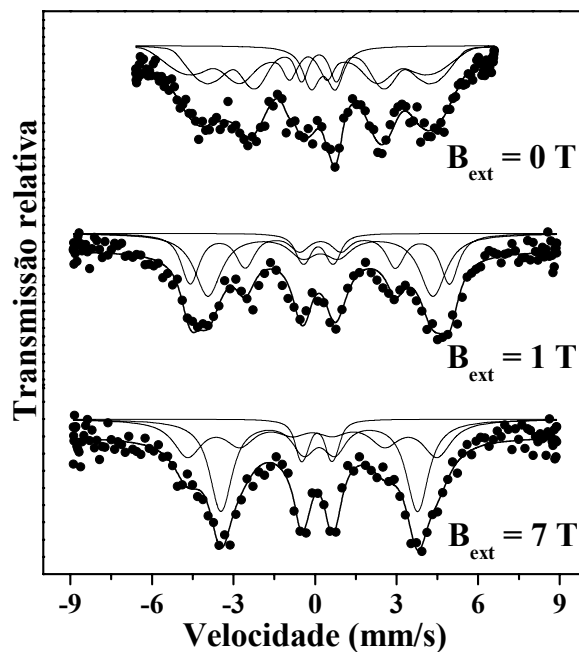
Das medidas em (i) para  $T_R = 35$  K ( $\sim 2 T_B$ ),  $B_R = 7$  T,  $B_{ext} = 0$  T, nota-se um alargamento das larguras de linhas ( $\Delta\Gamma \sim 0.25$  mm/s) dos sítios SI-P e SII-NP e um pequeno incremento do campo hiperfino de 1.1 T para o sítio SI-P e de 0.4 T para SII-NP. Os quais são iguais no caso  $T_R = 70$  K ( $\sim 5 T_B$ ),  $B_R = 1$  T,  $B_{ext} = 0$  T este pequeno incremento do campo hiperfino é acompanhada de uma redução da fração superparamagnética de 14 % para 11 % com relação ao valor obtido com  $T_R = 300$  K,  $B_R = 0$  T,  $B_{ext} = 0$  T. Quando o resfriamento é feito de uma temperatura de  $T_R = 70$  K ( $\sim 5 T_B$ ),  $B_R = 7$  T e  $B_{ext} = 0$  T, os campos hiperfinos se incrementam em relação ao valor ZFC em 2.1 T para SI e 0.2 T para SII, a fração superparamagnética se reduz de 14 % a 6 % do

espectro. Isto devido, a que é mais fácil orientar os momentos magnéticos na direção do campo aplicado quando o filme é resfriado com um campo externo.

Nas medidas (ii) a um incremento de 2.7 T para o sítio SI-P e de 3.7 T para o sítio SII-NP enquanto a fração superparamagnética se reduz até 8 % aproximadamente com relação ao valor ZFC medido sem campo externo. Na figura C.4 se mostra um gráfico ilustrando as medidas FC e ZFC feitas no filme Cd:Fe.



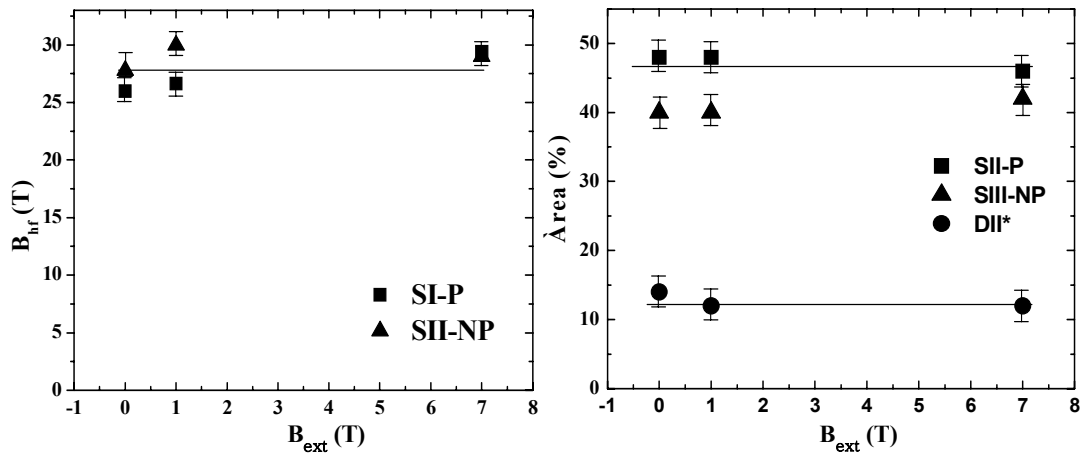
**Figura C.4** – Gráfico ilustrando os campos hiperfinos obtidos dos ajustes das medidas de espectroscopia Mössbauer ZFC e FC.



