

Tese de doutorado

**Nanoclusters magnéticos em Filmes  
Metálicos não Magnéticos (Fe/Ag) e  
Supercondutores (Co/Bi)**

**Wiliam Trujillo Herrera**

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro, dezembro 2011



A meus pais e irmãos

# Agradecimentos

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

Um agradecimento especial ao Prof. Jochen Litterst pelas valiosas discussões e sugestões ao longo do andamento da pesquisa e por sua contribuição e paciência na revisão da tese.

A Isabel Souza Dínola e os Profs. Hans Micklitz e Yutao Xing pela ajuda na preparação das amostras e pelas discussões dos resultados.

À Dr. Scheilla Ramos, aos Profs. Magda Bittencourt, Mucio Amado Continentino pelas discussões em diferentes temas da tese assim como aos Profs. Igor Vasconcelos e Angela Burlamaqui pela ajuda em alguns cálculos.

Aos amigos de outras áreas do CBPF pelos longos dias e noites de discussões em temas diversos de Física, as quais, direta e/ou indiretamente, ajudaram na formulação das idéias para redação da tese.

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

Ao CBPF, FAPERJ, CLAF e CNPq pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

# Resumo

No presente trabalho, preparamos dois sistemas:

\* *Ag-Fe* para estudar a competição entre Kondo efeito e interação RKKY e

\* *Bi-Co* para estudar a competição entre um isolante tipo Mott (MI) - e um supercondutores (SC) em amostras recém preparadas, e a competição entre SC e comportamento isolante (IS) após aquecimento em amostras bi-camadas de *Co-clusters/Bi*.

Filmes finos de prata contendo 0,3-1,5 % de *Fe* foram preparados pela co-deposição de vapor. Dependendo da temperatura do substrato e a concentração de ferro foi possível seguir sistematicamente a formação de clusters de ferro de tamanho nanométrico a partir de monômeros de ferro inicialmente diluídos. As amostras foram caracterizadas através de difração de raios X, resistividade, magnetização, suscetibilidade, absorção de raios-x de estrutura fina (EXAFS), e espectroscopias Mössbauer e de rotação de spin do muon. Para amostras com concentrações de ferro abaixo de 1 % preparado em baixas temperaturas encontramos provas claras para o efeito Kondo. Para concentrações mais elevadas todas as amostras estudadas mostraram uma variação não-monotônica de resistividade com a temperatura, que pode ser entendido por competição da blindagem dos momentos dos clusters pelo espalhamento do spin eletrônico devido ao efeito Kondo e o acoplamento magnético. O comportamento magnético pode ser mais bem descrito com um ensemble de partículas ferromagnéticas. O congelamento magnético observado em baixas temperaturas, pode ser controlado principalmente através da interação inter-partícula mediada através da polarização de elétrons de condução, ou seja, a interação RKKY.

Para os estudos do segundo sistema, depositamos um filme amorfo de *Bi* a 4,2 K com uma espessura entre 3 e 7 nm sobre uma camada de clusters *Co*, previamente depositados com tamanho médio de  $\approx 4,5$  nm. A quantidade total dos clusters depositado corresponde a uma camada de espessura média entre 0,7 e 5,5 nm. Medições *in-situ* de transporte foram realizadas entre 2 e 100 K. Medidas de resistência elétrica de amostras recém-preparadas mostram condutividade *hopping* (tunelamento) como  $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/2}]$  acima da transição supercondutora ( $T_c$ ) e na re-entrada do estado normal novamente com condutividade *hopping* (tunelamento) abaixo  $T_c$ . Após o aquecimento até 60 K o *Bi* amorfo se cristaliza. Os Filmes puros de *Bi* cristalizado apresentam um comportamento típico de um metal bidimensional com fraca localização devido a algum tipo de desordem e não há indicação de supercondutividade. Os filmes cristalizados de *Bi* acima dos clusters de *Co*, por outro lado, mostram

um forte aumento da resistividade  $\rho$  com a diminuição da temperatura e uma queda acentuada de  $\rho$  em  $T_c$ . Isto poderia ser explicado por uma abertura de um *gap* na densidade de estados (*DOS*) na camada do filme de *Bi* na interface *Co/Bi* devido à presença dos momentos magnéticos dos clusters de *Co*. Esta abertura do *gap* na *DOS* foi previsto na superfície de um TI tradicional, decorado com impurezas magnéticas.

Outra possível interpretação para a dependência muito peculiar da resistividade com lei de potência pode ser criticalidade quântica próximo de um QCP. Para um sistema em 2D de fato um expoente de  $2/3$  é esperado. Ainda não está muito claro quais são os parâmetros de controle. Estes podem estar relacionados com o grau de desordem (cristalinidade) ou tensão interna da amostra. Para uma decisão de qual das duas explicações propostas ou ambos são significativos ainda é necessário mais dados. Esta interpretação ainda necessita de mais dados e análise para sua confirmação.

# Abstract

In the present work we prepared two systems:

- \* *Ag-Fe* for studying the competition between Kondo effect and RKKY interaction and

- \* *Bi-Co* for studying the competition between Mott insulator (MI) - like and superconducting (SC) behavior in as prepared samples, and the competition between SC and topological insulator (TI) behavior in annealed samples of Co-clusters/Bi bi-layers.

Thin films of silver containing 0.3-1.5 *at % Fe* have been prepared by vapor co-deposition. Depending on substrate temperature and iron concentration we could systematically follow the formation of nanometer size clusters of iron from initially dilute iron monomers. Samples were characterized via X-ray diffraction, resistivity, magnetization, susceptibility, Mössbauer spectroscopy and muon spin rotation measurements. For samples with iron concentrations below 1 *at %* prepared at low temperatures we find clear evidence for Kondo effect. For higher concentrations all studied samples reveal a non-monotonic variation of resistivity with temperature which can be understood by competing shielding of the cluster moments by conduction electron spin scattering due to Kondo effect and the magnetic coupling. The magnetic behavior can be best described with an ensemble of ferromagnetic particles. The magnetic freezing observed at low temperatures, is assumed to be mainly controlled via the inter-particle interactions mediated via conduction electron polarization, i.e. RKKY interaction.

For the studies of the second system, we deposited an amorphous Bi film at 4.2 K with a thickness between 3 and 7 nm on top of previously deposited Co clusters having a mean size of  $\approx 4.5$  nm. The total amount of deposited clusters corresponds to a mean layer thickness between 0.7 and 5.5 nm. In-situ transport measurements were performed between 2 and 100 K. Electrical resistance measurements on as prepared samples show hopping (tunneling) conductivity as  $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/2}]$  above the superconducting transition ( $T_c$ ) and the re-entrance into the normal state with hopping (tunneling) conductivity again below  $T_c$ . After heating up to  $\approx 60$  K the amorphous Bi crystallizes. Pure crystallized Bi films show the typical behavior of a two-dimensional metal with weak localization due to some disorder and no indication of superconductivity. The crystallized Bi films on top of the Co-clusters, on the other hand, show a strong increase in resistivity  $\rho$  with decreasing temperature and a sharp drop in  $\rho$  at  $T_c$ . This can be explained by an opening of a gap in the density of states (DOS) at the Co/Bi interface layer of the Bi film due to the presence of Co mag-

netic moments. Such an opening of gap in the DOS has been predicted at the surface of traditional TI, decorated with magnetic impurities.

Another possible interpretation for the very peculiar power law dependence of resistivity may be quantum criticality. For a 2D system in fact an exponent of  $2/3$  is expected. It is yet unclear which are the determining controlling parameters. These may be related to the degree of disorder (crystallinity) or internal strain of the sample. For a decision which of the two proposed explanations or both are significant still more data are required.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Considerações Básicas de Magnetismo e Supercondutividade de Pequenas Partículas</b>	<b>9</b>
2.1	Superparamagnetismo em partículas com anisotropia uniaxial . . . . .	9
2.1.1	Flutuação Magnética . . . . .	12
2.2	Anisotropia Magnética . . . . .	13
2.3	Interações entre partículas . . . . .	14
2.3.1	Interação Dipolar Magnética . . . . .	14
2.3.2	Interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida . . . . .	14
2.3.3	Interação RKKY entre Clusters Magnéticos . . . . .	16
2.3.4	Vidros Spin . . . . .	18
2.4	Fenômenos de transporte . . . . .	19
2.4.1	Teoria quântica da condução de eletricidade . . . . .	20
2.4.2	Espalhamento por impurezas magnéticas . . . . .	21
2.4.3	Efeito Kondo . . . . .	21
2.4.4	Competição entre o Efeito Kondo e interação RKKY . . . . .	23
2.5	Supercondutividade . . . . .	26
2.5.1	Supercondutividade em sistemas de baixa dimensionalidade . . . . .	29
2.5.2	Filmes supercondutores granulares . . . . .	31
2.5.3	Transição supercondutor-isolante em sistemas bidimensionais . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Produção de Filmes Finos e Técnicas de Caracterização</b>	<b>41</b>
3.1	Técnica de Congelamento de Vapor . . . . .	41
3.2	Preparação de filmes . . . . .	42
3.3	Criostato Evaporador Stöhr . . . . .	43
3.4	Fonte de Clusters . . . . .	46
3.5	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	51
3.6	Interações Hiperfinas em Espectroscopia Mössbauer . . . . .	52
3.6.1	Campo hiperfino em pequenas partículas . . . . .	52
3.6.2	Campo hiperfino com o campo externo . . . . .	53
3.6.3	Instrumentação em espectroscopia Mössbauer . . . . .	56
3.7	Resistência Elétrica . . . . .	58

3.7.1	Medidas de Resistência Elétrica . . . . .	59
3.8	Espectroscopia de Absorção de Raios-X ( XAS ) . . . . .	62
3.8.1	A Técnica de EXAFS . . . . .	64
3.9	Técnicas de Magnetometria . . . . .	67
3.9.1	Magnetometria DC . . . . .	67
3.9.2	Magnetometria AC . . . . .	68
3.10	A técnica $\mu SR$ . . . . .	70
3.10.1	Facilidades de medidas $\mu SR$ . . . . .	73
3.10.2	Vantagens de trabalhar com $\mu SR$ . . . . .	73
3.10.3	Medidas $\mu SR$ de baixa energia . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Fe-Ag, Resultados e Discussão</b>	<b>79</b>
<b>5</b>	<b>Co/Bi, Resultados e Discussão</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>139</b>
6.1	<i>Fe-Ag</i> . . . . .	139
6.2	<i>Co/Bi</i> . . . . .	141
<b>A</b>	<b>Magnetização e campo hiperfino em pequenas partículas</b>	<b>143</b>
A.1	Magnetização em Pequenas Partículas . . . . .	143
A.2	Campo hiperfino em pequenas partículas . . . . .	149
<b>B</b>	<b>Novas Fases Quânticas da Matéria</b>	<b>151</b>
B.0.1	Isolantes Topológicos . . . . .	153
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>157</b>

# Lista de Figuras

1.1	(a) Corrente de carga, elétrons com spin "up" e "down" fluem juntos (b) Elétrons <i>up</i> e <i>down</i> fluem em direções opostas. Este é um esquema do efeito spin Hall. O acoplamento spin-órbita induz um movimento orbital defletindo os elétrons com spin <i>up</i> e <i>down</i> em direções opostas [5]. O efeito líquido é uma conversão de carga em correntes de spin, Fig. extraída [6]. (c) Coral quântico, formado por átomos de cobalto sobre uma superfície de cobre, numa configuração elíptica, e um átomo de <i>Co</i> adicional no ponto focal, feito por Don Eigler <i>et al.</i> da IBM; (parte baixa) imagem STM das posições dos átomos de <i>Co</i> . (acima) densidade de estados eletrônicos, onde é mostrada claramente a localização dos elétrons na posição do <i>Co</i> , por causa do efeito Kondo. Não entanto o confinamento elíptico revela uma segunda ressonância tipo Kondo no segundo foco (pico da esquerda), mesmo que não haja nenhum átomo de Cobalto lá [7, 8]. . . . .	3
1.2	energia de interação, $E_{RKKY}$ linha pontilhada, $E_{dip.}$ linhas quebradas e $E_{tot}$ linha fechada com função da distancia $R$ entre os centros dos clusters com $N = 19$ átomos (esquerda) e $N = 201$ (direita). Figura adaptada de [14]. . . . .	4
1.3	(a), Superfície de Fermi do <i>Bi</i> cristalino, aonde no eixo trigonal temos os buracos (em vermelho) e no espaço circundante ao trigonal temos elétrons (em verde). (b) e (c), É a representação estereográfica da magnetorresistência $\alpha_H(\theta, \phi)$ do <i>Bi</i> , $\theta$ (ângulo entre a trigonal e $H$ ) e $\phi$ (ângulo entre o plano bissectriz-binária e $H$ ), com campo aplicado de $H = 0.5T$ , e feitos a 30K e 1.5K, respectivamente. Figura extraída e adaptada de [26, 27]. . . . .	6
2.1	Esquema de uma partícula (monodomínio) da forma prolato, onde se apresentam o eixo de fácil magnetização uniaxial e a direção do momento magnético naquele instante de tempo, com um ângulo $\theta$ entre eles. . . . .	10
2.2	(esquerda) Barreira de energia $\mathcal{K}V$ , para anisotropia uniaxial, que separa os dois regimes mais estáveis (onde os momentos magnéticos estão orientados na direção do eixo fácil, $\theta = 0$ e $180^\circ$ ). Para uma temperatura $T \neq 0$ , porém com energia $k_B T < \mathcal{K}V$ , as direções do momento magnéticos das partículas ( $\theta$ ) oscilam em torno a 0 e $180^\circ$ . (direita) Variação da barreira de energia pelo campo externo aplicado, $B_{ext}$ na direção $\theta = 0$ , note-se que a diminuição da barreira de energia favorece o alinhamento dos momentos em direção do campo. . . . .	10
2.3	Esquema de interação RKKY. . . . .	15
2.4	Simulação da função $\mathcal{J}_{RKKY}$ para valores arbitrários dos parâmetros $\mathcal{J}$ , $\varepsilon_F$ e $k_F$ . . . . .	16
2.5	Esquema da interação RKKY entre dois clusters magnéticos de forma arbitrária. . . . .	18
2.6	Esquema da impurezas magnéticas formando um sistema vidro de spin. . . . .	19

2.7	Diagrama de fase do vidro Stoner, onde $T_g$ e a temperatura de transição ao estado vidro spin, $T_K$ temperatura Kondo, e $C$ a concentração da impurezas em % at. . . . .	24
2.8	Simulação da equação 2.18, sem incluir a concentração, com valores arbitrários de $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1: $T_K \gg T_{sg}$ ; 2: $T_K \approx T_{sg}$ , 3: $T_K < T_{sg}$ e 4: $T_K \ll T_{sg}$	25
2.9	Simulação da equação 2.18, incluindo a concentração, com valores arbitrários de $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1: $T_K \gg T_{sg}, c_1$ ; 2: $T_K \approx T_{sg}, c_2$ ; 3: $T_K < T_{sg}, c_3$ e 4: $T_K \ll T_{sg}, c_4$ ; onde $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ . . . . .	26
2.10	(Esquerda) Representação esquemática do <i>gap</i> resultado do pareamento dos elétrons. (Direita) Representação esquemática de elétrons e pares de Cooper num metal e um supercondutor. . . . .	27
2.11	Modelo de ilhas supercondutoras. . . . .	32
2.12	Modelo de junções Josephson considerando a conservação do momento angular de bósons quando há tunelamento entre sítios ou grãos. Para uma situação padrão temos que $j = i \pm 1$ . . . . .	33
2.13	(a) A resistência $R$ de filmes de bismuto em função da temperatura $T$ , a medida que a espessura diminui temos uma transição supercondutor-isolante (SIT), Fig. adaptada de [62]. (b) $R$ vs $T$ para um filme de $Bi$ de $1\text{ nm}$ , isolante. Para vários valores de $\Delta n$ , com $B = 2, 5\text{ T}$ , paralelo a amostra. Os valores da transferência de carga $\Delta n$ foram: 0, 0.74, 1.28, 1.57, 1.87, 2.30, 2.74, $3.13 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ , de cima para baixo. (c) Para vários valores de $B$ paralelo ao filme, após induzida a supercondutividade com transferência de carga de $\Delta n = 3.35 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ . Valores de $B$ , de baixo para cima, de: 2, 2.5, 3.5, 4.25, 4.375, 4.75, 5, 5.75, 6.5, 8, 9 e 11 T. Figs. (b) e (c) extraído de [63]. . . . .	38
2.14	Diagrama de fase esquemático para filmes supercondutores desordenados. Transições supercondutor-isolante distintas ocorrem na desordem crítica $\Delta c$ e campo magnético crítico $B_c$ , ambas em $T = 0$ . Fonte: referência [61]. . . . .	38
2.15	Ponto crítico quântico QPT, obtido a partir da introdução de algum tipo de parâmetro de desordem. . . . .	39
3.1	Criostato evaporador(STÖHR), utilizado na preparação dos filmes, caracterização <i>in situ</i> pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer, com campo e sem campo aplicado, e resistência elétrica. . . . .	44
3.2	Processo esquemático da preparação das amostras, na esquerda cadinhos de alumina contendo os materiais, aquecidos pelos fornos de tântalo, e na direita o substrato de Kaptonó onde ocorre o crescimento do filme. . . . .	45
3.3	Vista transversal da fonte de clusters. . . . .	47
3.4	Esquema dos substrato com os contatos de prata denotados por números. Também, no esquema podemos ver 4 regiões denotados com as letras A, B, C e D, onde poderão ser depositados filmes com diferentes concentrações dos átomos magnéticos, numa só experiência. . . . .	47
3.5	Vista vertical da fonte de clusters. . . . .	48
3.6	Esquema da obtenção do $Co-Pb$ ou $Co/Bi$ e $Pb$ ou $Bi$ puro, respectivamente, no mesmo processo de preparação dos filmes. A mascara paralela ao feixe de $Bi$ , que separa as 2 regiões, evita a deposição de clusters de $Co$ no lado esquerda. . . . .	49
3.7	Esquema de um filme feita na modalidade 2 camadas, onde a primeira camada é composta por clusters magnéticos e a segunda, por exemplo, um supercondutor, (a) vista de perfil e (b) viste de cima. . . . .	50

3.8	Campo médio hiperfino para nanopartículas de hematita de 20 nm como função da temperatura. O ajuste foi feito de acordo como a equação 3.4, Fig. extraída de [69]. . . . .	54
3.9	Espectros Mössbauer para pequenas partículas (a) para $T > T_B$ , com um comportamento paramagnéticos. (b) para $T < T_B$ com um ordenamento magnético. (c) $T > T_B$ e com um campo magnético externo, mostrando a ausência das linhas 2 e 5 correspondentes a uma transição $ \Delta I^z = 0$ . Fig. extraída de [156]. . . . .	55
3.10	Esquema do sistema de detecção da espectroscopia Mössbauer. . . . .	57
3.11	Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade numa amostra em forma paralelepípedo, onde apresenta-se a corrente de entrada ( $I$ ) e a voltagem de resposta ( $V$ ). . . . .	58
3.12	Esquema dos elementos necessários numa medida de resistência elétrica convencional. . . . .	59
3.13	(a) Esquema do substrato: com o sensor de temperatura, contatos feitos previamente sobre a safira, e os contatos para as medidas de resistência elétrica (método de 4 pontas). Imagens: (b) da posição do substrato no dedo frio. (c) do substrato como todos os contatos e (d) do sistema pronto para ser inserida na fonte de clusters. . . . .	61
3.14	Imagem panorâmica da fonte de clusters, onde podemos observar o criostato principal, que serve para resfriar o substrato na preparação das amostras, e nas medidas de resistência elétrica. no lado direito vemos o sistema de monitoramento e aquisição de dados. . . . .	62
3.15	(lado esquerdo) Esquema da formação dos espectros XANES e EXAFS. (lado direito) Gráfico de um espectro de absorção de um filme de Ag como impurezas de Fe, na borda do absorção do Fe. . . . .	63
3.16	Esquema da informação gerada pelas medidas e análise EXAFS. (a) O espectro total assim como é obtido das medidas EXAFS. (b) Oscilações EXAFS $\chi(k)$ , após uma extração do espectro total. (d); Ajuste típico das oscilações EXAFS. (c) Módulo da transformada de Fourier de $\chi(k)$ , esta transformada no das informações da distancia entre o átomo espalhador e seus primeiros vizinhos, no espaço real em $R$ . As figuras são ajustes feitos para um espectro de nanopartículas de Co em Cu . . . . .	64
3.17	Susceptibilidade AC de CuMn (1% de Mn), mostrando a temperatura de congelamento $T_f$ , na cúspide da curva. A figura pequena mostra a dependência das cúspides com a frequência, apresentando-se para 2.6 Hz (triângulos) e 1.33 kHz (quadrados). Figura extraída de [73]. . . . .	69
3.18	Esquema simplificado da espectroscopia de muons. Fig. extraída e adaptada da pagina do TRIUMF [74]. . . . .	71
3.19	Esquema geral das posições dos detectores (esquerda) e a forma da função da assimetria total, $A(t)$ , e na direita sua representação no espaço complexo. Fig. extraída e adaptada da pagina do TRIUMF [74]. . . . .	72
3.20	Esquema comparativo de $\mu SR$ como outras técnicas similares. . . . .	74
3.21	(lado esquerdo) Distribuição de frenado de muons num filme de Ag, Fig. adaptada de [118]. (lado direita) Esquema da profundidade de penetração do muons no filme Fe-Ag (1% de Fe), baseado na Fig. da esquerda. . . . .	76
3.22	Instalações do laboratório $\mu SR$ de baixa energias (LEM) do Paul Scherrer Institute (PSI), Suíça. Onde se detalha cada parte dos equipamentos usados na técnica $\mu SR$ . Fig. Extraída e adaptada da pagina de PSI-LEM [82]. . . . .	77

3.23 Zona do alvo dos muons de baixa energia, mostrando detalhes do esquema do portamostra e a amostra de <i>Fe-Ag</i> , $\mu$ SR de baixa energias, <i>Paul Scherrer Institute</i> (PSI), Suíça. . . . .	77
4.1 Medidas de resistência elétrica para um filme de <i>Ag</i> (cinza), <i>Fe-Ag</i> com 0.4% de <i>Fe</i> (Azul), preparado a 85 K, e 1.5 % <i>Fe</i> (vermelho), preparado a 285 K. Onde vemos claramente na resistência elétrica o comportamento de um sistema metálico (não magnético), Kondo puro e vidro spin, respectivamente. . . . .	80
4.2 (linhas coloridas) Comparação de espectros Mössbauer dos filmes de <i>Fe:Ag</i> preparados em 285 K, com 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 e 1.5 % de <i>Fe</i> tomadas a 300 K <b>(a)</b> e 4,2 K <b>(b)</b> . Valores de absorção são indicados por barras perto dos espectros individuais. . . . .	84
4.3 Parâmetros hiperfinos para os filmes de <i>Ag:Fe</i> preparados em 285 K: (a) deslocamento isomérico <i>IS</i> vs ferro metálicas tomados a 300 K, (b) desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q$ , e (c) áreas relativas dos sub-espectros <i>S</i> (monômeros), <i>DI</i> e <i>DII</i> (clusters) . . . . .	84
4.4 modelos dos clusters de <i>Fe</i> com 13, 19 y 43 átomos com estrutura <i>fcc</i> embebidos em <i>Ag bulk</i> . Fig. proporcionada pela Prof. Angela Burlamaqui. . . . .	85
4.5 Cálculo dos parâmetros hiperfinos para clusters de <i>Fe</i> com 13, 19 e 43 átomos embebidas em <i>Ag bulk</i> . Cálculos feitos por Angela Burlamaqui <i>et al.</i> da Universidade Federal de Pará. . . . .	86
4.6 Cálculo dos parâmetros hiperfinos para clusters de <i>Fe</i> com 13, 19 e 43 átomos, rodeados com algumas camadas de <i>Ag</i> . Cálculos feitos por Angela Burlamaqui <i>et al.</i> da Universidade Federal de Pará. . . . .	86
4.7 <b>(a)</b> Dependência da magnetização <i>dc</i> com a temperatura para um filme de <i>Ag:Fe</i> com 1 % de <i>Fe</i> preparados em 285 K. <b>(b)</b> Susceptibilidade <i>ac</i> (100 Hz) com a temperatura, preparados em 285 K. A massa refere-se à <i>Ag</i> . . . . .	88
4.8 <b>(a)</b> Espectros Mössbauer do filme <i>Fe:Ag</i> com 1% de <i>Fe</i> preparados a 285 K, tomados a 30 K com diferentes campos magnéticos externos aplicados. <b>(b)</b> Gráfico de campos hiperfinos médios versus campo magnético externo aplicado, fitado com uma função Brillouin para spin efetivo 1/2. . . . .	91
4.9 (esquerda) Energia total otimizados para clusters de <i>Fe</i> com capas atômicas completas, para diferentes estruturas. (direita) Momentos magnéticos de clusters de <i>Fe</i> para diferentes estruturas e tamanhos; figuras extraídas de [10]. . . . .	91
4.10 Modelo de clusters com 6 e 13 átomos. . . . .	92
4.11 Transformada de Fourier dos espectros EXAFS <i>Fe-Ag</i> . . . . .	93
4.12 Ajuste das transformada de Fourier dos espectros EXAFS <i>Fe-Ag</i> , com sítios <i>Fe-Fe</i> e <i>Fe-Ag</i> . Ver resultados do ajuste na Fig. 4.13. . . . .	93
4.13 (esquerda) Distância média entre <i>Fe-Fe</i> e <i>Fe-Ag</i> . (direita) Número de coordenação do <i>Fe</i> com vizinho de <i>Fe</i> e vizinhos de <i>Ag</i> . Plotado a partir dos parâmetros EXAFS calculados por Igor Vasconcelos da Universidade Federal do Ceará. . . . .	94
4.14 diferentes configurações para clusters livres de <i>Fe</i> com 13 átomos por clusters, momento magnético por clusters e energia de configuração. Fig. extraída de [12]. . . . .	94
4.15 Espectros Mössbauer tomados a 300 K para 0.4 e 1.0 % <i>at</i> de <i>Fe</i> (amostras preparadas a 85K). . . . .	96
4.16 (esquerda) A resistividade elétrica das amostras de <i>Fe:Ag</i> com 0.4 e 1.0 % de <i>Fe</i> preparados em 85K, normalizada para $R_0$ ( $T = 1.5K$ ). (direita) Espectros Mössbauer tomadas em 4.2 K das mesmas amostras. . . . .	96

4.17	Resistividade elétrica das amostras de <i>Fe:Ag</i> com 0,3, 0,5, 0,8, 1,0, 1,2 e 1,5 % de <i>Fe</i> , preparados em 285 K. <i>R</i> normalizado para $R_0$ ( $T = 1,5$ K), e deslocados para melhor visibilidade. . . . .	98
4.18	Resistividade elétrica com campos magnéticos aplicado até 7 T: (a) da amostra de <i>Fe:Ag</i> com 0,4 % de <i>Fe</i> preparados em 85K, e (b) para <i>Fe:Ag</i> com 0,3 % de <i>Fe</i> preparados em 285K. . . . .	100
4.19	Início da temperatura $T_{on}$ do congelamento de vidro spin, derivados dos dados de resistividade, para as amostras preparadas em 285 K. . . . .	101
4.20	Espectros de absorção Mössbauer $^{57}Fe$ de clusters <i>Fe</i> em um filme de prata (conc. nominal 1 % de <i>Fe</i> ) . . . . .	104
4.21	Espectros a diferentes temperaturas das medidas <i>TF-μSR</i> para clusters de <i>Fe</i> em filmes de <i>Ag</i> , e seus ajustes respectivos (equação 4.8) e mostrando os valores de $\lambda$ . . . . .	105
4.22	Assimetria total do sinal de <i>TF-μSR</i> com 9,9 mT . . . . .	105
4.23	Fator de amortecimento $\lambda$ na modalidade <i>TF – μSR</i> para clusters de <i>Fe</i> em filmes de <i>Ag</i> . . . . .	106
5.1	(a). Imagens TEM feitas na PUC-Rio [58] (b) Medidas de susceptibilidade FC e ZFC [56]. . . . .	108
5.2	Simulação da estruturação do filme de 100 nm de <i>Co-Pb</i> Com 4,0 % vol. de <i>Co.</i> , valor próximo do 3,7% vol de <i>Co</i> preparado experimentalmente. . . . .	109
5.3	Resistividade em função da temperatura em diferentes campos magnéticos externos para as amostras preparados com (a) <i>Co</i> 2,7% vol e (b) 4,5% vol <i>Co.</i> . . . .	110
5.4	Resistividade em função da temperatura para diferentes apos o quecimento até 300 K em diferentes campos magnéticos externos. (a) de chumbo puro, (b) com 2,7% vol e <i>Co</i> (c) com 3,7% vol <i>Co.</i> (d) Campo magnético crítico $B_{C2}$ em função da temperatura <i>T</i> , obtido a partir do $T_c$ como uma função do campo magnético externo para a amostra como foi preparado e aquecido 300 K, para o filme com 2,7% vol <i>Co.</i> (e) Temperatura crítica, $T_c$ , em função da fração de volume de <i>Co</i> sem campo magnético externo. . . . .	111
5.5	(a) Estrutura romboedral do <i>Bi.</i> (b) Projeções da superfície de Fermi, nas direções bissetriz e trigonal, contidas na zona de Brillouin. (c) Superfície de Fermi do <i>Bi</i> cristalino, onde no eixo trigonal apresenta buracos (em vermelho) e no espaço circundante ao trigonal elétrons (em verde). . . . .	112
5.6	Medidas de condutividade de um filme fino de clusters de <i>Bi</i> com diferentes diâmetros $L = 2R$ . Fig. Adaptado de [59]. . . . .	113
5.7	(esquerda) Modelo dos clusters de <i>Co</i> , mono-domínios magnéticos, recobertos com 5 nm de <i>Bi.</i> (direita) Regiões com diferentes densidades de clusters de <i>Co</i> , sendo que <b>A</b> (sem), <b>B</b> (baixa), <b>C</b> (intermeio) e <b>D</b> (alta). . . . .	114
5.8	Modelo da área superficial coberta pelos clusters de <i>Co</i> (4,5 nm), com 0, 8, 17 e 24 %; A, B, C e D, respectivamente. . . . .	115
5.9	(A) Medidas de resistência elétrica de <i>Bi</i> Puro, região A da Fig. 5.7, com diferentes espessuras, 3,0, 3,5, 4,0, 5,5 e 6,6nm. (B) Dispersão de $T_{c0}$ do <i>Bi</i> puro como função da espessura ( <i>t</i> ). Na parte interna da Fig. temos o diagrama de fase: <i>t</i> versus $T_{c0}$ (em azul). . . . .	117
5.10	(A-D) Mudanças na resistência elétrica após 3 temperaturas de aquecimento para o filme de <i>Bi</i> com 5,5 nm (indicado no quadro abaixo das curvas em A). Nas Figs. B-D a temperatura está em escala logarítmica. . . . .	118

5.11	Diferentes espessuras do nanoclusters de <i>Co</i> e sua representação equivalente na área superficial que cobre no substrato, calculo baseado no tamanho médio dos clusters de <i>Co</i> de 4.5nm (obtida pelo TEM; ver Fig. 5.1).	119
5.12	Mudanças nas medidas de resistência elétrica, para diferentes temperatura de aquecimento. Para um filme de <i>Bi/Co</i> com clusters de <i>Co</i> (que cobrem 24% da área do substrato), recobertos com 5 nm de <i>Bi</i> .	121
5.13	Medidas de resistência elétrica ( <b>A</b> ) e suas derivadas ( <b>B</b> ), do filme <i>Co(24%A)/Bi(5nm)</i> das regiões 3-4, 6-7, 7-8, 8-9 e 11-12. Ver o esquema das regiões na Fig. 5.7 (lado direito). Onde a densidade de cluster de <i>Co</i> é: 3-4 (sem), 6-7 (baixa) e 11-12 (alta). ( <b>C</b> ) Imagem AFM para a região 9-10.	123
5.14	Mudanças a resistência elétrica do filme <i>Co(24%A)/Bi(5nm)</i> das regiões 7-8, 8-9 e 11-12, para medidas abaixo de 30 K (em azul) e após ser aquecido até 60K (em vermelho) e finalmente após o aquecimento até 100K (em preto), neste ultimo somente é mostrada a curva para o contato 8-9, para evitar poluir a figura, mas as curvas para 7-8 e 11-12 tem a mesma forma que 8-9, porem uma abaixo e a outro acima dela, respectivamente. Acima de 4 K nenhuma das curvas se interceptam.	125
5.15	Ajustes da resistência como a equação $R = R_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$ , da região do contato 11-12, onde $T_0$ é a temperatura de ativação do tunelamento. No lado direito, acima das curvas, mostra-se as temperaturas de aquecimento.	125
5.16	Esquema do filmes <i>Co(80%A)/Bi(2-6.6nm)</i>	126
5.17	( <b>A</b> ) Medidas de Resistência elétrica para filmes de <i>Co(80% A)/Bi(3-5.5nm)</i> . ( <b>B</b> ) Ajustes da resistência como a equação $R = R_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$ para o filme <i>Co(80% A)/Bi(3nm)</i> . Onde $kT_0 = E_a$ é o parâmetro característico da probabilidade de tunelamento $\propto \exp(-E_a/kT)$ .	127
5.18	Medidas de resistividade do filme <i>Co(80% A)/Bi(4 → 7nm)</i> e suas respectivas derivadas. ( <b>A</b> e <b>B</b> ) contatos 7-8. ( <b>C</b> e <b>D</b> ) contatos 8-9. A densidade de <i>Co</i> na região 8-9 é ligeiramente maior que 7-8.	129
5.19	Medidas de resistividade de um filme formado por clusters de <i>Bi</i> de 4.5nm de diâmetro, como diferentes campos aplicados, perpendicularmente ao filme. Fig. extraída de [59].	129
5.20	( <b>a</b> ) Medidas de resistência elétrica para o filme <i>Co(100%A)/Bi(6.6nm)</i> , neste filmes temos aproximadamente dos monocamadas de clusters de <i>Co</i> , este cobre completamente área do substrato. Medidas feitas após preparação até 47K (azul), após 47 K (verde) e finalmente após 100 K (vermelho). ( <b>b</b> ) Ajuste feito para o a curva vermelha como $R = R_0 T^{-a}$ , onde temos $R_0 = 601k\Omega$ e $a \propto 2/3$ , $4 < T < 60$ . Na parte interna de ( <b>b</b> ) vemos as curvas em escala logarítmica. Onde foram ajustados novamente, linhas pretas, o resultados dos ajustes foram: curva verde ( $a = 0.64 \approx 2/3$ , $R_0 = 488k\Omega$ e $7 < T < 25$ ); curva vermelha ( $a = 2/3$ , $R_0 = 574k\Omega$ e $4 < T < 35$ ). As tentativas de ajuste como outro modalidades conhecidas da resistência tipo $R \propto \ln T$ , $T^{1/2}$ , etc. não deram certo.	131
5.21	diagrama de fase, com SC (supercondutor), BM ( <i>Bose metal</i> ), M (metal) e IS (isolante), proposta para o sistema <i>Co/Bi</i> , em função do grau de ordem ( $x$ ) do <i>Bi</i> , onde $x < x_c$ é amorfo e $x > x_c$ cristalino.	133

- 5.22 **(a)** Medidas de resistividade para *Bi* dopado com 1% de *Sb* (curva laranja) e para *Bi* puro curva azul claro. Em que é mostrada mudança da curva do tipo metálico do *Bi* como  $d\rho/dT > 0$  para um comportamento tipo isolante  $d\rho/dT < 0$ . Isto indica que é aberto um *gap* no cone de Dirac. **(b)** Modelo de mudança da estrutura de bandas o surgimento das bandas spin Hall topológicas, com o incremento do *Sb*, típica em isolantes topológicos, as Figs. foram extraídas de [150]. **(c)** Medidas de resistividade para *Bi* puro e *BiSb* como 2 diferentes concentrações de *Sb* (0.6 e 0.9%), Fig. extraída de [135]. A resistividade destes materiais são do tipo  $\ln(T)^{-1}$ , em baixas temperaturas, típico do efeito de fraca localização em 2D . . . . . 134
- 5.23 **(a)** Mudanças na estrutura de bandas de um TI, na forma de filme finos, com a diminuição da espessura. **(b)** Efeitos na magnetocondutancia (MR), como produto da competição do WA (fraca localização) e WAL (fraca antilocalização) que está relacionados com a espessura do filme. As Figs. **a** e **b** foram extraídos de [137]. **(c)** Esquema de um TI como impurezas magnéticas na superfície e o efeito de abertura de um *gap* no cone de Dirac, Fig. extraída de [136]. **(d)** e **(e)**, Efeito de impurezas magnéticas na textura local do spin dos elétrons, quando o momento magnético da impureza esta perpendicular ao plano e paralelo à superfície respectivamente. A textura local dos spins da figura **(e)** é associado diretamente com uma interação RKKY anisotrópico entre clusters, Fig. extraída de [23]. . . . . 135
- 5.24 Medidas de resistência de *Bi* Puro após três diferentes temperatura de aquecimento. até 10K (em azul), até 60K (em vermelho) e até 100K (em preto). Aqui o efeito de localização fraca (WL), parece ter uma contribuição importante na condutividade como é sugerido para os isolantes topológicos como  $\Delta G \propto \ln T$ , onde  $G$  é a condutividade. E para pequenas variações temos que:  $\Delta R \propto -\Delta G$ . 137
- A.1 Direção de momento magnético da partícula e do campo, em relação ao eixo fácil (que se encontra na direção  $z$ ), assim como a projeção do  $\mu$  no plano  $xy$ , serão usados nos cálculos da magnetização. . . . . 144
- B.1 Magnetização do bismuto em altos campos, a seta indica um tipo de transição de fase exótica, ainda pouco entendida. . . . . 152
- B.2 Dentro de um isolante topológico. **(a)**, um elétron na posição  $r$  executa uma órbita fechada (como resultado de ser espalhado por impurezas) em um campo elétrico  $E$  experimenta um campo magnético efetivo  $B_{eff}$  acoplado ao seu spin.  $k$  é o impulso. **(b)**, Este acoplamento spin-órbita (SOC) levanta a degenerescência de *spin-up* e *spin-down* dos elétrons e resulta em um cone de Dirac no espaço dos momentos, com os spins ( $s$ ) rotando com quiralidade acima do ponto de Dirac  $E_D$ , e os spins com quiralidade oposta abaixo de  $E_D$ . Fig. extraída de [7]. 154

- B.3 (a), As bandas de condução e valência de um sólido típico 3D (seção médio). As regiões sombreadas são as bandas no sólido *bulk*, e as linhas grossas pretas são as bandas na superfície. (Comportamento semelhante é observado em um sistema 2D no limite 1D.) Em geral, a banda de condução é simétrica (vermelho), a banda de valência é antissimétrica (azul), e os spin-up e spin-down elétrons (setas pretas) tem a mesma energia (estados degenerados).  $E_n$ ,  $E_0$  e  $E_p$  são as energias de Fermi de um sólido dopado negativamente, neutro e positivamente, respectivamente. Se a energia de Fermi está entre as bandas de valência e de condução, o sólido é um isolante, se ele cruza a banda, o material irá conduzir carga elétrica. A imagem acima mostra as bandas de condução e de valência como cordas e a folha fechada na parte inferior representa a superfície de Fermi. (b), O acoplamento spin-órbita levanta a degenerescência dos spins dos elétrons e leva a outras mudanças: no *bulk*, por exemplo, a banda de condução torna-se antissimétrica (-) e a banda de valência se torna simétrica (+) para momentos positivos. As bandas superficiais (as linhas vermelha e azul) agora se cruzam entre eles, e a energia de Fermi é forçado a cruzar ambas bandas, o que resulta na condução de carga elétrica ao longo da superfície. O fluxo de carga não é impedida por obstáculos neste exemplo, porque, segundo o modelo, não é possível que os elétrons sejam retro espalhados. A corrente de elétrons em uma determinada direção é polarizado no spin, e robusta contra perturbações como a desordem e interações. (c), Incrementando ainda mas o acoplamento spin-órbita este leva a mais mudanças. Elétrons podem ser retro espalhados neste sistema. Fig. extraída de [17]. . . . . 155

# Capítulo 1

## Introdução

---

A miniaturização dos dispositivos eletrônicos e magneto-eletrônicos revolucionou a indústria de armazenamento de informação ao longo das últimas duas décadas. No entanto, ao fazê-lo também criou um novo gargalo no processo de tratamento da informação. Armazenamento é feito em metal com base em dispositivos magnéticos, enquanto processamento de informação é otimamente realizado utilizando dispositivos semicondutores [1]. A troca de informações entre esses dois sistemas separados consome muita energia e tempo. Ganho significativo seria alcançado se o armazenamento e processamento pudessem ser reunidos em um único chip. Semicondutor spintrônico [2, 3, 5] é a extensão da magneto-eletrônica para a área de semicondutores magnéticos. Ele combina todas as propriedades necessárias para o armazenamento e processamento de informações em um único material, e, portanto, é uma solução promissora para a questão da segregação dos componentes. Não seria inesperado se ele também levasse a novos paradigmas de processamento de informação. É nesse contexto, de chegarmos num futuro próximo ao manuseio átomo-à-átomo e estudar efeitos combinados como o magnetismo e supercondutividade, antes tradicionalmente estudados separadamente, que seria desejável uma situação na qual possa ser usado o maior potencial de cada um deles, principalmente em materiais de baixa dimensionalidade. Diversos ma-

teriais, na forma de filmes finos, são amplamente usados na microeletrônica e/o nano-eletrônica, graças à redução de tamanho que atinge limites de até pontos quânticos, principalmente dos circuitos integrados e memórias. Tudo isso faz com que se impulsione a pesquisa e desenvolvimento nessas áreas.

Nos últimos anos a nanotecnologia reacendeu o interesse no efeito Kondo, um dos fenômenos mais estudados na matéria condensada. Este fenômeno, descoberto na década de 1930, foi explicado na década de 1960 e tem sido objeto de inúmeras publicações a partir dos anos 1970. Embora o efeito Kondo seja um fenômeno bem conhecido e amplamente estudado em física da matéria condensada, ele persiste porque fornece informações para a compreensão das propriedades eletrônicas de uma grande variedade de materiais, onde as interações entre os elétrons localizados em metais  $3d$  (como *Fe* e *Co*) com elétrons de condução das matrizes metálicas não magnéticas como *Ag*, *Au*, *Cu* (Ver Fig. 1.1), são particularmente fortes. Assim o efeito Kondo continua atraindo o interesse de experimentalistas e teóricos da mesma forma, ver Fig. 1.1 (c). Graças às novas técnicas experimentais do campo da nanotecnologia, que está em rápido desenvolvimento, tem havido controle sem precedentes sobre os sistemas Kondo.

Os sistemas magnéticos de tamanho nanométrico e na forma de filmes finos apresentam propriedades físicas interessantes, formando um conjunto único para o estudo de diversos tópicos em física de estado sólido, como a cinética de nucleação de grãos, superparamagnetismo, formação de vidro spin, coexistência de efeito Kondo e interação RKKY, supercondutividade e magnetismo, transições supercondutora isolante, etc.

As flutuações quânticas em sistemas de baixa dimensionalidade, como os nanoclusters embutidos em filmes finos metálicos e supercondutores, afetam drasticamente as correlações eletrônicas locais, tendo como efeito mudanças, principalmente, no transporte a baixas temperaturas, dando origem a novos fenômenos [4] cujo entendimento ainda está em aberto. Nesse sentido, estudos

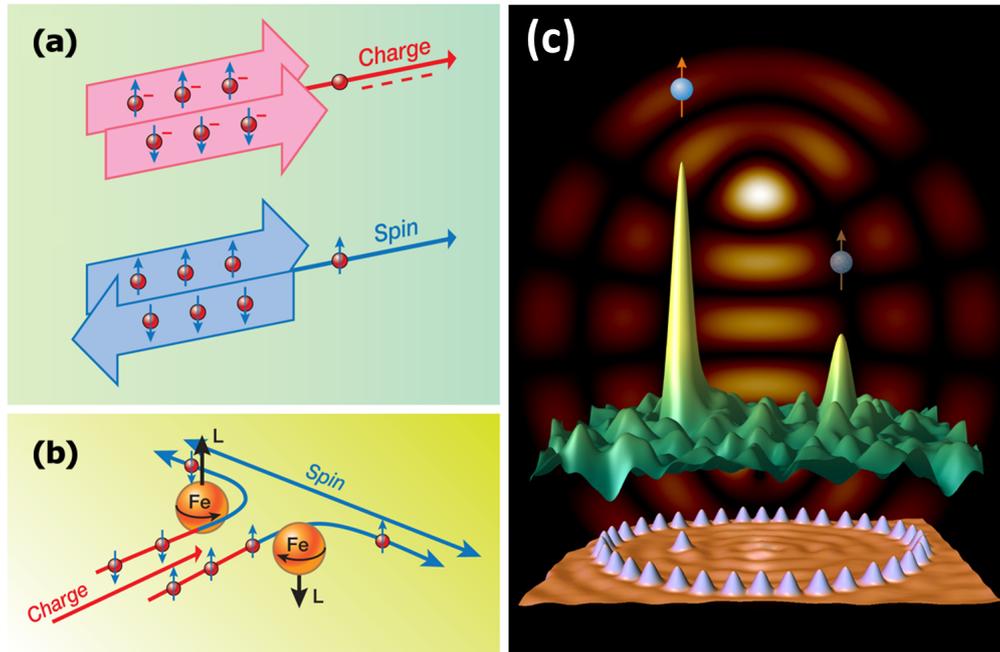


Figura 1.1: **(a)** Corrente de carga, elétrons com spin "up" e "down" fluem juntos **(b)** Elétrons *up* e *down* fluem em direções opostas. Este é um esquema do efeito spin Hall. O acoplamento spin-órbita induz um movimento orbital defletindo os elétrons com spin *up* e *down* em direções opostas [5]. O efeito líquido é uma conversão de carga em correntes de spin, Fig. extraída [6]. **(c)** Coral quântico, formado por átomos de cobalto sobre uma superfície de cobre, numa configuração elíptica, e um átomo de *Co* adicional no ponto focal, feito por Don Eigler *et al.* da IBM; **(parte baixa)** imagem STM das posições dos átomos de *Co*. **(acima)** densidade de estados eletrônicos, onde é mostrada claramente a localização dos elétrons na posição do *Co*, por causa do efeito Kondo. Não entanto o confinamento elíptico revela uma segunda ressonância tipo Kondo no segundo foco (**pico da esquerda**), mesmo que não haja nenhum átomo de Cobalto lá [7, 8].

em sistemas nano-estruturados tais como nanoclusters de *Fe* e *Co* em filmes finos de *Ag* e *Bi*, respectivamente, visam especialmente o entendimento de suas propriedades locais e tornaram-se tópico de grande interesse. Nanoclusters de *Fe*, livres, segundo o modelo de Rollman *et al.* [9] entre outros, mostram que estes possuem uma configuração ferromagnético com um momento total por átomo entre 2.8 e 3.5  $\mu_B$  [10, 11, 12], valores acima do *Fe bulk*.

Em geral, é aceito que clusters magnéticos abaixo de 100nm formam monodominios magnéticos [13], pois as partículas não são grandes o suficiente para acomodar uma parede de domínio. No entanto, uma descrição adequada da estrutura magnética de um pequeno cluster magnético deve levar em conta os

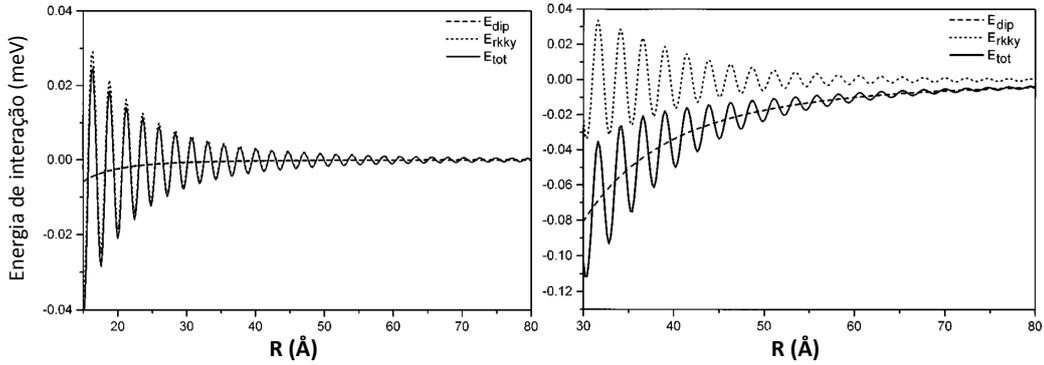


Figura 1.2: energia de interação,  $E_{RKKY}$  linha pontilhada,  $E_{dip}$  linhas quebradas e  $E_{tot}$  linha fechada com função da distancia  $R$  entre os centros dos clusters com  $N = 19$  átomos (esquerda) e  $N = 201$  (direita). Figura adaptada de [14].

efeitos da temperatura. A interação entre clusters magnéticos embutidos numa matriz, se for metálica, depende do tamanho e distância de separação entre eles, principalmente. Para clusters com distâncias de separação média entre 0 e 1 nm, há coexistência da interação dipolar clássica e a interação Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Para clusters maiores ( $N > 200$ ), a interação dipolar predomina [14], e para clusters pequenos ( $N < 20$ ), é a interação RKKY que predomina (ver Fig. 1.2).

Estudaremos também flutuações quânticas na supercondutividade no limite 2D, isto é, filmes finos supercondutores. Veremos que há uma diferença substancial entre supercondutores no limite 2D e *bulk*. Esta diferença substancial está relacionada como flutuações quânticas no limite 2D, onde pode flutuar o *gap* ( $\Delta$ ) e/ou a fase ( $\phi$ ) do parâmetro de ordem supercondutor, destruindo a supercondutividade [16] numa situação extrema. Portanto, supercondutores do tipo I, na forma de filmes finos, no limite 2D são sempre do tipo-II. Devido a um decaimento exponencial da coerência de fase com a espessura dos filmes, a temperatura  $T_{c0}$  na qual é considerada ocorrer a transição supercondutora, afasta-se gradualmente da temperatura de coerência  $T_c$  (quando finalmente a resistência elétrica do material é zero), onde  $T_c < T_{c0}$ . Esta diferença aumenta com a diminuição da espessura do filme supercondutor até o limite no qual o

sistema não entra mais na coerência de fase global. Para espessuras menores o sistema é um isolante, tendo assim uma transição supercondutor-isolante.

Por outro lado a existência de uma forte repulsão mútua (interação) entre os elétrons em metais, juntamente com sua alta densidade e/ou localização, conduz a comportamentos eletrônicos coletivos exóticos em temperaturas criogênicas, por exemplo, supercondutividade, magnetismo, e o efeito Hall quântico.

Nos últimos anos tem chamado a atenção o "robusto" estado condutor bidimensional que poderia ser encontrado nas bandas superficiais de condutor fraco *bulk*, os candidatos seriam os semimetais que possuem um pequeno *gap* entre banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Nesta fronteira entre as bandas, fazendo algumas sutis mudanças no material poderíamos conseguir levantar a degenerescência dos estados eletrônicos de spin, e adicionalmente inverter as bandas, obtendo finalmente bandas invertidas virtualmente "entrecruzadas" que ligaria a BV e BC através de uma espécie de cone, chamado de cone de Dirac. Estes novos estados exóticos, com um caráter topológico não trivial, fariam com que os estados Hall quântico de um gás de elétrons bidimensional apareçam também na fronteira entre a BV e BC de um semimetal *bulk* [17]. Para obter estes estados exóticos é necessário hibridizar as bandas superficiais, o que pode ocorrer com a introdução de algum tipo de acoplamento spin-órbita intrínseco [7] nos materiais candidatos. O melhor candidato foi o bismuto, que já este é um elemento naturalmente exótico, por causa que seus elétrons alocados, na superfície de Fermi, fora da trigonal (ver Fig. 1.3 a), quando atingem o limite quântico estes se ordenam em uma nova fase quântica, estes elétrons são chamados também de férmions de Dirac. [18].

