

Tese de Doutorado

**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>**

Marco Antonio Morales Torres

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

## **Agradecimentos**

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

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

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

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

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

## Resumo

Neste trabalho serão apresentados os estudos de propriedades magnéticas e estruturais de impurezas de  $^{57}\text{Fe}$  embebidas nas matrizes de Cd e Zn, e multicamadas de Fe/Zn e FeNi/WTi.

Filmes  $^{57}\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ ,  $0,4 < x < 1,0$ ;  $\text{M} = \{\text{Zn}, \text{Cd}\}$ , foram preparados usando o método da condensação de vapor sobre um substrato à temperatura de 15K. Nas medidas *in situ* de EM em 7K são observadas duas componentes paramagnéticas. A componente que apresenta o 90% de área relativa é atribuída a átomos de Fe ocupando sítios substitucionais na matriz do Cd, a outra componente é atribuída a pequenos agregados de Fe. A medida de resistividade mostra que o filme é amorfo e cristaliza na temperatura de 230 K. No sistema Fe:Zn obtivemos um 100% na ocupação dos átomos de Fe em sítios substitucionais. O filme apresentou uma anisotropia no fator de Debye Waller assim como uma textura no plano (110). Na medida de resistividade não se observou nenhum comportamento semelhante ao efeito Kondo.

Das medidas de DRX nas multicamadas Fe/Zn, observamos que a camada de Zn difunde totalmente ao interior da camada de Fe, este efeito provoca uma queda na magnetização de saturação para espessuras da camada de Fe menores que 25Å. Das medidas de ressonância ferromagnética foi encontrada uma pequena anisotropia superficial de 1.1 erg/cm<sup>2</sup>.

Nas multicamadas FeNi/Wti, as medidas de DRX de baixo angulo mostraram uma estrutura bem modulada, na magnetização se observou que aproximadamente 8Å da camada de FeNi deixa de contribuir magneticamente. O maior valor da magnetoresistencia

encontrada nestes multicamadas foi de 0.8%. As medidas de ressonância ferromagnética apresentaram ressonâncias típicas de ondas de spin, a análise de estes modos foi feita considerando uma dependência com  $n$  para  $n < 4$  e uma dependência com  $n^2$  para valores maiores, o modelo usado corresponde ao enunciado por Portis.

## Sumário

Agradecimentos	III
Resumo	IV
Sumário	V
Lista de figuras	VI
Lista de tabelas	VII
<b>Capítulo 1</b> Introdução	1
<b>Capítulo 2</b> Procedimentos Experimentais	14
2.1 Sobre a preparação das amostras e as condições experimentais	16
2.1.1 Ligas diluídas Fe: <u>Cd</u> e Fe: <u>Zn</u>	16
2.1.2 Multicamadas de Fe/Zn e FeNi/WTi	18
2.2 Sobre a caracterização dos filmes.	22
2.2.1 Filmes diluídos em Fe: Fe: <u>Zn</u> e Fe: <u>Cd</u>	22
2.2.2 Multicamadas Fe/Zn e FeNi/WTi	23
<b>Capítulo 3</b> Ligas diluídas de Fe, Sistemas: Fe: <u>Cd</u> e Fe: <u>Zn</u>	33
3.1 Apresentação dos resultados, Sistema Fe: <u>Zn</u>	34
3.1.1 Filme $\text{Fe}_{0.005}\text{Zn}_{0.995}$ (Ts=16K)	34
3.1.2 Filme $\text{Fe}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}$ (Ts=16K)	36
3.1.3 Filme $\text{Fe}_{0.006}\text{Zn}_{0.994}$ (Ts=300K)	39
3.1.4 Filme $\text{Fe}_{0.005}\text{Zn}_{0.995}$ (Ts=300K)	42
Discussão Sistema Fe: <u>Zn</u>	46
3.1.5 Sobre a localização do Fe no Zn	46
3.1.6 Sobre o magnetismo do Sistema Fe: <u>Zn</u>	53

3.2	Apresentação dos resultados, Sistema Fe: <u>Cd</u>	58
3.2.1	Filme $\text{Fe}_{0.006}\text{Cd}_{0.994}$ ( $T_s=16\text{K}$ )	58
3.2.2	Filme $\text{Fe}_{0.015}\text{Cd}_{0.985}$ ( $T_s=300\text{K}$ )	62
3.2.3	Filme $\text{Fe}_{0.008}\text{Cd}_{0.992}$ ( $T_s=300\text{K}$ )	63
3.2.4	Filme $\text{Fe}_{0.004}\text{Cd}_{0.996}$ ( $T_s=16\text{K}$ )	66
	Discussão Sistema Fe: <u>Cd</u>	67
3.2.5	Sobre a localização do Fe no Cd	67
3.2.6	Sobre o magnetismo do Fe no Cd	77
3.3	Sistemática observada para os DI do Fe em { <u>Ag</u> , <u>Zn</u> , <u>Cd</u> , <u>Pb</u> e <u>Yb</u> }	79
3.3.1	Sítios substitucionais	79
3.3.2	Sítios intersticiais	81
<b>Capítulo 4-</b>	<b>Multicamadas de Fe/Zn e <math>\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{W}_{90}\text{Ti}_{10}</math></b>	<b>84</b>
4.1 -	Multicamadas Fe/Zn	85
4.1.1	Apresentação dos resultados	85
4.1.2	Discussão	88
4.2 -	Multicamadas de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{W}_{90}\text{Ti}_{10}$	96
4.2.1	Apresentação dos resultados e discussão	96
<b>Capítulo 5-</b>	<b>Conclusões</b>	<b>103</b>
<b>Referências</b>		<b>108</b>

## Lista de Figuras

*pag.*

- 1.1 - O magnetismo do Fe em diversas matrizes, o Fe ocupa sítios substitucionais para a maioria das matrizes exceto para Sc, Y, Ti, Zr onde o sitio do Fe não é bem conhecido. O número abaixo do símbolo representa a  $T_k$ , o outro número representa a frequência da flutuação de spin em  $10^{-12}$  seg. medido em 100K* *2*
- 1.2 - A temperatura Kondo para o Fe em matrizes tipo **sp** e **d** como uma função do inverso do volume da matriz* *4*
- 1.3 - Diagrama de fase do sistema Fe-Zn[16]* *6*
- 1.4 - Diagrama de fase do sistema Fe-Cd[17]* *7*
- 1.5 - Representação esquemática do crescimento em forma de ilhas da multicamada Fe/Pb[24]* *12*
- 2.1 - Sistema criostato-evaporador Stöhr para a preparação e análise in situ de filmes em forma de ligas* *17*

<i>2.2- Sistema criostato-evaporador Cryovac para a preparação e análise in situ de filmes em forma de ligas ou multicamadas</i>	<b>19</b>
<i>2.3 - Vista lateral do evaporador por electron beam</i>	<b>20</b>
<i>2.4- Vista superior do sistema criostato-evaporador Cryovac para a preparação e análise in situ de filmes em forma de ligas ou multicamadas</i>	<b>21</b>
<i>2.5- Setup experimental do equipamento de ressonância ferromagnética operando numa frequência de 9.8GHz</i>	<b>24</b>
<i>2.6- Sistema coordenado com os campos e a magnetização do sistema magnético</i>	<b>26</b>
<i>3.1- Espectro Mössbauer in situ em função da temperatura para o filme <math>Fe_{0.005}Zn_{0.995}</math>, (<math>T_s=16K</math>)</i>	<b>36</b>
<i>3.2- Espectro Mössbauer in situ em função da temperatura para o filme <math>Fe_{0.01}Zn_{0.99}</math>, (<math>T_s=16K</math>).</i>	<b>37</b>
<i>3.3- Espectros Mössbauer in situ em função da temperatura para o filme <math>Fe_{0.006}Zn_{0.994}</math>, (<math>T_s=300K</math>)</i>	<b>40</b>

- 3.4- Áreas absolutas e áreas relativas A21 dos espectros Mössbauer in situ em função da temperatura de medida para o filme  $Fe_{0.006}Zn_{0.994}$ , ( $T_s=300K$ )* **42**
- 3.5- Espectro Mössbauer in situ e ex situ em função da temperatura para o filme  $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ , ( $T_s=300K$ ).* **43**
- 3.6- Resistividade AC in situ em função da temperatura para o filme  $Fe_{0.004}Zn_{0.996}$ , ( $T_s=300K$ ).* **46**
- 3.7- Espectros Mössbauer medidos em diversos ângulos entre a normal ao filme e a direção de incidência da radiação gamma.* **49**
- 3.8- Espectro de difração de raios-x para do filme  $Fe:Zn$  comparado com uma amostra policristalina.* **50**
- 3.9- Gráfico da função (3.1) e a associação dos valores experimentais com os teóricos A21* **51**
- 3.10- Diferença das variações dos deslocamentos quadráticos médios em função da temperatura como encontrado por Potzel et al.[31].* **52**
- 3.11- Espectro Mössbauer da amostra  $Fe_{0.01}Zn_{0.99}$  - $T_s=16K$ , medida nas temperaturas indicadas na figura.* **55**

<i>3.12- Simulação de espectro Mössbauer com diferentes ângulos <math>\Theta</math>, o valor de <math>\eta</math> usado é 0.</i>	<b>56</b>
<i>3.13- Espectro Mössbauer in situ medido a 7K, para o filme: <math>Fe_{0.006}Cd_{0.994}</math></i>	<b>58</b>
<i>3.14- Espectros Mössbauer in situ em função da temperatura de tratamento, para o filme <math>Fe_{0.006}Cd_{0.994}</math>, <math>T_S=16K</math></i>	<b>59</b>
<i>3.15- Espectro Mössbauer in situ em função do campo magnético aplicado. No ajuste deste espectro foi considerado apenas a componente de maior área relativa</i>	<b>61</b>
<i>3.16- Espectros Mössbauer in situ medido em 300K, para o filme <math>Fe_{0.015}Cd_{0.985}</math>, <math>T_S=300K</math>.</i>	<b>62</b>
<i>3.17- Espectro Mössbauer in situ em função da temperatura, para o filme <math>Fe_{0.008}Cd_{0.992}</math>, (<math>T_S=300K</math>), fonte a 300K.</i>	<b>64</b>
<i>3.18- Espectro de difração de raios-x para o filme <math>Fe_{0.008}Cd_{0.992}</math>, (<math>T_S=300K</math>).</i>	<b>65</b>
<i>3.19- Curva de resistividade AC in situ, para o filme <math>Fe_{0.004}Cd_{0.996}</math>, (<math>T_S=16K</math>).</i>	<b>66</b>
<i>3.20- Dados experimentais do DI do Fe em função do raio da esfera de Wigner Seitz (WS) da matriz.</i>	<b>68</b>

- 3.21- *Dados experimentais e teóricos para o DI do Fe em metais como uma função do raio da esfera de Wigner Seitz (WS) da matriz. (a) figura extraída do original de Terrazos et al[13] (b) Inserimos na figura (a) os valores do DI encontrados em nossas medidas* 69
- 3.22-  $|\Delta DI| = |DI_{\text{experimental}} - DI_{\text{teórico}}|$  *do Fe em Zn, Al, Ag e Cd como uma função do raio da esfera de Wigner Seitz (WS) da matriz.* 71
- 3.23- *Esquema de uma interação quadrupolar e seu correspondente espectro Mössbauer.* 73
- 3.24- *Espectros Mössbauer simulados considerando  $\eta=0$ ,  $B_{\text{ext}}=2.8T$  e vários valores de desdobramentos quadrupolares (QS)* 75
- 3.25- *Espectro de difração de raios -x do filme Fe:Cd,  $T_s=16K$*  78
- 3.26- *Espectros Mössbauer medido em 7K do sistema  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$  ( $T_s=16K$ ) para o filme recém preparado.* 80
- 3.27- *Deslocamento Isomérico do  $^{57}Fe$  em vários metais como uma função do número de elétrons mais externos. Fe em sítios substitucionais  $\blacktriangle$  (Keck),  $\times$  (Dézsi); Fe intersticial:  $\bullet$  (Keck).* 82
- 4.1- *Espectro de DRX para a multicamada kapton/Zn  $100\text{Å}$ [Fe  $15\text{Å}$ /Zn  $20\text{Å}$ ] $_{20}$  Zn  $50\text{Å}$ .* 86

**4.2-** Medidas de Ressonância Ferromagnética para as duas series **a, b** de multicamadas de Fe/Zn, preparadas em 300K. Os espectros à esquerda foram obtidos com campo magnético paralelo e os da direita com campo perpendicular. **87**

**4.3-** Magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função da espessura da camada magnética ( $t_{Fe}$ ), para  $t_{Zn}$  constante e igual a 20Å **88**

**4.4-** Espectro de DRX em baixo e alto angulo do filme  $(Fe15\text{Å}/Zn20\text{Å})_{20}$  e para as multicamadas  $(Fe10\text{Å}/Zn20\text{Å})_{20}$ ,  $(Fe20\text{Å}/Zn20\text{Å})_{20}$  e  $(Fe100\text{Å}/Zn20\text{Å})_{10}$ . **90**

**4.5-** Dependência da magnetização de saturação em 300K com a espessura do Zn ( $t_{Zn}$ ) nas multicamadas de Fe/Zn. **92**

**4.6-** Dependência da constante de anisotropia magnética por unidade de volume  $K_{eff}$  com a espessura  $t_{Fe}$  das multicamadas Fe/Zn. **95**

**4.7-** Espectros de DRX em baixo angulo das amostras  $Si(100)/WTi100\text{Å}[\text{NiFe}50\text{Å}/\text{WTi}20\text{Å}]_{20}\text{WTi}50\text{Å}$  e  $Si(100)/WTi100\text{Å}[\text{NiFe}40\text{Å}/\text{WTi}20\text{Å}]_{20}\text{WTi}50\text{Å}$  **97**

**4.8-** Espectros de DRX em alto angulo da amostra  $Si(100)/WTi100\text{Å}[\text{NiFe}40\text{Å}/\text{WTi}20\text{Å}]_{20}\text{WTi}50\text{Å}$ . **97**

- 4.9-** *Determinação da camada magnética morta através do produto  $Ms \cdot t_{NiFe}$  e  $t_{NiFe}$ .* **98**
- 4.10-** *MR em função da espessura da camada magnética  $t_{FeNi}$ . As medidas de MR foram feitas em 300K* **99**
- 4.11-** *MR em função da espessura da camada não magnética  $t_{WTi}$ . As Medidas de MR foram feitas em 300K* **100**
- 4.12-** *Dependência do número de onda  $n$  com o campo de ressonância na multicamada  $FeNi100\text{Å}/WTi20\text{Å}$ .* **101**
- 4.13-** *Espectros de FMR com  $H$  perpendicular ( $H_{\perp}$ ) e paralelo ( $H_{\parallel}$ ) ao plano do filme, da multicamada  $Ni_{81}Fe_{19}/W_{90}Ti_{10}$  com  $t_{NiFe} = 40$ , e  $100 \text{ Å}$ , medido em  $T = 300K$ .* **102**

## Lista de Tabelas

pag.

- 3.1- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ ,  $T_s=16K$ , obtidos em diferentes temperaturas. 36
- 3.2- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.01}Zn_{0.99}$ ,  $T_s=16K$ , obtidos em diferentes temperaturas. Os DI estão em relação ao  $\alpha$ -F. 39
- 3.3- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.006}Zn_{0.994}$ ,  $T_s=300K$ , obtidos em diferentes temperaturas 41
- 3.4- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ ,  $T_s=300K$ , obtidos em diferentes temperaturas. Os ângulos de medida são como indicado na figura 3.5. 44
- 3.5- Valores de:  $(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle)$ , obtidos a partir da função 4.5. 51
- 3.6- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.01}Zn_{0.99}$ ,  $T_s=16K$ . 55
- 3.7- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.006}Cd_{0.994}$ ,  $T_s=16K$ , obtidos em diferentes temperaturas. 60
- 3.8- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.006}Cd_{0.994}$ ,  $T_s=300K$ ,  $T=300K$ . 63
- 3.9- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.008}Cd_{0.992}$ ,  $T_s=300K$ , obtidos em diferentes temperaturas. Os dados não estão corrigidos em relação ao deslocamento doppler de segunda ordem. 64
- 3.10- Comparação das contribuições ao GCE, obtidas da relação de Pomerantz[34]. 76
- 3.11- Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$  ( $T_s=16K$ ). 80

*3.12- Parâmetros hiperfinos obtidos das medidas de EM in situ para o filme  $Fe_{0.005}Pb_{0.995}$  ( $T_s=16K$ ).* **81**

*3.13- Parâmetros hiperfinos obtidos das medidas de EM in situ para o filme  $Fe_{0.005}Yb_{0.995}$  ( $T_s=16K$ ).* **81**

*4.1- Tabela com os dados obtidos das medidas de FMR e VSM para as duas series de multicamadas preparadas, todas as medidas foram feitas em 300K.* **94**

*4.2- Resumo dos parâmetros magnético da multicamada NiFe / WTi.* **102**

## Capítulo 1

### Introdução

Nos últimos anos, com o avanço das técnicas experimentais e teóricas tem havido um renovado interesse no problema de impurezas em matrizes metálicas. Particularmente o estudo de sistemas não miscíveis pode ser realizado, usando técnicas de preparação tais como “vapor quenching” e “recoil implantation” combinadas como técnicas de análise locais tais como espectroscopia Mössbauer (EM), TDPAD (Time Differential Perturbed Angular Distribution) e IBMS (In Beam Mössbauer Spectroscopy).

A EM *in situ* mostrou-se adequada para o estudo de impurezas de Fe em filmes metálicos, sendo a atribuição dos sítios feita com base nos valores relativos dos deslocamentos isoméricos. Assim o Fe em sítios intersticiais possui um DI mais negativo que o Fe em sítios substitucionais, devido principalmente ao fato de que o volume intersticial é menor produzindo uma maior compressão dos elétrons de valência  $4s$  do Fe, aumentando assim a densidade de carga eletrônica no núcleo do Fe.

Com EM, por exemplo, foi estudada a formação do momento magnético e/ou a localização de impurezas de Fe embebidas em Ag, em amostras preparadas por meios eletroquímicos [1], por implantação [2, 3] e por condensação de vapor [4]. As técnicas de EM e IBMS-TDPAD, foram aplicadas no estudo do magnetismo de impurezas de Fe intersticiais nas matrizes de Pb e Yb [5, 6]. Os dados permitiram concluir que no caso do Fe:Yb o Fe localizado nos sítios substitucionais e intersticiais possui momento magnético

com uma temperatura Kondo de 40K. No caso do Fe:Pb o Fe não apresenta momento magnético.

A técnica de TDPAD foi usada principalmente pelo grupo do Riegel e colaboradores para realizar um amplo estudo sobre o problema da localização e o magnetismo de impurezas de Fe embebidas em diversas matrizes, ver figura 1.1.

Li ●	Be▲												Al▲	Si	P	
500	$>10^4$												$>10^4$			
$>30$																
Na●	Mg●	● Tipo ionico Jeff ▲ Não magnético ■ Tipo Seff														
80	$4 \cdot 10^3$	O número abaixo do símbolo representa a $T_K$ , o outro número representa a frequência da flutuação de spin em $10^{-12}$ seg. medido em 100K														
5																
K●	Ca● <sup>1</sup>	Sc▲	Ti▲	V▲	Cr■	Mn▲	Fe■	Co	Ni	Cu■	Zn▲	Ga▲	Ge▲	As		
2.2	$10^3$	■	■	$>10^4$		$>10^4$				30	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$			
Rb●	Sr●	Y▲	Zr▲	Nb▲	Mo■	Tc	Ru■	Rh■	Pd■	Ag■	Cd●	In▲	Sn●	Sb●		
2.2	$10^3$	■		$>10^4$	0.2 0.4-4		$>10^4$	$<40$ 0.4-4	$<10^{-2}$ 0.6	2	$5 \cdot 10^3$	$>10^4$	$-10^4$	$-10^4$		
Cs●	Ba	La	Hf▲	Ta▲	W■	Re▲	Os▲	Ir■	Pt■	Au■	Hg●	Tl●	Pb●	Bi●		
2.2			■	$>10^4$	$<30$	$>10^4$	$>10^4$	$<20$	$<0.1$ 0.7	0.3 1.7-4		$5 \cdot 10^3$	$10^3$	$2 \cdot 10^3$		

Fig 1.1 - O magnetismo do Fe em diversas matrizes, o Fe ocupa sítios substitucionais para a maioria das matrizes exceto para Sc, Y, Ti, Zr onde o sítio do Fe não é bem conhecido(8)

Particularmente foi estudada a formação do momento magnético local do Fe em matrizes metálicas tipo *sp* {Li, Na, K, Rb, Cs, Be Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi} [7]. O Fe nestas matrizes desenvolve um momento magnético localizado semelhante ao encontrado em impurezas do tipo *f*. O modelo adotado que explica melhor as tendências observadas é baseado numa configuração tipo ionica com um  $J_{eff}$ , onde

prevalecem as interações intra atômicas sendo a configuração do tipo  $3d^6$  ( $\text{Fe}^{+2}$ ). A perda do magnetismo foi explicada como devida a flutuações de spin que são provocadas pela hibridização dos elétrons  $3d$  do Fe e os  $sp$  da matriz. Com o aumento da pressão (diminuição da cela unitária da matriz) se produz uma maior hibridização e um maior acoplamento antiferromagnético  $d$ - $sp$ . Podemos resumir os resultados encontrados por Riegel e colaboradores[8], como:

- a) O magnetismo do Fe é do tipo iônico ( $J_{\text{eff}}$ ).
- b) A temperatura Kondo ( $T_K$ ) aumenta sistematicamente com o a pressão da rede ou também com o inverso do volume da rede, ver figura 1.2.

Para o caso de impurezas de Fe em matrizes tipo  $3d$  e  $4d$  foi verificado que o magnetismo é do tipo itinerante, parametrizado por um spin efetivo  $S_{\text{eff}}$ . As conclusões mais importantes são:

- a) O magnetismo do Fe em metais nobres e metais  $d$  é parametrizado pelo spin efetivo  $S_{\text{eff}}$  e o campo magnético hiperfino é negativo.
- b) Não foi encontrada nenhuma sistemática para a  $T_K$  com o volume da matriz..

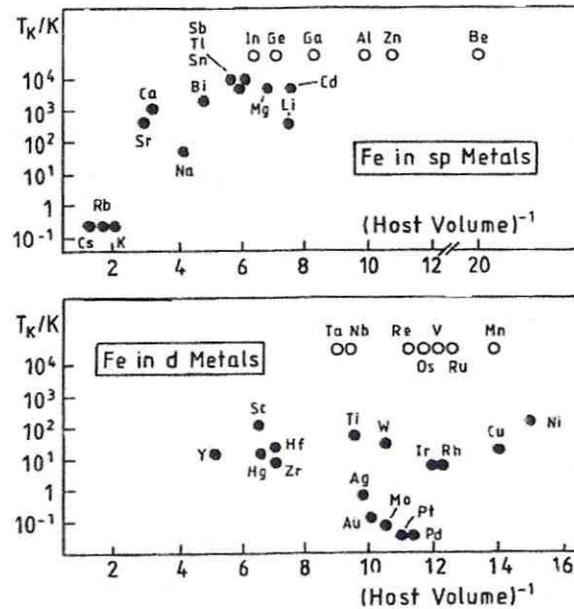


Fig 1.2 - A temperatura Kondo  $T_K$  para o Fe em matrizes tipo *sp* e *d* como uma função do inverso do volume da matriz [8].

Novos formalismos como *Real Space (RS) Linear Muffin Tin Orbital (LMTO) Atomic Sphere Approximation (ASA)*[9, 10] e *Discrete Variational Method DVM*[11] tem 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 da matriz metálica. Assim o problema interessante do magnetismo do Fe no Al [12] foi estudado com o método DVM verificando-se que o Fe não possui momento magnético local quando a rede do Al sofre uma relaxação estrutural. Com o método RS-LMTO-ASA Terrazos e colaboradores[13] estudaram sistematicamente o deslocamento isomérico de impurezas de Fe substitucionais nos metais de transição, e seus resultados mostram que as contribuições importantes ao DI

são devidas principalmente aos elétrons 4s. Esta sistemática apresentou uma boa concordância com os dados experimentais para a maioria das matrizes metálicas consideradas.

Um estudo teórico sobre o comportamento magnético de impurezas substitucionais de Fe nas matrizes de Zn, Cd, Al foi feito por Gonzales e colaboradores[14]. Este trabalho considera o estudo do magnetismo do Fe em função da relaxação estrutural da rede ao redor da impureza. Para o caso do Fe em Al foi verificado que as propriedades magnéticas dependem fortemente dos valores dos parâmetros de rede usados, sendo o momento magnético do Fe quase zero quando a rede é relaxada em 3.5%. Contrariamente o Fe no Cd e Zn possui momento magnético muito estável. Assim no caso do Fe em Zn o momento magnético decresce de  $2.6 \mu_B$  para uma estrutura não relaxada, até  $2.0 \mu_B$  quando a relaxação é de 6%. Este decréscimo é ainda menor para o caso do Fe em Cd onde o momento magnético decresce desde  $2.9\mu_B$  a um valor de  $2.5\mu_B$  numa rede relaxada em 6%.

Os metais Zn e Cd têm sido intensamente estudados com diferentes sondas e diversas técnicas, no caso do Zn as técnicas consideradas(sondas) são: NMR(B), EM(Fe, Zn), TDPAD(Zn, Ge, As), TDPAC(As, Br, Kr, Ru, Rh, Cd, In, Ta, Hg), e no caso do Cd são: ME(Fe), TDPAC(Fe, Kr, Ru, Rh, Cd, Pb), TDPAD(Zn, Ge, Sn, Cd) , para maiores detalhes ver a revisão de Kaufmann e colaboradores[15].

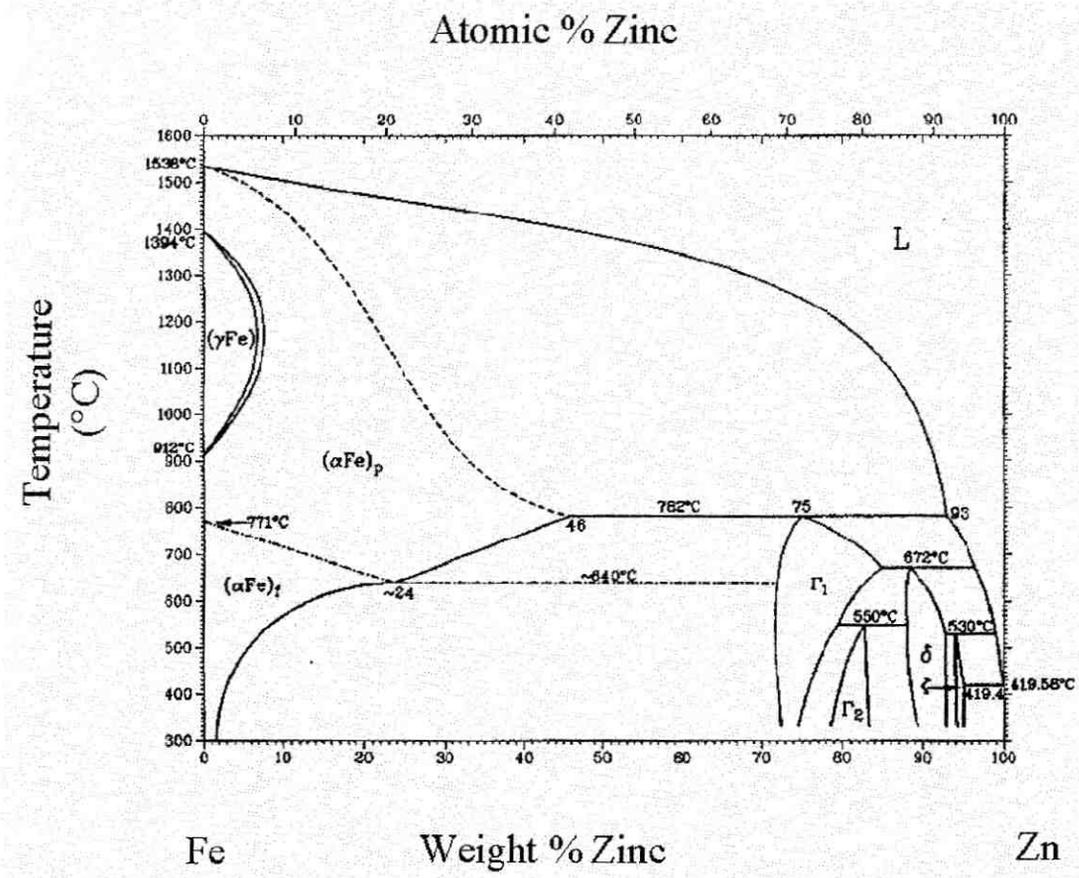


Fig. 1.3 – Diagrama de fase do sistema Fe-Zn[16]

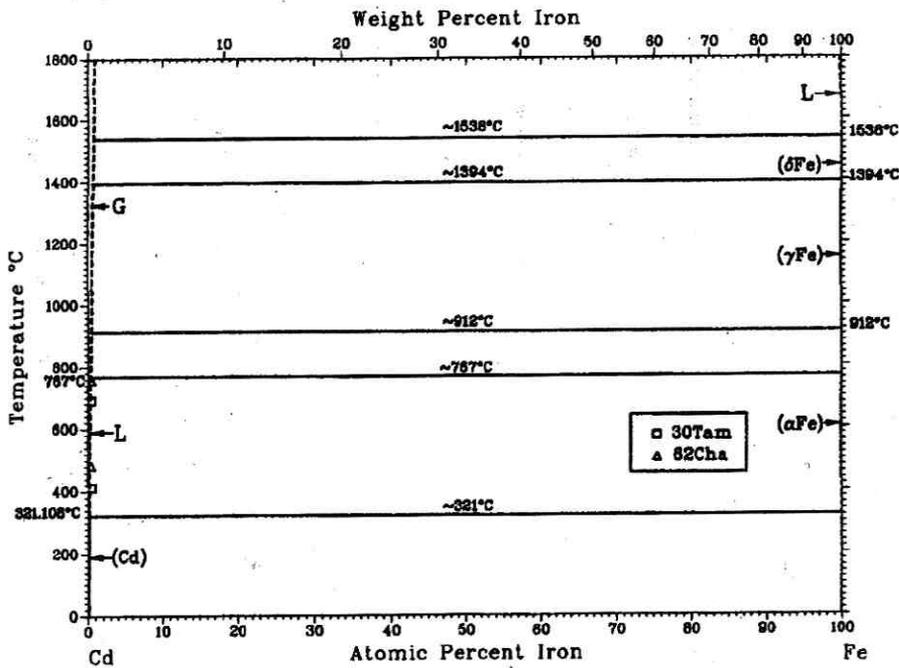


Fig. 1.4 – Diagrama de fase do sistema Fe-Cd[17]

Impurezas de Fe em Cd tem sido pouco estudadas devido a ausência completa de solubilidade no diagrama de fase em equilíbrio [17]. No caso das impurezas de Fe no Zn não há nenhuma solubilidade para concentrações menores que 5at.% de Fe[16]. Nos trabalhos encontrados na literatura a atividade,  $^{57}\text{Co}$ , é incorporada nas matrizes por eletrodeposição da solução  $^{57}\text{CoCl}_2 + \text{HCl}$  sobre folhas de Zn ou Cd. Neste caso as medidas Mössbauer são de emissão pois o isótopo em estudo é o  $^{57}\text{Co}$  que forma a fonte radioativa. Depois da eletrodeposição uma difusão do  $^{57}\text{Co}$  é induzida com um tratamento térmico a altas temperaturas e em atmosfera de  $\text{H}_2$ . Estas temperaturas são próximas da fusão do Zn e do Cd o que poderia produzir a formação de ligas ricas em Fe, precipitados magnéticos e até a sublimação do metal-matriz. Além da possível formação de precipitados de Fe existe uma alta probabilidade de incorporar moléculas ou átomos de H ao interior das amostras.

