

**Tese de Mestrado**

**Comportamento Magnético de Nanopartículas  
de Fe em Filmes de Cd**

Pablo Edilberto Munayco Solorzano

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

Rio de Janeiro, Julho de 2003.



## **Agradecimentos**

Nestas linhas gostaria de agradecer a todas aquelas pessoas que de alguma maneira fizeram possível alcançar meu objetivo.

Gostaria de dar meu agradecimento pessoal e sincero à Profa Elisa Baggio Saitovitch, pelo apoio, incentivo dedicada na minha formação e pela orientação da tese.

Ao Dr. Dalber Sánchez, não somente pela valiosa ajuda brindada durante a realização e discussão deste trabalho, como também pela demonstração dessa amizade sincera.

Ao Dr. Marcos Morales pelas primeiras coisas que aprendi no laboratório de filmes finos e pela amizade.

Aos Dr. H. Micklitz e Dr. M. Ghafari pelas proveitosas discussões e pelo interesse no presente trabalho.

Gostaria aos Srs. Henrique Duarte de Fonseca, Ivanildo e Vicente que fazem parte do excelente corpo técnico da criogenia.

Gostaria de agradecer a todos os grandes novos amigos aqui em Rio de Janeiro, que estiveram sempre presentes e com os quais sempre pudemos contar. e pelos momentos maravilhosos em que passamos: Yony Milla, César Castromonte, Julio Larrea, Ada Lopez, Henrique Filho, Valberto Pedruzi, Jorge Luis, Shigueo, Profas: Rosa Scorzelli, Izabel Souza, Magda Fontes, Ana Paula Alvarenga; Profs: Armando Biondo, Alexandre Mello, Wilson Vanoni e todos que não citei aqui, mas fazem parte dos outros laboratórios do CBPF. A meus amigos de sempre que dia a dia me mostraram sua amizade: Erika Abigail, Rosario del Pilar, Carlos Sánchez, Alex Caytuero

À minha família pelo encorajamento e pelo imenso apoio em todos estes anos que fique afastado de casa.

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

## Sumário

	<b>Pág.</b>
Agradecimentos.....	III
Sumário .....	IV-V
Lista de figuras.....	VI-VIII
Lista de tabelas.....	IX-X
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 1</b> – Impurezas de Fe em matrizes metálicas .....	<b>4</b>
<b>Capítulo 2</b> – Procedimentos experimentais.....	<b>8</b>
2.1 – Congelamento do vapor.....	8
2.1.1 – Criostato evaporador.....	8
2.1.2 – Preparação dos filmes.....	11
2.2 – Espectroscopia Mössbauer.....	13
2.2.1 – Espectrômetro Mössbauer.....	13
2.2.2 – Técnica de ajuste de espectros Mössbauer.....	16
2.2.3 – Criostato para medidas Mössbauer com campo magnético externo ( <i>Superconducting Magnet System</i> ).....	17
2.3 – Susceptibilidade Magnética e magnetização.....	19
2.3.1 – Magnetômetro SQUID.....	20
2.4 – Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	21
2.4.1 – Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	22
2.5 – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	22
<b>Capítulo 3</b> – Apresentação dos resultados.....	<b>24</b>
3.1 – EDS por Microscopia eletrônica.....	24
3.2 – Espectroscopia Mössbauer.....	27

3.2.1 - Filme Fe <sub>1,5</sub> .....	28
3.2.1.1 – Medidas com Campo Magnético Externo Aplicado.....	33
3.2.2 – Filme Fe <sub>6</sub> .....	35
3.2.2.1 – Medidas com Campo Magnético Externo Aplicado.....	38
3.2.3 – Filme Fe <sub>9</sub> .....	40
3.2.4 – Filme Fe <sub>18</sub> .....	43
3.3 – Medidas de magnetização.....	45
3.4 – Difração de raios-X.....	48
3.5 – SAXS .....	48
<b>Capítulo 4 – Discussão.....</b>	<b>50</b>
4.1 – Aspectos estruturais.....	51
4.2 – Caracterização magnética.....	54
4.3 – Tamanho das partículas.....	55
4.3.1 – Espectroscopia Mössbauer.....	55
4.3.2 – Magnetização.....	61
4.3.3 – Espalhamento de raios X a baixo ângulo.....	62
4.3.4 – Difração de raios-X.....	66
4.4 – Temperatura de Debye.....	67
4.5 – Temperatura de bloqueio.....	68
4.6 – Anisotropia.....	70
<b>Capítulo 5 – Conclusões.....</b>	<b>73</b>
Apêndice A – Espectroscopia Mössbauer.....	75
Apêndice B – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo.....	91
Apêndice C – Programa de ajuste de curvas de magnetização.....	96
Apêndice D – Programa de cálculo da temperatura de Debye.....	97
<b>Referências.....</b>	<b>98</b>

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
1.1 – Densidade local de estados (LDOS) obtidos usando o esquema RS-LMTO-ASA para (a) Fe em Al, (b) Fe em Zn, (c) Fe em Cd. A linha sólida representa o limite de Stoner ( $1/I$ ) para $N(E_F)$ acima da qual a impureza tende a ser magnética <sup>[14]</sup> .....	5
1.2 – Dados experimentais e teóricos para o deslocamento isomérico do Fe em metais como uma função do raio da esfera de Wigner Seitz (WS) da matriz, figura extraída do original de Terrazos <sup>8</sup> .....	6
1.3 – Diagrama de fase do sistema Fe-Cd.....	7
2.1 – Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises <i>in situ</i> dos filmes.....	10
2.2 – (a) Vista lateral do cabeçote na posição de evaporação sobre o cristal C', (b) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação dos materiais.....	11
2.3 – Corte transversal da câmara de evaporação visto de cima.....	12
2.4 – Diagrama do espectrômetro Mössbauer.....	15
2.5 – Criostato Oxford - <i>Superconducting Magnet System</i> .....	18
2.6 – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	21
2.7 – Vista esquemática da montagem experimental (SAXS).....	23
3.1 – Espectros de EDS e MEV para o filme (a) Fe <sub>1,5</sub> ; (b) Fe <sub>6</sub> ; (c) Fe <sub>9</sub> ; (d) Fe <sub>18</sub> .....	25-26
3.2 – Espectro Mössbauer <i>in-situ</i> , do filme Fe <sub>1,5</sub> recém preparado, medido a 77 K.....	28
3.3 – Espectros Mössbauer <i>in-situ</i> do filme Fe <sub>1,5</sub> na faixa de temperatura $300\text{ K} \geq T \geq 77\text{ K}$ .....	29
3.4 – Áreas de absorção relativas dos diferentes sítios correspondentes ao filme Fe <sub>1,5</sub> .....	30
3.5 – Espectros Mössbauer <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>1,5</sub> na faixa de temperatura $300\text{ K} \geq T \geq 4,2\text{ K}$ .....	31
3.6 – Espectros Mössbauer <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>1,5</sub> com diferentes campos magnéticos externos.....	34
3.7 – Espectros Mössbauer <i>in-situ</i> do filme Fe <sub>6</sub> a 77 K e 300 K.....	35

<b>3.8</b> – Espectros Mössbauer <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>6</sub> na faixa de temperatura 300 K ≥ T ≥ 4,2 K.....	36
<b>3.9</b> – Espectros Mössbauer <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>6</sub> a 30 K sob campo magnético externo aplicado.....	38
<b>3.10</b> – Espectros Mössbauer <i>in-situ</i> do filme Fe <sub>9</sub> a 77 K e 300 K.....	40
<b>3.11</b> – Espectros Mössbauer <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>9</sub> a 300 K e 4,2 K.....	41
<b>3.12</b> – Espectros Mössbauer <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>18</sub> na faixa de temperatura 200 K ≥ T ≥ 1,5 K.....	43
<b>3.13</b> – Curvas de magnetização do filme Fe <sub>1,5</sub> a diferentes temperatura.....	45
<b>3.14</b> – Susceptibilidade magnética em função da temperatura para os filmes Fe <sub>1,5</sub> , Fe <sub>6</sub> e Fe <sub>9</sub> . .....	46
<b>3.15</b> – Curva de magnetização em função do campo para os filmes Fe-Cd .....	46
<b>3.16</b> – Distribuição de momentos magnéticos das partículas dos filmes Fe-Cd obtidos do ajuste das curvas de magnetização em função do campo mostrada na Figura 3.15.....	47
<b>3.17</b> – Padrões de difração de raios X de todos os filmes Fe-Cd a temperatura ambiente. Todos os picos assinalados com ● correspondem ao Cd-hcp.....	48
<b>3.18</b> – Curvas de espalhamento de raios X a baixo ângulo para os filmes Fe <sub>6</sub> e Fe <sub>9</sub> .....	49
<b>4.1</b> – Espectro Mössbauer <i>in situ</i> do filme Fe <sub>0,006</sub> Cd <sub>0,994</sub> preparado a 16 K medido a 7 K e 300K <sup>20</sup> .....	50
<b>4.2</b> – Áreas de absorção relativas a 77 K dos diferentes sítios observados nos filmes Fe-Cd m função da concentração de Fe.....	52
<b>4.3</b> – Deslocamento isomérico a 77 K dos diferentes sítios observados nos filmes Fe-Cd em função da concentração de Fe.....	53
<b>4.4</b> – Desdobramento quadrupolar a 77 K dos diferentes sítios observados nos filmes Fe-Cd em função da concentração de Fe.....	54
<b>4.5</b> – Gráfico de $B_{hf} + B_{ext}$ em função de $B_{ext}^{-1}$ para o filme: (a) Fe <sub>1,5</sub> (B) Fe <sub>6</sub> .....	59
<b>4.6</b> – Gráfico de Guinier para o análise de SAXS, para as amostras (a) Fe <sub>6</sub> e (b) Fe <sub>9</sub> .....	64
<b>4.7</b> – Gráfico de Porod , para o análise de SAXS para as amostras (a) Fe <sub>6</sub> e (b) Fe <sub>9</sub> .....	65
<b>4.8</b> – Diâmetros da partícula de Fe obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas na tese, em função da concentração de Ferro nos filmes Fe-Cd.....	67
<b>4.9</b> – Fator f normalizado do filme Fe <sub>1,5</sub> em função da temperatura.....	68

<b>4.10</b> – Calculo da temperatura de bloqueio do filme Fe <sub>1,5</sub> utilizando o método III.....	69
<b>4.11</b> – Constante de anisotropia $K_{eff}$ para as partículas de Fe em função do inverso do diâmetro ( $1/d$ ).....	71