Assim esta série de materiais traz à luz novas fases quânticas da matéria, estes materiais são chamados de isolantes topológicos (TI). [19, 20, 21, 22]. Estes estados superficiais Hall quântico parecem persistir mesmo na presença de impurezas e em alguns casos são até reforçados pelas mesmas [23]. Nos úl-

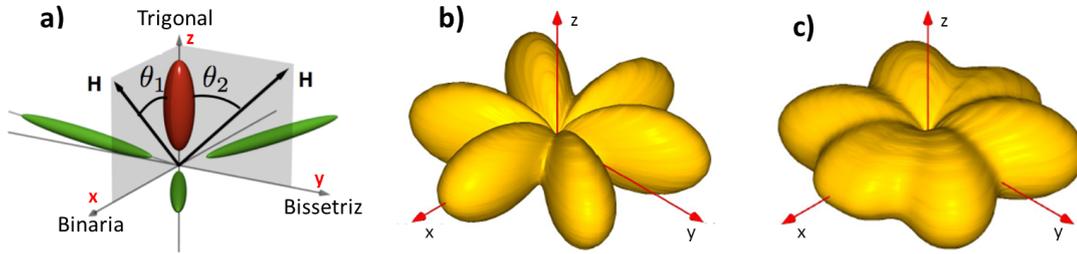


Figura 1.3: **(a)**, Superfície de Fermi do *Bi* cristalino, aonde no eixo trigonal temos os buracos (em vermelho) e no espaço circundante ao trigonal temos elétrons (em verde). **(b)** e **(c)**, É a representação estereográfica da magnetorresistência  $\alpha_H(\theta, \phi)$  do *Bi*,  $\theta$  (ângulo entre a trigonal e  $H$ ) e  $\phi$  (ângulo entre o plano bissetriz-binária e  $H$ ), com campo aplicado de  $H = 0.5T$ , e feitos a 30K e 1.5K, respectivamente. Figura extraída e adaptada de [26, 27].

timos anos também, foram reabertos estudos sobre as propriedades peculiares do bismuto [24]. Behnia *et al.* [25] reportaram medidas que revelam sinais semelhantes aos associados com estados Hall quântico fracionários. Assim, o limite quântico em *Bi* pode ser alcançado [18] em presença de campos magnéticos moderados (ver Fig. 1.3). Em um metal comum, o campo magnético necessário para atingir este limite excede os campos produzidos atualmente por várias ordens de grandeza.

O *Bi* na fase amorfa é supercondutor e na fase cristalina é semimetal<sup>1</sup>. Este na fase amorfa possui uma maior densidade de portadores de carga,  $10^5$  vezes maior em relação à fase cristalina, por causa dessa alta quantidade de portadores de carga na banda de condução há condições para que o *Bi* apresente supercondutividade. O *Bi* cristalino quando submetido a altas pressões também apresenta supercondutividade. Por outro lado, quando o *Bi* é preparado na forma de filmes finos a baixas temperaturas, ou seja, amorfo não homogêneo, este apresenta sinais de um empobrecimento do caráter supercondutor. Neste regime de fraca supercondutividade, ou localização de bosons [28], há evidências sobre a possível formação de pares mediado por uma forte inter-

<sup>1</sup>Semimetal ou metalóide (termos considerados equivalentes) são elementos químicos que exibem tanto características de metais quanto de isolantes.

ação coulombiana e/ou pares de Cooper interagentes [29]. Há uma série de sugestões nesta linha, assim como os sistemas chamados líquido de Bose, vidro de Bose [28, 30] e Bose metal [31]. Por outro lado, os filmes supercondutores não homogêneos possuem potenciais aleatórios, como a superfície de uma "tábua de lavar"<sup>2</sup>, criando, assim, condições para aparição do efeito de fraca localização. Também é conhecido que o campo magnético externo aplicado ( $H$ ), abaixo de  $H_c$  (campo para a qual todos pares de Cooper (CP)<sup>3</sup> são destruídos), pode ser também a causa dos CP isolantes [32, 33]. Em alguns casos um acoplamento spin-orbita (ou similar) pode também ser a causa da localização dos pares de Cooper, podendo este último efeito ser observado em compósitos supercondutor-ferromagnético (SC-FM). Assim nanocompósitos SC-FM são interessantes para o estudo dos fenômenos quânticos nos limites do magnetismo e as transições supercondutor-isolante.

É nesse contexto, nos limites da condutividade tradicional, supercondutividade, magnetismo e isolante topológico, que estudaremos as flutuações quânticas em filmes finos, por um lado filmes feitos de  $Ag$  com nanoclusters de  $Fe$  embutidos, onde estudaremos principalmente o efeito Kondo e a interação RKKY. Por outro, filmes compostos por camadas de clusters magnéticos de  $Co$  (4.5 nm) recobertos por  $Bi$ . Estes são supercondutor-ferromagneto (SC-FM), quando o  $Bi$  é amorfo, e podem apresentar propriedades interessantes.

---

<sup>2</sup>Do inglês *washboard potential*, muito usada quando se fala de fraca localização tipicamente em sistemas que apresentam fluxo corrente limitada por junções Josephson ou inomogeneidade do material.

<sup>3</sup>CP do inglês *Cooper pairs*, usaremos esta abreviatura para manter certa concordância com o termo usada a literatura científica.



## Capítulo 2

# Considerações Básicas de Magnetismo e Supercondutividade de Pequenas Partículas

---

### 2.1 Superparamagnetismo em partículas com anisotropia uniaxial

A primeira suposição da teoria superparamagnética é considerar que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movam coerentemente, isto é, que o momento magnético total possa ser representado por um único vetor clássico de magnitude  $\mu = \mu_{at}N$ , onde  $\mu_{at}$  é o momento magnético atômico e  $N$  é o número de átomos magnéticos na partícula. No caso mais simples, a direção do momento magnético é determinada por uma anisotropia uniaxial (de origem magnetocristalina, e/ou de forma, e/ou superfície), ver mas detalhes na seção 2.2, e por um campo magnético externo.

Nas Figs. 2.1 e 2.2 apresentam-se o esquema de uma partícula magnética (monodomínio) na forma prolata<sup>1</sup> e o perfil da energia de anisotropia efetiva uniaxial ( $\mathcal{K}$ ), ao longo do eixo maior da partícula. Esse perfil é válido quando

---

<sup>1</sup>Forma geométrica de revolução, tipo elipsoidal, onde o eixo de revolução é o eixo maior (alongada), e no caso onde o eixo de revolução é o eixo menor é conhecido como oblata(achatada).

não há campo magnético aplicado e, nessas condições, existem duas posições de equilíbrio, em  $\theta = 0$  e  $180^\circ$ , sendo a altura da barreira de energia ( $\mathcal{K}V$ ) que separa essas duas posições estáveis, onde  $V$  é o volume da partícula. No caso ideal de  $T = 0$ , as partículas só podem estar em uma das duas posições de equilíbrio.

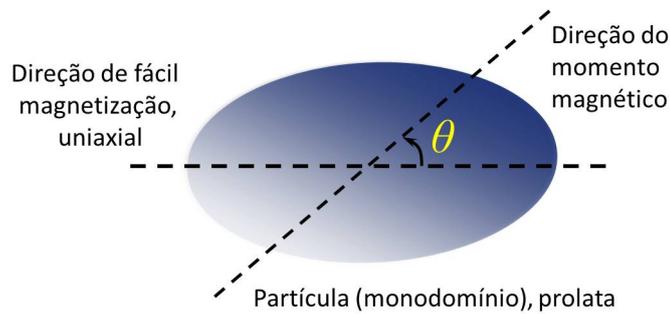


Figura 2.1: Esquema de uma partícula (monodomínio) da forma prolata, onde se apresentam o eixo de fácil magnetização uniaxial e a direção do momento magnético naquele instante de tempo, com um ângulo  $\theta$  entre eles.

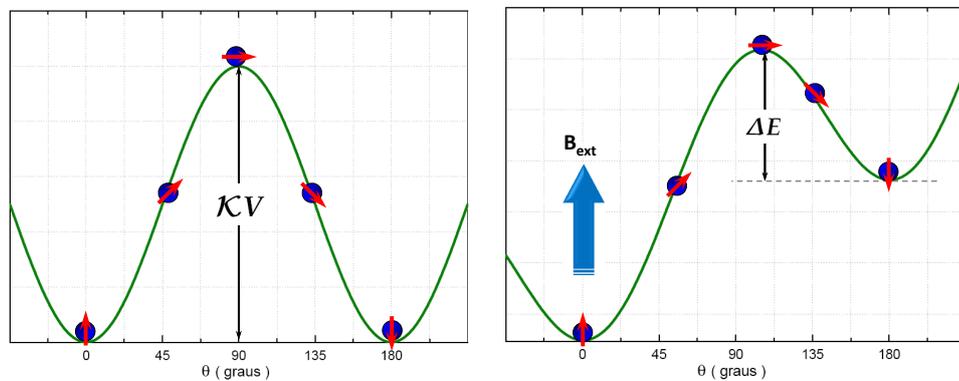


Figura 2.2: (esquerda) Barreira de energia  $\mathcal{K}V$ , para anisotropia uniaxial, que separa os dois regimes mais estáveis (onde os momentos magnéticos estão orientados na direção do eixo fácil,  $\theta = 0$  e  $180^\circ$ ). Para uma temperatura  $T \neq 0$ , porém com energia  $k_B T < \mathcal{K}V$ , as direções dos momentos magnéticos das partículas ( $\theta$ ) oscilam em torno a  $0$  e  $180^\circ$ . (direita) Variação da barreira de energia pelo campo externo aplicado,  $B_{ext}$  na direção  $\theta = 0$ , note-se que a diminuição da barreira de energia favorece o alinhamento dos momentos em direção do campo.

Qualquer sistema em  $T \neq 0$  apresenta duas situações: 1) quando  $k_B T \ll \mathcal{K}V$  a partícula ainda permanece confinada no fundo dos poços de poten-

cial, com pequenas variações da direção de momento magnético em torno das posições de equilíbrio  $\theta = 0$  ou  $180^\circ$ . Essa situação é conhecida como regime bloqueado. 2) quando  $k_B T > \mathcal{K}V$  a energia térmica supera facilmente a barreira de potencial. Portanto, nessas condições as direções do momento magnético percorrem todos os valores de  $\theta$  quase simultaneamente. Essa situação é conhecida como regime superparamagnético. Se fixarmos o valor de volume e a anisotropia, o regime bloqueado e o superparamagnético estão separados por um parâmetro conhecido como temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). Esse parâmetro não é absoluto depende muito da técnica de caracterização utilizada. Muitas propriedades magnéticas interessantes estão nesta faixa de temperaturas, em torno de  $T_B$ , e uma delas é conhecida como efeito de relaxação magnética.

Assim a energia de anisotropia da partícula é:

$$E = \mathcal{K}V \sin^2 \theta \quad (2.1)$$

Na presença de um campo magnético aplicado ( $\mathcal{B}_{ext}$ ) a energia da partícula é dada por

$$E = \mathcal{K}V \sin^2 \theta - \mu \mathcal{B}_{ext} \cos \theta \quad (2.2)$$

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

$$\Delta E = \mathcal{K}V \left( 1 + \frac{\mathcal{B}_{ext}}{\mathcal{B}_0} \right) \quad (2.3)$$

onde  $\mathcal{B}_0 = 2\mathcal{K}/M_S$  e  $M_S$  é a magnetização de saturação espontânea das partículas. Na figura 2.2 (direita) mostra-se a energia da partícula na presença de um campo externo.

### 2.1.1 Flutuação Magnética

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

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

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

A energia de ativação é a altura da barreira de energia que tem que ser superada para que a magnetização da partícula seja invertida, como mencionado anteriormente. Para  $k_B T \gg E$ ,  $\tau$  tende a ser muito menor do que o tempo característico de medida e a partícula observa-se como sendo superparamagnético. Por outro lado, se  $k_B T \ll E$ ,  $\tau$  pode ser muito maior do que o tempo de observação, e a partícula adota o regime magnético estático com a magnetização bloqueada. É importante enfatizar que segundo a definição, uma partícula magnética encontra-se num regime superparamagnético ou bloqueado, dependendo do tempo característico de medida. Por exemplo, numa medida magnética *DC* (com o SQUID) o tempo de medida é da ordem de  $10^0$  s, enquanto numa medida de espectroscopia Mössbauer o tempo é da ordem de  $10^{-8}$  s. Assim, uma partícula que parece bloqueada através de observação Mössbauer pode ser superparamagnética através de outras técnicas de medida.

É importante notar que nas flutuações reais o cenário poder ser bem mais complicado, pelo fato que muitas orientações de spins podem ser encontrados em vários níveis de energia. Isto pode ter um papel essencial na interpretação dos dados hiperfinos [34].

## 2.2 Anisotropia Magnética

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

No caso de cristais com uma direção cristalográfica preferencial, como no caso de *Co* com estrutura *HCP*, eles apresentam uma anisotropia magnetocristalina uniaxial. Nesse caso temos que a energia de anisotropia é:

$$E_u = K_1 V \sin^2 \theta + \mathcal{B} \sin^4 \theta \quad (2.5)$$

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

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

$$E_e = \mathcal{K} V \sin^2 \theta \quad (2.6)$$

## 2.3 Interações entre partículas

### 2.3.1 Interação Dipolar Magnética

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

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.7)$$

As características importantes da equação 2.7 são: i) o longo alcance da interação relacionada com a lei de potência  $\approx r^{-3}$  e ii) a anisotropia da interação com respeito ao ângulo entre os vetores  $\mathbf{m}_{1,2}$  e  $\mathbf{r}$ . Esta anisotropia produz o caráter intermitente da interação entre os momentos: sendo ferromagnética para algumas configurações e antiferromagnética para outras. Os sistemas cristalinos que têm só este acoplamento entre os momentos magnéticos não tem estado ferromagnético. Este fato foi provado rigorosamente por Luttinger & Tisza (1946) para as redes quadradas e cúbica simples.

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

### 2.3.2 Interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

A interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), também chamado de "interação de troca indireta em metais". Esta interação de troca entre os spins localizados pode ser mediada pelos elétrons de condução nos metais, tais como dos spins nucleares, impurezas de metais magnéticos em matrizes metálicas

não magnéticas, spins dos elementos das terras raras nos compostos intermetálicos, etc. Um spin localizado polariza os elétrons de condução que por sua vez interagem com outros spins localizados, transferindo, desse modo, a informação (a interação), a uma distância  $r$  ( $k$  no espaço dos momentos). Na Fig. 2.3 vemos o esquema desta interação.

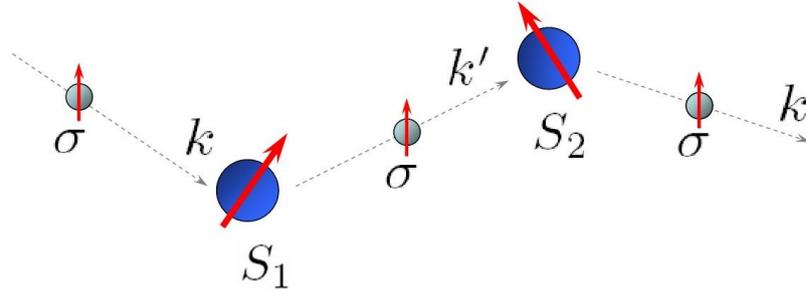


Figura 2.3: Esquema de interação RKKY.

Quantitativamente, este processo está expresso pela contribuição à energia total eletrônica do cristal. Na teoria de perturbação de segunda ordem, com respeito à difusão dos elétrons de condução pela interação de troca de contato  $\mathcal{J}_{RKKY}$ , onde:

$$\mathcal{J}_{RKKY} = \frac{\mathcal{J}^2}{N} \sum_{k,k'} \frac{f_k(1-f_{k'})e^{i(k-k')r}}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} \quad (2.8)$$

Fazendo os cálculos da expressão anterior com a função de ocupação de Fermi, para fermions,  $f_k = [\exp(\beta(\varepsilon_k - \varepsilon_F)) + 1]^{-1}$ , resulta na expressão:

$$\mathcal{J}_{RKKY} = \frac{\mathcal{J}^2}{\varepsilon_F} \frac{\cos(2k_F r + \varphi_0)}{r^3} \quad (2.9)$$

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

Nessa equação vemos que a interação RKKY é oscilatória e, dependendo da separação  $r$  entre os momentos magnéticos, ver Fig. 2.4, o sinal de  $\mathcal{J}_{RKKY}$  pode ser positivo ou negativo. Portanto, a interação de ordenamento magnético pode ser ferromagnético(positivo) ou anti-ferromagnético(negativo). Este

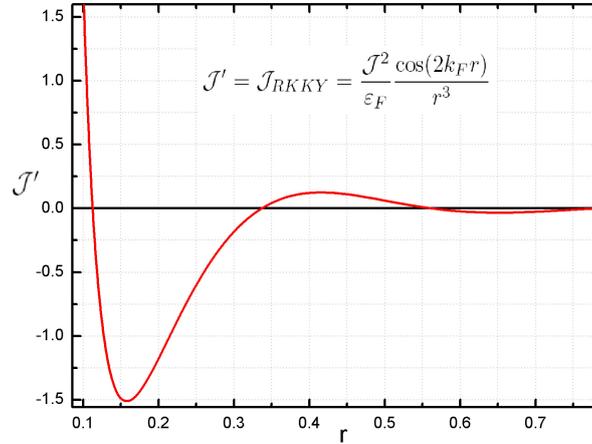


Figura 2.4: Simulação da função  $\mathcal{J}_{RKKY}$  para valores arbitrários dos parâmetros  $\mathcal{J}$ ,  $\varepsilon_F$  e  $k_F$ .

acoplamento é responsável pelos variados tipos de ordem anti-ferromagnético nos compostos intermetálicos e de alguns tipos de estados magnéticos específicos, como os vidros de spin (eles apresentam-se geralmente em sistemas com impurezas magnéticas diluídas).

### 2.3.3 Interação RKKY entre Clusters Magnéticos

O comportamento magnético de sistemas granulares tem sido tema de interesse nas últimas décadas. Em particular o ordenamento magnético entre clusters embebidos em matrizes metálicas não magnéticas, tais como clusters de *Fe* e *Co* em metais nobres (*Ag*, *Au*, *Cu*). Em 1994 Genkin e Sapozhnikov [35] fizeram cálculos teóricos da interação RKKY entre um spin localizado e uma esfera magnética, também entre dois clusters ferromagnéticos de forma esférica. Nesse modelo eles mostram que é possível substituir a esfera ferromagnética por um spin efetivo  $\mathbf{S}_{ef}$ , localizado no centro da esfera. Com este procedimento eles encontraram uma interação de caráter oscilatório, a qual pode ser descrita por uma dependência simples de cosseno, com fase de  $2k_F R$  independente do tamanho da esfera.  $R$  é a distância de separação entre os clusters.

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

$$E = \frac{4\mathcal{J}^2 m^* k_F^4}{(2\pi)^3 \hbar^2} \mathcal{F}(2k_F R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.10)$$

onde

$$\mathcal{F}(\xi) = \frac{\xi \cos \xi - \sin \xi}{\xi^4} \quad (2.11)$$

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

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

Uma outra abordagem mais geral da interação RKKY entre clusters magnéticos é o modelo de interação entre duas distribuições de spins, de forma arbitrária, desenvolvido por Skomski [36] e outros.

Usando as equações 2.10 e 2.11 e reescrevendo-as, temos:

$$\mathcal{E}(\xi) = \mathcal{J}_0 \frac{2k_F \xi \cos(2k_F \xi) - \sin(2k_F \xi)}{\xi^4} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.12)$$

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

Assim, para duas distribuições de spins (ver Fig. 2.5), reescrevendo 2.12 como  $\mathcal{E}(\xi) = \mathcal{J}_0 \mathcal{F}(2k_F \xi)$  e usando a nova expressão para o spin efetivo, temos:

$$\mathcal{E}(|R - R'|) = \mathcal{J}_0 \int \mathcal{F}(2k_F |R - R' + r - r'|) \mathbf{M}(r) \cdot \mathbf{M}(r') dr dr' \quad (2.13)$$

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

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

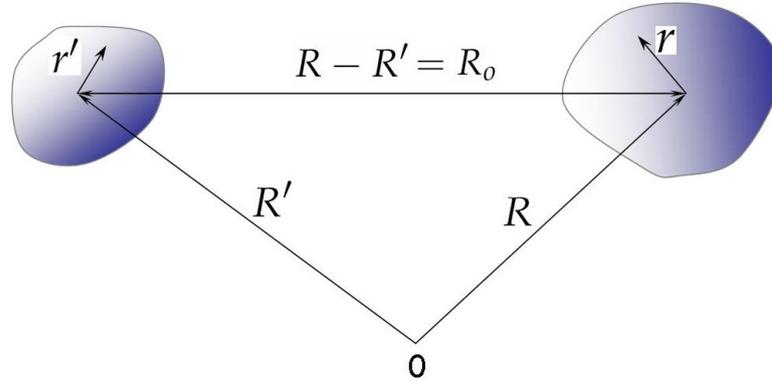


Figura 2.5: Esquema da interação RKKY entre dois clusters magnéticos de forma arbitrária.

$$\mathcal{E}(R) = \mathcal{J}_0 \mathcal{F}(2k_F R) \mathcal{M}_{ef} \mathcal{M}'_{ef} \quad (2.14)$$

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

Modelos de interação RKKY entre clusters magnéticos em sistemas granulares foram também estudados por Vargas *et al.* [37, 38], e em combinação com interação dipolar estudado por Altbir [39].

### 2.3.4 Vidros Spin

Os materiais chamados de vidros spin (*clássicos*) estão constituídos de impurezas magnéticas, *Fe* ou *Co*, diluídas em metais nobres (*Ag*, *Cu*, *Au*, *Pt*). O esquema imaginado deste fenômeno é o espalhamento de elétrons de condução que levam, sobre os spins localizados, a interação de troca indireta RKKY. Esta interação oscila fortemente com distância ( $R$ ) que separa as impurezas, como visto na seção anterior ( Eq. 2.9).

Neste esquema as impurezas estão distribuídas aleatoriamente, além disso, elas têm uma distribuição de tamanhos, como pode ser visto na fig. 2.6.

A interação magnética entre dois spins será positiva, favorecendo o alinhamento paralelo (acoplamento ferromagnético), ou negativo, favorecendo

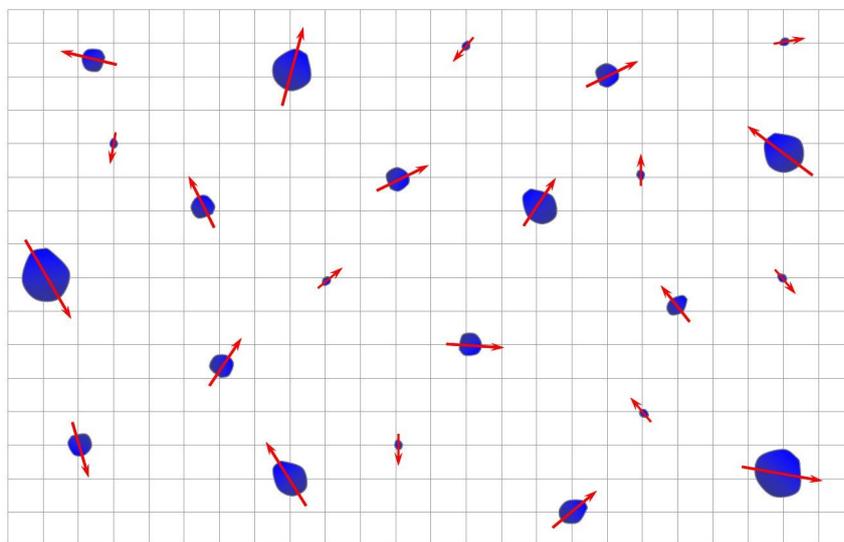


Figura 2.6: Esquema da impurezas magnéticas formando um sistema vidro de spin.

a alinhamento antiparalelo (acoplamento antiferromagnético); assim, para a maioria dos spins, nenhum alinhamento entre eles será encontrado satisfatoriamente; isto acontece porque um spin está interagindo simultaneamente com outros da vizinhança. Esta *frustração* de alinhamento será o segundo ingrediente básico neste modelo de interação a distância, estabelecendo-se desta maneira um regime de *congelamento* desordenado dos spins. Por esse comportamento, estes sistemas são chamados de vidros de spin [40].

## 2.4 Fenômenos de transporte

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

### 2.4.1 Teoria quântica da condução de eletricidade

A expressão para a condutividade elétrica é formalmente idêntica à do modelo clássico, ou seja

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2}{m} \frac{\lambda}{\langle v \rangle} \quad (2.15)$$

Uma diferença básica é que a velocidade média não é dada pela estatística de Boltzmann. Na teoria quântica esta velocidade é substituída pela velocidade de Fermi,  $v_F$  e não a velocidade média dos elétrons. Isto porque somente os elétrons ocupando estados em torno da energia de Fermi participam dos processos de colisão. O livre caminho médio deduzido a partir dos valores experimentais das resistividades dos metais resulta muito maior do que a estimativa baseada na idéia de que os elétrons são espalhados pelos caroços iônicos, devido a natureza ondulatória dos elétrons.

No ambiente do potencial periódico proporcionado pela distribuição regular dos átomos no cristal, as funções de onda eletrônicas são muito similares às ondas planas do espaço vazio e, como elas, se estendem por todo o cristal. Esta propriedade foi descoberta por Bloch que mostrou que as funções de onda eletrônicas num potencial periódico têm a forma:  $\psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = u_{\vec{q}}(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})$ , onde  $\epsilon_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}$ , a função  $u_{\vec{q}}(\vec{r})$  é uma função com a mesma periodicidade do potencial dos íons.

Assim, na teoria quântica, a dependência da resistividade com a temperatura não provém da velocidade média (uma vez que  $v_F$  é praticamente independente da temperatura), mas do livre caminho médio. Para metais relativamente perfeitos, o espalhamento dominante é pelas vibrações dos átomos que resultam numa resistividade proporcional à temperatura absoluta. Para temperaturas muito baixas o efeito das vibrações se torna desprezível e o livre caminho médio é limitado pela existência de defeitos ou impurezas no metal. Isto dá origem a uma resistividade mínima e praticamente constante em temperaturas muito baixas. O valor desta resistividade residual depende apenas

da qualidade do material.

### 2.4.2 Espalhamento por impurezas magnéticas

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

### 2.4.3 Efeito Kondo

O efeito de Kondo foi um tema central em física do estado sólido durante várias décadas. O estudo desse fenômeno foi desenvolvido por J. Kondo [41]. A fascinação deste fenômeno, que ainda desperta interesse [8], ocorre pelo fato de que representa um paradigma do problema genérico da dinâmica do momento magnético nas impurezas imersas em metais. O estado ligado Kondo aparece em sistemas que são constituídos de impurezas magnéticas diluídas numa matriz metálica não magnética. Este fenômeno consiste em uma impureza com momento magnético localizado rodeado por uma *nuvem* de elétrons de condução de spins opostos, compensando o momento efetivo da impureza.

Um outro modo de ver o efeito Kondo consiste numa blindagem progressiva, com a redução da temperatura, do spin das impurezas pelos elétrons de condução da sua vizinhança, resultando, no caso de blindagem completa, em um estado líquido de Fermi. É bem conhecido que as correlações entre os elétrons de condução e o momento local, vistos nas anomalias de Kondo, podem ser destruídas aumentando a temperatura ou o campo externo.

A manifestação mais conhecida do efeito Kondo é o aumento logarítmico da resistividade que geralmente acontece a baixas temperaturas. Kondo assume uma interação entre o spin da impureza ( $\mathbf{S}$ ) e o spin dos elétrons de condução ( $\mathbf{s}$ ), o qual é representado pelo hamiltoniano

$$H_K = -\mathcal{J}\mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (2.16)$$

Onde  $H_K$  é chamado de hamiltoniano da interação  $s-d$ , o qual é tratado como um potencial de perturbação. A constante de acoplamento ( $\mathcal{J}$ ) com sinal negativo indica um acoplamento antiferromagnético entre o spin  $\mathbf{S}$  localizado e  $\mathbf{s}$  eletrônico. A "captura" dos elétrons por parte das impurezas magnéticas diluídas se manifesta no incremento logarítmico da resistividade representada pela seguinte equação:

$$\rho_K = c\rho_m \left[ 1 + \frac{3z\mathcal{J}}{\varepsilon_F} \log T \right] \quad (2.17)$$

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

Por outro lado, o parâmetro temperatura Kondo,  $T_K \approx T_F \exp(-1/JN(\varepsilon_F))$  onde  $T_F = \varepsilon_F/k_B$  é a temperatura de Fermi,  $N(\varepsilon_F)$  a densidade de estados no nível de Fermi, é também considerada importante, este caracteriza o mínimo na resistividade, a partir da qual se inicia o processo de blindagem. Assim, o  $T_K$  caracteriza a mudança de regime.

Assim, a interação Kondo muda consideravelmente o estado magnético da impureza, ao variar a temperatura. Para altas temperaturas a impureza

se comporta como um spin livre ou superparamagnético, enquanto que nas baixas temperaturas se estabelece um estado quase ligado, no qual os elétrons de condução tendem a blindar o momento magnético.

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

Em sistemas metálicos não magnéticos que contem impurezas magnéticas, as impurezas interagem por meio da interação indireta RKKY, onde os mediadores desta interação são os elétrons de condução. Essa interação compete com interações locais, tais como a interação Kondo, que é a interação direta de uma impureza com os elétrons de condução. Quando a interação RKKY predomina sobre as interações locais pode dar origem a um complexo estado magnético, tal como o vidro de spin [40].

Um sistema formado de impurezas magnéticas diluídas, distribuídas periodicamente, sobre um material condutor não magnético, é chamado de rede Kondo. Neste sistema a competição da interação Kondo e RKKY é quantitativamente descrita pelo diagrama de Doniach [43]. Porém, em sistemas onde impurezas magnéticas estão distribuídas aleatoriamente, também há uma competição entre o efeito Kondo (que destrói o magnetismo) e a interação RKKY (que favorece o magnetismo), mas a descrição quantitativa é bem mais complexa.

Portanto, para entender melhor a existência desta competição vamos comparar a energia da interação Kondo também chamada de energia de condensação Kondo,  $E_K = k_B T_K \approx \exp(-1/\mathcal{J}N(\varepsilon_F))$ , com a energia de interação RKKY,  $E_{RKKY} = k_B T_{RKKY} \approx C\mathcal{J}^2 N(\varepsilon_F)$  (ordenamento de longo alcance), onde  $C$  é uma constante adimensional que depende dos detalhes da estrutura eletrônica. Para  $\mathcal{J}N(\varepsilon_F)$  pequeno, a interação RKKY é dominante e um ordenamento magnético (ou vidro de spin) pode ser observado ao redor de  $T_{RKKY}$ . Quando  $\mathcal{J}N(\varepsilon_F)$  aumenta,  $T_K$  aumenta mais rapidamente que  $T_{RKKY}$  e o efeito Kondo reduz o momento magnético efetivo, suprimindo o ordenamento ( $T_{ord} \approx \mu_{ef}^2 T_{RKKY}$ ).

Assim, para valores acima de um valor crítico  $C\mathcal{J}N(\varepsilon_F)$  um estado não magnético é esperado.

Em filmes finos granulares, a estrutura eletrônica perto da superfície é diferente a do interior. Isso faz com que algumas quantidades locais sejam modificadas, tais como a temperatura Kondo e a temperatura de interação RKKY. Assim, as energias associadas a elas ( $E_K$  e  $E_{RKKY}$ ) dependem da localização das impurezas no grão e/ou no filme. Trabalhos teóricos mostraram que essas quantidades são distribuídas por todo filme [44, 45, 46, 47] podendo ser grandes ou pequenas na superfície ou no *bulk*. Se no interior o magnetismo é favorecido ( $E_{RKKY} \gg E_K$ ) enquanto que perto da superfície aquele estado magnético pode ser destruído ( $E_{RKKY} \ll E_K$ ) [44, 45], especialmente para sistemas próximos à instabilidade magnética onde  $E_{RKKY} \approx E_K$ .

A interação RKKY e interação Kondo podem ser vistas no mesmo sistema, assim, há uma outra variedade de vidros de spin, chamada de vidros de Stoner, caracterizada pela temperatura de transição do vidro de spin ( $T_g$ ) e pela temperatura Kondo ( $T_K$ ), estudado teoricamente por J. A. Hertz *et al.* [48] e outros grupos. O diagrama de fase do vidro Stoner, em função da concentração de impurezas magnéticas, é mostrada na Fig. 2.7.

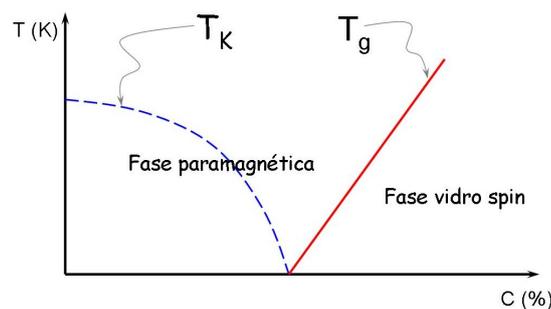


Figura 2.7: Diagrama de fase do vidro Stoner, onde  $T_g$  e a temperatura de transição ao estado vidro spin,  $T_K$  temperatura Kondo, e  $C$  a concentração da impurezas em % *at.*

Se o efeito Kondo e a interação RKKY atuam simultaneamente, os efeitos nas propriedades magnéticas de transporte ficam ainda mais complexos de serem descritas quantitativamente. Assim M. G. Vavilov *et al.* [50] fizeram

um estudo teórico sobre a influência da interação RKKY e o efeito Kondo na resistividade (ver equação 2.18), mostrando que esta apresenta um máximo relativo para  $T \neq 0$  (a partir da qual a resistividade diminui novamente), ver figs. 2.8 e 2.9. A energia que está associada com a interação RKKY é  $T_{sg}$  (que mede a magnitude de interação) e a energia de associada ao efeito Kondo é chamada energia de condensação Kondo  $T_K$ .

$$\Delta\rho = \frac{\alpha_1 c_n}{\ln^2(T/T_K)} \left( 1 - \alpha_2 \frac{T_{sg}}{T} \right) \quad (2.18)$$

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

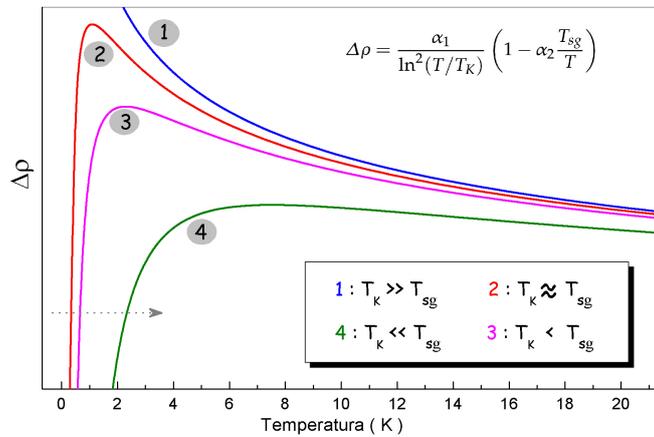


Figura 2.8: Simulação da equação 2.18, sem incluir a concentração, com valores arbitrários de  $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1:  $T_K \gg T_{sg}$ ; 2:  $T_K \approx T_{sg}$ , 3:  $T_K < T_{sg}$  e 4:  $T_K \ll T_{sg}$

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

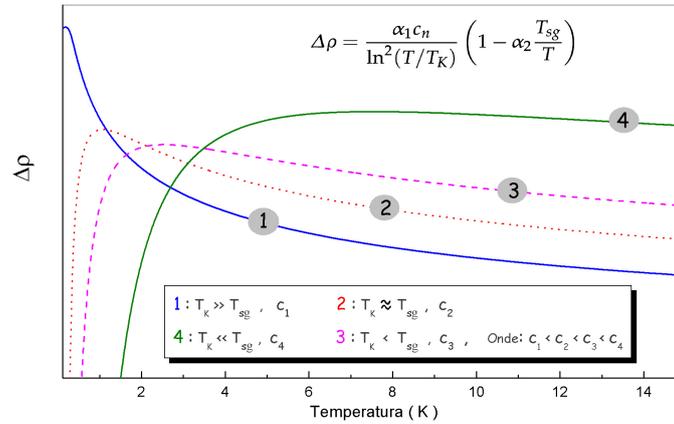


Figura 2.9: Simulação da equação 2.18, incluindo a concentração, com valores arbitrários de  $\alpha$ , para 4 diferentes situações, 1:  $T_K \gg T_{sg}, c_1$ ; 2:  $T_K \approx T_{sg}, c_2$ ; 3:  $T_K < T_{sg}, c_3$  e 4:  $T_K \ll T_{sg}, c_4$ ; onde  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ .

## 2.5 Supercondutividade

A supercondutividade em comparação ao magnetismo é um fenômeno novo, descoberta em 1911, portanto estão sendo celebrados os 100 anos da sua descoberta. Quatro décadas sem surgir uma explicação clara do novo fenômeno, pois somente em 1957 John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer propuseram uma teoria chamada de BCS [51] (suas iniciais) que explicasse o fenômeno. Eles receberam o prêmio Nobel em 1972 pelo desenvolvimento conjunto da teoria da supercondutividade.

**Teoria BCS:** A teoria parte do pressuposto de que um par de elétrons (férmions) se acoplam formando um único elemento (bósons), chamado também de "par de Cooper", este acoplamento ou interação é intermediado por fônons da rede cristalina, e em alguns casos também por magnons e flutuações de spin. Considerando que um par de elétrons no vácuo não poderiam se acoplar devido à interação Coulombiana repulsiva.

Na teoria BCS, elétrons de condução fracamente ligados formam pares de Cooper que se condensam em um único estado quântico obedecendo a estatística de Fermi-Dirac. O estado quântico dos pares de Cooper ou função de onda

global (independente do tempo) de um supercondutor, também chamado de parâmetro de ordem complexo, é dada pela expressão:

$$\Psi(r) = \Delta^{1/2} e^{i\phi(r)} \quad (2.19)$$

Na função de onda temos 2 parâmetros relevantes o *gap* supercondutor ( $\Delta$ ) e fase ( $\phi$ ), resultando em  $\Delta = \Psi^* \Psi$

Sistemas formados por pares de Cooper apresentam resistência *dc* zero<sup>2</sup> porque as correlações entre os pares de Cooper inibem os processos de dispersão normalmente responsável pela dissipação elétrica. Sem embargo, a formação de pares de Cooper parece não estar limitada só à fase supercondutora, há evidências de formação de Pares de Cooper na fase isolante [32, 33].

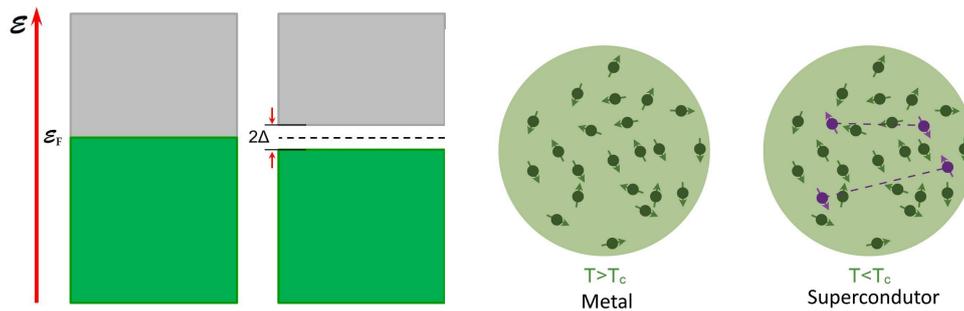


Figura 2.10: (Esquerda) Representação esquemática do *gap* resultado do pareamento dos elétrons. (Direita) Representação esquemática de elétrons e pares de Cooper num metal e um supercondutor.

A distância entre 2 pares de Cooper é chamado de comprimento de coerência, representada pelo símbolo  $\xi$ , este parâmetro caracteriza a escala de correlação espacial em um supercondutor é da ordem de 100 *nm*, para superconductores clássicos de baixo  $T_c$ , e distância média dos parâmetros de rede dos cristais está na ordem 0.5 *nm*.

O ponto essencial em relação aos pares de Cooper é que abaixo de  $T_c$  a energia de ligação daquele par de elétrons abre um *gap*  $2\Delta$  no espectro de energia

<sup>2</sup> O fato de abrir um *gap*  $2\Delta$  na densidade de estados eletrônicos faz como que os elétrons que não formaram pares de Cooper percam os estados acessíveis da banda de condução, por tanto não contribuem na condução elétrica.

na  $E_F$  (a energia de Fermi - o nível mais alto ocupado em um sólido), ver Fig. 2.10 (esquerda). Os Pares de Cooper ou quase partículas, estão descritas pela distribuição de Fermi-Dirac.

$$n = \left( e^{\epsilon/k_B T} + 1 \right)^{-1} \quad \text{com} \quad \epsilon = \left( \xi^2 + \Delta^2(T) \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Por outro lado sabemos que a coerência de fase acontece quando a função de correlação  $G(r) = \langle \psi(r)\psi(0) \rangle$  se aproxima a um valor diferente de zero para grandes valores de  $r$ . Porém, esta regra é muito restritiva em 2D, aqui  $G(r) \propto r^{-\eta}$  decai algebraicamente [?] reduzindo assim a temperatura de transição supercondutora a valores finitos quando nos aproximamos ao limite 2D, onde  $0 < \eta < 1$ . A temperatura na qual a amplitude  $\Delta(T)$  do par de Cooper torna-se diferente de zero,  $T_{c0}$ , e a temperatura em que a coerência de fase global ocorre,  $T_c$ , podem diferir substancialmente quando o sistema é do tipo 2D. Aqui reside a diferença fundamental da supercondutividade de sistema 2D em comparação ao sistema *bulk*. Esta diferença substancial também poderia estar relacionada com flutuações quânticas, aonde pode flutuar  $\Delta$  e/ou  $\phi$  [52], suprimindo a supercondutividade [43].

Para  $T = 0$  temos um sistema livre de flutuações térmicas permitindo a formação do máximo número de pares de Cooper ( $n_{CP}$ ), ou também podemos dizer o máximo número de elétrons emparelhados. Assim, o valor máximo do *gap* supercondutor ( $\Delta$ ), ocorre para  $T = 0$ , porém ele tem uma dependência com a temperatura, para  $T < T_c$  a teoria BCS mostra que:

$$\Delta(T)_{T \rightarrow T_c} = a k_B T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad (2.21)$$

onde  $a = A_{BCS} = 3.06$ , na aproximação de acoplamento fraco.

### 2.5.1 Supercondutividade em sistemas de baixa dimensionalidade

Ginzburg mostrou que, para um supercondutor *bulk* muito ordenado (livre de defeitos e impurezas), os fenômenos de flutuações tornam-se importantes numa região muito estreita ( $\approx 10^{-12}K$ ) em torno de  $T_c$  [54]. Aslamazov e Larkin, por sua vez, mostraram que a região de flutuações em filmes supercondutores desordenados é determinada pela resistência por unidade de área e pode ser muito maior que em uma amostra *bulk* [54]. Também demonstraram a presença de efeitos de flutuações mesmo acima da região crítica. Levando a diminuição da resistência mesmo acima de  $T_c$ . Este fenômeno foi observado experimentalmente por Glover e estando em plena concordância com a teoria de Aslamazov e Larkin [54]. Desde então, uma grande quantidade de efeitos de flutuação foi descoberta e investigada em diferentes sistemas. Existem muitos efeitos que podem ser observados se as amostras supercondutoras forem fabricadas com uma microestrutura inhomogênea ou granular. A maioria destas amostras granulares são filmes, mas podem ser também, grãos ou fios. Estes materiais podem ser classificados de varias formas: pela aleatoriedade do acoplamento entre os grãos, pela relação entre o comprimento de coerência e o tamanho dos grãos ou pela dimensionalidade da estrutura como um todo.

#### Efeitos de flutuação

Flutuações termodinâmicas podem fazer com que o parâmetro de ordem  $\psi(r)$  assumam valores diferentes do que ocorre na ausência dessas flutuações. Seria observado que há um significativo peso estatístico do  $k_B T$  no aumento da energia livre. Examinaremos a região acima de  $T_c$ , em que as flutuações termodinâmicas resultam em  $\langle \psi^2 \rangle \neq 0$ , ainda que  $\langle \psi \rangle = 0$ , para sistemas supercondutores de baixa dimensionalidade. A teoria GL define  $T_c$  como a temperatura em que o coeficiente  $\alpha(T)$  muda de sinal. Acima de  $T_c$ ,  $F$  (energia livre) será um mínimo quando  $|\psi| = 0$ . Entretanto, as flutuações térmicas que levam

de  $\psi$  para  $\psi + \delta\psi$ , aumentando a energia livre em  $\approx k_B T$ , são relativamente comuns. Isso pode levar à ocorrência de supercondutividade induzida por flutuações, mesmo acima de  $T_c$ . Estas flutuações são máximas em amplitude se confinadas a pequenos volumes, uma vez que a energia total deve aumentar somente  $k_B T$ . Para uma partícula pequena em comparação com  $\xi$ ,  $\psi$  será constante no volume  $V$  dessa partícula. Este é o chamado limite zero-dimensional.

Nos últimos anos, também, foram reabertas questões pouco entendidas sobre a competição entre percolação e localização de elétrons de condução, classificando-se estes elétrons em 3 fases: i) vidro de Bose ou Bose metal ii) superfluido e iii) isolante de Mott. A fase pouco entendida até agora seria a formação de pares de Cooper (CP) interagentes [29], que obedecem à estatística de Bose-Einstein (BE), ou a formação de pares através de interação coulombiana [55], levando ao sistema ao chamado de *Bose metal* (BM) [31] ou fase vidro Bose [28, 30]. As causas deste misterioso regime bosônico interagente de CP são diversas, uma delas pode ser a localização dos elétrons em ilhas (em filmes muito finos) e para filmes mais grossos seriam regiões, similares a ilhas, separadas por defeitos. Por outro lado é conhecido que o campo magnético externo aplicado ( $H$ ), abaixo de  $H_c$  (campo para a qual todos CP são destruídos), pode também levar a esse regime [32, 33].

É bem conhecido também que  $H$  diminui o  $T_c$  dos materiais [56, 57, 58, 59], assim como a espessura do filme ( $t$ ). Mudanças no  $T_c$  através de  $t$  e  $H$  levariam o sistema a uma transição supercondutor-isolante (SIT)<sup>3</sup>, passando por um ponto crítico quântico (QCT)<sup>4</sup>. Segundo Nguyen *et al.*, os CP persistiriam ainda acima do QCT, o qual indicaria CP isolantes [60]. Por outro lado, estas transições ou flutuações quânticas do parâmetro de ordem supercondutor ( $\Psi(r)$ ) reduziriam a superfluidez do sistema (resistência residual finita quando  $T \rightarrow 0$ ), e em alguns casos ainda levariam a reentrância ao caráter isolante após a transição. Estes efeitos poderiam ser sinais da fase *Bose metal*.

<sup>3</sup>Do inglês *Superconductor Insulator Transition*.

<sup>4</sup>Do inglês *Quantum Critical Point*.

Para isto acontecer possivelmente a interação coulombiana estaria tendo um papel importante na formação de pares [31]. Baseado nas medidas de resistência elétrica, estes modelos são refletidos basicamente na resistência residual  $R \neq 0$  ou um incremento de  $R$ , quando  $T \rightarrow 0$ . Também estaria associada com a dispersão de  $T_{c0}$  ou flutuações na fase  $\phi$ [122], até o limite da destruição total de pares quando  $t \rightarrow 0$  ou altos campos magnéticos.

Por outro lado, sabemos que, filmes supercondutores no limite 2D são sempre do tipo-II. Isso se deve ao fato de que em filmes supercondutores inevitavelmente há algum grau de desordem (particularmente nos filmes amorfos isto é intrínseco) e isto faz como que os elétrons tenham um grau de localização em decorrência da desordem e/ou defeitos, ao ponto de localizar elétrons em regiões particularmente menores do que a distância de penetração de London  $\lambda$ . Isto leva a flutuações quânticas como um mecanismo de minimização da energia do sistema. Alguns autores [124, 125] falam que estes defeitos levariam a formação de vórtices e antivórtice (com os pares de Cooper girando no sentido oposto ao dos vórtices). Assim, pode ocorrer uma dinâmica de vórtices entre  $T_{c0}$  e  $T_c$ , se a diferença destes é grande o suficiente faria com que  $\Psi \neq 0$ , ou seja, mesmo se houver formação de pares de Cooper as flutuações quânticas devido ao movimento dos vórtices (e antivórtices) impedirão a coerência de fase de longo alcance (ou seja resistência não nula). Somente abaixo de  $T_c$  ocorreria um emparelhamento dos vórtices e antivórtices, conseqüentemente, levando o sistema a uma resistência nula. Nesta visão, o  $T_c$  é também chamado de temperatura de transição de Kosterlitz-Thouless-Berezinski ou simplesmente de temperatura KTB ( $T_{KTB}$ ) [125].

### 2.5.2 Filmes supercondutores granulares

Filmes finos no limite 2D poderiam ser considerados como formados por ilhas, quanto mais fino o filme uma maior quantidade de ilhas (porém muito pequenas). Nesta descrição, cada ilha seria representada por valores distintos

de densidade de carga ( $n_i$ ), amplitude ( $\Delta_i$ ) e fase ( $\phi$ ). Adicionalmente, o fato das ilhas estarem próximas umas das outras, seria similar à uma configuração de nano capacitores ou arranjo aleatórios de junções Josephson (ver Fig. 2.11). Assim temos uma energia de carga  $E_C$  e uma energia Josephson  $E_J$  (associado como a energia de tunelamento de pares de Cooper).

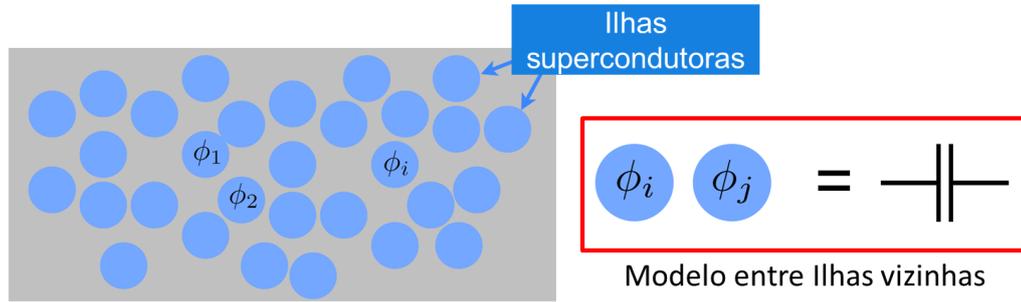


Figura 2.11: Modelo de ilhas supercondutoras.

Para grãos de tamanho comparável a  $\xi$  a formulação de Anderson [43] para flutuações de carga entre primeiros vizinhos das junções Josephson, leva ao hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j=i\pm 1 \rangle} [E_C \cdot n_i \cdot n_j + E_J \cos(\phi_i - \phi_j)] \quad (2.22)$$

onde  $E_C = 2e^2/C$ ; os operadores  $\phi$  e  $n_i$  (número de pares de Cooper) são canonicamente conjugadas,  $n_j = -i\partial/\partial\phi_j$ .

O termo  $\cos(\phi_i - \phi_j)$  é o termo "torque", que transfere unidades de momento angular conservado (pares de Cooper) do  $i$ -ésimo sítio para o  $j$ -ésimo sítio. Note-se que a energia potencial dos bósons é representada pela energia cinética dos rotores quânticos e vice-versa. Assim, num sistemas de junções Josephson com um alto número de defeitos, as flutuações na fase seriam altas, ou na visão da conservação de momento angular dos bósons, um torque grande, e para um sistema como baixo número de defeitos o contrário, (ver Fig. 2.12).

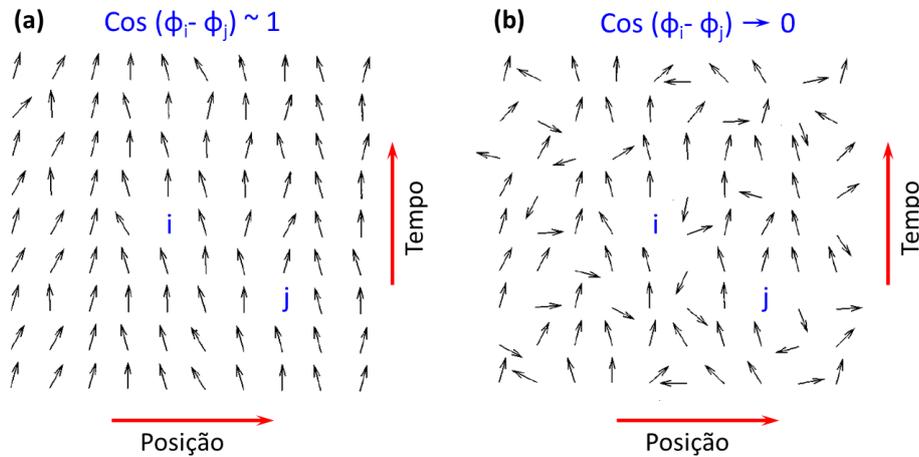


Figura 2.12: Modelo de junções Josephson considerando a conservação do momento angular de bósons quando há tunelamento entre sítios ou grãos. Para uma situação padrão temos que  $j = i \pm 1$ .

Por outro lado os operadores  $n_i$  e  $\phi_j$  são conjugados complexos, eles obedecem a relação de incerteza de Heisenberg:

$$\delta n \cdot \delta \phi \geq 1 \quad (2.23)$$

Levando em consideração somente os operadores  $n$  e  $\phi$  teríamos 2 situações:

<p style="text-align: center;"><b>i) FASE ISOLANTE</b></p> <p style="text-align: center;">Pares de Cooper localizado nas ilhas  <math>\delta n = 0</math>                      Flutuação de fase grande  <math>\delta \phi \neq 0</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>ii) FASE SUPERCONDUTORA</b></p> <p style="text-align: center;">Pares de Cooper delocalizados  <math>\delta n \neq 0</math>                      Flutuação de fase pequena  <math>\delta \phi = 0</math></p>
--	---

Onde temos uma relação direta entre a corrente supercondutora  $J$  e  $\delta \phi$ , através da expressão:

$$J_s = h \nabla \phi \quad (2.24)$$

Por outro lado, se no sistema há presença de campo magnético, este induziria flutuações quânticas, basicamente flutuação na fase supercondutora,

ou seja,  $\delta\phi \neq 0$ . Esta flutuação é dada pela relação:

$$\delta\phi = \frac{2e}{h} \int (\vec{A} + \mu_0 \lambda^2 \vec{J}_s) \cdot d\vec{x} \quad (2.25)$$

Onde  $\vec{J}_s$  é a corrente de superfluido,  $\lambda$  comprimento de penetração e  $\vec{A}$  o potencial magnético, ver mais detalhes na Ref. [32].