Um método recomendável para evitar este problema seria fazer o tratamento térmico em alto vácuo, como foi feito por Dézsi e colaboradores [18].

No sistema Fe:Cd apenas um trabalho experimental Mössbauer é reportado na literatura [19], o deslocamento isomérico apresentado foi utilizado como referência experimental no trabalho teórico de Terrazos e colaboradores[13]. Este valor não acompanha a sistemática observada para o Fe nas outras matrizes com celas de Wigner Seitz menores, o que indicaria que o Fe estaria ocupando algum sítio diferente do substitucional.

No sistema Fe e Zn os três trabalhos de EM reportados[19, 20, 21], que são de nosso conhecimento, correspondem a amostras preparadas por meios químicos. Os espectros Mössbauer apresentados possuem um dubleto assimétrico com grande largura de linha indicando a presença de uma mistura de fases, ou de baixa cristalinidade. Em todos os casos, depois de um annealing acima da temperatura ambiente, o dubleto se transforma num singleto, evidenciando a formação da fase cúbica rica em Fe chamada  $\gamma_2$ .

### **Multicamadas de Fe/Zn**

Na última década o fenômeno da magnetoresistencia gigante tem sido a principal motivação na pesquisa de multicamadas e ligas granulares de metais de transição. Muitos estudos foram concentrados sobre a possível relação entre as propriedades estruturais e de magnetotransporte eletrônico em filmes, principalmente no papel da cristalinidade e a rugosidade na interface. De uma maneira geral a morfologia da interface pode ser elucidada usando raios x em ângulos de incidência rasantes.

Na classe de metais que definem melhor a interface encontram-se aqueles que apresentam um crescimento tipo camada por camada, e que não apresentam miscibilidade com o metal com que é compartilhada a interface. Já os tipos de crescimentos em forma de ilhas e camada-por-camada-ilhas geram uma interface rugosa com o possível agravante da interdifusão dos metais no caso de eles serem miscíveis.

Como foi mencionado acima é geralmente aceito que existem três possíveis modos de crescimento sobre superfícies:

#### ***Na forma de ilhas (modo Volmer-Weber)***

Os pequenos clusters são nucleados diretamente sobre a superfície do substrato e crescem até formar ilhas. Isto sucede quando os átomos do material depositado são ligados mais fortemente entre eles que ao substrato. Geralmente este modo é apresentado quando um metal é crescido sobre um isolante, metal alcalino, grafite, mica, etc.

#### ***Na forma de camadas (modo Frank-van der Merwe)***

O crescimento neste modo possui características opostas ao modo anterior, uma vez que os átomos são mais fortemente ligados ao substrato do que entre eles. Assim os

primeiros átomos condensados formam uma camada completa sobre a superfície, que por sua vez é coberta com outras camadas que são gradativamente menos ligadas ao substrato, e estas vão se acomodando às camadas preexistentes permitindo assim um crescimento epitaxial. Estima-se que para que este modo seja possível a diferença nos parâmetros de rede entre a camada depositada e o substrato não deve ser maior de 4%[22].

### *Na forma de camadas + ilhas (modo Stranski-Krastanov)*

É o modo intermediário entre as anteriores, depois de formar a primeira camada, ou umas poucas camadas, o subsequente crescimento não é mais favorável e são formadas ilhas. Existem varias razões possíveis para que este modo aconteça, todas elas tem a ver com uma forte variação no decréscimo da energia de interação entre a camada e o substrato. Por exemplo: desajustes no parâmetro de rede, perdas de simetria, etc, o que resulta numa alta energia livre da última camada depositada que favorece a subsequente formação das ilhas. Este modo é mais comum em relação aos outros modos, e pode acontecer em sistemas tipo metal-metal, metal-semicondutor, gas-metal, etc.

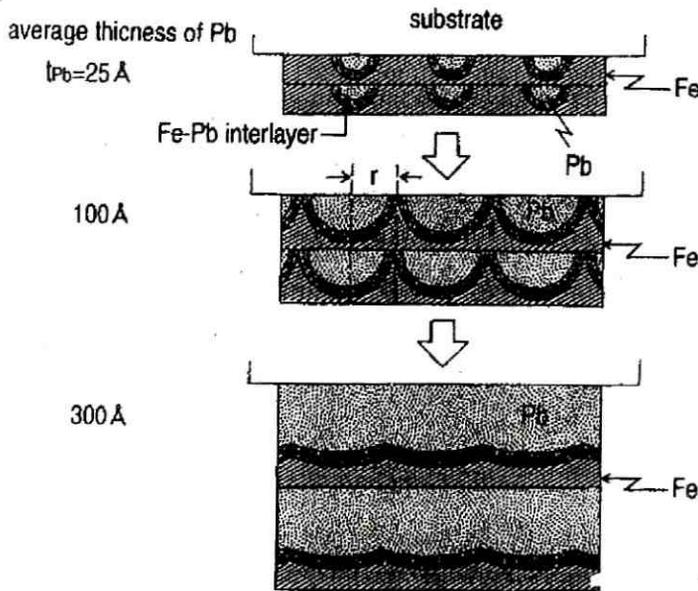
Os metais que possuem baixo ponto de fusão poderiam apresentar um modo de crescimento tipo Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov, assim metais tais como o Zn, Pb, Cd e Yb, poderiam cristalizar na forma de ilhas quando são preparados como filmes.

Dos metais que possuem baixo ponto de fusão apenas o Pb foi estudado em multicamadas combinadas com os seguintes metais magnéticos: Co, Fe e Ni. A seguir apresentaremos um breve resumo sobre os resultados obtidos nestes sistemas.

Multicamadas de **Co/Pb** foram obtidas por sputtering [23]. Neste estudo foi encontrado que a anisotropia perpendicular da multicamada aumenta com a diminuição da

espessura do Pb. Este efeito foi atribuído como devido a variação na textura ao longo da direção [002] do hcp-Co a qual decresce com o incremento da espessura do Pb.

Ueda e colaboradores [24] prepararam multicamadas de **Fe/Pb** por evaporação térmica, encontrando que a magnetização de saturação decresce abruptamente para espessuras da camada de Fe menores que 50 Å. A magnetização também depende da espessura do Pb devido ao crescimento tipo ilha e a interdifusão do Fe-Pb. Neste trabalho também foi apresentado um modelo para determinar o volume da camada de interdifusão, considerando como hipótese que o volume difundido é igual a área interfacial multiplicada pela espessura de interdifusão, ver figura 1.5.



*Fig. 1.5 – Representação esquemática do crescimento em forma de ilhas da multicamada Fe/Pb[24].*

Em geral os resultados obtidos são uma boa referencia para entender melhor o sistema Fe/Zn. Nos casos acima citados, Fe/Pb e Co/Pb, os metais usados são totalmente

imiscíveis e ainda assim no caso Co/Pb existe interdifusão, já em nosso sistema, Fe/Zn, a imiscibilidade é válida apenas para concentrações de Fe menores que 5at.%, sendo assim poderíamos esperar que uma possível interdifusão poderia se apresentar na forma de ligas de Fe-Zn tipo  $\zeta$ -FeZn<sub>13</sub>,  $\delta$ -FeZn<sub>10</sub> ou  $\Gamma_2$ -Fe<sub>11</sub>Zn<sub>40</sub>.

O estudo de multicamadas magnéticas com camadas de espaçadores não magnéticas forma uma das áreas mais importantes envolvendo filmes finos. Isto é devido tanto aos aspectos da física básica destes sistemas como do seu potencial para aplicações tecnológicas.

Apesar deste não ser o tema central desta tese apresentamos o estudo de dois tipos de multicamadas como um estudo exploratório das potencialidades dos sistemas de preparação existente em nossos laboratórios.

Com relação ao sistema de multicamadas de Fe/Zn não encontramos nenhum estudo publicado sobre as propriedades magnéticas e estruturais, mas apenas trabalhos que tratam de camadas protetoras em forma de ligas de Fe-Zn [25].

A liga não magnética W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>, que consideraremos também nesta tese, apresenta propriedades metalúrgicas diferentes das conhecidas para Zn, este material não magnético será alternado com camadas magnéticas de permalloy. O permalloy é uma liga de 81% de Ni e 19% de Fe, que quando depositada em forma de filme exhibe propriedades magnéticas muito interessantes: sua magnetização é confinada sobre o plano devido à anisotropia de forma, uma anisotropia magnética uniaxial poderia ser induzida ao longo de algum eixo predeterminado e sob a aplicação de um campo magnético de alguns oersteds a magnetização pode inverter seu sentido em uns poucos nanosegundos. Assim estes filmes

possuem dois estados estáveis equivalentes os quais podem ser populados rapidamente quando o sistema é estimulado com campos magnéticos de baixa intensidade.

Devido ao seu alto ponto de fusão, 3370C, o W tem sido usado com cadinho, forno e filamentos para a evaporação de metais, os métodos recomendados para a evaporação do W são sputtering e bombardeamento de elétrons. A estrutura do W é tipo cubica bcc. O Ti é o componente minoritário (10%) na liga WTi que usaremos nas multicamadas estudadas nesta tese. O ponto de fusão do Ti é de 1800C e alguns dos métodos recomendados para sua evaporação são os mesmos usados para evaporar o W. Devido ao alto ponto de fusão da liga WTi esperamos ter multicamadas com uma boa cristalinidade, a qual poderia ser observada nas medidas de DRX em baixo angulo.

## Capítulo 2

### Procedimentos experimentais

A preparação e o estudo de filmes e multicamadas requer condições especiais de trabalho como sistema de alto vácuo e o de evaporação. Desde que os filmes são preparados depositando átomos individuais sobre o substrato, pode ocorrer a incorporação de gases residuais ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc) e assim a oxidação das camadas dos metais condensados.

Como método de evaporação é recomendável o uso de sistemas que degasem pouco com o aquecimento; neste caso os evaporadores por electron-beam são os melhores. Estes sistemas devem possuir o mais próximo possível uma bomba que facilite a eliminação dos gases residuais liberados durante o aquecimento do evaporador. Estas bombas poderiam ser bombas criogenicas. Em nosso laboratório, os equipamentos (criostato-evaporador) possuem dois shielding, onde um deles resfriado com água e o outro (de maior área) resfriado com nitrogênio líquido. Este último além de atuar como uma bomba-criogenica é uma excelente blindagem térmica que isola os porta amostras da radiação térmica proveniente da parede do criostato

O laboratório de filmes finos e multicamadas está bem equipado para a produção de filmes em condições de máxima limpeza, pois contamos com dois criostatos evaporadores os quais apresentam as seguintes partes principais:

Facilidades	Criostato Sthör	Criostato Cryovac
Evaporadores	2 evaporadores tipo Knudsen-Cell	3 evaporadores por e-beam da <i>Omicron- Focus</i> 2 evaporadores tipo Knudsen Cell da <i>DCA-instruments</i> .
Número de porta amostras	1filme	7 filmes ou multicamadas
Sistema de vácuo	Bomba mecânica de 18 m <sup>3</sup> /h Bomba difusora com armadilha criogênica de 1300 l/s Bomba iônica de 15 l/s.	Bomba mecânica de 16m <sup>3</sup> /h Bomba turbomolecular de 520 l/s Bomba iônica de 15 l/s.
Pressão base	8 10 <sup>-9</sup> mbar	5 10 <sup>-9</sup> mbar
Pressão durante a evaporação	5 10 <sup>-8</sup> mbar	8 10 <sup>-9</sup> mbar
Temperaturas	5 – 300 K	5 – 300K
Controlador de espessura	1 Deposímetro <i>home made</i> com cristais de quartzo de 5MHz	2 Deposímetros <i>Laybold Inficon XTC/2</i> com cristais de quartzo de 6 MHz
Medidas <i>in situ</i>	Espectroscopia Mössbauer, com campo magnético de até 5T Resistividade	Espectroscopia Mössbauer por transmissão e por elétrons de conversão –CEMS Resistividade. Espectroscopia Auger Difração eletrônica de baixa energia (LEED).

## 2.1 - Sobre a preparação das amostras e as condições experimentais

### 2.1.1 Ligas diluídas Fe:Cd e Fe:Zn

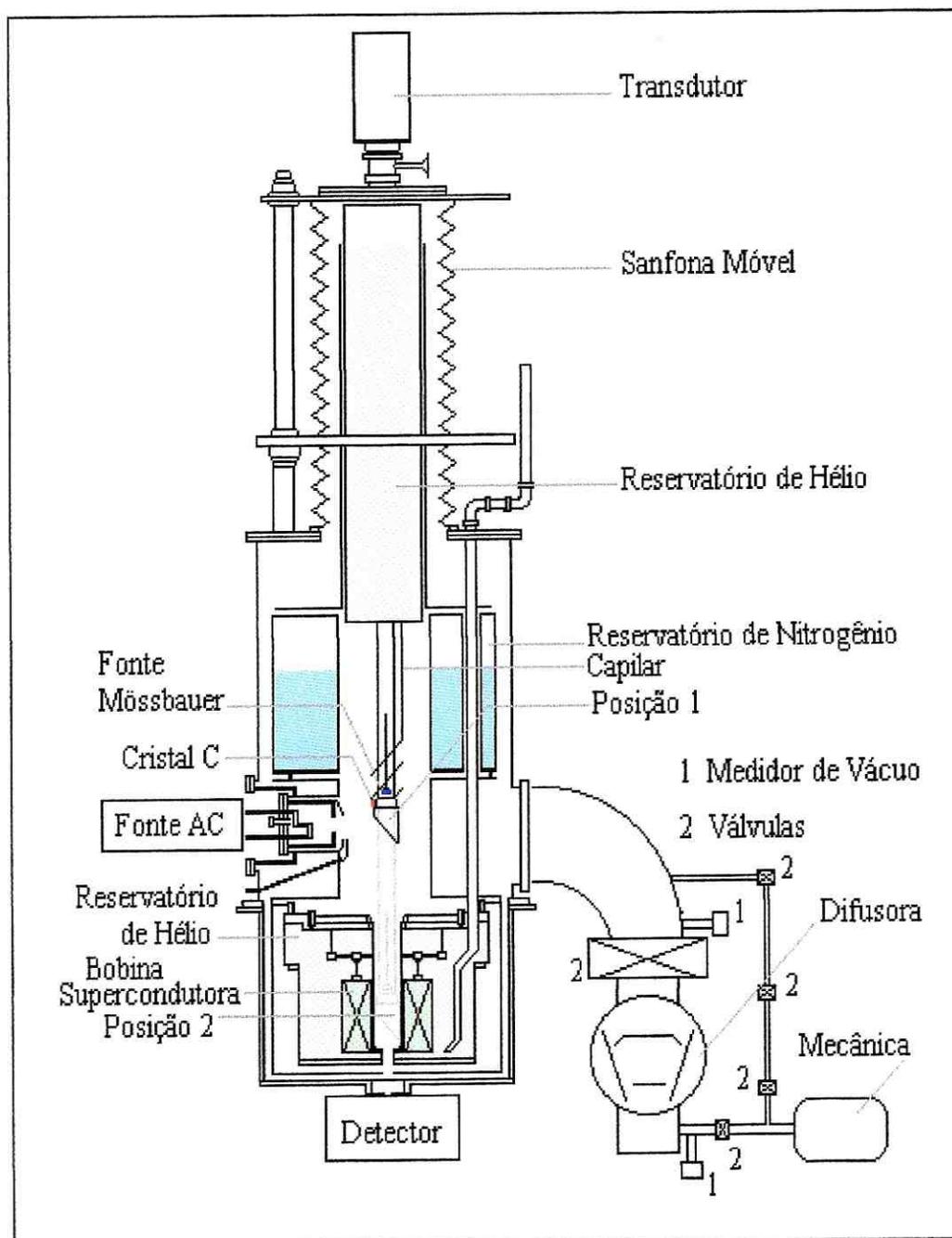
O criostato evaporador Stöhr possuía apenas um cristal piezoelétrico chamado de “cristal central” e com ele eram determinadas todas as taxas necessárias que eram registradas no deposímetro para cada intervalo de 10s. Durante a evaporação dos metais o cristal ficava totalmente exposto e por este motivo apenas era usado durante um curto intervalo de tempo, inferior ao tempo necessário para a preparação dos filmes ( $\approx 1-2$  horas). Para ter um bom controle das concentrações das ligas era necessário monitorar as taxas durante todo o tempo da deposição e por isso instalamos um cristal protegido por um shutter, o qual foi calibrado em relação à leitura obtida no cristal central.

Para trabalhar com concentrações baixas de Fe ( $<1\text{at}\%$ ), foi necessário utilizar altas taxas de deposição do metal-matriz. Nossa experiência com a evaporação de metais de baixa pressão de vapor e baixo ponto de fusão se resumia aos metais **Ag**, **Yb** e **Pb**, e para todos estes casos as temperaturas que necessitamos foram relativamente altas (ver tabela).

*Temperatura necessária para evaporar os metais indicados à pressão de  $10^{-4}$  mbar:*

<i>Metal</i>	<i>Fe</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	<i>Yb</i>	<i>In</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>
<i>T(C)</i>	<i>1480</i>	<i>1105</i>	<i>824</i>	<i>712</i>	<i>1020</i>	<i>455</i>	<i>519</i>

Assim, após iniciar a evaporação dos metais verificamos a cada 5 minutos a taxa do metal matriz; em todos os casos a taxa usada para o metal matriz foi da ordem das centenas, o que ocultou a taxa do Fe que era ordem das unidades. Embora não tenhamos acompanhado a taxa do Fe, sabemos que sua evaporação é bastante estável, pois testes feitos por longo tempo mostraram que pequenas variações na potência aplicada não afetavam sua taxa de evaporação.



*Fig 2.1 – Sistema criostato-evaporador Stöhr para a preparação e análise in situ de filmes em forma de ligas.*

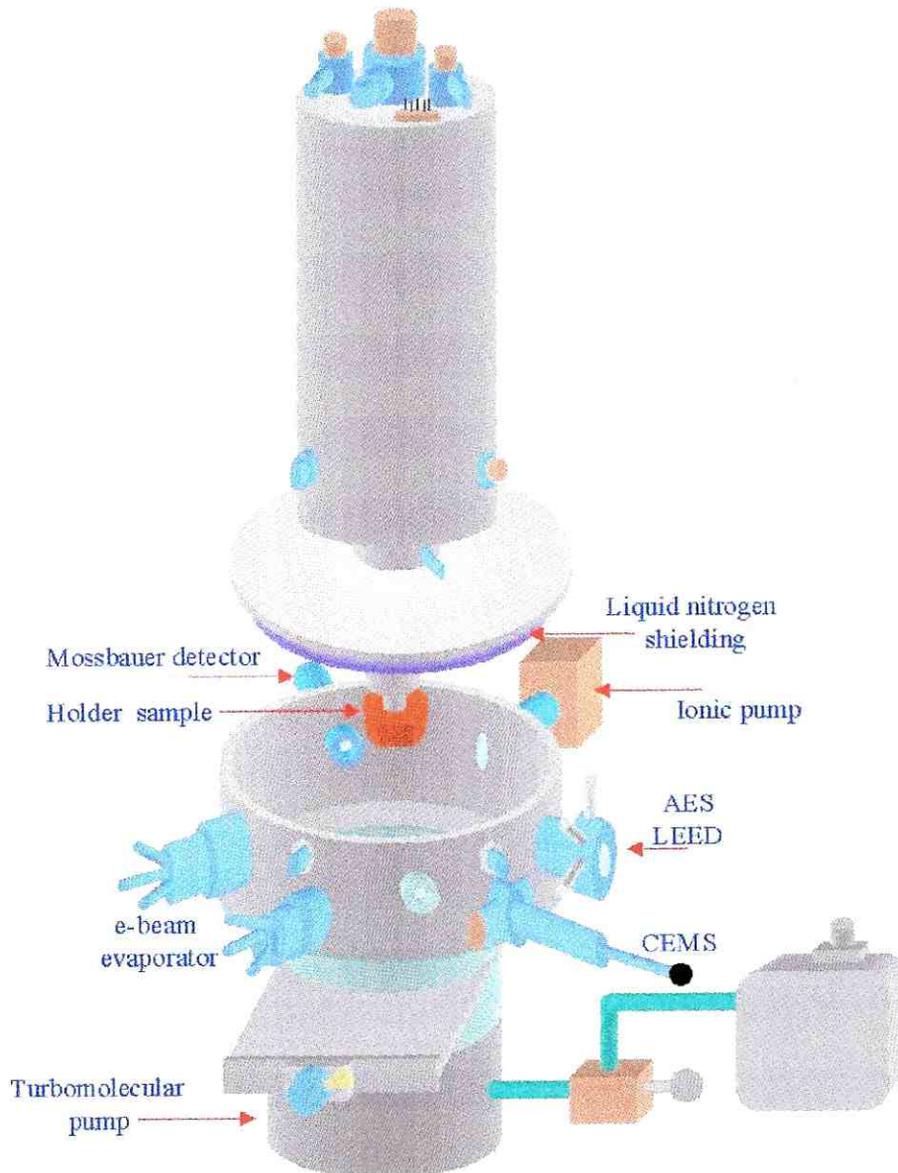
### 2.1.2 - Multicamadas de Fe/Zn e FeNi/WTi

As multicamadas de Fe/Zn foram preparadas no criostato Cryovac com o substrato mantido à temperatura de 300K a uma pressão base de  $9.10^{-9}$  mbar e durante a preparação dos filmes a pressão foi de  $1.10^{-8}$  mbar. Os metais foram evaporados usando evaporadores por electron-beam da firma Omicron. Neste sistema os metais podem ser evaporados estando na forma de barra ou em pedaços pequenos contidos num cadinho. Este método é o mais limpo para metais que possuem alto ponto de fusão, dispensando o uso de cadinhos. Para metais que possuem baixo ponto de fusão e baixa pressão de vapor devem ser usados cadinhos apropriados. Uma outra característica importante deste equipamento é a possibilidade de monitorar as taxas através de um fluxímetro instalado na saída do evaporador.

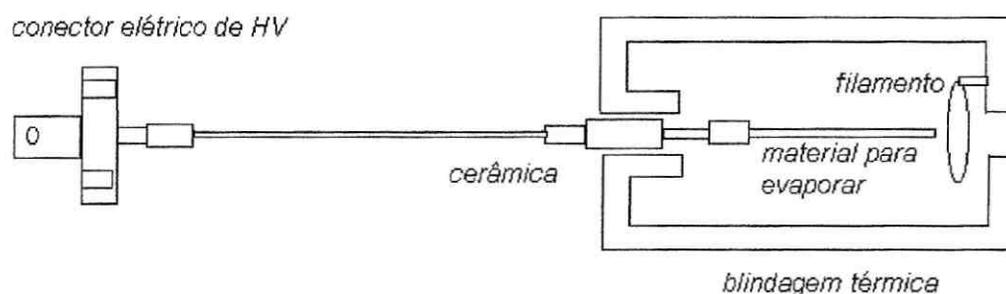
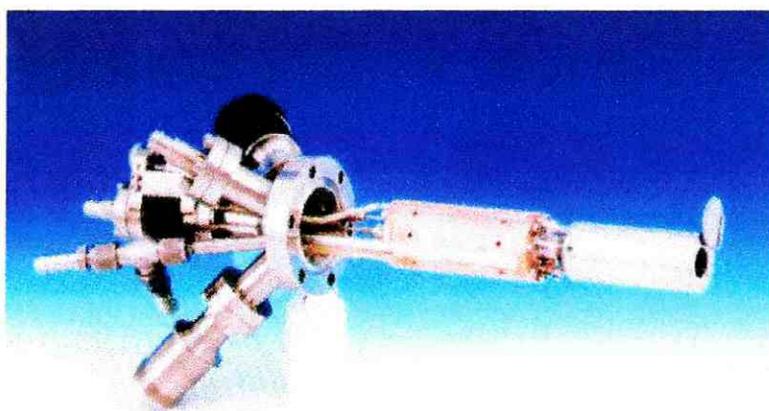
O fluxímetro não pode ser usado independentemente sem o auxílio de outra técnica de calibração. Em geral, pode ser usado: um cristal de quartzo, RHEED, Ellipsometria, etc. Em nosso caso, a calibração foi feita usando um cristal piezoelectrico o qual foi calibrado usando DRX de baixo ângulo, a seqüência que utilizamos para determinar e monitorar as taxas foi:

1. Determinação das taxas, em Å/s, usando o deposímetro da Leybold-Heraus.
2. Indexamos a taxa anterior com o fluxo medido no controlador da Omicron-Focus, sendo o fluxo medido em Amperes; este fluxo foi mantido constante durante a preparação das amostras.

Cada evaporador possui também obturadores que podem ser abertos e fechados para permitir ou evitar a saída dos vapores metálicos. Ver figura 2.3. A espessura nominal das multicamadas foi confirmada com medidas de raios-x em baixo ângulo e com medidas de VSM.



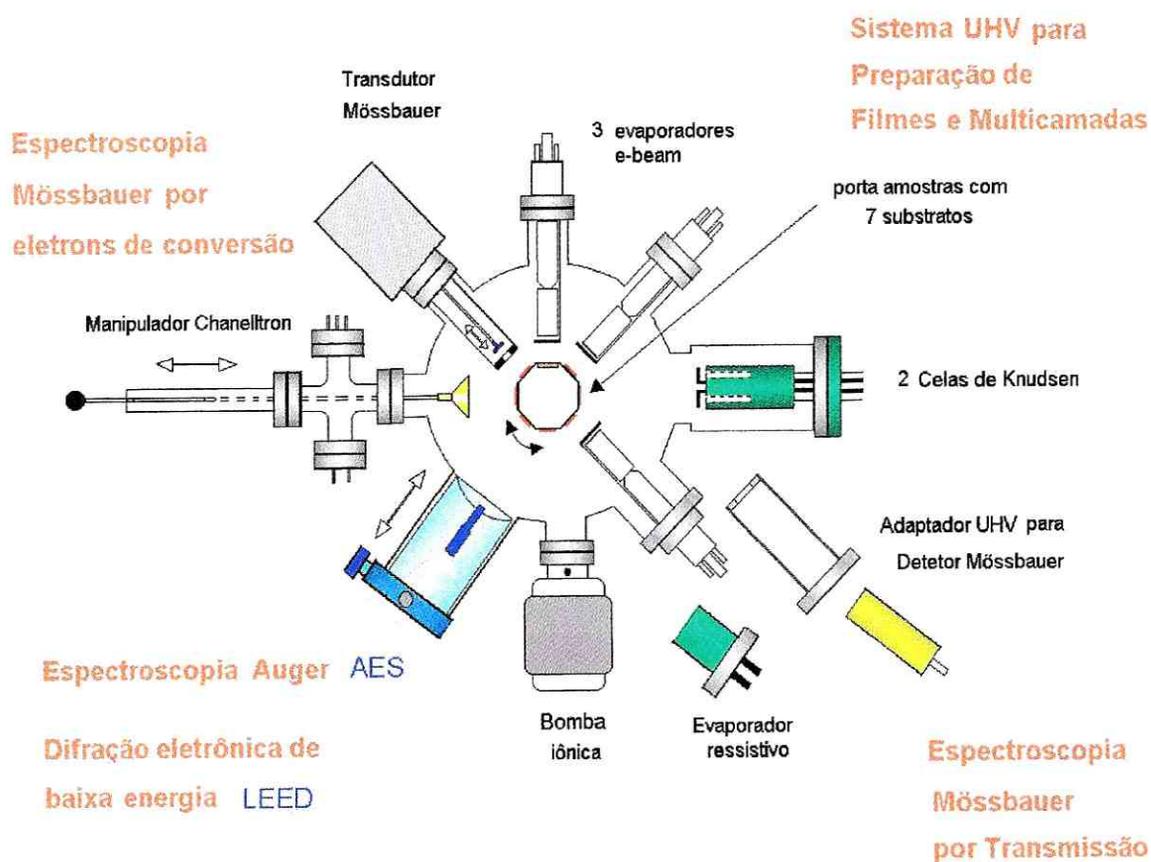
*Fig 2.2 – Sistema criostato-evaporador Cryovac para a preparação e análise in situ de filmes em forma de ligas ou multicamadas*



*Fig 2.3 – Vista lateral do evaporador por electron beam.*

Muitas das facilidades apresentadas acima foram desenvolvidas durante a realização do trabalho desta tese. Em particular no criostato Cryovac foram instaladas as seguintes facilidades: um porta amostra com um bom acoplamento térmico de Índio que permite fazer até 7 amostras cada vez, conectores para UHV e fiação para as medidas de resistividade. Foram desenhadas e construídos os componentes de UHV para a instalação de um detetor tipo channeltron (da Sjuts Optotechnik) para experiências de CEMS assim como de espectroscopia Mössbauer por transmissão. Também foi instalado e testado com sucesso um dispositivo para fazer espectroscopia Auger e LEED (Low Electron Energy

Difraction), embora muitas destas facilidades não tenham sido usadas no presente trabalho, pelo curto espaço de tempo, ficam para um futuro próximo a exploração das mesmas. A seguir apresentamos uma figura com todas as facilidades de análise in situ, assim como a geometria em que estão instalados os evaporadores e os porta substratos.