## Lista de Tabelas

	<b>Pág.</b>
<b>3.1</b> – Amostras, concentração determinada por EDS (% at. Fe). Também se indica a identificação respectiva dos filmes.....	27
<b>3.2</b> – Parâmetros hiperfinos <i>in-situ</i> do filme Fe <sub>1,5</sub> , obtidos do ajuste dos espectros em função da temperatura.....	29
<b>3.3</b> – Parâmetros hiperfinos <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>1,5</sub> obtidos do ajuste dos espectros em diferentes temperaturas. ....	32
<b>3.4</b> – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros do filme Fe <sub>1,5</sub> sob campo magnético externo a 20 K.....	33
<b>3.5</b> – Parâmetros hiperfinos <i>in-situ</i> do filme Fe <sub>6</sub> obtido dos ajustes dos espectros a 77 K e 300 K. ....	35
<b>3.6</b> – Parâmetros hiperfinos <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>6</sub> das diferentes componentes em função da temperatura.....	37
<b>3.7</b> – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros do filme Fe <sub>6</sub> obtidos sob campo magnético externo a 30K.....	39
<b>3.8</b> – Parâmetros hiperfinos <i>in-situ</i> do filme Fe <sub>9</sub> obtidos do ajuste dos espectros mostrados na figura 3.10.....	40
<b>3.9</b> – Parâmetros hiperfinos <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>9</sub> dos sítios paramagnéticos [D(II) e D(III)] e magnéticos [S(I) e S(II)] em função da temperatura.....	42
<b>3.10</b> – Parâmetros hiperfinos <i>ex-situ</i> do filme Fe <sub>18</sub> dos espectros obtidos a diferentes temperaturas (figura 3.12).....	44
<b>4.1</b> – Parâmetros hiperfinos para o filme Fe <sub>0,006</sub> Cd <sub>0,994</sub> <sup>20</sup> .....	51
<b>4.2</b> – Momento magnético das partículas, valor de saturação do campo magnético interno, das duas componentes dos filmes Fe <sub>1,5</sub> e Fe <sub>6</sub> .....	58
<b>4.3</b> – Momento magnético, numero de átomos, diâmetro e volume das partículas de Fe nos sítios substitucionais e intersticiais nos filmes Fe <sub>1,5</sub> e Fe <sub>6</sub> .....	60
<b>4.4</b> – Momento magnético das partículas, volume, diâmetro e numero de átomos obtida dos ajustes das curvas de magnetização.....	62
<b>4.5</b> – Raios de giro, raios mínimo e máximo em Å das partículas obtidos da análise das curvas de Guinier. ....	63

<b>4.6</b> – Temperaturas de bloqueio dos filmes Fe-Cd, obtidos pelos diferentes métodos (ver texto).....	69
<b>4.7</b> – Constantes de anisotropia calculado usando a relação 4.8 para os filmes Fe-Cd.....	70

## Resumo

Neste trabalho serão apresentados os estudos do comportamento magnético das nano partículas de Fe embebidas na matriz de Cd.

Os Filmes  $^{57}\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}$ , com  $x : 1,5, 6, 9, 18$  foram preparados usando o método da condensação de vapor sobre um substrato de Kapton à temperatura de 77 K. Os filmes são caracterizados por Espectroscopia Mössbauer *in situ* e *ex situ* num intervalo de temperatura de 1,5 K a 300 K, e com campo magnético externo aplicado de 1T a 7 T, medidas de magnetização em função da temperatura, microscopia eletrônica de varredura, medidas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), Raios X e espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS)

EM do  $^{57}\text{Fe}$  em filmes, recém preparados, de  $^{57}\text{Fe}:\underline{\text{Cd}}$  apresentaram duas componentes superparamagnéticas: um dubleto (IS = 0,62mm/s; DQ = 0,65 mm/s), associado a átomos de Fe isolados na matriz em sítios substitucionais (monômeros de Fe), e um outro dubleto (IS = 0,33mm/s; DQ = 0,65 mm/s) atribuído a clusters de Fe.

O aquecimento dos filmes de  $^{57}\text{Fe}:\underline{\text{Cd}}$  até 300 K, leva à formação de nano partículas que apresentam um comportamento superparamagnético, com uma temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) de 10 K; uma fração destas partículas tem  $T_B < 1,5$  K.

EM obtidos acima de  $T_B$ , com campo magnético aplicado de 7 T, e medidas magnetização e susceptibilidade magnética com SQUID, em função da temperatura, permitem determinar os valores médios do momento magnético e do diâmetro das nano partículas de Fe, tanto para o filme de  $^{57}\text{Fe}:\underline{\text{Cd}}$ .

Os valores encontrados de 16 e 75  $\mu_B$ , indicam que estamos tratando de nano partículas de Fe com diâmetros de 0,5 e 1 nm respectivamente.

# Introdução

Nanopartículas metálicas são pequenos cristais com dimensões de algumas dezenas de nanômetros, tipicamente menores que 100 nm, e composto por uma fração significativa de átomos<sup>1</sup>. Estas características fazem com que as propriedades sejam diferentes, e normalmente superiores, às dos materiais policristalinos convencionais (magnetoresistência gigante, grãos com dimensões maiores que 100nm)<sup>2</sup>.

A estrutura local, e as propriedades magnéticas de materiais de tamanhos nanométricos são significativamente diferentes daqueles que correspondem ao *bulk*.

Por exemplo, os precipitados nanométricos de Fe, em Cu adquirem uma estrutura cúbica de face centrada, fcc, (Fe- $\gamma$ ). A estrutura tetragonal de face centrada, fct, de nanopartículas de Fe pode ser estabilizada por co-evaporação de Cu e Fe. Nanopartículas de Co embebidas numa matriz tem uma estrutura fcc, diferente do material *bulk* o qual possui estrutura hexagonal compacta, hcp. Em nanopartículas, a fração da superfície torna-se dominante e, como consequência, o *bulk* perde suas propriedades em favor das propriedades da superfície. Assim, as propriedades magnéticas como o momento magnético, temperatura de Curie e a energia de anisotropia experimentam mudanças significativas quando comparadas as dos materiais *bulk*. As novas propriedades magnéticas das nanopartículas têm renovado o interesse na pesquisa de propriedades embebidos em hospedeiros metálicos. O sistema mais atrativo tem sido nanopartículas embebidas numa matriz hospedeira, em particular em metais não miscíveis como Fe em Cd, Ag, Cu e Pb. No estado de equilíbrio, os átomos de Fe não são miscíveis em Cd, Ag, Pb, Cu, porém, é possível introduzir certa concentração de átomos de Fe dentro destas matrizes, na forma de filmes, preparados por condensação de vapor com o substrato mantido a baixa temperatura, e em condições de ultra alto vácuo.

Combinadas à técnica de preparação, técnicas de análise tais como espectroscopia Mössbauer (EM), magnetização e Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) que permitem a caracterização das nanopartículas.

Devido às interessantes propriedades magnéticas do Fe e o uso do <sup>57</sup>Fe como uma sonda Mössbauer de prova, a impureza de Fe é em particular apropriada para o estudo da estrutura local e propriedades magnéticas. Assim, por exemplo, o parâmetro Mössbauer deslocamento isomérico, (IS), é sensível à estrutura atômica e contém informação sobre

o entorno do átomo. A interação magnética hiperfina fornece informação sobre a estrutura magnética das nano partículas.

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

A EM, por exemplo, foi utilizada no estudo da formação do momento magnético e/ou a localização de impurezas de Fe embebidas em Ag, em amostras preparadas por meios eletroquímicos<sup>3</sup>, por implantação<sup>4,5</sup> e por condensação de vapor<sup>6</sup>.

Cálculos teóricos fornecem informações sobre a localização de átomos de Fe isolados e nano partículas de Fe embebidas numa determinada matriz. Terrazos e colaboradores<sup>7</sup> estudaram sistematicamente o deslocamento isomérico de impurezas de Fe substitucionais nos metais de transição, e seus resultados mostraram que as contribuições importantes ao deslocamento isomérico são devidas principalmente aos elétrons  $4s$ . Esta sistemática apresentou uma boa concordância com os dados experimentais para a maioria das matrizes metálicas consideradas. Estudos teóricos sobre o comportamento magnético de impurezas substitucionais de Fe nas matrizes de Zn, Cd, Al mostraram que o Fe no Cd e Zn possui momento magnético muito estável.

No presente trabalho dados experimentais e propriedades magnéticas de um átomo de Fe isolado e nano partículas (aglomerados) de Fe embebidas em Cd, são apresentadas. As propriedades magnéticas de impurezas de Fe em Cd são de particular interesse uma vez que cálculos teóricos têm predito um momento magnético grande para os átomos de Fe em sítios substitucionais numa matriz de Cd. Assim, se espera que átomos de Fe numa matriz de Cd desenvolvam um momento magnético local. Porém, não existe nenhuma informação experimental sobre a formação do momento magnético do Fe numa matriz de Cd. O sítio ocupado pelo átomo do Fe na matriz de Cd é teórica e experimentalmente bem compreendido. Os resultados teóricos reproduzem bem as tendências experimentais observadas para o deslocamento isomérico em átomos de Fe substitucionais numa matriz de Cd.

O Fe em Cd pode ser preparado por co-evaporação de Fe e Cd em condições de ultra alto vácuo. A co-evaporação de Cd e Fe com uma baixa concentração de Fe numa câmara de ultra alto vácuo permite a formação de nano partículas metálicas de Fe em

sítios substitucionais e intersticiais da matriz de Cd. A estrutura das nano partículas de Fe numa matriz de Cd obtida por co-evaporação esta fortemente correlacionada com a concentração de Fe. As nano partículas de Fe permanecem em sítios substitucionais e intersticiais se as nano partículas são o suficientemente pequenas para manter a coerência da rede na matriz de Cd.

O objetivo do presente trabalho é estudar as propriedades magnéticas das nano partículas de Fe formados em sítios substitucionais e intersticiais. Um especial interesse é a determinação do campo magnético interno, o qual esta correlacionado ao momento magnético do Fe. Estudos em filmes finos tem, por exemplo, mostrado que os campos magnéticos hiperfinos dos átomos superficiais podem diferir consideravelmente do valor do *bulk*<sup>8,9</sup>. Estas nano partículas consistem de caroço e superfície, assim as propriedades resultantes são uma combinação das propriedades da superfície e do caroço. Também são utilizadas medidas de magnetização e medidas de espalhamento de raios X a baixo angulo a fim de determinar o diâmetro e o momento magnético médio das nano partículas.

Esta tese está dividida em 5 capítulos, no Capítulo 1 é apresentado uma revisão dos estudos realizados até hoje sobre impurezas de Fe em matrizes metálicas, no Capítulo 2 é apresentado uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas e o procedimento experimental seguido. No Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos no presente trabalho. No Capítulo 4 são apresentados as discussões dos resultados obtidos e finalmente no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho desenvolvido.