Considerando do ponto de vista das energias de carga e acoplamento Josephson, pode-se definir também  $x = E_C/E_J$ , para denotar o mecanismo quântico da junção. Geralmente flutuações quânticas da fase ( $\phi$ ) causadas por exemplo por  $H$ , destroem a supercondutividade para altos valores de  $x$  [29, 126].

Também é bem conhecido que  $\Delta \propto Tc$  e para o caso do  $Bi$ , segundo Valles *et al.*, a relação é  $2\Delta_0 \simeq 2.7k_B Tc$  [123], e existe uma relação linear entre a densidade de CP ( $n_{CP}$ ) é  $Tc$  [31, 32, 33].

Em sistemas onde há um alto grau de desordem ou defeitos, pode ocorrer uma redução do livre caminho médio do elétron, i.e., um aumento na sua localização. De acordo com os conceitos modernos, a transição metal-isolante de Anderson[127, 128] acontece quando há uma forte desordem. O aumento de desordem em materiais supercondutores resulta em um enfraquecimento da supercondutividade e finalmente sua completa supressão. Assim fica implícita a competição entre a supercondutividade e a localização. O efeito de localização é mais pronunciado em filmes finos, no limite 2D. Sempre que for possível introduzir um potencial aleatório no sistema, criando-se estados metaestáveis para os elétrons. A chave para isto acontecer pode ser o controle da desordem, pois o grau de desordem pode ser modificado e controlado variando o conteúdo de impurezas, composição, espessura do filme ou esquentando o material.

Quando consideramos que os efeitos da desordem mudam os parâmetros mensuráveis assim como a  $Tc_0$ , temos que considerar a escala típica da inhomogeneidade, isto é, o comprimento característico da inhomogeneidade  $\xi_d$ . Quando este valor é menor do que o comprimento de coerência Ginzburg-Landau  $\xi_{GL}(0)$ , ou simplesmente  $\xi_0$ , o sistema é considerado homogêneo. Neste úl-

timo caso, a desordem afeta propriedades microscópicas do supercondutor, i.e., o valor do parâmetro de ordem. Porém, quando  $\xi_d > \xi_0$ , o sistema é inhomogêneo com regiões supercondutoras fracamente acopladas ou desacopladas.

Com essas condições, estes processos de flutuação quântica podem produzir uma reentrância da fase supercondutora no estado normal, com a redução da temperatura. Esta reentrância poderia ser iniciada depois de finalizada a transição supercondutora.

Este processo de reentrância está associado com a condutividade por tunelamento<sup>5</sup> no modelo Mott-Efros-Shklovskii [129]. Este efeito é associado com a competição do tunelamento ativado de pares de Cooper e excitações de partículas simples [130], expressa na Eq. 2.22. Nas medidas de resistência este efeito está expresso pela equação:

$$R = R_0 \exp[T_0/T]^a \quad (2.26)$$

onde  $T_0 = e^2/(k_B \epsilon \xi_L)$ ;  $\xi_L$  é o comprimento de localização e  $\epsilon$  a constante dielétrica. Em sistemas onde há presença de campo magnético [32], a resistência é da forma:  $R = R_0(H) \exp(T_0(H)/T)^a$ .

O termo  $T_0$  é conhecido como a temperatura de ativação, assim como  $E_a = kT_0$  é a energia de ativação. Este parâmetro está associado à resistência de tunelamento  $R_n$  e a probabilidade de tunelamento  $P$  (ou frequência de salto entre grãos  $\omega_t$ ), estes parâmetros cumprem as seguintes relações:

$$R_n = \frac{\hbar E_a}{e^2 \hbar \omega_t} \quad (2.27)$$

$$P \propto \omega_t^2 \propto \exp(-E_a/kT) \quad (2.28)$$

$$E_J = \frac{\pi \hbar}{4e^2 R_n} \Delta(T) \tanh \left[ \frac{\Delta(T)}{2kT} \right] \quad (2.29)$$

onde  $\omega_t \sim \exp(-2m\varphi_0/\hbar^2)^{1/2}$ ,  $m$  é a massa do elétron e  $\varphi_0$  é a altura da barreira efetiva,  $R_n$  é quantizada devido a energia de acoplamento Josephson

<sup>5</sup>Do inglês: *variable-range hopping conductivity*.

( $E_J$ ). Sendo que para barreiras fracas ( $\hbar\omega \gg E_a$ ), em baixas temperaturas, há uma coerência de fase entre grãos e a corrente Josephson que flui.

Uma descrição simplificada é obtida imaginando os filmes finos como ilhas ou regiões conectadas por "linhas"(junções Josephson). Partimos de uma rede de conexões limitadas em 2D e vamos para uma rede do tipo 3D, nesta última, o número de linhas aumenta com a espessura média do filme. Portanto, neste limite temos que a resistência de tunelamento  $R_n$  diminui significativamente como efeito da diminuição da energia de carga de coulumb  $E_C$ . Assim retiramos paulatinamente do cenário a condutividade por tunelamento, expressa na Eq. 2.26, no limite de interconexões tipo 3D. Esta consideração é importante quando a resistência no estado normal (acima de  $T_{c0}$ ) é comparável com a resistência quântica de bósons ( $R_Q \approx 6k\Omega$ ), ou em geral, quando  $R < 10k\Omega$ . A característica principal deste regime intermediário, entre um supercondutor tipo BCS e um supercondutor fraco, onde a resistência não é zero quando  $T \rightarrow 0$ . Normalmente este último tem um valor  $R_0$  ou uma leve reentrância ao estado normal quando  $T \rightarrow 0$ . Este regime também é chamado de desvio resistivo de junções Josephson e está dentro do que se considera localização fraca [127, 128].

A dinâmica de fase nesta descrição é equivalente ao movimento Browniano de partículas fictícias num potencial periódico tipo "tábua de lavar". A altura deste potencial é dada pelo  $E_J$ , assim a coerência de fase corresponderá à localização da fase da "partícula"na barreira de potencial. Se a "partícula"tem uma probabilidade alta o suficiente para vencer a barreira, a junção poderia ser do tipo normal. Para temperaturas altas, a delocalização da "partícula"é realizada através do clássico salto da barreira. Para muito baixas temperaturas, as flutuações quânticas assumem um papel mais importante e aparece a probabilidade de tunelamento quântico da "partícula"através da barreira.

Na Eq. 2.26, para sistemas 2D e 3D não interagentes temos  $a = 1/3$  e  $1/4$ , respectivamente. Mas quando é considerada relevante a interação coulomb-

biana temos  $a = 1/2$ , [131]. Com o aumento das interações repulsivas elétron-elétron, devido à localização de elétrons por causa dos defeitos ou outros mecanismos, este irá reduzir a interação efetiva atrativa que é necessária para o emparelhamento Cooper.

Neste cenário, a questão é saber se o emparelhamento dos pares de Cooper ocorre em sistemas com um estado fundamental de resistência. Este tema é centro das discussões sobre a transição de fase quântica isolante-supercondutora (IST). Onde se presume que na fase isolante haveria presença de pares de Cooper localizados, ou seja, pares de Cooper isolantes [60].

### 2.5.3 Transição supercondutor-isolante em sistemas bidimensionais

Supercondutores bidimensionais podem apresentar uma transição entre um estado supercondutor e um isolante, variando-se parâmetros como: espessura da amostra, campo magnético, densidade de carga, tensão mecânica ou desordem (com espessura fixa). Nesta revisão, nos limitaremos as três primeiras. Podemos ver exemplos de tais transições, que ocorrem modulando a espessura, Fig. 2.13 (a), a densidade de carga, Fig. 2.13 (b) e campo magnético Fig. 2.13 (c).

M. Fisher formulou uma teoria para explicar esse fenômeno [61], que pode ser resumida no diagrama de fase mostrado na Fig. 2.14.

A transição que ocorre mediante a mudança de temperatura é a chamada transição Kosterlitz-Thouless-Berezinsky (transição KTB), que será explicada mais adiante. As propriedades de um material supercondutor em menos do que três dimensões são substancialmente diferentes das propriedades de um material *bulk*, se a espessura do filme for comparável ao comprimento de coerência supercondutor. A princípio, não seria possível a existência de supercondutividade em 2D, dado que o teorema de Mermin-Wagner prova que não pode haver coerência de fase de longo alcance em 2D [64]; entretanto, foi mostrado [53], que isto é possível. Mesmo na ausência de campo magnético,

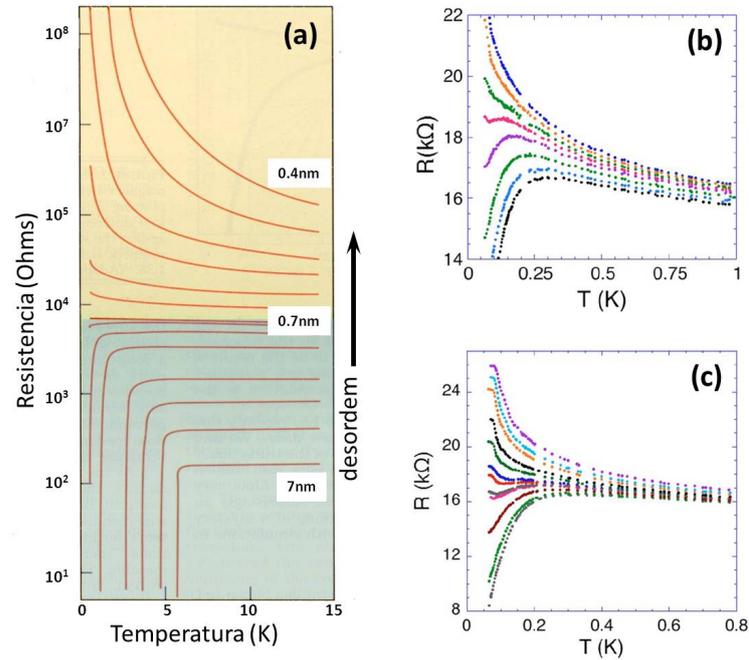


Figura 2.13: **(a)** A resistência  $R$  de filmes de bismuto em função da temperatura  $T$ , a medida que a espessura diminui temos uma transição supercondutor-isolante (SIT), Fig. adaptada de [62]. **(b)**  $R$  vs  $T$  para um filme de  $Bi$  de  $1\text{ nm}$ , isolante. Para vários valores de  $\Delta n$ , com  $B = 2, 5\text{ T}$ , paralelo a amostra. Os valores da transferência de carga  $\Delta n$  foram:  $0, 0.74, 1.28, 1.57, 1.87, 2.30, 2.74, 3.13 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ , de cima para baixo. **(c)** Para vários valores de  $B$  paralelo ao filme, após induzida a supercondutividade com transferência de carga de  $\Delta n = 3.35 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ . Valores de  $B$ , de baixo para cima, de:  $2, 2.5, 3.5, 4.25, 4.375, 4.75, 5, 5.75, 6.5, 8, 9$  e  $11\text{ T}$ . Figs. (b) e (c) extraído de [63].

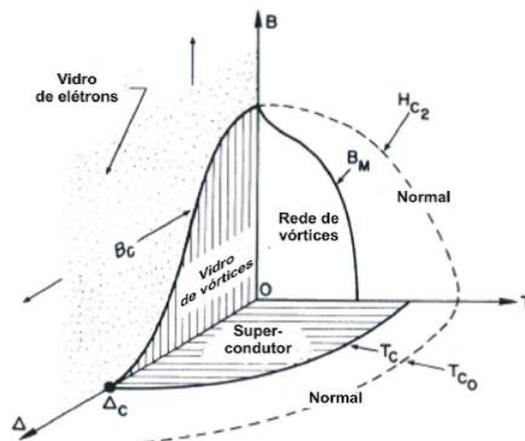


Figura 2.14: Diagrama de fase esquemático para filmes supercondutores desordenados. Transições supercondutor-isolante distintas ocorrem na desordem crítica  $\Delta c$  e campo magnético crítico  $B_c$ , ambas em  $T = 0$ . Fonte: referência [61].

surgirão vórtices no filme, ou seja, filmes supercondutores são, sempre, do tipo-II. Isso se deve ao fato de que, em filmes supercondutores desordenados existe uma possibilidade de localizar os elétrons, em regiões menores que a distância de penetração de London. Devido ao aumento das flutuações em 2D, surgirão defeitos, a fim de minimizar a energia do sistema.

Esses defeitos são vórtices e antivórtices (com os pares de Cooper girando no sentido oposto ao dos vórtices). Abaixo da temperatura de transição de uma amostra *bulk* feita do mesmo material,  $T_{c0}$ , mas acima da outra temperatura  $T_c$ ,  $\psi_0 \neq 0$ , ou seja, temos pares de Cooper presentes. Porém, as flutuações de fase devidas ao movimento dos vórtices (e antivórtices) impedirão o ordenamento de longo alcance (resistência não nula). Somente abaixo de  $T_c \ll T_{c0}$  é que ocorrerá o emparelhamento dos vórtices e antivórtices, resultando em ordem de longo alcance e, conseqüentemente, em resistência nula.  $T_c$  é a chamada temperatura de transição de Kosterlitz-Thouless-Berezinski, ou, mais simplesmente, temperatura KTB.

Por outro lado, se  $T = 0$ , temos as chamadas transições de fase quânticas (QPT)<sup>6</sup>. Ver Fig. 2.15.

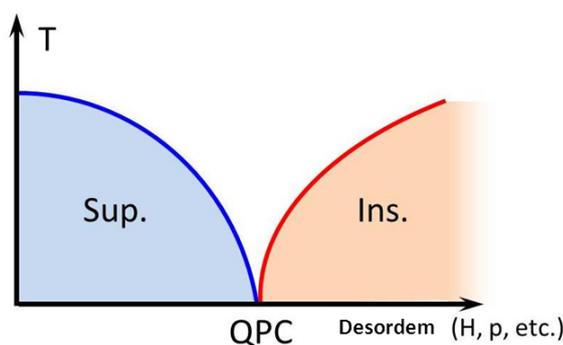


Figura 2.15: Ponto crítico quântico QPT, obtido a partir da introdução de algum tipo de parâmetro de desordem.

<sup>6</sup>Do Inglês *Quantum Phase Transitions*



## Capítulo 3

# Produção de Filmes Finos e Técnicas de Caracterização

---

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

### 3.1 Técnica de Congelamento de Vapor

No processo de **evaporação**<sup>1</sup> dos materiais utilizados para a preparação de filmes temos que levar em conta as características superficiais dos materiais quando eles se encontram na fase líquida ou sólida. No caso dos líquidos, somente os átomos ou moléculas que se encontram na superfície têm probabilidade de evaporação, a qual está diretamente relacionada com a energia de ligação dos mesmos.

---

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

Energia em forma de calor  $Q$  pode ser adicionada no sistema, uma parte do  $Q$  recebido é utilizado para incrementar a energia interna do sistema,  $U$ , que têm dois componentes principais que são a energia cinética ( $\varepsilon_k$ ) e a energia potencial ( $\varepsilon_p$ ), a qual acompanha na remoção de uma molécula da fase condensada na fase do vapor, causando a evaporação do material sólido (ou líquido). O vapor resultante pode ser emitido como um feixe na direção do substrato, desde que este feixe seja bem colimado. Assim, temos que a injeção de calor no sistema envolve a remoção da molécula da superfície quebrando sua ligação com a mesma.

O vapor que chega ao substrato pode ser rapidamente condensado desde que a temperatura do substrato seja suficientemente baixa. Assim, evitando a difusão térmica dos átomos na superfície do substrato e dessa maneira podemos controlar o processo de clusterização e nucleação.

## 3.2 Preparação de filmes

Neste trabalho utilizamos dos criostatos evaporadores diferentes, mas os aspectos varios e unidades de controle da deposição são iguais.

A preparação de um filme requer uma atenção especial para garantir sua qualidade, evitando problemas de inhomogeneidade, pouca aderência e contaminação com os gases residuais do criostato. As seqüências de operações seguidas na preparação de um filme no criostato-evaporador são:

**A focalização dos feixes:** O alinhamento dos feixes tem que ser feito em relação à região central do substrato (ver fig. 3.2), com a finalidade de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano do substrato. A divergência dos feixes depende da pressão de vapor de cada um dos elementos.

**O controle da deposição:** é realizado com a finalidade de determinar previamente a composição dos elementos no sistema a ser formado. Para isso, utilizam-se cristais osciladores de quartzo, que possuem sensibilidade para detecção de pequenas quantidades de massa, baseada nas propriedades piezoelétricas.

cas. Estes cristais apresentam uma frequência de ressonância, monitorados por um controlador de deposição. A variação na frequência devido à massa depositada sobre ele é dada pela expressão:

$$\Delta f = -1,8 \times 10^{-8} (g/cm^2) \frac{m}{A} = -1.8 \times 10^{-8} (g/cm^2) \xi \langle \rho \rangle \quad (3.1)$$

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

Alguns controladores de deposição, associados aos cristais, automaticamente convertem aquelas variações de frequência ( $\Delta f$ ) em taxa de deposição ( $\mathcal{R}$ ) em unidades de  $\text{\AA}/s$ . Na preparação dos filmes usamos cotroladores de cristal da *INFICON* modelo XTC/2 que tem uma resolução de  $0.01 \text{\AA}/s$ .

As taxas de deposição são controladas pelo valor da corrente que passa pelos fornos, mediante um *variac*; no caso de um forno duplo as correntes que passam por cada um dos fornos são independentes.

### 3.3 Criostato Evaporador Stöhr

Na Fig. 3.1 apresenta-se o esquema do criostato-evaporador Stöhr utilizado em nosso trabalho. Este equipamento permite preparar filmes finos e realizar medidas *in situ* tanto de espectroscopia Mössbauer, numa geometria de transmissão com aplicação de campo magnético externo de até  $4T$ , como de resistividade elétrica na faixa de temperatura de  $7K$  a  $300K$ .

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

**(1) Sistema de Ultra alto Vácuo:** consiste de uma bomba mecânica e uma difusora, com vazão de  $1250 \text{ l/s}$ , que utiliza uma armadilha a nitrogênio líquido. Apesar do grande volume da câmara de vácuo é possível atingir com facilidade vácuos de  $2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$  à temperatura ambiente, atingindo até  $5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$  após abastecer o criostato com *He* líquido. O criostato também conta com um

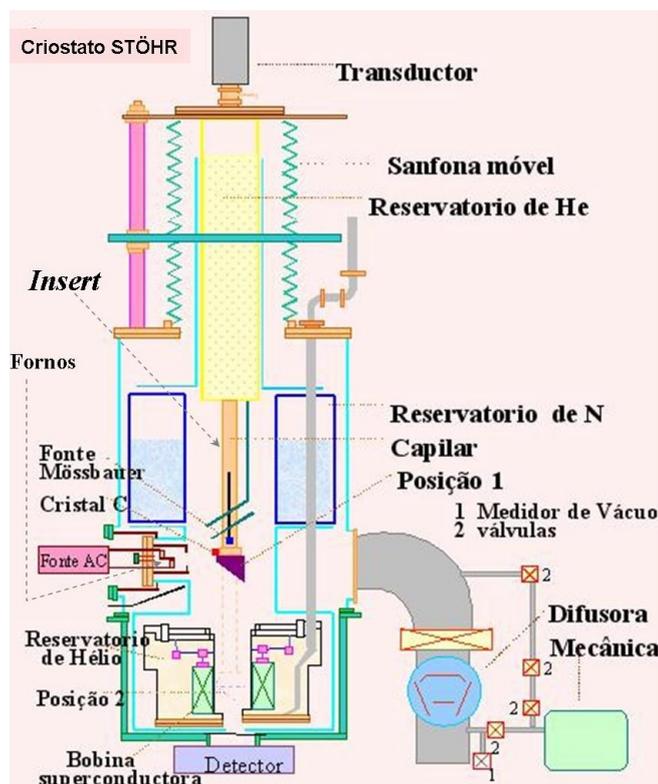


Figura 3.1: Criostato evaporador(STÖHR), utilizado na preparação dos filmes, caracterização *in situ* pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer, com campo e sem campo aplicado, e resistência elétrica.

medidor de vácuo que permite determinar as pressões parciais dos gases residuais e vapores orgânicos ( $CH_4$ ,  $C$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , etc.) presentes na câmara e produzidos pela bomba difusora. Recentemente a bomba difusora foi substituída por uma bomba turbomolecular.

**(2) Sistema criogênico:** é composto por um tanque de  $N_2$  líquido, situado na parte superior, que é usado como blindagem térmica e serve também para o resfriamento do criostato por meio de condução térmica. Um outro tanque de  $He$  está localizado na posição inferior e contém a bobina supercondutora utilizada em medidas *in situ* de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo. Além desses dois tanques, há um *insert* que resfria a fonte radiativa pela circulação de  $He$  líquido. O suporte para o substrato está localizado na extremidade deste, conforme pode ser visto na figura 3.1.

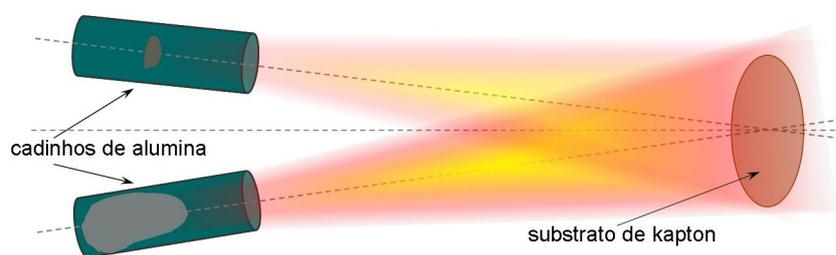


Figura 3.2: Processo esquemático da preparação das amostras, na esquerda cadinhos de alumina contendo os materiais, aquecidos pelos fornos de tântalo, e na direita o substrato de Kapton onde ocorre o crescimento do filme.

**(3) Sistema evaporador:** consiste de dois fornos resistivos de tântalo, dispostos de modo que os vapores passam por três obturadores: um interno de molibdênio, que atua como refletor térmico; um segundo de cobre refrigerado a água e um terceiro também de cobre, refrigerado a  $N_2$  líquido. O material de cada elemento a ser evaporado é inserido num cadinho, que é colocado no forno de  $Ta$ , como mostrado na figura 3.2. Os cadinhos utilizados em nosso trabalho foram de alumina tanto para o  $Fe$  como para a  $Ag$ . Os fornos de  $Ta$  são alimentados por duas fontes de correntes, trabalhando no intervalo de 30-120A e 1-2V. O material evaporado é depositado num substrato de *Kapton* o qual está colocado sobre um porta-substrato que fica na parte inferior do *insert*. Esta parte é feita de cobre, e sobre ela encontra-se um sensor de temperatura, tipo resistivo TG120P da *Lake Shore* calibrado para trabalhar numa faixa de temperatura de 1,4 até 325K, e um resistor de  $500\Omega$ , usado para aquecer a amostra, nas medidas em função da temperatura.

Nas amostras utilizadas nestes primeiros experimentos temos uma distribuição de tamanhos dos clusters relativamente dispersa, isto devido às limitações de filtragem de tamanho dos clusters no sistema de deposição do criostato Stöhr, do laboratório de filmes finos do CBPF.

### 3.4 Fonte de Clusters

Filmes de materiais supercondutores como *Pb* e *Bi* contendo partículas nanométricas de *Co* são preparadas para estudar a interação entre a supercondutividade (SC) e ferromagnetismo (FM). Isto tem sido possível graças a fonte de cluster acoplada a um criostato com  $^4\text{He}$ , que também contém um ímã supercondutor com *split coils*, que gera um campo magnético paralelo a superfície da amostra de 1 T. O equipamento (ver Fig. 3.3) recebido em doação da universidade de Colônia foi construído para o grupo do Prof. Micklitz naquela universidade. É possível depositar feixes de cluster metálicos e de átomos da matriz sobre um substrato de safira com contatos elétricos pré-depositados (ver Fig. 3.4) que está preso a um dedo frio do criostato de  $^4\text{He}$  de temperatura variável. O tamanho dos clusters depende da temperatura do forno e da pressão de *Ar* e pode ser determinado pela análise do material colhido num substrato usado para medida de TEM (microscopia eletrônica de transmissão), as medidas foram feitas como o TEM da PUC-Rio. As nanopartículas de cerca de 4-5 nanômetros apresentam um monodomínio magnético. As taxas de deposição dos clusters e da matriz são controladas com três cristais de quartzo convenientemente posicionados. Como os feixes da matriz e dos clusters não são paralelos, um gradiente de composição de volume relativo clusters/matriz ocorre ao longo do substrato (ver Fig. 3.4) permitindo medir através dos multicontatos simultaneamente amostras com diferentes frações de volume de *Co*, isto em um mesmo processo de preparação de amostra.

A fonte de clusters, consta de duas partes i) câmara de formação de clusters e ii) câmara principal, onde está localizado o substrato que é depositada a matriz, lado esquerdo e direito da Fig. 3.5, respectivamente. As duas câmaras estão separadas por uma válvula gaveta, assim, elas podem trabalhar inicialmente de forma independente. O vácuo que atinge a câmara (i), antes da formação dos clusters, é de aproximadamente  $7 \times 10^{-6}$  mbar; e a da camada (ii) de aproximadamente  $5 \times 10^{-8}$  mbar, depois de resfriada.

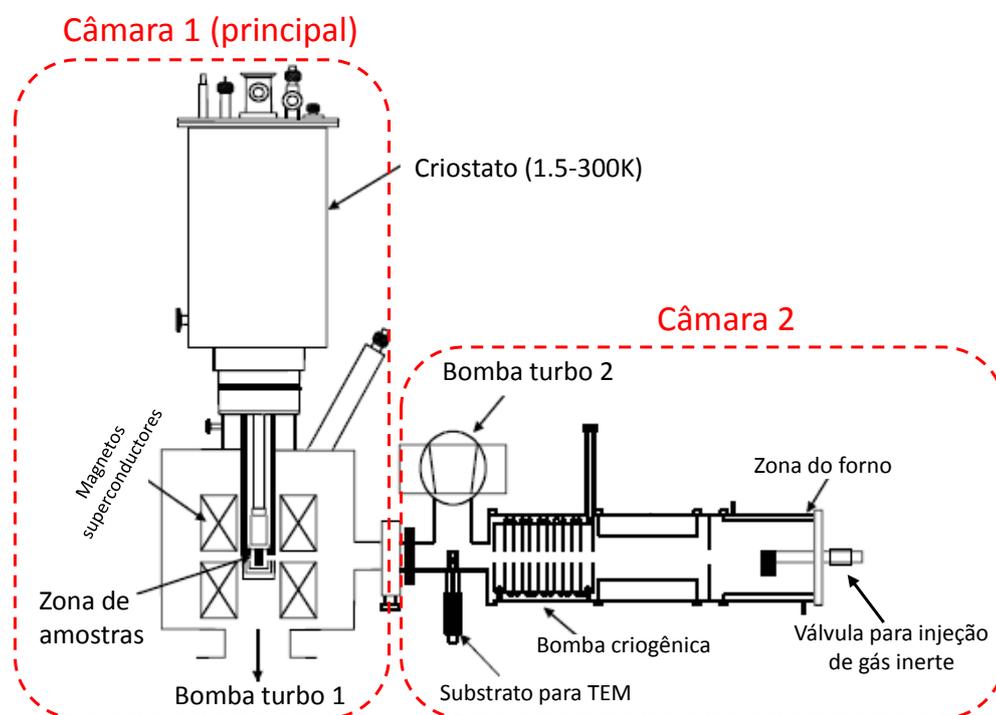


Figura 3.3: Vista transversal da fonte de clusters.

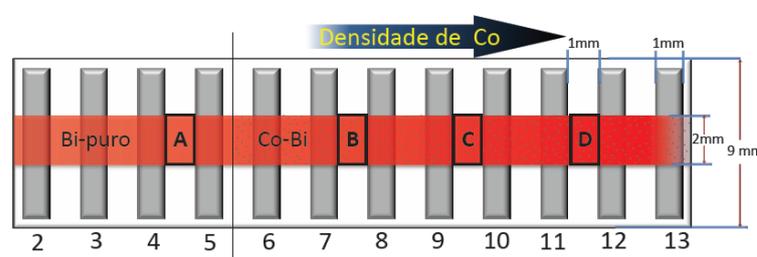


Figura 3.4: Esquema dos substratos com os contatos de prata denotados por números. Também, no esquema podemos ver 4 regiões denotadas com as letras A, B, C e D, onde poderão ser depositados filmes com diferentes concentrações dos átomos magnéticos, numa só experiência.

### Formação dos clusters

O cadinho de *Co* encontra-se dentro de um resistor por onde passa 80 A de corrente, aproximadamente, para evaporar o *Co*. Este vapor é arrastado com fluxo de gás de Argônio (*Ar*) de  $sim0.5mbar$  de pressão, em direção do substrato, porém o vapor de *Co* é mistu-

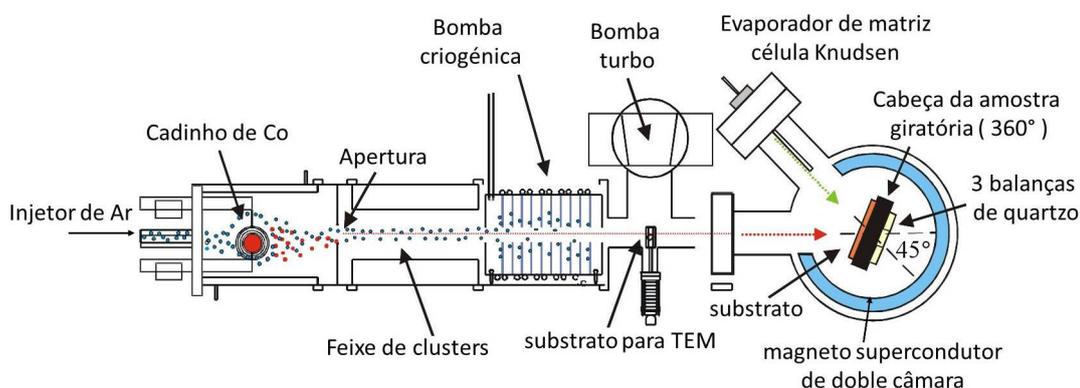


Figura 3.5: Vista vertical da fonte de clusters.

rado com o gás de *Ar* e junto atravessam uma região de aproximadamente 1 *m*. Na parte central deste percurso há uma bomba criogênica, composta por uma espécie de serpentina para *He* líquido, por sua vez, esta bomba criogênica também faz o papel de colimador. Este sistema está termalizada em 4.2 K. Nesta seção, o vapor de *Ar* é condensado rapidamente, enquanto as partículas de *Co* seguem o percurso em direção a câmara principal onde se localiza o substrato. A bomba criogênica "absorve" grande parte do *Ar*, pelo fato que o gás de *Ar* condensa abaixo de 35 K. Note-se que nas nossas condições os clusters alcançam seu tamanho médio de 4.5 *nm*.

No segundo trecho, após a bomba criogênica, o gás de *Ar* que consegue passar ainda continua sendo dissipada por causa de sua baixa densidade e é "sugada" por uma segunda bomba turbomolecular, localizada perto da camada principal. Assim, a maior parte do gás *Ar* é eliminada antes de atingir o substrato de safira (mantido a 40 K). Esta temperatura do substrato é importante, porque sendo relativamente alta, o gás de *Ar* que ainda consiga atingir o substrato não condensa. Durante este processo o vácuo da região de formação dos clusters cai para  $\approx 6 \times 10^{-4}$  *mbar* e a do substrato para  $\approx 6 \times 10^{-7}$  *mbar*.

O substrato onde será depositado o filme encontra-se a 60 graus, em relação à direção do feixe dos clusters de *Co*, e o material que vai formar a matriz. Esta configuração é mais importante quando são feitos filmes na modalidade de co-

deposição. No caso da preparação de filmes *Co/Bi*, estes são feitas em duas etapas, primeiro é feita a camada de *Co* e posteriormente é recoberta por finas camadas de *Bi* entre 2 e 7 nm, a uma temperatura de substrato de 4.2 K.

Na preparação dos filmes tanto de *Co-Pb* como as do *Co/Bi*, no mesmo substrato, são feitos também filmes de *Pb* e *Bi* puro, para ter um padrão de comparação. Para isso é colocada uma máscara que evita a deposição dos clusters de *Co* numa região onde só é depositado *Pb* ou *Bi*. O esquema para alcançar esta configuração é mostrada na Fig. 3.6.

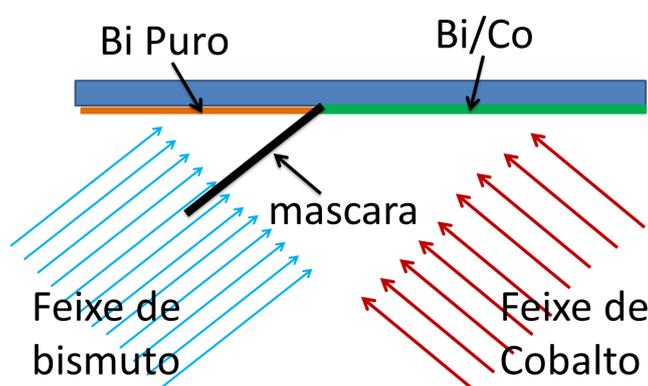


Figura 3.6: Esquema da obtenção do *Co-Pb* ou *Co/Bi* e *Pb* ou *Bi* puro, respectivamente, no mesmo processo de preparação dos filmes. A máscara paralela ao feixe de *Bi*, que separa as 2 regiões, evita a deposição de clusters de *Co* no lado esquerda.

Numa primeira etapa de trabalho foi explorada a possibilidade de fabricar compósitos formados de clusters de *Co* em filmes supercondutores de *Pb*, que tem um  $T_c$  de 7 K, uma temperatura acessível ao sistema de medida de transporte associado à fonte de clusters. As propriedades magnéticas de nanocompósitos de *Co-Pb* são também muito interessantes. Medidas magnéticas mostram claramente a coexistência de supercondutividade (abaixo de  $H_{c2}$ , que é de 0.15 T para esta amostra) e ferromagnetismo (acima de  $H_{c2}$ ). Quando a amostra entra no estado supercondutor, os momentos magnéticos das nanopartículas são blindados e o sinal ferromagnético torna-se dominante com respeito ao sinal supercondutor. Quando iniciamos esta parte de nosso

trabalho de tese, já havia sido publicados alguns trabalhos desse sistema [57, 58] e participamos do terceiro trabalho do sistema *Co-Pb* [56].

Na segunda etapa foi explorado o sistema *Co/Bi*, que é diferente do *Co-Pb*, pois estes filmes foram feitos na modalidade duas camadas, onde a primeira camada é composta por clusters de *Co* e a segunda por *Bi*, como é mostrada na Fig. 3.7. Aqui também foi observada a coexistência de SC e FM, assim como a transição isolante-supercondutor e fenômenos de flutuações quânticas, que serão discutidos no capítulo 5.

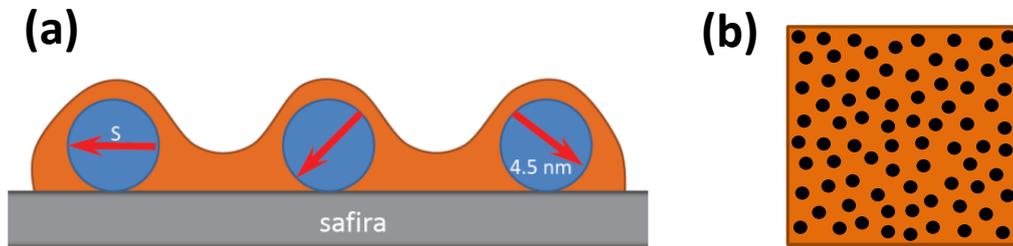


Figura 3.7: Esquema de um filme feita na modalidade 2 camadas, onde a primeira camada é composta por clusters magnéticos e a segunda, por exemplo, um supercondutor, (a) vista de perfil e (b) viste de cima.

A temperatura do substrato quando é depositada o *Bi* é de suma importância, pois a fase amorfa de *Bi* apresenta supercondutividade. Isto é possível quando o *Bi* é depositado em baixas temperaturas, por exemplo, 4.2 K. Porém, o *Bi* amorfo só é estável, até aproximadamente 60 K, se as camadas fossem menores de 10 nm. Para espessuras maiores o processo de cristalização pode ocorrer apenas entre 10 e 20 K, o que não é bom para fazermos uma quantidade razoável de medidas de transporte, in-situ.

### 3.5 Espectroscopia Mössbauer

Esta técnica envolve emissão e absorção ressonante de raios gamma ( $\gamma$ ) por alguns núcleos da tabela periódica. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez por Rudolf Ludwig Mössbauer, em 1957, utilizando núcleos de  $^{191}\text{Ir}$  [67, 68].

A espectroscopia Mössbauer do isótopo de  $^{57}\text{Fe}$  é amplamente utilizada na caracterização de materiais. Em uma amostra qualquer de ferro natural só 2,2% da amostra contém isótopo de  $^{57}\text{Fe}$ . As fontes radioativas<sup>2</sup> utilizadas na espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Co}$ , emitem fótons característicos com energias de 14.4 keV. Estes fótons sofrem absorção ressonante (ver detalhes na seção seguinte) pelos núcleos dos isótopos de  $^{57}\text{Fe}$  das amostras.

A estrutura eletrônica e magnética do  $\text{Fe}$  contida numa amostra qualquer é relativamente diferente da estrutura do  $^{57}\text{Fe}$  da fonte. Essas pequenas mudanças no entorno do  $\text{Fe}$  afetam os níveis nucleares do mesmo, onde ocorre a absorção ressonante (ver detalhes na seção seguinte). Portanto, a radiação de 14.4 keV, característica da fonte, em princípio, não entrará mais em absorção ressonante com a amostra na qual foram modificadas as energias correspondentes à transição do estado base ao estado excitado do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ . Além disso, quando a radiação característica é emitida da fonte, considerando uma correção relativística, a energia do raio  $\gamma$  emitido terá uma pequena mudança em torno do seu valor de 14.4 keV. Para corrigir estas variações na energia, realiza-se um movimento longitudinal, em direção à amostra, com velocidades de  $V$  até  $-V$  continuamente<sup>3</sup>. Essa variação de  $V$  incrementará aquele  $\delta E$  em torno ao valor  $\approx 14.4$  keV emitida pela fonte. Dessa maneira é possível obter todas as absorções ressonantes que acontecem no interior do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  da amostra, e caracterizado pelos parâmetros hiperfinos.

<sup>2</sup>As fontes comerciais mais usadas são  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ , isótopos de  $^{57}\text{Co}$  numa matriz de Rhodium

<sup>3</sup>Os valores típicos utilizados na espectroscopia estão entre 1 e 15 mm/s. Por exemplo o  $\text{Fe}$  massivo tem 6 picos de ressonância que são obtidos abaixo de 8.5 mm/s, o  $\text{Fe}$  na estrutura da hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) requer  $\approx 12$  mm/s para obter os 6 picos.

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

## 3.6 Interações Hiperfinas em Espectroscopia Mössbauer

Interações hiperfinas visto por espectroscopia Mössbauer são causadas pela interação dos elétrons circundantes com os núcleos do isótopo Mossbauer. Além dos mecanismos "clássicos" de interação, como descrito, por exemplo, no caso de interações magnéticas por campos dipolares proveniente dos spins eletrônicos e momentos orbitais, a mecânica quântica permite interações de contato de elétrons-s com uma probabilidade finita de presença no interior do núcleo. Esta "interação de contato de Fermi" reflete o desequilíbrio de densidades dos spin-*up* e spin-*down* e é, portanto, relacionada também com os momentos de spin dos elétrons das camadas externas. Para elementos *3d* a contribuição de contato de Fermi no campo hiperfino magnético é geralmente dominante.

Desvios da simetria cúbica da configuração eletrônica local causa um gradiente de campo elétrico que interage com o momento quadrupolar nuclear levando ao chamada desdobramento quadrupolar da ressonância.

Densidade de carga eletrônica no site do núcleo (mais uma vez por elétrons-s) dá origem ao deslocamento isomérico dando informações sobre o estado de carga de *Fe* e as condições locais das ligações.

Os três tipos de interações hiperfinas são sensíveis a efeitos de flutuação refletida nos chamados espectros de relaxamento. Para mais detalhes ver artigos de Wickmann em Goldanskii-Herber.

### 3.6.1 Campo hiperfino em pequenas partículas

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

$$E = E(u_x, u_y, u_z) \quad (3.2)$$

Abaixo da temperatura de bloqueio superparamagnética o vetor magnetização permanece em uma das direções de fácil magnetização (definido pela direção  $z$ ), com uma probabilidade finita que forme um pequeno ângulo com a direção de fácil magnetização. O tempo de correlação das flutuações do vetor magnetização em torno da direção de fácil magnetização é pequeno comparado com o tempo de escala da espectroscopia Mössbauer e o desdobramento magnético observado no espectro é proporcional ao valor médio do campo hiperfino.

$$B_{obs} = B_{sat} \langle u_z \rangle \quad (3.3)$$

onde  $u_z = (1 - u_x^2 - u_y^2)^{1/2}$ . Deve-se enfatizar que o campo hiperfino de saturação  $B_{sat}$  em micro e nanocristais cristais é em geral diferente do observado em cristais grandes *bulk*, para a mesma temperatura. Fazendo os cálculos respectivos, como é mostrado na seção A.2, e considerando que a anisotropia é dada por  $E(\theta) = \mathcal{K}V \sin^2 \theta$ . encontramos que  $\mathcal{K} = 2\mathcal{K}_u$ , assim temos que o  $B_{hf}$  para uma anisotropia efetiva uniaxial é:

$$B_{obs} = B_{sat} \left( 1 - \frac{k_B T}{\mathcal{K}_u V} \right) = B_{hf}(T) \quad (3.4)$$

Na Fig. 3.8 podemos ver um exemplo de aplicação da Eq. 3.4.

### 3.6.2 Campo hiperfino com o campo externo

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

Nesta análise vamos considerar  $B_{hf} < 0$  correspondendo à contribuição de contato de Fermi que é proporcional à densidade local de spins no núcleo.

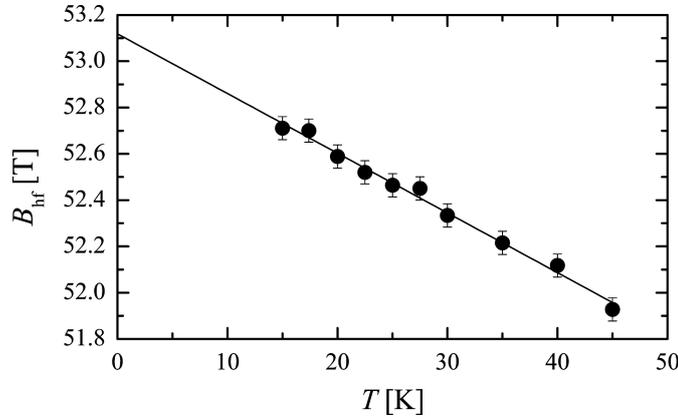


Figura 3.8: Campo médio hiperfino para nanopartículas de hematita de 20 nm como função da temperatura. O ajuste foi feito de acordo como a equação 3.4, Fig. extraída de [69].

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{c} \mathbf{B}_{\text{ext}} \\ \mathbf{B}_{\text{hf}} \end{array} \rightarrow \quad ; \quad \mathbf{B}_{\text{obs}} = \mathbf{B}_{\text{hf}} + \mathbf{B}_{\text{ext}} \\
 \begin{array}{c} \mathbf{B}_{\text{ext}} \\ \mathbf{B}_{\text{hf}} \end{array} \rightarrow \quad ; \quad -\mathbf{B}_{\text{obs}} = -\mathbf{B}_{\text{hf}} + \mathbf{B}_{\text{ext}}
 \end{array}$$

Se estudarmos por exemplo o campo hiperfino de metais 3d, por exemplo Fe, com  $\mu_{\text{Fe}} \neq 0$ , o campo hiperfino é proporcional à magnetização no sítio do Fe. As contribuições orbitais de impurezas 3d ao campo hiperfino do Fe, em matrizes metálicas podem ser consideradas nulas. Uma evidência disto é o estudo da susceptibilidade local no sistema Ag : Fe ( $\approx 10$  ppm de Fe) feito por Steiner *et al.*[70], onde a contribuição orbital encontrada é menor que o erro experimental. Assim, o campo hiperfino será determinado pela relação:

$$B_{\text{hf}} = B_{\text{ext}} + B_{\text{obs}} \quad (3.5)$$

Se as partículas têm um ordenamento ferromagnético ou ferrimagnético é de se esperar uma polarização dos momentos magnéticos na direção do campo externo e assim temos que transições:  $\langle I_e = 3/4; I_e^z = \pm 1/4 | \rightarrow \langle I_g = 1/2; I_g^z = \pm 1/2 |$ , correspondentes a  $\Delta I^z = 0$  terão intensidade nula. Isto é visto nos

espectros Mössbauer como uma ausência das linhas e absorção 2 e 5 (Ver Fig. 3.9 c).

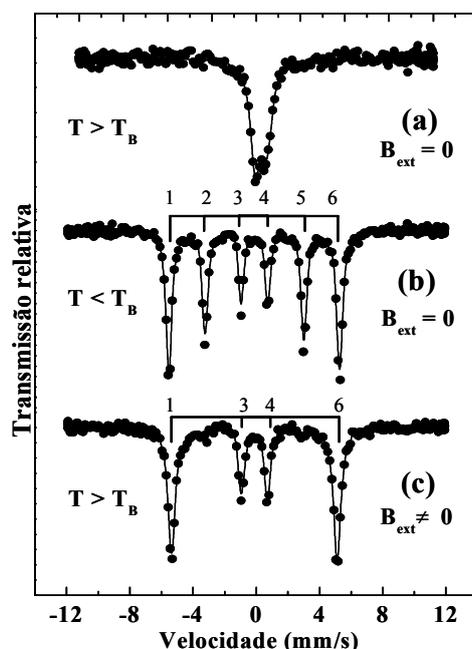


Figura 3.9: Espectros Mössbauer para pequenas partículas (a) para  $T > T_B$ , com um comportamento paramagnéticos. (b) para  $T < T_B$  com um ordenamento magnético. (c)  $T > T_B$  e com um campo magnético externo, mostrando a ausência das linhas 2 e 5 correspondentes a uma transição  $|\Delta I^z| = 0$ . Fig. extraída de [156].

Na figura 3.9 são apresentados os espectros Mössbauer para  $T > T_B$  e  $T < T_B$  sem campo magnético externo mostrando o comportamento paramagnético e ordenamento espontâneo das partículas, respectivamente (Figs. 3.9 a e b). Na mesma figura 3.9 c é apresentado o mesmo espectro Mössbauer para  $T > T_B$  em presença de um campo externo, mostrando a ausência das linhas 2 e 5, indicando uma polarização dos momentos magnéticas na direção do campo externo.

De  $B_{hf}(B_{ext}, T)$  é possível derivar o desenvolvimento de momentos magnéticos como função da temperatura e campo aplicado. No regime de superparamagnético isto pode geralmente ser descrito pelas funções Langevin ou Brillouin, este aspecto será descrito na na discussão do Cap. 4.

### 3.6.3 Instrumentação em espectroscopia Mössbauer

Um sistema de espectroscopia Mössbauer está formado por dois grupos principais: a unidade de controle da velocidade da fonte e a unidade de aquisição de dados. Os elementos principais são o *transdutor* a fonte, a amostra (absorvedor) e o detector, estes últimos respectivamente alinhados (ver Fig. 3.10). O *transdutor* é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte. O movimento da fonte relativo ao absorvedor, que modula a radiação da fonte (efeito Doppler), permite compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor, induzidos pelas interações hiperfinas. O transdutor é composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS). A primeira está alimentada por uma tensão senoidal através da unidade de "driving" que por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MB-MCA 3/1. A BM é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte e a BS. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a BS detecta a corrente induzida na BM em movimento. A corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um "sinal erro" que é minimizado pela unidade de "driving" permitindo deste modo o controle da velocidade da fonte.

A detecção dos raios gama ( $\gamma$ ) ressonantes de 14.4 keV do  $^{57}\text{Fe}$ , que atravessa a amostra, e feita através de um detector de gás proporcional com misturas de Kr/CO<sub>2</sub> e o sinal correspondente e pre-amplificado e amplificado antes de passar aos monocanais<sup>4</sup> e finalmente ao analisador multicanal. Normalmente é usada só um monocanal, em situações específicas é usado um segundo monocanal para o pico de escape. O MB-MCA 3/1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais, que, através de um sistema de janelas, selecionam os pulsos correspondentes a radiação  $\gamma$  de 14.4 keV e ao seu pico de escape formado na mistura de gás dentro do detector. Estes pul-

<sup>4</sup>sistemas que digitaliza os sinais analógicos

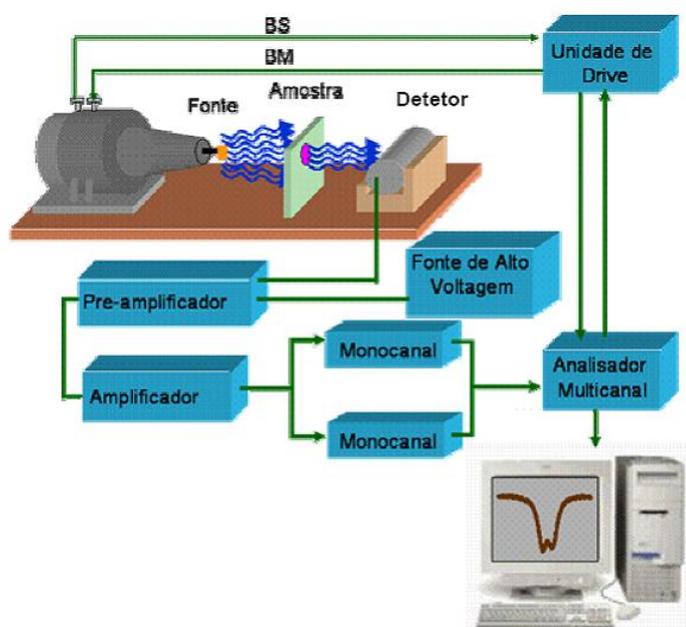


Figura 3.10: Esquema do sistema de detecção da espectroscopia Mössbauer.

Os dados são armazenados pelo analisador multicanal de 1024 canais<sup>5</sup>. O gerador de funções fornece um pulso cada vez que um ciclo do sinal é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais coincide com a frequência do transdutor de forma que cada canal corresponde a uma determinada velocidade do transdutor. Finalmente, depois que o último canal é chamado, o analisador multicanal emite novamente um pulso que detém o avanço dos canais, voltando a repetir a sequência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados estatisticamente com os pulsos anteriores.

O programa que usamos para o ajuste dos espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  foi o NORMOS/SITE (escrito por R. A. Brand), que é para ajustar espectros compostos de um certo número discreto de subspectros (será usado para os espectros de alta temperatura), e o NORMOS/DIST, que é para o caso de uma

<sup>5</sup>Alguns modelos de MCA permitem escolher o número de canais entre 256, 512 ou 1024, que são os mais usados

distribuição de desdobramento magnético hiperfino (será usada para os espectros de baixa temperatura) ou quadrupolar elétrico. Os dois programas usam mínimos quadrados com o método de Levenberg - Marquardt para o ajuste dos espectros.

### 3.7 Resistência Elétrica

Nas medidas de resistência usuais é utilizado o método das quatro pontas: dois contatos para a aplicação de corrente e outros dois para medida da voltagem, de acordo com a Fig. 3.11. A principal vantagem deste método é eliminar as contribuições dos contatos e dos cabos na leitura da diferença de potencial sobre a amostra.

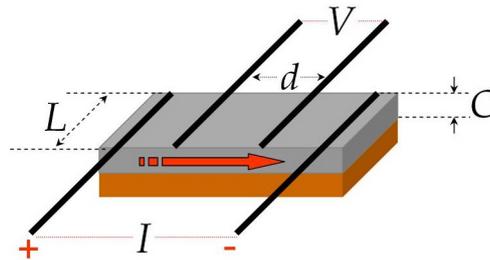


Figura 3.11: Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade numa amostra em forma paralelepípedo, onde apresenta-se a corrente de entrada ( $I$ ) e a voltagem de resposta ( $V$ ).

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

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

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

### 3.7.1 Medidas de Resistência Elétrica

Algumas medidas de resistência elétrica do sistema  $Fe:Ag$  foram feitas no Laboratório de Supercondutividade do CBPF, usando uma ponte de resistência (fonte da corrente) AC, modelo LR700 como *Multiplexer* LR720 da *Linear Research*, um controlador de temperatura, modelo *LakeShore* 340 e um computador com o programa para a aquisição de dados e o controle dos parâmetros como mostra a fig. 3.12.