*Fig. 2.4 – Vista superior do sistema criostato-evaporador Cryovac para a preparação e análise in situ de filmes em forma de ligas ou multicamadas.*

## 2.2 - Sobre a caracterização dos filmes.

### 2.2.1 - Filmes diluídos em Fe: Fe:Zn e Fe:Cd

Todos os filmes foram analisados *in situ* com medidas de espectroscopia Mössbauer. As medidas de resistividade também foram feitas *in situ* nas amostras, onde a presença do monômero foi confirmada.

Para fazer as medidas de resistividade tivemos que depositar 4 tiras de Ag usando uma máscara e sobre cada uma das tiras de Ag colamos fios de Cu - a cola usada foi uma solução de Ag. Para garantir sua estabilidade com o trabalho térmico colocamos por cima uma camada de verniz. As medidas de resistividade foram feitas usando o método das quatro pontas.

Tendo efetuado este procedimento, o substrato foi instalado na câmara de alto vácuo e deixado pronto para receber os vapores que serão condensados sobre sua superfície. Para o estudo da localização do Fe, usamos a técnica de espectroscopia Mössbauer (EM) e para o estudo do magnetismo fizemos medidas de EM com campo magnético externo assim como medidas de resistividade.

Todos os filmes preparados a baixas temperaturas foram analisados por EM *in situ* entre 7K e 300K, com a fonte e absorvedor na mesma temperatura. Nas amostras preparadas a temperatura ambiente tomamos um primeiro espectro *in situ* e os posteriores em baixas temperaturas foram feitos *ex situ* num sistema criogenico tipo ciclo fechado da APD-Cryogenics operando com temperaturas controladas no intervalo de 12K e 300K. Nestas medidas a temperatura da fonte foi sempre 300K.

### **2.2.2 - Multicamadas Fe/Zn e FeNi/WTi**

As medidas de magnetometria com campo no plano foram feitas num magnetômetro convencional tipo VSM (vibrating sample magnetometer) e destas obtivemos apenas o campo de saturação  $M_s$ , não foi possível obter os ciclos de histerese devido a dificuldades técnicas no equipamento.

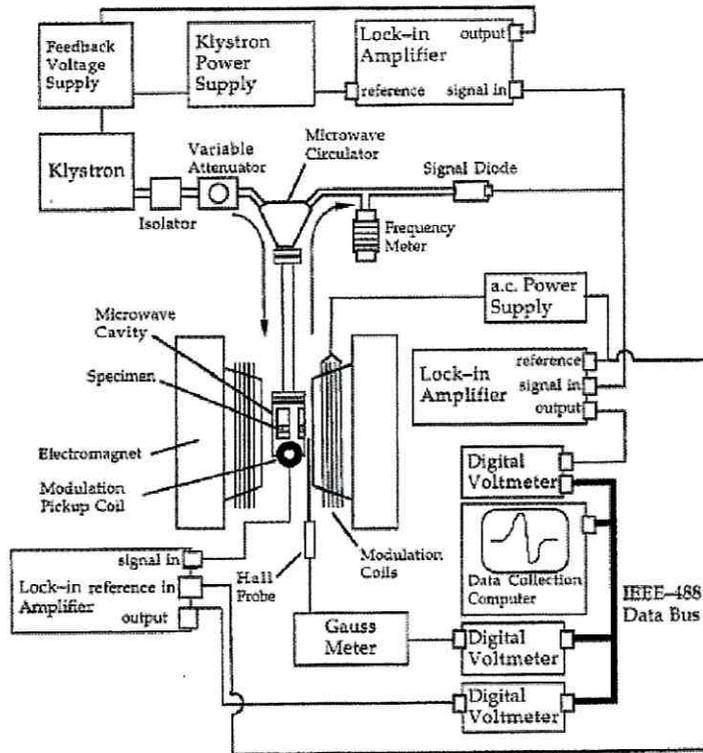
A caracterização estrutural foi feita num espectrometro de raios-X tipo Rigaku Miniflex e em algumas das multicamadas fizemos medidas de DRX em baixo ângulo ( $1.5^\circ - 10^\circ$ ) com a finalidade de determinar sua espessura.

As medidas de Ressonância ferromagnética foram feitas num espectrometro tipo Bruker ESP, operando na banda X numa uma frequência 9.8Mhz, utilizando campo magnético paralelo e perpendicular à superfície do filme. Destas medidas obtivemos os campos de ressonância paralelo e perpendicular, com estes dados e a magnetização de saturação ( $M_s$ ) obtivemos a razão giromagnética ( $\gamma$ ) e as constantes de anisotropia  $H_K$ .

A seguir apresentaremos com maior detalhe aspectos experimentais e teóricos da ressonância ferromagnética.

#### ***Detalhes experimentais:***

Nas medidas de FMR foi usado um espectrometro Bruker trabalhando na frequência de 9.8GHz – cujo diagrama com seus principais componentes é apresentado na figura 2.5. O espectrometro utiliza uma cavidade cilíndrica ressonante operando no modo  $TE_{012}$ . Em cada medida, o filme foi colado numa base de teflon (o teflon é um material não condutor e permeável as microondas) de tal maneira que o filme poderia absorver energia apenas do campo de rádio-freqüência



*Fig 2.5 – Setup experimental do equipamento de ressonância ferromagnética operando numa frequência de 9.8GHz.*

#### **Detalhes teóricos:**

A ressonância do spin eletrônico em materiais ferromagnéticos(FMR) é diferente da ressonância do spin eletrônico em materiais não magnéticos (EPR) devido à presença de grandes campos demagnetizantes e de anisotropia presentes nos materiais ferromagnéticos. No caso de EPR, a condição de ressonância que relaciona o campo aplicado  $H_0$  e a frequência da micro onda do experimento é dada por :

$$\omega = \gamma H_0$$

onde  $\gamma$  é a razão giromagnética do spin eletrônico.

Em materiais ferromagnéticos o spin eletrônico é afetado pelo campo magnético estático externo  $\mathbf{H}$ , pelo campo rádio-freqüência (rf)  $\mathbf{h}$ , pelo campo demagnetizante  $H_0 = DM$  e pelo campo magnetocristalino de anisotropia  $H_A = 2K/M$ .

O campo  $\mathbf{h}$  sempre é perpendicular ao campo magnético externo  $\mathbf{H}$  e paralelo a superfície do filme. O campo  $\mathbf{H}$  pode ser aplicado formando qualquer ângulo com a superfície do filme. A equação de movimento para a magnetização do filme é dado pela equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG):

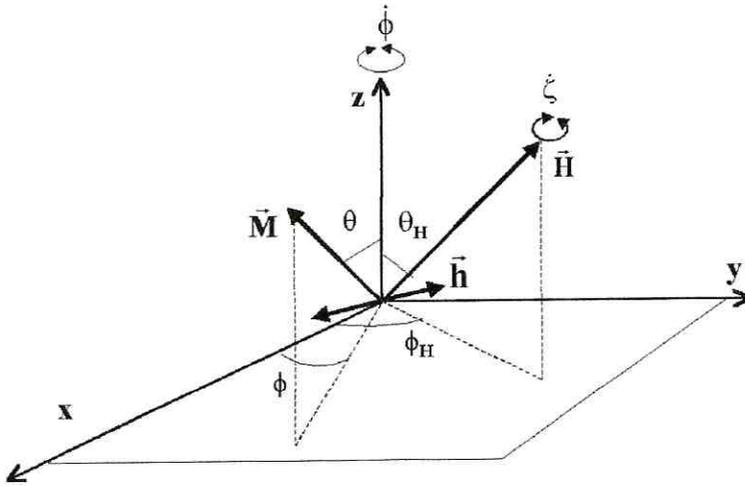
$$\frac{d\vec{\mathbf{M}}}{dt} = -\gamma[\vec{\mathbf{M}} \times (\vec{\mathbf{H}} + \vec{\mathbf{H}}_{\text{eff}})] + \frac{G}{\gamma M^2} \left( \vec{\mathbf{M}} \times \frac{\partial \vec{\mathbf{M}}}{\partial t} \right)$$

onde  $\mathbf{H}$  é o campo magnético estático,  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  é o campo magnético efetivo que inclui o campo magnético de microonda  $\mathbf{h}(t)$ , o campo demagnetizante e o campo de anisotropia magnetocristalina.  $G$  é o parâmetro de damping de Gilbert.

Para obter a freqüência de ressonância deve-se resolver a equação diferencial de LLG ou, de outra maneira mais simples, expressar as equações de movimento em termos da energia livre total  $V$  em lugar de campos efetivos.

A freqüência de ressonância em termos da energia livre será obtida resolvendo as equações lagrangianas de movimento:  $L = T - V$ , onde  $V$  é a energia livre do sistema magnético.

$$L = T - V(\phi, \theta) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_\alpha} = 0$$



*Figura 2.6 Sistema coordenado com os campos e a magnetização do sistema magnético.*

A precessão da magnetização  $\vec{M}_S$  ao redor do eixo fixo  $z$  (direção do campo magnético externo) pode ser comparado ao problema clássico do pião que possui momento de inércia igual a  $(0, 0, A)$  e ângulos de Euler  $\phi, \theta$  e  $\zeta$ , onde  $\zeta$  é o ângulo que descreve a rotação do pião ao redor de seu eixo de simetria, e o pião gira ao redor do eixo  $z$  com velocidade angular  $\vec{\omega} = \dot{\phi} \vec{k}$ ; a componente desta velocidade sobre o vetor que define a velocidade  $\dot{\zeta}$  é  $\omega \cos \theta$ :

$$T = \frac{1}{2} A (\dot{\zeta} + \dot{\phi} \cos \theta)^2, V(\phi, \theta)$$

substituindo estas energias na equação de Lagrange obtemos:

$$q_{\alpha=\phi} \rightarrow \frac{d}{dt} [A(\dot{\zeta} + \dot{\phi} \cos \theta) \cos \theta] + \frac{\partial}{\partial \phi} V = 0 \dots \dots \dots (1)$$

$$q_{\alpha=\theta} \rightarrow \frac{d}{dt} [0] + A(\dot{\zeta} + \dot{\phi} \cos \theta) \dot{\phi} \sin \theta + \frac{\partial}{\partial \theta} V = 0 \dots (2)$$

$$q_{\alpha=\zeta} \rightarrow \frac{d}{dt} [A(\dot{\zeta} + \dot{\phi} \cos \theta)] = 0 \dots \dots \dots (3)$$

na expressão (3) podemos supor que:

$$\frac{d}{dt} [A(\dot{\zeta} + \dot{\phi} \cos \theta)] = 0 \Rightarrow A(\dot{\zeta} + \dot{\phi} \cos \theta) = \text{constante} = \frac{M_s}{\gamma}$$

inserindo esta constante de movimento nas expressões 1 e 2, obtemos:

$$\frac{M_s}{\gamma} (\text{sen } \theta) \dot{\theta} - \frac{\partial}{\partial \phi} V = 0 \quad (1')$$

$$\frac{M_s}{\gamma} (\text{sen } \theta) \dot{\phi} + \frac{\partial}{\partial \theta} V = 0 \quad (2')$$

O campo magnético aplicado sobre o sistema é suficientemente grande tal que  $\mathbf{M}_s$  se afasta por pequenos ângulos da orientação de equilíbrio  $(\theta_0, \phi_0)$

$$\phi = \phi_0 + \Delta\phi$$

$$\theta = \theta_0 + \Delta\theta$$

a aproximação para o  $\text{sen } \theta$ , sendo que  $\text{sen}(\Delta\theta) \cong \Delta\theta$  e  $\text{cos}(\Delta\theta) \cong 1$ , é:

$$\text{sen}(\theta_0 + \Delta\theta) = \text{sen } \theta_0 \text{cos } \Delta\theta + \text{cos } \theta_0 \text{sen } \Delta\theta \approx \text{sen } \theta_0 + \Delta\theta \text{cos } \theta_0$$

variações de  $\Delta\theta$  e  $\Delta\phi$  são:

$$\Delta\phi = a e^{i\omega t} \Rightarrow \dot{\phi} = i\omega \Delta\phi$$

$$\Delta\theta = b e^{i\omega t} \Rightarrow \dot{\theta} = i\omega \Delta\theta$$

Uma expansão em série de Taylor da energia potencial ao redor da posição de equilíbrio  $(\phi_0, \theta_0)$  é dada por:

$$V(\theta, \phi) = V(\theta_0, \phi_0) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} (\Delta\theta)^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} (\Delta\phi)^2 + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial \phi \partial \theta} \Delta\theta \Delta\phi \right] + \dots$$

na relação indicada acima para o  $V(\phi, \theta)$  apenas consideramos os termos de segunda ordem em  $\Delta\phi$  e  $\Delta\theta$  já que estamos interessados só nas formas lineares de  $\Delta\phi$  e  $\Delta\theta$  nas derivadas parciais em  $\phi$  e  $\theta$  da energia  $V$ :

$$\frac{\partial}{\partial\phi} V(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial\phi^2} 2(\Delta\phi) \frac{\partial}{\partial\phi} (\Delta\phi) + \frac{\partial^2 V}{\partial\phi\partial\theta} (\Delta\theta) \frac{\partial}{\partial\phi} (\Delta\phi) = \frac{\partial^2 V}{\partial\phi^2} \Delta\phi + \frac{\partial^2 V}{\partial\phi\partial\theta} \Delta\theta$$

a derivada parcial em relação ao  $\theta$  é obtida de maneira análoga. Assim, inserindo estas quantidades nas equações 1' e 2' obtemos as equações 4 e 5

$$\begin{aligned} \frac{M_s}{\gamma} (\text{sen } \theta_0 + \Delta\theta \cos \theta_0) i\omega \Delta\theta - \frac{\partial^2 V}{\partial\phi^2} \Delta\phi - \frac{\partial^2 V}{\partial\phi\partial\theta} \Delta\theta = 0 \\ \left[ i\omega \frac{M_s}{\gamma} \text{sen } \theta_0 - \frac{\partial^2 V}{\partial\phi\partial\theta} \right] \Delta\theta - \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial\phi^2} \right] \Delta\phi = 0 \dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{M_s}{\gamma} (\text{sen } \theta_0 + \Delta\theta \cos \theta_0) i\omega \Delta\phi + \frac{\partial^2 V}{\partial\theta^2} \Delta\theta + \frac{\partial^2 V}{\partial\phi\partial\theta} \Delta\phi = 0 \\ \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial\theta^2} \right] \Delta\theta + \left[ i\omega \frac{M_s}{\gamma} \text{sen } \theta_0 + \frac{\partial^2 V}{\partial\phi\partial\theta} \right] \Delta\phi = 0 \dots (5) \end{aligned}$$

As equações 4 e 5 são homogêneas e sua solução será possível se o determinante dos coeficientes de  $\Delta\phi$  e  $\Delta\theta$  for igual a zero:

$$-\left[ \omega \frac{M_s}{\gamma} \text{sen } \theta_0 \right]^2 - \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial\phi\partial\theta} \right]^2 + \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial\theta^2} \right] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial\phi^2} \right] = 0$$

Assim obtemos a equação de Smit and Beljers[26] que permitirá encontrar a frequência de ressonância a partir das energias livres.

$$\omega = \frac{\gamma}{M_s \sin \theta_0} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} - \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial \phi \partial \theta} \right]^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

O termo devido ao damping não é considerado devido ao seu pequeno valor.

A seguir, obtemos as equações que relacionam os campos de ressonância e as anisotropias com a frequência de ressonância; para o caso particular de um filme fino magnético de estrutura cúbica crescendo na direção [001], o campo magnético DC é aplicado paralelo ao plano do filme e perpendicular ao campo de rádio-freqüência  $\mathbf{h}$ . Os vetores que definem o campo magnético aplicado e a magnetização são:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{M}} &= M(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \\ \vec{\mathbf{H}} &= H(\sin \theta_H \cos \phi_H, \sin \theta_H \sin \phi_H, \cos \theta_H) \end{aligned}$$

a energia Zeeman devida à interação da magnetização com o campo magnético é:

$$E_{Zeeman} = -\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{M}}$$

Um filme fino de estrutura cúbica crescendo na direção cristalográfica [001] geralmente possui simetria tetragonal assim a energia de anisotropia é:

$$\begin{aligned} E_{anisotropia} &= -K_2 \alpha_z^2 - \frac{1}{2} K_{4\perp} \alpha_z^4 - \frac{1}{2} K_{4\parallel} (\alpha_x^4 + \alpha_y^4) + \dots \\ &= -K_2 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} K_{4\perp} \cos^4 \theta - \frac{1}{8} K_{4\parallel} (3 + \cos 4\phi) \sin^4 \theta + \dots \end{aligned}$$

onde  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$ ,  $\alpha_z$  são os cossenos diretores da magnetização de saturação em relação aos eixos cristalográficos [100], [010], [001];  $K_2$ ,  $K_{4\perp}$  e  $K_{4\parallel}$  são os termos de anisotropia magnética de segunda e quarta ordem; geralmente  $K_{4\perp}$  e  $K_{4\parallel}$  são iguais em sistemas que possuem simetria cúbica; na literatura é costume nomear estas constantes como  $K_1 = K_{4\parallel} = K_4$ .

Se a magnetização está levemente fora do plano do filme gerará uma densidade de “carga” magnética superficial que resultará numa energia de demagnetização:

$$E_{anisotropia}^{forma} = \frac{1}{2} 4\pi D M^2 \cos^2 \theta$$

onde  $M \cos \theta$  é a componente de  $M$  perpendicular ao plano do filme e  $4\pi D$  é o coeficiente de demagnetização.  $D=1$  num filme contínuo é infinito.

Com as energias definidas acima e a relação encontrada por Smit e Beljers[26] obtemos a frequência de ressonância no caso em que campo magnético aplicado é paralelo ao plano do filme. As derivadas parciais de segunda ordem nas coordenadas angulares  $\theta$  e  $\phi$ , são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \theta} = & MH(\sin \theta \cos \phi \sin \theta_H \cos \phi_H + \sin \theta \sin \phi \sin \theta_H \sin \phi_H + \cos \theta \cos \theta_H) + \\ & 2K_2 \cos 2\theta - 2K_{4\perp} (3 \cos^2 \theta \sin^2 \theta - \cos^4 \theta) - \frac{K_{4\parallel}}{2} (3 + \cos 4\phi)(3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \sin^4 \theta) \\ & - 4\pi D M^2 \cos 2\theta \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \phi \partial \phi} = MH(\sin \theta \cos \phi \sin \theta_H \cos \phi_H + \sin \theta \sin \phi \sin \theta_H \sin \phi_H) + 2K_{4\parallel} \cos 4\phi \sin^4 \theta$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \phi} = MH(\cos \theta \sin \phi \sin \theta_H \cos \phi_H - \cos \theta \cos \phi \sin \theta_H \sin \phi_H) + 2K_{4\parallel} \sin 4\phi \sin^3 \theta \cos \theta$$

Se o campo magnético aplicado é paralelo ao plano do filme então a magnetização também deve estar sobre o plano do filme, assim temos que:

$$\theta = \theta_H = \frac{\pi}{2} \dots \Rightarrow H = H_{\parallel}$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2} \left[ \left( MH_{\parallel} (\cos\phi \cos\phi_H + \sin\phi \sin\phi_H) - 2K_2 + \frac{K_{4\parallel}}{2} (3 + \cos 4\phi) + 4\pi DM^2 \right) \times \right. \\ \left. \left( MH_{\parallel} (\cos\phi \cos\phi_H + \sin\phi \sin\phi_H) + 2K_{4\parallel} \cos 4\phi \right) \right]$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[ H_{\parallel} \cos(\phi - \phi_H) - \frac{2K_2}{M} + \frac{K_{4\parallel}}{2M} (3 + \cos 4\phi) + 4\pi DM \right] \left[ H_{\parallel} \cos(\phi - \phi_H) + \frac{2K_{4\parallel}}{M} \cos 4\phi \right]$$

Na condição de paralelismo entre os vetores campo magnético e magnetização,  $\phi = \phi_H$ , e se desconsiderarmos a constante de anisotropia de quarto ordem, obtemos:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_{\parallel} (H_{\parallel} + 4\pi M_{eff}) \quad (\mathbf{a})$$

$$4\pi M_{eff} = 4\pi M - \frac{2K_2}{M}$$

Embora a expressão de Smit e Beljers[26] tenha sido muito útil para encontrar a frequência de ressonância quando o campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$  é paralelo ao plano do filme, esta relação não é apropriada quando  $\mathbf{H}$  é perpendicular ao filme, já que a relação fica indeterminada quando  $\theta=0$ .

Um trabalho posterior feito por Baselgia e colaboradores[27] encontrou uma expressão que facilmente é reduzida a de Smit e Beljers para o caso de  $\mathbf{H}$  paralelo. A relação obtida por Baselgia e colaboradores é:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2} \left[ E_{\theta\theta} \left( \frac{E_{\phi\phi}}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} E_{\theta} \right) - \left( \frac{E_{\theta\phi}}{\sin \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{E_{\phi}}{\sin \theta} \right)^2 \right]$$

utilizando esta relação pode-se obter a expressão correspondente no caso do  $\mathbf{H}$  perpendicular ao plano do filme:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{\perp} - 4\pi M + \frac{2(K_2 + K_{4\perp})}{M} \quad (\mathbf{b})$$

As relações (a) e (b) são as equações básicas na teoria da ressonância ferromagnética.

## Capítulo 3

### Ligas diluídas de Fe, Sistemas: Fe:Cd e Fe:Zn

Neste capítulo apresentaremos os resultados e discutiremos as medidas in situ de EM e resistividade para os filmes  $^{57}\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ ;  $0,4 < x < 1,0$ ;  $\text{M} = \{\text{Cd}, \text{Zn}\}$ . Em todos os casos as composições indicadas correspondem a valores nominais, e estas foram monitoradas conforme foi explicado no capítulo 1. Os filmes preparados com as correspondentes temperaturas do substrato ( $T_s$ ) durante a evaporação são os seguintes:

#### Sistema Fe:Zn

1.  **$\text{Fe}_{0,005}\text{Zn}_{0,995}$ ,  $T_s=16\text{K}$ ,**
2.  **$\text{Fe}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}$ ,  $T_s=16\text{K}$ ,**
3.  **$\text{Fe}_{0,006}\text{Zn}_{0,994}$ ,  $T_s=300\text{K}$ ,**
4.  **$\text{Fe}_{0,005}\text{Zn}_{0,995}$ ,  $T_s=300\text{K}$ .**

#### Sistema Fe:Cd

5.  **$\text{Fe}_{0,006}\text{Cd}_{0,994}$ ,  $T_s=16\text{K}$ ,**
6.  **$\text{Fe}_{0,015}\text{Cd}_{0,985}$ ,  $T_s=300\text{K}$ ,**
7.  **$\text{Fe}_{0,008}\text{Cd}_{0,992}$ ,  $T_s=300\text{K}$ ,**
8.  **$\text{Fe}_{0,004}\text{Cd}_{0,996}$ ,  $T_s=16\text{K}$ ,**

### 3.1 - Apresentação dos resultados para o sistema Fe:Zn

Entre 0 - 5.9 at.% Fe no diagrama de fase em equilíbrio da liga Fe-Zn não existe solubilidade (como mostrado na figura 1.3) e acima desta concentração aparecem vários intermetálicos sendo o mais próximo a fase  $\zeta$ :  $Zn_{13}Fe(5.9 - 7.1 \text{ at}\%Fe)$ . Na literatura existem estudos Mössbauer para todos os intermetálicos[28], o que facilitará nosso estudo quando tivermos que identificar as fases relacionadas com os parâmetros hiperfinos obtidos.

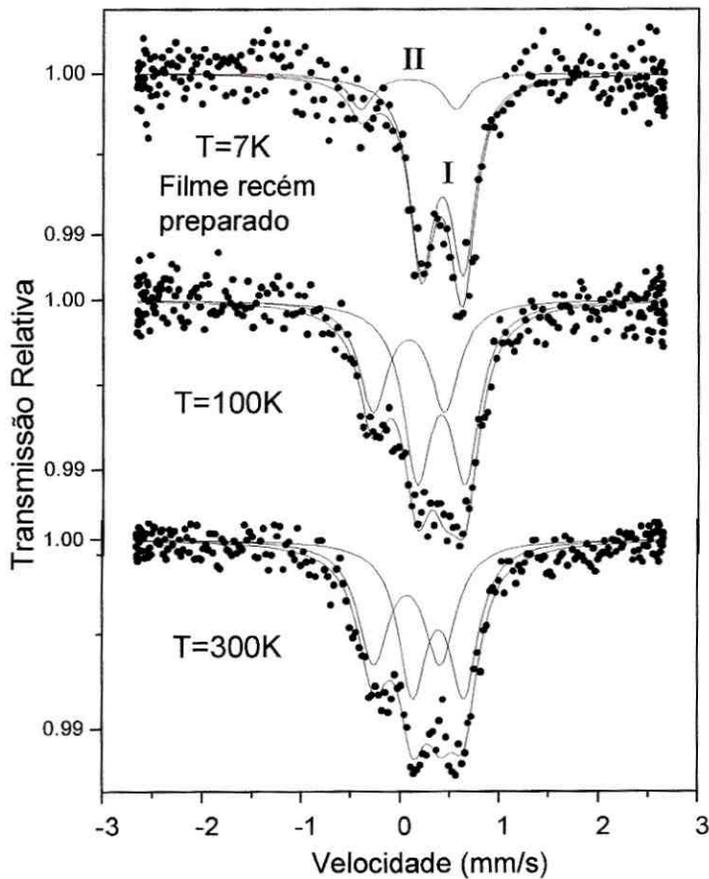
A seguir apresentaremos os resultados para este sistema começando pelas amostras sob a forma de filmes de Zn com baixa concentração de Fe, preparadas a baixas temperaturas.

#### 3.1.1 - Filme $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ ( $T_s=16K$ )

Os espectros Mössbauer medidos a várias temperaturas são apresentados na figura 3.1. Na temperatura de 7K o espectro consiste principalmente de um dubleto assimétrico centrado na velocidade de 0.53 mm/s. Com o tratamento térmico essa assimetria vai diminuindo e aparece um pico na região de baixas velocidades e um outro pico numa velocidade intermédia entre os dois picos do dubleto mais intenso encontrado no espectro medido a 7K.

O modelo de ajuste que melhor descreve estas mudanças consiste de dois dubletos: um principal, centrado em 0.53 mm/s (dubleto I), e outro, com DI em 0,08 mm/s (dubleto II), responsável pela assimetria no espectro em 7K. A área do dublete principal diminui em favor da área da segunda componente o que poderia estar indicando a ocorrência de um

processo difusivo que propicia a formação de agregados de Fe. O deslocamento isomérico de 0.08mm/s é próximo ao do  $\alpha$ -Fe, o que confirma esta suposição. A presença destes clusters de Fe é devido a um problema que tivemos durante o crescimento do filme. Em algum momento durante a evaporação terminou a quantidade de Zn que tinha o cadinho de alumina. Assim durante um intervalo de tempo depositamos apenas Fe. Os resultados destes ajustes são apresentados na figura 3.1 e na tabela 3.1.



**Fig 3.1** –Espectro Mössbauer *in situ* em função da temperatura para o filme  $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ ,  
( $T_s=16K$ ).

**Tabela 3.1.-** Parâmetros hiperfinos do filme  $Fe_{0,005}Zn_{0,995}$ ,  $T_s=16K$ , obtidos em diferentes temperaturas.