# Capítulo 1

## Impurezas de Fe em matrizes metálicas

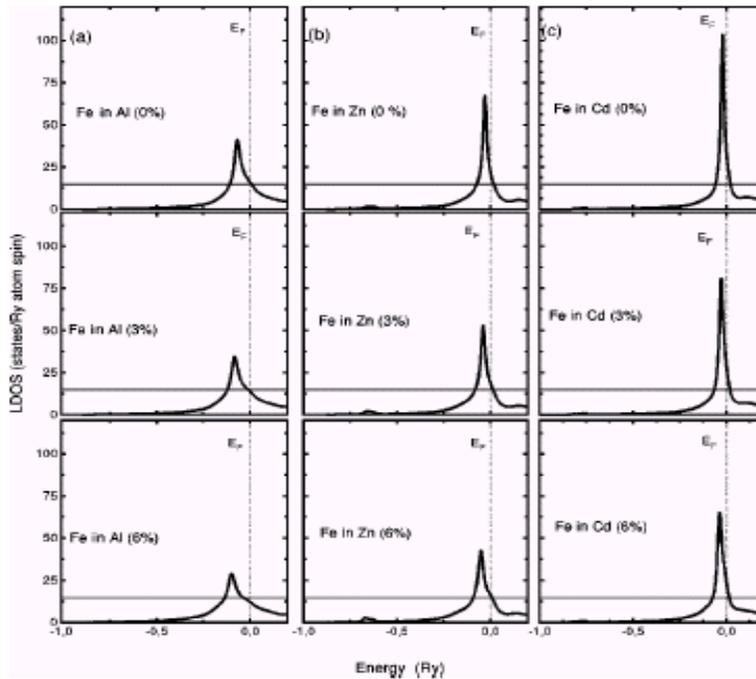
O problema da localização do momento magnético de impurezas de Fe em matrizes metálicas é de grande interesse atualmente, devido aos grandes avanços nas técnicas experimentais de preparação de amostras, possível retomar a investigação do comportamento de impurezas em vários metais. A impureza de Fe é especialmente apropriada para tais estudos, devido a suas características magnéticas e a possibilidade de ser usada como sonda de prova. Resultados teóricos podem ser de muita ajuda quando o problema é a formação do momento magnético local no sítio da impureza em matrizes metálicas, desde que o valor do momento magnético possa ser obtido do conhecimento da estrutura eletrônica do sistema da impureza. Têm sido feitos cálculos da estrutura eletrônica para uma impureza de Fe substitucional em diferentes matrizes metálicas utilizando diferentes técnicas<sup>10-13</sup>. Em alguns sistemas, a impureza de Fe desenvolve um momento local, em outros sistemas a impureza não tem momento magnético. Algumas das discrepâncias entre a teoria e o experimento que originalmente existiam têm sido eliminadas, nos últimos anos, melhorando as técnicas de preparação de amostras de sistemas não miscível quanto as aproximações teóricas.

Novos formalismos como *Real Space (RS) Linear Muffin Tin Orbital (LMTO) Atomic Sphere Approximation (ASA)*<sup>14,15</sup> e *Discrete Variational* tem sido utilizados para abordar o estudo de impurezas. Estes formalismos permitiram entender melhor o problema da formação do momento magnético do Fe quando ocupa sítios substitucionais e intersticiais na rede cristalina da matriz metálica.

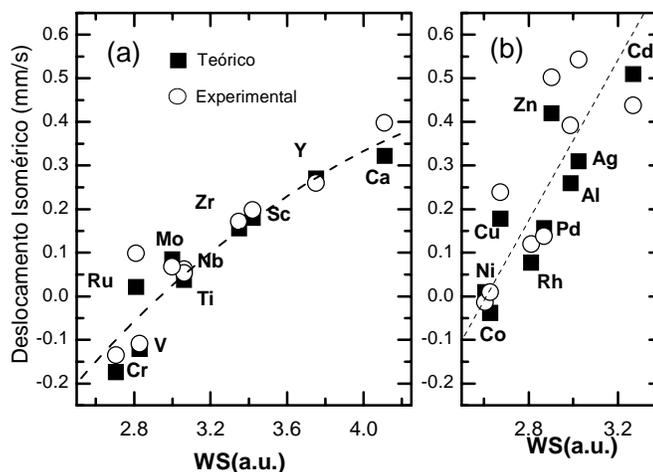
Um estudo teórico sobre o comportamento magnético de impurezas substitucionais de Fe nas matrizes de Zn, Cd, Al foi feito por Gonzáles e colaboradores<sup>16</sup>. Este trabalho considera o estudo do magnetismo do Fe em função da relaxação estrutural da rede ao redor da impureza. São obtidas as densidades locais de estados LDOS por *spin* no nível de Fermi  $N(E_F)$  para diversos valores da relaxação da rede utilizando o esquema RS-LMTO-ASA (*real space (RS), Linear muffin tin orbital formalism (LMTO), atomic sphere approximation (ASA)*). A estabilidade do momento da impureza é usualmente relacionada com a densidade local de estados no nível de Fermi  $N(E_F)$  no sítio da

impureza e ao parâmetro de Stoner ( $I$ ) através do critério de Stoner  $I N(E_F) > 1$ . Se o resultado para  $N(E_F)$  no sitio da impureza, obtido em ausência da polarização do *spin*, é maior do que  $I^{-1}$  espera-se que a impureza desenvolva um momento magnético local. Na Figura 1 se mostra o cálculo de LDOS para o Fe substitucional em Al (Figura 1a), Zn (Figura 1b) e Cd (Figura 1c). Para o caso do Fe em Al, foi verificado que as propriedades magnéticas dependem fortemente dos valores dos parâmetros de rede usados, sendo o momento magnético do Fe quase zero quando a rede é relaxada em 3.5%. Contrariamente, o Fe no Cd e Zn possui momento magnético muito estável. Assim, no caso do Fe em Zn o momento magnético decresce de  $2.6 \mu_B$  para uma estrutura não relaxada, até  $2.0 \mu_B$  quando a relaxação é de 6%. Este decréscimo é ainda menor para o caso do Fe em Cd onde o momento magnético decresce desde  $2.9 \mu_B$  a um valor de  $2.5 \mu_B$  numa rede relaxada em 6%.

Terrazos e colaboradores<sup>7</sup> estudaram sistematicamente o deslocamento isomérico (IS) de impurezas de Fe substitucionais nos metais de transição. O modelo proposto por Terrazos considera que as contribuições importantes ao deslocamento



**Figura 1.1** – Densidade local de estados (LDOS) obtidos usando o esquema, RS-LMTO-ASA para (a) Fe em Al, (b) Fe em Zn, (c) Fe em Cd. A linha sólida representa o limite de Stoner ( $1 / I$ ) para  $N(E_F)$  acima da qual a impureza tende a ser magnética<sup>14</sup>.



**Figura 1.2** – Dados experimentais e teóricos para o deslocamento isomérico do Fe em metais em função do raio da esfera de Wigner Seitz (WS) da matriz. Figura extraída do original de Terrazos.<sup>8</sup>

isomérico vem apenas dos elétrons  $4s$ , não sendo considerada a relaxação estrutural dos vizinhos por serem pequenas<sup>17</sup>. Efeitos devidos à blindagem dos elétrons  $d$  também não são considerados. Esta sistemática apresentou uma boa concordância com os dados experimentais para a maioria das matrizes metálicas consideradas. A dependência do IS teórico e experimental com o raio da esfera de Wigner Seitz é concordante apenas até o final da série dos metais em transição (MT), ficando fora da tendência os metais simples: Zn, Al, Ag, e Cd. Na Figura 1.2 são apresentados os valores do deslocamento isomérico em função do raio da célula de Wigner Seitz.

Da Figura 1.2 observamos que os IS experimentais para o Fe embebido no Zn, Al e Ag são sempre maiores que os teóricos e que isto não acontece com o Cd. A sistemática encontrada por Terrazos tem boa concordância para a maioria das matrizes consideradas; os pontos experimentais estão quase superpostos com os teóricos e apenas existem diferenças da ordem de  $+0,03 \rightarrow +0,07$  mm/s para metais tais como: Cr, Ru, Ca e Cu.

No sistema Fe-Cd apresenta completa imiscibilidade no diagrama de fases em equilíbrio (Figura 1.3)<sup>18</sup>, apenas um trabalho experimental Mössbauer é reportado na literatura<sup>19</sup>. Neste trabalho, as amostras são preparadas por meios químicos, sendo o isótopo radiativo depositado em folhas de Cd a partir de uma solução de  $\text{Co}^{57}\text{Cl}_2$ . Depois que a folha de Cd recebe a atividade é necessário aplicar um tratamento térmico próximo à temperatura de fusão do Cd para eliminar resíduos de Cl. Desse modo, parte do Cd pode ser evaporada e há um alto risco de formar fases segregadas de Fe. O deslocamento isomérico apresentado nesse trabalho foi utilizado como referencia experimental no

trabalho teórico de Terrazos e colaboradores. Este valor não acompanha a sistemática observada para o Fe nas outras matrizes com celas de Wigner Seitz menores, o que indicaria que o Fe estaria ocupando algum sitio diferente do substitucional.

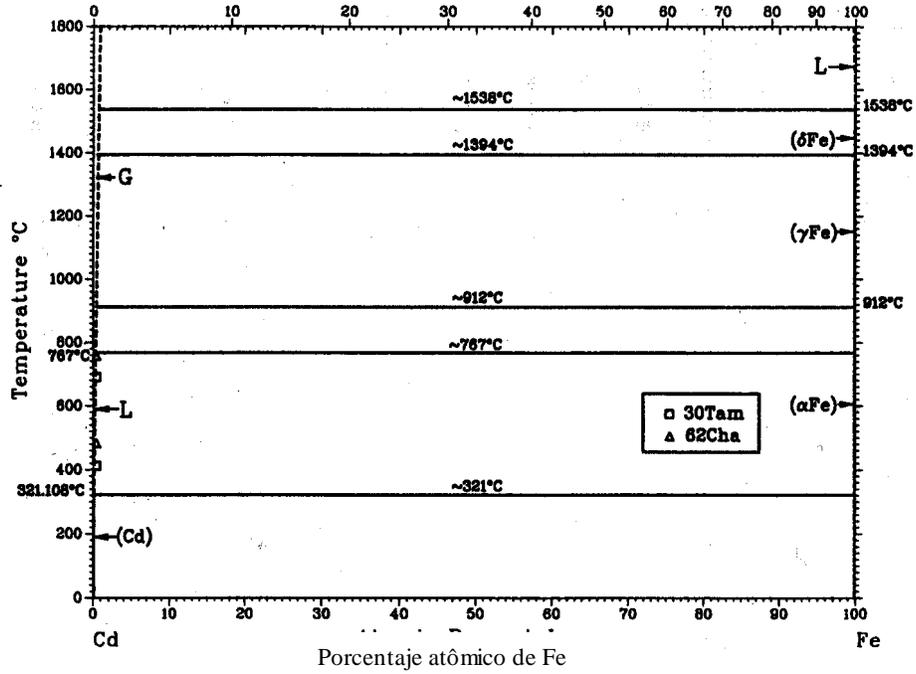


Figura 1.3 – Diagrama de fase do sistema Fe-Cd.