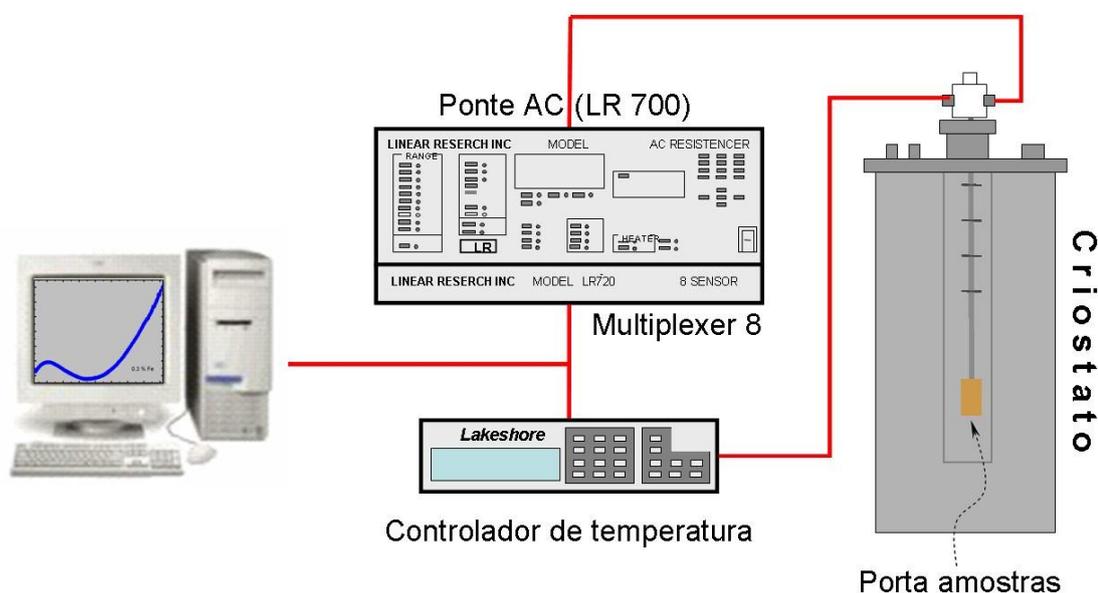


Figura 3.12: Esquema dos elementos necessários numa medida de resistência elétrica convencional.

As amostras, com os contatos elétricos feitos, são colocadas num porta-amostra, e ele foi fixado na parte inferior de uma haste apropriada para ser inserido no criostato, no qual são realizadas medidas de resistência elétrica no intervalo de 1,5 até 300K. Os fios, que levam a leitura da voltagem, os que trazem a corrente aos contatos e ao *heater*<sup>6</sup> e os usados para sensor de temperatura são enrolados muitas vezes ao longo do comprimento da haste, com a finalidade de minimizar a condução de calor até a amostra. Os cabos de

<sup>6</sup>Dispositivo que proporciona calor ao sistema.

saída da haste são: quatro por cada amostra, quatro do sensor de temperatura e dois do *heater*, que são conectados a uma fonte de corrente e os controladores de temperatura, respectivamente.

A temperatura das amostras é controlada pelo fluxo de hélio, na câmara do *insert*<sup>7</sup>, e o aquecimento do porta-amostra, com um *heater*. Geralmente o fluxo de hélio é fixado manualmente, portanto o controlador de temperatura envia a corrente<sup>8</sup> necessária para aquecer o porta-amostra e desse modo o ele fica numa temperatura fixa em forma estacionaria, durante o processo de registro de dados, e dessa maneira o controlador de temperatura varre todas a as temperatura que foram programadas.

As medidas de resistência elétrica nos filmes *Co-Pb* e *Co/Bi*, depositados no substrato com contatos previamente preparados, ancorado no dedo frio do criostato, (ver Fig.3.13), foram feitas usando o método convencional de quatro pontas. Nas medidas de resistência elétrica foi usado  $1 \mu A$ , em alguns filmes foram feitas com  $0.5 \mu A$ , com uma fonte de corrente da *KEITHLEY* (modelo 6221), e para as medidas de voltagem foi usado um nanovoltímetro também da *KEITHLEY* (modelo 62182A) e para a temperatura foi monitorada com um controlador de temperatura da *LakeShore* (modelo 370 AC). O esquema dos componentes usadas na medidas de resistência elétrica é mostrado na Fig. 3.12.

A complexidade das amostras com multicontatos que proporciona um numero de até 10 filmes com composição diferente para um experimento bem sucedido exige uma flexibilidade no procedimento de aquisição de dados. É necessário acompanhar o aparecimento dos contatos para cada setor da amostra durante a preparação de modo a depositar a mínima quantidade de material para atingir uma percolação. Medidas de resistência em função da temperatura são realizadas para cada setor da amostra separadamente, pois ficou

<sup>7</sup>dispositivo suporta o porta-amostra

<sup>8</sup>Esta corrente é convertida energia calorífica, este se produz ao passo de corrente numa resistência que está enrolada no parte anterior do porta-amostra.

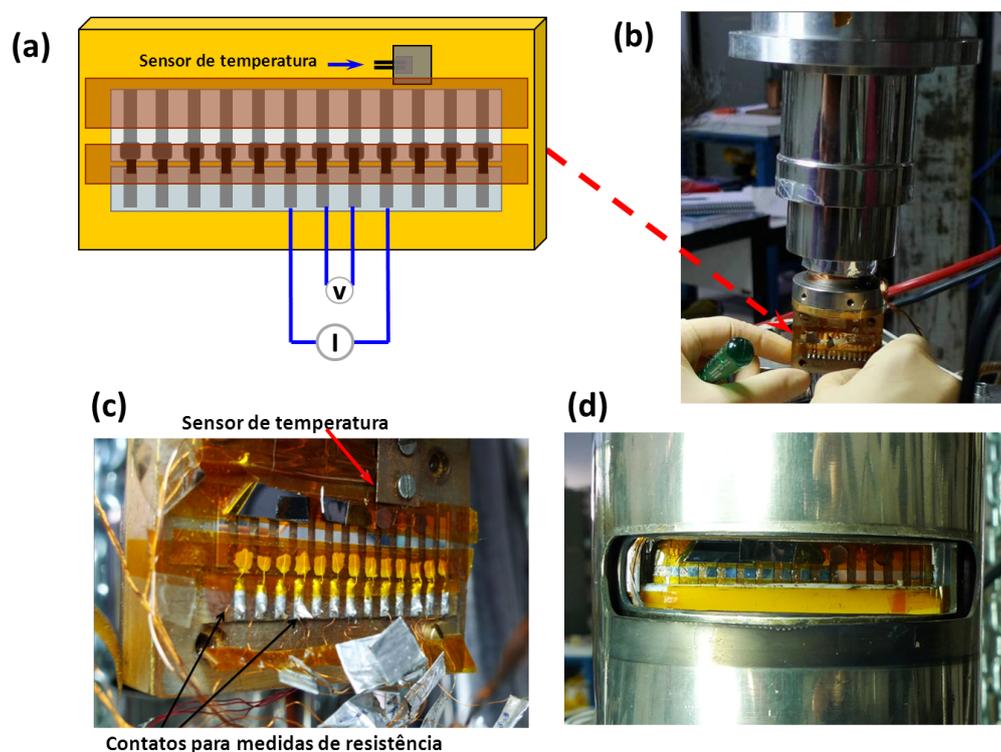


Figura 3.13: (a) Esquema do substrato: com o sensor de temperatura, contatos feitos previamente sobre a safira, e os contatos para as medidas de resistência elétrica (método de 4 pontas). Imagens: (b) da posição do substrato no dedo frio. (c) do substrato como todos os contatos e (d) do sistema pronto para ser inserida na fonte de clusters.

claro que na tentativa de realizar medidas simultâneas prejudicava a qualidade das mesmas.

Apesar do sistema de controle de temperatura combinando bombeamento de *He* líquido pelo capilar com o aquecimento pelo controlador de temperatura permitir uma varredura rápida as medidas foram registradas somente na subida da temperatura que permitia uma estabilização maior da temperatura em cada ponto.

O programa de aquisição de dados foi desenvolvido na base LINUX pelo Dr. Yutao Xing é bastante flexível e atende a complexidade das medidas.

O sistema completo de aquisição de dados e monitoramento, junto à fonte de clusters, pode ser visto na Fig. 3.14.

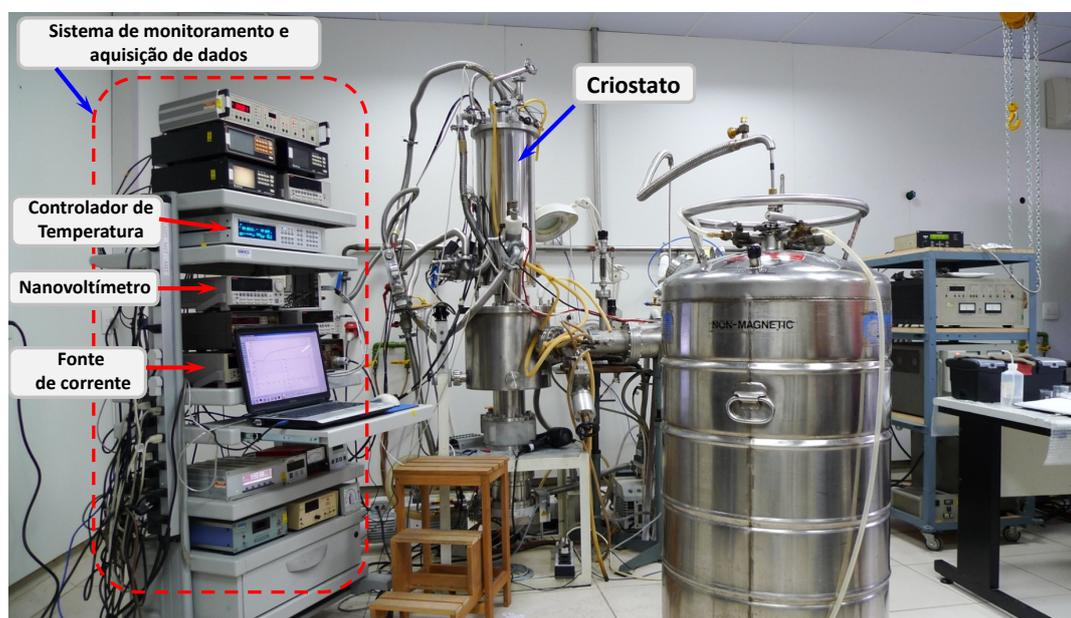


Figura 3.14: Imagem panorâmica da fonte de clusters, onde podemos observar o criostato principal, que serve para resfriar o substrato na preparação das amostras, e nas medidas de resistência elétrica. no lado direito vemos o sistema de de monitoramento e aquisição de dados.

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

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de materiais avançados, surge a necessidade de novas técnicas de caracterização estrutural. Extensões das usuais técnicas de difração de raios-X são desenvolvidas para o estudo de novas materiais. Nesse contexto surgem as novas fontes de luz síncrotron dedicadas fundamentalmente à caracterização de estruturas complexas. Técnicas de caracterização como EXAFS, XANES, SAXS, etc. são desenvolvidas nos laboratórios de luz síncrotron, como a do laboratório nacional luz síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil.

Foram feitas medidas de XANES e EXAFS para filmes  $Fe : Ag$  com 0.3-1.5 % de  $Fe$ , no LNLS, na linha D04B-XAFS1, pelo método de fluorescência, na borda do  $Fe$ .

Todo material tem uma borda de absorção, chamada assim porque a partir daquela energia, para os fótons incidentes, inicia-se drasticamente o processo

de absorção e, a partir de então, a absorção vai decaindo linearmente. Assim define-se o coeficiente de absorção ( $\mu$ ) de um material através de:

$$I = I_0 e^{(-\mu t)} \quad (3.7)$$

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

Quando a absorção ocorre em materiais densos (sólidos ou líquidos), após a borda de absorção, observam-se oscilações que se superpõem, na medida em que acontece o decaimento linear da absorção em função da energia. Essas oscilações são resultado da interferência entre a função de onda espalhada pelos átomos vizinhos em volta do átomo absorvente, ver Fig. 3.15 (lado esquerdo). Essas oscilações geram o espectro de absorção perto da estrutura (XANES) e o espectro de absorção estendida da estrutura fina (EXAFS), ver Fig. 3.15 (lado direito).

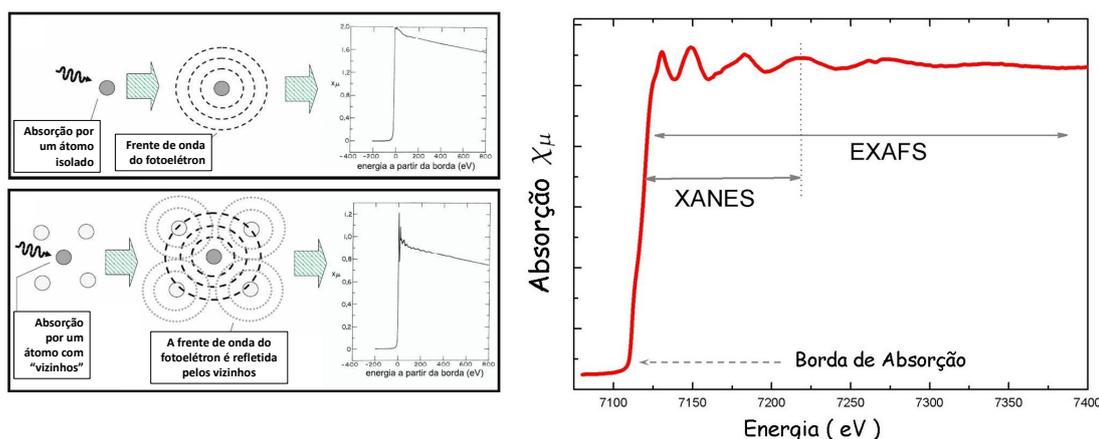


Figura 3.15: (lado esquerdo) Esquema da formação dos espectros XANES e EXAFS. (lado direito) Gráfico de um espectro de absorção de um filme de  $Ag$  como impurezas de  $Fe$ , na borda do absorção do  $Fe$ .

### 3.8.1 A Técnica de EXAFS

As oscilações de EXAFS têm origem na interferência entre a função de onda do fotoelétron criado no processo de absorção, e a porção dessa função de onda retroespalhada pelos vizinhos do átomo absorvedor. Essa interferência modula a probabilidade de se encontrar o fotoelétron no material, que se reflete como uma modulação também no coeficiente de absorção. Deve-se salientar que o livre caminho médio do fotoelétron é pequeno e segue o comportamento universal.

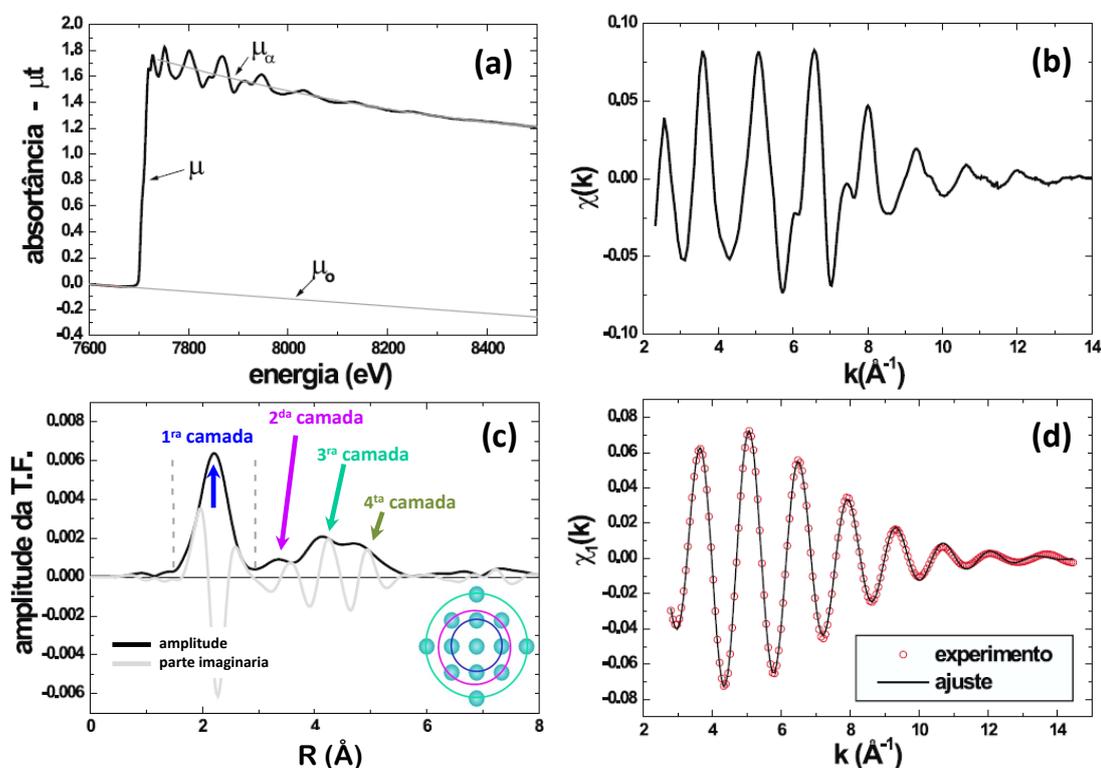


Figura 3.16: Esquema da informação gerada pelas medidas e análise EXAFS. (a) O espectro total assim como é obtido das medidas EXAFS. (b) Oscilações EXAFS  $\chi(k)$ , após uma extração do espectro total. (d); Ajuste típico das oscilações EXAFS. (c) Módulo da transformada de Fourier de  $\chi(k)$ , esta transformada no das informações da distancia entre o átomo espalhador e seus primeiros vizinhos, no espaço real em  $R$ . As figuras são ajustes feitos para um espectro de nanopartículas de  $Co$  em  $Cu$

Na Fig. 3.16(a) mostramos um espectro de absorção típico resultante de uma medida de EXAFS na borda  $K$  do cobalto (transição  $1s \rightarrow np$ ). As medi-

das compreendem cerca de 100 eV antes da borda de absorção até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção. Do espectro de absorção, devemos extrair apenas as oscilação de EXAFS,  $\chi(k)$ , que definimos como

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_\alpha}{\mu_\alpha - \mu_0} \quad (3.8)$$

onde (conforme mostrado na Fig. 3.16 a);  $\mu_0$ : coeficiente de absorção atômico devido à absorção pelos elétrons que estão em camadas diferentes da camada estudada. Este parâmetro representa o decréscimo monotônico da absorção com a energia;  $\mu_\alpha$ : coeficiente de absorção atômico do elemento devido aos elétrons que estão na camada que se deseja estudar. Idealmente representa o espectro de absorção de um átomo isolado;  $\mu$ : coeficiente de absorção total da amostra. É o resultado dos coeficientes de absorção atômicos ( $\mu_0$  e  $\mu_\alpha$ ) e dos efeitos devido ao fato dos átomos do material em questão estarem em um estado condensado. É a grandeza medida na experiência de EXAFS.

É habitual mudar a dependência do espectro de função da energia do fóton para função do módulo do vetor de onda do fotoelétron. Isso é feito utilizando-se a relação  $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}}$ ; em que  $k$  é o módulo do vetor de onda do fotoelétron,  $m$  é a massa do elétron,  $E$  é a energia do fóton absorvido e  $E_0$  é a energia de ligação do elétron que foi excitado. Dessa maneira, as oscilação de EXAFS referente ao espectro de absorção bruto mostrado na Fig. 3.16(a) são mostradas na Fig. 3.16(b).

Afim de se obter informações estruturais quantitativas do espectro de absorção de uma amostra, deve-se adotar um modelo que leve em conta o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. No caso de espectros de EXAFS, a análise é feita tomando um intervalo do espectro que vai de cerca de 50 até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção. Nesse intervalo o livre caminho médio do fotoelétron criado é suficientemente pequeno (menor que 10 Å) para que se considere o fenômeno como de espalhamento simples do fotoelétron pelos átomos vizinhos.

Feitas essas e outras considerações, pode-se partir de uma função fenomenológica [151] ou utilizar teoria de espalhamento para chegar à seguinte equação,

$$\chi(k) = \sum_i^2 \cdot \left( \frac{N_i}{kR_i^2} \right) \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \cdot \exp(-2R_i/\lambda) \cdot f_i(k) \cdot \sin(2kR_i + \psi_i(k)) \quad (3.9)$$

onde:  $\psi_i(k) = 2\delta(k) + \phi_i$ ;  $k$ : módulo do vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção;  $\chi(k)$ : coeficiente de absorção normalizado. É a parte do espectro de absorção ligada somente às oscilações de EXAFS, conforme Eq. 3.8;  $i$ : índice referente a cada camada de átomos em torno do átomo estudado (átomo absorvedor);  $S_0$ : fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;  $N_i$ : número de átomos na  $i$ -ésima camada de átomos;  $R_i$ : distância média entre os átomos na  $i$ -ésima camada de átomos e o átomo absorvedor;  $\sigma_i$ : fator de Debye Waller da  $i$ -ésima camada de átomos;  $\lambda$ : livre caminho médio do fotoelétron;  $f_i(k)$ : amplitude de retro-espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos;  $\delta(k)$ : defasagem devida ao átomo absorvedor;  $\phi_i$ : defasagem devida ao átomo vizinho.

Nessa expressão 3.9, conhecida como equação de EXAFS, podemos separar os parâmetros em dois grupos:

- $N_i, R_i, \sigma_i$ : parâmetros estruturais;
- $\lambda, f_i(k), \delta(k), \phi_i$ : parâmetros atômicos;

Em princípio, obtendo experimentalmente  $\chi(k)$  e conhecendo um dos conjuntos de parâmetros, podemos determinar o outro conjunto.

Assim, um dos procedimentos na técnica de EXAFS é obter o espectro de absorção para um composto padrão, cujos parâmetros estruturais sejam conhecidos, e desse padrão extrair os parâmetros atômicos que serão utilizados na determinação dos parâmetros estruturais de sistemas desconhecidos. Estes sistemas devem ser semelhantes ao padrão, para que possamos aplicar os

parâmetros atômicos obtidos a partir do mesmo. Outro procedimento é obter as funções de fase e amplitude a partir de cálculos teóricos *ab-initio*. Vários programas de análise já utilizam este procedimento servindo-se do avanço no conhecimento das funções de onda e dos potenciais modelos.

### 3.9 Técnicas de Magnetometria

Medidas de magnetização são realizadas basicamente por três métodos distintos: i) através de métodos indutivos, ii) através da força ou do deslocamento quando um material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético, e iii) através da variação de alguma propriedade intrínseca do material tal como efeito Hall, magneto-resistência, magneto-ótica, etc. As medidas de magnetometria foram feitas para os filmes de *Fe : Ag* (com 1.0 % de *Fe*) e para os clusters de *Co* em um magnetômetro SQUID (MPMS modelo da *Quantum Design*) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

#### 3.9.1 Magnetometria DC

Medidas magnéticas *DC* determinam o valor de equilíbrio da magnetização em uma amostra. A amostra é magnetizada por um campo magnético constante produzindo uma curva de magnetização  $M(H)$ . O momento que é medido por meio de técnicas de força, torque ou indução, sendo o último o mais comum em instrumentos modernos. Medições indutivas são realizadas pelo movimento da amostra em relação a um conjunto de bobinas sensoras. No magnetômetro indutivo convencional, uma das bobinas mede a tensão induzida pelo momento do momento magnético da amostra em um conjunto de bobinas sensoras de cobre. Uma técnica muito mais sensível usa um conjunto de bobinas supercondutoras sensoras e um SQUID (dispositivo supercondutor de interferência quântica)<sup>9</sup> para medir a corrente induzida na bobina su-

<sup>9</sup>O SQUID é baseado em efeitos quânticos num circuito supercondutor, similar a um anel truncado, dividido por uma fina camada isolante, este dispositivo basea-se no Efeito Josephson, que é o efeito de tunelamento quântico dos pares de Cooper, no anel supercondutor,

percondutora sensora, produzindo alta sensibilidade, que é independente da velocidade da amostra durante a extração. Magnetômetros indutivos podem também ser usados para realizar medidas magnéticas AC.

### 3.9.2 Magnetometria AC

Nas medidas magnéticas AC, um pequeno dispositivo de campo magnético AC é sobreposto ao campo DC, causando um momento dependente do tempo na amostra. O campo do momento dependente do tempo induz uma corrente nas bobinas sensoras, permitindo a medição sem movimento amostra. O circuito de detecção é configurado para detectar apenas em uma estreita faixa de frequências, normalmente na frequência fundamental (aquela da unidade do campo AC). Afim de entender o que é medido em magnetometria AC, em primeiro lugar vamos considerar frequências muito baixas, onde a medição é mais semelhante à magnetometria DC. Neste caso, o momento magnético da amostra segue a curva  $M(H)$ , que seria medida em um experimento DC. Quando o campo AC é pequeno, o momento AC induzida é

$$M_{AC} = \left( \frac{dM}{dH} \right) \cdot H_{AC} \sin(\omega t) \quad (3.10)$$

onde  $H_{AC}$  é a amplitude do campo de unidade e  $\omega$  a frequência, assim temos que:

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (3.11)$$

Onde  $\chi$  é a inclinação da curva  $M(H)$ , chamado de susceptibilidade. A susceptibilidade é a quantidade de interesse em magnetometria AC.

Como o campo magnético aplicado DC é alterado, as diferentes partes da curva  $M(H)$  são acessados, dando uma susceptibilidade diferente. Uma das

---

induzida pelo fluxo de campo da amostra magnética que atravessa o anel. Ele tem uma sensibilidade até  $10^{-12} T$

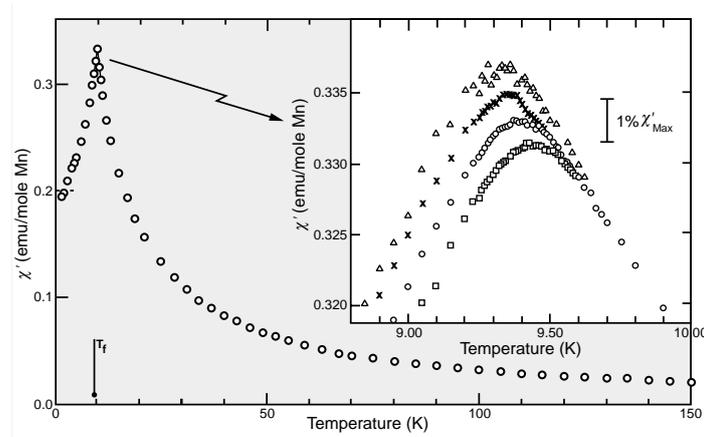


Figura 3.17: Susceptibilidade AC de  $CuMn$  (1% de  $Mn$ ), mostrando a temperatura de congelamento  $T_f$ , na cúspide da curva. A figura pequena mostra a dependência das cúspides com a frequência, apresentando-se para 2.6 Hz (triângulos) e 1.33 kHz (quadrados). Figura extraída de [73].

vantagens das medidas AC é porque ela é muito sensível a pequenas mudanças no  $M(H)$ . Isso porque a medida AC é sensível à inclinação da  $M(H)$  e não ao valor absoluto, pequenas mudanças magnéticas podem ser detectadas mesmo quando o momento absoluto é grande.

Em mais altas frequências do que os considerados acima, o momento AC da amostra não segue ao longo da curva de magnetização DC devido a efeitos dinâmicos na amostra. Por esta razão, a susceptibilidade AC é muitas vezes conhecida como a susceptibilidade dinâmica. No caso de altas frequências, a magnetização da amostra pode ficar para trás, em relação ao campo unidade, um efeito que é detectado pelo circuito do magnetômetro. Assim, as medidas de susceptibilidade magnética AC geram duas grandezas: a magnitude da susceptibilidade,  $\chi$ , e a mudança de fase,  $\varphi$  (em relação ao sinal de unidade). Alternativamente, pode-se pensar na susceptibilidade com tendo uma componente em fase, real, ou componente  $\chi'$ , e outra fora de fase, imaginária, ou componente  $\chi''$ . As duas representações estão relacionados por

$$\begin{array}{l} \chi' \\ \chi'' \end{array} \begin{array}{l} \chi \cos \varphi \\ \chi \sin \varphi \end{array} \iff \begin{array}{l} \chi \\ \varphi \end{array} \begin{array}{l} \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \\ \arctan(\chi''/\chi') \end{array} \quad (3.12)$$

No limite de baixas frequências, onde a medida  $AC$  é mais semelhante a uma medida  $DC$ , o componente real  $\chi'$  é apenas a inclinação da curva  $M(H)$  discutido acima. O componente imaginário,  $\chi''$ , indica processos dissipativos na amostra. Em amostras condutoras, a dissipação é devido a correntes parasitas. Nos sistemas vidros spin o efeito de relaxamento e irreversibilidade dá origem a um  $\chi''$  diferente de zero. Em ferromagnetos, uma suscetibilidade imaginária diferente de zero pode indicar movimento irreversível da parede de domínio ou de absorção devido a um momento permanente. Além disso, ambos  $\chi'$  e  $\chi''$  são muito sensíveis a mudanças de fase termodinâmica, e são frequentemente usados para determinar as temperaturas de transição, ou parâmetros de ordem magnética. Assim a magnetometria  $AC$  permite sondar todos esses fenômenos interessantes. Medidas típicas para acessar a essas informações são  $\chi$  versus temperatura (T),  $\chi$  vs frequência da unidade,  $\chi$  vs inclinação de campo  $DC$ ,  $\chi$  vs amplitude de campo  $AC$ , e medidas harmônicas. Ver um exemplo de um sistema que apresenta fase vidro de spin na Fig. 3.17.

### 3.10 A técnica $\mu SR$

Na técnica de rotação de spin do muon ( $\mu SR$ ), um feixe de múons com spin polarizado é implantado em uma amostra. Em amostras metálicas, os múons ocupam sítios intersticiais e precessão no campo magnético local a uma taxa determinada pela relação giromagnética do muon  $\gamma_\mu/2\pi = 135.5 MHz T^{-1}$ . Múons são instáveis, decaindo, com um tempo de vida meia de  $\tau_\mu = 2.2\mu s$ , em um pósitron e dois neutrinos. O pósitron é emitido, preferencialmente, ao longo da direção de spin do muon no momento do decaimento, e assim a detecção do decaimento dos pósitrons produz um espectro de tempo a partir do qual a frequências de precessão do muon podem ser deduzidas. Métodos  $\mu SR$  são discutidos em detalhe nas Refs. [87, 81].

A escala de medição de  $\mu SR$  é definida pelo tempo durante o qual a precessão e decaimento do muon são observados, este é da ordem de  $10\mu s$ . Em

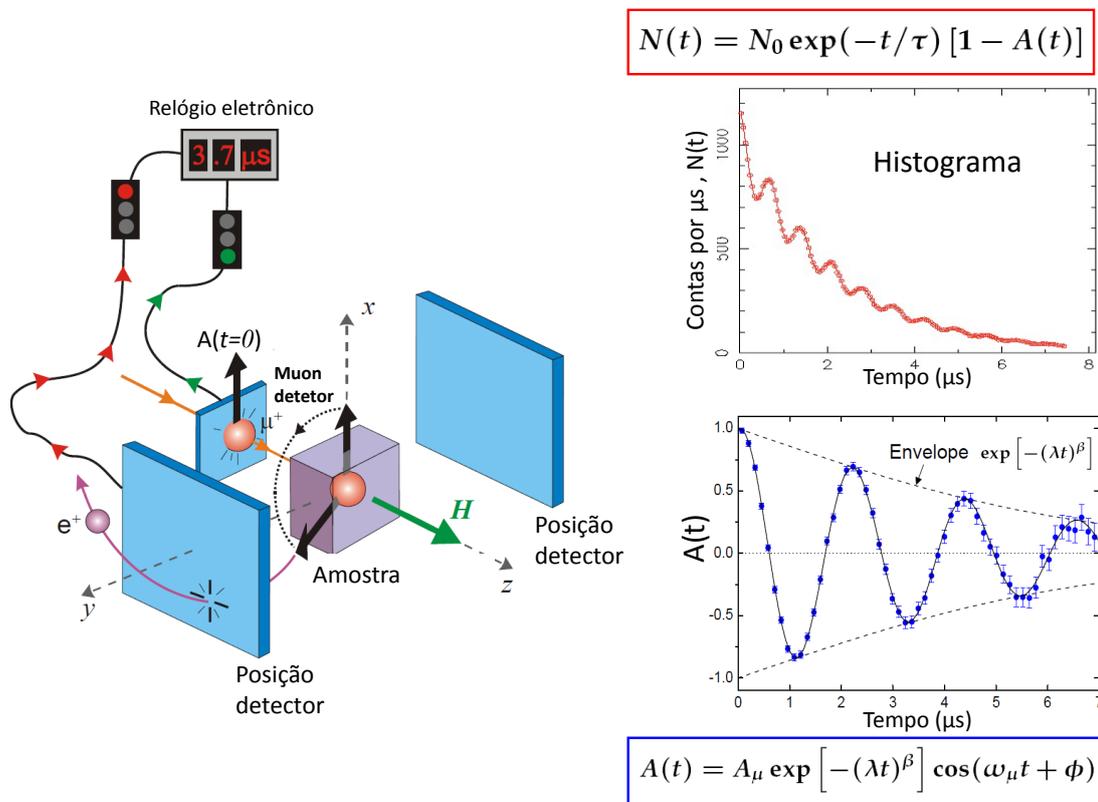


Figura 3.18: Esquema simplificado da espectroscopia de muons. Fig. extraída e adaptada da página do TRIUMF [74].

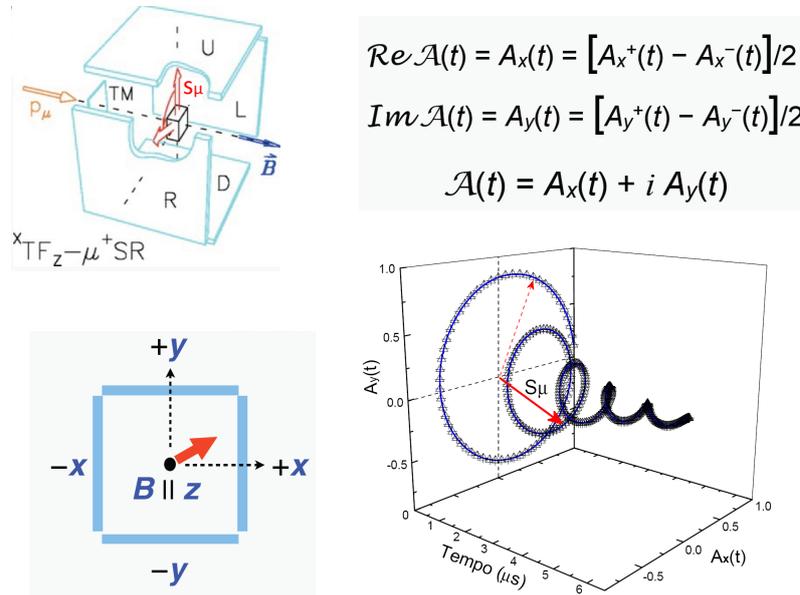


Figura 3.19: Esquema geral das posições dos detectores (esquerda) e a forma da função da assimetria total,  $\mathcal{A}(t)$ , e na direita sua representação no espaço complexo. Fig. extraída e adaptada da pagina do TRIUMF [74].

baixas temperaturas, os momentos dos clusters ferromagnéticos são estáticos nesta escala de tempo. A distribuição estática dos campos locais dentro da amostra faz com que a pressão dos múons implantados seja alterada, isto leva a um amortecimento do espectro de tempo do decaimento dos pósitrons.

A configuração padrão de um espectrômetro  $\mu SR$  é mostrada na Fig. 3.18, junto com um histograma típico da medida, e a envolvente  $\mathcal{A}(t)$ , onde estão contidas as informações das flutuações magnéticas da amostra. Há quatro detectores de pósitrons em torno da amostra, como é mostrado na Fig 3.19, denotados pelas letras U, D, L e R, que indicam as iniciais dos detectores localizados acima, embaixo, esquerda e direita, respectivamente. E numa outra configuração mas simples estes estão denotados por  $+x$ ,  $-x$ ,  $-y$  e  $+y$ . A polarização do spin inicial do muons de entrada é ao longo do eixo  $z$  positivo. Um campo magnético é aplicado ao longo da direção  $+z$ , usando um par de bobinas de Helmholtz, este campo é perpendicular ao spin do muon incidente, que está no plano  $xy$ . Para melhorar a estatística da medida normalmente são usados os

quatro detectores. Estes são separada em 2 pares, denotados por  $A_{x,y}$ . Assim o histograma é dada por  $A_x^+(t) - A_x^-(t)$  ou  $A_y^+(t) - A_y^-(t)$ . Os histogramas estão desfasados por  $\pi/2$ . Portanto, são gerados 2 histogramas, e finalmente feitos uma média de ambos após a normalização da fase.

### 3.10.1 Facilidades de medidas $\mu SR$

O *Paul Scherrer Institute* (PSI), localizado na Suíça e o *Tri-Universidade Meson Facility* (TRIUMF) no Canadá, são ambos os centros com maior atividade na produção de feixe contínuo de muons. As instalações do PSI e TRIUMF usam *ciclotrons* para acelerar prótons a cerca de três quartos da velocidade da luz.

Os laboratório ISIS no *Rutherford Appleton Laboratory* (RAL) no Reino Unido possui uma fonte de feixe pulsada. O Instituto Japonês de Pesquisas Físicas e Químicas (RIKEN) implementou uma fonte de muon pulsado em ISIS. Hoje as instalações RIKEN-RAL produz a fonte mais intensa do mundo de muons. Um novo feixe de muons pulsado está disponível para os estudos  $\mu SR$  nas instalações do acelerador de Prótons de alta intensidade no Japão (J-PARC).

### 3.10.2 Vantagens de trabalhar com $\mu SR$

Duas técnicas experimentais amplamente utilizados para o estudo de relaxamento superparamagnético são a espectroscopia Mössbauer e medidas de susceptibilidade  $AC$ , como já foram mencionados antes, que permitem sondar o relaxamento em escalas de tempo muito diferentes. Porém, cada uma delas tem suas limitações, por exemplo a espectroscopia Mössbauer precisa de isótopos especiais e a susceptibilidade tem uma sensibilidade menor, em relação as flutuações de spin. Assim, a técnica  $\mu SR$  tem certas vantagens em relação as técnicas mencionadas. Na Fig. 3.20 apresentamos um esquema comparativo com outras técnicas.

A técnica  $\mu SR$  é possível graças às propriedades únicas do decaimento do múon: **Primeiro**, graças à máxima violação da paridade no decaimento de

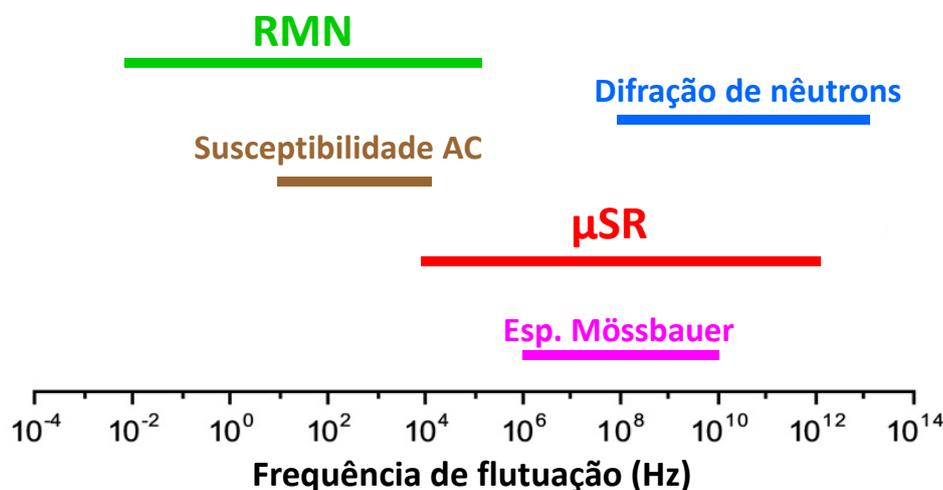


Figura 3.20: Esquema comparativo de  $\mu SR$  como outras técnicas similares.

interação fraca dos píons, nos múons superficiais o spin está perfeitamente polarizado e oposto a seu momento, por isso, o feixe de múons, quando é transferido na linha para a implantação na amostra, eles param na amostra em estudo com as mesmas características, ou seja, chega quase com 100% de spin polarizado. Esta é uma melhoria significativa em relação a outras sondas como a de ressonância magnética nuclear (*RMN*) e ressonância eletrônico de spin (*ESR*), métodos que precisam equilíbrio térmico da polarização de spin em um campo magnético - de modo que a polarização necessária é muitas vezes alcançada somente em baixas temperaturas e/ou em campos magnéticos fortes.

**Segundo**, quando o múon decai este emite um pósitron (elétron), preferencialmente, ao longo da direção de seu spin devido ao decaimento por violação de paridade. A partir de um único decaimento de pósitron não podemos ter a certeza em qual direção o spin do muon esteve apontando na amostra. No entanto, medindo a distribuição anisotrópica do decaimento dos pósitrons, de um conjunto ou *um pulso* de muons depositados nas mesmas condições, pode-se determinar a direção estatística média da polarização do spin do ensemble de muons. A evolução temporal da polarização do spin do muon depende

sensivelmente da distribuição espacial e a dinâmica das flutuações magnéticas do muon devido ao seu entorno.

### 3.10.3 Medidas $\mu SR$ de baixa energia

Amostras na forma de filmes finos não podem ser investigadas com espectrômetros convencionais de  $\mu SR$ , porque normalmente a energia cinética do muons incidente, tal como foram gerados, é tão alta,  $\approx 4MeV$ , que iriam penetrar todo o filme e seriam implantados no substrato. Por este motivo, o estudo das flutuações magnéticas em filmes finos requer uma modalidade especial. Um dos únicos laboratórios de  $\mu SR$  que conta com facilidades para fazer medidas em filmes fino é o *Paul Scherrer Institut (PSI)* da Suíça.

Assim, medidas de  $\mu SR$  em filme de *Fe:Ag* com 1% de *Fe* foram realizadas no laboratório de baixa energia  $\mu SR$ -LEM nas instalações do PSI, usando muons positivos com uma energia de  $14 keV$  para garantir a parada de múons dentro da espessura do filme de  $\approx 1\mu m$ , ver Fig. 3.21. Nos experimentos  $\mu SR$  usamos a modalidade de campo transversal (*TF*), ou seja, o campo magnético é aplicado perpendicularmente à direção de spins polarizados do muon que são desta forma forçados a precessionar em torno da direção do campo denominado de *TF- $\mu SR$* . O campo utilizado foi de  $9,9 mT$  no plano do filme, ver Fig. 3.22.

O feixe principal de múons é moderado em uma camada sólida, liga *Van der Waals* (por exemplo: *N*, *Ne*, *Ar* ou uma mistura destes), com energias da ordem de  $10eV$ , e depois acelerado para proporcionar um feixe de múons, cuja energia cinética pode ser escolhido numa faixa de  $0.5-30keV$  [88, 89]. Em metais, estas energias correspondem a profundidades de implantação da ordem  $50-300 nm$  [90] (ver Fig 3.21). O método  $\mu SR$  de baixa energia permite a extensão das vantagens conhecidas de  $\mu SR$  para amostras muito finas. Para a aplicação desta técnica usamos um filme fino *Ag* de clusters de ferro embutidas, essa amostra foi preparada por deposição dos gases de *Ag* e *Fe*, com taxas bem determinadas para ter uma composição nominal de *Fe* da ordem de 1%, onde

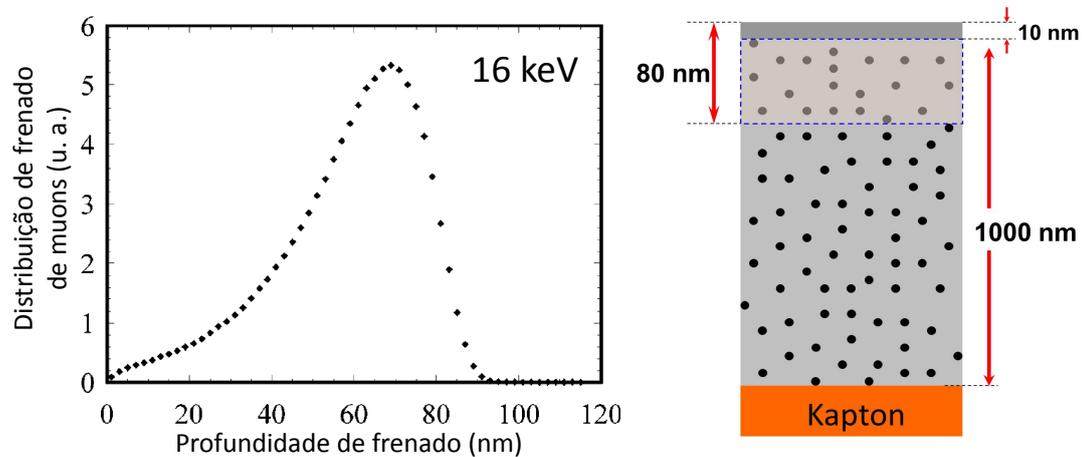


Figura 3.21: (lado esquerdo) Distribuição de frenado de muons num filme de *Ag*, Fig. adaptada de [118]. (lado direito) Esquema da profundidade de penetração do muons no filme *Fe-Ag* (1% de *Fe*), baseado na Fig. da esquerda.

a formação dos clusters é devido à difusão e segregação do *Fe* em *Ag*, como foi descrito na seção 3.2, assim como em [15].

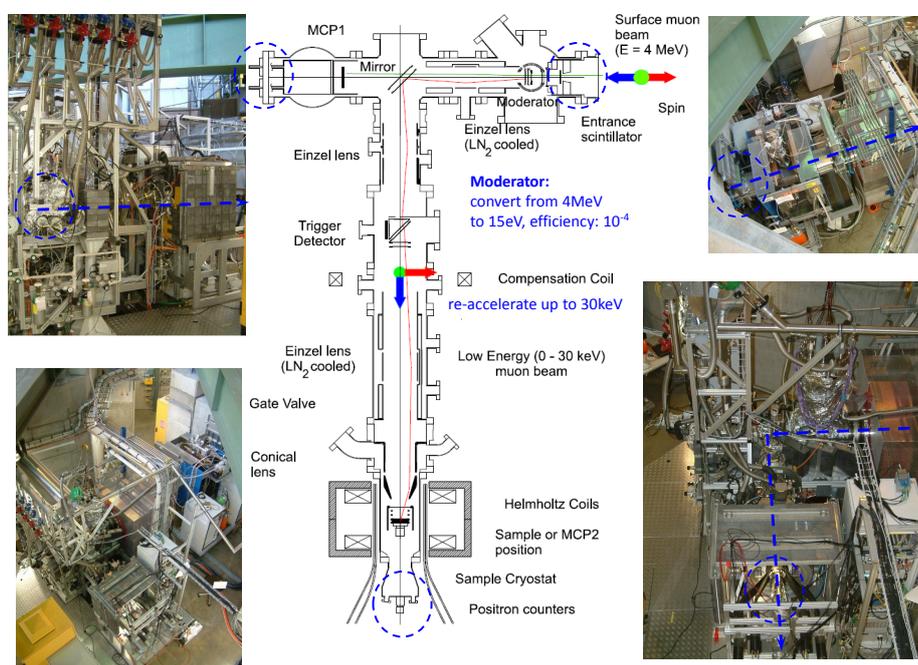


Figura 3.22: Instalações do laboratório  $\mu$ SR de baixa energias (LEM) do *Paul Scherrer Institute* (PSI), Suíça. Onde se detalha cada parte dos equipamentos usados na técnica  $\mu$ SR. Fig. Extraída e adaptada da pagina de PSI-LEM [82].

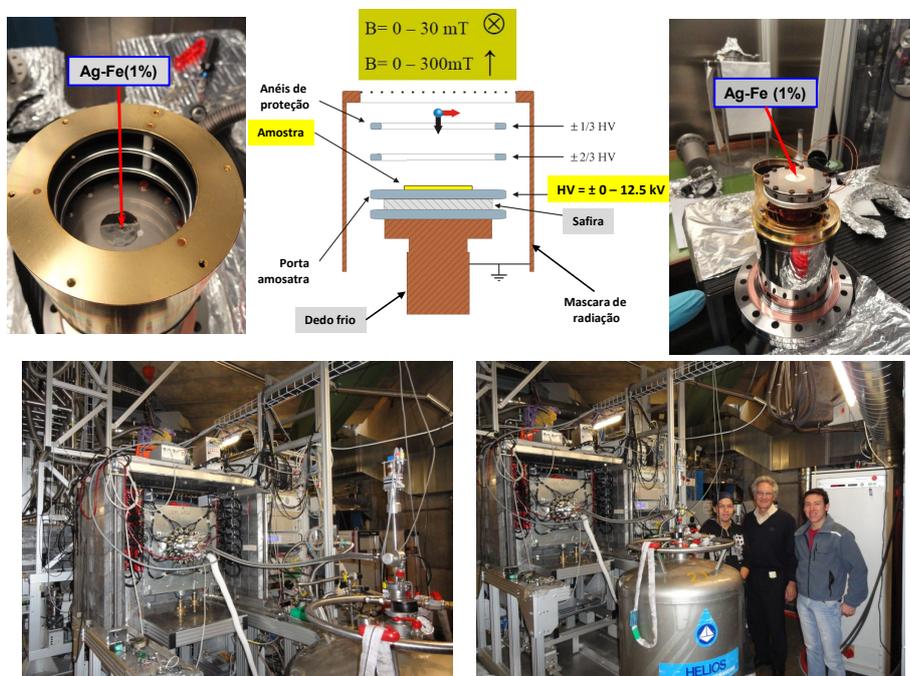


Figura 3.23: Zona do alvo dos muons de baixa energia, mostrando detalhes do esquema do portamostra e a amostra de  $Fe-Ag$ ,  $\mu$ SR de baixa energias, *Paul Scherrer Institute* (PSI), Suíça.



# Capítulo 4

## Fe-Ag, Resultados e Discussão

---

Impurezas magnéticas diluídas em matrizes não-magnéticas metálicas têm sido intensamente estudadas no passado para investigar o efeito Kondo em íon-simples na faixa de concentração de *ppm* e também o desenvolvimento do comportamento de vidro de spin com o aumento das interações magnéticas com dopagens abaixo 1000 *ppm*. Posteriormente, sistemas de redes Kondo concentrados se tornaram um componente essencial para uma nova compreensão de fenômenos relativos ao magnetismo e supercondutividade em sólidos. Mais recentemente, há um interesse crescente em sistemas magnéticos diluídos, com nano-clusters na faixa de 1-10 *nm* em um entorno não-magnético, que está principalmente relacionado com as propriedades eletrônicas de pontos quânticos. Sistemas que variam entre os regimes muito diluídos de impureza Kondo e nano-clusters magnéticos têm sido menos estudados.

Nesse contexto, iniciamos uma investigação de nano-clusters de ferro formados numa matriz não-magnética com baixa solubilidade. Estes são clusters muito diluídos possuindo momentos magnéticos altos, porém com fracas interações magnéticas inter-clusters e pode-se esperar uma competição entre efeito Kondo e acoplamento magnético. Da interação magnética inter-clusters se espera que a origem seja principalmente do mecanismo de RKKY via de polarização de elétrons de condução.

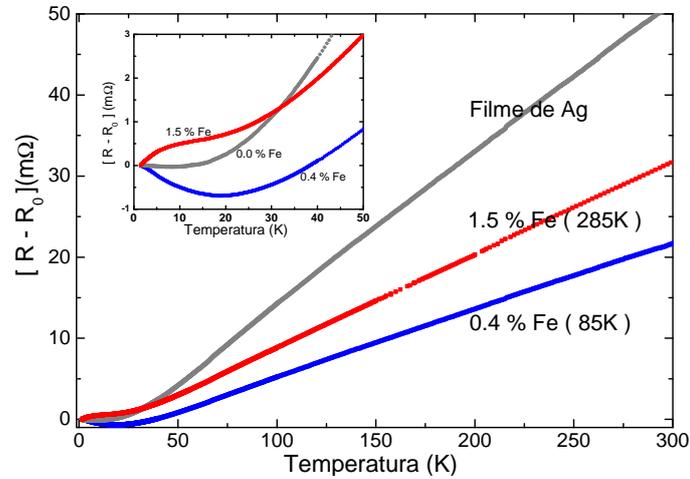


Figura 4.1: Medidas de resistência elétrica para um filme de *Ag* (cinza), *Fe-Ag* com 0.4% de *Fe* (Azul), preparado a 85 K, e 1.5 % *Fe* (vermelho), preparado a 285 K. Onde vemos claramente na resistência elétrica o comportamento de um sistema metálico (não magnético), Kondo puro e vidro spin, respectivamente.