T(K)	Dubleto I				Dubleto II			
	DI(mm/s)	DQ(mm/s)	W(mm/s)	Area(%)	DI(mm/s)	DQ(mm/s)	W(mm/s)	Area(%)
7	0.19(1)	0.97(1)	0.32	16	0.53(1)	0.42(1)	0.32	84
100	0.19(1)	0.73(1)	0.32	39	0.52(1)	0.48(1)	0.32	61
300	0.19(1)	0.67(1)	0.32	47	0.51(1)	0.50(1)	0.32	53

### 3.1.2 - Filme $Fe_{0,01}Zn_{0,99}$ ( $T_s=16K$ )

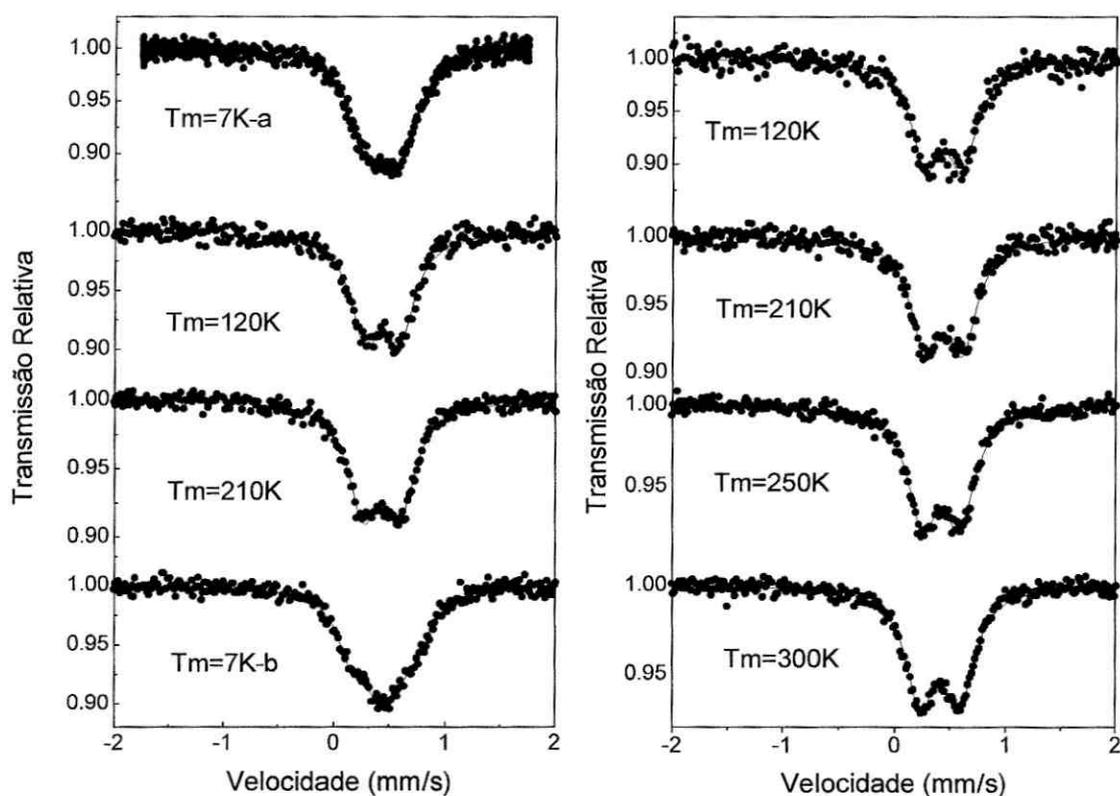
Como já foi mencionado, o controle da taxa de deposição do Zn durante o crescimento dos filmes dificultou muito a obtenção de boas amostras. O problema principal é que devido às baixas concentrações de Fe envolvida para conseguir uma boa relação sinal ruído os filmes devem ser bastante grossos. Assim, é necessário depositar os metais por um tempo relativamente grande (aproximadamente 2 horas), sendo que o tempo de deposição depende também de quanto material dispomos em cada forminho.

A evaporação do Zn em geral apresenta dois problemas:

1. Devido a sua menor densidade é necessário muito mais material quando comparado com o Cd,  $D(Zn)=7.13 \text{ g/cm}^3$ ,  $D(Cd)=8.65 \text{ g/cm}^3$ . Assim, para ter sucesso na preparação de amostras de Zn com baixa concentração de Fe é necessário aumentar a capacidade dos forminhos.
2. É muito importante monitorar as taxas durante o crescimento dos filmes.

Com a finalidade de resolver estes problemas, tivemos que utilizar um forinho de maior capacidade e instalamos um cristal piezoelétrico adicional, protegido por um obturador.

Depois que resolvemos estes problemas fizemos uma nova amostra contendo 1at% de Fe com  $T_s=16K$ . Os espectros in situ coletados desde 7K até 300K são apresentados na figura 3.2. Devido à concentração escolhida para o Fe, o espectro acusou a presença de um pequeno desdobramento magnético.



*Fig 3.2 –Espectro Mössbauer in situ em função da temperatura para o filme*

*$Fe_{0.01}Zn_{0.99}$ , ( $T_s=16K$ ).*

O primeiro espectro medido a 7K apresenta uma única linha larga com uma assimetria no lado direito. Fizemos uma outra medida de EM `a temperatura de 120K e o espectro tornou-se paramagnético com largura de linha de 0.32mm/s e  $DQ=0,28\text{mm/s}$ . A assimetria observada no espectro medido em 7K poderia ser devida a uma distribuição de sítios de Fe que possuem deslocamentos isoméricos levemente diferentes ou devido a um campo magnético hiperfino, o fato desta simetria desaparecer a 120K sugere que estamos diante de um Bhf e não de uma distribuição de QS e IS. Com um tratamento térmico até 160K e o posterior resfriamento até 7K, observamos que o espectro continua apresentando um desdobramento magnético só que agora este é simétrico, como uma indicação de que houve uma mudança na orientação relativa de QS e Bhf. O valor de campo magnético hiperfino obtido a 7K é de 0.80(1) e 1.16(1)T para as medidas antes e depois do tratamento térmico, respectivamente. A atribuição desta fase não poderia ser o intermetálico mais próximo do diagrama de fase em equilíbrio,  $\xi\text{-FeZn}_{13}$ , já que esta fase possui parâmetros hiperfinos diferentes,  $DI=0.49\text{ mm/s}$  e  $DQ=0.15\text{ mm/s}$ [28], e em nosso caso encontramos  $DI=0.52\text{ mm/s}$  e  $DQ=0.35\text{mm/s}$ . Continuando com o annealing até 300K o espectro apresentou uma maior simetria, e não foi formada outra fase o que é um indicativo que a atual fase é estável. Na tabela 3.2 apresentamos uma lista dos parâmetros hiperfinos para todas as medidas Mössbauer feitas nesta amostra.

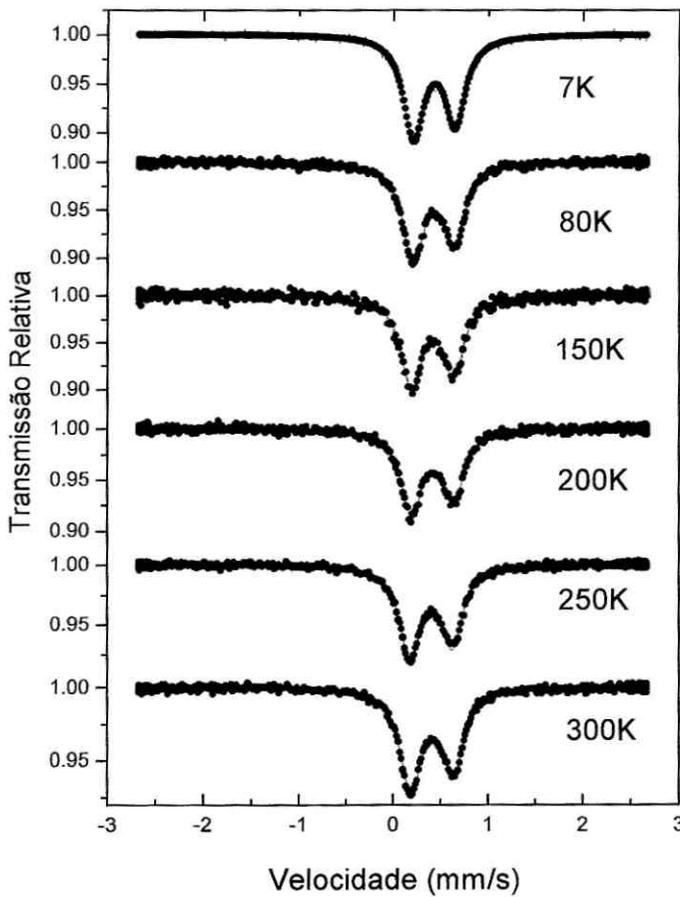
**Tabela 3.2.-** Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0,01}Zn_{0,99}$ ,  $T_s=16K$ , obtidos em diferentes temperaturas. Os DI estão dados em relação ao  $\alpha$ -Fe.

T(K)	DI(mm/s)	DQ(mm/s)	W(mm/s)	Bhf(T)	$\Theta$
7	0.53(1)	0.29(1)	0.30(1)	0.80(1)	$60^\circ$
140	0.53(1)	0.32(1)	0.32(1)		
160	0.53(1)	0.33(1)	0.33(1)		
7	0.54(1)	0.28(1)	0.30(1)	1.21(1)	$56^\circ$
120	0.52(1)	0.33(1)	0.33(1)		
210	0.52(1)	0.33(1)	0.33(1)		
250	0.52(1)	0.33(1)	0.33(1)		
300	0.52(1)	0.35(1)	0.35(1)		

### 3.1.3 - Filme $Fe_{0,006}Zn_{0,994}$ ( $T_s=300K$ )

No filme anterior observamos que não ocorrem processos difusivos e que o Fe ocupa preferencialmente um único sítio, apesar da concentração de ferro usada (1%). Sendo assim, preparamos um novo filme com uma concentração menor de Fe, a temperatura ambiente e em condições de alto vácuo ( $10^{-8}$  mbar). Depois de feito o filme, imediatamente coletamos um espectro in situ. Este espectro apresentou uma única componente assimétrica paramagnética tipo dubleto, com uma largura de linha fina de 0,26mm/s. O DI corresponde aos mesmos encontrados no dubleto I dos filmes  $Fe_{0,005}Zn_{0,995}$  e  $Fe_{0,01}Zn_{0,99}$  preparados com  $T_s=16K$ . Coletamos também espectros a baixas temperaturas desde 7K com o propósito de ver alguma fase segregada e as únicas variações observadas correspondem às esperadas devido ao fator f. A assimetria poderia ser explicada pelo fato de haver uma segunda componente tipo singlete tal que seu DI coincide com a posição do pico da esquerda,  $DI \approx 0.35$ mm/s, o que seria um indicativo do Fe estar ocupando um sítio de simetria cúbica o

que pode ser atribuído a partículas de Fe (fcc ou bcc) ou uma liga de Fe-Zn de estrutura cúbica. Um estudo que descarta estas possibilidades será apresentado no seguinte filme. Neste item apresentaremos o ajuste dos espectros com apenas um único dubleto assimétrico. Os ajustes foram feitos com todos os parâmetros hiperfinos livres; ver tabela 3.3 e figura 3.3.

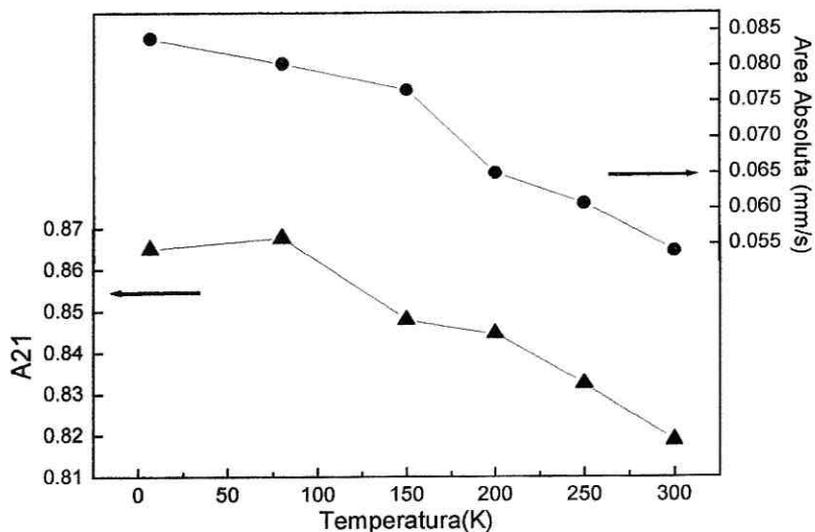


**Fig 3.3** –Espectros Mössbauer in situ em função da temperatura para o filme  $Fe_{0,006}Zn_{0,994}$  ( $T_s=300K$ ).

**Tabela 3.3** - Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.006}Zn_{0.994}$ ,  $T_s=300K$ , obtidos em diferentes temperaturas

$T(K)$	$DI(mm/s)$	$DQ(mm/s)$	$A2I$	$W(mm/s)$	$Area$ <i>absoluta(mm/s)</i>
7	0.53(1)	0.44(1)	0.8600	0.28(1)	0.08386
80	0.53(1)	0.44(1)	0.8677	0.28(1)	0.08028
150	0.53(1)	0.44(1)	0.8479	0.28(1)	0.07654
200	0.52(1)	0.45(1)	0.8445	0.28(1)	0.06498
250	0.53(1)	0.44(1)	0.8323	0.28(1)	0.06074
300	0.52(1)	0.45(1)	0.8187	0.28(1)	0.05402

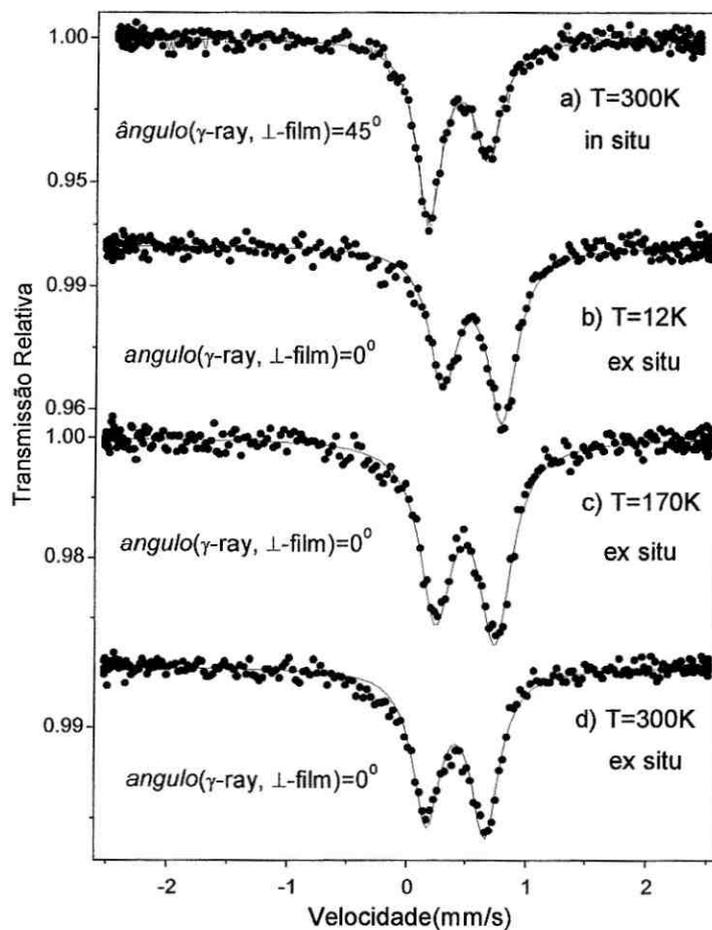
Na figura 3.4 apresentamos a curva que descreve a área relativa em função da temperatura. A área relativa  $A2I=A2/A1$  é definida como o quociente entre as áreas dos picos que estão a maior ( $A2$ ) e menor ( $A1$ ) velocidades. Esta escolha foi feita com base na determinação do sinal da interação quadrupolar obtida de medidas de TDPAD. Apresentamos também a área absoluta em função da temperatura; consideramos a área absoluta e não a área relativa porque o modelo de ajuste proposto possui apenas um único subspectro.



**Fig 3.4** – Áreas absolutas e áreas relativas  $A_{21}$  dos espectros Mössbauer *in situ* em função da temperatura de medida para o filme  $Fe_{0.006}Zn_{0.994}$  ( $T_s=300K$ ).

### 3.1.4 - Filme $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ ( $T_s=300K$ )

A assimetria observada nos espectros anteriores poderia ser devida a uma textura produzida durante a deposição ou a efeitos de anisotropias vibracionais. O DQ observado não varia com a temperatura, o que permitiria propor um modelo de ajuste com dois singletos centrados em cada linha do dubleto. Uma outra possibilidade é a de uma segunda componente tipo singlete, além do dubleto, com o DI na posição do pico de menor velocidade do dubleto. Estes possíveis modelos de ajuste foram descartados com a medida Mössbauer feita num ângulo de zero graus em relação à normal do filme; a troca da assimetria observada requer outras suposições.



**Fig 3.5 - Espectro Mössbauer in situ e ex situ em função da temperatura para o filme  $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ , ( $T_s=300K$ ).**

Da figura 3.5 pode ser observado que mudam as intensidades dos picos do dubleto com o ângulo entre a direção da radiação gama e a perpendicular ao filme. Na condição de medida in situ o ângulo é 45 graus enquanto que na medida ex situ o ângulo é 0 graus. Assim, para uma mesma temperatura de medida (300K) encontramos que o parâmetro de assimetria muda notoriamente. Ver tabela 3.4.

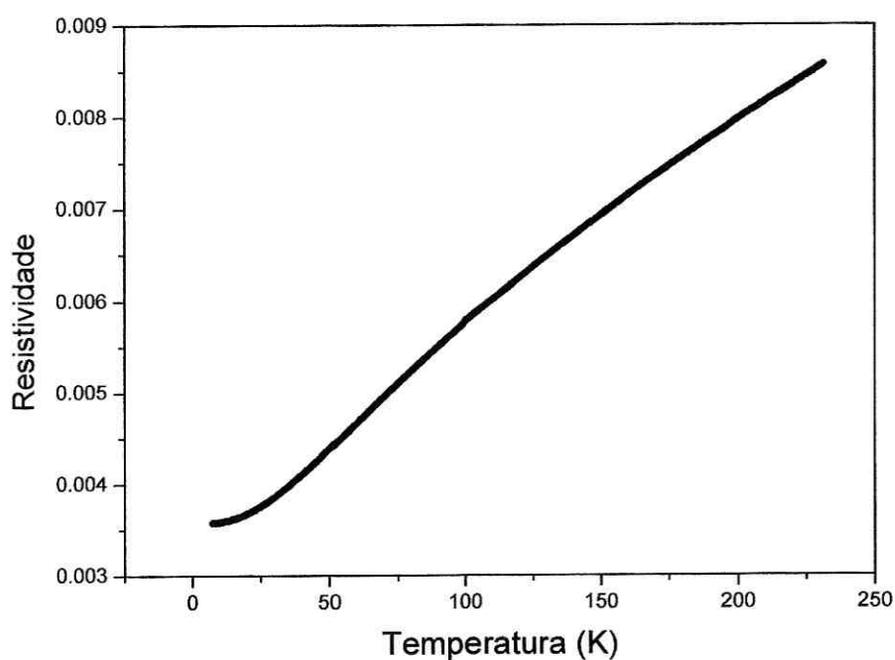
**Tabela 3.4** - Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ ,  $T_s=300K$ , obtidos em diferentes temperaturas. Os ângulos de medida são indicados na figura 3.5.

	$T(K)$	$DI(mm/s)$	$DQ(mm/s)$	$A_{12}$	Área absoluta
<i>In situ</i>	300	0.53(1)	0.49(1)	0.63	0.0419
<i>Ex situ</i>	300	0.53(1)	0.50(1)	1.07	0.0228
	170	0.60(1)	0.50(1)	1.13	0.0308
	70	0.65(1)	0.50(1)	1.29	0.0335
	12	0.66(1)	0.50(1)	1.27	0.0354

As variações no DI em baixas temperaturas são devidas ao efeito Doppler de Segunda ordem pois a fonte está a temperatura ambiente e o absorvedor está na temperatura indicada. Além disso a diferença das áreas absolutas a 300K *in situ* e *ex situ*, reflete diferentes condições experimentais. Os espectros obtidos confirmam a suposição de que temos uma textura ou uma anisotropia no fator  $f$  no filme e que o modelo adotado de uma única componente assimétrica está correto. Esta observação não descarta a possibilidade do filme possuir algum efeito devido a anisotropias vibracionais. Isto será analisado com maior detalhe na discussão ao final desta apresentação.

Dunlap e colaboradores [29] estudaram este sistema preparando as amostras por meios químicos sem conseguir obter a fase única do monômero. Em nosso trabalho os espectros possuem uma largura de linha estreita de 0.28(1)mm/s e apresentam uma única componente. Os parâmetros hiperfinos encontrados estão em concordância com os cálculos teóricos[13].

Depois de verificarmos que era possível obter o monômero em filmes preparados a 300K, decidimos fazer medidas de resistividade AC. Estas medidas foram bem sucedidas na primeira tentativa. O mesmo que não aconteceu com medidas similares em amostras preparadas a baixas temperaturas. A medida de resistividade AC é apresentada na figura 3.6, não tendo sido encontrado nenhum comportamento típico de efeito Kondo.



**Fig 3.6** – Resistividade AC *in situ* em função da temperatura para o filme  $Fe_{0,004}Zn_{0,996}$ ,  
( $T_s=300K$ ).

## Discussão Sistema Fe:Zn

### 3.1.5- Sobre a localização do Fe no Zn

O parâmetros hiperfinos encontrados nos espectros das amostras  $\text{Fe}_{0,005}\text{Zn}_{0,995}$  e  $\text{Fe}_{0,006}\text{Zn}_{0,994}$  preparadas a temperatura ambiente mostram a presença de um único sítio de Fe. Os parâmetros hiperfinos deste sítio,  $DI=0,53\text{mm/s}$  e  $DQ=0,49\text{mm/s}$ , não correspondem a nenhum dos intermetálicos reportados no diagrama de fase em equilíbrio. Assim, a atribuição deste sítio é do Fe ocupando sítios substitucionais na rede do Zn. As tendências observadas no estudo teórico apresentado por Terrazos e colaboradores [13] confirmam nossa suposição.

A estabilidade que este sítio apresenta é pouco comum em filmes que possuem solubilidade nula (abaixo de 5at.% de Fe no Zn não existe nenhuma solubilidade). Nos sistemas imiscíveis estudados em nosso laboratório, observamos que os processos de difusão ocorrem ainda abaixo de temperatura ambiente e a temperatura constante. A difusão reduz a fração do Fe como monômero, em alguns casos até zero, formando pequenas partículas de Fe. O sistema Fe:Cd apresenta este tipo de efeito e será apresentado mais adiante.

Na apresentação dos resultados discutimos os vários modelos que poderiam ajustar melhor o espectro assimétrico das medidas Mössbauer. A escolha apropriada foi a de um doblete assimétrico. A análise deste doblete poderia ser abordada considerando duas hipóteses:

1. A existência de uma textura produzida durante o crescimento do filme e que poderia ser verificada facilmente;

2. A existência de modos vibracionais anisotrópicos que geram fatores  $f$  diferentes para as transições  $\sigma$  e  $\pi$  da interação quadrupolar.

O efeito da anisotropia no fator  $f$  (fator de Debye-Waller) foi estudado pela primeira vez por Goldanskii[30]; a abordagem deste problema foi feita em siderita  $\text{FeCO}_3$  policristalina e num monocristal. No estudo da siderita policristalina foi extraída a quantidade  $(\langle z \rangle^2 - \langle x \rangle^2)$  e no monocristal foram obtidos individualmente as quantidades  $\langle z \rangle^2$  e  $\langle x \rangle^2$ .

Este problema foi abordado por Potzel et al.[31] num estudo Mössbauer de impurezas de  $^{67}\text{Zn}$  embebidas num monocristal de Zn. Neste sistema existem diferenças nos modos vibracionais ao longo do eixo  $c$  e no plano perpendicular a este eixo.

Já que as vibrações da rede é determinado pela matriz, é razoável esperar um comportamento parecido em impurezas de  $^{57}\text{Fe}$  embebidas em Zn. Assim, para discutirmos melhor esta questão, apresentamos a seguir as equações básicas do formalismo Goldanskii-Karyagin[30].

Num material isotrópico, a fração ressonante Mössbauer  $f(\theta, \varphi)$  é independente dos ângulos  $(\theta, \varphi)$  entre a direção de emissão dos raios gamma e os eixos principais do sistema do elipsóide que descreve as vibrações da rede. A dependência angular pode facilmente ser observada no espectro Mössbauer de uma amostra em pó.

Assim, no caso de uma amostra em pó, a transição com distribuição angular  $\Theta_J(\theta, \varphi)$  terá uma intensidade dada por:

$$I = I_J \cdot (CG)^2$$

$$\text{onde } I_J = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\theta, \varphi) \Theta_J(\theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi ,$$

CG são os coeficientes de Clebsh-Gordan e  $\theta$ ,  $\varphi$  são os ângulos polar e azimutal da direção de emissão da radiação gamma referido ao GCE.

$$\Theta_1(\theta, \varphi) = 4(1 + \eta^2/3)^{1/2} + (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\varphi)$$

$$\Theta_2(\theta, \varphi) = 4(1 + \eta^2/3)^{1/2} - (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\varphi)$$

os subíndices 1 e 2, estão associados às transições entre os estados:  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  e  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  respectivamente.

Em nosso caso, devido à simetria uniaxial que apresenta o Zn o parâmetro de assimetria é  $\eta=0$ . Assim a relação  $\Theta_1(\theta, \varphi)$  perde a dependência com a variável  $\varphi$ :

$$\Theta_1(\theta, \varphi): \quad \Theta_1(\theta) = 3(1 + \cos^2\theta) \quad ; \quad \Theta_2(\theta) = 5 - 3\cos^2\theta$$

com estas simplificações o fator  $f$  terá a seguinte forma:

$$f(\theta, \varphi) = f(\theta) = \exp[-k^2(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \cos^2\theta - k^2 \langle x^2 \rangle] = \exp[-\varepsilon \cos^2\theta - k^2 \langle x^2 \rangle]$$

$$\text{onde: } k = E_\gamma / \hbar c, \quad \varepsilon = k^2 (\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle);$$

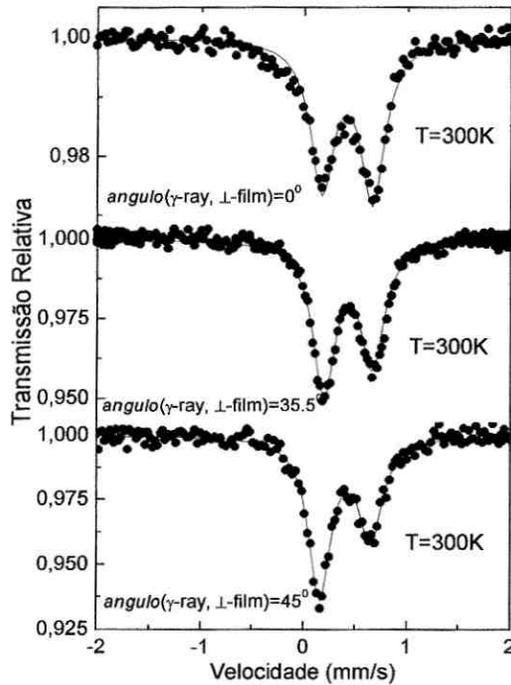
assim, a expressão final para a relação das intensidades é:

$$A_{21}(\varepsilon) = \left( \frac{\int_0^1 e^{-\varepsilon \cdot u^2} (1 + u^2) du}{\int_0^1 e^{-\varepsilon \cdot u^2} \left(\frac{5}{3} - u^2\right) du} \right), \quad \text{onde: } u = \cos\theta$$

resolvendo estas integrais usando o Matlab obtemos  $A_{21}$  em função de  $\varepsilon$ :

$$A_{21}(\varepsilon) = 3 \left( \frac{2\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{\varepsilon}) \varepsilon e^{\varepsilon} - 2\sqrt{\varepsilon} + \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{\varepsilon}) e^{\varepsilon}}{10\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{\varepsilon}) \varepsilon e^{\varepsilon} + 6\sqrt{\varepsilon} - 3\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{\varepsilon}) e^{\varepsilon}} \right) \quad (3.1)$$

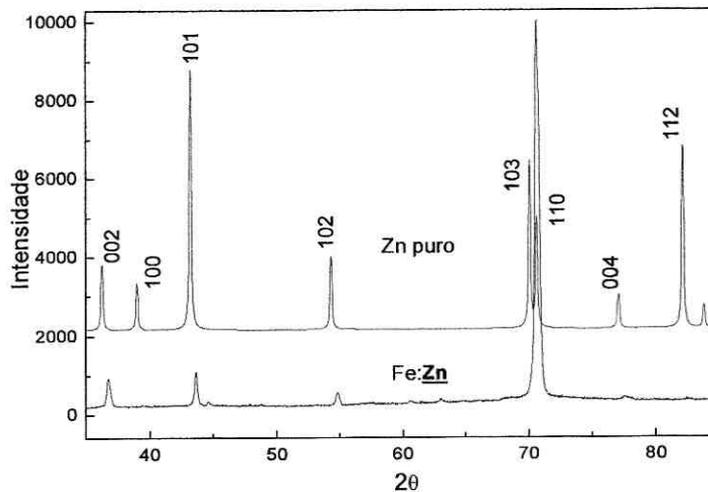
Para que a assimetria ( $A_{21} \neq 1$ ) seja devida apenas ao efeito Goldanskii[30], a quantidade  $A_{21}$  deve ser independente dos ângulos entre a direção de observação e a superfície da amostra. Quando há alguma dependência, deveria ser incluída na análise uma expressão que considere a orientação preferencial dos cristais (efeito de textura), o que tornará nossa análise mais complexa. Assim, com a finalidade de verificar a existência de alguma textura no filme tomamos vários espectros em diferentes ângulos (ver a figura seguinte).



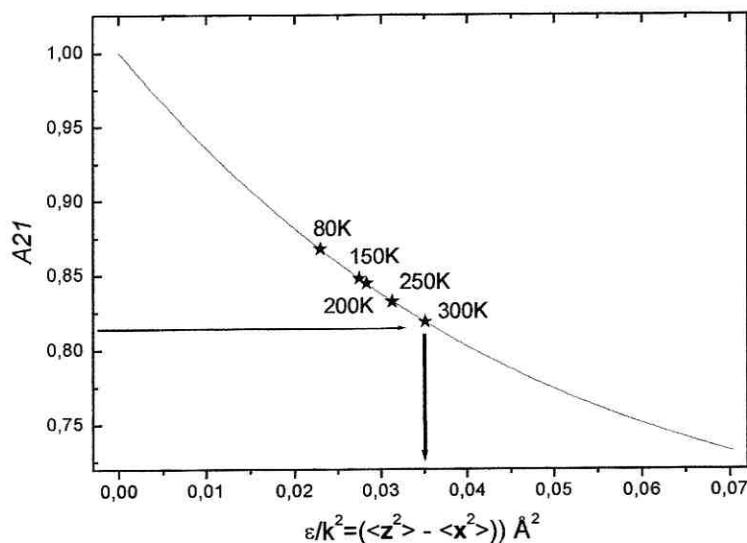
**Fig 3.7** – Espectros Mössbauer medidos em diversos ângulos entre a normal do filme e a direção de incidência da radiação gamma.