**Figura C.5** – Espectros Mössbauer a  $T = 4.2$  K e com diferentes campos externos aplicados para o  $2^{do}$  filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

Agora passaremos a apresentar as medidas a diferentes temperaturas e com diferentes campos externos e diferentes temperaturas. Nestas medidas o filme é resfriado de 300 K até a temperatura de medida sem campo externo e logo é medido os espectros Mössbauer com diferentes campos externos.

Na figura C.5 é mostrada as medidas de espectroscopia Mössbauer com campo externo aplicado a  $T = 4.2$  K ( $0.28T_B$ ) com  $B_{ext} = 0, 1$  e  $7$  T.



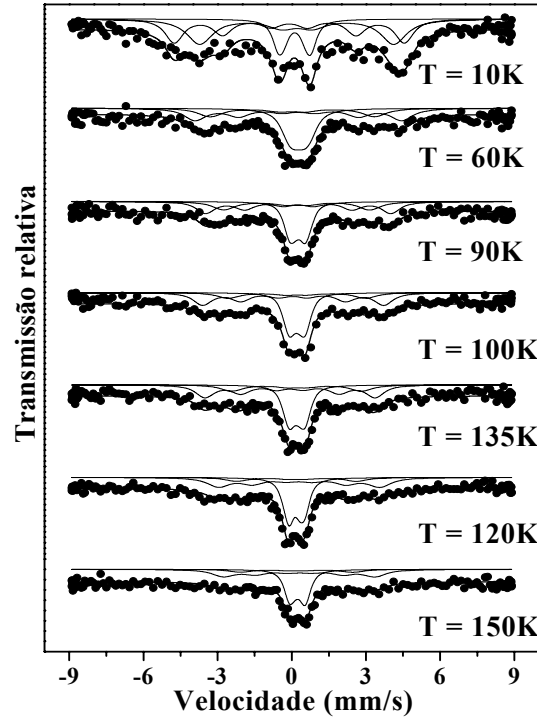
**Figura C.6** – Campos hiperfinos e áreas relativas das componentes SII-P, SIII-NP e DII\* em função do campo externo aplicado medido a  $T = 4.2$  K para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

Na figura C.6 e tabela C.3 é mostrada a variação do campo hiperfino e a área relativa das componentes SII-P, SIII-NP e DII\*. Tanto o campo hiperfino ( $B_{hf} = B_{obs} + B_{ext}$ ) e campo observado ( $B_{obs}$ ) como se mantém quase constante nesta temperatura que se encontra por debaixo a temperatura de bloqueio. As áreas relativas da componente DII\* é de 12 % para um campo de 7 T, entanto as componentes SII-P e SIII-NP é observada uma pequena variação com o campo externo que se encontra dentro do erro das medidas. A área relativa da componente SIII-NP é de aproximadamente 40 % e a suma das componentes (SII-P + DII\*) é de 60 % igual que os dubletos DIII e DII que são observados nos espectros sem campo externo.

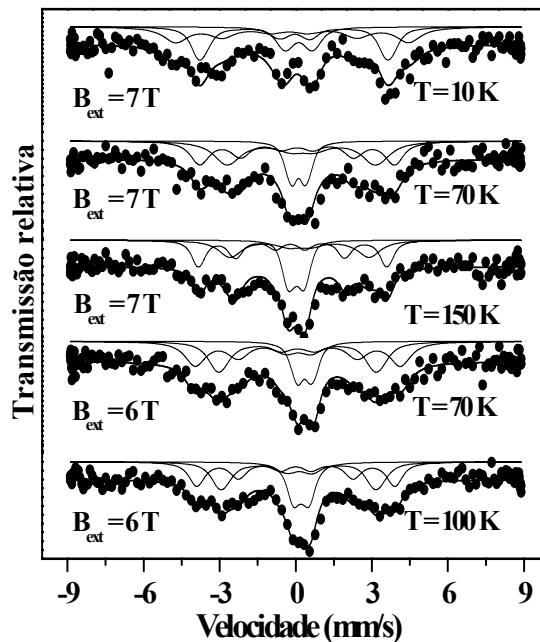
**Tabela C.3** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com diferentes campos externos aplicados para o 2<sup>do</sup> filme Cd:Fe com 1.5 % at. Fe, medidas a  $T = 4.2$  K.