Na Fig. 4.1, mostramos medidas de resistência elétrica para filmes de *Ag* puro (cor cinza), *Fe-Ag* com 0.4% de *Fe* preparado a 85 K (cor azul) e *Fe-Ag* com 1.5 % de *Fe* preparado a 285 K (cor vermelho), estas medidas foram feitas na minha tese de mestrado [92]. Na mesma figura, abaixo de 50 K, podemos observar grandes mudanças na curva de resistência, em relação a da prata pura, quando se incrementa a quantidade de *Fe* de 0.4 para 1.5% *at*. Na nossa dissertação de mestrado foi proposto que tais mudanças das curvas de resistência estariam associadas como uma competição entre o efeito Kondo e interação RKKY (este último levaria a uma fase vidro de spin). Assim, para filmes com concentração de *Fe* abaixo de 1.0%, o efeito Kondo era dominante e para altas concentrações, isto é, acima de 1.0% de *Fe* a interação RKKY predominava. Porém, pelas dificuldades da época, de fazermos medidas complementares, como, medidas de magnetometria, resistência elétrica como campo magnético aplicado, EXAFS, espectroscopia por rotação de spin do muon, etc. não foi conclusiva a hipótese da competição do efeito Kondo e a interação RKKY. No presente trabalho mostraremos algumas medidas já feitas no trabalho de mestrado como complemento as novas medidas realizadas, pois, o

objetivo é desvendar os mecanismos da competição entre efeitos e como eles estão relacionados com o tamanho, a forma e a distribuição dos precipitados de *Fe* no filme de *Ag*.

Precipitados de *Fe* em metais podem ser estudados seguindo vários métodos de preparação. Na maioria dos métodos, os precipitados são formados a partir de soluções sólidas concentradas por tratamento térmico. Menos comum são métodos partindo de impurezas de *Fe* muito diluídas embebidas numa matriz metálica e com o aquecimento levar à difusão de impurezas e a clusterização. Para caracterizar o estado eletrônico de *Fe* nesses precipitados e suas propriedades magnéticas, a espectroscopia Mössbauer é um método altamente adequado. Um sistema de interesse com muito baixa miscibilidade em estado sólido e líquido é *Ag:Fe*. Mesmo ligas muito diluídas com baixa concentração de *Fe* em *Ag* só podem ser obtidas através de preparação fora do equilíbrio, ou seja, deposição de vapor, [93, 94] co-evaporação por feixe de elétrons [95], liga mecânica em solução sólida [96], ou implantação [97, 98]. São conhecidos os estudos de espectroscopia Mössbauer de concentrações na faixa de ppm de *Fe* em *Ag* preparados via difusão de  $^{57}\text{Co}$  na matriz hospedeira com o decaimento radioativo de  $^{57}\text{Co}$  levando a  $^{57}\text{Fe}$  (ver Ref. [70]). Morales *et al.* [93] conseguiram preparar filmes na faixa de concentração em torno de 1% de *Fe* em *Ag*, por evaporação de elementos em proporção adequada, e co-depositando em substrato de Kapton mantido em 16 K. Do espectro Mössbauer, monômeros isolados e dímeros de *Fe* na matriz *Ag* foram identificados como componentes principais. Além disso, uma pequena contribuição adicional foi encontrada que foi atribuída a clusters de *Fe-fcc*. Após aquecimento até temperatura ambiente, a formação de clusters foi reforçada, mas apenas para o aquecimento em torno de 480 K precipitados de *Fe-bcc* foram formados. As diferentes espécies de *Fe* foram identificadas a partir de seus diferentes parâmetros hiperfinos.

Na continuação destes estudos foram preparados, anteriormente, filmes fi-

nos com co-deposição *Fe* e *Ag* com concentração nominal entre 0,3 e 1,5 % de *Fe*. Estes inicialmente foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  e resistência elétrica sem campo [92] e finalmente como medidas de susceptibilidade, magnetização, resistividade elétrica com campo aplicado, espectroscopia por rotação de spin do muon e absorção de raios-X de estrutura fina (EXAFS). Para atingir uma quantidade suficiente de  $^{57}\text{Fe}$  para realizar experimentos Mössbauer foi utilizado ferro metálico enriquecido em 90 % com  $^{57}\text{Fe}$ . Os procedimentos de preparação desses filmes foram descritos em [92] e na Ref. [15]. A pressão de vácuo base na câmara de deposição foi de  $2 \times 10^{-9}$  mbar, e durante a deposição, a pressão foi para  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Os filmes foram depositados sobre folhas de Kapton de 25  $\mu\text{m}$  mantidos a 285 K ou 85 K. A taxa de deposição foi monitorada usando piezocristais osciladores e os valores típicos foram de 4 Å/s para *Ag* e 0,02 Å/s para *Fe*. As espessuras totais dos filmes foram tipicamente entre 1 e 4  $\mu\text{m}$ . Sob estas condições de preparação esperava-se a formação de clusters durante o processo de deposição e não apenas após o aquecimento dos filmes, como foi proposto por Morales *et al.* [93].

O primeiro conjunto de experimentos Mössbauer foram realizadas *in situ* ou seja, no criostato onde a preparação foi feita. A fonte de  $^{57}\text{CoRh}$  foi mantida à temperatura ambiente. Descobriu-se que os filmes podiam ser transferidos para um criostato de temperatura variável (1.5K – 300K) sem sofrer qualquer alteração dos espectros. Por isso, foi possível realizar experimentos *ex situ* sem induzir mudanças estruturais dos filmes. Foram também tomados espectros em vários campos magnéticos aplicados até 7 T, a diferentes temperaturas. Medidas de magnetização e susceptibilidade *ac* foram medidas em um magnetômetro SQUID. Medidas de resistividade foram realizados entre 1,5 K e 300 K usando uma técnica padrão de contatos de quatro pontas. Medidas de magnetoresistência foram feitas com campos de até 7,5 T aplicado perpendicularmente ao plano do filme.

A Fig. 4.2 (a) mostra uma série de espectros Mössbauer, feitos anteriormente, tomados em 300 K para filmes com diferentes concentrações de ferro preparados a 285 K. Abaixo de 1 % de Fe, os espectros são compostos de uma superposição de três sub-espectros. Uma linha singlete S pode ser identificada como sendo devido a monômeros de ferro [93, 97, 100, 101]; adicionalmente a esse observamos dois dubletos quadrupolares, que para todas as concentrações têm praticamente os mesmos parâmetros hiperfinos. Estes resultados foram comparados com os resultados anteriores de Morales *et al.* [93], e realizamos uma re-análise desses dados. Descobriu-se que eles podem de fato ser mais bem ajustados utilizando o sinal de monômero e as duas contribuições dos dubletos, sem qualquer contribuição de Fe-fcc.

Renomeamos esses dois dubletos como *DI* e *DII*. Os parâmetros hiperfinos e a variação de suas intensidades relativas para as três espécies são mostradas na figura 4.3. A quantidade relativa dos monômeros é continuamente decrescente com o aumento de concentração de ferro e finalmente acima de 1 % de Fe desaparece, restando apenas uma superposição dos dois dubletos quadrupolares, ver Fig. 4.2 (a).

Considerando que a área relativa espectral de *DI* está diminuindo com o aumento da concentração de ferro, a área de *DII* está aumentando. A primeira interpretação, que foi proposta no trabalho de mestrado, para os dois dubletos, *DI* e *DII*, foram atribuídos a ferro na superfície e ao núcleo de um único tipo de cluster, respectivamente, a partir da variação das áreas em relação à concentração. Porém, nessa primeira análise não foram consideradas a relação entre o número de átomos da superfície e o interior do clusters. Assim fazendo uma re-análise mostrou-se que essa visão implicaria em tamanhos de clusters na faixa de micrômetros. Essa interpretação definitivamente foi excluída, pois o clusters com este tamanho deveriam ter estrutura *fcc* ou *bcc* e revelar bloqueio magnético na faixa de 100 K ou até mais, o que não é observado nas medidas de magnetometria, Mössbauer e muons.

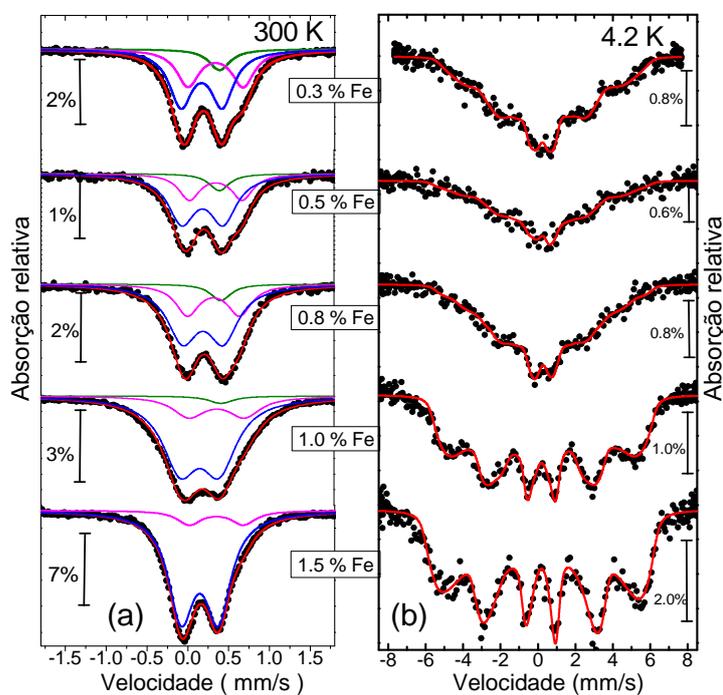


Figura 4.2: (linhas coloridas) Comparação de espectros Mössbauer dos filmes de  $Fe:Ag$  preparados em 285 K, com 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 e 1.5 % de  $Fe$  tomadas a 300 K (a) e 4,2 K (b). Valores de absorção são indicados por barras perto dos espectros individuais.

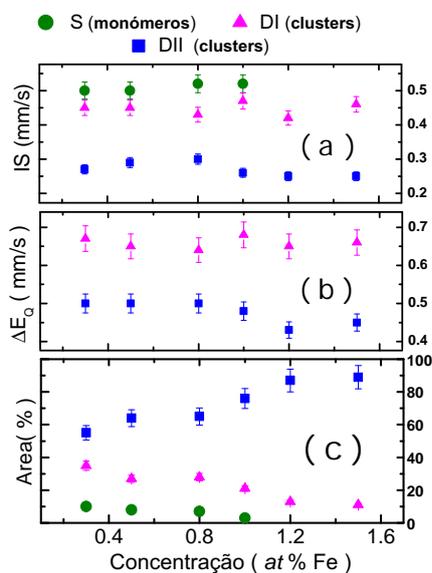


Figura 4.3: Parâmetros hiperfinos para os filmes de  $Ag:Fe$  preparados em 285 K: (a) deslocamento isomérico  $IS$  vs ferro metálicas tomados a 300 K, (b) desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$ , e (c) áreas relativas dos sub-espectros  $S$  (monômeros),  $DI$  e  $DII$  (clusters)

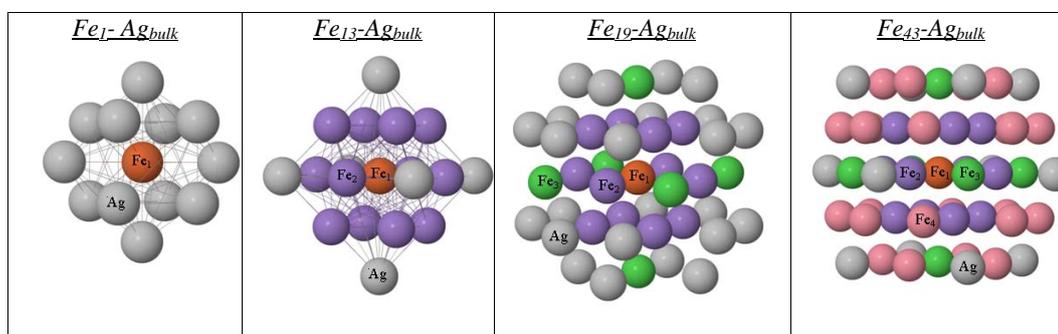


Figura 4.4: modelos dos clusters de *Fe* com 13, 19 y 43 átomos com estrutura *fcc* embebidos em *Ag bulk*. Fig. proporcionada pela Prof. Angela Burlamaqui.

Portanto, nesta nova abordagem, atribuímos os dubletos a dois diferentes tipos de clusters em escala nanométrica, com *DI* representando os clusters pequenos e *DII* aos clusters de maior tamanho. *DI* tem um maior valor de deslocamento isomérico, bastante próximo ao valor do monômero, e um maior desdobramento quadrupolar indicativo de uma baixa simetria ao redor do *Fe*. O deslocamento isomérico para *DII* é menor, o que significa que o número de vizinhos de ferro é maior, o desdobramento quadrupolar é menor, ou seja, aproxima-se a uma simetria cúbica.

A partir só dos dados experimentais, a forma de clusters não pode ser deduzida. Cálculos dos parâmetros hiperfinos para possíveis configurações de clusters incorporados na matriz de prata são necessários e também permitirão uma comparação com clusters livres de ferro estáveis estudados por Rollman *et al.* [9, 10]. Uma primeira tentativa de cálculo foi feito por A. Burlamaqui *et al.*, nestes cálculos foram considerados monômeros substitucionais, clusters com 13, 19 e 43 átomos com estrutura *fcc* (ver Fig. 4.4). Os parâmetros hiperfinos calculados estão nas Figs. 4.5 e 4.6, que nos foi disponibilizados pela Prof. Burlamaqui.

Devido à formação de clusters, a concentração efetiva do *Fe* é reduzida em relação concentração nominal de *Fe*. Em consequência, ainda estamos lidando com um sistema razoavelmente diluído, porém ainda composto por grandes

<i>System(Ferromag.)</i>	<i>Fe<sub>1</sub>-Ag<sub>bulk</sub></i>	<i>Fe<sub>13</sub>-Ag<sub>bulk</sub></i>	<i>Fe<sub>19</sub>-Ag<sub>bulk</sub></i>	<i>Fe<sub>43</sub>-Ag<sub>bulk</sub></i>
<i>IS(mm/s)</i>				
<i>IS<sub>Fe1</sub></i>	0.556	0.417	0.432	0.424
<i>IS<sub>Fe2</sub></i>		0.498	0.470	0.434
<i>IS<sub>Fe3</sub></i>			0.498	0.457
<i>IS<sub>Fe4</sub></i>				0.497
$\overline{IS}$	<b>0.556</b>	<b>0.492</b>	<b>0.477</b>	<b>0.472</b>
<i>B<sub>hf</sub>(T)</i>				
<i>B<sub>hf-Fe1</sub></i>	-6.38	-30.15	-28.81	-30.65
<i>B<sub>hf-Fe2</sub></i>		-18.85	-23.20	-29.45
<i>B<sub>hf-Fe3</sub></i>			-18.93	-26.01
<i>B<sub>hf-Fe4</sub></i>				-19.35
$\overline{B}_{hf}$	<b>-6.38</b>	<b>-19.72</b>	<b>-22.14</b>	<b>-23.36</b>

Figura 4.5: Cálculo dos parâmetros hiperfinos para clusters de *Fe* com 13, 19 e 43 átomos embebidas em *Ag bulk*. Cálculos feitos por Angela Burlamaqui *et al.* da Universidade Federal de Pará.

<i>System</i>	<i>Fe<sub>1</sub>-Ag<sub>12</sub>(Ferro)</i>	<i>Fe<sub>13</sub>-Ag<sub>6</sub>(Ferro)</i>	<i>Fe<sub>19</sub>-Ag<sub>24</sub>(Ferro)</i>	<i>Fe<sub>19</sub>-Ag<sub>24</sub>(Antiferro)</i>
<i>IS(mm/s)</i>				
<i>IS<sub>Fe1</sub></i>	0.632	0.227	0.427	0.404
<i>IS<sub>Fe2</sub></i>		0.379	0.418	0.400
<i>IS<sub>Fe3</sub></i>			0.441	0.425
<i>IS<sub>Fe4</sub></i>				
$\overline{IS}$	<b>0.632</b>	<b>0.367</b>	<b>0.426</b>	<b>0.408</b>

Figura 4.6: Cálculo dos parâmetros hiperfinos para clusters de *Fe* com 13, 19 e 43 átomos, rodeados com algumas camadas de *Ag*. Cálculos feitos por Angela Burlamaqui *et al.* da Universidade Federal de Pará.

momentos que nos assumimos são gerados pelo acoplamento via interação RKKY.

Para temperaturas abaixo de 15 K encontramos um início de interação hiperfina magnética conectada com o congelamento dos momentos magnéticos de cluster para todos os filmes estudados. Os espectros Mössbauer tomados em 4, 2K são mostradas na Fig. 4.2 (b). É claramente observado uma distribuição da interação hiperfina magnética, que se torna bem mais definida com o aumento da concentração de ferro, ou seja, com um número maior de clusters. O espectro, composto pelos pontos dos dados, foram ajustados de forma simples usando uma distribuição de campos hiperfinos (linhas vermelhas). Para a presente discussão pode ser suficiente perceber o início da interação magnética. Uma interpretação mais detalhada destes padrões, tendo em conta o papel desempenhado por flutuações magnéticas, interações inter-cluster, etc., serão apresentados mais adiante.

Na mesma faixa de temperatura, onde os espectros magnéticos hiperfinos indicam congelamento das flutuações de spin, os dados de magnetização revelam uma irreversibilidade clara entre as medidas ZFC<sup>1</sup> e FC<sup>2</sup> (ver, por exemplo, Fig. 4.7 (a), para 1 % de Fe). Evidência adicional para o congelamento de spin vem de susceptibilidade *ac* (100 Hz) que exibe um máximo perto da mesma temperatura, onde a magnetização *dc* revela o início da irreversibilidade (Fig. 4.7 b). As curvas, associadas com o congelamento de spin, alargadas, derivada da interação hiperfina magnética, magnetização e susceptibilidade, com seus tempos característicos de janela diferentes, indicam uma interação inter-cluster considerável.

Em contraste, clusters não-interagentes deve resultar em um comportamento bem diferente de congelamento para os diversos métodos, devido a suas diferentes escalas de tempo.

---

<sup>1</sup>Medidas de magnetização feita resfriando o sistema sem campo aplicado.

<sup>2</sup>Medidas de magnetização feita resfriando o sistema com campo aplicado.

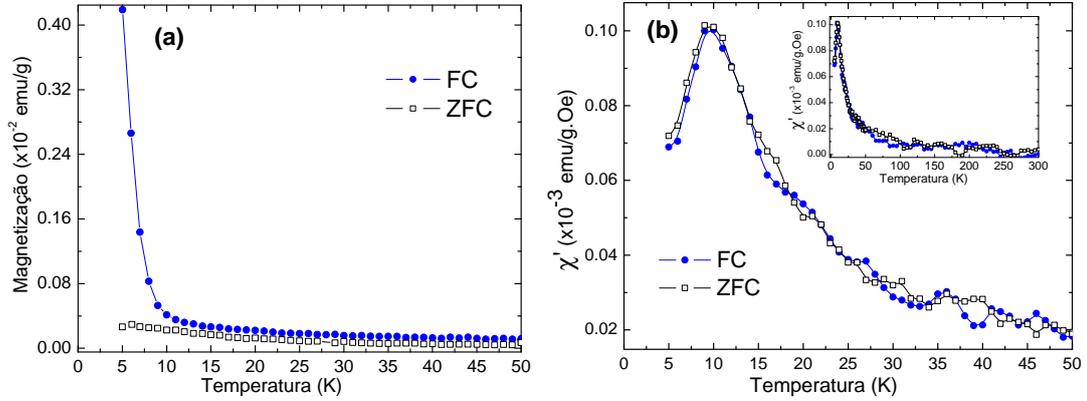


Figura 4.7: **(a)** Dependência da magnetização  $dc$  com a temperatura para um filme de  $Ag:Fe$  com 1% de  $Fe$  preparados em 285 K. **(b)** Susceptibilidade  $ac$  (100 Hz) com a temperatura, preparados em 285 K. A massa refere-se à  $Ag$ .

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

#### (a) Partículas interagentes sem anisotropia

**Função de Langevin:** será considerado o comportamento clássico descrito pela função de Langevin, assumindo que a energia de anisotropia magnética é insignificante comparada com a energia Zeeman da partícula, sob a ação de um campo externo. O campo hiperfino médio é essencialmente proporcional à função de Langevin, ver a seção A.1, assim temos que:

$$B_{\text{hf}}(B_{\text{ext}}, T) = B_{\text{obs}} + B_{\text{ext}} = B_{\text{sat}} \mathcal{L}(x) \quad (4.1)$$

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

Assim, o campo hiperfino é obtido combinando as equações A.7 e 4.1, temos que:

$$B_{\text{hf}}(B_{\text{ext}}, T) = B_{\text{sat}} \left[ \coth \left( \frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T - \Theta)} \right) - \frac{k_B(T - \Theta)}{n\mu B_{\text{ext}}} \right] \quad (4.2)$$

Para altos campos externos ( $n\mu B_{ext}/k_B T \geq 2$ ) a equação 4.2 pode ser aproximada por:

$$B_{hf}(B_{ext}, T) = B_{sat} \left[ 1 - \frac{k_B(T - \Theta)}{n\mu B_{ext}} \right] \quad (4.3)$$

Estas relações 4.2 e 4.3 foram utilizadas para a determinação do tamanho de partículas de micro cristais como, por exemplo, *Fe* metálico [102] *Ni* [103], *Co* [104] e *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* [105] com bons resultados.

**Função de Brillouin:** quando o momento angular é quantizado podemos assumir que a quantização dos spins tem um comportamento como o spin 1/2, isto é só orientações relativas 0 e 180° em relação ao campo externo são permitidas. São permitidos dois estados aos quais correspondem dois momentos magnéticos opostos e dois termos de energia,  $E_1 = -\mu B_{ext}$  e  $E_2 = \mu B_{ext}$ . Assim, fazendo os cálculos e aproximações respectivos temos que o campo hiperfino é:

$$B_{hf} = B_{sat} \tanh \left[ \frac{n\mu B_{ext}}{k_B(T - \Theta)} \right] \quad (4.4)$$

Na equação 4.4, assim como na equação A.21, foi introduzida a temperatura  $\Theta$  para levar em conta as interações entre partículas.

#### (b) Partículas interagentes com anisotropia

Para levar em conta os efeitos da anisotropia na análise dos campos hiperfinos será utilizada a equação 4.4, e considerando que o campo hiperfino é proporcional à magnetização, assim pode-se reescrever a equação 4.4, como:

$$\begin{aligned} \frac{B_{hf}}{B_{sat}} = & \tanh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) - \frac{1}{2\alpha} \left( \frac{T - \Theta}{T} \right) \times \\ & \times \left[ \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \cosh^{-2} \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) + \tanh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \right] + \end{aligned}$$

$$+ \left( \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \frac{1}{2\alpha} \left( \frac{T - \Theta}{T} \right)^2 \quad (4.5)$$

No caso de uma forte anisotropia, i.e  $\alpha \rightarrow \infty$ , obtemos a mesma relação que A.21 e 4.4 para os campos hiperfinos:

$$B_{\text{hf}} \cong B_{\text{sat}} \tanh \left[ \frac{n\mu B_{\text{ext}}}{k_B(T - \Theta)} \right] \quad (4.6)$$

Assim, realizamos também medidas Mössbauer com campo magnético aplicado em uma ampla faixa de temperatura acima da temperatura de congelamento, no filme de 1% de *Fe*. Os espectros foram analisados com uma distribuição magnética de campos hiperfinos (ver fig. 4.8 a), assumindo uma polarização completa dos momentos ao longo do campo aplicado. Podemos descrever a dependência do campo aplicado, para uma temperatura muito acima da temperatura de congelamento de spin, e do desdobramento do campo magnético hiperfino com uma função modificada de Brillouin [144] (ver fig. 4.8 b) com um spin efetivo 1/2, que é apropriado para partículas com anisotropia magnética uni-axial, tendo apenas orientações para cima ou para baixo. O ajuste produz um momento magnético médio de 35(2)  $\mu_B$ , este resultado mostra que os componentes *DI* e *DII* de fato estão relacionadas com pequenos clusters ferromagnéticos. Nos ajustes usamos uma função de Langevin e o valor do momento obtido foi semelhante.

Tomando como referência os cálculos teóricos para clusters livres com estrutura ferromagnética, com minimização de energia, Rollman *et al.* [9, 10] (ver. Fig. 4.9, esquerda), apresentam valor de momento atômico médio, para clusters pequenos em torno a 3.0(5)  $\mu_B$  (Ver Fig. 4.9, direita), considerando este valor, calculamos o número médio de átomos por cluster em nossos filmes, com 35(2)  $\mu_B$ , que é de 11(2) átomos por cluster. Portanto, a partir deste resultado, podemos inferir que temos uma população considerável de clusters de 13 átomos e possivelmente também clusters de 6 átomos. Estas 2 estruturas

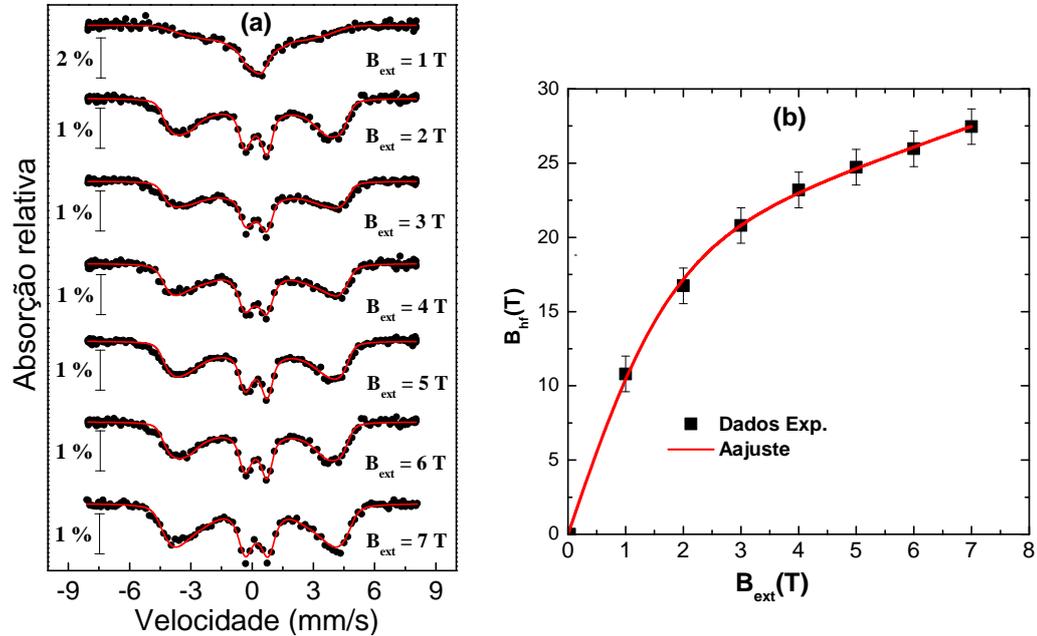


Figura 4.8: (a) Espectros Mössbauer do filme  $Fe:Ag$  com 1% de  $Fe$  preparados a 285 K, tomados a 30 K com diferentes campos magnéticos externos aplicados. (b) Gráfico de campos hiperfinos médios versus campo magnético externo aplicado, fitado com uma função Brillouin para spin efetivo 1/2.

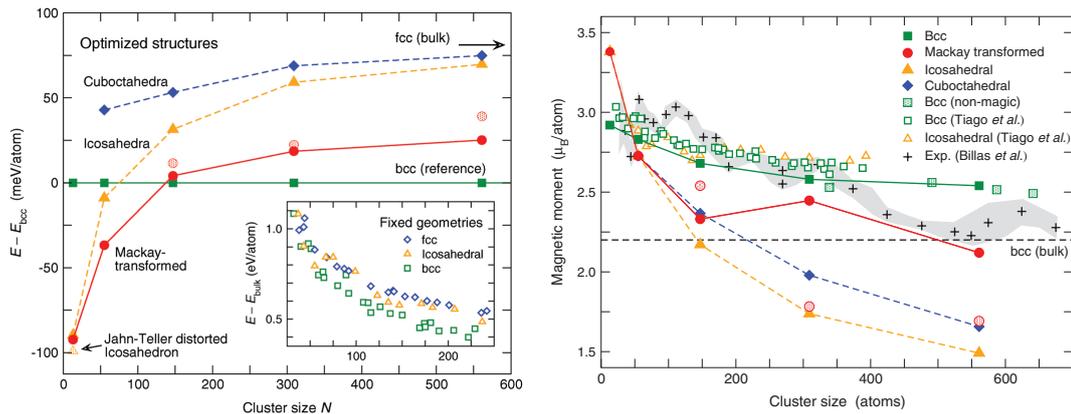


Figura 4.9: (esquerda) Energia total otimizados para clusters de  $Fe$  com capas atômicas completas, para diferentes estruturas. (direita) Momentos magnéticos de clusters de  $Fe$  para diferentes estruturas e tamanhos; figuras extraídas de [10].

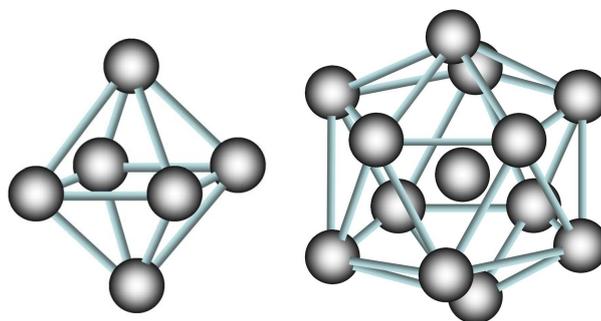
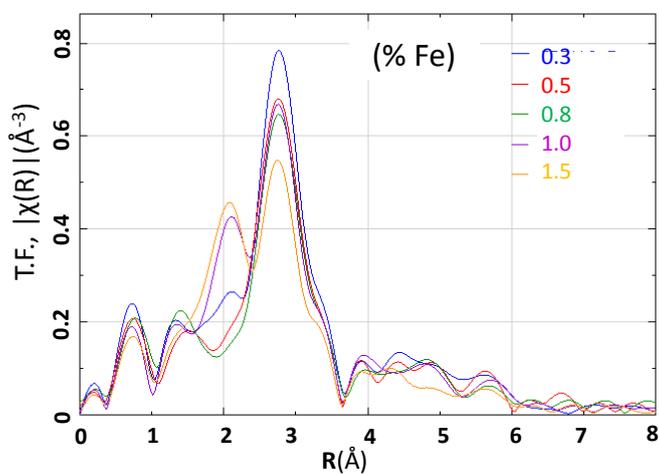
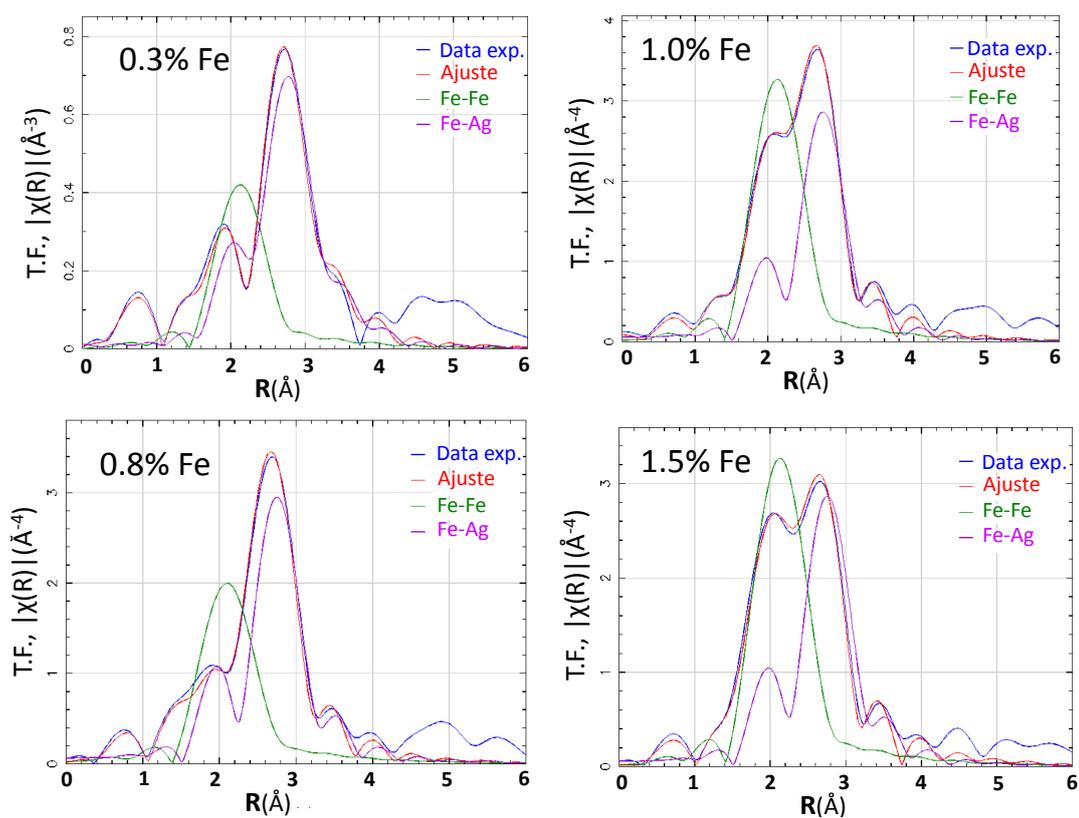


Figura 4.10: Modelo de clusters com 6 e 13 átomos.

são mais estáveis para pequenos clusters, menores que 55 átomos [9], ver Fig. 4.10. Temos que ter em mente que nossos clusters precipitado não são clusters livres; portanto as considerações feitas acima só deve ser tomada como uma primeira abordagem.

Por outro lado, foram feitas medidas de EXAFS no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS), na linha D04B-XAFS1, pelo método de fluorescência, na borda do *Fe* nas amostras. Das medidas ou espectros de absorção totais devemos extrair apenas as oscilação de EXAFS,  $\chi(k)$ , posteriormente fazer os ajustes respectivos e finalmente realizarmos a transformada de Fourier assim poder estimar as distancias dos primeiros vizinhos em relação ao átomo espalhador. Estes procedimentos foram discutidos na seção 3.8.1. Os ajustes das oscilações EXAFS, foram feitas com 2 subespectros, um correspondente a *Fe-Fe* e outra para *Fe-Ag*. Os ajustes foram feitos pelo Prof. Igor Vasconcelos da Universidade Federal do Ceará (ver Figs. 4.11-4.13) que participou das medidas que realizamos. Os resultados dos ajustes, revelam que as estruturas dos clusters são diferentes do *Fe-fcc* e *bcc* [106]. Os parâmetros dos ajustes são apresentados na Fig. 4.13. Estes resultados mostram também, que a distância média *Fe-Fe* é  $\approx 2.51(2)$  Å, valor similar aos cálculos teóricos feitos Diéguez *et al.* [12], mostrado na Fig. 4.14 (d), e as de *Fe-Ag* são em média 2.8(2) Å.

Da amplitude da transformada de Fourier é possível estimar o número médio de vizinhos. Assim, eles mostram que o número médio de vizinhos *Fe-Ag*

Figura 4.11: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS *Fe-Ag*.Figura 4.12: Ajuste das transformada de Fourier dos espectros EXAFS *Fe-Ag*, com sítios *Fe-Fe* e *Fe-Ag*. Ver resultados do ajuste na Fig. 4.13.

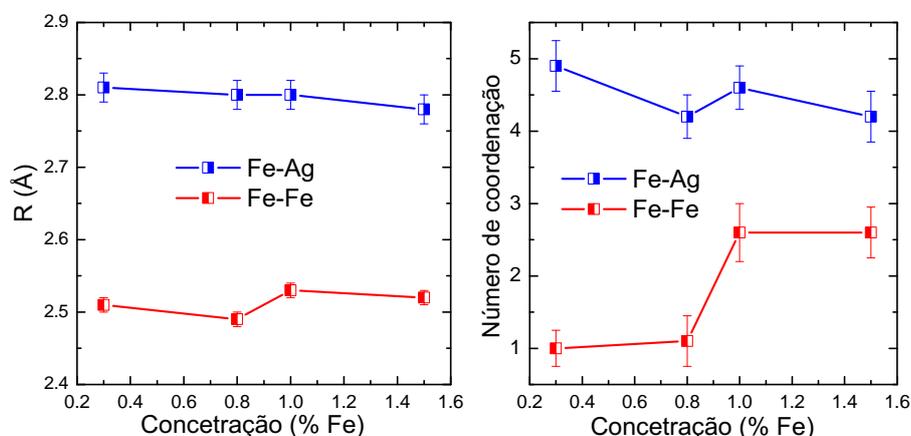


Figura 4.13: (esquerda) Distância média entre  $Fe-Fe$  e  $Fe-Ag$ . (direita) Número de coordenação do  $Fe$  com vizinho de  $Fe$  e vizinhos de  $Ag$ . Plotado a partir dos parâmetros EXAFS calculados por Igor Vasconcelos da Universidade Federal do Ceará.

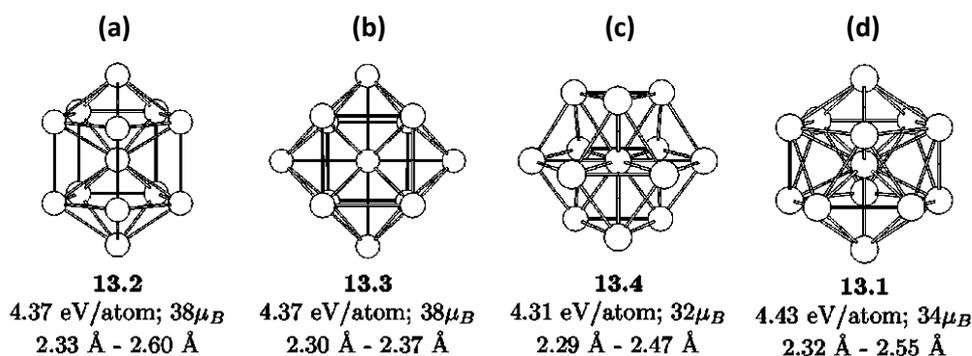


Figura 4.14: diferentes configurações para clusters livres de  $Fe$  com 13 átomos por clusters, momento magnético por clusters e energia de configuração. Fig. extraída de [12].

diminui com a concentração de  $Fe$  e a de  $Fe-Fe$  aumenta com a concentração de  $Fe$  (ver Fig. 4.13). Estes resultados confirmam nosso modelo, sobre o aumento do tamanho dos clusters com a concentração de  $Fe$ .

A partir do baixo número de coordenação dos vizinhos próximos  $Fe-Fe$  (ver Fig. 4.13, direita) temos de concluir que a forma de cluster deve diferir daquelas mostradas nas Figs. 4.10 e 4.14. Os números de coordenação para  $Fe-Fe$  e  $Fe-Ag$  (Fig. 4.13) implicam aglomerados de forma alongada que poderiam ser formados, por exemplo, nos contornos de grão do filme de  $Ag$ . Os filmes

*Fe:Ag*, com concentrações de *Fe* menores que 1.5% de *Fe*, basicamente estão formados de grãos de *Ag*, entre 10 a 22 nm, isto é definido a partir de medidas de DRX [15].

A partir de medidas de magnetização (medida macroscópica) e local (derivados dos dados Mössbauer), acima da temperatura de congelamento de spin, não é possível decidir se a análise considerando anisotropia uniaxial ou um modelo isotrópico é a mais apropriada. A origem de anisotropia uniaxial pode estar relacionada com o tamanho muito pequeno de clusters, com forma possivelmente não esférica. O campo hiperfino de saturação média extrapolados é cerca de  $31(1)T$ , que em um sistema metálico é correspondente a cerca de  $2-2,5 \mu_B$ . A dependência da temperatura da susceptibilidade *ac* segue um comportamento Curie-Weiss com momentos de  $40(2) \mu_B$ , que está em bom acordo com os dados Mössbauer tomados com campo aplicado.

Os espectros Mössbauer tomados à temperatura ambiente das amostras preparadas em 85 K, revelam as mesmas três espécies de *S*, *DI* e *DII*, porém com uma contribuição bem maior do monômero *S* (ver fig. 4.15). A 4.2 K, a amostra com 1,0 % de *Fe* mostra um espectro magnético hiperfino (ver lado direito da Fig. 4.16), no entanto, indica um menor grau de congelamento do que o encontrado para a amostra preparada em 285 K (ver lado direito da Fig, 4.2). Para a amostra com 0.4 % de *Fe* ainda não há indicação de uma interação hiperfina magnética nos espectro tomado a 4.2 K (Fig. 4.15).

Ao comparar o comportamento de congelamento de spin, deve-se levar em conta que a concentração dos clusters nas amostras preparadas em 285 K (com contribuição dominante de clusters maiores do tipo *DII*) é na verdade menor do que as amostras preparadas em 85 K, então as distâncias inter-clusters são maiores do que aqueles filmes que contém uma população alta de monômeros isolados e clusters pequenos, para a mesma concentração nominal de *Fe*. Sua interação, no entanto, é maior devido ao aumento do tamanho dos clusters e conseqüentemente de seu momento magnético. Portanto pode-se, assim, com-

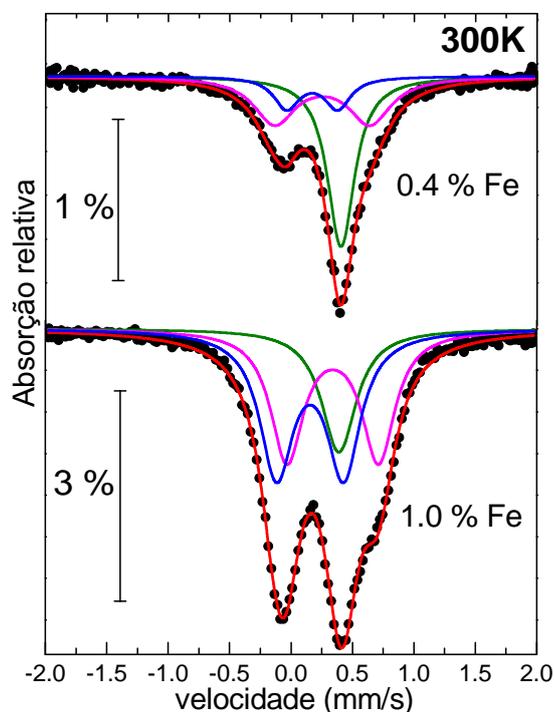


Figura 4.15: Espectros Mössbauer tomados a 300 K para 0.4 e 1.0 % at de Fe (amostras preparadas a 85K).

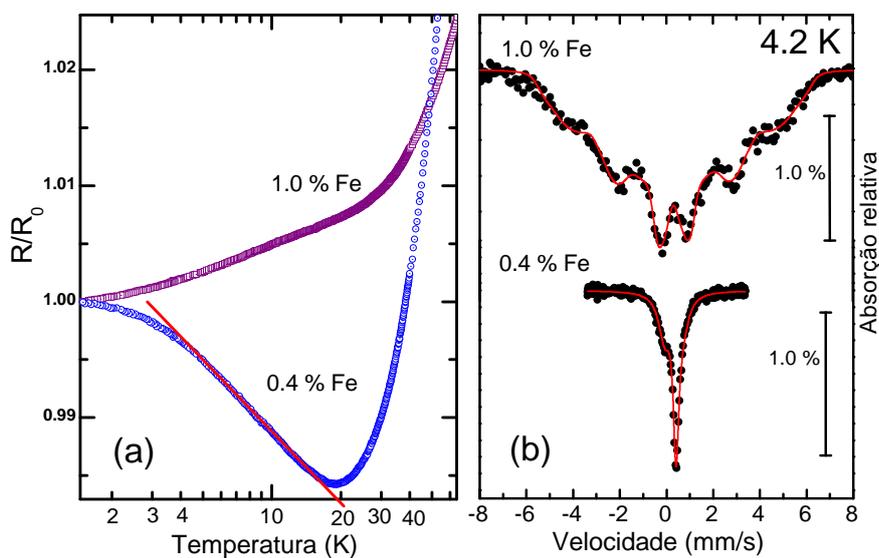


Figura 4.16: (esquerda) A resistividade elétrica das amostras de Fe:Ag com 0.4 e 1.0 % de Fe preparados em 85K, normalizada para  $R_0$  ( $T = 1.5K$ ). (direita) Espectros Mössbauer tomadas em 4.2 K das mesmas amostras.

preender a forte tendência para o congelamento de spin com o aumento da concentração e temperatura de preparação, apesar das grandes distâncias entre os clusters em todos os filmes. Usando o modelo da interação RKKY adotado para clusters [39], e os conhecidos vetores de superfície de Fermi, momentos dos clusters ferromagnéticos com cerca de  $40 \mu_B$ , chegamos a energias médias de interação clusters-clusters correspondentes a  $10\text{-}20 K \cdot k_B$ , de acordo com as temperaturas de congelamento médio derivados dos dados de suscetibilidade, Mössbauer, magnetização e da espectroscopia por rotação de muons (que discutiremos mas adiante).

Resultados das medidas de resistividade sem campo aplicado para as amostras preparadas em  $85 K$  e  $285 K$  são mostrados nas Figs. 4.16 (a) e fig. 4.17, respectivamente. Para filmes com baixas concentrações de ferro preparados em  $285 K$ , encontramos claramente mínimos na dependência da resistividade com a temperatura (usualmente em torno de  $20 K$ ) seguido de um máximo em temperaturas mais baixas. Os mínimos são indicativos do início do efeito Kondo. O aumento típico logarítmico da resistividade com a diminuição da temperatura, pode ser visto mais claramente, na amostra com baixas concentrações preparada a  $85 K$ , ou seja, contendo um grande número de monômeros (ver Fig. 4.16). Medições de resistividade com campos magnéticos aplicados revelam a supressão esperada do efeito Kondo, e para campos altos, a virada da curva para uma curva típica com congelamento magnético (ver Fig. 4.18). Este efeito, sem campo aplicado, foi observado nos filmes com concentrações acima de  $1 \%$  de  $Fe$  e preparados a  $285K$ , onde a interação entre clusters é forte (Ver fig. 4.17). Portanto podemos concluir que o campo magnético externo, além de matar o efeito Kondo, reforça a interação entre clusters pequenos, levando a um congelamento de spin.

A saturação da resistividade sem campo aplicado só é alcançada abaixo de  $2 K$ , que está de acordo com os dados anteriormente obtidos por medidas Mössbauer [70], correlação angular de tempo diferencial perturbada (TDPAC)

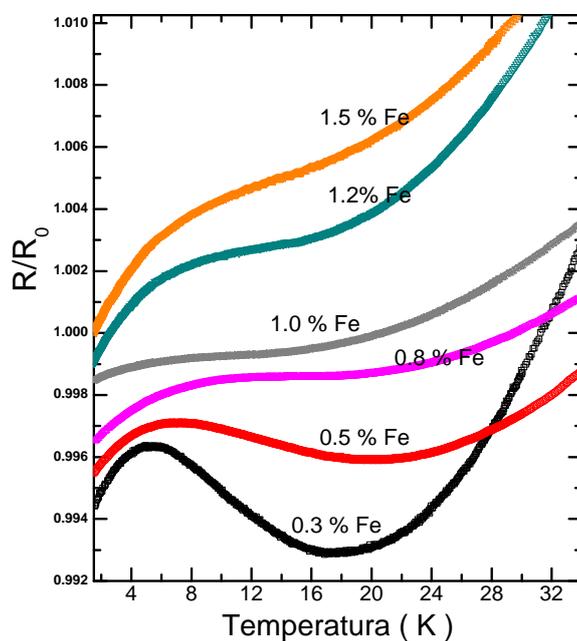


Figura 4.17: Resistividade elétrica das amostras de  $Fe:Ag$  com 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2 e 1.5 % de  $Fe$ , preparados em 285 K.  $R$  normalizado para  $R_0$  ( $T = 1.5$  K), e deslocados para melhor visibilidade.

[42, 108] e susceptibilidade [109], feitas para monômeros  $Fe$  em  $Ag$  bulk, onde foram encontradas temperaturas Kondo entre 1,5-2,0 K. Recentemente um valor maior foi obtido a partir TDPAC, Mishra *et al.*[110], para impurezas de  $Fe$  diluídas em  $Ag$  nano-cristalina. Esta discrepância de  $T_K$  encontrada entre a o valor para  $Ag$  bulk e  $Ag$  nano-cristalino foi atribuída a uma pressão induzida que incrementou a hibridização dos elétrons da banda  $3d$  com os elétrons de condução, perto da superfície dos grãos [111, 112]. O tamanho dos grãos de  $Ag$  achados por Mishra *et al.*, de 19 nm e, na verdade quase os mesmos valores encontrados para nossas amostras preparadas a 285 K, com tamanhos de grão de cerca de 22 nm, no entanto, nossos resultados não suportam um aumento excessivo da temperatura Kondo.

A anomalia Kondo é conhecida por ser fortemente controlada pelos efeitos de tamanho finito e dimensionalidade, como demonstrado, por exemplo, para filmes  $Cu:Cr$  [113] e  $Au:Fe$  [114]. Na verdade, as espessuras dos nossos filmes

são da ordem da dimensão da nuvem Kondo, estimado a partir da temperatura Kondo e velocidade de Fermi para *Ag bulk*. Infelizmente os nossos dados atuais ainda não estão suficientemente sistematizados para fornecer evidências da influência da espessura do filme.

Os máximos na resistividade (ver Fig. 4.17) são observados para as amostras contendo maior quantidade de clusters e também o congelamento de spin revelado pelo efeito Mössbauer. A diminuição da resistividade para temperaturas abaixo do máximo está relacionada com a supressão do efeito Kondo pelas interações magnéticas e torna-se mais pronunciado com o aumento da concentração de ferro, ou seja, também com o número de clusters grandes. A forma das curvas de resistividade estão em muito boa concordância qualitativa com os cálculos de Larsen [115] e mais recentemente por Vavilov *et al.* [50] prevendo uma variação não-monotônica de resistividade com a temperatura em sistemas concentrados na qual a interação RKKY entre impurezas é forte em comparação com a interação Kondo. Observações semelhantes foram relatadas, por exemplo, para matrizes de *Au* e *Cu* dopado com impurezas de *Mn* e *Fe* na faixa de concentração de 0,1 % [116]. Para concentrações acima de 1 % *at Fe*, o mínimo de resistividade em nossos dados não pode ser mais claramente traçada, somente é possível observar a inflexão da resistividade, devido ao congelamento magnético dos spins. Notavelmente o mínimo de resistividade foi apagado para todas as amostras que apresentam claramente o congelamento dos spins revelado pelo efeito Mössbauer (ver Fig. 4.17).

Na Fig. 4.18 mostramos a dependência com o campo externo da resistividade para as amostras de *Fe:Ag* com 0.4 % de *Fe* preparados em 85 K, Fig. 4.18 (a) e com 0.3 % de *Fe* preparados em 285 K, Fig. 4.18 (b). É evidente que o mínimo Kondo pode ser suprimido mais facilmente com campos menores nas amostras preparadas a 285 K, pois estas contêm uma quantidade maior de clusters.

Apesar de estarmos ciente de que a temperatura onde o máximo de re-

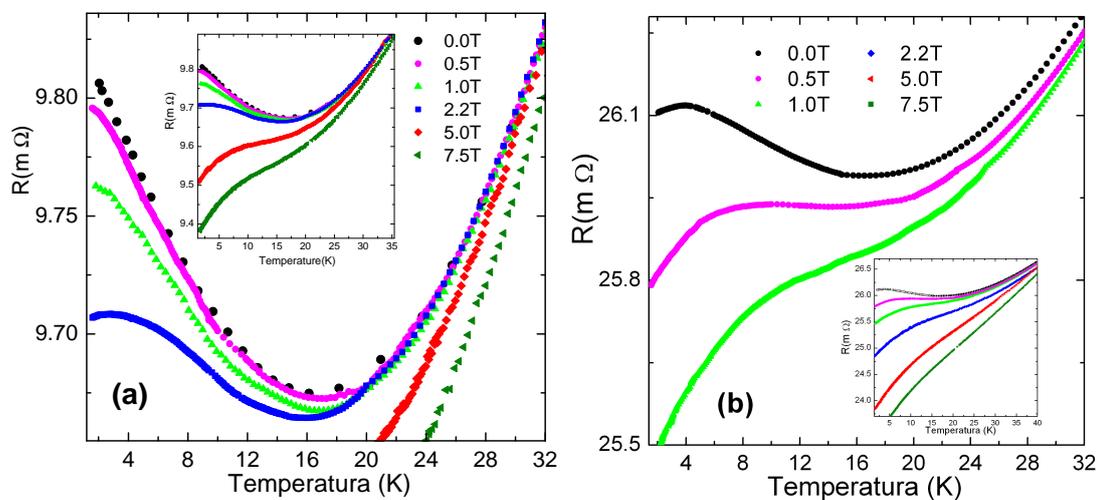


Figura 4.18: Resistividade elétrica com campos magnéticos aplicado até 7 T: **(a)** da amostra de *Fe:Ag* com 0.4 % de *Fe* preparados em 85K, e **(b)** para *Fe:Ag* com 0.3 % de *Fe* preparados em 285K.

sistividade ocorre não corresponde diretamente à temperatura do vidro spin, como por exemplo, obtidos dos máximos na susceptibilidade (ver discussões nas Refs. [115, 116]), marcamos essa temperatura  $T_{on}$  na Fig. 4.19 para demonstrar a sua dependência da concentração de *Fe* do congelamento de spin. Os valores foram obtidos a partir do zero da primeira derivada da resistividade em relação à temperatura para 0.3, 0.5 e 0.8 % de *Fe* e das segundas derivadas para 1.0, 1.2 e 1.5 %. A linha azul pontilhada na Fig. 4.2, indica a temperatura (4.2 K) em que os espectros Mössbauer foram tomados, mostrados na Fig. 4.2 **(b)**. Isto mostra claramente porque os espectros dos filmes < 1.0 % de *Fe* não revelam a interação hiperfina magnética estática a esta temperatura, já que o congelamento é muito perto de 4.2 K. Para as concentrações mais elevadas,  $T_{on}$  está novamente de acordo com o início da interações hiperfinos magnéticas observada a partir dos espectros Mössbauer.