Dos espectros apresentados pode-se observar que há variações importantes da assimetria com o ângulo de incidência da radiação gamma e esta é mantida mesmo quando a medida foi feita utilizando o ângulo “mágico”  $54.7^\circ$ , onde se supõe que o efeito de textura é cancelado. O artifício do ângulo mágico é usado geralmente com amostras em pó, que depois de prensadas conservam parte de seus cristais orientados num ângulo pequeno em relação ao plano da amostra. Para verificarmos o observado nos espectros Mössbauer, fizemos uma medida de DRX e no espectro pode-se observar uma textura devida ao plano(110) ver figura 3.8.

As observações anteriores nos levam a concluir que as amostras de Fe:Zn preparadas a temperatura ambiente apresentam ambos efeitos: de textura e o efeito Goldanskii-Karyagin.



**Fig 3.8** – Espectro de difração de raios-x para do filme Fe:Zn comparado com uma amostra policristalina.



**Fig 3.9** – Gráfico da função (3.1) e a associação dos valores experimentais com os teóricos  $A_{21}$ .

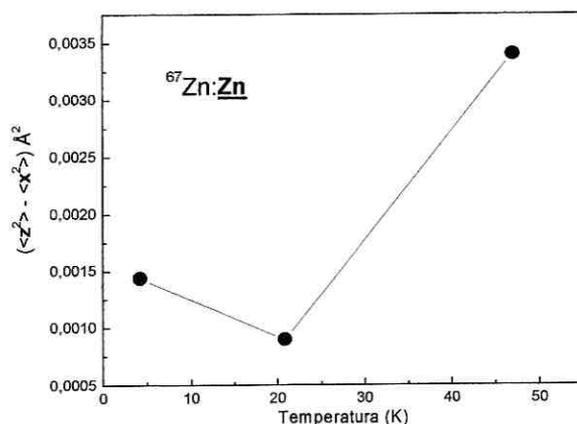
Utilizando a relação 3.1 e considerando apenas os quocientes das áreas  $A_{21}$  das medidas feitas próximas ao ângulo mágico ( $45^\circ$ ) e desprezando o efeito de textura podemos estimar a diferença entre os valores dos deslocamentos quadráticos médios em  $z$  ex.

**Tabela 3.5** – Valores de:  $(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle)$ , obtidos a partir da função 3.1.

$T(K)$	80	150	200	250	300
$A_{21}$	0,8677	0,8479	0,8445	0,8323	0,8187
$(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \text{Å}^2$	0,02299	0,0275	0,02835	0,03131	0,03512

Dos valores encontrados para  $(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle)$  podemos concluir que as forças da rede cristalina são maiores na direção perpendicular ao eixo  $c$  que na direção paralela a este

eixo. Um efeito semelhante foi encontrado anteriormente num estudo com base na espectroscopia Mössbauer do  $^{67}\text{Zn}$  [31], utilizando como amostra um monocristal de  $^{67}\text{Zn}:\underline{\text{Zn}}$ . Neste estudo foi encontrado que a diferença ( $\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$ ) segue um comportamento crescente com o aumento da temperatura ver figura 3.10:



*Fig 3.10 Diferença das variações dos deslocamentos quadráticos médios em função da temperatura como encontrado por Potzel et al.[31].*

Apesar da nossa análise não considerar o efeito da textura, os resultados são bastante próximos à realidade física e as tendências observadas seguem o mesmo comportamento do trabalho de Potzel. As diferenças na ordem de grandeza da quantidade ( $\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$ ) em relação a nosso estudo Fe: $\underline{\text{Zn}}$ , poderiam ser atribuídas: a uma interação fraca entre as estruturas eletrônicas do Fe e do Zn, ao menor raio iônico do átomo de Fe e ao fato do Zn possuir uma excepcionalmente alongada cela unitária com uma razão axial  $c/a$  muito maior que o valor “ideal” ( $=1.633$ ), dos metais hcp, e ao efeito de textura.

### 3.1.6- Sobre o magnetismo do Sistema Fe:Zn

Neste sistema, as medidas de resistividade foram feitas apenas na amostra preparada a temperatura ambiente e não foi possível fazer o mesmo nas amostras preparadas a baixas temperaturas porque o filme apresentou fraca aderência ao substrato. Nas medidas feitas, a curva de resistividade apresentou descontinuidades na região de baixas temperaturas e em altas temperaturas perdíamos o contato elétrico. Já as amostras preparadas a temperatura ambiente mostraram um bom comportamento.

A medida de resistividade não apresentou nenhum comportamento semelhante ao efeito Kondo, indicando que talvez o Fe não possua momento magnético ou que a temperatura Kondo ( $T_K$ ) (onde ocorre a blindagem do momento magnético) está acima dos 300K. É possível também que os efeitos da resistividade residual estejam ocultando o efeito Kondo.

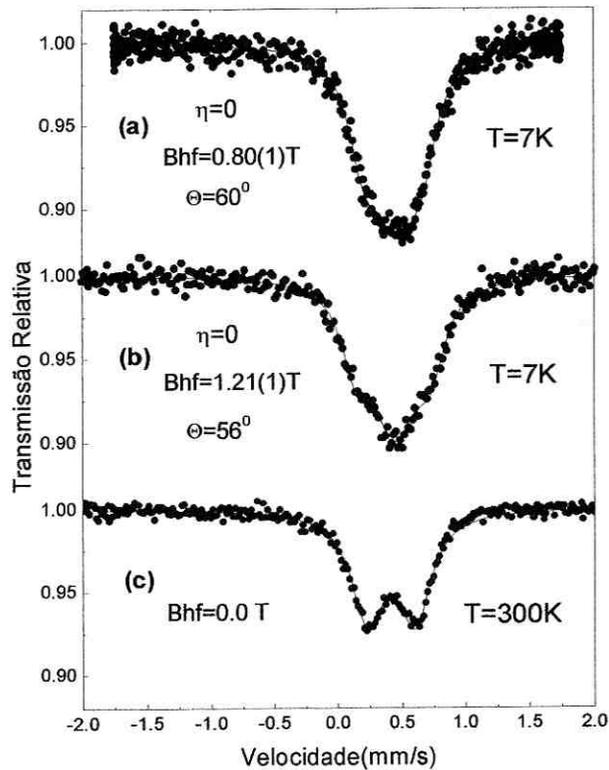
Numa discussão com o prof. William Brewer (Freie Universität Berlin), fomos informados que em recentes medidas de TDPAD feitas no seu grupo haviam encontrado que a temperatura Kondo neste sistema era de aproximadamente 400K.

Assim, da curva de resistividade apresentada para o sistema Fe:Zn não foi possível concluir nada em relação ao magnetismo do Fe embebido no Zn. Uma maneira alternativa de observar indiretamente o estado magnético do Fe poderia ser abandonar a condição de “isolamento” das impurezas de Fe, aproximando-as o suficiente tal que possamos observar efeitos de acoplamento magnético entre elas. Isto pode ser observado na amostra  $Fe_{0.01}Zn_{0.99}$  -  $T_S=16K$ , onde na temperatura de 7K o espectro Mössbauer apresenta um desdobramento magnético, e para temperaturas maiores o espectro possui uma única

componente paramagnética tipo dublete. Os parâmetros hiperfinos deste sítio são bastante próximos ao encontrado na amostra preparada a temperatura ambiente.

A seqüência em que foram feitas as medidas (apresentadas na figura 3.11) é a seguinte: (a) é o espectro tomado a 7K no filme recém preparado; (b) corresponde ao espectro medido a 7K depois de um tratamento térmico em 160K; (c) é o espectro medido a 300K. Para ajustar os espectros utilizamos a opção `Hamilt=True` do programa Normos '95, que consiste em usar a hamiltoniana total para uma interação combinada elétrica e magnética. Nos espectros medidos a 5K, o parâmetro de assimetria  $\eta$  foi considerado igual a zero, próprio para o Fe numa estrutura hcp. O melhor ajuste foi obtido com os ângulos  $\Theta$  igual a  $60^\circ$  e  $56^\circ$  para os espectros (a) e (b), respectivamente ( $\Theta$  é o ângulo que forma a componente  $V_{zz}$  do gradiente de campo elétrico e o campo magnético hiperfino  $B_{hf}$ ).

A figura foi montada de modo a manter a mesma escala para os três espectros, com a finalidade de apreciar melhor as mudanças com o annealing.



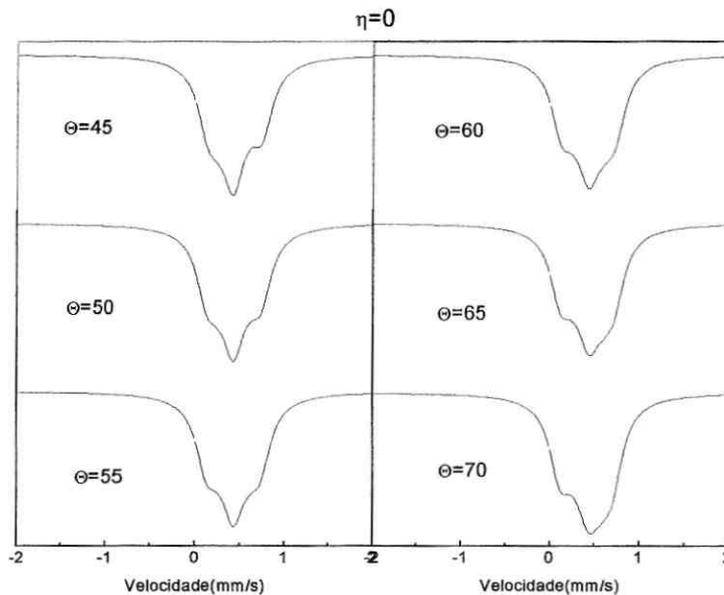
**Fig. 3.11** – Espectros Mössbauer *in situ* da amostra  $Fe_{0.01}Zn_{0.99}$  –  $T_s=16K$ , medida nas temperaturas indicadas na figura.

**Tabela 3.6.** – Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.01}Zn_{0.99}$ ,  $T_s=16K$ .

T(K)	DI(mm/s)	DQ(mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Bhf(T)	$\Theta$
7-a	0.53(1)	0.29(1)	0.30(1)	0.80(1)	$60^\circ$
7-b	0.54(1)	0.28(1)	0.30(1)	1.21(1)	$56^\circ$
300	0.52(1)	0.35(1)	0.33(1)	----	

O espectro (a) apresenta uma única linha larga assimétrica que corresponde a um Bhf de 0.8T com ângulo de  $60^\circ$ . Depois de um tratamento térmico por quatro dias a 160K o espectro foi novamente medido a 7K(b). Nesta temperatura o espectro apresentou uma

estrutura mais simétrica e um desdobramento magnético maior em 0.4T com relação ao espectro (a) (ver tabela 3.6). A mudança observada é consistente com a possível difusão de vacâncias aos contornos de grãos e a conseguinte remoção de átomos no sentido contrário, sendo que estes poderiam ser átomos de Fe ou Zn. No caso observado, entendemos que pelo aumento do desdobramento magnético depois do annealing há uma menor distância entre os átomos de Fe ou uma maior quantidade de átomos de Fe próximos entre si.



*Fig. 3.12– Simulação de espectro Mössbauer com diferentes ângulos  $\Theta$ ; em simetria axial.*

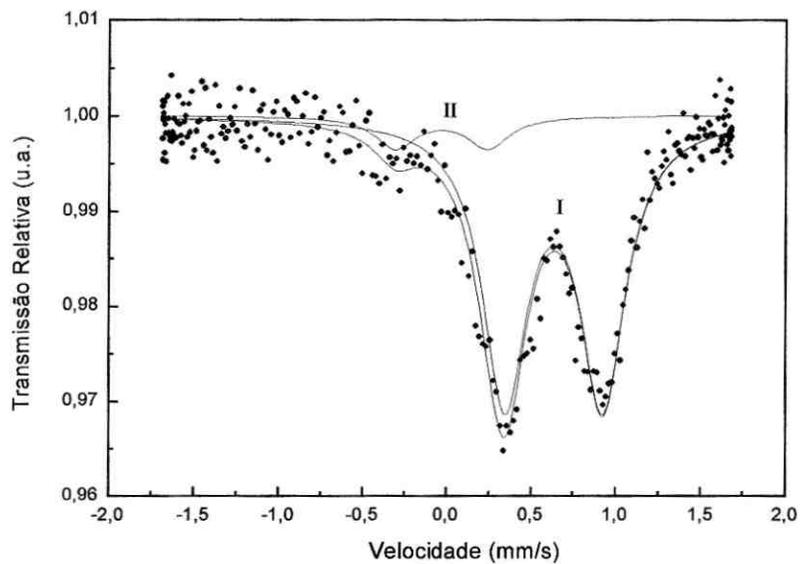
Para discutirmos melhor o ajuste feito no espectro(b), apresentamos uma simulação feita com  $\eta=0$ ,  $B_{hf}=1.4T$  e com vários valores do  $\Theta$ , destas simulações fica claro que o melhor ajuste do espectro(b) é quando  $\Theta=55^\circ$ . O ângulo encontrado é aproximadamente igual ao ângulo mágico  $\Theta=54.7^\circ$  usado nas aproximações onde a energia interação magnética Zeeman é maior do que a interação quadrupolar elétrica ( $e^2qQ \ll \mu \cdot H$ ). Nesta

aproximação, se a direção do campo magnético forma um ângulo igual a  $54.7^\circ$  com  $V_{zz}$ , então a interação total pode ser suposta devido apenas a uma interação magnética. Em nosso caso,  $\mu \cdot \mathbf{H} \cong 0.4 \text{ mm/s}$  e  $e^2 q Q = 0.7 \text{ mm/s} \Rightarrow e^2 q Q \gg \mu \cdot \mathbf{H}$  e assim não podemos usar esta aproximação. Embora isto não aconteça em nossas medidas, para um melhor ajuste do espectro, é necessário uma componente que tenha os picos 1, 2 e 5, 6 igualmente espaçados. Nesta amostra e na  $\text{Fe}_{0.005}\text{Zn}_{0.995}$  ( $T_s=16\text{K}$ ) apresentada na figura 3.1, se observa que aparentemente os filmes não apresentam nenhuma textura já que ambos subespectros, dobrete I, são simétricos. Assim, podemos supor que o  $V_{zz}$  possui direção aleatória

### 3.2 – Apresentação dos resultados, Sistema Fe:Cd

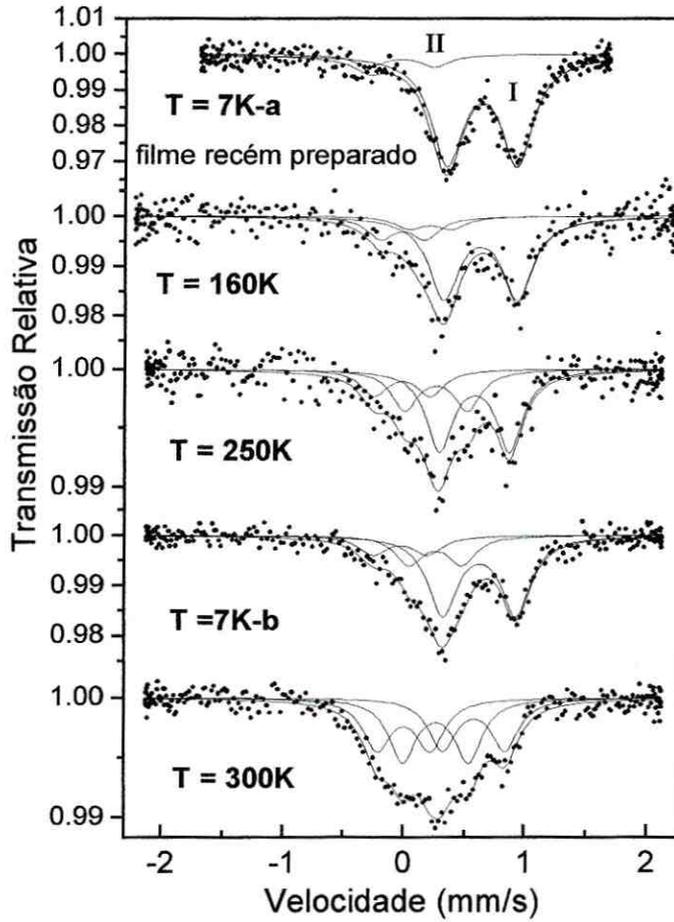
#### 3.2.1 - Filme $Fe_{0,006}Cd_{0,994}$ ( $T_s=16K$ )

O espectro a 7K para o filme recém preparado é apresentado na figura 3.13, consistindo principalmente de um dublete com uma leve assimetria em baixas velocidades, que é reproduzida considerando uma pequena fração de outro dublete (II), com DI menor.



**Fig 3.13** –Espectro Mössbauer *in situ* medido a 7K, para o filme:  $Fe_{0,006}Cd_{0,994}$ .

A escolha destas componentes paramagnéticas foi feita com base num estudo de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura. É importante ressaltar que neste estudo fonte e o absorvedor estão na mesma temperatura.



**Fig 3.14** – Espectros Mössbauer *in situ* em função da temperatura de tratamento, para o filme  $Fe_{0.006}Cd_{0.994}$ ,  $T_S=16K$

A figura 3.14 mostra o efeito do tratamento térmico nos espectros Mössbauer obtidos *in situ*. Assim o espectro do filme recém preparado que apresenta dois dobletes, I e II, e se transforma apresentando um progressivo decréscimo da componente principal, dobrete I, em favor do dobrete II e de um terceiro dobrete que aparece a uma velocidade intermediária entre os dobletes I e II. As medidas em função da temperatura, mostram

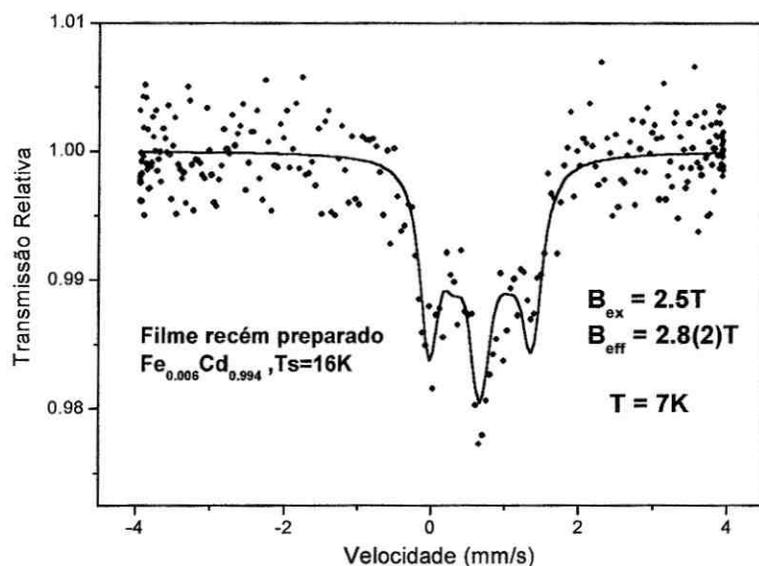
transformações de uma componente em outra, têm uma complicação intrínseca já que as diferentes componentes podem ter fatores  $f$  diferentes, e suas áreas relativas não refletem a proporção atômica relativa de suas componentes. Neste caso, é indispensável repetir a medida a 7K. Assim, da comparação dos espectros Mössbauer a 250K e 7K podemos concluir que o  $\Theta_D$  do sitio I é menor que o dos outros subespectros, pois sua área relativa aumenta mais ao baixar a temperatura de 250K para 7K.

**Tabela 3.7.-** Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.006}Cd_{0.994}$ ,  $T_s=16K$ , obtidos em diferentes temperaturas.

T(K)	DUBLETO I			DUBLETO II			DUBLETO III		
	DI	DQ	A	DI	DQ	A	DI	DQ	A
7-a	0.74(1)	0.61(1)	91	0.08(1)	0.55(2)	9	—	—	—
160	0.72(1)	0.63(1)	73	0.08(1)	0.51(2)	12	0.33(2)	0.5(5)	15
250	0.70(1)	0.58(1)	54	0.09(1)	0.47(2)	18	0.35(1)	0.54(2)	28
7-b	0.70(1)	0.60(1)	63	0.10(1)	0.45(2)	15	0.37(1)	0.52(2)	22
300	0.70(1)	0.52(1)	31	0.08(1)	0.44(2)	31	0.37(1)	0.51(2)	38

Havendo escolhido o modelo de ajuste dos EM proposto acima, decidimos partir para a análise do espectro Mössbauer com campo magnético externo; este espectro foi coletado na temperatura de 7K com a amostra recém preparada. O modelo proposto para o ajuste considera uma distribuição aleatória de gradientes de campo elétrico  $V_{zz}$ , com parâmetro de assimetria  $\eta=0$ , na presença de um campo magnético externo fixo (no programa usado: NORMOS'95, esta opção corresponde à subrotina: EFGB=.true.). O

espectro correspondente é apresentado na figura 3.3. Os valores de  $B_{ex}$  e  $B_{eff}$  indicados correspondem ao campo magnético aplicado e campo hiperfino obtido no ajuste, respectivamente.



**Fig 3.15** –Espectro Mössbauer *in situ* em função do campo magnético aplicado. No ajuste deste espectro foi considerado apenas a componente de maior área relativa.

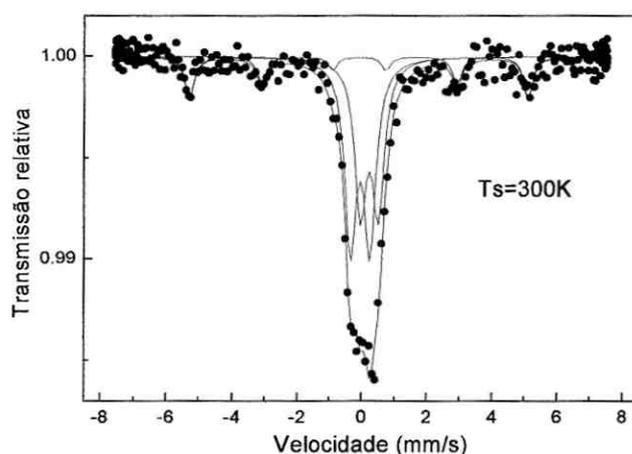
Como estamos interessados em estudar a formação do momento magnético das impurezas de Fe embebidas no Cd, foi necessário trabalhar com baixas concentrações de Fe. Este fato dificultou muito a resolução do espectro e foi um forte impedimento para podermos continuar nosso estudo com campos magnéticos maiores. Sendo assim apenas trabalhamos com o campo máximo de 2.5Teslas.

É sabido que a temperatura do substrato influi notoriamente na formação de fases segregadas em ligas de materiais imiscíveis. O resfriamento do substrato permite absorver a energia de migração trazida pelos átomos que estão sendo depositados, fato este que não

ocorre a altas temperaturas. Assim, a deposição em baixas temperaturas favorece a formação de pequenos clusters de Fe, que dependendo das concentrações poderiam não conter mais que 12 átomos. Com base neste fato vamos agora a apresentar os resultados obtidos para um filme depositado à 300K.

### 3.2.2 - Filme $Fe_{0.015}Cd_{0.985}$ ( $T_s=300K$ )

Este filme preparado com o substrato a 300K não foi bem sucedido pois o seu EM apresentou uma componente magnética com campo hiperfino próximo ao  $\alpha$ -Fe e outras duas componentes paramagnéticas em baixas velocidades cujos parâmetros hiperfinos são apresentados na tabela 3.2. Estas componentes possuem DQ e DI próximos aos encontrados no filme preparado com  $T_s=16K$ . Embora haja uma boa coincidência com os subspectros das fases segregadas do filme preparado a 16K, decidimos preparar outro filme numa concentração menor de Fe.



*Fig 3.16 –Espectro Mössbauer in situ medido em 300K, para o filme*

*$Fe_{0.015}Cd_{0.985}, T_s=300K.$*

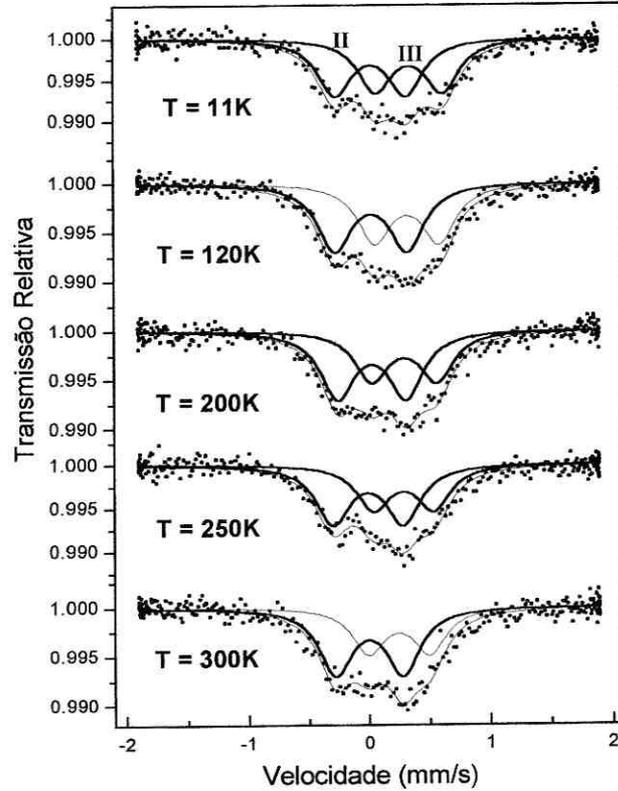
**Tabela 3.8.-** Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.006}Cd_{0.994}$ ,  $T_s=300K$ .

T(K)	DubletoII				DubletoIII				Comp. Magnética			
	DI	DQ	W	A	DI	DQ	W	A	DI	Bhf	W	A
	mm/s			%	mm/s			%	mm/s			%
300	0.1	0.50	0.40	46	0.34	0.55	0.4	38	0.02	32.2	0.34	16

### 3.2.3 - Filme $Fe_{0.008}Cd_{0.992}$ ( $T_s=300K$ )

Os EM foram coletados em duas etapas: a) espectro *in situ* a 300K no filme recém preparado; b) as medidas a baixas temperaturas foram tomadas *ex situ* num criostato tipo ciclo fechado Displex da APD-Cryogenics. Estes espectros apresentam um deslocamento do DI para velocidades positivas, que é devido à contribuição Doppler de segunda ordem, uma vez que a fonte é mantida a 300K.

Da análise dos espectros em função da temperatura concluímos que o Fe ocupa dois sítios que podem ser relacionados com as fases segregadas encontradas no filme  $Fe_{0.006}Cd_{0.994}$ ,  $T_s=16K$ . Os parâmetros hiperfinos são bastante próximos, havendo apenas uma leve diferença no DQ, que pode ser explicada considerando que a altas temperaturas de preparação o filme apresenta uma estrutura cristalina mais ordenada (ver tabela 3.9).

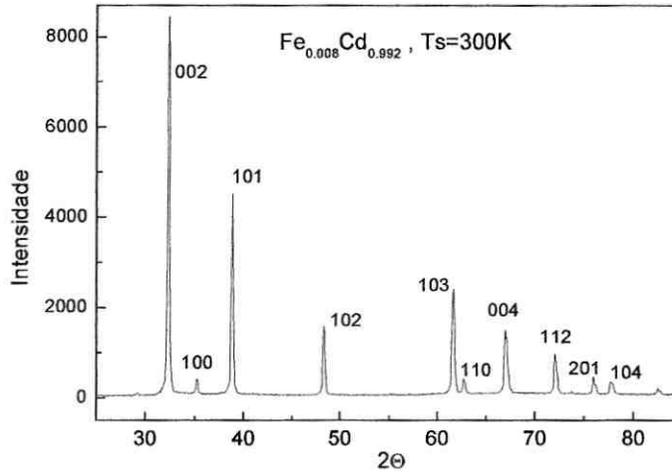


**Fig 3.17** – Espectros Mössbauer *in situ* em função da temperatura, para o filme  $Fe_{0.008}Cd_{0.992}$ , ( $T_s=300K$ ), fonte a 300K.

**Tabela 3.9.** – Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.008}Cd_{0.992}$ ,  $T_s=300K$ , obtidos em diferentes temperaturas. Os dados não estão corrigidos em relação ao deslocamento doppler de segunda ordem.

T(K)	Dubleto II			Dubleto III		
	DI(mm/s)	DQ(mm/s)	A(%)	DI(mm/s)	DQ(mm/s)	A(%)
12	0.13(1)	0.59(2)	52	0.40(1)	0.55(2)	48
120	0.13(1)	0.59(2)	53	0.43(1)	0.53(2)	47
200	0.12(1)	0.57(2)	57	0.40(1)	0.53(2)	43
250	0.12(1)	0.58(2)	57	0.39(1)	0.49(2)	43
300	0.11(1)	0.56(2)	59	0.35(1)	0.50(2)	41

Nos espectros de DRX se observa que o filme possui uma textura no plano (002) do Cd; não foram encontrados picos de difração devido ao Fe (ver figura 3.17) fato esperado, pois a quantidade de Fe está abaixo da resolução de difração de raios x.