# Capítulo 2

## Procedimentos Experimentais

### 2.1 – Congelamento do vapor (vapor *quenching*)

O congelamento de vapor é uma técnica baseada, como o nome sugere, no congelamento sobre um substrato frio, dos vapores produzidos ao aquecer os materiais em temperaturas suficientemente altas. Esta técnica envolve, geralmente, elevadas taxas de resfriamento, da ordem de  $10^{10}$  K/s, comparadas com outras técnicas como *melt-spinning*, na qual pequenas gotas de líquido são congeladas (*quenched*) à razão de  $10^6$  K/s. Com estas elevadas taxas de resfriamento é possível reduzir rapidamente a mobilidade atômica no substrato frio, limitando a difusão térmica, e também absorver o calor de condensação sem alterar significativamente a temperatura do substrato. A natureza superficial do substrato é muito importante devido à sua grande influência nas propriedades físicas do filme depositado sobre ele. No presente trabalho usamos a técnica de co-deposição do vapor (CV) para produzir filmes de dois metais “imiscíveis”, Fe-Cd. Esta técnica permite inibir de modo mais efetivo a mobilidade atômica no substrato; sendo, portanto, importante para produzir materiais nanoestruturados.

#### 2.1.1 – Criostato evaporador

A Figura 2.1 apresenta o esquema do criostato-evaporador utilizado em nosso trabalho, que permite estudar sistemas nas faixas de concentrações “não-miscíveis”. Este equipamento permite fazer medidas de espectroscopia Mössbauer em uma geometria de transmissão, com aplicação de campo magnético externo de até 4 T e também medidas de resistividade elétrica, no intervalo de temperatura de 7 a 300 K, sem a manipulação da amostra, isto é, *in situ*. O criostato-evaporador é composto de 4 partes:

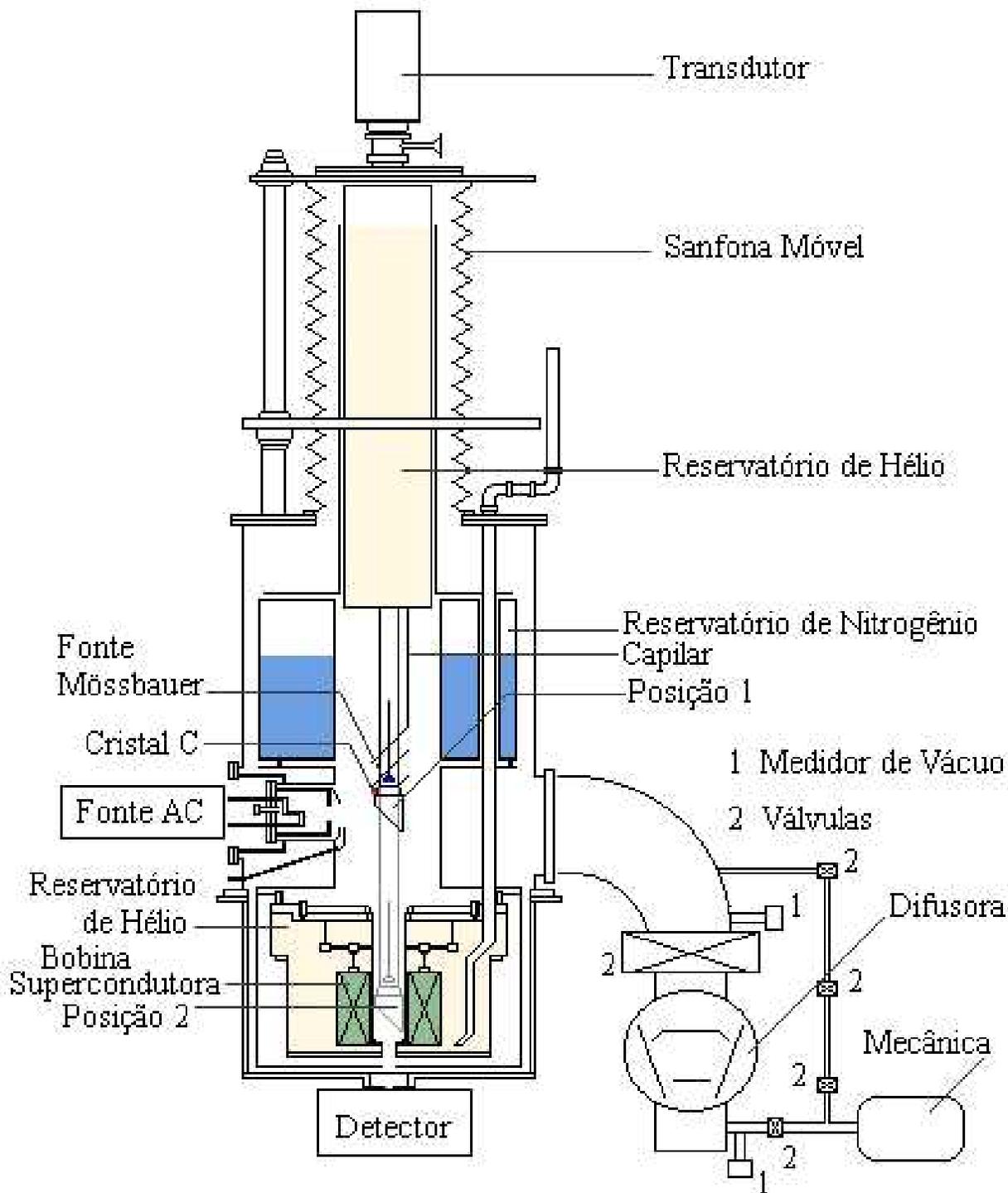
- 1 – Sistema de Ultra Alto Vácuo
- 2 – Sistema criogênico
- 3 – Sistema evaporador
- 4 – Sistemas de medida *in situ*

O Sistema de Ultra alto Vácuo (UHV) usado possui uma alta velocidade de bombeamento. O sistema consiste de uma bomba mecânica e uma difusora, com vazão de 1250 l/s, que utiliza uma armadilha a nitrogênio líquido. Não obstante o grande volume da câmara de vácuo, é possível atingir com facilidade vácuos de  $2 \times 10^{-7}$  mbar, mesmo quando o sistema está a temperatura ambiente, descendo até  $5 \times 10^{-9}$  mbar após abastecer o criostato com He líquido. Também usou-se um medidor de vácuo que permite determinar as pressões parciais dos gases residuais e vapores orgânicos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_6$ ) presentes na câmara.

O Sistema criogênico é composto por um tanque de  $\text{N}_2$  líquido, situado na parte superior, que é usado como blindagem térmica e, servindo também para o resfriamento do criostato por meio de condução. Um outro tanque de He está localizado na posição inferior e contém a bobina supercondutora para medidas *in situ* de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo. Além desses dois tanques, há um tanque pequeno para He líquido, disposto como um *insert* no conjunto. O suporte para o substrato está localizado na extremidade, em conexão com o tanque-reservatório de He.

O Sistema evaporador consiste de dois fornos resistivos de tântalo, dispostos de tal modo que os vapores passam por três obturadores: um interno de molibdênio, que atua como refletor térmico um segundo de cobre refrigerado a água e um terceiro também de cobre, refrigerado a  $\text{N}_2$  líquido. O material de cada elemento a ser evaporado é inserido num cadinho, que é colocado no forno, tal como mostrado na Figura 2.2 (b). Os cadinhos utilizados podem ser de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de tântalo ou quartzo e a escolha depende da natureza dos materiais a evaporar. Em nosso caso utilizamos um cadinho de alumina para o ferro e um cadinho de Ta para o cádmio. Os fornos de Ta são alimentados por duas fontes de correntes, trabalhando no intervalo de 30 a 120 A e 1 a 2 volts.

O material evaporado é condensado sobre um substrato de Kapton, o qual está disposto sobre um porta-substrato que fica no cabeçote da extremidade inferior do insert (Figura 2.2 (a)). O cabeçote é feito de cobre e sobre ele encontra-se um sensor de temperatura. Este sensor é um diodo do tipo GaAlAs, da *Lakeshore*, calibrado para trabalhar numa faixa de temperatura de 1,4 K até 325 K. Além deste sensor térmico, o cabeçote contém um resistor de 500  $\Omega$ , usado para aquecer a amostra, nas medidas em função da temperatura.

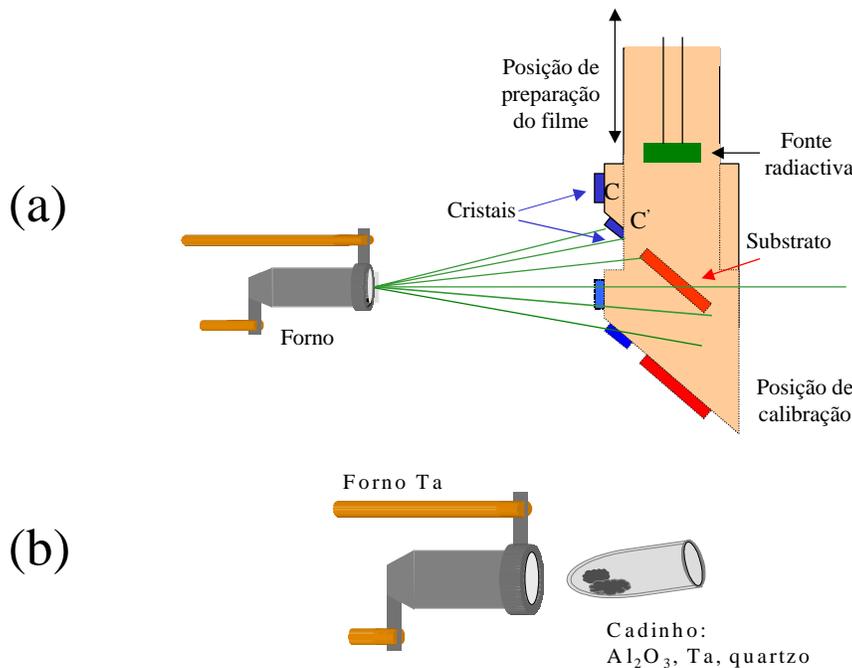


**Figura 2.1** – Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises *in situ* dos filmes.

## 2.1.2 – Preparação dos Filmes

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

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



**Figura 2.2** – (a) Vista lateral do cabeçote na posição de evaporação sobre o cristal C'. (b) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação dos materiais.