Um caso semelhante, onde há unicamente impurezas de *Fe* substitucionais até uma faixa de concentrações cerca de 1.5 %, é que dá origem ao efeito Kondo, foi relatado para o sistema *Fe:Zn* (ver Ref. [117]). Também neste caso, o *Fe* tem uma solubilidade insignificante no *Zn*. Em contraste com o *Fe:Ag*

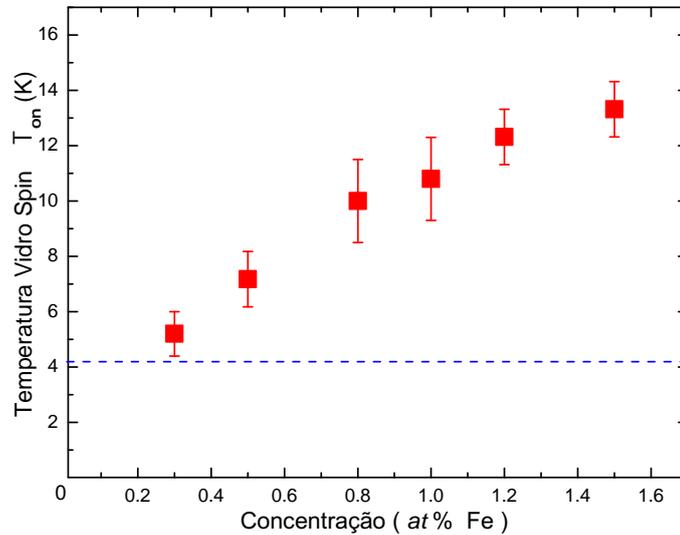


Figura 4.19: Início da temperatura  $T_{on}$  do congelamento de vidro spin, derivados dos dados de resistividade, para as amostras preparadas em 285 K.

este só apresenta monômeros e não clusters de  $Fe$ . Essa informação foi obtida a partir da análise dos espectros Mössbauer para ambos sistemas. A quebra do efeito Kondo devido à interação magnética ocorre apenas para concentrações acima de 2 % de  $Fe$ . Da inspeção de Figs. 4.3 e 4.17, vemos o desaparecimento do mínimo Kondo em  $Ag:Fe$  que aparentemente ocorre em paralelo com o desaparecimento do monômero e também dos clusters do tipo  $DI$ , contribuições nos espectros Mössbauer. Não há indicação clara de dispersão Kondo quando os clusters do tipo  $DII$  se tornam dominantes. Das Figs. 4.15 e 4.16, no entanto, podemos ver que, mesmo na presença de grandes frações de monômeros e agregados do tipo  $DI$ , o efeito Kondo pode ser suprimido. Para obter uma figura mais consistente da dependência de concentração do efeito Kondo, neste sistema, ainda precisamos de mais dados sistemáticos. Do desaparecimento de um mínimo de resistência com o aumento da concentração de  $Fe$  podemos, no entanto, excluir que a dependência do tipo Kondo de resistência é causada pela localização fraca, uma vez que este deveria tornar-se mais evidente com a desordem crescente, ou seja, para as concentrações mais elevadas.

## Análise via $\mu SR$ de baixa energia

A espectroscopia Mössbauer e rotação de spin do muon oferecem uma visão complementar sobre a dinâmica de clusters magnéticos devido às diferentes posições dos átomos sonda/partículas: o núcleo de ferro sente a dinâmica do interior dos clusters; o muons positivos implantados no filme é posicionado preferencialmente em locais intersticiais da prata. Aqui relatamos resultados preliminares de uma serie de resultados comparativos entre Mössbauer e rotação de spin do muon realizados em uma amostra de  $Fe:Ag$  como 1% de  $Fe$ , especialmente preparados para as medidas com muons.

O comportamento das partículas magnéticas, levando em consideração a ativação térmica, é conhecido como superparamagnetismo, Assim, é usado o termo de ativação térmica ( $\Delta E$ ) e o tempo de relaxação ( $\tau$ ), para nos referir a este efeito. Por exemplo, medidas por rotação de spin do muon ( $\mu SR$ ) para clusters de cobalto embebidas numa matriz de cobre mostram tempos de relaxação intrínseca (em 35.4 K e 48.4 K) de  $1.4 \times 10^{-9}$  s e  $3.7 \times 10^{-10}$  s respectivamente [80]. Em sistemas similares é mostrado que a taxa de relaxamento segue a lei de Arrhenius, isto e,  $\tau^{-1} \propto \exp(1/T)$ . Em geral, o tempo de relaxamento é freqüentemente escrito na forma:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T) \quad (4.7)$$

onde, em um domínio de volume  $V$ , com anisotropia magneto-cristalina cúbica, a barreira de energia  $\Delta E$  é dada por  $\Delta E = KV$  [77].

Por outro lado tendo que as medidas  $\mu SR$  o histograma da medida segue a forma:

$$A(t) = A_\mu \exp \left[ -(\lambda t)^\beta \right] \cos(\omega_\mu t + \phi) \quad (4.8)$$

onde  $A_\mu$  é o fator assimetria do muon,  $\lambda$  é a taxa de relaxação, também chamada de taxa de depolarização,  $\omega_\mu$  é a frequência de precessão angular definida pelo campo médio local e  $\phi$  o fator de fase de cada detector.

O  $\lambda$  está associado com a Eq. 4.7 mediante a relação:

$$\lambda = \lambda_0 \exp(\Delta E/k_B T) \quad (4.9)$$

Portanto podemos dizer que o  $\lambda$  também segue a lei de Arrhenius. Na Eq. 4.8 o expoente  $\beta$  assume o valor 1 se os clusters são estáticos na escala de tempo da medição, como é esperado em baixas temperaturas. Assim, a Eq. 4.8, tem a forma de uma relaxação exponencial adequado a uma distribuição Lorentziana, produzido por dipolos aleatoriamente diluídas [80, 81]. Se os muons experimentam uma rápida flutuação com campo aleatório [80, 81], com tempo de relaxação  $\tau$ , o valor apropriado para  $\beta$  é 0,5. Estas considerações serão necessárias na seguinte análise.

Considerando que medidas Mössbauer são insensíveis às flutuações rápidas dos momentos de cluster, acima da temperatura de congelamento de vidro de spin, a rotação de spin do muon em campo magnético aplicado perpendicularmente aos spins polarizados do muon permite traçar a flutuações de momentos superparamagnético. A dependência da temperatura do amortecimento do sinal de rotação de spin do muon mostra o comportamento de Arrhenius entre 10-100 K. Dependendo da forma assumida do amortecimento, a energia de ativação das flutuações superparamagnéticas dos momentos dos clusters varia entre  $20K \cdot k_B$  e  $40K \cdot k_B$ . Acima de 120 K a depolarização do spin do muon indica difusão e aprisionamento de muons.

A Fig. 4.20 mostra espectros Mössbauer nos regimes paramagnético e vidro spin (congelamento spin). O padrão paramagnético revela dois dubletos quadrupolares atribuídos a os dois tipos de clusters, mencionados anteriormente, e uma contribuição menor da única linha de ferro monomérica. Para mais detalhes do procedimento de ajuste, ver [15].

As flutuações dos momentos de cluster são muito rápidas comparado com a precessão nuclear de Larmor, em campos de ação local, de modo que nenhum desdobramento magnético hiperfino é observado. Abaixo de 20 K, no entanto, as oscilações são gradualmente congeladas, na escala de tempo hiperfino, e

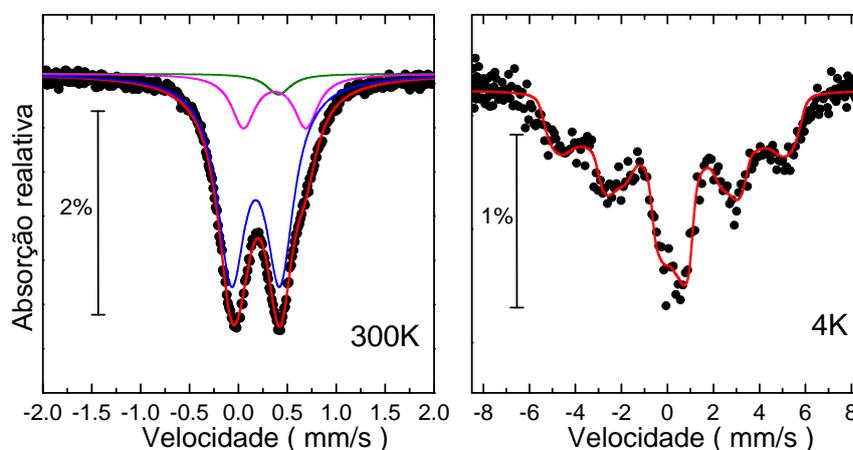


Figura 4.20: Espectros de absorção Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  de clusters  $\text{Fe}$  em um filme de prata (conc. nominal 1 % de  $\text{Fe}$ )

padrões magneticamente desdobrados aparecem. Os padrões globais, como mostrado na Fig. 4.20 (lado direito) são típicos para taxas de flutuações dos momentos dos clusters na ordem de  $0.01 - 1 \text{ GHz}$ . Um estudo detalhado dos padrões de relaxamento Mössbauer será feito posteriormente.

A assimetria dos espectros  $\mu\text{SR}$  (ver Fig. 4.21) dependente da temperatura na transformada de Fourier ( $TF$ ) é mostrada na Fig. 4.22. Claramente visível é a perda de assimetria abaixo de  $20 \text{ K}$  que está de acordo com o início do congelamento de spin, visto também a partir de espectroscopia Mössbauer, levando a um estado tipo vidro de spin de partículas interagentes.

O padrão  $\mu\text{SR}$  de prata pura com campo transversal aplicado deve revelar um padrão de rotação não amortecido, com uma única frequência correspondente ao campo aplicado. Não há amortecimento na  $\text{Ag}$  porque ela é diamagnética e também, porque não contém momentos nucleares magnéticos. No caso dos nossos filmes de prata dopados com ferro, a influência de momentos dos clusters de  $\text{Fe}$  causa o amortecimento. A função de amortecimento assumida foi  $\sim \exp[-(\lambda t)^\beta]$  com  $\beta = 1$ . O parâmetro de amortecimento  $\lambda$  é proporcional ao tempo de correlação do "banho" térmico (ou seja, dos campos flutuantes devido aos momentos dos clusters de  $\text{Fe}$  superparamagnético) dirigindo

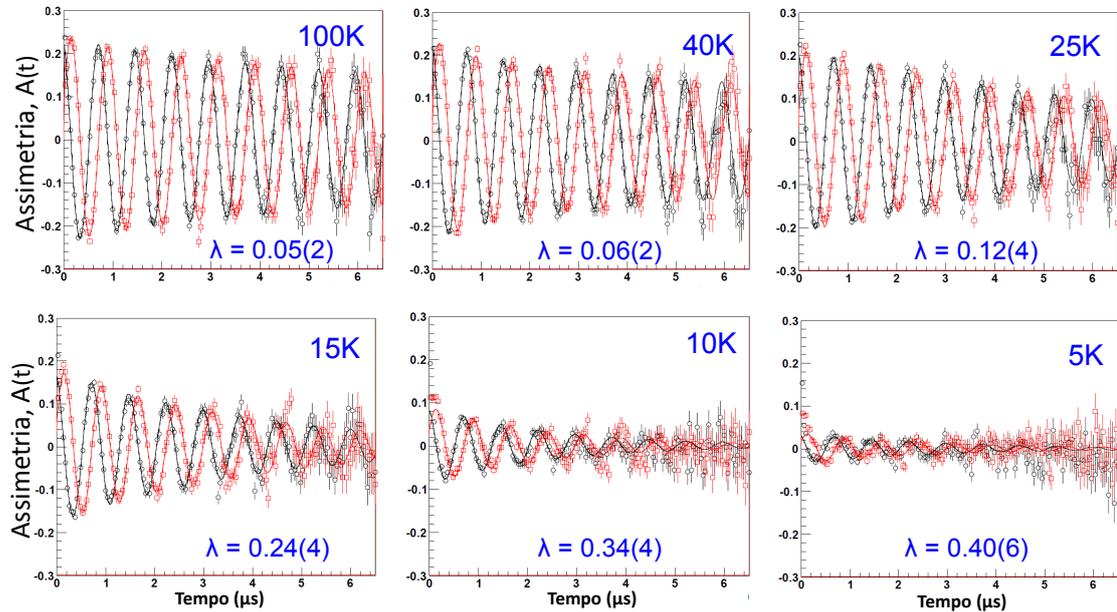


Figura 4.21: Espectros a diferentes temperaturas das medidas  $TF-\mu SR$  para clusters de Fe em filmes de Ag, e seus ajustes respectivos (equação 4.8) e mostrando os valores de  $\lambda$ .

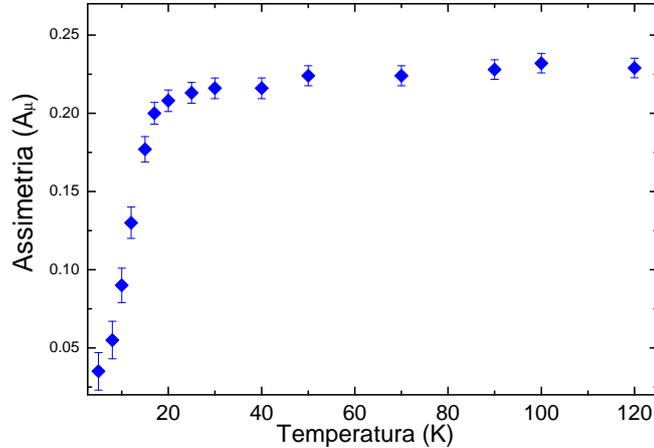


Figura 4.22: Asimetria total do sinal de  $TF-\mu SR$  com  $9.9 mT$

o spin do muon. A Fig. 4.23 mostra a dependência de  $\lambda$  com a temperatura, entre 15 K e 100 K,  $\lambda$  revela o comportamento de Arrhenius com uma energia de ativação  $E_a \approx 22K \cdot k_B$ . Uma análise utilizando uma função exponencial esticada do amortecimento, com  $\beta = 1/2$ , dá  $E_a \approx 40K \cdot k_B$ . Por outro lado o aumento acentuado de  $\lambda$  acima de 100 K está indicando o início da difusão

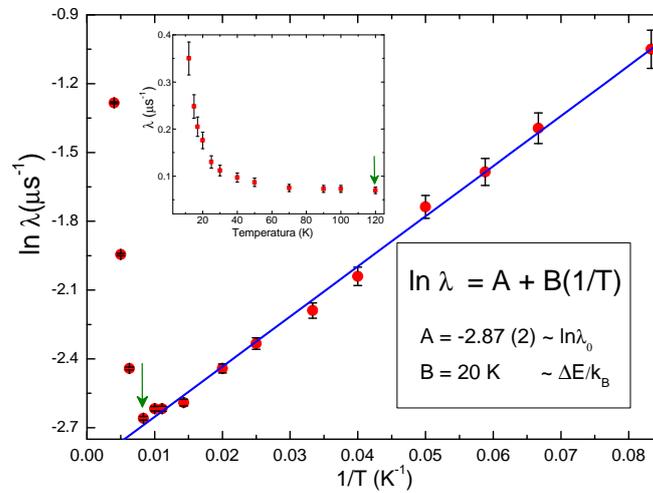


Figura 4.23: Fator de amortecimento  $\lambda$  na modalidade  $TF - \mu SR$  para clusters de  $Fe$  em filmes de  $Ag$

de muon, provavelmente gerando armadilhas perto dos centros magnéticos. Comparando com resultados para clusters de  $Fe$  mono-dispersos de tamanho aproximadamente 50 vezes maior, relatado em [118], onde se mostra que os parâmetros de amortecimento  $\lambda$  e também a faixa de energia de ativação estão na mesma ordem de magnitude. Isso pode ser entendido, quando se leva em conta que a amostra utilizada em [118] tem maior momento por cluster, no entanto, uma concentração de cluster menor em comparação com nossa amostra. Desta forma, ambos os efeitos estão sendo compensados. A forma das partículas ainda não pode ser resolvida por TEM, devido a seu tamanho extremadamente pequeno.

# Capítulo 5

## Co/Bi, Resultados e Discussão

---

### Co-Pb

Supercondutor-ferromagneto (SC-FM) nano-compósitos podem ser fabricados pelo método de co-deposição e/ou multicamadas com o método de *vapor quenching*. Estes métodos estão sendo empregado com sucesso no laboratório de clusters e filmes finos do CBPF. Neste capítulo vamos apresentar resultados do estudo de filmes de *Pb* contendo clusters de *Co* e também de monocamadas de clusters de *Co* recobertas com filme de *Bi*.

Inicialmente participamos dos trabalhos sobre filmes onde nanoclusters de *Co* foram embutidos numa matriz de *Pb* [56, 57, 58], pelo método de co-deposição. Os filmes *Pb-Co* foram preparadas por co-deposição de clusters *Co* bem definidos e átomos de *Pb* sobre um substrato de safira montado num dedo frio de um criostato rotativo, onde a temperatura do substrato é controlado por um fluxo de  $^4\text{He}$  líquido. Previamente, no substrato de safira são feitos contatos de prata para medidas de transporte. Os clusters foram preparados num feixe de *Co* pelo método chamado agregação em gás inerte com uma pressão de argônio (*Ar*) de  $\approx 100\text{mbar}$  (como foi descrito na seção 3.4). Uma bomba criogênica localizada entre a fonte de clusters e a câmara principal absorve a

maior parte de gás *Ar*. Por essa razão, apenas os clusters *Co* bem definidas e, essencialmente, poucos átomos de *Ar* irão entrar na câmara principal. Os átomos de *Pb* foram termicamente evaporados com um forno adicional e depositados juntamente com os clusters *Co*. Para evitar a formação de ilhas no filme de *Pb* o substrato foi resfriado a 40 K durante a deposição. Esta temperatura permite formar um filme homogêneo de *Pb* e inibe a deposição de átomos de *Ar*, que não foram absorvidos pela bomba criogênica, portanto, poderiam entrar na câmara principal juntamente com os clusters de *Co*.

A caracterização dos clusters de *Co* foi feita com um microscópio da Jeol da PUC-Rio, e as medidas de magnetometria (FC e ZFC) foram feitas com um SQUID no CBPF. Estas medidas mostraram tamanho médio de clusters de *Co* de 4.5 nm e temperatura de bloqueio  $T_B = 25K$ , respectivamente (ver Fig. 5.1). Este resultado de  $T_B$  é para um filme de nanoclusters de *Co* puro.

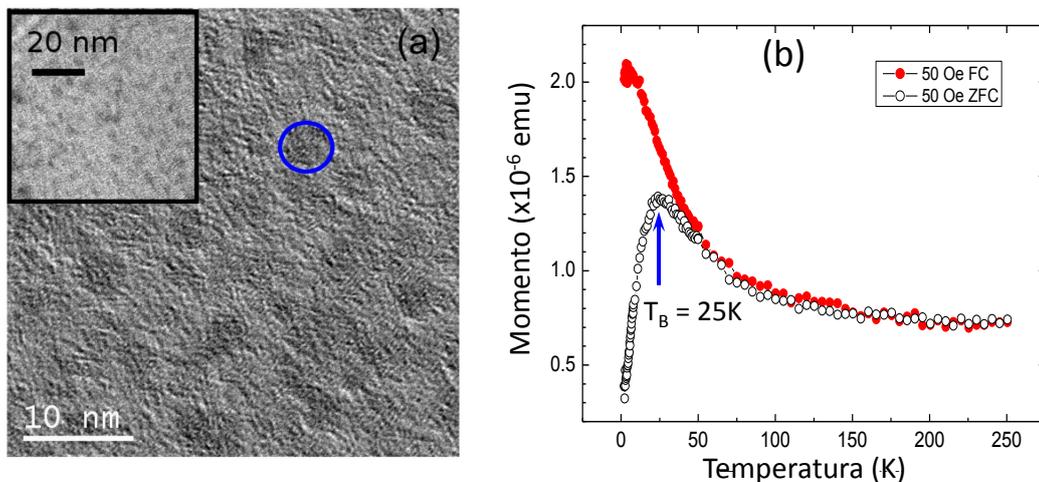


Figura 5.1: (a). Imagens TEM feitas na PUC-Rio [58] (b) Medidas de susceptibilidade FC e ZFC [56].

Foram preparados filmes de *Pb* embutido com nanopartículas de *Co* de aproximadamente 4.5nm de diâmetro, com fração nominal entre 2.7 e 4.8% vol. de *Co*.

No caso de um filme de 100 nm de *Pb* puro, ele apresenta uma temperatura crítica supercondutora  $T_{c0} = 7.1 K$  (obtida a partir da medida de resistência

elétrica no filme recém preparado) e 7.2K (da medida feita após o aquecimento até 300 K). Também foi obtido o comprimento de coerência  $\xi$  em função da temperatura:  $\xi(T) = 0.855(\xi_0\ell)^{1/2} (1 - \frac{T}{T_c})^{-1/2}$ , onde  $\xi_0 = 83nm$  e  $\ell$  é o livre caminho médio,  $\ell_{Pb} \approx 3.1 nm$ , obtido a partir da resistividade, utilizando o modelo de elétrons livres. Usando este valor de  $\ell$  resulta em  $\xi \approx 25nm$ , para temperaturas próximas a 3 K [58].

No filme de *Co-Pb* com 3.7% vol. de *Co* (ver Fig. 5.2), foi observado  $T_c = 5.5K$ , se comparado com  $T_c$  de *Pb* puro temos uma redução de 1.5 K, isso nos dá uma taxa de redução de  $T_c$  de  $\approx 0.5K/\%$  vol. *Co*. Assim temos  $\xi = 35.8nm$ , para  $T = 3K$ .

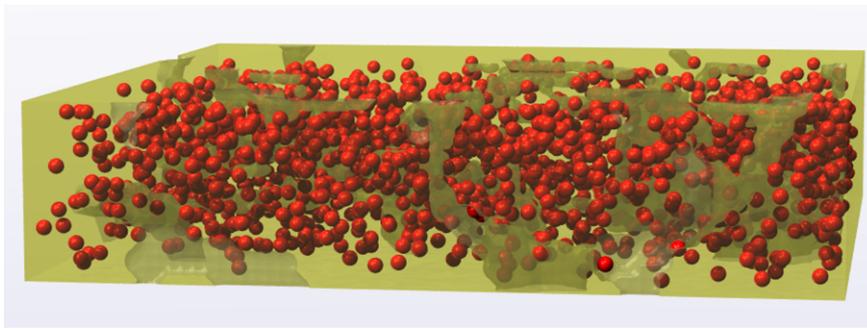


Figura 5.2: Simulação da estruturação do filme de 100 nm de *Co-Pb* Com 4.0 % vol. de *Co*., valor próximo do 3.7% vol de *Co* preparado experimentalmente.

As medidas de resistividade de duas amostras (0 e 2.7% vol. *Co*), recém preparadas, sem campo e com diferentes campos magnéticos externos são mostrados na Fig. 5.3(a) e (b). Pode-se ver uma transição supercondutora  $T_c$  bastante acentuada que diminui com o aumento da fração de volume de *Co*. Por outro lado, na mesma figura, vemos que a diminuição de  $T_c$ , causada por um aumento de 2,7% vol. para 4,5% vol., é similar ao efeito causado pelo campo magnético externo de 1 T na amostra com 2,7% vol. O  $T_c$  do *Pb* após o aquecimento até 300 K sofre uma pequena diminuição ao redor de 0.1 K.

Nos filmes com *Co-Pb* há uma variação bem acentuada de  $T_c$  antes e após, o aquecimento até 300 K, ver Fig. 5.4(a) e (e). Na mesma figura em (b)-(d), para o filme com 2.7 % vol. de *Co*, é mostrada a variação de  $T_c$ , antes e depois

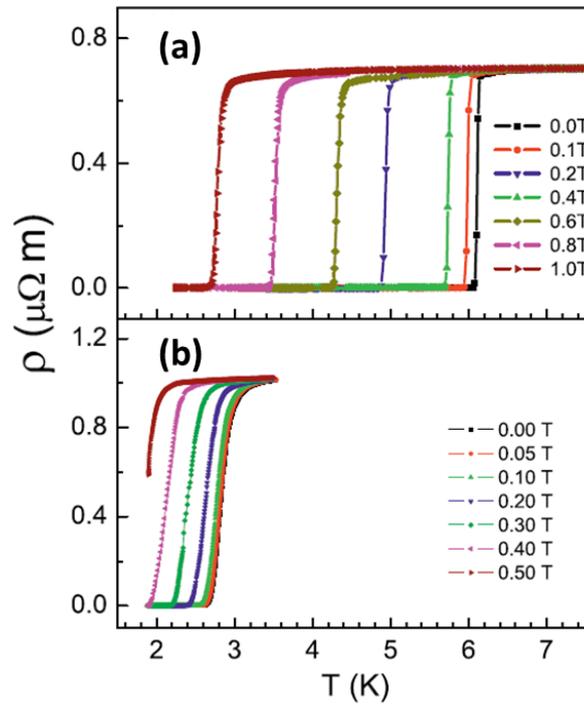


Figura 5.3: Resistividade em função da temperatura em diferentes campos magnéticos externos para as amostras preparados com (a) Co 2,7% vol e (b) 4,5% vol Co.

o aquecimento, quando são aplicados diferentes campos magnéticos externos.

O processo de aquecimento das amostras a 300 K tem um forte efeito sobre a resistividade no estado normal ( $\rho_N$ ) e a transição supercondutora (ver Fig. 5.4 a-c).  $\rho_N$  cai por um fator  $\sim 5$ . A razão para a grande mudança na  $\rho_N$  é a seguinte: as amostras recém preparadas, depositadas em  $\approx 40K$ , irão conter um grande número de defeitos na rede, ou seja, a matriz de *Pb* será altamente desordenada. O livre caminho médio do elétron  $\ell$ , calculado a partir  $\rho_N$  dentro do modelo de elétron livre, é de aproximadamente 0,6 nm, indicando que a matriz *Pb* está perto de ser considerada amorfa.

Aquecimento até 300 K reduz fortemente o número de defeitos na rede cristalina e aumenta o livre caminho médio  $\ell$  por um fator de  $\sim 5$ , ou seja,  $\ell \approx 3nm$ . Por outro lado a transição supercondutora é deslocada para temperaturas mais baixas. Agora a transição ocorre em duas etapas, ou seja, a

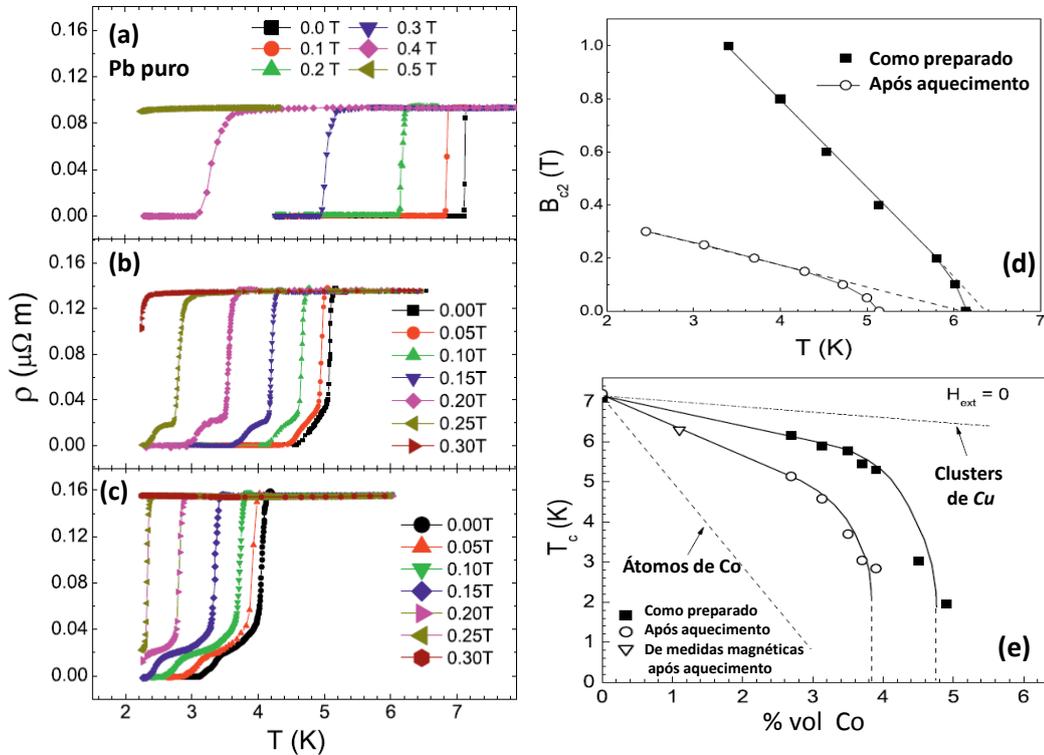


Figura 5.4: Resistividade em função da temperatura para diferentes apos o quecimento até 300 K em diferentes campos magnéticos externos. (a) de chumbo puro, (b) com 2,7% vol e Co (c) com 3,7% vol Co. (d) Campo magnético crítico  $B_{C2}$  em função da temperatura  $T$ , obtido a partir do  $T_c$  como uma função do campo magnético externo para a amostra como foi preparado e aquecido 300 K, para o filme com 2,7% vol Co. (e) Temperatura crítica,  $T_c$ , em função da fração de volume de Co sem campo magnético externo.

transição brusca vista nas amostras recém preparadas agora apresenta uma região ôhmica a partir de  $\sim 1\text{K}$  abaixo a transição principal  $T_c$  e, finalmente, a resistividade cai à zero  $\sim 0,5\text{K}$  abaixo.

Deve-se mencionar que tal transição em duas etapas não é vista no filme de Pb puro (ver Fig. 5.4 a). A origem da segunda transição tem sido interpretada como uma transição de fase de segunda ordem em uma fase vórtice espontânea de um vórtice sólido ao vórtice líquido[57, 58]. Portanto, observou-se a competição entre SC e FM, que depende fortemente das escalas de comprimento relevantes, principalmente do comprimento de coerência  $\xi$  para a SC e o tamanho do domínio do FM.

## Co/Bi

Para dar continuidade ao estudo de nanocompósitos SC-FM decidimos trocar o *Pb* por um outro supercondutor, com uma temperatura de transição supercondutora similar. Escolhemos o o *Bi*, que tem um  $T_c \approx 6K$ , quando se encontra na fase amorfa.

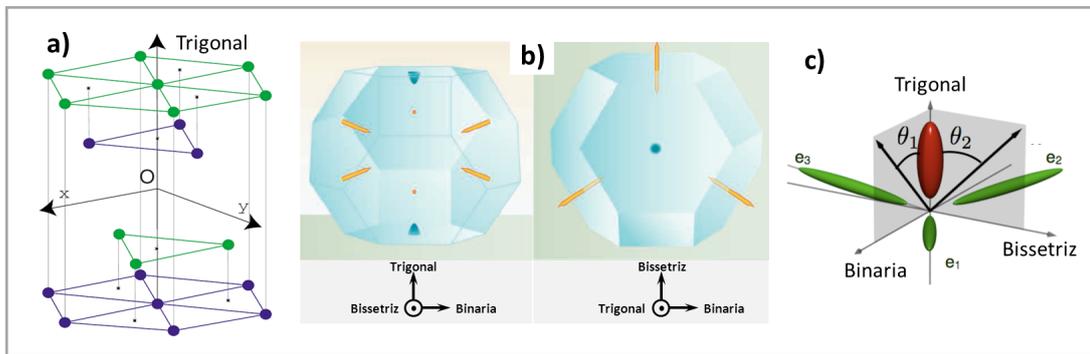


Figura 5.5: **(a)** Estrutura romboedral do *Bi*. **(b)** Projeções da superfície de Fermi, nas direções bissetriz e trigonal, contidas na zona de Brillouin. **(c)** Superfície de Fermi do *Bi* cristalino, onde no eixo trigonal apresenta buracos (em vermelho) e no espaço circundante ao trigonal elétrons (em verde).

O papel singular desempenhado por bismuto presente na história da física de metal se deve muito à sua superfície Fermi peculiar (ver Fig. 5.5 **b** e **c**), lembrando que os metais são identificados por seu conjunto de superfície de Fermi em uma zona de Brillouin. A superfície de Fermi do *Bi* (ver Fig. 5.5 **c**) é bem pequena e está composta de três elipsóides equivalentes longos e finos (vales) ligeiramente inclinados para fora do plano equatorial na simetria da ponta *L* na zona de Brillouin, e um elipsóide de buracos, localizados na direção trigonal. O volume do buraco elipsóide é igual ao volume total das três elipsóides elétrons, e todos eles somados representam apenas  $10^{-5}$  % da zona de Brillouin. O tamanho minúsculo da superfície de Fermi do bismuto, consequência direta da baixa concentração de elétrons mais seu longo comprimento de onda de Fermi faz com que os limites quânticos no *Bi* sejam facilmente acessíveis [25]. Lu Li *et al.* [119] relatam que na presença de moderados campos magnéti-

cos, o diluído gás de elétrons de *Bi* se ordena de uma forma nunca observada em qualquer outro material. Por estas características os elétrons, da banda de condução, do *Bi* são conhecidos como férmions de Dirac [119], assim, a cada um dos elipsóides é associado um sabor [26, 27].

Sabemos que *Bi bulk* em condições normais tem estrutura cristalina romboedral (ver Fig. 5.5a), este é chamado de metal pobre (semi-metal), pela baixa densidade de elétrons ( $n_e$ ) na banda de condução. Porém em altas pressões como 25, 27 e 88 *kbar* apresentam 3 diferentes estruturas *Bi-II* (monoclínica), *III* (tetragonal) e *IV* (*bcc*), com transições supercondutoras  $T_c = 3.9, 7.2,$  e  $8.5K$ , respectivamente. Na fase *fcc-Bi* tem  $T_c = 4K$  e na fase amorfa tem  $T_c = 6K$  [121].

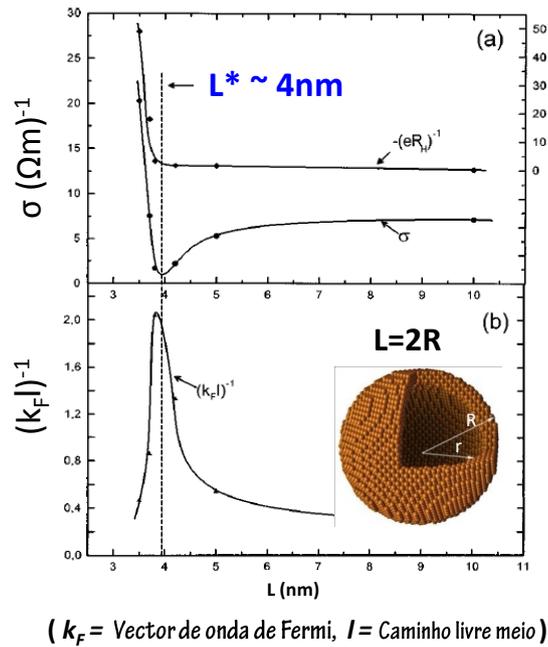


Figura 5.6: Medidas de condutividade de um filme fino de clusters de *Bi* com diferentes diâmetros  $L = 2R$ . Fig. Adaptado de [59].

Em filmes de clusters de *Bi* puro feitos por Micklitz *et al.* [59] no mesmo equipamento em que trabalhamos também foi observado um aumento da condutividade  $\sigma$  com  $1/L$ , para  $L < 10$  nm, onde  $L$  é o diâmetro dos clusters de

*Bi*. Nesse regime, os efeitos de superfície são relevantes (ver Fig. 5.6). Na figura vemos que a camada superficial é  $R - r$ , assim o efeito é apreciável quando  $r \rightarrow 0$ . Esta diminuição do tamanho dos clusters de *Bi* induziria a formação de defeitos na rede (principalmente na superfície), semelhante a uma fase amorfa, porém ainda os clusters são cristalinos. No filme quando os tamanhos dos clusters atingem  $4\text{nm}$  acontece uma drástica redução da condutividade para depois aumentar significativamente até atingir a fase supercondutora. Clusters menores do que  $4\text{nm}$  podem ser considerados amorfos [59]. Tendo em consideração estes resultados, e os procedimentos para a obtenção da fase supercondutora, nosso interesse foi centrado na obtenção da fase amorfa, pelo método de condensação de vapor sobre um substrato a temperaturas muito baixas, tipicamente a  $4.2\text{K}$  [122, 123, 62]. Nessa fase a relação de  $n_e(\text{amorfa})/n_e(\text{rombohedral}) \approx 5 \times 10^5$  [59].

A fase amorfa só poderia ser obtida se o *Bi* for depositado em baixas temperaturas, por exemplo  $4.2\text{K}$ , pois ela cristaliza em  $\approx 10\text{K}$ . Os clusters de *Co* não poderão ser depositados a esta temperatura porque teríamos condensação do gás de *Ar*. Portanto, o único forma de trabalhar como este sistema seria em 2 camadas. Onde, a primeira camada seria de clusters de *Co*, isto é depositado a  $40\text{K}$ , e a segunda camada de *Bi*, depositado a  $4.2\text{K}$ , como é mostrado na Fig. 5.7 (esquerda).

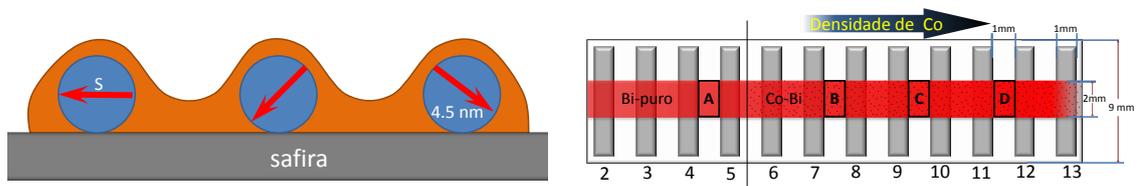


Figura 5.7: (esquerda) Modelo dos clusters de *Co*, mono-domínios magnéticos, recobertos com  $5\text{nm}$  de *Bi*. (direita) Regiões com diferentes densidades de clusters de *Co*, sendo que **A** (sem), **B** (baixa), **C** (intermeio) e **D** (alta).

Além disso, ainda teríamos que considerar a estabilidade da fase amorfa do *Bi*, para poder fazer as medidas de resistividade, sem interferência do processo de cristalização do mesmo.

O primeiro teste foi realizada para uma espessura nominal de *Co* de 5 % em vol. em relação a 50 nm de *Bi* (seguindo a mesma metodologia adotada no sistema *Co-Pb*). O sistema foi preparado com sucesso e a primeira medida feita até 15 K, fez com que o *Bi* cristalizasse, sem poder repetir as medidas de resistência elétrica, assim, essa primeira amostra foi descartada.

Para segunda amostra decidimos mudar a espessura do filme, de 50 nm para 5 nm, assim, para espessuras muito finas a fase amorfa do *Bi* fica muito estável em alguns filmes até 60 K e em outros até 45 K, aproximadamente.

Também foram variadas as espessuras, da camada de clusters de *Co*, o que no fundo significa diferentes frações de áreas cobertas do substrato com se mostra na Fig. 5.8. Estes filmes de clusters de *Co* foram recobertas com filmes finos de *Bi* (entre 2 e 10nm).

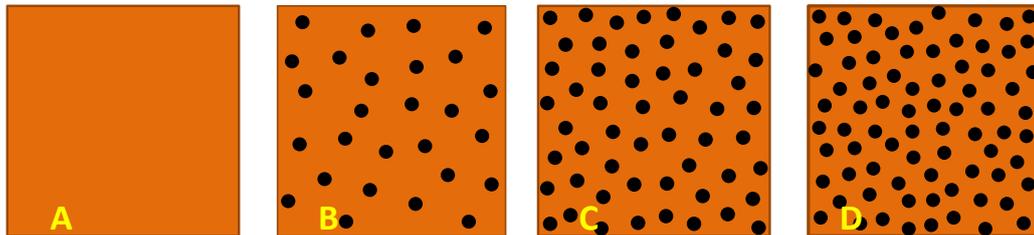


Figura 5.8: Modelo da área superficial coberta pelos clusters de *Co* (4.5 nm), com 0, 8, 17 e 24 %; A, B, C e D, respectivamente.

A primeira camada de clusters de *Co* (4.5 nm) foi depositada num substrato de safira a 40 K, a deposição nesta temperatura foi principalmente para evitar a condensação do *Ar* (usado no transporte do clusters de *Co*, como descrito na seção 3.4 e [132]). Posteriormente foram recobertos com as camadas de *Bi* de 2-7nm, a 4.2 K. É bom lembrar que o  $\xi_0$  do *Bi* é aproximadamente 20nm (muito menor que do *Pb*(~ 80nm), comprimento muito maior que a espessura das camadas de *Bi*).

Diante deste cenário, os filmes *Bi/Co* foram caracterizados principalmente por medidas de resistividade elétrica *in-situ*. Estas medidas foram feitas pelo

método de 4 pontas, a área entre os contatos é aproximadamente  $1 \times 2 \text{ mm}^2$  com espessura variável entre 2 e  $10 \text{ nm}$ , como mostra a Fig. 5.7 (lado direito). Neste limite é comum usar os valores de resistência em unidades de  $k\Omega$ , chamada de resistência de filme  $R_{\square}$  e para análise neste limite não é necessário usar a correção da resistividade. Este método será adotado para todas nossas medidas de resistência.

Não foi possível fazer nenhuma medida *ex situ*, pelo fato que o sistema  $\text{Bi}/\text{Co}$  (SC-FM) somente é estável se for mantido o filme a baixas temperaturas. Estes filmes apresentam mudanças significativas nas suas propriedades de transporte entre 20 e  $100 \text{ K}$ , e o controle da temperatura será nosso parâmetro chave para mudar as propriedades de transporte do material. Para quase todos os filmes de  $\text{Co}/\text{Bi}$  acima de  $35 \text{ K}$ , foi observada que o  $\text{Bi}$  amorfo inicia a fase de cristalização (como mostraremos mais adiante), possivelmente ainda com um pequeno remanescente de regiões supercondutoras, porém muito isoladas. Isto devido à resistência elétrica ainda apresentar uma transição tipo supercondutora. Assim a medida de resistência elétrica será nossa principal ferramenta de análise. A apresentação dos resultados será iniciada com o filme de  $\text{Bi}$  puro em diversas espessuras. Os filmes de  $\text{Bi}$  puro são feitos na mesma preparação do  $\text{Co}/\text{Bi}$ , porém para evitar a deposição de  $\text{Co}$ , foi colocada uma máscara entre os contatos 1-4, que evita a deposição de  $\text{Co}$ , como foi descrito na Fig. 3.6.

Na Fig. 5.9 (A) apresentamos os resultados das medidas de resistência elétrica para os filmes de  $\text{Bi}$  puro com diferentes espessuras, 3.0, 3.5, 4.0, 5.5 e  $6.6 \text{ nm}$ . Vemos claramente a diminuição de  $T_{c0}$  e o aumento da dispersão de  $T_{c0}$  denotado por  $(\delta T_{c0})$  quando a espessura  $t \rightarrow 0$ . O  $\delta T_{c0}$  também pode ser considerado como a diferença entre o  $T_{c0}$  e a temperatura de coerência  $T_c$ , temperatura na qual há uma única fase global  $\phi$  no parâmetro de ordem supercondutora  $\Psi(r) = \Delta^{1/2} \exp[-i\phi(r)]$ . Assim podemos definir  $\delta T_{c0} = (T_{c0} - T_c)/T_{c0}$ , para  $T_c < T_{c0}$ .

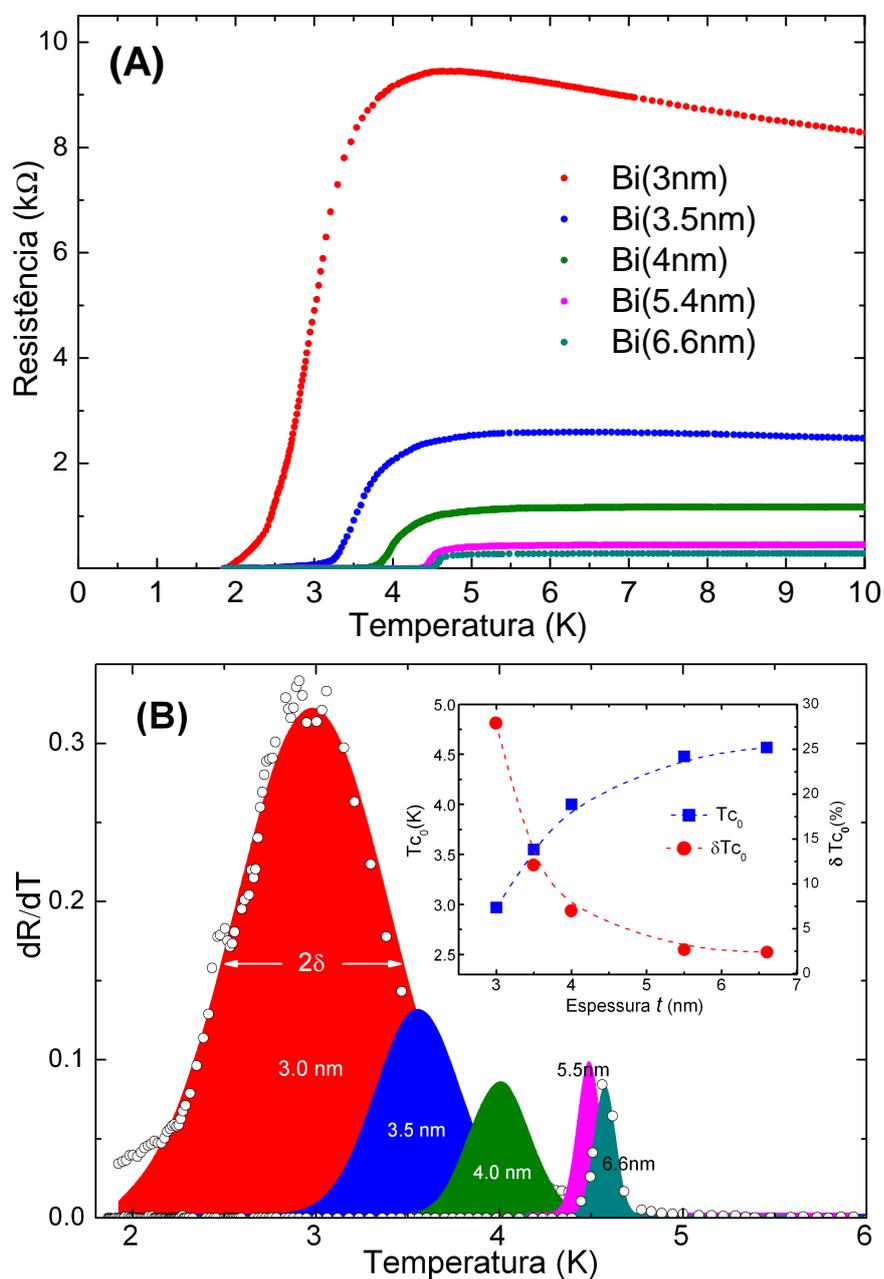


Figura 5.9: (A) Medidas de resistência elétrica de *Bi* Puro, região A da Fig. 5.7, com diferentes espessuras, 3.0, 3.5, 4.0, 5.5 e 6.6nm. (B) Dispersão de  $T_{c0}$  do *Bi* puro como função da espessura ( $t$ ). Na parte interna da Fig. temos o diagrama de fase:  $t$  versus  $T_{c0}$  (em azul).

Na Fig. 5.9 vemos que transição supercondutora para  $t = 6.6nm$  está próxima de uma transição supercondutora perfeita com  $T_{c0} = 4.61K$  e  $\delta = 0.11K$ , isto é, uma pequena dispersão do  $T_{c0}$ , aproximadamente 2.3%. Esta dispersão  $\delta T_{c0}$ , estaria associada com as flutuações quânticas, o que visivelmente aumenta com a diminuição da espessura, até atingir um valor de 28% para  $t = 3nm$ , como pode ser visto na parte interna da Fig. 5.9 (B). Considerando que o  $T_{c0} \propto \Delta$ , observamos que há aumento da flutuação  $\delta\Delta$  com a diminuição da espessura. Os resultados encontrados reproduzem dados da literatura para filmes de *Bi* puro [62].

Na mesma Fig. 5.9 pode ser observado também que a temperatura de coerência  $T_c$  diminui diretamente com a espessura, além disso a resistência no estado normal diminui com o aumento da espessura de *Bi*. Para o filmes como  $5.5nm$  de espessura  $T_c \approx 4K$  (ver Fig. 5.10 A).

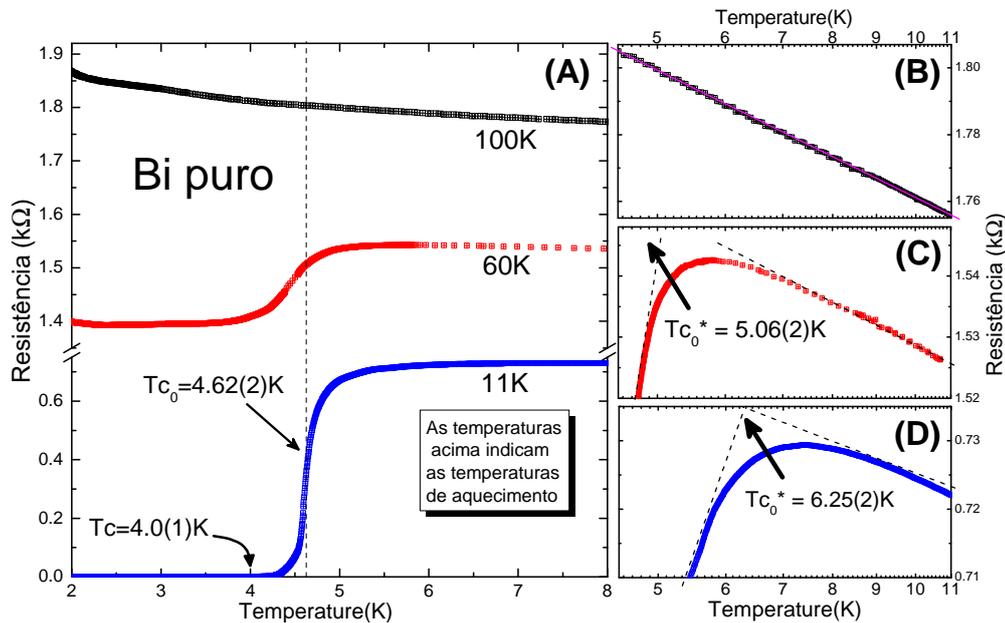


Figura 5.10: (A-D) Mudanças na resistência elétrica após 3 temperaturas de aquecimento para o filme de *Bi* com  $5.5 nm$  (indicado no quadro abaixo das curvas em A). Nas Figs. B-D a temperatura está em escala logarítmica.

No caso de filmes como  $5.5 nm$  foi monitorado a variação da resistência com o aquecimento até 60 e 100 K (ver Fig. 5.10 A). Após ser aquecido até 60

$K$  deixa de ter resistência nula, porém, ele ainda apresenta uma transição supercondutora, sugerindo que ainda pode haver formação de pares de Cooper. Uma possibilidade é considerar a existência de grãos supercondutores isolados, isto poderia dar condições para formação de pares de Cooper isolantes [32] ou fase *Bose Metal* [31], quando  $T \rightarrow 0$ . A resistência do *Bi* puro, após o aquecimento até 60 K (quando  $T \rightarrow 0$ ), mostra um valor de  $R \approx 1.4k\Omega$ , porém, este valor ainda é muito inferior ao valor de resistência quântica de bósons  $R_Q = h/4e^2 \approx 6.4k\Omega$ . Inclusive o mesmo filme aquecido até 100 K apresenta um resistência inferior a  $R_Q$ , sem embargo este não apresenta mais nenhuma transição supercondutora. Neste caso, a curva de resistência, plotado na escala  $R$  vs  $\ln T$ , (ver Fig. 5.10 C) mostra um comportamento linear com  $\ln T$ , na faixa de temperatura  $5 < T < 10$ , este comportamento será discutido mas adiante.

Nas Figs. 5.10 C e D, apresentamos as curvas da Fig. 5.10 A (azul e vermelha), numa escala menor, em torno de  $T_{c_0}$ , mostrando que a resistência diminui após atingir o  $T_{c_0}^* = 5.06; 6.25K$ , curvas azul e vermelha, respectivamente, onde  $T_{c_0} < T_{c_0}^*$ . O valor de  $T_{c_0}^*$  está associado também como a flutuação de  $\Delta$ .

Foram preparados 3 filmes de *Co/Bi* com 3 espessuras nominais de *Co* (0.7, 1.3 e 5 nm), o que representa áreas cobertas do substrato de aproximadamente 24 e 80 e 100% de clusters de *Co* (ver Fig. 5.11).