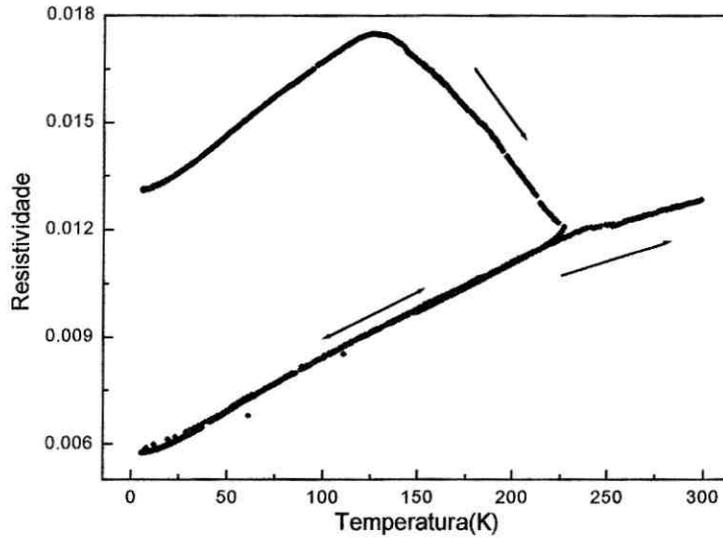


*Fig 3.18 –Espectro de difração de raios-x para o filme  $Fe_{0.008}Cd_{0.992}$ , ( $T_s=300K$ ).*

### 3.2.4 - Filme $Fe_{0.004}Cd_{0.996}$ ( $T_s=16K$ )

Continuando com nosso objetivo de estudar o magnetismo das impurezas de Fe, fizemos também medidas de resistividade AC. Esta parte do trabalho foi bastante difícil devido à fraca aderência entre o filme e o substrato. Em geral, a maioria dos filmes preparados a baixas temperaturas apresentam uma fraca aderência com o substrato. O filme estudado foi previamente analisado por EM para verificar a presença do doblete característico do monômero de Fe. A curva que descreve a resistividade é típica de uma amostra que apresenta desordem estrutural; esta tem um comportamento crescente até 125K e depois decresce até 227K. A partir desta temperatura resfriamos o filme até 6K e

começamos um novo ciclo. A resistividade nesta última medida apresentou sempre um comportamento crescente até a maior temperatura considerada, 300K. Isto acontece porque a partir de 130K começa o processo de redução de defeitos aumentando a cristalinidade do filme reduzindo o espalhamento de elétrons pelos defeitos e portanto a resistividade.



**Fig 3.19** – Curva de resistividade AC in situ, para o filme  $Fe_{0.004}Cd_{0.996}$ , ( $T_s=16K$ ).

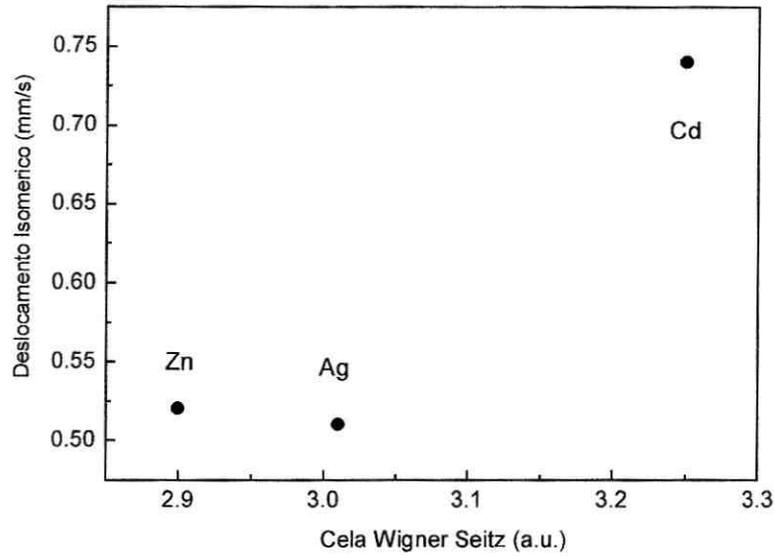
## Discussão Sistema Fe:Cd

### 3.2.5- Sobre a localização do Fe no Cd

Como já foi apresentado na introdução, o sistema  $Fe_xCd_{1-x}$  é totalmente imiscível no diagrama de fase em equilíbrio[16] e apenas um estudo Mössbauer foi reportado desde 1967 [19]. A preparação dos filmes  $Fe_{0.006}Cd_{0.994}$  e  $Fe_{0.004}Cd_{0.996}$  com o substrato mantido à temperatura de 16K apresentou vários problemas, sendo o principal deles o controle da taxa de deposição do Cd que possui uma alta pressão de vapor. Devido a isto quase sempre trabalhamos com concentrações um pouco acima das nominais do Cd, assim as concentrações do Fe na maioria dos filmes poderiam estar superestimadas.

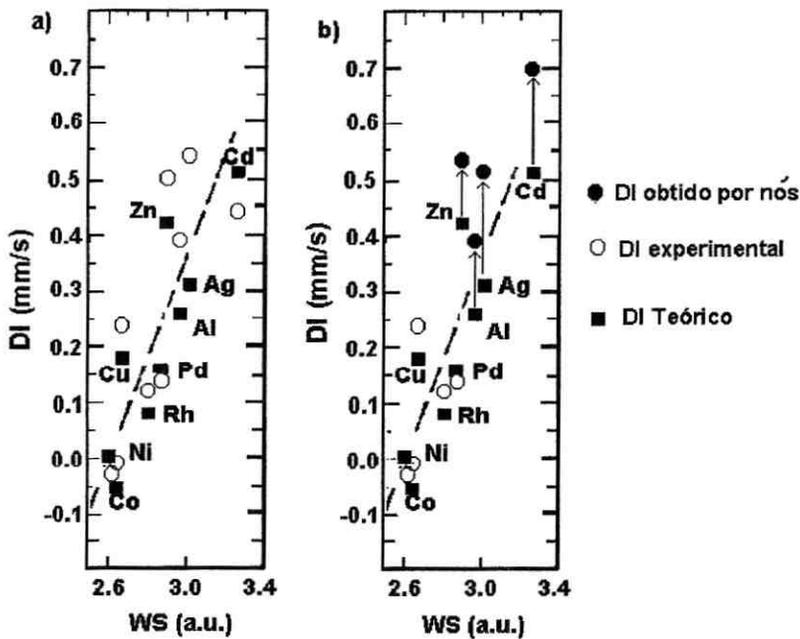
Uma evidência de que trabalhamos com as taxas certas foi que obtivemos espectros que apresentam apenas duas componentes (em filmes preparados a  $T_s=16$ ), sendo a componente principal atribuída a um único átomo de Fe rodeado apenas de átomos da matriz de Cd. O deslocamento isomérico deste sítio (que chamaremos de monômero) é de 0,7mm/s em relação ao  $\alpha$ -Fe. Este valor positivo do DI indica uma densidade de carga eletrônica na região nuclear do Fe menor do que no  $\alpha$ -Fe. Isto é uma consequência do Cd ter uma cela de Wigner Seitz maior do que a do  $\alpha$ -Fe. A atribuição do sítio monômero também foi feita considerando o trabalho de Terrazos et al[13], que estudaram a dependência do DI teórico e experimental com o raio da esfera de Wigner Seitz. Esta concordância se manteve boa apenas até o final da série dos metais em transição(MT), ficando fora da tendência os metais simples: Zn, Al, Ag, e Cd .

Na figura 4.1 apresentamos os valores do deslocamento isomérico em função do raio da cela de Wigner Seitz, a associação do doblete I ao sítio substitucional fica mais evidente nesta figura.



**Fig 3.20** – DI experimentais do Fe em função do raio da esfera de Wigner Seitz (WS) da matriz.

A figura 3.20 foi reproduzida do trabalho de Terrazos et al[13], podemos observar que os DI experimentais para o Fe embebido no Zn, Al e Ag são sempre maiores que os teóricos e que isto não acontece com o Cd, (DI do Fe:Cd foi reportado por Quiam[19]). Na mesma figura apresentamos os DI encontrados nos nossos filmes de Fe:Ag, Fe:Zn e Fe:Cd, e podemos observar que os DI experimentais são sistematicamente maiores que os teóricos.



*Fig 3.21 – Dados experimentais e teóricos para o DI do Fe em metais como uma função do raio da esfera de Wigner Seitz (WS) da matriz. (a) figura extraída do original de Terrazos et al[13] (b) Inserimos na figura (a) os valores do DI encontrados em nossas medidas.*

Os dados experimentais que serviram de referência para Terrazos et al [13], em sua maioria correspondem a trabalhos feitos por implantação e por meios químicos onde o isótopo radioativo é depositado em folhas do metal a partir de uma solução de  $\text{Co}^{57}\text{Cl}_2$ . Nossa técnica possui vantagens em relação as técnicas mencionadas quanto a custos (trabalhos de implantação) e também porque distribui mais homogêneamente as impurezas de Fe na matriz do que quando são usados métodos químicos. Por exemplo, no caso do Fe em Zn, depois que a folha de Zn recebe a atividade é necessário aplicar um tratamento térmico próximo à temperatura de fusão do Zn (ponto de fusão do Zn é  $420\text{ }^\circ\text{C}$ ) para eliminar resíduos de Cl. Deste modo parte do Zn pode ser evaporado e há um alto risco de

formar fases segregadas de Fe ou a liga  $\zeta$ -FeZn<sub>13</sub> (DI=0.48mm/s e QS=0.15mm/s). Em nosso caso, foi possível obter boas amostras preparadas a temperatura ambiente. Já no caso de Fe:Cd, o método químico traz maiores dificuldades devido ao menor ponto de fusão do Cd em relação ao Zn (ponto de fusão do Cd é 320 °C); este procedimento foi empregado por Quaim[19].

Um outro dado apresentado no trabalho de Terrazos et al[13] (ver figura 4.1) corresponde a impurezas de Fe implantadas em Ag[2,3]. Estudamos também um filme de Fe<sub>0,005</sub>Ag<sub>0,995</sub> preparado por condensação de vapor e encontramos os DI dos monômeros e dímeros em boa concordância com os encontrados por Marest et al [3] e Longwoth et al [2] usando técnicas de implantação.

Como foi dito no caso do Fe:Cd, há um único trabalho onde a amostra foi feita por meios químicos e o DI reportado não corresponde à sistemática prevista pela teoria. Na figura 3.22 apresentamos a dependência do valor absoluto da diferença entre o DI-experimental e o DI-teórico, com o raio da esfera de Wigner Seitz.

Com a finalidade de observar melhor as diferenças encontradas entre os DI experimentais e teóricos nas matrizes Zn, Al, Ag e Cd, figura 4.1, faremos suas diferenças e as apresentaremos em função do volume da cela de Wigner Seitz. Inserimos os valores dos DI encontrados para o Fe em {Cd, Zn, Ag e inserimos também o DI do Cd encontrado por Quaim [19]. Definimos o valor absoluto da diferença entre os deslocamentos isoméricos experimentais e teóricos da seguinte maneira :

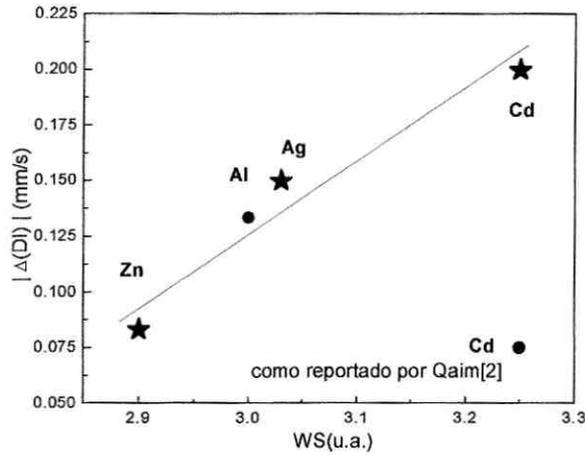
$$|\Delta(DI)| = |DI_{experimental} - DI_{teórico}|$$

$$|\Delta(DI)| = |Const * [ |\psi^{s_{abs}}(0)_{experimental}|^2 - |\psi^{s_{abs}}(0)_{teórico}|^2 ]| \quad (1)$$

$$Const = 0,8\pi(Ze^2R^2)(\Delta R/R), \quad \Delta R/R = -14 \cdot 10^4 \Rightarrow Const < 0$$

Em todos os casos apresentados na figura 4.2 a variação  $\Delta DI$  sempre é positiva. Assim:

$$\Rightarrow |\psi_{\text{abs}}^s(0)_{\text{experimental}}|^2 < |\psi_{\text{abs}}^s(0)_{\text{teorico}}|^2 \dots(2)$$



**Fig 3.22** –  $|\Delta DI| = |DI_{\text{experimental}} - DI_{\text{teórico}}|$  do Fe em Zn, Al, Ag e Cd como uma função do raio da esfera de Wigner Seitz (WS) da matriz

Embora na maioria dos cálculos as tendências sejam mais importante do que os valores absolutos, a sistemática encontrada por Terrazos et al[13] tem boa concordância para a maioria das matrizes consideradas; os pontos experimentais estão quase superpostos com os teóricos e apenas existem diferenças da ordem de  $+0,03 \rightarrow +0,07$  mm/s para metais tais como: Cr, Ru, Ca e Cu (não mostrado na figura).

O modelo proposto por Terrazos et al[13] considera que as contribuições importantes ao IS vem apenas dos elétrons  $4s$ , não sendo considerada a relaxação estrutural dos vizinhos por serem pequenas[32]. Efeitos devidos à blindagem dos elétrons  $d$  também não são considerados. Segundo este modelo, a expressão que define o DI é [13]:

$$DI = \alpha(4\pi)^{-1} [ |\varphi_{imp}^s(0)|^2 n_{imp}^{4s} - |\varphi_{Fe}^s(0)|^2 n_{Fe}^{4s} ] \dots (3)$$

Para que a previsão teórica seja válida, a diferença na equação (1) deveria ser próxima de zero. Isto não é assim porque a quantidade  $|\psi_{abs}^s(0)_{teorico}|^2$  está superestimada. Estas diferenças poderiam ser devidas ao fato das probabilidades terem sido calculadas sem considerar os vizinhos e dependendo apenas do volume ocupado. Talvez um modelo mais apurado deveria considerar o efeito da blindagem dos elétrons *d* e/ou a perda de uma fração dos elétrons *4s* os quais reduziriam a quantidade:

$$|\varphi_{imp}^s(0)|^2 n_{imp}^{4s},$$

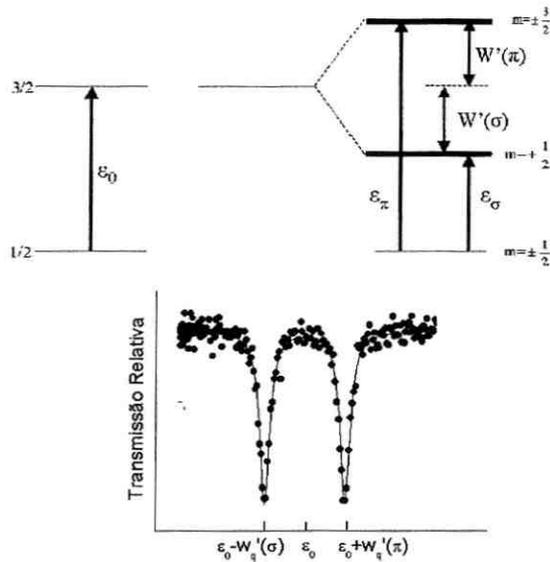
tornando maior o valor do DI.

O desdobramento quadrupolar é outro parâmetro hiperfino de importância que ajudaria a entender a origem das variações observadas no DI. O desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$  é dado pela seguinte expressão:

$$\Delta E_Q = 0,5 e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

onde  $Q$  é o momento quadrupolar nuclear do  $^{57}\text{Fe}$ ,  $q = V_{zz}/e$  é o gradiente de campo elétrico e

$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  é o parâmetro de assimetria.



**Fig 3.23** - Esquema de uma interação quadrupolar e seu correspondente espectro

*Mössbauer.*

É conhecido que quando um núcleo experimenta um gradiente de campo elétrico resultante, a degenerescência do estado nuclear superior é removida. Assim, o estado  $j=3/2$  é desdobrado em dois subníveis  $|\pm 3/2\rangle$  e  $|\pm 1/2\rangle$ ; o espectro de emissão resultante consiste de duas linhas devido às transições  $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$  e  $|\pm 1/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$ , correspondente às transições  $\pi$  e  $\sigma$ . Se desejamos determinar o sinal da quantidade  $|qQ|$  ( $\Delta E_Q = 0,5e^2qQ$ ) é necessário identificar qual é a linha que corresponde a transição  $\pi$  e qual corresponde a transição  $\sigma$ . Na figura 3.23 apresentamos o caso em que o produto  $qQ > 0$ ; no caso contrário o nível com  $m = |\pm 3/2\rangle$  estaria abaixo do nível com  $m = |\pm 1/2\rangle$ . O sinal de  $\Delta E_Q$  pode ser obtido com a ajuda das intensidades relativas dos picos como uma função do ângulo de

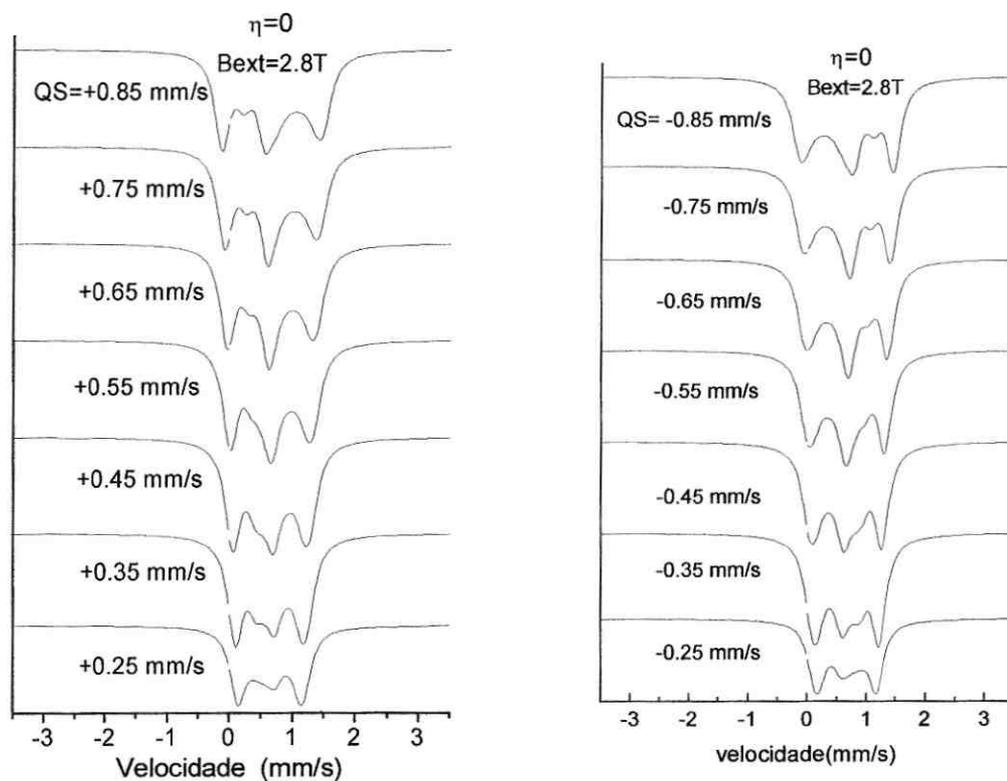
observação relativo ao eixo  $Z$  numa amostra monocristalina. Para isso as intensidades deveriam satisfazer a relação seguinte:

$$\frac{M_{\pi}}{M_{\sigma}} = \frac{3(1 + \cos^2 \theta)}{5 - 3\cos^2 \theta}$$

Aplicando campo magnético numa amostra policristalina é possível identificar quais dos picos correspondem às transições  $\pi$  e  $\sigma$ . Este procedimento consiste em estudar o espectro obtido após a remoção da degenerescência dos níveis nucleares como uma consequência da interação dos momentos magnéticos nucleares nos estados fundamentais e excitados com o campo magnético.

Para o caso do Fe:Cd a abordagem que fizemos para determinar o sinal do gradiente de campo elétrico foi aplicar um campo magnético de 2.7T como foi apresentado na Fig 3.15. A assimetria do espectro em baixas velocidades mostra que o ajuste deve ser feito considerando uma interação quadrupolar positiva. Um sinal contrário leva esta simetria para o lado direito do espectro (ver figura 3.22). Uma evidencia do sinal positivo do gradiente de campo elétrico foi encontrada no  $^{111}\text{Cd}$  embebido em Cd e analisado com a técnica TDPAD[33].

Na figura 3.24 apresentamos uma simulação feita para espectros com vários valores da interação quadrupolar,  $\eta=0$  e com campo magnético externo constante. Na figura pode-se observar como a assimetria do espectro muda quando o DQ muda de sinal. Apenas a simulação com  $\text{DQ}=+0.55$  é a apropriada para ajustar o espectro.



**Fig 3.24** – Espectros Mössbauer simulados considerando  $\eta=0$ ,  $B_{ext}=2.8T$  e vários valores de desdobramentos quadrupolares ( $QS$ ).

O gradiente de campo elétrico (GCE) em metais tipo hcp é axialmente simétrico assim o parâmetro  $\eta$  é zero e o desdobramento quadrupolar depende unicamente do  $V_{zz}$ :

$$\Delta E_Q = 0,5e^2qQ$$

Nos metais existem três contribuições principais ao GCE ( $q$ ). A primeira é proveniente dos íons da rede cristalina  $eq^{lat}$  e a segunda contribuição:  $eq^{elec}$  é devida às distribuições eletrônicas não esféricas que pertencem ao átomo Mössbauer. Ao analisar estas duas contribuições ao GCE, é necessário considerar as contribuições provenientes das

camadas eletrônicas fechadas, abaixo da camada  $3d$ , que se distorcem devido aos potenciais não esféricos associados com  $eq^{lat}$  e  $eq^{elec}$ . Este efeito é inserido na expressão final do  $eq$  via dois fatores chamados fatores Sternheimer de shielding e antishielding:  $\gamma_\infty$  e  $R_Q$ . Dessa maneira, a expressão final do GCE é:

$$eq = (1-\gamma_\infty)eq^{lat} + (1-R_Q)eq^{elec}$$

O cálculo de  $eq^{lat}$  pode ser feito considerando a rede como um arranjo eletrostático de cargas pontuais que estão embebidas num oceano homogêneo de cargas negativas; esta aproximação foi considerada por Pomerantz et al[34] e Campbell[35]. O cálculo fornece uma contribuição positiva ou negativa do  $eq^{lat}$  dependendo se a razão  $c/a$  é menor ou maior que 1.633, respectivamente. A expressão analítica fornecida por Pomerantz e Campbell é :

$$q^{lat} = [0.0065 - 4.3584 (c/a - 1.633)] / a^3$$

O cálculo de  $q^{elec}$  é difícil e precisa de um detalhado conhecimento das funções de onda dos elétrons de condução no sistema impureza-matriz.

A abordagem que faremos é simples: calcularemos a parte iônica do GCE devido à rede em cada um dos metais e os compararemos com os obtidos experimentalmente. Conhecendo a contribuição iônica estimaremos as contribuições ao GCE devida aos elétrons de valência e assim conheceremos quanto a distribuição de carga eletrônica se afasta de uma simetria esférica.

**Tabla 3.10** – Comparação das contribuições ao GCE, obtidas da relação de Pomerantz[34].

Matriz		$c/a$	$q^{lat}(\text{\AA})^{-3}$	$DQ^{lat}(\text{mm/s})$	$DQ^{exp}(\text{mm/s})$	$DQ^{ele}(\text{mm/s})$
Möss.	<i>Fe: Cd</i>	1.8563	-0.102154	-0.31156	+0.52(1)	+0.83
	<i>Fe: Zn</i>	1.8856	-0.082798	-0.25254	+0.54(2)	+0.79

Os valores encontrados para o  $|DQ^{\text{latt}}|$  nos sistemas Fe:**Zn** e Fe:**Cd** contribuem ao  $DQ^{\text{exp}}$  com o 46% e 60%, respectivamente. Estes valores parecem superestimados quando comparados com iguais contribuições nos sistemas Zn:**Zn** e Cd:**Cd** obtidos por cálculos teóricos[36]. Blaha e colaboradores encontraram nos metais hcp(Mg, Sc, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Tc, Ru e Cd) que as contribuições ao GCE devidas ao  $|DQ^{\text{latt}}|$  não são maiores que 15% do DQ. Assim, o método desenvolvido por Pomerantz e Campbell para calcular a quantidade  $|DQ^{\text{latt}}|$  fornece sistematicamente valores maiores de  $eq^{\text{latt}}$  ou a quantidade  $\gamma_{\infty}$  que está supervalorizada.

Embora existam diferenças na ordem de grandeza nestas quantidades, o sinal das contribuições de valência e da rede estão certos. Blaha encontrou que estas contribuições são principalmente devidas aos elétrons p e secundariamente aos elétrons d.

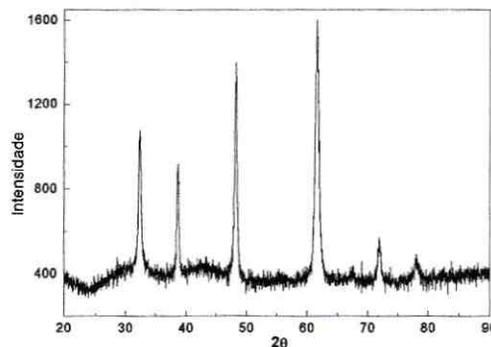
### 3.2.6- Sobre o magnetismo do sistema Fe:**Cd**

Na figura 3.18, apresentamos a curva da resistividade do filme  $Fe_{0,004}Cd_{0,996}$ ,  $T_s=16K$ , em função da temperatura. O comportamento observado com o aumento da temperatura é típico de um filme amorfo. A resistividade tem um coeficiente de temperatura positivo desde 6K até 125K indicando que nesta faixa de temperaturas a resistividade é crescente. A partir de 125K a curva da resistividade muda para um coeficiente de temperatura negativo indicando que é iniciado um processo de transformação do estado amorfo para o estado cristalino; este processo foi acompanhado até 227K e depois esfriamos o filme até 6K medindo a resistividade. Finalmente fizemos uma nova medida até 300K.

Da curva da resistividade podemos concluir que o processo de cristalização termina em aproximadamente 227K (a resistividade tem um comportamento crescente na última medida feita entre 6K e 300K). Este comportamento está relacionado com o fato da resistividade de um sistema desordenado ser maior do que o sistema cristalino pois os defeitos são centros de espalhamento para os elétrons de condução.

O propósito desta medida foi estudar a formação do momento magnético do Fe no Cd. Observar isto não é fácil devido principalmente à insolubilidade do Fe no Cd, o que obriga a utilizar o método de congelamento de vapor para preparar as amostras. O uso desta técnica pode propiciar o crescimento de filmes amorfos, o que mascararia qualquer anomalia na curva de resistividade como por exemplo o comportamento logarítmico devido ao efeito Kondo. Assim, não foi possível estudar por resistividade a formação do momento magnético do Fe no Cd.

Uma outra evidência sobre a cristalinidade dos filmes Fe:Cd depois do annealing até 300K, é a medida de difração de raios x (ver figura 3.25). No espectro pode-se observar que todos os picos correspondem ao Cd e que suas larguras de linha são relativamente largas provavelmente devido a tensões residuais e grãos pequenos.



**Fig 3.25-** Espectro de difração de raios -x do filme Fe:Cd., Ts=16K.

### 3.3- Sistemática observada para os DI do Fe em {Ag, Zn, Cd, Pb e Yb}

Os sistemas diluídos que foram parte de nosso estudo podem ser inseridos numa sistemática que considere o DI em função dos elétrons mais externos da matriz. Com tal fim, usaremos a sistemática apresentada por Keck e colaboradores[37] para matrizes que possuem desde 1 elétron mais externo no Lítio até 13 elétrons mais externos no Alumínio.

Nesta sistemática, incluiremos os resultados obtidos por nosso grupo [5] para os sistemas Fe:Pb, Fe:Yb e Fe:Ag preparadas por condensação de vapor com o substrato mantido na temperatura de 15K.

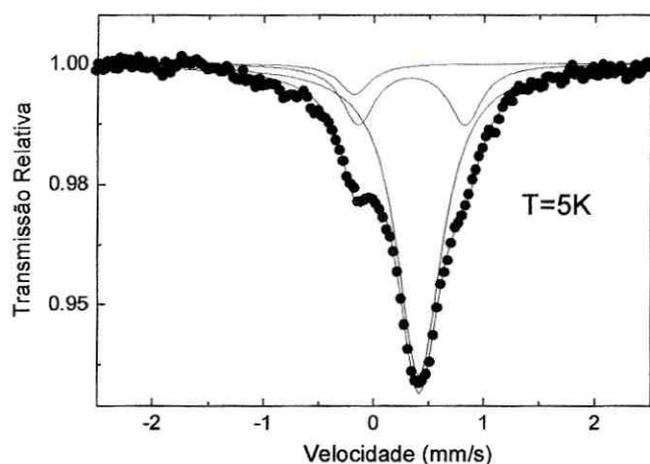
#### 3.3.1- Sítios substitucionais

##### *Sistemas $Fe_{0.005}Zn_{0.995}$ e $Fe_{0.004}Cd_{0.996}$*

Como já foi apresentado, o Fe nas matrizes de Zn e Cd ocupa preferencialmente sítios substitucionais, sendo 100% para Fe:Zn ( $T_s=300K$ ) e de 90% para Fe:Cd ( $T_s=16K$ ). Em toda a faixa de temperaturas consideradas em nosso estudo não foram observado átomos de Fe ocupando sítios intersticiais na matriz do Zn. No sistema Fe-Cd não foi possível atribuir nenhum subespectro devido a Fe em sítios intersticiais do Cd, já que os sítios que se formaram a partir do Fe monômero DI e DII, foram também encontrados na amostra preparada a temperatura ambiente onde é mais favorável a formação de clusters.

### Sistema $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$

No sistema Fe:Ag ( $T_s=15K$ ), figura 3.25, foi obtido uma população de 74% de sítios substitucionais - os parâmetros hiperfinos encontrados estão em concordância com trabalhos feitos por implantação [2,3]. A população de átomos de Fe substitucionais é estável com o tratamento térmico mantendo-se em 58% na temperatura de 300K. Não foi verificada a presença de Fe em sítios intersticiais.



**Fig 3.26** – Espectros Mössbauer medido em 7K do sistema  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$  ( $T_s=16K$ ) para o filme recém preparado.