2 - Controle da composição, com a finalidade de determinar previamente a composição química da fase a ser formada. Para isso, utilizam-se cristais osciladores de quartzo, que possuem sensibilidade para detecção de pequenas quantidades de massa, baseada nas propriedades piezoelétricas. Estes cristais apresentam uma frequência de ressonância em 5 MHz. A variação na frequência devido à massa depositada sobre ele é dada pela expressão<sup>21</sup>.

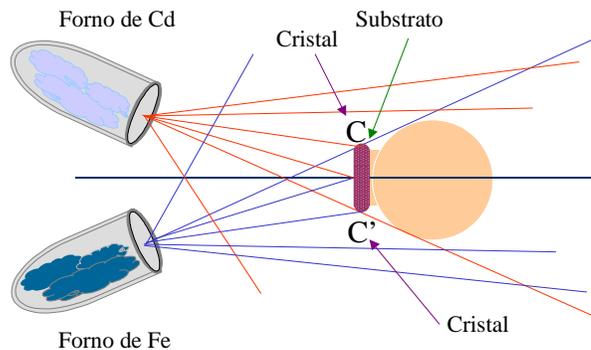
$$\Delta f = -1,8 \times 10^{-8} (g/cm^2) \frac{m}{A} = -1,8 \times 10^{-8} (g/cm^2) t < \rho_{\text{filme}} >, \quad (2.1)$$

onde:  $m$  é a massa,  $A$  é a área,  $t$  é a espessura e  $< \rho_{\text{filme}} >$  é a densidade média do filme.

Para programar a preparação de um filme é preciso determinar as correntes necessárias para alimentar cada um dos fornos, de maneira que as taxas de deposição de cada um dos feixes do vapor metálico conservem a composição dos dois metais na fase desejada. No caso do sistema  $Fe_xCd_{1-x}$  a relação entre as variações de frequência é dada por:

$$\frac{\Delta f^{Fe}}{\Delta f^{Cd}} = \frac{x}{1-x} \frac{M^{Fe}}{M^{Cd}}, \quad (2.2)$$

Onde  $M^{Fe}$  e  $M^{Cd}$  são os pesos atômicos dos elementos Fe e Cd, respectivamente. Para fazer este controle usam-se dois cristais de quartzo, dispostos tal como indicado na Figura 2.3, de uma vista superior. Nesta figura, C corresponde ao cristal central usado para determinar a composição nominal do sistema que se deseja preparar, de acordo com a relação (2.2).



**Figura 2.3** – Corte transversal da câmara de evaporação visto de cima.

$C'$  é o cristal mais próximo da amostra, usado para acompanhar a deposição e verificar se a taxa se mantém constante.

3 - Limpeza do substrato, com a finalidade de garantir uma boa adesão do filme. Em nosso caso, usou-se como substrato o Kapton, por ser um material que possui uma boa condutividade térmica a baixas temperaturas, de maneira que, quando o substrato está bem acoplado à fonte fria, ele transporta o calor de condensação, bem como a radiação térmica dos fornos, sem elevar significativamente a temperatura do filme que está sendo formado. Para a limpeza, o Kapton é submerso em detergente neutro *Extran* MA O<sub>2</sub>, da marca Merck, por 24 horas. A seguir, é lavado com água destilada e, finalmente, com acetona até

ficar limpo e seco. Após a sua instalação no porta amostra resíduos podem ser eliminados pelo bombeamento da câmara em alto vácuo.

4 - Deposição do filme. Uma vez determinadas as voltagem e correntes correspondentes às variações de frequência adotadas e atingido um bom vácuo ( $2 \times 10^{-8}$  mmBar), tem início a deposição do filme. Sua espessura "média" é estimada através da relação (2.1) com os valores das taxas obtidas no cristal C.

## **2.2 – Espectroscopia Mössbauer**

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada no efeito que leva seu nome, ou seja, a fluorescência nuclear sem perda de energia por recuo. Este efeito, encontrado por R. Mössbauer na sua tese de doutorado lhe deu o premio Nobel de física. Depois da exploração dos aspectos básicos de física revelada pelo Mössbauer foi desenvolvida uma espectroscopia com a finalidade de estudar as interações hiperfinas que existem entre o núcleo e os elétrons nos átomos chamados Mössbauer. Isto permite obter informação da estrutura eletrônica do átomo em estudo, que pode ser relacionada com a ordem estrutural local e ordem magnética.

Embora o efeito Mössbauer ocorra com aproximadamente 100 transições nucleares de cerca de 40 elementos, em nosso caso, estamos particularmente interessados na transição Mössbauer de 14,4 Kev do  $^{57}\text{Fe}$ , que envolve a transição nuclear  $I=3/2 \rightarrow I=1/2$ , que além de ser uma das espectroscopias Mössbauer mais estudadas, permite o estudo do comportamento magnético de materiais que contêm Ferro.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas em função da temperatura, no intervalo de 4,2 K, até 300 K e também com campo magnético externo aplicado de até 7 T.

### **2.2.1 – Espectrômetro Mössbauer**

Serão descritos a seguir, os princípios básicos do funcionamento do equipamento Mössbauer utilizado neste trabalho. A Figura 2.4 mostra o esquema de montagem do espectrômetro Mössbauer. No equipamento se distinguem basicamente dois tipos de

unidades de operação: A) As unidades de controle de energia e B) As unidades de aquisição de dados. As unidades de controle de energia são:

1. O transdutor (Mössbauer *velocity transducer*, MVT-1000, Wissel).
2. Uma unidade de *drive* (MR-260 or MR-250, Wissel) (U-DRV).

B) Unidades de aquisição de dados :

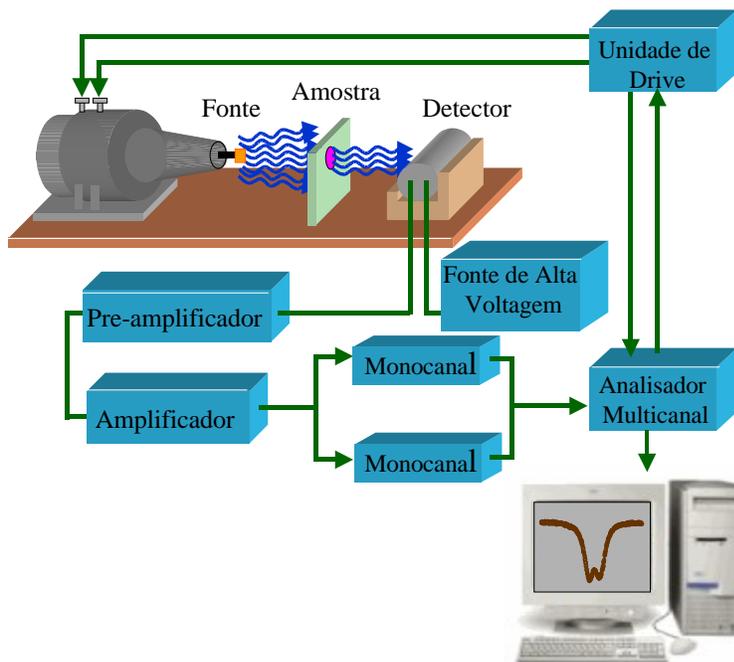
1. Detetor proporcional (DP) e uma fonte de alta voltagem (FAV).
2. Unidades de amplificação de sinais (PRE-AMP. e AMP.)
3. Analisadores monocanal (SCA 101, MWE), (SCH 1 e 2).
4. Analisador multicanal (*System MBMCA 1*) composto de: uma unidade MC, que inclui um analisador PHA, um discriminador, um analisador multicanal MCA, um gerador de funções e uma interface IEEE 488.

O funcionamento básico do espectrômetro pode ser resumido da seguinte maneira: o transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte. O movimento da fonte é relativo ao absorvedor, e o efeito Doppler (ver apêndice A) que modula a radiação da fonte, permite compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor, induzidos pelas interações hiperfinas (ver apêndice A). O transdutor é composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS). A bobina motora é alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através da unidade de *drive*; que por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MBMCA 1.

A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor, sobre o qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a bobina sensora detecta a corrente induzida pela bobina motora em movimento.

Esta corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (sinal de corrente de ambas bobinas) são comparados, obtendo um “sinal erro” a qual é minimizado através da unidade de “*drive*”, permitindo deste modo um melhor controle da velocidade da fonte.

A detecção dos raios gamma ressonantes de 14.4 KeV do  $^{57}\text{Fe}$  é feita através de um detector de gás proporcional com mistura de Kr/CO<sub>2</sub>.



**Figura 2.4** – Diagrama do espectrômetro Mössbauer.

Os quais são pré-amplificadas e amplificadas antes de passar ao analisador multicanal. O MBMCA 1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais. Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal de 512 canais. 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 corresponda a uma determinada velocidade do transdutor. Finalmente, depois que o último canal foi chamado, o analisador multicanal emite novamente um pulso, voltando a repetir a seqüência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados estatisticamente com os pulsos anteriores.

Os espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , foram obtidos com fontes de  $^{57}\text{Co/Rh}$ , (ver apêndice A1). As velocidades dos espectros foram calibradas utilizando a fonte de  $^{57}\text{Co/Rh}$ , e como absorvedor uma folha de  $\alpha\text{-Fe}$  que apresenta como espectro um único sexteto com campo hiperfino de 33 Teslas.

A interface IEEE 488 permite a conexão com o microcomputador. O programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  foi o NORMOS (SITE, DIST) na versão de outubro de 1992 feita por Brand<sup>22</sup>.

## 2.2.2 – Técnicas de ajuste de espectros Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram ajustados com os programas Normos-90 de R.A. Brand<sup>22</sup>. Este programa pode ser aplicado a dois casos distintos: o programa Normos para os sítios não equivalentes (*SITE*) e o Programa Normos para uma distribuição contínua de campos hiperfinos magnéticos e/ou gradientes de campos elétricos (*DIST*). No presente trabalho, foram usados os dois programas, a escolha de um ou de outro dependeu da natureza dos espectros analisados. O programa *SITE* é geralmente usado quando existem sítios bem definidos, ou ainda, quando a magnitude das interações hiperfinas (magnética/elétrica) nos sítios dos isótopos Mössbauer são da mesma ordem. O programa *DIST* é usado quando existe uma distribuição de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos. Também pode-se ajustar espectros que tenham mais de uma distribuição.