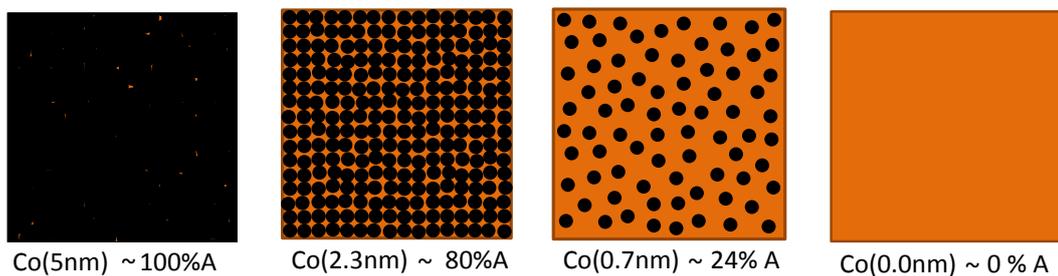


Figura 5.11: Diferentes espessuras do nanoclusters de *Co* e sua representação equivalente na área superficial que cobre no substrato, calculo baseado no tamanho médio dos clusters de *Co* de 4.5nm (obtida pelo TEM; ver Fig. 5.1).

O cálculo de área foi estimado considerando que o tamanho médio dos

clusters é  $4.5 \text{ nm}$ , determinado a partir da distribuição de tamanhos obtidos de imagens TEM (ver. Fig. 5.1). A composição nominal das espessuras dos filmes de *Co* e *Bi* é calculada com cristais osciladores (como descrito na seção 3.2) da mesma forma que foram feitos no sistema *Fe-Ag*, onde as medidas da taxa de deposição é na direção central do feixe, aproximadamente na região 10-11. Considerando que temos um gradiente na densidade de clusters de *Co*, como descrito no lado direito da Fig. 5.7. Nas medidas de resistência veremos que as diferentes regiões do filme apresentam características relativamente diferentes entre elas.

A composição do primeiro filme foi:  $\text{Co}(0.7\text{nm})/\text{Bi}(5\text{nm})$ . Na primeira camada de clusters de *Co*, temos espessura nominal de  $0.7 \text{ nm}$ , com nanoclusters de *Co* de  $4.5 \text{ nm}$ , isto é, com área que cobre o substrato de aproximadamente 24%. Posteriormente esta camada de clusters de *Co* é coberta com  $5 \text{ nm}$  de *Bi* (ver Fig. 5.11). Na composição final, temos o *Co* com  $5 \text{ nm}$  de capa de *Bi*, representando 15% vol. Daqui em diante usaremos só os valores em área dos clusters de *Co* para caracterizar as amostras de *Co/Bi*.

Considerando a mesma sistemática de análise feita no *Bi* puro, faremos medidas das diferentes regiões do filme *Co/Bi* para diferentes temperaturas de aquecimento. Esta última será um parâmetro importante para mostrar que ocorrem mudanças significativas nas propriedades de transporte no *Co/Bi*.

Na Fig. 5.12 vemos as primeiras medidas feitas para a região do contato 10-11, do filme  $\text{Co}(0.7\text{nm})/\text{Bi}(5\text{nm})$ , para 4 temperaturas diferentes de aquecimento. Nas curvas vemos uma clara transição isolante-supercondutor, que denotaremos por SIT<sup>1</sup>. Esta transição é definida quando a resistência do sistema ultrapassa o valor da resistência quântica de bósons  $R_Q = h/4e^2 \approx 6.4k\Omega$ , esta comparação é feita principalmente quando  $T \rightarrow 0$ . Para este sistema o  $R_Q$  é também considerada um ponto crítico quântico (QCP)<sup>2</sup>. Na literatura mostra-se que esta transição acontece quando é mudado um parâmetro como

<sup>1</sup>Do inglês: *Superconductor-Insulator Transition*.

<sup>2</sup>Do inglês: *Quantum Critical Point*.

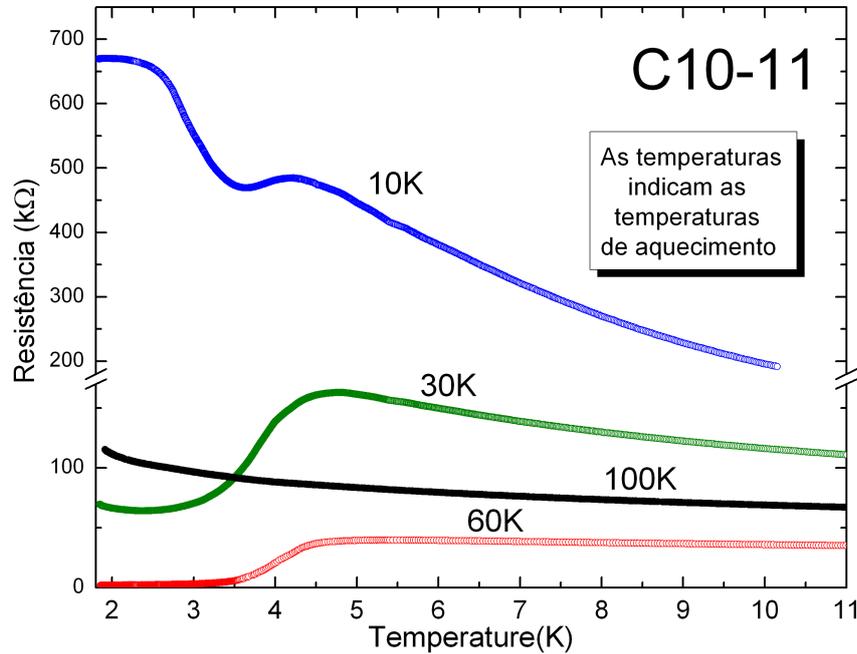


Figura 5.12: Mudanças nas medidas de resistência elétrica, para diferentes temperatura de aquecimento. Para um filme de *Bi/Co* com clusters de *Co* (que cobrem 24% da área do substrato), recobertos com 5 nm de *Bi*.

por exemplo desordem, campo magnético, etc. Em nosso caso vemos que a SIT está sendo controlada através das temperaturas de aquecimento, que atua diretamente no grau de desordem.

Voltando à Fig. 5.12, vemos que este limite  $R_Q$  é ultrapassado após o aquecimento até 60 K. Neste caso podemos considerar 2 possíveis parâmetros: i) o campo gerado pelas nanopartículas de *Co* e ii) a desordem [133], ou seja, os defeitos. Para esta primeira análise vamos considerar uma pequena influencia do campo magnético, considerando o número de defeitos como o parâmetro principal. Este diminui com o aumento da temperatura de aquecimento levando o sistema de um regime isolante para um regime supercondutor, passando pelo *QCP*. Neste caso, em contraposição às medidas do *Bi* puro, o  $T_{c0}$  parece não mudar de posição, porém a largura e forma da resistência após a transição mudam significativamente. Esta situação pode ser abordada considerando flutuações na fase supercondutora  $\phi$  ou que é mesmo que dizer flutuações no

número de pares de Cooper  $n_{CP}$  (lembrando que estes 2 operadores são conjugados complexos:  $n_j = -i[\partial/\partial\phi_j]$ ).

A flutuação no  $n_{CP}$  aconteceria na descrição em que as regiões com fase  $\phi$  estão separadas umas das outras pelos defeitos, tendo uma analogia com junções Josephson. Na medida de resistência elétrica do filme, recém preparado, ou seja, feita no máximo até 10K, teríamos um sistema com regiões (denotado com  $\phi_j$ ) muito pequenas e numerosas, tendo uma situação de pares de Cooper localizados ou, visto de outro modo, com a formação de pares com interação. Com o aquecimento, o que implica em diminuição de defeitos, o tamanho das regiões com coerência de fase aumenta, diminuindo a dispersão de  $\phi$  equivalente a um aumento nas flutuações de  $n_{CP}$ , delocalizando os pares, até atingir a coerência de fase total, ou seja, o sistema atinge a fase supercondutora. Na Fig. 5.12, vemos claramente que isto acontece após o aquecimento até 60 K. Por outro lado, na mesma figura (em curvas azuis), nas medidas feitas nos filmes recém preparados, vemos que a resistência (quando  $T \rightarrow 0$ ) vai para um valor de saturação, este fato poderia ser um sinal do chamado *Bose metal* [31].

Na Fig. 5.13 (A e B), apresentamos as curvas de resistência dos filmes recém preparados e suas derivadas, mostrando mudanças de sinal da  $dR/dT$ . No caso geral quando  $dR/dT < 0$ , isto é considerado do caráter isolante do sistema [123], ou um sinal da presença de pares de Cooper isolantes, como é sugerido por Nguyen *et al.* [60] ou também chamada de "gotículas" de elétrons ou vidro de elétrons [131]. Alguns autores chamam estes sistemas de líquido de Bose (onde a formação de pares é mediada por uma forte interação eletron-eletron). Considerando que a superfície do filme é muito rugosa (ver Fig. 5.13, C), este poderia estar associada à formação de potenciais aleatórios, como a superfície de uma "tábua de lavar"<sup>3</sup>, criando, assim, condições para aparição do efeito de localização fraca.

Na Fig.5.13 (A), região 6-7, com baixa densidade de  $Co$ , vemos um perfil

<sup>3</sup>Do inglês: *washboard potential*, potencial que aparece tipicamente em sistemas tipo junções Josephson, gerando uma fraca localização dos elétrons.

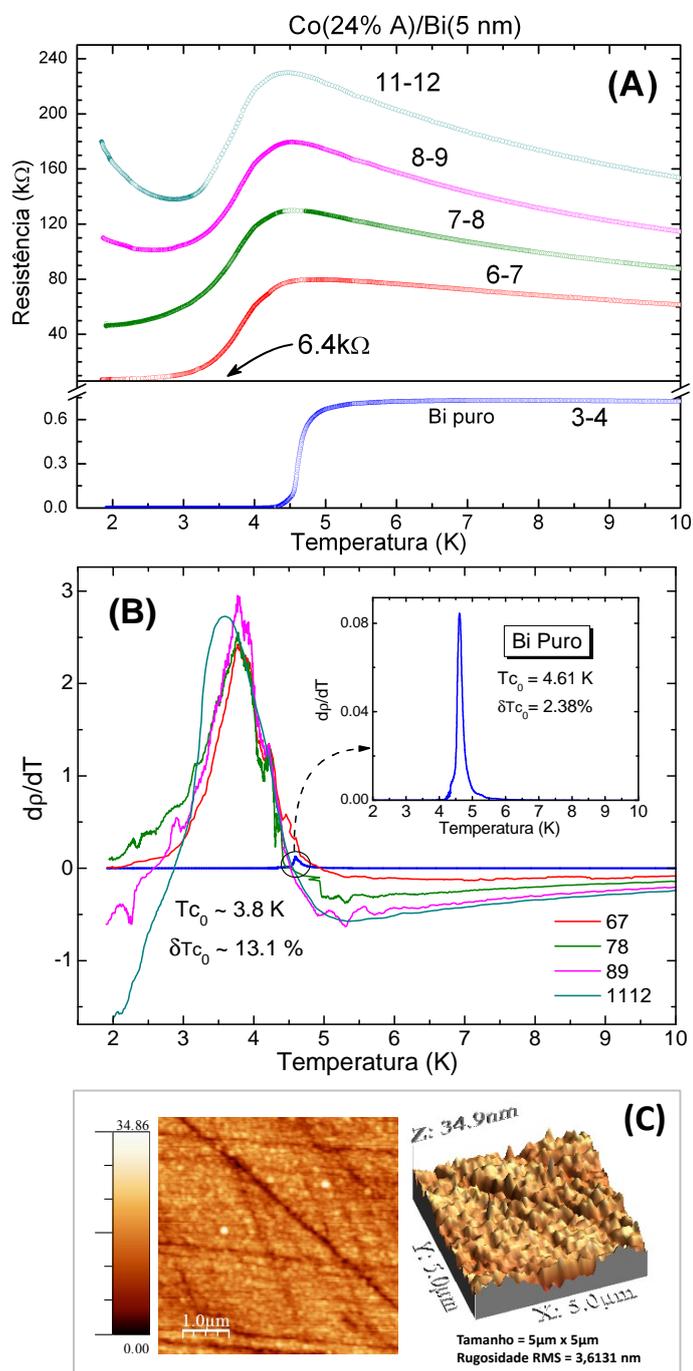


Figura 5.13: Medidas de resistência elétrica **(A)** e suas derivadas **(B)**, do filme  $Co(24\%A)/Bi(5nm)$  das regiões 3-4, 6-7, 7-8, 8-9 e 11-12. Ver o esquema das regiões na Fig. 5.7 (lado direito). Onde a densidade de cluster de Co é: 3-4 (sem), 6-7 (baixa) e 11-12 (alta). **(C)** Imagem AFM para a região 9-10.

muito próximo ao do 3-4 de *Bi* puro, mas com  $T_{c0} = 3.8K$ , porém com  $\delta T_{c0} = 0.5K$  alongado, isto é  $\delta T_{c0} \approx 13.1\%$ , apresentando uma resistividade residual diferente de zero, este fato fortalece fortemente a formação do *Bose metal*.

Nas Figs. 5.13 (A) e 5.14, temos as medidas do mesmo filme [*Co*(24%*A*)/*Bi*(5nm)], em diferentes regiões entre os contatos 6-12. Notar que a concentração de clusters de *Co* aumenta para os contatos 7-8, 8-9, 11-12, respectivamente (ver Fig. 5.7, direita). Na mesma figura observamos que todos os valores de resistência após a transição tipo supercondutora, estão acima da resistência quântica de bósons  $R_Q = 6.4k\Omega$ , limite da transição supercondutor-isolante (SIT), porém a região 6-7 e 7-8 está mais próximo de  $R_Q$ . Após o aquecimento do filme até 60 K todas as medidas (em vermelho) da resistência elétrica mostram que foi ultrapassado este limite, quando  $T \rightarrow 0$ , (ver Fig. 5.14). Neste caso, diferente do caso do *Bi* puro, com aquecimento até 60 K, a fase amorfa do *Bi* parece mais estável. Finalmente com o aquecimento até 100 K, vemos a fase supercondutora que foi estabilizada após 60 K, é completamente perdida, porém a resistência acima de temperaturas  $T > 5K$  é menor do que dos filmes levemente aquecidos e maior do que do filme aquecido até 60 K.

Consideramos que o sistema, após o aquecimento até 100 K, foi cristalizado completamente, pois a resistência elétrica aumenta continuamente (ver Fig. 5.14, curva preta) com a diminuição da temperatura, sem indicação de nenhuma transição, quando  $T \rightarrow 0$ . Isto pode ser um indício da fase isolante topológico, porque neste sistema a resistência aumenta significativamente quando  $T \rightarrow 0$ , típico em *Bi* com forte acoplamento spin-órbita intrínseco [150, 135]. Na mesma Fig. 5.14, notar que não foram incluídas as medidas de resistência para os contatos 7-8 e 11-12 (após o aquecimento até 100 K), para evitar carregar a figura. Porém, essas curvas têm a mesma forma que 8-9, sendo que 7-8 abaixo e 11-12 acima. Por outro lado, acima de  $\approx 4 K$  nenhuma das curvas se interceptam.

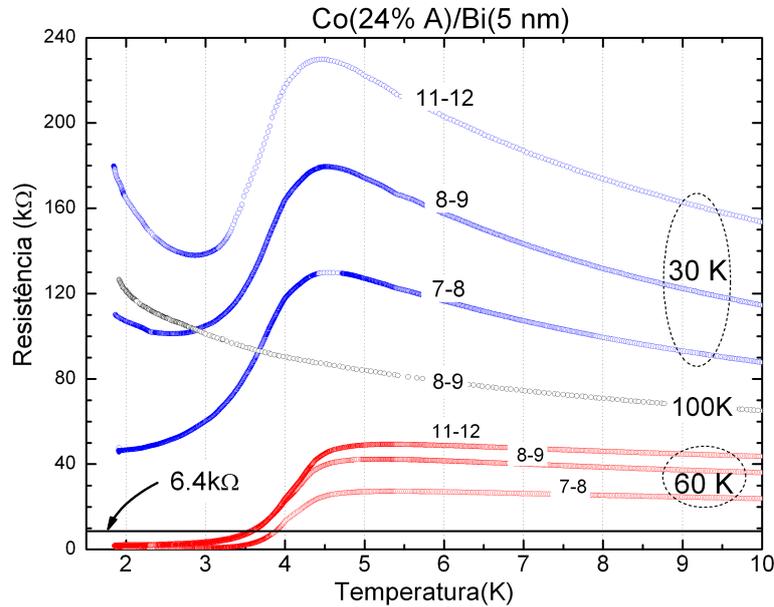


Figura 5.14: Mudanças a resistência elétrica do filme  $Co(24\%A)/Bi(5nm)$  das regiões 7-8, 8-9 e 11-12, para medidas abaixo de 30 K (em azul) e após ser aquecido até 60K (em vermelho) e finalmente após o aquecimento até 100K (em preto), neste ultimo somente é mostrada a curva para o contato 8-9, para evitar poluir a figura, mas as curvas para 7-8 e 11-12 tem a mesma forma que 8-9, porem uma abaixo e a outro acima dela, respectivamente. Acima de 4 K nenhuma das curvas se interceptam.

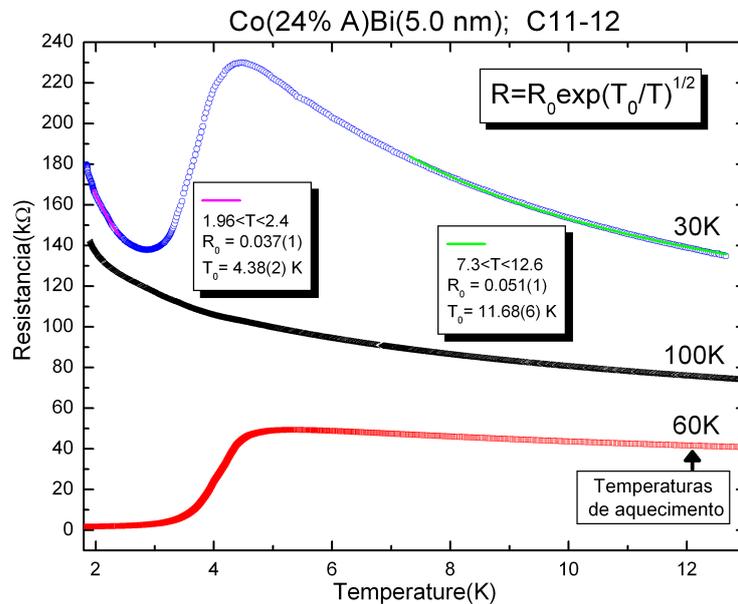


Figura 5.15: Ajustes da resistência como a equação  $R = R_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$ , da região do contato 11-12, onde  $T_0$  é a temperatura de ativação do tunelamento. No lado direito, acima das curvas, mostra-se as temperaturas de aquecimento.

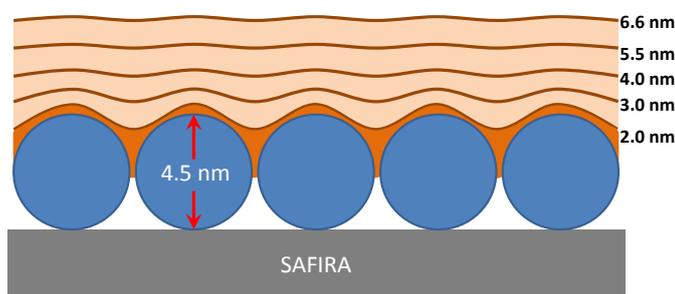


Figura 5.16: Esquema do filmes  $\text{Co}(80\%A)/\text{Bi}(2-6.6\text{nm})$

Por outro lado na região 11-12 (mostrada com ajuta na Fig. 5.15), em comparação às outras regiões, onde temos alta densidade de  $\text{Co}$ , observamos um aumento significativo na resistência elétrica do filme recém preparado (antes da transição supercondutora e quando  $T \rightarrow 0$ ) que visivelmente é da forma  $R \propto \exp(T_0/T)^a$ , termo extraído da Eq. 2.26. Isto indica que neste filme a resistência esta sendo conduzida por um fator de tunelamento (do inglês: *variable-range hopping conductivity*) [129]. Assim, a curva de resistência do contato 11-12 (ver Fig. 5.15) foi ajustado usando a Eq.  $R = R_0 \exp(T_0/T)^a$ , com  $a = 1/2$ , valor que reflete a importância da interação coulombiana. Os ajustes foram feitos em 2 intervalos,  $6.8 < T < 13$  (antes da transição) e  $2 < T < 2.8$  (depois da transição). Dos ajustes, obtivemos a temperatura de ativação  $T_0$  e  $R_0$ , antes da transição 10.66 K e 54.5 k $\Omega$  e após a transição 4.4 K e 37.5 k $\Omega$ , respectivamente.

Na Fig. 5.16 mostramos o esquema do segundo filme a ser apresentado, denominado de  $\text{Co}(80\%A)/\text{Bi}(3 - 7\text{nm})$ , onde os nanoclusters de  $\text{Co}$  estão cobrindo aproximadamente 80% da área do substrato.

Na Fig. 5.17 (A), mostramos as medidas de resistência elétrica para filmes recém preparados com três espessura diferentes de  $\text{Bi}$  3.0, 4.0 e 5.5 nm da região 9-10. Nesta figura vemos uma clara transição do regime isolante (para espessura de 3.0 nm, onde a resistência está acima da  $R_Q$ ) para o regime supercondutor (para as espessuras 4.0 e 5.5 nm). Nestas últimas curvas vemos que logo

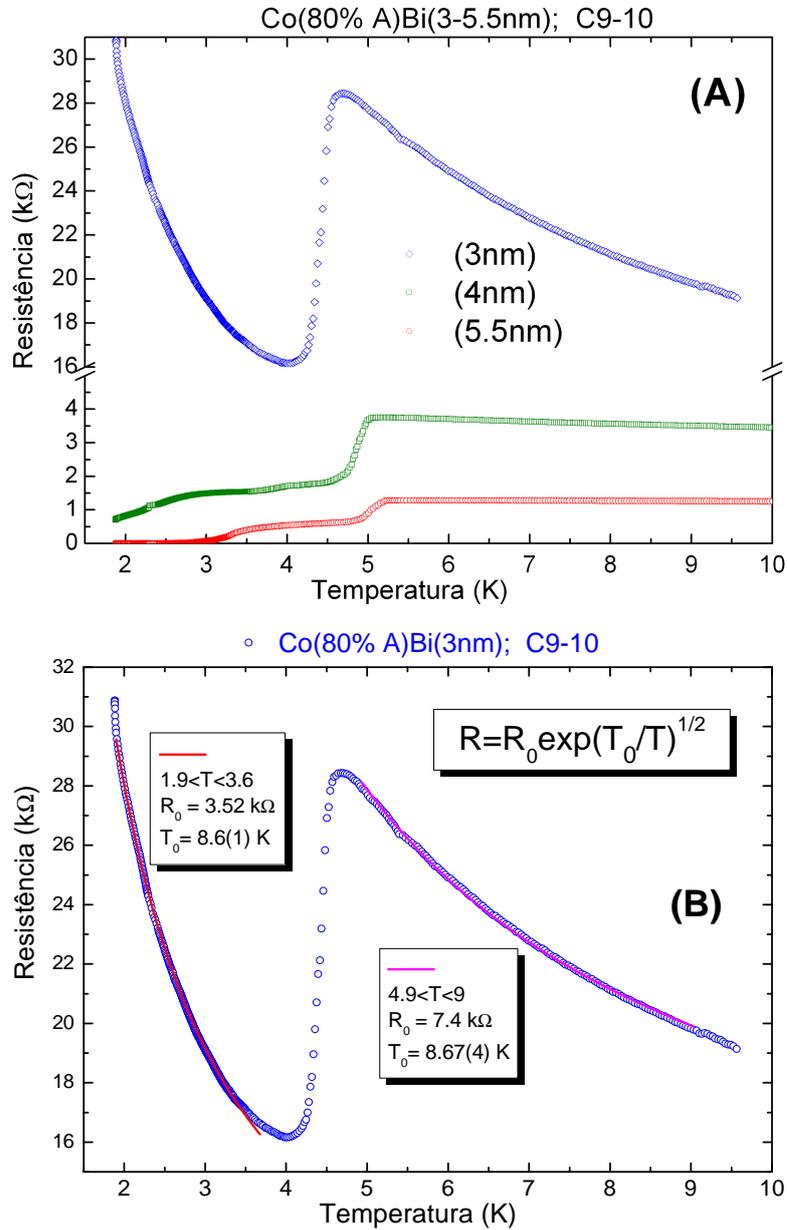


Figura 5.17: **(A)** Medidas de Resistência elétrica para filmes de  $\text{Co}(80\% \text{ A})/\text{Bi}(3\text{-}5.5\text{nm})$ . **(B)** Ajustes da resistência como a equação  $R = R_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$  para o filme  $\text{Co}(80\% \text{ A})/\text{Bi}(3\text{nm})$ . Onde  $kT_0 = E_a$  é o parâmetro característico da probabilidade de tunelamento  $\propto \exp(-E_a/kT)$ .

abaixo da transição  $T_{c_0} \sim 5K$ , há presença de 2 sutis sinais de oscilações similares aos ombros apresentados nas Figs. 5.4 (b e c) e 5.19. No sistema *Co-Pb* estes ombros são atribuídos a vórtices espontâneos [56].

Na Fig. 5.17 (B), mostramos os ajuste das curvas de resistência da região 9-10 para 3.0 nm de *Bi*, usando a equação 2.26 com  $a = 1/2$ . Os resultados do ajuste mostram que o valor da temperatura de ativação é  $T_0 \approx 8.6K$ , valor determinado antes e depois da transição, nos intervalos de temperatura  $4.9 < T < 9.0$  e  $1.9 < T < 3.6$ , respectivamente, porém a  $R_0$  diminui de 7.4 a 3.5 k $\Omega$ , respectivamente. O valor de  $R_0 = 3.4k\Omega$  é similar ao valor obtido por Stewart *et al.*,  $R_0(H) = 3k\Omega$ , para um filme de *Bi* de 1.5nm, depositado sobre um substrato com um arranjo periódico de buracos em presença de campo magnético externo [33]. Lembrando também que desta vez foi aumentada a camada de *Co* de 0.7 para 2.3 nm, aumentando assim a densidade de clusters de *Co*, que agora cobre quase 80% da área superficial do substrato. Isto de fato deve aumentar o campo médio por unidade de área no sistema ou eventualmente uma magnetização espontânea no plano. Considerando que o *Bi* recobre os clusters de *Co*, na interface poderia haver uma forte interação spin-órbita, este fator não pode ser desprezado daqui por diante. Além do mais, sabemos que as propriedades exóticas do *Bi* como a fase isolante topológico aparece quando é introduzida um forte acoplamento spin-órbita.

Também na Fig. 5.18 apresentamos medidas de resistência elétrica e suas respectivas derivadas para outras duas regiões da amostra, regiões 7-8 (Fig. 5.18 A e B) e 8-9 (Fig. 5.18 C e D). Após a deposição da camada de clusters de *Co* são realizadas deposições de *Bi* controladas de 4.0, 5.5 e 1.0 nm. Após cada deposição é feita a medida de resistência em função da temperatura, para, então, depositar a nova camada de *Bi*.

Obtivemos  $T_{c_0} = 4.88, 5.12$  e  $5.19 K$ , para o contato 7-8, com espessuras de 4.0, 5.5 e 7.0 nm, respectivamente e para o contato 8-9,  $T_{c_0} = 4.8, 5.0$  e  $5.19 K$ , respectivamente. Por outro lado nestas figuras vemos a presença de ombros

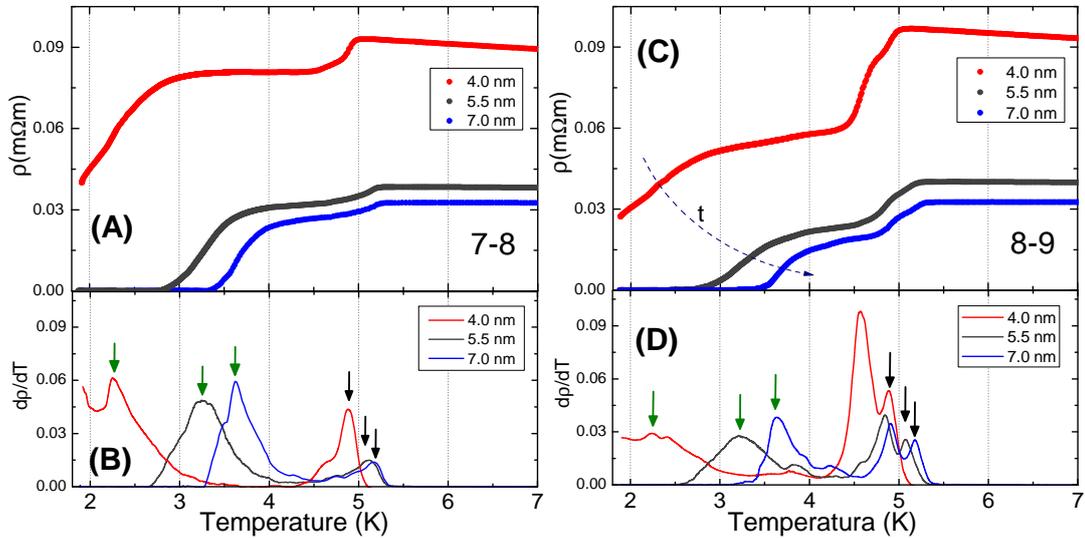


Figura 5.18: Medidas de resistividade do filme  $Co(80\% A)/Bi(4 \rightarrow 7nm)$  e suas respectivas derivadas. (A e B) contatos 7-8. (C e D) contatos 8-9. A densidade de  $Co$  na região 8-9 é ligeiramente maior que 7-8.

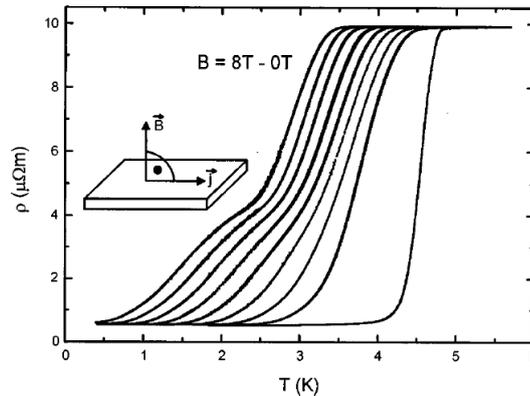


Figura 5.19: Medidas de resistividade de um filme formado por clusters de  $Bi$  de  $4.5nm$  de diâmetro, como diferentes campos aplicados, perpendicularmente ao filme. Fig. extraída de [59].

logo abaixo de  $T_{c0}$ , isto é visto mais claramente nas derivadas. Os máximos nas derivadas representam as transições entre ombros. Como já tínhamos mencionado anteriormente, este pode ser sinal de uma espécie de vórtices espontâneos. A presença de vórtices espontâneos foi observado no sistema  $Co - Pb$  ( $100 nm$ ), ver Fig. 5.4 (b e c) e para  $Bi$  puro com campo magnético perpendicular ao filme Fig. 5.19 (c) é mostrado também presença de ombros. No

primeiro caso do  $Co - Pb$ , os vórtices espontâneos são formados através das nanopartículas de  $Co$  embutido no  $Pb$  [56]. Lembrando que o tamanho, a forma e preparação dos clusters de  $Co$  são as mesmas usados no  $Co/Bi$ .

Por outro lado, como já havia sido mencionado no início deste capítulo, filmes finos supercondutores amorfos ou desordenados do tipo I, no limite 2D viram do tipo II, apresentando uma dinâmica de vórtices, acima de  $T_c$ . Abaixo de  $T_c$  ocorre um acoplamento vórtice-antivórtice, cessando assim a dinâmica de vórtices. Esta transição também é chamada de transição Kosterlitz-Thouless-Berezinski (KTB) [125]. Levando em consideração este modelo, vemos que no filme  $Co(2.3nm)/Bi(4nm)$  (ver Fig. 5.18), a dinâmica de vórtices não cessa (quando  $T \rightarrow 0$ ), frustrando assim o estado de coerência. Já para espessura de 5.5 e 7 nm de  $Bi$ , a transição  $KTB$  acontece em 2.61 e 3.26 K, respectivamente. Estes valores são similares para os contatos 7-8, 8-9 e 9-10. Temos cerca de três ombros após  $T_{c0}$  em nosso sistema, estes múltiplas ombros seriam as tentativas de minimização de energia do sistema, ou de outro modo, as tentativas do sistema de atingir a transição KTB.

Finalmente temos o filme  $Co(80\%A)/Bi(6.6nm)$ , ver Fig. 5.20, onde a densidade de nanoclusters de  $Co$ , para esta espessura nominal, cobre 100% do substrato. A primeira medida de resistência elétrica (em azul) é feita após um leve aquecimento do sistema até 30 K, isto para homogeneizar o  $Bi$  amorfo. Esta primeira medida foi feita até 47 K, onde observamos uma clara transição na curva de resistência acima de 35 K, que estaria relacionada com a cristalização do  $Bi$ . A seguir foi resfriado o sistema e novamente foi medido subindo até 100 K (curva verde). A curva descendo de 47 K se superpõe com a de subida, por isso não é mostrada na figura. Finalmente, o sistema foi aquecido até 100 K, logo resfriado e novamente repetida a medida até 300 K (em vermelho).

Na Fig. 5.20 (a), na primeira medida (em azul) vemos claramente a transição supercondutora com  $T_{c0} \approx 5K$ , e outra transição acima de 35 K, claramente vinculada à cristalização do  $Bi$ , esta transição amorfo-cristalino seria

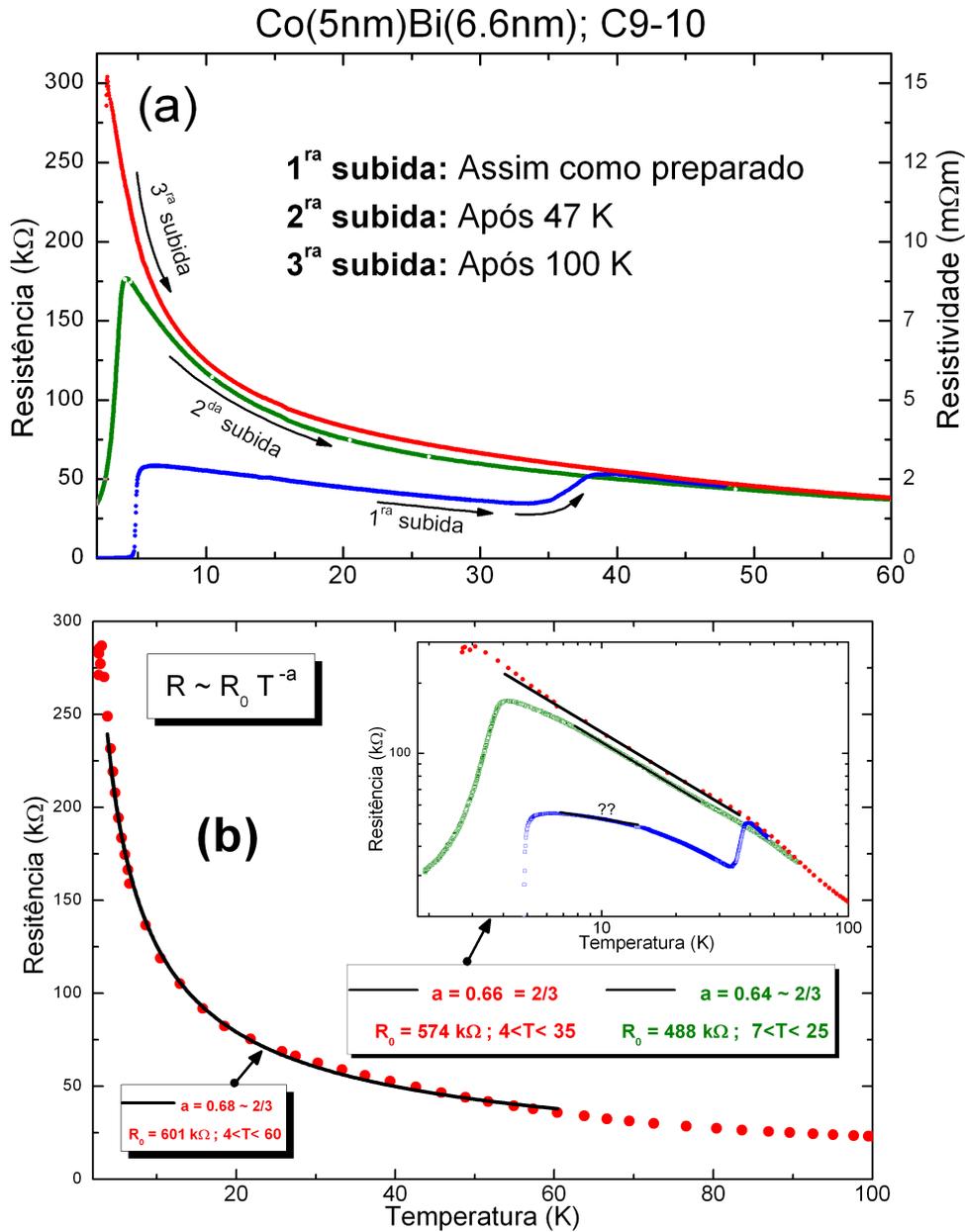


Figura 5.20: **(a)** Medidas de resistência elétrica para o filme  $\text{Co}(100\%A)/\text{Bi}(6.6\text{nm})$ , neste filmes temos aproximadamente dos monocamadas de clusters de  $\text{Co}$ , este cobre completamente área do substrato. Medidas feitas após preparação até 47K (azul), após 47 K (verde) e finalmente após 100 K (vermelho). **(b)** Ajuste feito para a curva vermelha como  $R = R_0 T^{-a}$ , onde temos  $R_0 = 601 \text{ k}\Omega$  e  $a \propto 2/3$ ,  $4 < T < 60$ . Na parte interna de **(b)** vemos as curvas em escala logarítmica. Onde foram ajustados novamente, linhas pretas, o resultados dos ajustes foram: curva verde ( $a = 0.64 \approx 2/3$ ,  $R_0 = 488 \text{ k}\Omega$  e  $7 < T < 25$ ); curva vermelha ( $a = 2/3$ ,  $R_0 = 574 \text{ k}\Omega$  e  $4 < T < 35$ ). As tentativas de ajuste como outras modalidades conhecidas da resistência tipo  $R \propto \ln T$ ,  $T^{1/2}$ , etc. não deram certo.

equivalente a uma transição metal-semimetal. Na segunda medida da resistência elétrica (em verde), para temperaturas abaixo de  $5K$ , ainda é possível observar uma transição tipo supercondutora, o que significa que ainda há *Bi* amorfo, porém com larga dispersão de fase. Na mesma Fig. 5.20 (b), onde está inserida numa figura na escala *log-log*, vemos mais claramente que resistência vai para um valor de saturação  $R_0$ , quando  $T \rightarrow 0$ . Assim podemos dizer ainda que após a  $60 K$  de aquecimento, ainda poderia haver ilhas supercondutoras isoladas, sendo assim, teríamos uma coexistência de *Bi* amorfo e cristalino. Por outro lado este comportamento também poderia estar associado ao caráter metálico na superfície do *Bi* cristalino (também chamada de corrente pura de spins), que poderia ser um sinal da exótica fase isolante topológico [150, 135]. Este comportamento do *Bi* cristalino nas medidas de resistência elétrica é muito comum no *Bi* com forte acoplamento spin-órbita. O acoplamento spin-órbita neste último filme tem que ser considerado de algum modo, pelo fato de que agora, em comparação com os filmes anteriores, temos uma camada maior de clusters de *Co*, isto é,  $5nm$  de *Co*.

Fizemos vários ajustes (linhas pretas) das medidas de resistência elétrica, inicialmente para a medida após o aquecimento até  $100 K$  (curva vermelha), ver Fig. 5.20 b, principalmente com:  $R = R_0 T^{-a}$ , onde obtivemos o melhor ajuste para  $R_0 = 601k\Omega$  e  $a \approx 2/3$ , na faixa de  $4K < T < 60K$ . As tentativas como outras modalidades conhecidas da resistência tipo  $R \propto -\ln T$ ,  $T^{1/2}$ , etc. não deram certo. Considerando que este modelo de ajuste, com lei de potência, é observado em medidas de resistência elétrica de sistemas perto de um QCP [139], porém em uma pequena faixa de temperatura; na parte interna da mesma figura (em escala *log-log*) apresentamos outros ajustes, para curva em vermelho (para  $4K < T < 35K$ ) e para curva em verde (para  $4K < T < 24K$ ). Notar, que na figura interna na escala *log-log* as curvas verde e vermelha são lineares em uma ampla faixa de temperatura. Este resultado pouco usual não era esperado. Porém, é similar ao obtido por Bollinger *et al.*

[139], onde eles usam a função universal  $R_{\square} = R_c \cdot F(|x - x_c|T^{-1/z\nu})$ , para transições de fase quântica em 2D, com  $z\nu = 1.5$ , isto é  $1/z\nu = 2/3$ . Assim nosso resultado, para  $F(u) = u$ , onde  $u \propto T^{-2/3}$ , poderia estar associado com esses sistemas. Se esta interpretação for possível, teríamos que considerar um diagrama de fase, com fases: metálica (M), supercondutora (SC), isolante (IS) e uma do tipo *Bose metal* (BM), como foi sugerida anteriormente (quando há transição tipo supercondutora com um  $\delta T_{c0}$  grande e  $R \neq 0$  quando  $T \rightarrow 0$ ). Na Fig. 5.21 apresentamos um esboço de uma possível um diagrama de fase (perto da criticalidade) para nosso sistema, onde o parâmetro  $x$  poderia ser o grau de ordem (cristalinidade) ou tensão interna da amostra. Porém, esta proposta precisa de novas medidas e amostras mais sistemáticas, só assim, será possível confirmar ou descartar essa proposta.

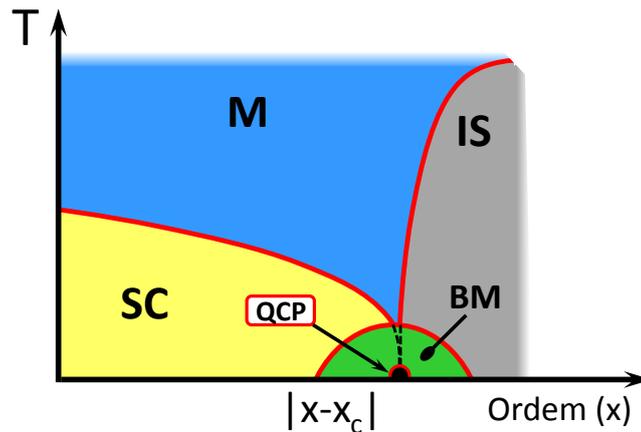


Figura 5.21: diagrama de fase, com SC (supercondutor), BM (*Bose metal*), M (metal) e IS (isolante), proposta para o sistema *Co/Bi*, em função do grau de ordem ( $x$ ) do *Bi*, onde  $x < x_c$  é amorfo e  $x > x_c$  cristalino.

Outra possível interpretação dos resultados mostrados na Fig. 5.20 poderia ser o peculiar comportamento dos isolantes topológicos dopado com impurezas. Recentemente foi mostrando que simples impurezas podem causar modificações na estrutura eletrônica superficial de um isolante topológico (TI) 3D. No caso de uma impureza magnética, as mudanças ainda são mais significativas, porém, não sendo suficiente para destruir o ponto de Dirac (só é

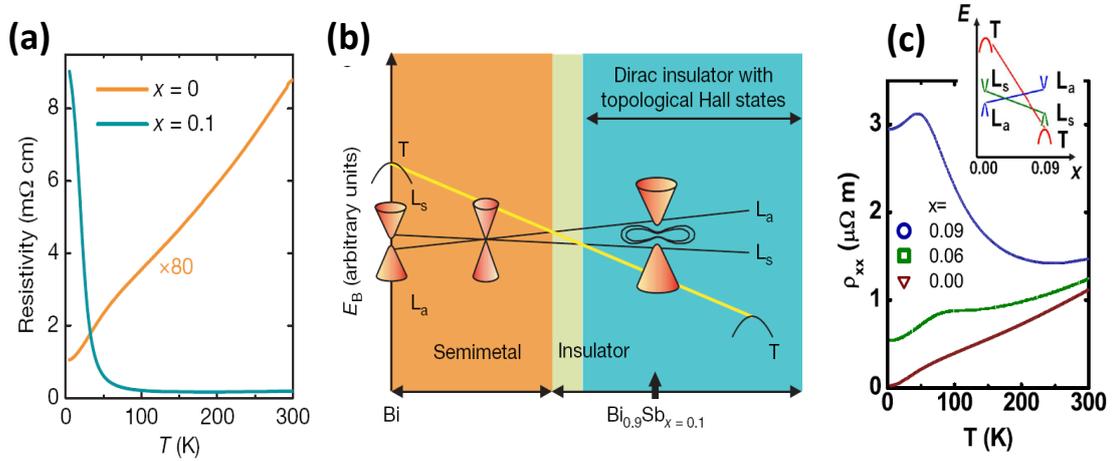


Figura 5.22: **(a)** Medidas de resistividade para *Bi* dopado com 1% de *Sb* (curva laranja) e para *Bi* puro curva azul claro. Em que é mostrada mudança da curva do tipo metálico do *Bi* como  $d\rho/dT > 0$  para um comportamento tipo isolante  $d\rho/dT < 0$ . Isto indica que é aberto um *gap* no cone de Dirac. **(b)** Modelo de mudança da estrutura de bandas e surgimento das bandas spin Hall topológicas, com o incremento do *Sb*, típica em isolantes topológicos, as Figs. foram extraídas de [150]. **(c)** Medidas de resistividade para *Bi* puro e *BiSb* como 2 diferentes concentrações de *Sb* (0.6 e 0.9%), Fig. extraída de [135]. A resistividade destes materiais são do tipo  $\ln(T)^{-1}$ , em baixas temperaturas, típico do efeito de fraca localização em 2D

aberto um *gap* nele). Além do mais, o efeito da impureza magnética gera uma textura de spin perto dela (ver Fig. 5.23 d e e), isto é devido um acoplamento RKKY anisotrópico entre as impurezas magnéticas [23].

Nos isolantes topológicos é muito comum falar de localização fraca (WL<sup>4</sup>) e fraca antilocalização (WAL<sup>5</sup>), pois nos TIs há um *gap* relativamente forte na banda 3D e um *gap* muito fraco na banda superficial 2D (Ver Fig. 5.23a). Estes efeitos competem entre si [136], tornando os TI ainda mais exóticos. Por causa do WAL na banda superficial 2D, espera-se um excelente desempenho no transporte, desde que somente esta banda participe na condutividade. Assim a detecção desses estados de superfície por meio de medidas de transporte pode parecer, à primeira vista, o caminho mais natural, porém tem-se revelado muito difícil. Medidas de resistividade mostram que esta contribuição é muito pequena e quem finalmente domina na condutividade é a banda 3D

<sup>4</sup>Do inglês: *Weak Localization*.

<sup>5</sup>Do inglês: *Weak Antilocalization*.

(Ver Fig.5.22). Isto torna o sistema do tipo isolante, as medidas de resistência elétrica mostram um aumento significativo da resistência [135, 150] quando  $T \rightarrow 0$  (ver Fig. 5.22a e c).

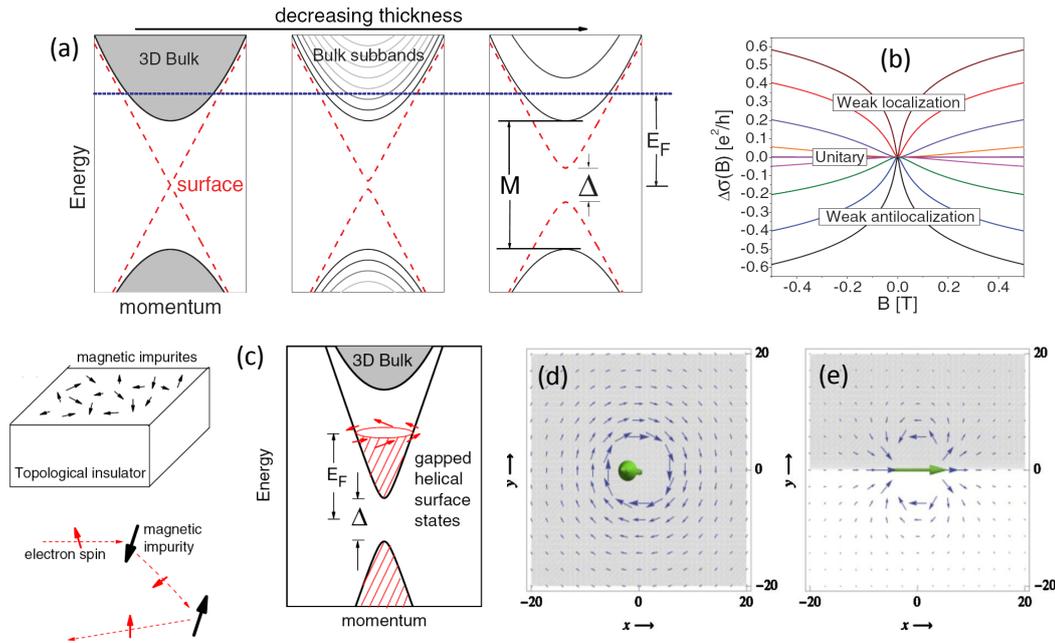


Figura 5.23: **(a)** Mudanças na estrutura de bandas de um TI, na forma de filme finos, com a diminuição da espessura. **(b)** Efeitos na magnetocondutancia (MR), como produto da competição do WA (fraca localização) e WAL (fraca antilocalização) que está relacionados com a espessura do filme. As Figs. **a** e **b** foram extraídas de [137]. **(c)** Esquema de um TI como impurezas magnéticas na superfície e o efeito de abertura de um *gap* no cone de Dirac, Fig. extraída de [136]. **(d)** e **(e)**, Efeito de impurezas magnéticas na textura local do spin dos elétrons, quando o momento magnético da impureza esta perpendicular ao plano e paralelo à superfície respectivamente. A textura local dos spins da figura **(e)** é associado diretamente com uma interação RKKY anisotrópico entre clusters, Fig. extraída de [23].

A presença do efeito WAL exige sempre que no sistema haja um forte acoplamento spin-órbita ou algum fator de dispersão. O acoplamento spin-órbita intrínseco nos estados *bulk* do TI faz com que haja inversão das bandas superficiais, gerando-se assim os estados Hall superficiais 2D ou seja WAL. Porém recentemente foi observado que o efeito WAL parece ter uma origem ambígua e também pode ser gerado nos estados 3D [137]. Esta origem ambígua do WAL estaria associada com as sub-bandas 3D mais baixas, perto do cone de Dirac. Estas sub-bandas ficariam cada vez mais discretas quando a espessura do filme

diminui [137], até virarem bandas do tipo 2D (ver Fig. 5.23a). Este caminho de levar um TI *bulk* ao limite 2D (em filmes finos) faz como que seja gerado um pequeno *gap* no cone de Dirac, efeito similar ao das impurezas. Como já tínhamos relatado anteriormente, esta discretização das sub-bandas mas baixas também estaria relacionada com filmes finos no limite 2D naturalmente apresentam defeitos, portanto é impossível obter um sistema estruturalmente homogêneo como monocristais.

Tomando em consideração estas últimas informações e olhando com mais cuidado os resultados da Fig. 5.20, vemos que após o processo de cristalização (parcial e total) temos que a curva de resistência se incrementa de forma similar quando  $T \rightarrow 0$ . Comparando com as curvas da resistência da Fig. 5.22a e c, onde o acoplamento spin-órbita intrínseco representa um papel fundamental, vemos que nossas curvas de resistência tem um caráter similar. Podemos dizer então que nossas medidas podem ser sinais do um TI. Lembrando que neste último filme, a camada de *Bi* é de 6.6 *nm* recobre uma dupla camada de nanoclusters de *Co* (5*nm*). Por outro lado, o campo magnético gerado pelos nanoclusters faz o papel do acoplamento spin-órbita, e eventualmente também uma interação RKKY entre clusters (assim como foi mostrada na Fig. 5.23 e). Assim estas considerações seriam argumentos fortes para considerar nossos sistemas *Bi – Co*, após a cristalização do *Bi*, um isolante topológico atípico.

Em contraste sabemos que por causa do WL em baixas temperaturas, a condutividade dos TIs típicos, no limite de filmes finos e levando em conta a interação elétron-elétron [138], temos que  $\Delta G \propto \ln T$ , onde  $G$  é a condutividade. Por outro lado, sabemos que  $\frac{\Delta G}{G} \approx \frac{\Delta R}{R}$ , então  $\Delta G \approx -\Delta R/R^2$ , finalmente no limite de pequenas variações podemos considerar a aproximação:  $\Delta R \propto -\Delta G$ .