**Tabela 3.11** – Parâmetros hiperfinos para o filme  $Fe_{0.01}Ag_{0.99}$  ( $T_s=16K$ ).

T (K)	<i>S1(Fe-monomero)</i>			<i>D1 (Fe-dimero)</i>				<i>S2(fcc-Fe clusters)</i>		
	<i>DI</i> (mm/s)	<i>W</i>	<i>A</i> (%)	<i>DI</i>	<i>DQ</i> (mm/s)	<i>W</i>	<i>A</i> (%)	<i>DI</i> (mm/s)	<i>W</i>	<i>A</i> (%)
7	0.51(1)	0.49(1)	74	0.51(1)	0.97(1)	0.36	20	-0.08(1)	0.34(1)	6
300	0.51(1)	0.37(1)	58	0.45(1)	0.81(1)	0.36	26	-0.07(1)	0.32(1)	16

### 3.3.2- Sítios intersticiais

Os espectros dos filmes  $Fe_{0.005}Pb_{0.995}$  e  $Fe_{0.005}Yb_{0.995}$  [5] preparados à temperatura de 16K apresentaram um singlete devido a átomos de Fe ocupando sítios intersticiais octaédricos na rede cúbica da matriz. Adicionalmente apresentam outros subspectro atribuído a clusters de Fe.

A caracterização destes sítios foi feita com base no valor do deslocamento isomérico e nos processos de difusão rápida que experimenta o Fe intersticial.

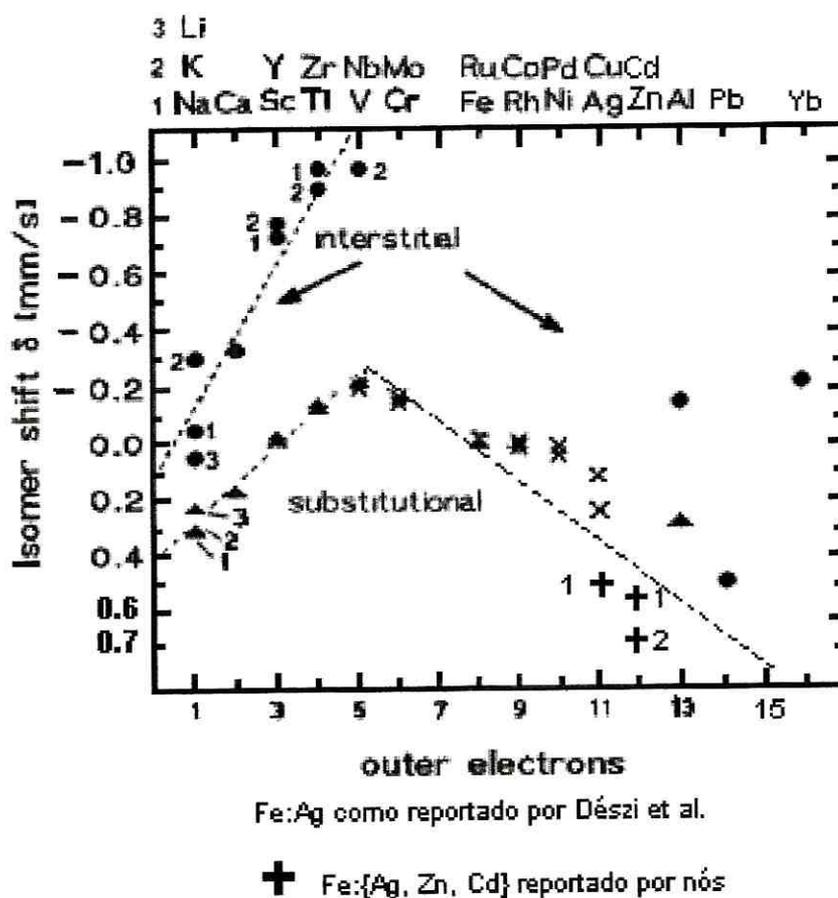
Depois de um annealing até 300K, o monômero (Fe intersticial) é transformado integralmente em clusters de Fe.

**Tabela 3.12** – Parâmetros hiperfinos obtidos das medidas de EM in situ para o filme  $Fe_{0.005}Pb_{0.995}$  ( $T_s=16K$ ).

T (K)	S1(Fe-monômero)			D1 (Fe-dímeros, clusters)			
	DI (mm/s)	W(mm/s)	A(%)	DI(mm/s)	DQ(mm/s)	W(mm/s)	A(%)
7	0.49(1)	0.56(1)	68	0.31(2)	0.68(4)	0.40(1)	32
300	-----			0.25(2)	0.49(1)	0.54(3)	100

**Tabela 3.13** – Parâmetros hiperfinos obtidos das medidas de EM in situ para o filme  $Fe_{0.005}Yb_{0.995}$  ( $T_s=16K$ ).

T (K)	S1(Fe-monômero)			D1 (Fe-dímero)				D2(Fe clusters)			
	DI	W	A	DI	DQ	$\Gamma$	A	DI	DQ	W	A
7	-0.21(1)	0.33(1)	28	-0.04(1)	0.40(1)	0.40	57	0.20(2)	1.0(1)	0.54(1)	15
300	-----			-0.05(1)	0.39(1)	0.39	56	0.22(1)	0.9(2)	0.60(1)	44



*Fig 3.27 – Deslocamento Isomérico do  $^{57}\text{Fe}$  em vários metais como uma função do número de elétrons mais externos. Fe em sítios substitucionais  $\blacktriangle$  (Keck),  $\times$  (Dézsi); Fe intersticial:  $\bullet$  (Keck).*

Da figura 3.27 pode-se observar que o Fe substitucional apresenta um incremento linear na densidade de carga eletrônica desde os metais alcalinos Li, Na, K, até atingir um máximo nas matrizes Vanádio ( $d^3s^2$ ) e Nióbio ( $d^4s^1$ ). A partir das matrizes com  $n > 5$  (n:

número de elétrons mais externos) a densidade de carga eletrônica no núcleo do Fe começa a decrescer com o preenchimento da camada  $d$  da matriz, e com o volume cada vez maior para a impureza de Fe. Na figura 3.26 é claro que existe uma tendência, mas a mesma não pode ser agrupada numa sistemática linear decrescente. Parece que até  $n=13$  a capacidade das matrizes abrigar uma impureza de Fe num sítio substitucional vai se tornando mais difícil, o que explicaria a maior estabilidade de sítios intersticiais para  $n>13$ .

## Capítulo 4

### Multicamadas de Fe/Zn e Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/ W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados das multicamadas: Fe/Zn preparadas com evaporadores por e-beam e Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/ W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub> preparados por sputtering.

Todas as multicamadas dos sistemas Fe/Zn e Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/ W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub> receberam como primeira camada 100 Å de espessura do material não magnético. Depois foram depositados seqüencialmente as camadas magnéticas e não magnéticas, o numero de repetições é indicado como subíndice fora do colchete. A última camada foi do material não magnética de 50 Å de espessura. A análise das amostras foram feitas ex situ, as técnicas que usamos foram as seguintes:

DRX Difração de raios X,

VSM Magnetometria por amostra vibrante

MR Magnetoresistencia,

FMR Ressonância Ferromagnética

## 4.1 Multicamadas Fe/Zn

### 4.1.1- Apresentação dos resultados

Foram preparadas duas series de multicamadas de Fe/Zn com a espessura do Fe variando desde 10Å até 144Å e a espessura de Zn variando desde 5Å até 20Å. A pressão de base foi de  $8 \times 10^{-9}$  mbar e durante a preparação foi de  $1 \times 10^{-8}$  mbar, a temperatura do substrato foi mantida em 300K.

#### Serie a:

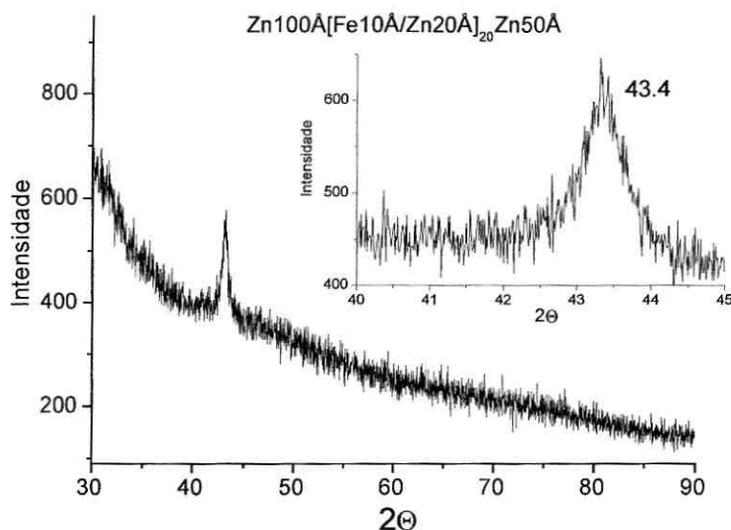
kapton/Zn 100Å [ Fe tÅ / Zn 20Å ]<sub>20</sub> Zn 50Å; t={10, 15, 20, 28, 55, 70, 100, 117, 144},

#### Serie b:

vidro/Zn 100Å [ Fe 20Å / Zn tÅ ]<sub>20</sub> Zn 50Å; t={5, 10, 20},

### Medidas de DRX

Todas as multicamadas apresentaram espectros de DRX com um pico largo na região de baixos ângulos,  $15^\circ - 38^\circ$ , este pico é devido ao substrato de vidro ou Kapton. As medidas de DRX para todas as multicamadas da serie (b) preparadas sobre Kapton apresentam um único pico em  $43.4$  graus. Na figura 4.1 é apresentado um espectro para a amostra Fe15/Zn20, já para as multicamadas de maior espessura em Fe da serie (a) o espectro apresenta um único pico proximo à posição do pico mais intenso do Fe policristalino bulk,  $44.8^\circ$ . Todas as medidas de DRX foram feitas num espectrometro miniflex da Rigaku.



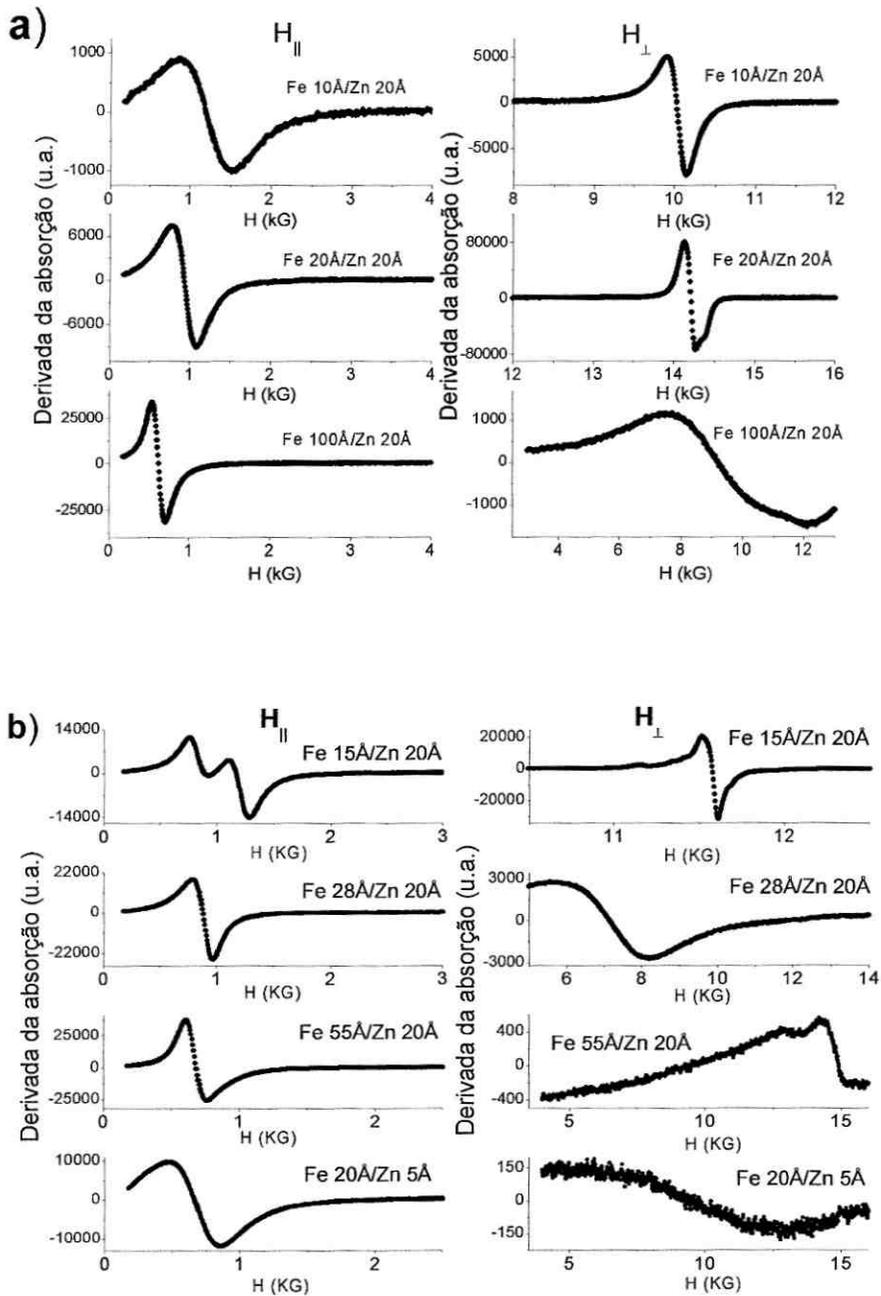
*Fig 4.1 – Espectro de DRX para a multicamada  
kapton/Zn 100Å[Fe 15Å/Zn 20Å]<sub>20</sub> Zn 50Å.*

## **Medidas Magnéticas**

### ***Medidas de FMR***

Todas as medidas de FMR com o campo magnético paralelo ao plano do filme mostram apenas um pico intenso devido ao modo uniforme.

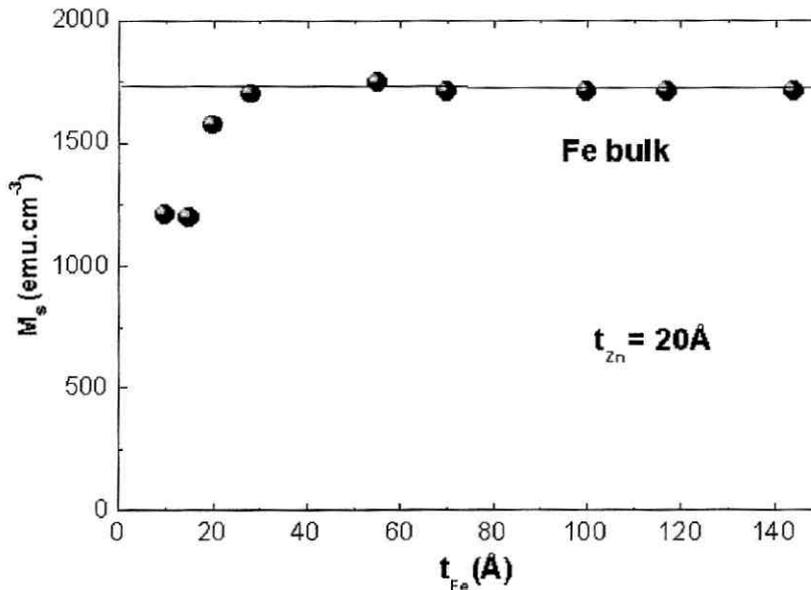
A insolubilidade nestes metais abaixo de 6 at.% do Fe não foi suficiente para evitar a interdifusão, e a conseguinte formação de ligas na interface. Uma evidencia disto é a presença de picos adicionais no espectro com  $H_{\parallel}$ , assim como as diferenças na largura de linha entre os espectros tomados com campo magnético paralelo e perpendicular ao plano do filme. Nas figuras 4.2 apresentamos os espectros de FMR, para as amostras estudadas.



**Fig 4.2** – Medidas de Ressonância Ferromagnética para as duas series **a**, **b** de multicamadas de Fe/Zn, preparadas a 300K. Os espectros à esquerda foram obtidos com campo magnético paralelo e os da direita com campo perpendicular.

### Medidas de magnetização

Estas medidas foram feitas a temperatura ambiente num equipamento convencional VSM (Vibrating sample magnetometer) com o campo magnético aplicado paralelo ao plano do filme. Os campos necessários para saturar as multicamadas não foram maiores que 500Gauss. Destas medidas obtivemos apenas o valor da magnetização de saturação ( $M_s$ ). Na figura 4.3 apresentamos a curva da magnetização de saturação  $M_s$  em função da espessura da camada de Fe ( $t_{Fe}$ ). Para  $t_{Zn}=20\text{\AA}$ , a  $M_s$  diminui para valores de  $t_{Fe}$  menores que  $25\text{\AA}$ , e para espessuras da camada de Fe maiores que  $25\text{\AA}$  a  $M_s$  é típica da magnetização do bulk de Fe.



**Fig. 4.3** – Magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função da espessura da camada magnética ( $t_{Fe}$ ), para  $t_{Zn}$  constante e igual a  $20\text{\AA}$ .

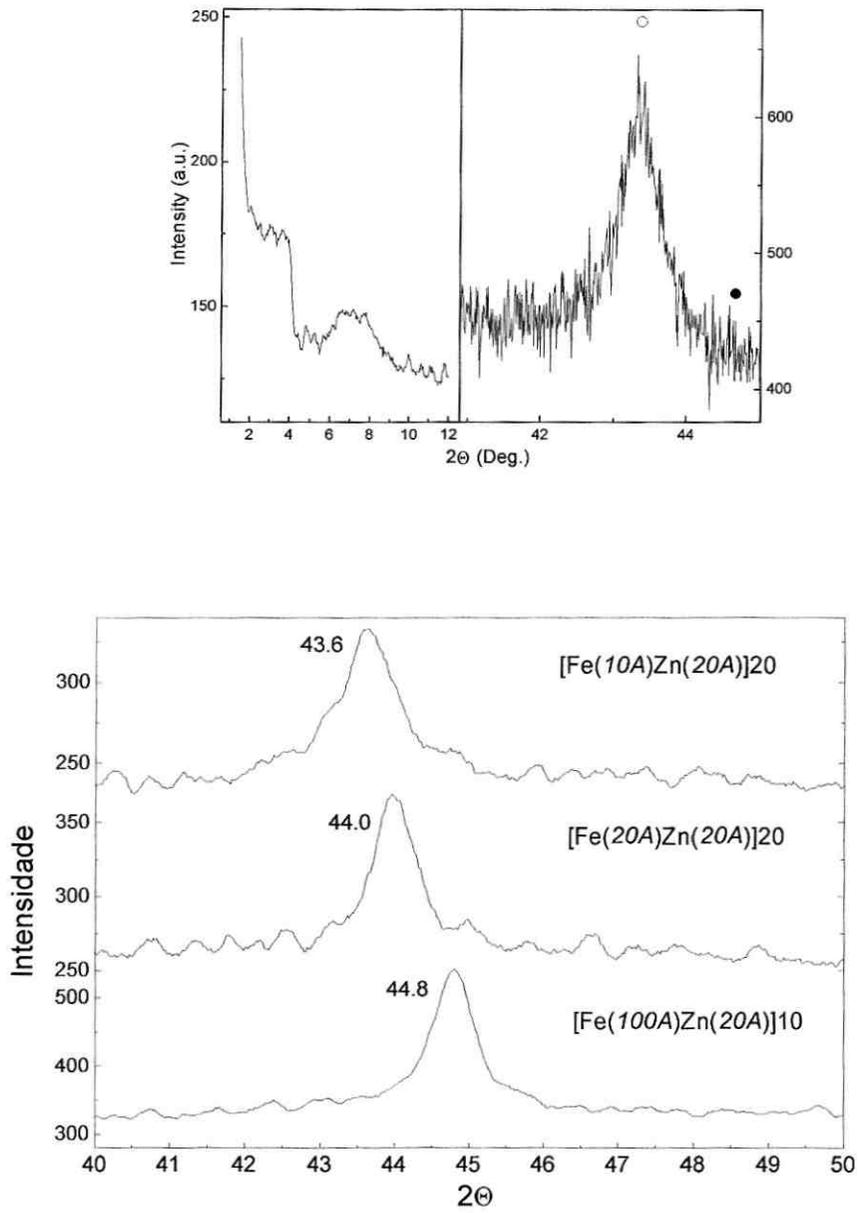
## 4.1.2- Discussão

### Propriedades estruturais

O espectro de DRX da multicamada  $(\text{Fe}15\text{\AA}/\text{Zn}20\text{\AA})_{20}$  é apresentado na figura 4.4 enquanto que na figura 4.5 apresentamos os espectros de DRX para as multicamadas  $(\text{Fe}10\text{\AA}/\text{Zn}20\text{\AA})_{20}$ ,  $(\text{Fe}20\text{\AA}/\text{Zn}20\text{\AA})_{20}$  e  $(\text{Fe}100\text{\AA}/\text{Zn}20\text{\AA})_{10}$ . Todos os espectros possuem um único pico com uma linha alargada que é devida a ligas produzidas pela interdifusão do Fe e o Zn, sendo as ligas mais prováveis os intermetálicos:  $\zeta$ -FeZn15, Fe11Zn40. Estes intermetálicos apresentam picos entre 43.6 e 43.9 graus.

Foram feitas também medidas de DRX em baixo ângulo com a finalidade de determinar a espessura das multicamadas. Estas medidas mostraram os picos do superperíodo com os quais determinamos sua espessura, as medidas de DRX em baixo ângulo foram bem sucedidas apenas nas amostras de menor espessura do superperíodo. Nas multicamadas com espessuras maiores que 28Å foi observado que os picos de difração de DRX se deslocam para a direita, o ângulo  $2\theta$  limite para este deslocamento é o correspondente ao pico devido ao plano (110) do Fe bulk policristalino.

De maneira geral podemos concluir que para as multicamadas de menor  $t_{\text{Fe}}$  acontece a total interdifusão entre o Fe e o Zn, e para espessuras do Fe maiores que 28 Å a descrição pictórica das multicamadas é a de camadas de Fe puro separadas por ligas de Fe-Zn. Não foi observado os picos de difração do Zn devido a que não trabalhamos com espessura do Zn maiores que 20Å.

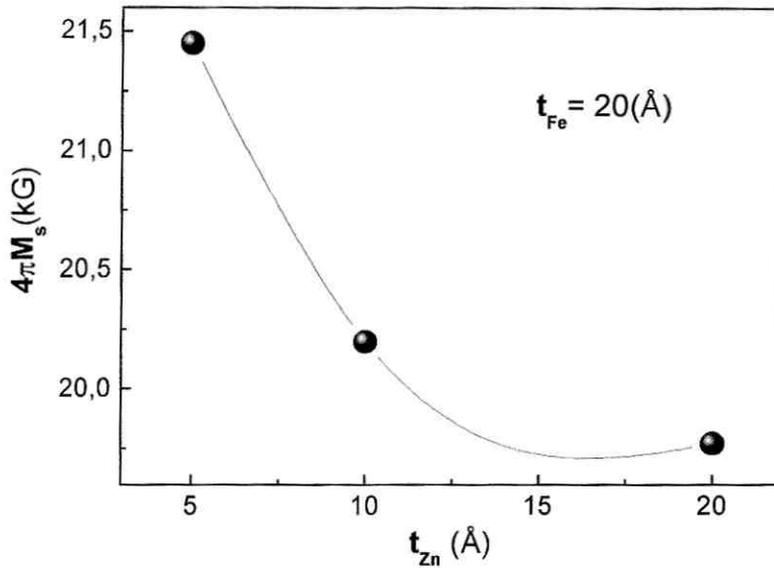


**Fig 4.4-** Espectro de DRX em baixo e alto angulo do filme  $(\text{Fe}15\text{\AA}/\text{Zn}20\text{\AA})_{20}$  e para as multicamadas  $(\text{Fe}10\text{\AA}/\text{Zn}20\text{\AA})_{20}$ ,  $(\text{Fe}20\text{\AA}/\text{Zn}20\text{\AA})_{20}$  e  $(\text{Fe}100\text{\AA}/\text{Zn}20\text{\AA})_{10}$ .

## Medidas de VSM

Estas medidas foram feitas com a finalidade de determinar a magnetização de saturação, não foi possível fazer curvas de histerese devido a problemas técnicos no equipamento de VSM e no SQUID. Na figura 4.3 foi apresentado a dependência da magnetização de saturação  $M_s$  com a espessura da camada do Fe. Para espessuras maiores de 25 Å,  $M_s$  está próxima do esperado para o Fe bulk, e para espessuras menores de 25 Å a magnetização diminui. Esta diminuição é devida principalmente à interdifusão do Fe na interface do Zn, o que é uma indicação que a limitada solubilidade do Fe no Zn não foi o suficiente como para evitar a formação de ligas entre estes metais. O encontrado nestas medidas também está de acordo com as medidas de DRX, em altos ângulos, onde foi observado que para espessuras de Fe maiores que 25 Å os picos de difração são próximos do Fe policristalino (110). Um comportamento semelhante foi encontrado em multicamadas de Fe/Pb[24] para espessuras da camada de Fe maiores que 50 Å. A razão pela qual nas multicamadas Fe/Zn a  $t_{Fe}$  mínima para a queda da magnetização é menor que no Fe/Pb, poderia estar na alta taxa de deposição usada por Ueda de 1.3 Å/s comparado com nossa taxa de 0.3 Å/s. Aquela taxa gera no Fe/Pb uma superfície com maior rugosidade e que traz como consequência uma maior área onde a troca ou interdifusão entre o Fe e o Pb aconteceria numa maior proporção.

A magnetização de saturação  $M_s$  também depende da espessura do Zn, sendo esta mais importante em espessura finas do Zn. Na figura 4.5 apresentamos a dependência da  $M_s$  com a espessura do Zn para três valores de  $t_{Zn}$ : 5, 10 e 20 Å. Para as menores espessuras do Zn a interdifusão com o Fe é menor e assim a magnetização é maior.



*Fig 4.5- Dependência da magnetização de saturação em 300K com a espessura do Zn ( $t_{Zn}$ ) nas multicamadas de Fe/Zn.*

## Medidas de FMR

Os espectros de FMR com campo paralelo ( $H_{\parallel}$ ) à superfície do filme apresentam uma única linha de absorção, exceto para o filme Fe15ÅZn20Å onde aparecem outras linhas de absorção que poderiam ser devidas à formação de ligas Fe-Zn.

A largura das linhas observadas nas medidas com campo paralelo ( $\Delta H_{\parallel}$ ) decresce com o aumento da espessura da camada de Fe o que pode ser atribuído à existência de uma distribuição de anisotropia de forma na camada magnética.

A seguir apresentaremos as equações da teoria de ressonância ferromagnética - FMR, estas descrevem relações entre os campos ressonantes paralelo ( $H_{\parallel}$ ) ao plano do

filme, perpendicular ( $H_{\perp}$ ) ao plano do filme, Magnetização efetiva ( $M_{\text{eff}}$ ) e o campo de anisotropia ( $H_K$ ):

Quando o campo é aplicado paralelo ao plano do filme:

$$(\omega/\gamma)^2 = H_{\parallel} (H_{\parallel} + 4\pi M_{\text{eff}}), \gamma = g_{\text{eff}} e/2mc$$

quando o campo é aplicado perpendicular ao plano do filme:

$$\omega/\gamma = H_{\perp} - 4\pi M_{\text{eff}}$$

$$\text{onde: } 4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_s - H_K, \text{ e } H_K = 2K_1/M_s$$

a constante  $K_1$  é a energia de anisotropia de primeira ordem. Das informações obtidas nas medidas de FMR e VSM pode ser encontrada a anisotropia magnética interfacial, estudando sua dependência com a espessura da camada magnética. Draaisma e colaboradores [38] mostraram que a anisotropia magnética ( $K_{\text{eff}}$ ) das camadas magnéticas e sua espessura  $t_{\text{Fe}}$  (no caso do Fe) podem ser fenomenologicamente relacionadas como a soma de um termo volumétrico e outro interfacial.

$$K_{\text{eff}} t_{\text{Fe}} = K_V t_{\text{Fe}} + 2K_S$$

$$K_{\text{eff}} = K_1 - 2\pi M_s^2$$

Onde:

$K_V$  contém contribuições das anisotropias de forma, magnetocristalina e magneto-elastica.

$K_S$  é usualmente associado com a anisotropia superficial de Néel que tem como origem a quebra de simetria devida à superfície ou à interfacel[39].

A energia magnetocristalina em filmes magnéticos de estrutura tipo hcp é maior do que a encontrada em filmes de estruturas cubica, onde poderia ser desprezível.

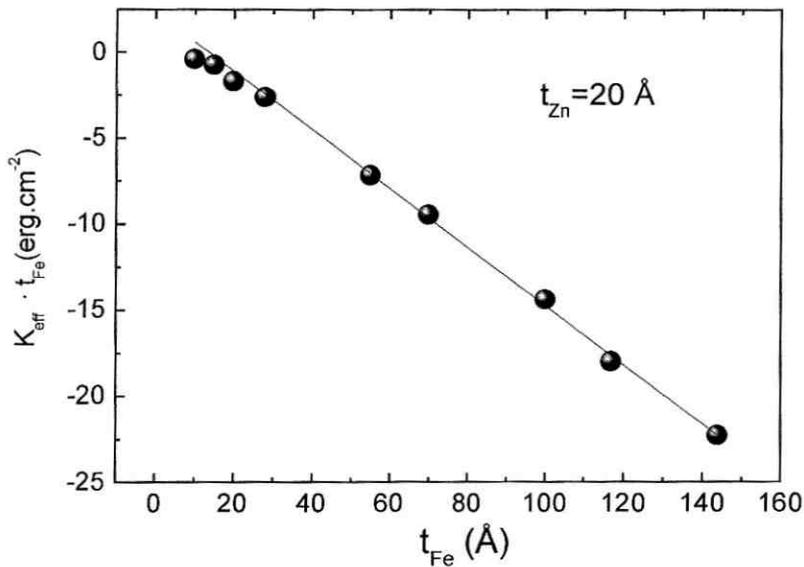
**Tabela 4.1** – Tabela com os dados obtidos das medidas de FMR e VSM para as duas series de multicamadas preparadas. Todas as medidas foram feitas em 300K.