Os Programas Normos tem múltiplas possibilidades de aplicação a diversos isótopos Mössbauer, além do  $^{57}\text{Fe}$  (*SITE-DIST*), têm  $^{119}\text{Sn}$  (*SITE-DIST*),  $^{197}\text{Au}$  (*SITE-DIST*),  $^{151}\text{Eu}$  (*SITE*) e  $^{121}\text{Sb}$  (*SITE*). As duas variantes do programa (*SITE* e *DIST*) foram construídas com estruturas semelhantes, de modo que ambos requerem duas entradas de informações para iniciar o processo de ajuste:

- a) Uma entrada (*DATA - Namelist Data*), onde se especificam os **parâmetros de controle dos dados que provêm do espectro**, tais como, o formato de dados, o ponto tentativo de *fold*, velocidade máxima, sinal e modo de movimento do transdutor, número de canais, etc., e os **parâmetros de controle do tipo de avaliação teórica** que serão usados, como por exemplo, ajuste do espectro, simulação de espectro ou comparação de um espectro teórico com o experimental, além dos parâmetros de controle da saída dos dados ajustados;
- b) Outra entrada (*PARAM - Namelist Parameters*), onde se indicam os parâmetros de controle das diferentes variáveis hiperfinas. De acordo com o tipo e método de ajuste escolhido, esta parte é diferente para cada programa, *SITE* ou *DIST*.

O programa *SITE* pode ajustar singletos, dubletos quadrupolares, sextetos ou octetos magnéticos (cálculos da primeira ordem de perturbações). Adicionalmente este programa apresenta a possibilidade de ajustar os espectros por solução exata da Hamiltoniana estática para qualquer transição Mössbauer (*HAMILT=.TRUE.*). Esta modalidade necessita dos valores do spin nuclear no estado fundamental e no estado excitado, além do valor da razão

do fator  $g_N$  nuclear entre estes estados. A versão *SITE* pode ser aplicada tanto para amostras monocristalinas (*IFSC=.TRUE.*) como para amostras em forma de pó (*IFSC=.FALSE.*) ou, com evidência de efeitos de texturas (*IFGK=.TRUE.*). Este programa tem a possibilidade de considerar casos especiais de formas de linha, diferentes da Lorentziana (*VOIGT=.TRUE.*), e de ajustar alguns espectros que mostram casos simples de relaxação (*IRELAX=.TRUE.*, e *SRELAX=.TRUE.*).

O programa *DIST* permite ajustar espectros Mössbauer com distribuições de parâmetros hiperfinos (elétrico ou magnéticos), e adicionalmente podem ser incluídos até 5 sítios cristalinos. O número máximo de sub-espectros é de 40, incluídos os espectros cristalinos, e o número máximo de blocos de distribuição é 2.

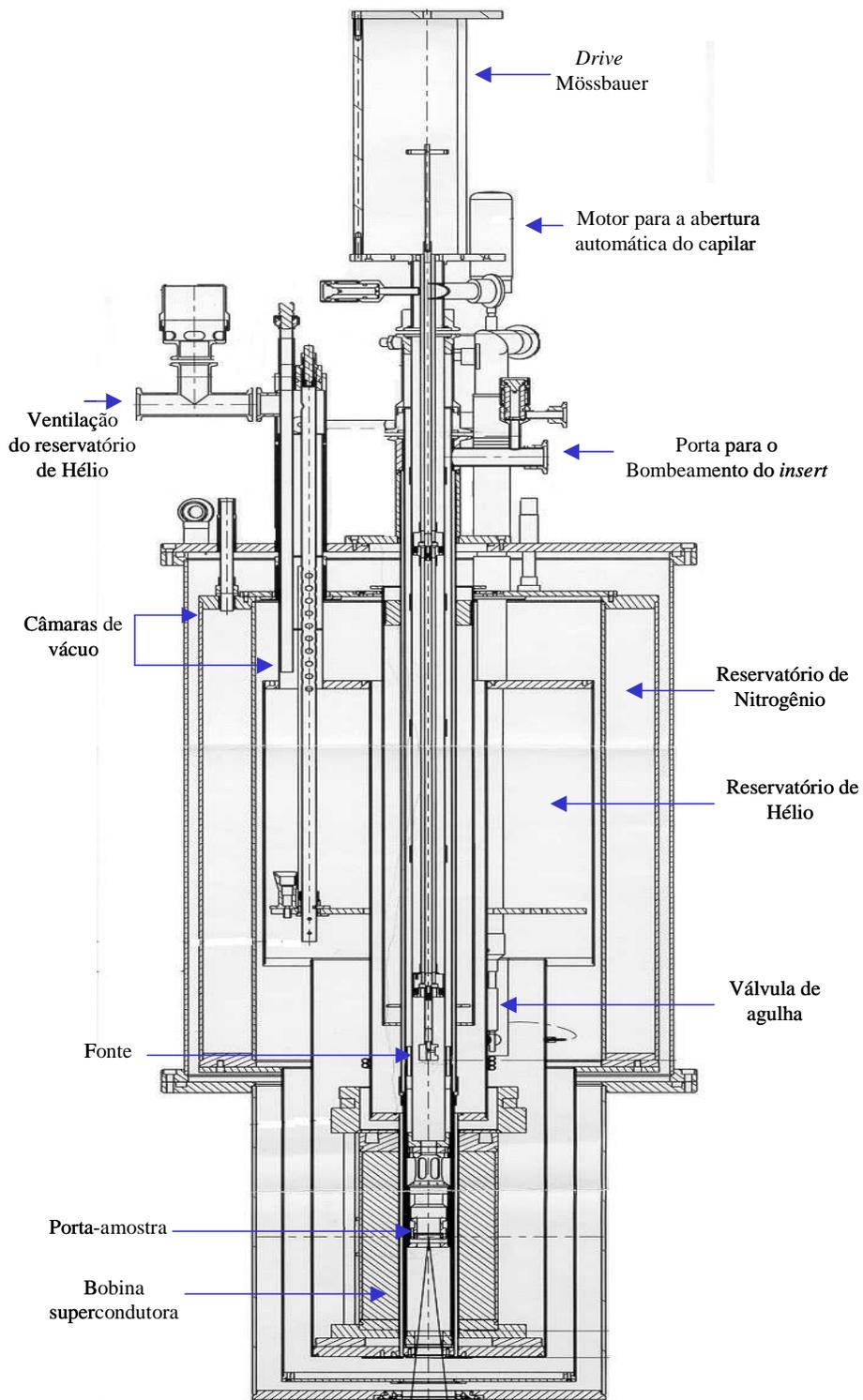
Finalmente, efeitos da espessura da amostra podem ser considerados usando a opção da integral de transmissão (*IFTRAN =.TRUE.*). Neste caso é preciso fornecer com os valores da espessura do absorvedor, o fator de Debye-Waller da fonte e a largura da linha da fonte.

### **2.2.3 – Criostato para medidas Mössbauer com campo magnético externo (*Superconducting Magnet System*)**

Neste trabalho, os espectros Mössbauer em função da temperatura e com campo magnético externo aplicado, em geometria de transmissão, foram obtidos utilizando o criostato *Oxford* que possibilita o resfriamento da amostra até 1,5 K e gera um campo magnético de até 10 Teslas. Este criostato foi adquirido com apoio da Volkswagen Foundation de Alemanha.

Basicamente, o *Superconducting Magnet System* consiste de duas unidades principais: um *insert*, contendo o suporte da amostra, unidade de *drive*, fonte radioativa, aquecedor, sensores, etc., e um criostato contendo a bobina supercondutora.

O *insert* possui duas câmaras: a câmara maior interna contém a haste do *drive* e a fonte radioativa, preenchida com gás de troca. (Além disso, é possível colocar um sensor de temperatura e um sensor de campo magnético); a câmara externa contém o suporte da amostra e o sensor de temperatura.



**Figura 2.5** – Criostato Oxford - *Superconducting Magnet System*

Próximo a um aquecedor que permite a mudança de temperatura. Esta câmara externa é fechada com um “copo” com janela ótica e selada com silicone a vácuo. Posteriormente, na câmara da amostra é introduzida uma pequena quantidade de gás de troca, mas sem quebrar completamente o vácuo (Figura 2.5).

O criostato consiste de uma câmara de vácuo de isolamento; um reservatório de nitrogênio líquido; outra câmara de vácuo de isolamento (ambas as câmaras de vácuo estão conectadas); um reservatório de hélio líquido no fundo do qual está montada verticalmente a bobina supercondutora, de tal modo que a cavidade da bobina se encontra alinhada com a câmara mais interna do criostato. O *insert* é colocado ao longo desta câmara, de modo que a amostra fique no meio da bobina supercondutora (Figura 2.5).

A bobina supercondutora consiste de um número de seções de solenóides co-axiais feitos de um fio supercondutor, e uma das suas principais vantagens é a de operar em um modo persistente. Neste tipo de operação, o circuito supercondutor é fechado para formar um circuito contínuo, o que permite que a fonte de corrente externa possa ser desligada. A câmara do criostato que contém o *insert* é mantida com um fluxo constante de hélio a 4,2 K, através de uma tubulação proveniente do reservatório de He. Este fluxo constante de gás é controlado automaticamente através de um capilar de acordo com a temperatura desejada. Adaptado a este compartimento há um sistema de bombeamento de hélio, que permite baixar a temperatura até 1,5 K.

A eletrônica para medidas de espectroscopia Mössbauer de transmissão é a convencional conforme mostrado na seção 2.2.1. O *drive* é fixado na parte superior do *insert* e o movimento da fonte é realizado através de uma haste que vai por dentro da câmara mais interna do *insert*. O detector é colocado embaixo do criostato, alinhado à janela ótica (Figura 2.5).

## **2.3 – Susceptibilidade Magnética e Magnetização**

Medidas de suscetibilidade e magnetização são feitas nos filmes com o intuito de investigar as propriedades magnéticas macroscópicas. Essas técnicas têm sido extensivamente utilizadas no estudo de diversos sistemas magnéticos. Sua simplicidade experimental, aliada à grande sensibilidade e baixo custo, fazem destas técnicas um dos modos mais

usuais de determinar a temperatura crítica de materiais. Sua utilidade, porém, não se resume apenas a isso pois importantes informações sobre a microestrutura e homogeneidade da amostra também podem ser obtidas. Desta forma, a suscetibilidade é de enorme utilidade na caracterização de materiais magnéticos.