Dentro do contexto dos TI, na Fig. 5.24 (onde temperatura está em escala logarítmica), apresentamos novamente as medidas de resistência elétrica do *Bi* puro, após três diferentes temperaturas de aquecimento: 10 *K*, 60 *K* e 100 *K*,

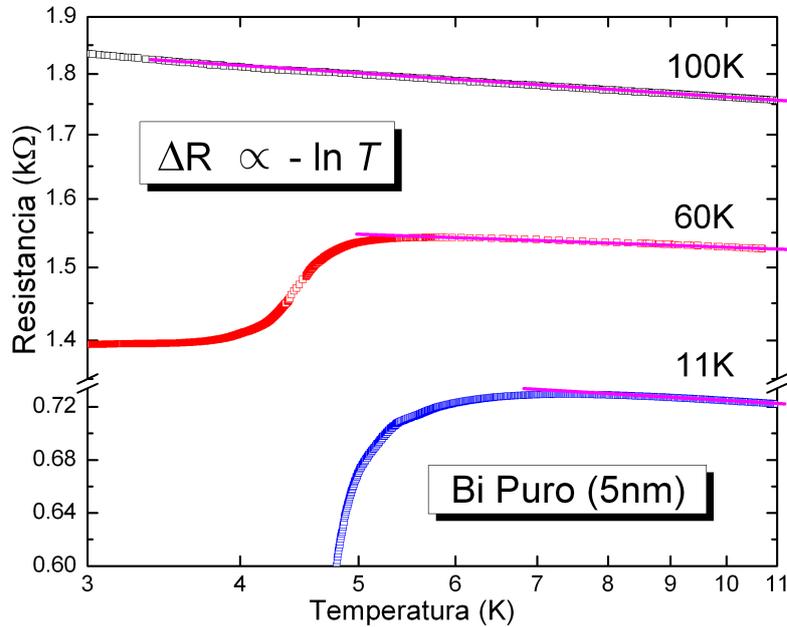


Figura 5.24: Medidas de resistência de *Bi* Puro após três diferentes temperatura de aquecimento. até 10K (em azul), até 60K (em vermelho) e até 100K (em preto). Aqui o efeito de localização fraca (WL), parece ter uma contribuição importante na condutividade como é sugerido para os isolantes topológicos como  $\Delta G \propto \ln T$ , onde  $G$  é a condutividade. E para pequenas variações temos que:  $\Delta R \propto -\Delta G$ .

em azul, vermelho e preto, respectivamente. Na curva azul e vermelho o filme apresenta sinais de supercondutividade (como foram descritos anteriormente). Porém, se olharmos as curvas acima da transição supercondutora percebemos que o caráter linear do  $\Delta R \propto -\ln T$  aumenta com o aquecimento. Na mesma figura na curva em preto, ou seja, após cristalização, vemos que a variação da resistência  $\Delta R \propto -\ln T$  é bem marcada e uma faixa maior de temperatura. Isto mostra que temos um bom ajuste com o termo WL para 2D.

Sabemos que o *Bi* puro não é tipicamente um TI, porém, em certas situações com a introdução controlada de impurezas e/ou defeitos, pode se tornar um TI. O resultados que acabamos de mostrar, sugerem fortemente que nosso filme de *Bi* policristalino, com alto grau de defeitos, também poderia ser um isolante topológico atípico.



# Capítulo 6

## Conclusões

---

### 6.1 *Fe-Ag*

Observamos a partir de espectroscopia de Mössbauer a formação de dois tipos de clusters de *Fe* em filmes de *Ag* de tamanho nanométrico, preparados por co-deposição de feixes atômicos de ferro e prata, em diversas condições de preparação e várias concentrações. Os clusters ocorrem em adição aos monômeros de *Fe* e possuem distintos parâmetros hiperfinos. Amostras contendo uma quantidade baixa de clusters revelam um mínimo de resistividade típica do efeito Kondo; aqueles que contêm uma elevada quantidade de clusters mostram um não-monotônico comportamento da resistividade, esperado em sistemas com congelamento de spin ou vidro de spin, competindo com o efeito Kondo. Congelamento de vidro de spin é também claramente visível a partir do aparente desdobramento dos campos magnéticos hiperfinos e, a partir de dados de magnetização, susceptibilidade e rotação do spin do muon. As temperaturas de transição de vidro de spin encontradas estão de acordo com estimativas de um modelo RKKY para clusters interagentes. Espectros Mössbauer com campo magnético aplicado e medidas de magnetização indicam que os momentos médios dos clusters são da ordem de  $40 \mu_B$ , ou seja, os clusters estão

formados por apenas alguns átomos, o que está de acordo como as simulações feitas por Rollman *et al.* [9, 10]. Mais informações acerca da transição de vidro de spin e momentos dos clusters com magnitude comparável são complementadas pelas recentes medidas de rotação de spin de muons de baixa energia, feitos no *Paul Scherrer Institute*, na Suíça, porem nesta oportunidade somente foram feitas medidas para o filme com 1% de Fe em Ag, que esta de bom acordo como todos os resultados mostrados anteriormente. Além disso, os nossos primeiros estudos EXAFS também são compatíveis com tamanhos de cluster extremamente pequenas. Porém, o número de primeiros vizinhos de Fe-Fe e Fe-Ag falam em favor de clusters alongados, provavelmente formados nos contornos de grãos de Ag.

O estudo do filme Fe : Ag com 1.0% de Fe, via LE- $\mu$ SR, comparado com as análises mediante medidas de resistividade, magnetização e EXAFS, todas elas revelaram um início de congelamento de spin, ou seja um regime vidro spin, abaixo de 20 K. Os espectros Mössbauer exibem dinâmica magnética parcial mesmo até 4 K. Porém acima de 20 K, os clusters de ferro aparecem superparamagnéticos na escala de tempo Mössbauer, revelando padrões não magnéticos. Em contraste,  $\mu$ SR é capaz de resolver o abrandamento das flutuações superparamagnéticas dos momentos dos clusters ao longo de uma ampla faixa de temperatura de 100 K até 10 K. O tempo de correlação de flutuação de spin segue uma lei de Arrhenius. As diferentes sensibilidades dos dois métodos de caracterização de flutuações magnéticas derivam das diferentes posições de sondas: enquanto  $\mu^+$  está em uma posição intersticial na prata, e assim, sente a flutuações magnéticas de um conjunto de momentos dos clusters magnéticos relativamente distantes, por outro lado o campo hiperfino magnético no núcleo Mössbauer é associada diretamente ao momento do cluster, onde os átomos Mössbauer estão posicionados. Isso significa que, as informações da dinâmica magnética obtida pelos dois métodos são complementares. A partir das diferenças observadas, deve ser possível distinguir vários cenários de flu-

tuação (por exemplo, com anisotropia axial ou esférica). Cálculos do modelo estão em andamento.

## 6.2 *Co/Bi*

Das medidas de resistência do filme de *Bi* puro, quando este é supercondutor, mostramos que há uma relação inversa entre  $Tc_0$  e a espessura do filme  $t$ , assim para espessuras finas a dispersão  $\delta Tc_0$  aumenta significativamente, sendo que para  $t = 6.6nm$  uma dispersão de 2.3% e para  $t = 3nm$  é de 28%. Esta dispersão seria uma indicação da flutuação do *gap* supercondutor ( $\Delta$ ), considerando que  $\Delta \propto Tc_0$ . Por outro lado, as medidas após o aquecimento até 60 K e 100 K, mostra  $\Delta G \propto -\ln T$ , comportamento típico de sistemas que apresentam efeito de localização fraca (WL), como nos isolantes topológicos (TI), o que poderia sugerir que o *Bi* puro é um TI atípico. Modelos teóricos mostraram que no limite de filmes finos as sub-bandas 3D mais baixas ficam cada vez mais discretas com diminuição da espessura e o aumento dos defeitos, virando do tipo 2D. Assim, uma parte da banda 3D ficaria do tipo WAL. Porém ainda assim estes contribuem muito pouco na condutividade, fazendo como que nas medidas de resistividade haja um aumento significativo da resistência elétrica quando  $T \rightarrow 0$ , sinais das bandas 3D onde há um caráter de fraca localização (WL).

As medidas de resistência elétrica dos filmes de *Co/Bi*, em diferentes estágios após a preparação, mostraram a transição isolante-supercondutora. Considerando que a corrente supercondutora  $j$  está relacionado com  $\phi$ , mediante:  $j = \hbar \nabla \phi$ . Assim, temos que grandes flutuações de  $\phi$  implicam em baixa condutividade, ou seja, caráter isolante do sistema, caso contrario um supercondutor. Este fato está de bom acordo como nossos resultados mostrados para o caso de *Co/Bi*, com baixas concentrações de *Co*, as medidas de resistência apresentam uma transição isolante-supercondutora em função das temperaturas de aquecimento.

Para altas concentrações de *Co*, com valor nominal de 80% da área e 3 nm

de espessura de  $Bi$ , observamos que a resistência do filme recém preparado aumenta de forma exponencial com  $R \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ , antes e após a transição "supercondutora", quando  $T \rightarrow 0$ . O ajuste feito para essa medida mostrou que a resistência é conduzida por um fator de tunelamento com temperatura de ativação  $T_0 \approx 8.6K$ . No mesmo filme, para espessuras de 4.0 e 5.5  $nm$ , observamos a presença de aproximadamente três ombros ou flutuações abaixo de  $T_{c0}$ . Estes ombros estariam relacionados com a dinâmica de vórtices no limite 2D de filmes finos, neste limite todo supercondutor de tipo I vira do tipo II, apresentando vórtices.

No filme com concentração de  $Co$ , que cobre o 100% da área do substrato, as medidas de resistência tem um comportamento não trivial, a resistência varia com  $R \propto T^{-2/3}$ , esta variação da resistência é pouco usual e bem diferente dos modelos de resistividade de metais ou semimetals tradicionais. Este comportamento que ocorre após o aquecimento de filme até 47 e 100  $K$ , sugerindo a presença da fase TI, desta vez no  $Co/Bi$ . Porém, com uma diferença grande em relação ao  $Bi$  puro, pois o efeito dos clusters de  $Co$  poderiam fazer parte desta peculiar comportamento, o momento magnético dos clusters poderia introduzir um fator spin-orbita intruduzindo no sistema comportamento como se fosse aberto um *gap* no cone de Dirac, como já foi calculado recentemente por vários grupos. Este comportamento também poderia ser sinais do exótico comportamento dos elétrons de Dirac, que foi descoberta no  $Bi$ , os fenômenos de transporte destes elétrons não poderiam ser mais explicados com os modelos tradicionais.

Uma interpretação alternativa para a dependência com lei de potência  $R \propto T^{-2/3}$ , do último filme, é que o sistema está perto de um QCP. Para um sistema em 2-D, um expoente de 2/3 é esperado. Nesse caso foi sugerido um diagrama de fase coerente com as transições SC-M e BM-IS, onde o parâmetro é o grau de ordem (cristalinidade).

# Apêndice A

## Magnetização e campo hiperfino em pequenas partículas

### A.1 Magnetização em Pequenas Partículas

Para estudar a magnetização de pequenas partículas superparamagnéticas (monodomínios) num campo magnético externo aplicado  $\mathcal{B}_{ext}$ , num contexto geral, terão que ser considerados: o momento  $\mu$ , anisotropia total  $\mathcal{K}$  e uma distribuição de tamanho de partículas, o que poderia ser equivalente a uma distribuição de momentos  $f(\mu)$ . Porém, para simplificar a análise faremos alguns cálculos em situações particulares de tamanho, distribuição, anisotropia, ver Fig. A.1.

Apesar do magnetismo ser um fenômeno essencialmente quântico e o momento angular ser essencialmente quantizado, nesta formulação, vamos considerar o momento magnético como um vetor clássico, assumindo que os momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula estão ferromagneticamente acoplados e permanecem fortemente acoplados mesmo durante uma rotação do momento total (conhecido por rotação coerente).

#### Partículas não-interagentes e sem anisotropia

**Partículas com tamanho uniforme:** Nesta formulação, a magnetização pode encontrar-se em qualquer ângulo em relação ao campo externo aplicado. Portanto, o tratamento estatístico deste sistema pode seguir a mesma formulação

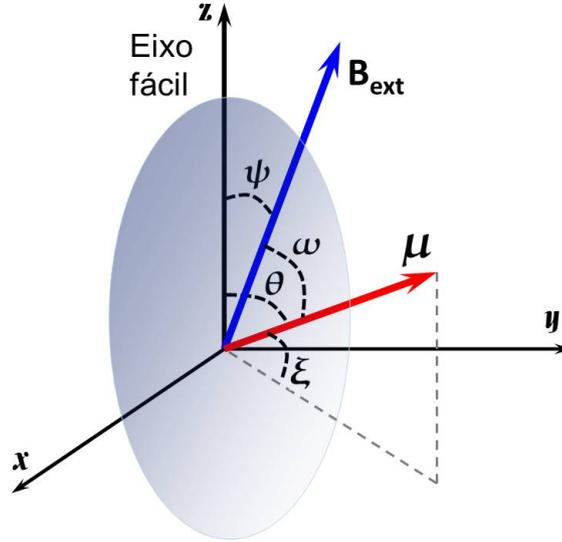


Figura A.1: Direção de momento magnético da partícula e do campo, em relação ao eixo fácil (que se encontra na direção  $z$ ), assim como a projeção do  $\mu$  no plano  $xy$ , serão usados nos cálculos da magnetização.

clássica do paramagnetismo, porem com momentos magnéticos muito maiores.

Para  $T = 0$ , o momento magnético médio é expressado por:

$$M = \sum_{i=1}^N \mu \quad (\text{A.1})$$

Onde  $N$  é o numero total de partículas. Porem si todos os momentos estivessem alinhados numa única direção teríamos que  $M = N\mu$ .

Considerando que as partículas encontram-se num banho térmico a temperatura  $T$  num campo externo ( $\mathcal{B}_{ext}$ ) na direção  $z$ , a partícula adquire energia adicional:  $E_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathcal{B}_{ext} = -\mu \mathcal{B}_{ext} \cos \theta$  e  $E_T = -k_B V$ .

Por outro lado a direção dos momentos das partículas é isotrópica, assim eles tem todas as direções  $\theta$  possíveis, em torno a  $z$ , para simplificar o cálculo usaremos coordenadas esféricas. O numero de momentos entre  $\theta$  e  $\theta+d\theta$  é proporcional a  $dA$  multiplicado pelo fator de Boltzmann.

$$dn = K dA \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = 2\pi K \exp\left(\frac{\mu \mathcal{B}_{ext} \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta \quad (\text{A.2})$$

onde  $K$  é um fator de proporcionalidade, determinado pelo fato que  $\int dn = N$ . Por outro lado usaremos o termo  $a = \mu\mathcal{B}_{ext}/k_B T$ , assim como  $\mathcal{B}_{ext} = \mathcal{B}$  temos que:

$$N = 2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{A.3})$$

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

$$M = \int \mu \cos \theta dn = 2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (\text{A.4})$$

Assim usando o valor de  $K$  da equação A.3, temos:

$$M = \frac{N\mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta} \quad (\text{A.5})$$

E finalmente

$$M = N\mu \left( \coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (\text{A.6})$$

$N\mu$  é o momento máximo que o material poderia ter, correspondente ao alinhamento perfeito de todos os momentos com o campo magnético externo. Esse valor será chamado de magnetização de saturação  $M_S$ , a equação A.6 será expressado em termos deste parâmetro:

$$\frac{M}{M_S} = \coth \left( \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu\mathcal{B}} = \mathcal{L} \left( \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} \right) \quad (\text{A.7})$$

onde  $\mathcal{L}$  é a chamada função de Langevin. A equação A.7 descreve a magnetização de partículas superparamagnéticas em função do campo externo, para uma temperatura  $T$ .

**Partículas com distribuição de tamanho:** Para esta análise será considerado que a magnetização das partículas acima da temperatura de bloqueio segue a função de Langevin da equação A.7.

Se é introduzida uma distribuição de momentos magnéticos do tipo log-normal [141, 142], que está em relação direta com uma distribuição de tamanho de partículas

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln\left(\frac{\mu}{\langle\mu\rangle}\right)\right]^2\right) \quad (\text{A.8})$$

onde  $\langle\mu\rangle$  é o momento magnético médio das partículas e  $\sigma$  é a dispersão da distribuição. Então a magnetização é obtida combinando as equações A.7 e A.8 integrando sobre todos os valores de  $\mu$ :

$$M(\mathcal{B}, T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (\text{A.9})$$

com a magnetização de saturação:

$$M_S = \int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu = N\langle\mu\rangle \quad (\text{A.10})$$

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

$$N = \int_0^\infty f(\mu) d\mu \quad (\text{A.11})$$

A partir das Eqs. A.9 e A.10 a magnetização reduzida poder ser escrita como:

$$\frac{M(\mathcal{B}, T)}{M_S} = \frac{\int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu}{\int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu} \quad (\text{A.12})$$

Para o ajuste das curvas de magnetização em função do campo externo, com a equação A.12, é necessário o uso de algum tipo de programa, assim como *Fortran*, *C++* ou eventualmente *Mathematica*.

### Partículas uniformes com anisotropia

Cálculos da magnetização para partículas pequenas, considerando os efeitos de anisotropia por meio do parâmetro  $\alpha = KV/k_B T$ , têm mostrado que se  $\alpha < 2$  os efeitos de anisotropia praticamente desaparecem e as partículas

seguem o comportamento clássico descrito pela função de Langevin equação A.7. Para o cálculo de expressões analíticas da magnetização levando em conta os efeitos da anisotropia [143, 144, 145] e considerando um sistema composto por partículas pequenas, com uma anisotropia do tipo uniaxial e com o eixo fácil de magnetização, orientado em um ângulo  $\psi$  com o campo externo aplicado,  $\mathcal{B}$ , como e mostrado na Fig. A.1.

Partindo de:

$$M(\beta, \alpha, \psi) = M_S \langle \cos \omega \rangle = M_S \frac{\partial Z / \partial \beta}{Z} \quad (\text{A.13})$$

com  $\beta = \mathcal{B}\mu/k_B T$ ,  $M_S$  a magnetização de saturação e  $\alpha = \mathcal{K}V/k_B T$ . A função de partição  $Z$  e dada por:

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(-\alpha \sin^2 \theta + \beta \cos \omega) \sin \theta d\theta d\xi \quad (\text{A.14})$$

o ângulo  $\omega$  e determinado da figura A.1:  $\cos \omega = \cos \theta \cos \psi + \sin \theta \cos \xi$ , então a equação A.14 pode ser escrita como:

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(-\alpha \sin^2 \theta + \beta \cos \theta \cos \psi + \beta \sin \theta \cos \xi) \sin \theta d\theta d\xi \quad (\text{A.15})$$

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

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \exp(\alpha \sin^2 \theta) \cosh(\beta \cos \theta \cos \psi) I_0(\beta \sin \theta \sin \psi) \sin \theta d\theta \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \int_0^{\pi/2} \exp(-\alpha \sin^2 \theta) \times \left[ \begin{array}{l} \cosh(\beta \cos \theta \cos \psi) I_1(\beta \sin \theta \sin \psi) \sin \theta \sin \psi \\ \sinh(\beta \cos \theta \cos \psi) I_0(\beta \sin \theta \sin \psi) \cos \theta \cos \psi \end{array} + \right] \sin \theta d\theta \quad (\text{A.17})$$

Se resolvermos a Eq. A.17, para o caso de anisotropia zero, logo na Eq. A.13, temos:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\cosh \beta}{\beta} - \frac{\sinh \beta}{\beta^2} \quad (\text{A.18})$$

a magnetização seria:

$$M(\beta) = M_S \left( \coth \beta - \frac{1}{\beta} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{M(\beta, \alpha)}{M_S} = \tanh \beta - \frac{1}{2\alpha} \left( \frac{\beta}{\cosh^2 \beta} + \tanh \beta \right) - \frac{\beta}{(2\alpha)^2} \quad (\text{A.20})$$

onde  $\beta = \mathcal{B}\mu/k_B T$ ,  $M_S$  a magnetização de saturação e  $\alpha = \mathcal{K}V/k_V T$

Numa situação limite quando  $\alpha \rightarrow \infty$ , temos:

$$\frac{M(\beta, \alpha \rightarrow \infty)}{M_S} = \tanh \beta \quad (\text{A.21})$$

## Partículas como anisotropia e interação

Nesta situação é usado o termo de  $T^*$  chamada de temperatura efetiva ( $T^* = T - \Theta$ ), assim

$$\beta = \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)}$$

Fazendo novamente os cálculos com este novo termo  $\Theta$  temos a nova forma da magnetização.

$$\begin{aligned} \frac{M(T, \mathcal{B}, \alpha)}{M_S} &= \tanh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) - \frac{1}{2\alpha} \left( \frac{T - \Theta}{T} \right) \times \\ &\times \left[ \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \cosh^{-2} \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) + \tanh \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \right] + \\ &+ \left( \frac{\mu \mathcal{B}}{k_B(T - \Theta)} \right) \frac{1}{2\alpha} \left( \frac{T - \Theta}{T} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

A magnitude de interação entre partículas está embutida no parâmetro  $\Theta$ , assim este valor aumenta com o tamanho de momento da partícula e a distância entre elas. Em algumas situações particulares é diretamente proporcional à concentração das impurezas magnéticas.  $\Theta$  tem o mesmo significado que na lei de Curie-Weiss [146].

## A.2 Campo hiperfino em pequenas partículas

Para pequenas partículas abaixo da temperatura de bloqueio superparamagnético o vetor magnetização permanece em uma das direções de fácil magnetização (definido pela direção  $z$ ), assim da expressão:

$$B_{obs} = B_{sat} \langle u_z \rangle \quad (\text{A.23})$$

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

$$\langle u_z \rangle = \frac{\int du_x \int du_y e^{-E(u_x, u_y)/k_B T} (1 - u_x^2 - u_y^2)^{1/2}}{\int du_x \int du_y e^{-E(u_x, u_y)/k_B T}} \quad (\text{A.24})$$

Abaixo da temperatura de bloqueio o vetor magnetização permanece perto da direção fácil magnetização e só pequenos valores de  $u_x$  e  $u_y$  são considerados. Então podemos fazer uso das aproximações  $u_z = (1 - u_x^2 - u_y^2)^{1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}(u_x^2 + u_y^2)$ . Além disso, escolhendo os eixos  $x$  e  $y$  tais que  $\partial^2 E / \partial u_x \partial u_y = 0$ , podemos substituir  $E = E(u_x, u_y)$  pelos primeiros termos da serie de Taylor:

$$E = E(u_x, u_y) = E_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right) u_x^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right) u_y^2 + \dots \quad (\text{A.25})$$

Os exponenciais na equação A.24 são pequenos para grandes valores de  $u_x$  e  $u_y$ , assim podemos fazer as integrações entre  $+\infty$  e  $-\infty$  sem introduzir erros significativos. Usando estas aproximações e integrando obtemos:

$$\frac{B_{obs}}{B_{sat}} = 1 - \frac{1}{2}k_B T \left[ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right)_0^{-1} + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right)_0^{-1} \right] \quad (\text{A.26})$$

Esta aproximação é válida somente quando a energia térmica é muito menor do que a energia da anisotropia. Considerando isto, a segunda derivada pode ser escrita como um produto do volume da partícula e a anisotropia  $\mathcal{K}_x$  e/ou  $\mathcal{K}_y$ :

$$\frac{B_{obs}}{B_{sat}} = 1 - \frac{k_B T}{2V} \left( \frac{1}{\mathcal{K}_x} + \frac{1}{\mathcal{K}_y} \right) \quad (\text{A.27})$$

onde o  $\mathcal{K}_x$  e  $\mathcal{K}_y$  são definidos como:

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right) = \mathcal{K}_x V \quad ; \quad \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right) = \mathcal{K}_y V \quad (\text{A.28})$$

Agora vamos expressar esta equação usando uma constante de anisotropia efetiva.

$$\frac{1}{\mathcal{K}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\mathcal{K}_x} + \frac{1}{\mathcal{K}_y} \right) \quad (\text{A.29})$$

Assim teremos uma expressão mas simples para campo hiperfinos dependente da temperatura e a anisotropia:

$$B_{obs} = B_{sat} \left( 1 - \frac{k_B T}{\mathcal{K}V} \right) = B_{hf}(T) \quad (\text{A.30})$$

Na Fig. 3.8, vemos um exemplo da aplicação da equação A.30.

No caso de anisotropia uniaxial temos que  $(\partial^2 E / \partial u_x^2)_0 = (\partial^2 E / \partial u_y^2)_0$ , assim usando a equação A.26, temos:

$$\frac{B_{obs}}{B_{sat}} = 1 - k_B T \left( \frac{\partial^2 E}{\partial^2 u_x} \right)_0^{-1} \quad (\text{A.31})$$

## Apêndice B

### Novas Fases Quânticas da Matéria

A existência de uma forte repulsão mútua (interação) entre os elétrons em metais, juntamente com sua alta densidade, conduz a um comportamento eletrônico coletivo exótico em temperaturas criogênicas, por exemplo, supercondutividade, magnetismo, e o efeito Hall quântico. Em energias muito altas, a equação de Schrödinger é suplantada pela equação de Dirac. Que descreve, por exemplo, os neutrinos (partículas que viajam a velocidade da luz), bem como elétrons e prótons energéticos. Parecia que a equação de Dirac não poderia ser aplicada na pesquisa em matéria condensada, que é uma área de baixas energias, quando comparadas como física de partículas de altas energias. No entanto, há muito tempo se sabe que, no ambiente complicado de um sólido cristalino, um elétron se move no campo de força de uma densa concentração de íons. Como resultado, seu movimento pode ser drasticamente alterado. Por exemplo, a massa do elétron é alterada significativamente. Em uma classe de materiais - por exemplo, grafeno e bismuto - a dispersão fundamental (como a energia do elétron cresce com seu momentum) é alterada qualitativamente. A energia torna-se linear no momento, imitando exatamente o de neutrinos e elétrons relativísticos, apesar da velocidade lenta.

Nestes sólidos, é preciso empregar a equação de Dirac. Neste universo "lento", conceitos familiares em física de alta energia - quiralidade ou lateralidade, anti-matéria, e simetria de sabor - de repente se tornam relevantes. Além disso, o ambiente de cristal também apresenta condições que são inacessíveis

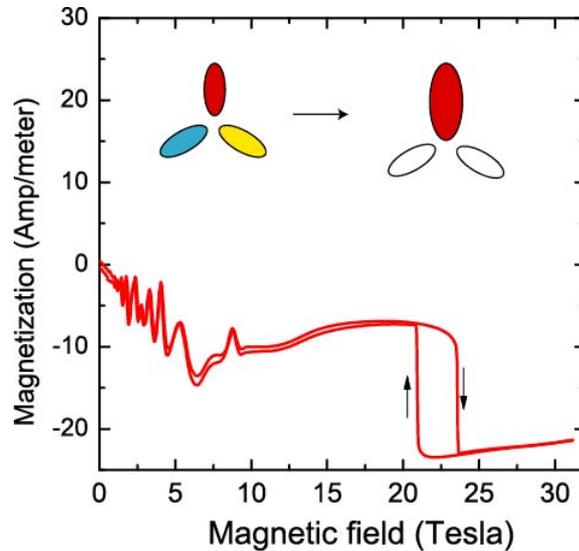


Figura B.1: Magnetização do bismuto em altos campos, a seta indica um tipo de transição de fase exótica, ainda pouco entendida.

em física de alta energia ou astrofísica. Assim, a aplicação de modestos campos magnéticos altera profundamente o comportamento dos elétrons de Dirac (para alcançar efeitos equivalentes no vácuo, seriam necessários intensos campos magnéticos encontrados apenas na superfície de uma estrela de nêutrons).

A grande diferença na escala introduz novos fenômenos eletrônicos que podem ser estudados no laboratório. Uma segunda diferença importante surge dos efeitos de interação. Considerando que os elétrons em metais comuns são extremamente eficientes na blindagem (mascaramento) da força Coulomb entre eles, os elétrons de Dirac são muito menos. Como resultado, os últimos são muito sensíveis à força de repulsão mútua, e suscetível a transições de fase eletrônicas em estados em que a energia de repulsão pode ser diminuída (Nos metais, transições eletrônicas ocorrem, por exemplo, para o estado supercondutor ou o estado ferromagnético quando a temperatura é reduzida). Os teóricos previram que os elétrons de Dirac com vales múltiplos ou sabores devem ser submetidos a uma transição de fase em um campo magnético forte.

Experimento nos últimos anos mostrou evidências transições de fases exóticas em bismuto, onde foi proposta que elétrons de Dirac vêm em 3 sabores, rep-

resentado pelo 3 equivalente "vales"(energia mínimos) que podem ser ocupados. Quando exposto a um campo magnético, os elétrons exercem um torque fraco na amostra. Para medir os sinais do torque (seria um excelente diagnóstico do estado dos elétrons), Li e Checkelsky conseguiram equilibrar um cristal de alta pureza de bismuto na ponta de um minúscula balança de ouro, e mediram a flexão na balança quando o campo magnético é alterado. Em baixos campos magnéticos, o sinal magnético detectado mostra oscilações quânticas que têm sido estudadas em bismuto (curva na figura B.1). No entanto, em altos campos, os pesquisadores observam saltos abruptos (setas), que sinalizam as transições de fase dos elétrons de Dirac para um novo estado.

### B.0.1 Isolantes Topológicos

A maioria dos estados quânticos da matéria é classificada pelas simetrias que eles quebram. Por exemplo, a cristalização da água em gelo quebra de simetria translacional ou ordenamento magnético de spins quebra de simetria de rotação. No entanto, a descoberta no início de 1980 do inteiro e fracionário efeito Hall quântico tem nos ensinado que há um novo princípio de organização da matéria quântica. No estado Hall quântico, um campo magnético externo perpendicular a um gás de elétrons bidimensional faz com que os elétrons circulem em órbitas quantizadas. O "bulk" do gás de elétrons é um isolante, mas ao longo de sua borda, os elétrons circulam em uma direção que depende da orientação do campo magnético. O estado superficial circundante do estado Hall quântico é diferente dos estados comuns da matéria, porque eles persistem mesmo na presença de impurezas. A razão disso é mais bem explicada quando expressado matematicamente (que está relacionado com a quantização das fases de Berry [148]), e não é intuitivamente óbvio, mas o efeito -corrente circundante- é real e mensurável.

Em 2006, Shou-cheng *et al.* previram este efeito (mais tarde confirmado) na borda de poços quânticos de  $HgTe$  [19, 20]. O primeiro experimentalmente

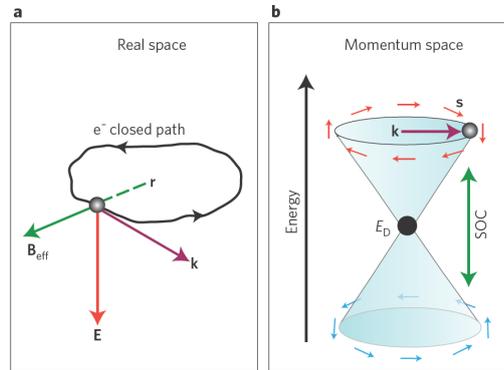


Figura B.2: Dentro de um isolante topológico. **(a)**, um elétron na posição  $r$  executa uma órbita fechada (como resultado de ser espalhado por impurezas) em um campo elétrico  $E$  experimenta um campo magnético efetivo  $B_{eff}$  acoplado ao seu spin.  $k$  é o impulso. **(b)**, Este acoplamento spin-órbita (SOC) levanta a degenerescência de spin-up e spin-down dos elétrons e resulta em um cone de Dirac no espaço dos momentos, com os spins ( $s$ ) rotando com quiralidade acima do ponto de Dirac  $E_D$ , e os spins com quiralidade oposta abaixo de  $E_D$ . Fig. extraída de [7].

realizado dos estado spin Hall quântico. Em 2007, Liang Fu e Charles Kane, da Universidade da Pensilvânia, previram que uma forma tridimensional do isolante topológico com estados superficiais condutores poderia existir em  $Bi_{1-x}Sb_x$ , uma liga em que os efeitos spin-órbita são grandes [149]. Assim, nos isolantes topológicos o efeito spin-órbita intrínseco (ver Fig. B.2), tem o papel de um campo magnético externo fazendo com que apareçam os estados superficiais não triviais. Estes estados se caracterizam por ter os elétrons circulando numa corrente pura de spin, onde os elétrons como sinal oposto circulam em direções opostas ao longo da borda [19, 20, 21, 22].

No início de 2008, as medições de foto-emissão [150] da superfície do  $Bi_{1-x}Sb_x$  da suporte à Fig. B.3, sugerindo fortemente que  $Bi_{1-x}Sb_x$  é a primeira realização de um isolante topológico em três dimensões e que sua superfície é um metal topológico em duas dimensões. Os mesmos autores e Jeffrey Teo apresentam um cálculo detalhado da estrutura eletrônica da superfície estados neste material que pode ser testada diretamente em experimentos futuros [151].

Assim, quando pensamos em topologia, normalmente pensamos de objetos

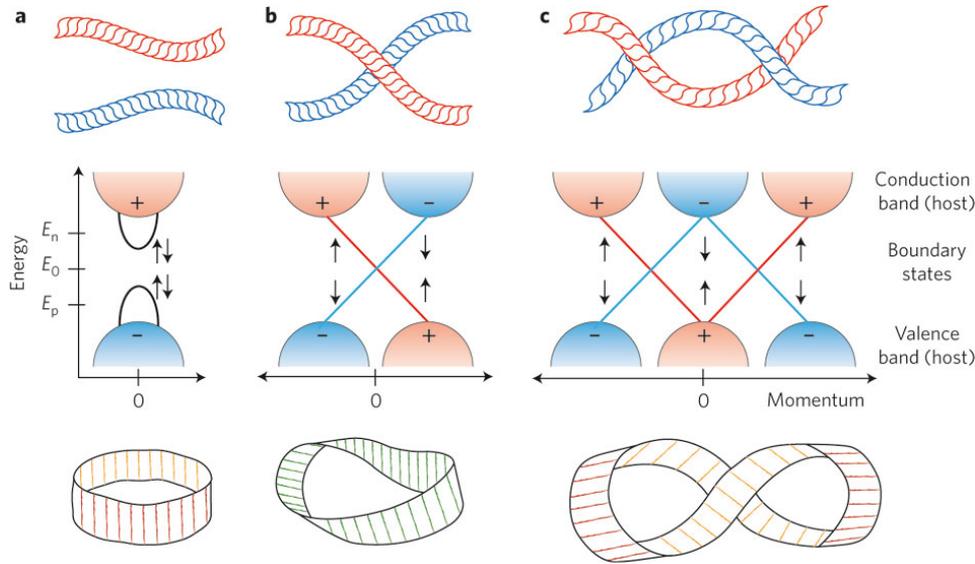


Figura B.3: (a), As bandas de condução e valência de um sólido típico 3D (seção médio). As regiões sombreadas são as bandas no sólido *bulk*, e as linhas grossas pretas são as bandas na superfície. (Comportamento semelhante é observado em um sistema 2D no limite 1D.) Em geral, a banda de condução é simétrica (vermelho), a banda de valência é antissimétrica (azul), e os spin-up e spin-down elétrons (setas pretas) tem a mesma energia (estados degenerados).  $E_n$ ,  $E_0$  e  $E_p$  são as energias de Fermi de um sólido dopado negativamente, neutro e positivamente, respectivamente. Se a energia de Fermi está entre as bandas de valência e de condução, o sólido é um isolante, se ele cruza a banda, o material irá conduzir carga elétrica. A imagem acima mostra as bandas de condução e de valência como cordas e a folha fechada na parte inferior representa a superfície de Fermi. (b), O acoplamento spin-órbita levanta a degenerescência dos spins dos elétrons e leva a outras mudanças: no *bulk*, por exemplo, a banda de condução torna-se antissimétrica (-) e a banda de valência se torna simétrica (+) para momentos positivos. As bandas superficiais (as linhas vermelha e azul) agora se cruzam entre eles, e a energia de Fermi é forçado a cruzar ambas bandas, o que resulta na condução de carga elétrica ao longo da superfície. O fluxo de carga não é impedida por obstáculos neste exemplo, porque, segundo o modelo, não é possível que os elétrons sejam retro espalhados. A corrente de elétrons em uma determinada direção é polarizado no spin, e robusta contra perturbações como a desordem e interações. (c), Incrementando ainda mas o acoplamento spin-órbita este leva a mais mudanças. Elétrons podem ser retro espalhados neste sistema. Fig. extraída de [17].

que não podem ser simplesmente transformados em outro, como uma fita normal e a fita de Möbius, ver Fig. B.3 a e b (parte inferior). A superfície metálica de um isolante topológico é diferente de uma superfície comum, porque a sua natureza metálica é protegida por certa simetria invariante. Neste sentido, não pode ser simplesmente transformado na superfície de um isolante normal.

Os esboços, parte média da figura B.3 mostram a estrutura eletrônica (energia versus momentum) para um isolante "trivial"(esquerda) e um forte isolante

topológico (à direita), como  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Em ambos os casos, há estados eletrônicos permitidos (linhas pretas) introduzida pela superfície que se encontram no *gap* do *bulk* (a banda de valência e condução *bulk* são indicados pelas linhas verde e azul, respectivamente). No caso trivial, mesmo uma pequena perturbação (por exemplo, alteraria a química da superfície) pode abrir um *gap* nos estados de superfície, mas no caso não-trivial, os estados superficiais condutores estão protegidos. Note que no isolante topológico, os estados de superfície são lineares no momento e reúnem-se em um número ímpar de pontos no espaço  $k$ .

# Bibliografia

- [1] David D. Awschalom and Michael E. Flatté, *Nature Physics* **3**, 153 (2007).
- [2] K. Ando, S. Takahashi, et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 036601 (2008).
- [3] Takeshi Seki, Yu Hasegawa, et al., *Nature Mater.* **7**, 125 (2008).
- [4] N. J. Craig et al., *Science*, **304**, 565 (2004).
- [5] Guang-Yu Guo, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 036401 (2009).
- [6] Piers Coleman, *Physics* **2**, 75 (2009).
- [7] Manoharan et al., *Nature* **403**, 512 (2000).
- [8] Oded Agam and Avraham Schiller, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 484 (2001).
- [9] G. Rollmann et al., *Comp. Mat. Sci.* **35**, 275 (2006).
- [10] Georg Rollmann et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 083402 (2007).
- [11] D. Altbir et al., *Phys. Rev. B* **64**, 012410 (2001).
- [12] O. Diéguez et al., *Phys. Rev. B* **63**, 205407 (2001).
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, p. 452, (1986).
- [14] D. Altbir et al., *Phys. Rev. B* **54**, R6823 (1996).
- [15] W. T. Herrera et al., *Phys. Rev. B* **84**, 014430 (2011).
- [16] S. Doniach, *Phys. Rev. B* **24**, 5063 (1981).
- [17] Hari C. Manoharan, *Nature Nanotechnology* **5**, 477 (2010).
- [18] Kamran Behnia, *Science* **321**, 497 (2008).
- [19] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
- [20] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, et al., *Science* **318**, 766 (2007).
- [21] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
- [22] B. A. Bernevig and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006).

- [23] Rudro R. Biswas and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. B* **81**, 233405 (2010).
- [24] Andrew Huxley et. al. *Science* **317**, 1694 (2007).
- [25] K. Behnia et al., *Science* **317**, 1729 (2007).
- [26] Huan Yang, Benoît Fauqué, et al., *Nature Communications* **1**, 47 (2010), arXiv:1004.1900v2
- [27] Zengwei Zhu, Aurelie Collaudin, et al., arXiv:1109.2774v1, set. (2011).
- [28] Matthew P. A. Fisher et al., *Phys. Rev. B.* **40**, 546 (1989).
- [29] S.L. Sondhi et al., *Rev. Mod. Phys.* **69**, 315 (1997).
- [30] Denis Dalidovich and Philip Phillips, *Phys. Rev. B.* **89**, 027001 (2002).
- [31] Philip Phillips and Denis Dalidovich, *Science*, **302**, 243 (2003).
- [32] M. D. Stewart Jr. et al., *Science* **318**, 1273 (2007).
- [33] M. D. Stewart Jr., Aijun Yin, et. al., *Phys. Rev. B* **77**, R140501 (2008).
- [34] D. H. Jones and K. K. P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **34**, 7542 (1986)
- [35] G. M. Genkinm and M. V. Sapozhnikov, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 794 (1994).
- [36] R. Skomski, R. F. Sabiryanov and S. S. Jaswal, *J. Appl. Phys.* **87**, 5890 (2000).
- [37] P. Vargas and D. Altbir, *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, 161 (1997).
- [38] P. Vargas, *Phys. Rev. B* **60**, 6541 (1999).
- [39] D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, and P. Vargas, *Phys. Rev. B* **54**, R6823 (1996).
- [40] K. Binder and A. P. Young, *Spin Glasses*, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801-976 (1986).
- [41] J. Kondo, *Progr. of Theo. Phys.*, **32**(1), 37 (1964).
- [42] D. Riegel, L. Büermann, et. al., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 316 (1989).
- [43] S. Doniach, *Physica B&C* **91**, 231 (1977).
- [44] A. Crépieux and C. Lacroix, *Physica B* **259-261**, 204 (1999).
- [45] A. Crépieux and C. Lacroix, *Phys. Rev. B* **59**, 13824 (1999).
- [46] Hang Zheng and D. L. Lin, *Phys. Rev. B* **36**, 2204 (1987).
- [47] Hao Che, D. L. Lin, Yu Xia, Hang Zheng and H. X. Li, *Phys. Rev. B* **46**, 13501 (1992).
- [48] J. A. Hertz, *Phys. Rev. B* **19**, 4796 (1979).

- [49] B. R. Coles, Proc. Summer School on Alloys of Michigan State University, p. **172** (1972).
- [50] M. G. Vavilov, L. I. Glazman, and A. I. Larkin, **68**, 075119 (2003).
- [51] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [52] Amit Ghosal, Mohit Randeria and Nandini Trivedi, Phys. Rev. B **65**, 014501 (2001)
- [53] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 1181 (1973).
- [54] A. Larkin and A. Varlamov, Theory of Fluctuations in Superconductors, revised edition, Oxford Univ. Press, Oxford, (2009).
- [55] Predrag Nikolić and Zlatko Tešanović, Phys. Rev. B **83**, 064501 (2011)
- [56] Y.T. Xing, H. Micklitz, W.T. Herrera, T. G. Rappoport, E. Baggio-Saitovitch, Eur. Phys. J. B **76**, 353 (2010).
- [57] Y. T. Xing, H. Micklitz, E. Baggio-Saitovitch, and T. G. Rappoport, Phys. Rev. B **80**, 224505 (2009).
- [58] Y.T. Xing, H. Micklitz, et al., Phys. Rev. B **78**, 224524 (2008).
- [59] C. Vossloh, M. Holdenried, and H. Micklitz, Phys. Rev. B **58**, 12422 (1998).
- [60] H. Q. Nguyen, S. M. Hollen et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 157001 (2009).
- [61] Matthew P. A. Fisher. Phys. Rev. Lett. **65**, 923(1990).
- [62] D. V. Haviland, Y. Liu, and A. M. Goldman, Phys. Rev. Lett. **62**, 2180 (1989).
- [63] Kevin A. Parendo et al., Phys. Rev. B **73**, 174527 (2006).
- [64] N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [65] A. M. Goldman and N. Marković., Physics Today **51**, 39 (1998).
- [66] W. Kohn and A. Yaniv, Phys. Rev. B **20**, 4948 (1979).
- [67] R.L. Mössbauer, Gammastrahlung in  $Ir^{191}$ , Z. Physik **151**, 124 (1958).
- [68] R. s. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle, Phys. Rev. B **128**, 2207 (1962).
- [69] M. F. Hansen, c. Bender Koch, S. Mørup, Phys. Rev. B **62**, 1124 (2000).
- [70] P. Steiner and S. Hufner, Phys. Rev. B **12**, 842 (1975).
- [71] A. L. patterson, Phys. Rev. B **56**, 978 (1939).
- [72] B. K. Teo. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Springer-Verlag, 1985.
- [73] C. A. M. Mulder, A. J. van Duyneveldt, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B **23**, 1384 (1981).

- [74] <http://www.triumf.ca/>
- [75] Wernsdorfer W, Bonet Orozco E, et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 1791 (1997).
- [76] Bødker F, Mørup S et. al., J. Magn. Magn. Mater. **925**, 177 (1998).
- [77] Brown W. F., IEEE Trans. Magn. **15**, 1196 (1979).
- [78] Coffey W. T., et al., J. Phys.: Condens. Matter **10**, 9093 (1998).
- [79] Bellouard C, Mirebeau I and Hennion M, J. Magn. Magn. Mater. **140**–**144**, 431 (1995).
- [80] Bewley R. I. and Cywinski R., Phys. Rev. B **58**, 11544 (1998).
- [81] Uemura Y. J.,  $\mu$ SR relaxation functions in magnetic materials Muon Science. (Bristol: Institute of Physics Publishing), p. 85–114 (1999).
- [82] <http://lmu.web.psi.ch/lem/index.html>
- [83] S. Rubin, M. Holdenried, and H. Micklitz. Eur.Phys.J. B **5**, 23 (1998).
- [84] H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz. Phys. Rev. B **67**, 224427 (2003).
- [85] H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz. Phys.Rev.B **67**, 094433 (2003).
- [86] H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz. J. Magn. Magn. Mater. **280**, 311 (2004).
- [87] Schenck A., Muon Spin Rotation Spectroscopy, Bristol: Hilger, (1985)
- [88] Morenzoni E., Kottmann F., et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2793 (1994).
- [89] Morenzoni E., Birke M., et al., Hyperfine Interact. **106**, 229 (1997).
- [90] H. Glückler, et al., Physica B **289**–**290**, 658 (2000).
- [91] E. Morenzoni, H. Glückler et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **192**, 254 (2002).
- [92] Wiliam Trujillo Herrera, Tese de mestrado: *Propriedades Magnéticas de nanoclusters de Fe em filmes de Ag*, CBPF, Rio de Janeiro (2007).
- [93] M. A. Morales, E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **66**, 144422, (2002).
- [94] C. Larica, E. M. Baggio-Saitovitch, S. K. Xia, J. Magn. Magn. Mater. **110** 106 (1992).
- [95] C. Peng, S. Zhang, G. Li, D. Dai, J. Appl. Phys. **76**, 998 (1994).
- [96] J. A. Gómez, S.K. Xia, E.C. Passamani, B. Giordanengo and E.M. Baggio-Saitovitch, J. Magn. Magn. Mater., **223** 112 (2001).
- [97] G. Longworth and R. Jain, J. Phys. F: Met. Phys. **8**, 993-1007 (1978)

- [98] G. Marest, H. Jaffrezic, J. Stanek, and H. Bineczycka, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **80-81**, 357 (1993).
- [99] E. M. Baggio-Saitovitch, J. Terra and J. F. Litterst, Phys. Rev. B **39**, 6403 (1989).
- [100] N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 1049(1988).
- [101] M.M. Pereira de Azevedo *et. al.*, J. Magn. Magn. Mater., **173**, 230 (1997).
- [102] S. Morup, H. Topsoe, B.S. Clausen, Phys. Scripta **25**, 713 (1982).
- [103] S. Morup, B.S. Clausen, H. Topsoe, J. de Phys. Colloq. **40** C2-78 (1979).
- [104] S. Morup *et al.*, Intern. Conf. On the Applications of the Mössbauer Effect, Jaipur, India, p.463. (1981).
- [105] T. Shinjo, Surface Sci. **12**, 51 (1991).
- [106] S. H. Baker, A. M. Asaduzzaman *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 014422 (2008).
- [107] G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo, Comp. Mat. Sci. **35**, 275 (2006).
- [108] D. Riegel, L. Büermann, K. D. Gross, M. Luszik-Bhadra, and S. N. Mishra, Phys. Rev. Lett. **61**, 2129 (1988).
- [109] M. Hanson, J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 2555 (1977).
- [110] S.N. Mishra, P. Taneja, P. Ayyub, A.A. Tulapurkar, Phys. B, **312-313**, 162 (2002).
- [111] A. Crépieux and C. Lacroix, Physica B **259-261**, 204 (1999).
- [112] C. Lacroix and M. Cyrot, Phys. Rev. B **59**, 13824 (1999).
- [113] J. F. DiTusa, K. Lin, M. Park, M. S. Isaacson, and J. M. Parpia, Phys. Rev. Lett. **68**, 678 (1992).
- [114] Guanlong Chen and N. Giordano, Phys. Rev. Lett. **66**, 209 (1991).
- [115] U. Larsen, Phys. Rev. B **14**, 4356 (1976)
- [116] J.S. Schilling, P.J. Ford, U. Larsen, and J.A. Mydosh, Phys. Rev. B **14**, 4368 (1976).
- [117] P. Munayco, J. Larrea J., Y.T. Xing, H. Micklitz and E.M. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **74**, 014423 (2006).
- [118] T.J. Jackson *et al.*, J.Phys.Cond. Matt. **12**, 1399 (2000).
- [119] Lu Li, g. Checkelsky, *et. al.*, Science **321**, 547 (2008).
- [120] Ola Hunderi, J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 2214 (1975).
- [121] B. Weitzel and H. Micklitz , Phys. Rev. Lett. **66**, 385 (1991).

- [122] Kevin A. Parendo, K. H. Sarwa B. Tan, and A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* **76**, R100508 (2007).
- [123] J. M. Valles, Jr., R. C. Dynes, and J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3567 (1992).
- [124] V. Schweikhard, S Tung et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 030401 (2007).
- [125] L. Benffato et al., *Phys. Rev. B* **80**, 214506 (2009).
- [126] L. J. Geerligs, M. Peters, et al. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 326 (1989).
- [127] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [128] E. Abrahams, P. W. Anderson et al., *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
- [129] I. S. Beloborodov et al., *Phys. Rev. B* **72**, 125121 (2005).
- [130] A. Brooks Harris et. al., *Phys Rev.* **157**, 295 (1967)
- [131] M. M. Rosario and Y. Liu, *Phys. Rev. B* **65**, 094506 (2002).
- [132] B. Weitzel, A. Schreyer and H. Micklitz, *Europhys. Lett.* **12** (2), 123 (1990).
- [133] J. A. Chervenak and J. M. Valles Jr. *Phys. Rev. B* **61**, R9245 (2000).
- [134] D. Hsieh, D. Qian et al., *Nature* **452**, 970 (2008).
- [135] A. A. Taskin and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B* **80**, 085303(2009).
- [136] Hai-Zhou Lu et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 076801 (2011).
- [137] Hai-Zhou Lu et al., *Phys. Rev. B* **84**, 125138 (2011).
- [138] Jian Wang et al., *Phys. Rev B* **83**, 245438 (2011).
- [139] A. T. Bollinger et al., *Nature*, **472**, 458 (2011),
- [140] Eduardo Fradkin et. al., *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**:153-178 (2010).
- [141] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, 6086 (1997).
- [142] M. Respaud, J. M. Broto, et al., *Phys. Rev. B* **57**, 2925 (1998).
- [143] D.A Garanin, *Phys. Rev. B* **54**, 3250 (1996).
- [144] P. J. Cregg, L. Bessais, *J. Magn. Magn. Mat.* **202**, 554 (1999).
- [145] R.W. Chantrell, N.Y. Ayoub, J. Popplewell, *J. Magn. Magn. Mat.* **53**, 199 (1985).
- [146] M. El-Hilo, R.W. Chantrell, K. O'Grady, *J. Appl. Phys.* **84**, 5114 (1998).
- [147] Christian R. Ast and Hartmut Höchst, *Phys. Rev. Lett* **87**, 177602 (2001).
- [148] J. E. Avron, D. Osadchy, and R. Seiler, *Phys. Today* **56**, 38 (2003).

- [149] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [150] D. Hsieh, D. Qian, et al., *Nature* **452**, 970 (2008).
- [151] J. C. Teo, L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **78**, 045426 (2008).
- [152] Edson Passamani Caetano, Tese de mestrado *Filmes  $Pb_{1-x}Fe_x$  estudados por Espectroscopia Mössbauer*, CBPF, Rio de janeiro (1993).
- [153] Edson Passamani Caetano, Tese de doutorado *Estudo das propriedades magnéticas de filmes finos, sob forma de ligas e multicamadas, através da espectroscopia Mössbauer do  $^{57}Fe$  e do  $^{151}Eu$* . CBPF, Rio de janeiro (1996).
- [154] Marco Antonio Morales Torres, Tese de mestrado *Estudo da formação de Momento Magnético no Fe Diluído em Matrizes de Ag, Pb e Yb sob a Forma de Filmes*. CBPF, Rio de janeiro (1997).
- [155] Marco Antonio Morales Torres, Tese de doutorado *Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas de Filmes ( $Cd:Fe$  e  $Zn:Fe$ ) e Multicamadas ( $Fe/Zn$  e  $Fe_{81}Ni_{19}/W_{90}Ti_{10}$ )*. CBPF, Rio de janeiro (2001).
- [156] Pablo Munayco S., Tese de mestrado *comportamento Magnético de nanopartículas de Fe em filmes de Cd*. CBPF, Rio de janeiro (2003).
- [157] Pablo Munayco S., Tese de doutorado *Nanopartículas de Fe em filmes de metais não magnéticos Ag, Cd e Zn*. CBPF, Rio de janeiro (2006).
- [158] Donald L. Smith, *Thin Film Deposition, Principles and Practice*, By MacGraw-Hill, Inc., ISBN 0-07-058502-4, (1995).
- [159] Matthias Wutting and Xiangdong Liu, *Ultra thin Metal Films, Magnetic and Structural Properties*, in Springer Tracks in Modern Physics, ISBN 3-540-58359-9, 0081-3869 (2004).
- [160] Dino Fiorani, *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, in Springer, series: Nanostructure Science and Technology, ISBN 0-387 23279-6, (2005).