$t_{Fe}$ (Å) $t_{Zn}=20$ Å	$1/t_{Fe}$ ( $10^{-3}\text{Å}^{-1}$ )	$M_s$ (emu.cm <sup>-1</sup> )	$4\pi M_{eff}$ (G)	$H_K$ (G)	$t_{Fe}\cdot K_{eff}$ (erg.cm <sup>-2</sup> )
10	100	1212	6894	8328	-0,42
15	66,67	1264	8225	7657	-0,74
20	50	1574	10840	8930	-1,71
28	35,71	1700	11000	10350	-2,62
55	18,18	1746	15431	6019	-7,15
70	14,29	1710	15910	5540	-9,46
100	10	1710	16958	4492	-14,41
117	8,55	1710	18130	3320	-18,03
144	6,94	1710	18129	3321	-22,3

$t_{Zn}$ (Å) $t_{Fe}=20$ Å	$4\pi M_s$ (G)	$4\pi M_{eff}$ (G)	$K_{eff}$ ( $10^6$ erg.cm <sup>-3</sup> )	$\Delta H$ (G)
5	21450	15198,3	13,0	377,5
10	20200	13729,4	11,0	188,8
20	19770	10840,0	8,5	321,0

Na figura 4.6 apresentamos a curva com a dependência de  $t_{Fe} \cdot K_{eff}$  com  $t_{Fe}$ , do coeficiente angular e da interseção com o eixo vertical obteremos  $K_V$  e  $2K_S$ .

$$K_{eff} t_{Fe} = K_V t_{Fe} + 2 K_S$$



**Fig 4.6-** Dependência da constante de anisotropia magnética por unidade de volume  $K_{eff}$  com a espessura  $t_{Fe}$  das multicamadas Fe/Zn.

A curva apresenta uma dependência linear com a espessura para  $t_{Fe} > 25 \text{ Å}$ , enquanto que para valores menores que  $25 \text{ Å}$  os dados experimentais não acompanham a linha reta. Isto pode ser uma indicação da formação de ilhas as quais não percolam, gerando clusters de Fe entre as camadas de Zn. Os dados encontrados a partir desta figura são:  $K_V = -1.7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  e  $K_S = 1.1 \text{ erg/cm}^2$ . O valor positivo de  $K_S$  é uma indicação de que existe uma pequena anisotropia superficial que poderia confinar a magnetização na direção perpendicular à superfície do filme.

## 4.2- Multicamadas de Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/ W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>

### 4.2.1- Apresentação dos resultados e discussão

As multicamadas foram depositadas por sputtering sobre substratos de Si(100). O sistema opera com uma pressão base de  $10^{-8}$  mbar e para produzir o plasma foi utilizado Argônio de alta pureza numa pressão de  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar. As taxas de deposição dos materiais foram de 1.4Å/s para o Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> e 0.7Å/s para o W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>, as taxas foram obtidas das medidas de DRX em baixo angulo em filmes dos metais puros. Foram preparados duas series

#### **Serie a**

A espessura do FeNi foi variada entre 10 e 100Å e a do WTi foi mantida fixa em 20Å

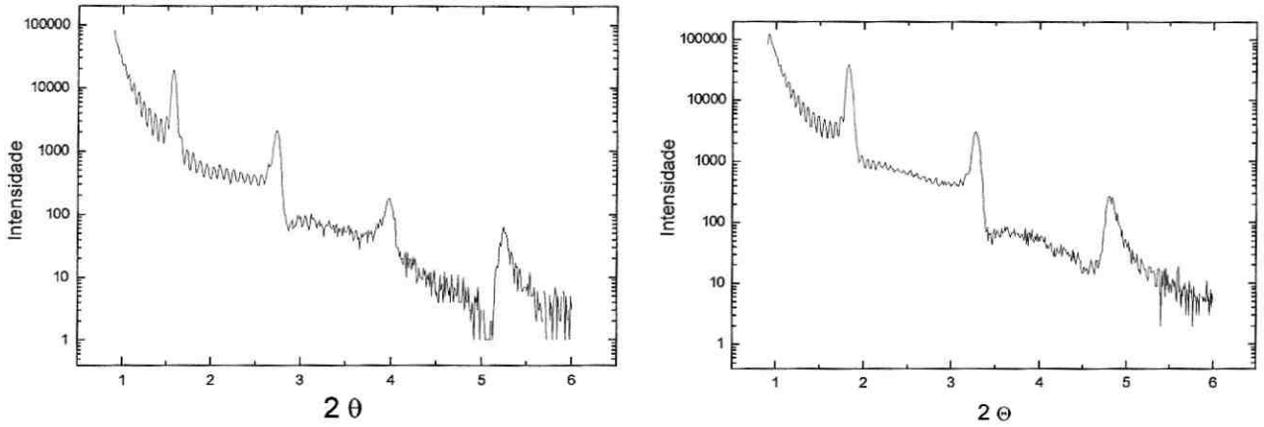
#### **Serie b**

A espessura do WTi foi variada entre 3 e 35Å e a do FeNi foi mantida fixa em 20Å

#### ***Das Medidas de DRX***

Fizemos medidas de raios x em baixo angulo para a estudar a qualidade das multicamadas e para conferir a espessura do superperiodo. Obtivemos bons espectros de reflectancia que revelam que uma estrutura bem modulada e de acordo com as espessuras usadas para cada um dos metais, alguns destes espectros são apresentados na figura 4.7.

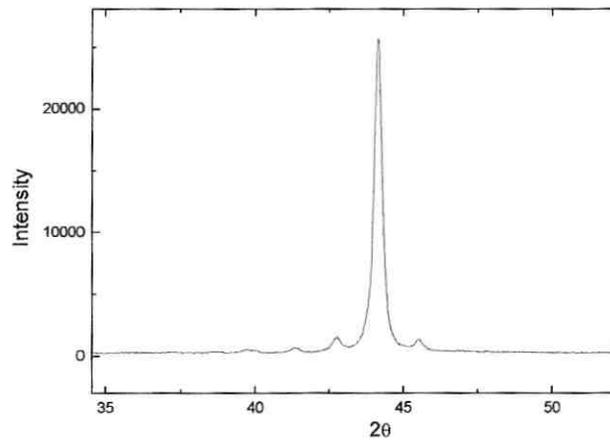
Na figura 4.8 apresentamos as medidas de DRX em alto angulo para a multicamada NiFe(40Å)/WTi(20Å). Em  $\theta = 44.2^\circ$  o espectro apresenta um pico largo devido a uma textura da liga Fe<sub>81</sub>Ni<sub>19</sub> (111).



*Fig 4.7- Espectros de DRX em baixo angulo das amostras*

*Si(100)/WTi100Å[NiFe50Å/WTi20Å]<sub>20</sub>WTi50Å e*

*Si(100)/WTi100Å[NiFe40Å/WTi20Å]<sub>20</sub>WTi50Å*



*Fig 4.8- Espectros de DRX em alto angulo da amostra*

*Si(100)/WTi100Å[NiFe40Å/WTi20Å]<sub>20</sub>WTi50Å.*

### Das Medidas de VSM

Das medidas de XRD em baixo angulo obtivemos a espessura do superperíodo e o valor encontrado esteve em concordância com o esperado das calibrações. As medidas de VSM apresentam sistematicamente valores da magnetização de saturação menores que as espessuras de FeNi depositadas. Este fato pode ser explicado considerando uma camada de interdifusão chamada também de camada magnética “morta”(dead layer):

$$M_s = M_0(1 - t_0/t_{NiFe})$$

Onde  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $M_0$  é a magnetização de bulk e  $t_0/2$  é a espessura da camada “morta” em cada interface. Para obter a espessura desta camada faremos um gráfico de  $M_s \cdot t_{NiFe}$  em função de  $t_{NiFe}$ , a equação que usaremos no ajuste é

$$M_s \cdot t_{NiFe} = M_0 \cdot t_{NiFe} - M_0 \cdot t_0$$

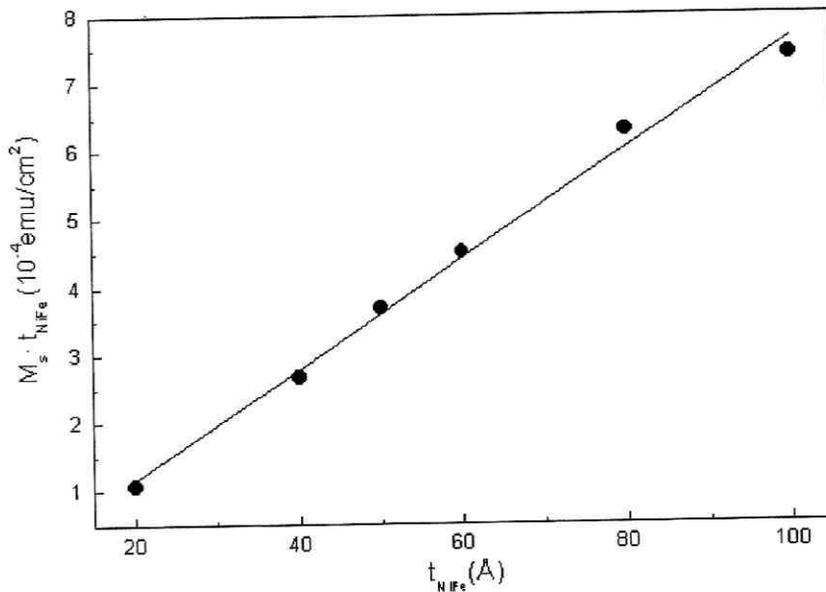
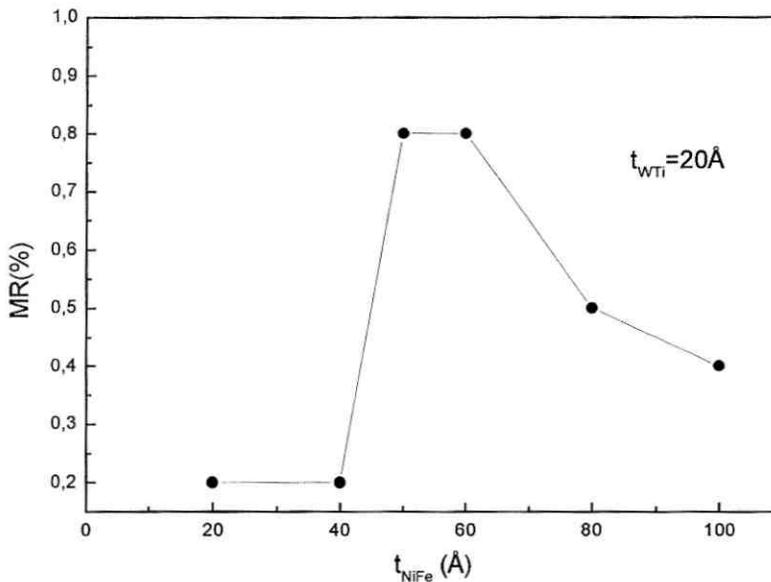


Fig 4.9- Determinação da camada magnética morta através do produto  $M_s \cdot t_{NiFe}$  e  $t_{NiFe}$ .

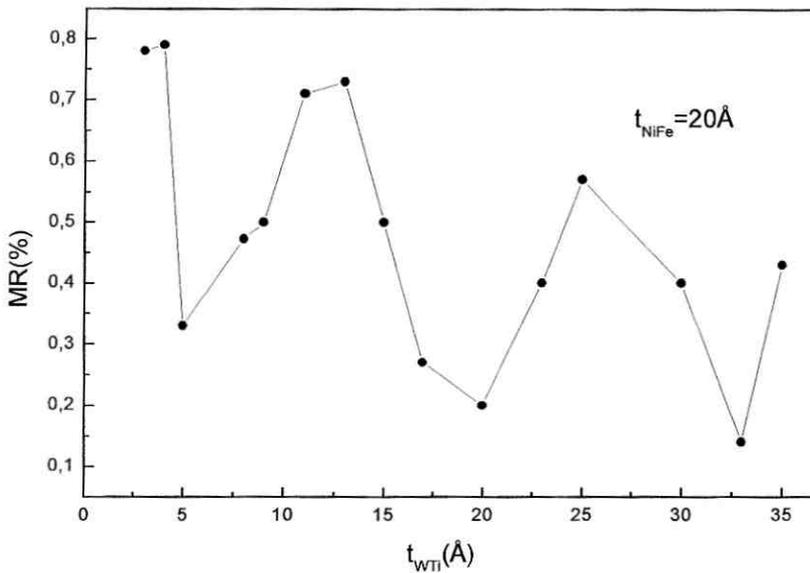
Da figura 4.9 encontramos que o coeficiente angular é igual a  $800\text{emu/cm}^3$  e a interseção com a abscissa é igual a  $8\text{\AA}$ .

### ***Medidas de Magnetoresistencia-MR***

Das medidas de magnetoresistencia (MR), para  $t_{\text{WTi}}$  fixa, obtivemos a variação da MR (definida como  $\text{MR}=(R_{\text{O}}-R_{\text{S}})/R_{\text{S}}$ ) em função da espessura da camada magnética  $t_{\text{NiFe}}$ . Fizemos o mesmo variando a  $t_{\text{WTi}}$  e mantendo fixa a  $t_{\text{NiFe}}$  e neste caso pode-se observar pelo menos duas oscilações da MR que correspondem a oscilações no acoplamento magnético entre as camadas magnéticas, os que estariam mudando de ferromagnético para antiferromagnético.



**Fig.4.10-** MR em função da espessura da camada magnética  $t_{\text{FeNi}}$ . As medidas de MR foram feitas em 300K



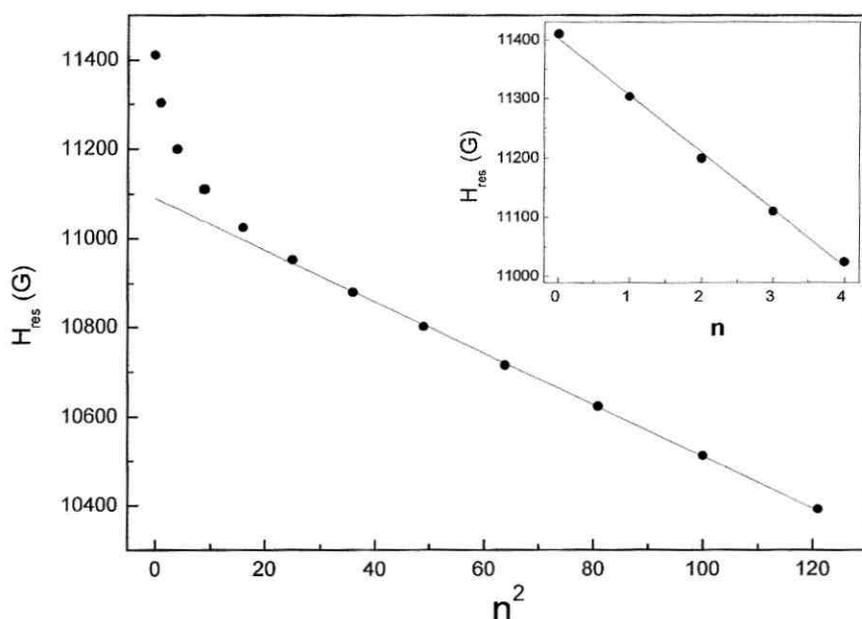
**Fig.4.11-** MR em função da espessura da camada não magnética  $t_{WTi}$ . As Medidas de MR foram feitas em 300K

Das medidas apresentadas na figura 4.11 podemos observar como o sinal do acoplamento magnético muda quando a espessura da camada não magnética varia de 5Å para 13 Å, e de 20Å para 25Å, sendo a espessura da camada magnética mantida constante em  $t_{NiFe}=20$  Å.

### **Medidas de Ressonância Ferromagnética**

As medidas de FMR com o campo magnético no plano do filme apresentaram apenas um pico de ressonância. Nas medidas com o campo perpendicular ao plano do filme foi observado em varias das amostras oscilações devidas a ondas de spin. Em particular na amostra com  $t_{NiFe}=100$ Å foi observado até 12 picos, a dependência do numero de spin  $n$  com o campo de ressonância é complexa, e não foi possível encontrar apenas uma

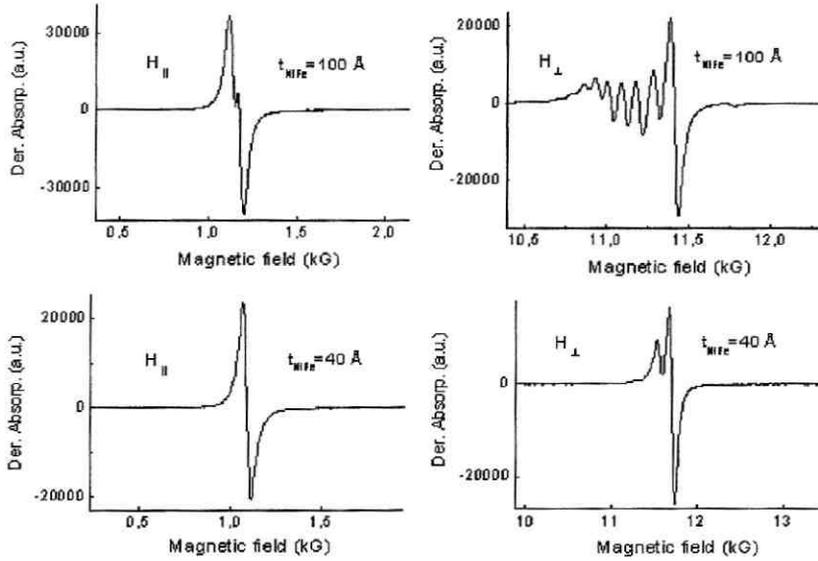
dependência com  $n^2$  e sim sua mistura com  $n^1$ . Para  $n < 4$  os campos de ressonância dependem linearmente de  $n$  e para valores maiores a dependência é com  $n^2$ . Portis[40] já tinha advertido desta possibilidade em sistemas que apresentam uma inhomogeneidade magnética tipo parabólica, o que é equivalentemente a um sistema que tem tendências a diminuir sua magnetização na superfície, como acontece em nossas multicamadas.



*Fig.4.12-Dependencia do número de onda  $n$  com o campo de ressonância na multicamada*

*FeNi100Å/WTi20Å.*

A seguir apresentaremos os espectros de FMR com campo paralelo e perpendicular ao plano do filme em multicamadas com  $t_{FeNi}$  iguais a 40Å e 100Å para  $t_{WTi}$  fixo em 20Å. Apresentamos também uma tabela com os parâmetros magnético obtidos combinando as medidas de VSM e FMR.



**Fig 4.13** – Espectros de FMR com  $H$  perpendicular ( $H_{\perp}$ ) e paralelo ( $H_{\parallel}$ ) ao plano do filme, da multicamada  $Ni_{81}Fe_{19}/W_{90}Ti_{10}$  com  $t_{NiFe} = 40$  e  $100 \text{ \AA}$ , medido em  $T = 300K$ .

**Tabela 4.2.** Resumo dos parâmetros magnético da multicamada NiFe / WTi.

$t_{Ni}$ (Å)	$4\pi M_S$ (G)	$4\pi M_{eff}$ (G)	$\Delta H_{\parallel}$ (G)
20	6707	7137	75
40	8340	8482	47
50	9232	9000	41
60	9420	8919	39
80	9885	9050	41
100	9294	8166	35

## Capítulo 5

### Conclusões

Preparamos e estudamos filmes com pequenas quantidades (<1at%) de Fe embebidos em Cd e Zn. Trabalhamos também com multicamadas de Fe/Zn e  $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}/\text{W}_{90}\text{Ti}_{10}$ . A seguir apresentaremos as principais conclusões deste estudo.

#### Sistema Fe:Cd

No filme  $\text{Fe}_{0.006}\text{Cd}_{0.994}$  preparado por vapor quenching em 16K obtivemos que aproximadamente o 90% de átomos de Fe ocupam sítios substitucionais, os 10% restantes ocupam sítios que poderiam ser atribuídos a agregados de Fe tipo dímeros, trimeros, etc. Depois de um tratamento térmico até 300 foi encontrada uma outra fase também devida a pequenos agregados de Fe, todos os espectros foram analisados *in situ* e em vácuo. Na temperatura de 300K a população de átomos de Fe que ocupam sítios substitucionais é de 30%. Medidas *ex situ* depois de 3 dias confirmam que esta proporção se mantém estável, este fato motivou um estudo posterior de EXAFS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLS-Campinas (o qual se encontra em andamento).

No filme  $\text{Fe}_{0.008}\text{Cd}_{0.992}$ , preparado com  $T_s=300\text{K}$  obtivemos sítios do Fe devido apenas a agregados de Fe, estes sítios são os mesmos que foram encontrados no filme  $\text{Fe}_{0.006}\text{Cd}_{0.994}$ .

A difusão observada no filme preparado em baixas temperaturas não é do tipo “difusão rápida” semelhante ao encontrado nos sistemas imiscíveis  $\text{Fe}_{0.005}\text{Pb}_{0.995}$  e  $\text{Fe}_{0.005}\text{Yb}_{0.995}$ . A largura da linha dos subspectros Mössbauer não sofreu grandes mudanças devido à difusão.

Da análise do espectro Mössbauer com campo magnético externo foi encontrado que o sinal do gradiente de campo elétrico é positivo. Devido à pequena quantidade de Fe a obtenção do espectro com campo aplicado foi muito demorada e o espectro final apresentou regular definição. Sendo assim consideramos apenas um único valor de campo magnético externo, e o campo magnético hiperfino foi aproximadamente igual.

Na medida de resistividade encontramos que o filme apresenta uma estrutura amorfa. O início do processo de cristalização do filme começa na temperatura de 125K e finaliza aproximadamente na temperatura 230K onde a resistividade possui um comportamento crescente.

Não foi possível observar comportamentos semelhantes ao efeito Kondo devido ao estado amorfo do filme. Embora as medidas de resistividade *in situ* sejam rápidas (em comparação ao tempo usado para coletar cada espectro Mössbauer) a segregação do Fe em pequenas partículas acontece paralelamente com o aumento da temperatura. Isto poderia eliminar a condição de isolamento das impurezas de Fe, e assim cancelar o efeito Kondo.

### **Sistema Fe:Zn**

Preparamos o filme  $\text{Fe}_{0.005}\text{Zn}_{0.995}$  na temperatura de 16K, devido a um problema no controle da taxa do Zn o filme apresentou um dubleto em baixas velocidades que

associamos a agregados de Fe. Foi encontrado também que aproximadamente o 84% dos átomos de Fe ocupam sítios substitucionais na matriz.

No filme  $\text{Fe}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}$  preparado a 16K foi encontrado que 100% dos átomos de Fe ocupam sítios substitucionais no Zn e devido a maior concentração do Fe o espectro medido em 7K apresentou desdobramento magnético com campo hiperfino de 1.2T. Um estudo em função da temperatura até 300K mostra que o espectro é um dubleto simétrico com um deslocamento isomérico de 0.51mm/s.

O filme  $\text{Fe}_{0.005}\text{Zn}_{0.995}$ , preparado com  $T_s=300\text{K}$ , acusou a presença de um único dubleto assimétrico. Estudos em função do angulo entre a radiação gama e a perpendicular ao filme mostram que além de possuir uma anisotropia intrínseca devido ao fator de Debye Waller possui também uma textura no plano (110). Das medidas de EM em função da temperatura determinamos aproximadamente a quantidade:  $\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$ .

Da medida de resistividade feita neste filme não se observou nenhum comportamento semelhante ao efeito Kondo.

Inserimos numa sistemática os deslocamentos isomericos do Fe em sítios substitucionais e intersticiais, encontrados para as matrizes hcp Fe:Cd e Fe:Yb, e as matrizes fcc Fe:Ag, Fe:Yb. Nossos deslocamentos isomericos para os sítios substitucionais apresentam uma tendência decrescente maior que a observada por Dézsi et al[18]. Os deslocamentos isomericos devidos a sítios intersticiais se agrupam ao longo de uma linha reta apenas para matrizes que possuem um numero de elétrons externos menores que 5 ( $n=5$ ), para  $n>5$  (matrizes Al, Pb, Yb) não é verificada nenhuma tendência clara.

## Multicamadas de Fe/Zn

Os espectros de difração de raios x apresentam para os filmes com a  $t_{Fe} < 25 \text{ \AA}$ , um único pico de difração centralizado aproximadamente em  $43.5^\circ$ , a atribuição deste pico não ficou clara uma vez que as ligas  $\zeta\text{-FeZn}_{15}$  ( $43.40^\circ$ ,  $44.02^\circ$ ) e  $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$  ( $43.55^\circ$ ,  $43.86^\circ$ ) apresentam picos próximos a este angulo. Para espessuras das camada de Fe maiores que  $25 \text{ \AA}$  o pico de difração se desloca para ângulos maiores próximo ao Fe policristalino ( $44.7^\circ$ ). O comportamento observado para as multicamadas com espessuras da camada de Fe maiores e menores que  $t_{Fe} = 25 \text{ \AA}$  é uma indicação da formação de ligas Fe-Zn na interface Fe/Zn. Das medidas de DRX entendemos que uma parte da camada de Fe foi afetada por estas ligas, a configuração final destas multicamadas será:

.....Zn/liga Fe-Zn/Fe/liga Fe-Zn/Zn.....

As medidas de VSM mostram que a magnetização de saturação possui valores de bulk para espessuras da camada magnética maiores que  $25 \text{ \AA}$ , e esta diminui para espessuras menores. Esta mudança é explicada como devida a efeitos de interdifusão assim como da rugosidade entre a camada magnética e a não magnética.

Foi encontrada a presença de uma pequena anisotropia superficial que poderia confinar a magnetização na direção perpendicular à superfície do filme,  $K_S = 1.1 \text{ erg/cm}^2$ .

## Multicamadas de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{W}_{90}\text{Ti}_{10}$

Preparamos por sputtering e estudamos multicamadas de NiFe/Wti, das medidas de DRX - baixo angulo se obtiveram espectros de reflectancia que revelam uma estrutura bem modulada e em acordo com as espessuras usadas para cada um dos metais.

As medidas de VSM acusaram a presença de uma possível camada de interdifusão que reduz o valor da magnetização, este fato foi explicado usando o modelo da camada magnética morta, o valor da espessura de FeNi que deixa de contribuir à magnetização foi de 8Å.

O maior valor da magnetoresistencia encontrada para toda a serie de multicamadas estudadas foi de 0.8%.

Nas medidas de ressonância ferromagnética com campo magnético perpendicular ao filme foram encontradas ressonâncias típicas de ondas de spin. Sendo a amostra (NiFe100Å/WTi20Å) a que apresentou o maior números de ondas. O número de spin associado a cada ressonância segue duas leis. Para valores de  $n < 4$  os campos de ressonância dependem linearmente de  $n$  e para valores maiores a dependência é tipo  $n^2$  conforme proposto por Portis[40].

- (17) B.P. Burton, P. Perrot, *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, pg. 459.
- (18) I. Dézsi, U. Gonser, G. Langouche. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1659 (1989).
- (19) S.M. Quaim, *Proc. Phys. Soc. London* **90**, 1065 (1967).
- (20) W. Kündig, Ken ando, Hans Bömmel. *Phys. Rev.* **139**, A889 (1965).
- (21) R.M. Housley, R.H. Nussbaum, *Phys. Rev.* **138**, A753 (1965).
- (22) J.C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 741 (1980).
- (23) L.N. Tong, J. Du, M. Lu, S. Wu, K. Xia, H. W. Zhao, B. You, H.R. Zhai, H. Xia, J. Magn. Mater. **149**, 261 (1998).
- (24) Y. Ueda, *J. Appl. Phys. Jpn.* **18**, 1269 (1969).
- (25) J.D. Jensen, D.R. Gabe, G.D. Wilcox, *Surface and Coatings Technology* **105**, 240(1998).
- (26) J. Smit, H.G. Beljers, *Philips Res. Rep.* **10**, 113 (1955).
- (27) L. Baselgia, M. Warden, F. Waldner, S.L. Hutton, J.E. Drumheller, Y.Q. He, P.E. Wigen, M. Marysko, *Phys Rev. B*, **38**, 2237 (1988).
- (28) R. Grant, D.C. Cook, *Hyp. Inter.* **94**, 2309(1994).
- (29) Dunlap
- (30) V. I Goldanskii, E.F. Makarov, V.V. Khrapov, *Phys. Letters*, **3**, 344 (1963).
- (31) W. Potzel, W. Adlassing, Ulrike Närger, Th. Obenhuber, K. Riski, G.M. Kalvius, *Phys. Rev. B*, **30**, 4980 (1984).
- (32) U. Scheuer, B. Lengeler, *Phys. Rev. B* **44**, 9883 (1991).
- (33) J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner and W. Witthuhn, *Z. Phys. B* **24**, 177(1976).
- (34) M. Pomerantz, T.P. Das, *Phys. Rev.* **119**, 70 (1960).
- (35) L.L. Campbell, J.M. Keller, E. Koenigsberg, *Phys. Rev.* **84**, 1256 (1951).

- (36) P. Blaha, K. Schwarz, P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **37**, 2792 (1988).
- (37) B. Keck, R. Sielemann, Y. Yoshida, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4178 (1993).
- (38) H. J. G. Draaisma, F. J. A. den Broeder, W. J. M. de Jonge, *J. Magn. Magn. Mater.* **66**, 351 (1987).
- (39) L. Néel, *J. Phys. Rad.* **15**, 225 (1954).
- (40) A.M. Portis, *Appl. Phys. Lett.* **2**, 69 (1963).

“Estudo das Propriedades Estruturais e  
Magnéticas de Filmes de : Fe: Cd e Fe: Zn e  
Multicamadas Fe/Zn e Fe<sub>81</sub> Ni<sub>19</sub>/ W<sub>90</sub> Ti<sub>10</sub>”

Marco Antonio Morales Torres

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

Elisa Maria Baggio Saitovitch– Presidente/CBPF

Carlos Larica – UFES

Sonia Frota Pessoa – USP

Aníbal Omar Caride- CBPF

Alexandre Malta Rossi – CBPF