### 2.3.1 - Magnetômetro SQUID

O *Magnetic Property Measurement System* (MPMS), da empresa *Quantum Desing*, foi utilizado para a obtenção das curvas de susceptibilidade, magnetização e histerese em função da temperatura. Este dispositivo consiste de um criostato de metal, onde é inserido o dispositivo para medidas, um console contendo a eletrônica digital, o compressor e a fonte de corrente do sistema, um dispositivo *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), um eletroímã supercondutor e o sistema de controle de temperatura, além da interface com o usuário (computador PC e software). O Magnetômetro SQUID é capaz de realizar medidas com campos magnéticos de intensidade nula até 5,5 T e na faixa de temperatura de 2 K a 400 K. O controle de temperatura é feito através de aquecedores (*heaters*) na região da amostra, combinado com o controle de fluxo de hélio no interior da região da amostra. O eletroímã é alimentado por uma fonte de corrente externa. Devido às características da bobina supercondutora, isto é possível com um consumo mínimo de energia, e em regime de correntes confinadas no interior do eletroímã supercondutor, proporcionando maior estabilidade e baixo ruído de campo nas medidas.

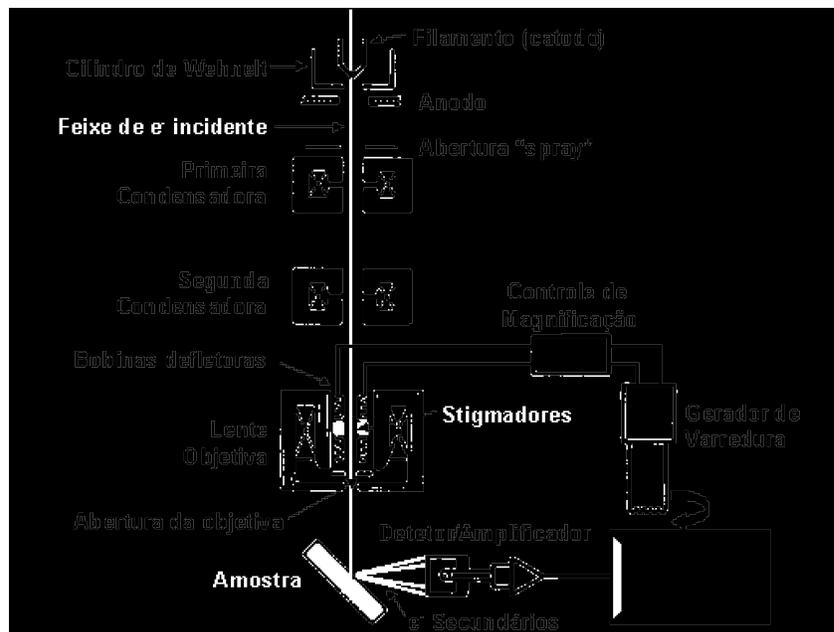
O funcionamento deste magnetômetro é baseado nas propriedades físicas de uma junção *Josephson*. O comportamento eletrodinâmico destas junções é explicado pelo modelo de Landau. A junção *Josephson* consiste de duas camadas de materiais supercondutores separadas por uma camada de isolante elétrico, que atua como barreira para o fluxo de elétrons. Se a espessura da camada isolante não for muito grossa, então é possível sobrepor as funções de onda dos pares de *cooper* entre as duas camadas supercondutoras, permitindo o tunelamento dos elétrons através da barreira isolante. A máxima corrente ( $I_c$ ) a circular através da junção é igual à corrente crítica, que depende do tamanho da junção, do material supercondutor e da temperatura. De maneira simplificada um SQUID consiste de duas junções *Josephson* conectadas em paralelo, formando um anel supercondutor.

Aplicando uma corrente  $I$  ao SQUID, ela é dividida em duas correntes  $I_1$  e  $I_2$ , que passam através de cada uma das duas junções. Cada corrente possui uma fase diferente, e ao aplicar campo magnético ao anel, o fluxo magnético dentro dele é alterado. Especificamente, o campo aplicado modifica a diferença de fase entre as correntes nas duas junções. Na prática, o que se mede é a voltagem do SQUID ( $V_{ab}$ ) entre os terminais das duas junções *Josephson*, que depende do campo magnético externo.

## 2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica importante para o estudo da superfície dos filmes. A Figura 2.6 mostra o esquema de um microscópio eletrônico de varredura, cujo princípio de funcionamento é bem conhecido<sup>23</sup>.

A produção da imagem é obtida por emissão, pela superfície da amostra, de elétrons secundários (elétrons de baixa energia) decorrentes do feixe de elétrons primários (elétrons de alta energia). Através de um coletor, e seguido por um amplificador, a imagem é formada em um tubo de raios catódicos em sincronia com a varredura do feixe na superfície.



**Figura 2.6** – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV)<sup>23</sup>.

A imagem, portanto, a intensidade da corrente de elétrons secundários detectada depende da:

- Energia potencial dos elétrons incidentes (primários),
- Morfologia da superfície e ângulo de incidência de elétrons primários,
- Diferenças de densidade na superfície (penetração do feixe incidente e absorção de elétrons secundários),
- Composição química e cristalografia da superfície,
- Acumulo local de cargas na superfície.

#### **2.4.1 – Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)**

O MEV utilizado neste trabalho permite também a análise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia), que é um acessório do microscópio eletrônico de varredura, utilizado para análise de composição em sólidos. O EDS consiste em fazer incidir na região da amostra a ser analisada um feixe de elétrons de alta energia que remove elétrons das camadas mais internas (K ou L) dos átomos. Elétrons de orbitais superiores preenchem os vazios com a emissão de raios-X, com comprimento de onda característico de número atômico do átomo envolvido. A discriminação da energia é feita através de um contador de silício e um analisador proporcional em altura de pico. O analisador identifica as contagens para cada comprimento de onda, determinando assim os elementos que formam o composto e sua concentração.

#### **2.5 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (*Small Angle X-ray Scattering - SAXS* )**

Atualmente a teoria de SAXS está bem desenvolvida para a determinação de tamanhos de partícula, é baseada em leis gerais de espalhamento e interferência. A mesma teoria pode ser aplicada para espalhamento de neutrons (SANS), com pequenas modificações, sendo que ambos os casos o parâmetro relevante é a razão entre o comprimento de onda incidente e a dimensão do centro espalhador.

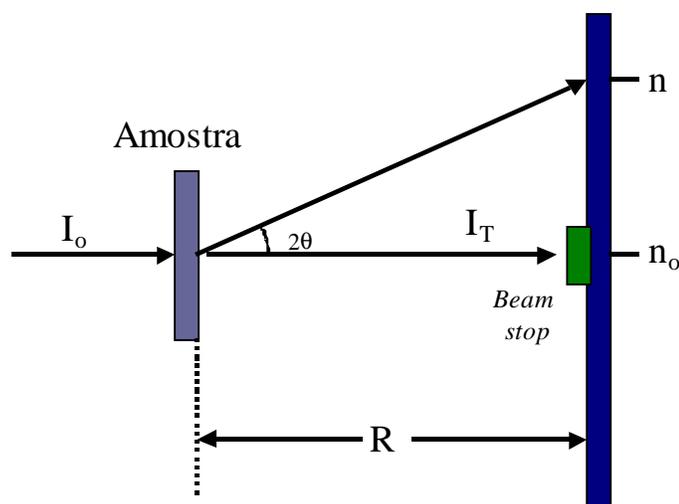
Para a análise de sistemas de dimensões mínimas da ordem de 10 nm, a curva de espalhamento deve ser determinada para vetores de onda na faixa de  $0 \leq q \leq 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ , de tal modo que estejam incluídas as regiões de Guinier e Porod [Apêndice A2]. Na geometria

de transmissão, utilizada normalmente nos experimentos de espalhamento a baixos ângulos, o vetor de onda ( $q$ ) é calculado simplesmente através da expressão:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \cong (2\theta) \frac{2\pi}{\lambda} \cong \left(\frac{n - n_o}{R}\right) \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.3)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente ( $I_o$ ),  $R$  é a distância amostra-detector e  $n_o$  a posição onde o feixe ( $I_T$ ) incide sobre o detector linear,  $n$  a posição do feixe espalhado (Figura 2.7)

Vários valores de  $\lambda$  e  $R$  podem ser escolhidos para a aquisição de dados na faixa  $q \leq 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ . Nessa escolha, é preciso considerar que, aumentando o comprimento de onda, aumenta-se também a resolução angular do espectro, mas isso normalmente é acompanhado por um aumento rápido da absorção pela amostra e pelo ar. Pequenos comprimentos de onda, por outro lado, comprimem o espectro em numa pequena região angular, mas a resolução pode ser melhorada aumentando-se a distância amostra-detector. Assim, as condições experimentais são determinadas por um compromisso entre vários fatores, entre eles a espessura e a composição da amostra, o comprimento de onda incidente, a distância amostra-detector e a eficiência de detecção.



**Figura 2.7** – Vista esquemática da montagem experimental para as medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).



# Capítulo 3

## Apresentação dos Resultados

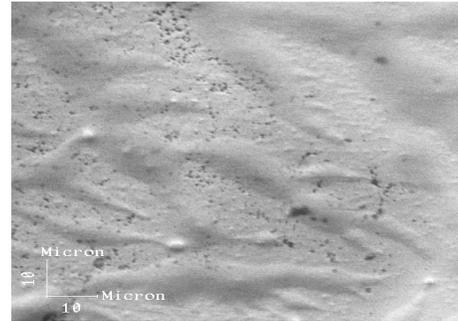
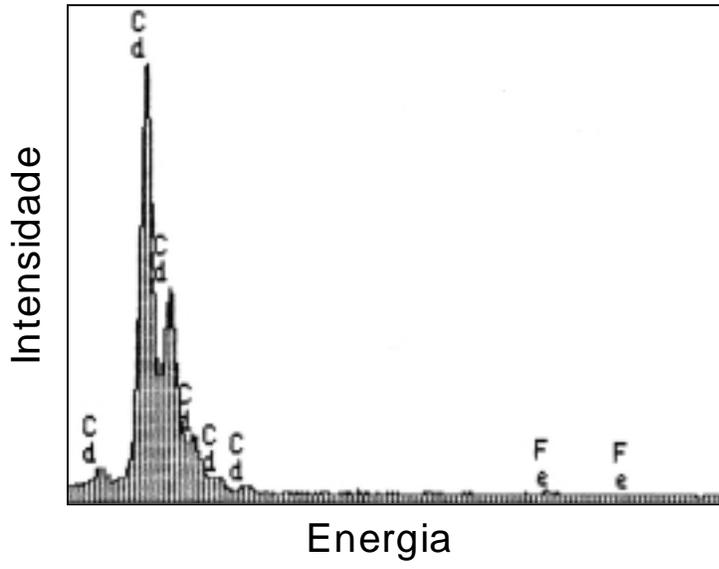
Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas no estudo dos filmes  $\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}$ : Espectroscopia Mössbauer (EM) do  $^{57}\text{Fe}$  em função da temperatura (*in-situ e ex-situ*,  $4,2 \leq T \leq 300$  K), EM com campo magnético externo aplicado (*ex-situ*,  $1,5 \text{ K} \leq T \leq 300$  K), Difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), Magnetização e susceptibilidade em função da temperatura ( $4,2 \text{ K} \leq T \leq 300$  K). Filmes finos de  $\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}$ , com  $x = 1,5; 6; 9; 18$  foram preparados por co-evaporação térmica, mantendo a temperatura do substrato ( $T_s$ ) a 77 K. Em todos os casos se obteve filmes com espessura de  $\sim 2000$  Å.