$B_{ext}$	SII-P		SIII-NP		DII*
	$B_{hf}$ (T)	A (%)	$B_{obs}$ (T)	A (%)	A (%)
0	26.0(7)	48(3)	27.8(8)	38(3)	14(3)
1	26.7(7)	48(3)	30.0(8)	40(3)	12(3)
7	29.4(7)	45(3)	29.0(7)	43(3)	12(3)

Na figura C.7 são mostradas as medida adicionais com  $B_{\text{ext}} = 1$  T, medidas a diferentes temperaturas e na figura C.8 são mostradas medidas para campos externos de 6 T e 7 T a diferente temperaturas.



*Figura C.7 - Espectros Mössbauer com campo externo de 1 T, medidos a diferente temperaturas para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe.*

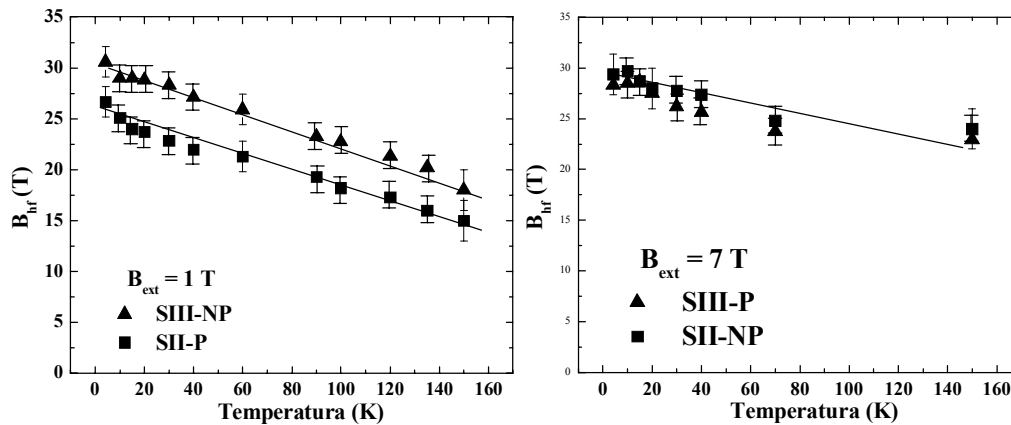


*Figura C.8 – Espectros Mössbauer com campo externo de 6 T e 7 T medidos a diferentes temperaturas para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe.*

Na figura C.9 é mostrada a variação do campo hiperfino e campo observado para as componentes SII-P e SIII-NP em função da temperatura se pode apreciar que em os dois casos o campo hiperfino tende a diminuir como o incremento da temperatura como esperado pelas flutuações térmicas em pequenos *clusters*.

**Tabela C.4** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes das medidas mostrada nas figuras C.7 e C.8 para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe.

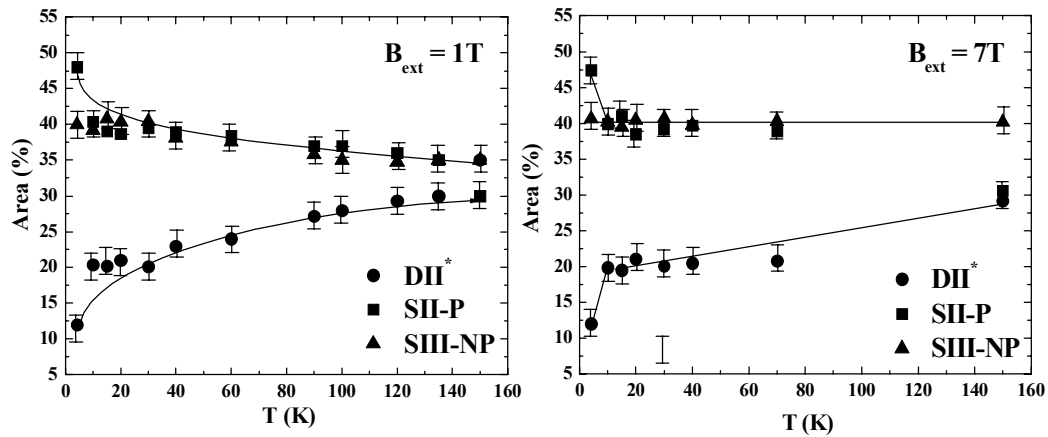
T (K)	$B_{\text{ext}}$	SII-P		SIII-NP		DII*
		$B_{\text{hf}}$ (T)	A (%)	$B_{\text{obs}}$ (T)	A (%)	A (%)
10	1	25.1(8)	40(3)	29.0(7)	40(3)	20(3)
10	7	29.7(8)	40(3)	28.5(7)	41(3)	19(3)
60	1	21.3(8)	38(3)	25.9(7)	38(3)	24(3)
70	6	24.9(8)	39(3)	24.9(7)	41(3)	20(3)
70	7	24.8(8)	39(3)	23.8(8)	40(3)	21(3)
90	1	19.3(8)	37(3)	23.2(7)	36(3)	27(3)
100	1	23.7(6)	37(3)	22.7(7)	35(3)	28(3)
100	6	24.6(6)	34(3)	24.2(7)	41(3)	25(3)
120	1	17.3(6)	36(3)	21.3(7)	35(3)	29(3)
135	1	25.1(7)	35(3)	20.2(8)	35(3)	30(3)
150	1	15.0(8)	30(3)	18.0(8)	35(3)	35(3)
150	7	24.0(8)	31(3)	22.9(8)	40(3)	29(3)



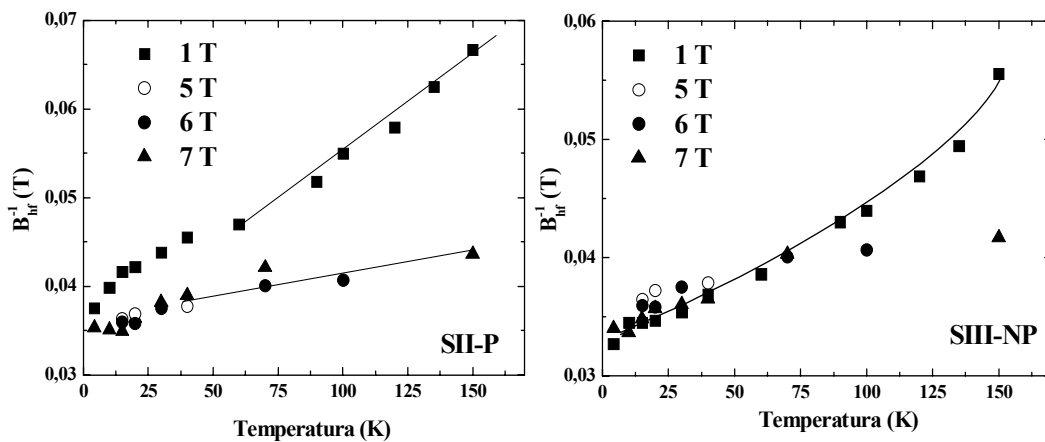
**Figura C.9** – Campos hiperfinos e campos observados em função da temperatura para  $B_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$  e  $7 \text{ T}$ , para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe, com 1.5 % at. Fe

Na figura C.10 é mostrada a variação das áreas relativas para os três sítios SII-P, SIII-NP e DII\* em função da temperatura de medida. Para  $B_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$  pode-se apreciar que a área relativa da componente superparamagnética DII\* se incrementa com o incremento da temperatura de medida

chegando a 35 % da área do espectro Mössbauer enquanto as áreas relativas das componentes SII-P e SIII-NP diminuem com o incremento da temperatura. O campo hiperfino e campo observado para as componentes SII-P e SIII-NP respectivamente diminuem com a temperatura como esperado. Para  $B_{\text{ext}} = 7 \text{ T}$  as áreas relativas se mantêm quase constante para com temperaturas com exceção para  $T = 150 \text{ K}$  onde há um incremento da área da componente DII\*.



**Figura C.10** – Áreas relativas em função da temperatura para  $B_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$  e  $7 \text{ T}$ , para o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe



**Figura C.11** – Inverso do campo hiperfino e campo observado para as componentes SII-P e SIII-NP em função da temperatura para, o 2<sup>do</sup> filmes Cd:Fe com 1.5 % at. Fe.

Na figura C.11 são mostrados o inverso do campo hiperfino e o campo observado para as componentes SI-P e SII-NP respectivamente, em função da temperatura. Se for assumido que o campo hiperfino é proporcional à magnetização do filme o campo hiperfino parece apresentar um comportamento linear com o inverso da temperatura para  $T > 50 \text{ K}$ , o que representa um comportamento tipo Curie-Weiss.