### 3.1 – EDS por Microscopia Eletrônica

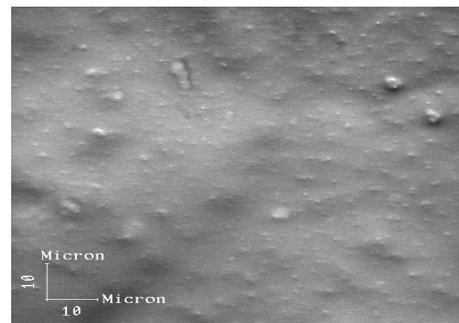
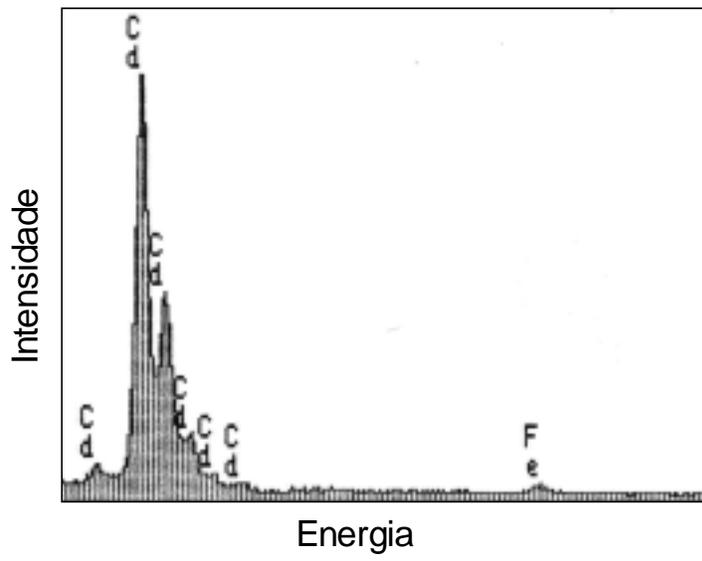
Com a finalidade de determinar exatamente a composição real dos filmes, previamente estabelecida pela técnica de deposição sobre cristais de quartzo (ver Secção 2.1.2), foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Os resultados permitem verificar a homogeneidade e a composição do filme respectivamente. Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos com estas duas técnicas de medida.

A Tabela 3.1 mostra os resultados das composições dos filmes obtidos pela técnica de EDS. As medidas foram efetuadas em 3 pontos no centro dos filmes. Os valores estimados por esta técnica estão em boa concordância com aqueles determinados pela técnica de deposição sobre os cristais, porém, adotaremos a composição dos filmes determinada por EDS, por ser esta técnica de maior precisão.

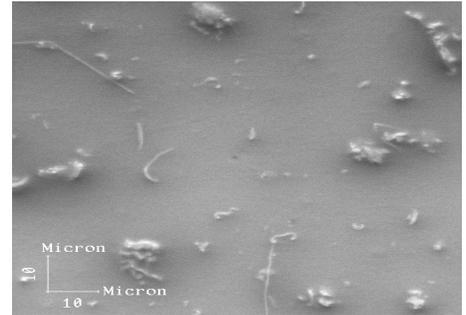
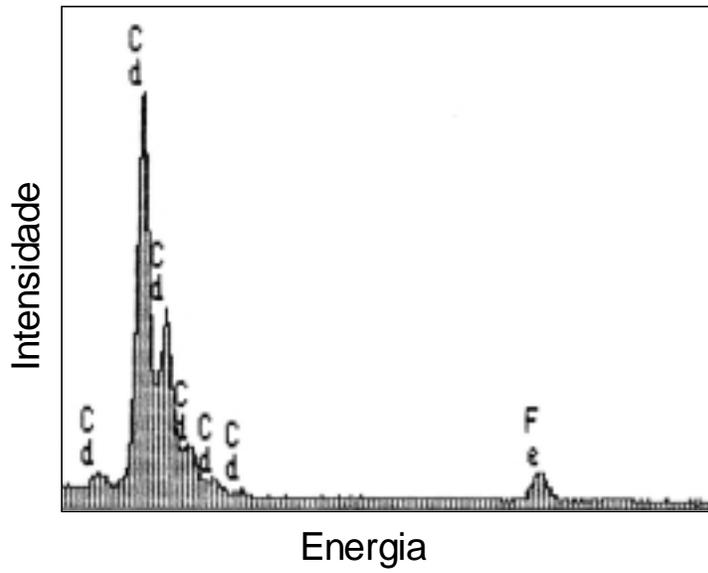
(a)



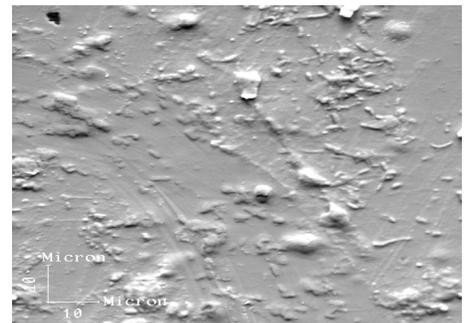
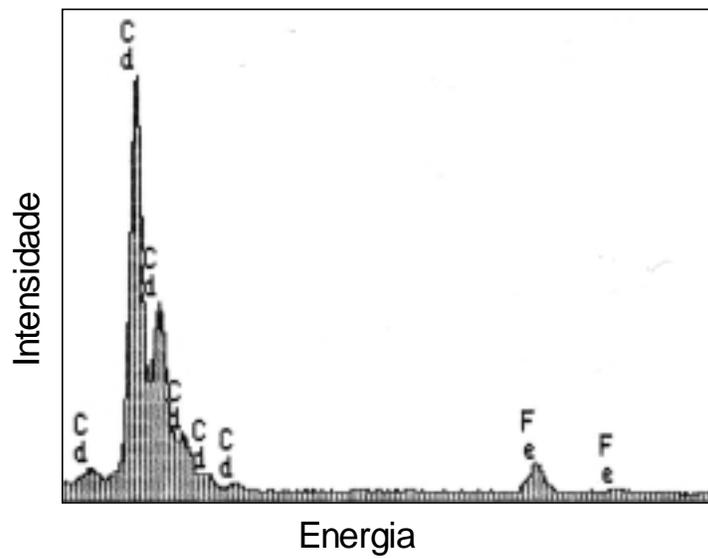
(b)



(c)



(d)



**Figura 3.1** – Espectros de EDS e MEV para o filme (a)  $Fe_{1,5}$  ; (b)  $Fe_6$  ; (c)  $Fe_9$  ; (d)  $Fe_{18}$ .

**Tabela 3.1** – Concentração de Fe nas amostras determinada por EDS (% at. Fe). Também é indicada a identificação respectiva dos filmes.

<b>Amostra</b>	<b>Conc. estimada pelos cristais</b>	<b>Conc. EDS</b>	<b>Identificação</b>
Fe <sub>1</sub> Cd <sub>99</sub>	1	1,5	Fe <sub>1,5</sub>
Fe <sub>5</sub> Cd <sub>95</sub>	5	6,0	Fe <sub>6</sub>
Fe <sub>10</sub> Cd <sub>90</sub>	10	9,0	Fe <sub>9</sub>
Fe <sub>15</sub> Cd <sub>85</sub>	15	18,0	Fe <sub>18</sub>

Nas Figuras 3.1 (a), (b), (c), (d) são mostrados os espectros EDS e as micrografias obtidas por MEV da superfície dos filmes Fe<sub>1,5</sub>, Fe<sub>6</sub>, Fe<sub>9</sub>, Fe<sub>18</sub> respectivamente. A análise por EDS mostrou uma composição próxima dos valores estimados utilizando os cristais de quartzo. Observou-se uma variação menor que 5%, em medidas feitas em diferentes pontos da amostra, sugerindo uma boa homogeneidade do filme. Em todas as micrografias observa-se na superfície algumas irregularidades de forma arredondadas, que podem ser provocadas pela temperatura de deposição ou por segregação durante o aquecimento.

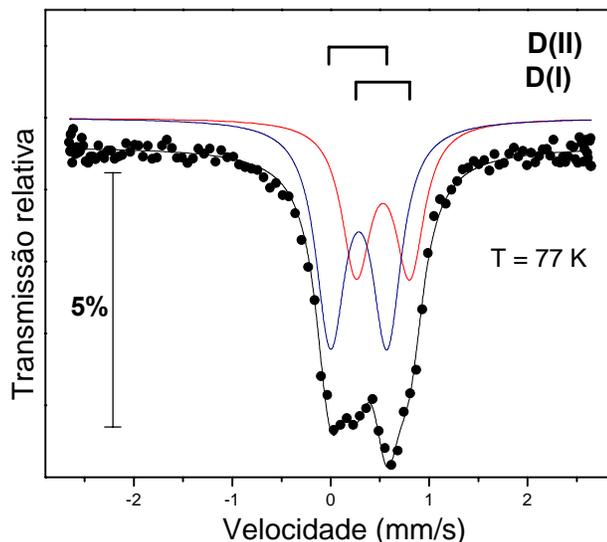
### 3.2 – Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer *in-situ* numa faixa de temperatura de 77 K a 300 K, com pressões residuais no criostato de 10<sup>-7</sup> mmbar, foram feitas imediatamente após a evaporação. Os espectros foram tomados em alta velocidade Doppler,  $\varepsilon = v/c E_\gamma$ , da fonte - *driver*, com a finalidade de observar uma possível existência de alguma componente magnética. Seguidamente, foram tomados espectros a uma velocidade menor a fim de definir melhor o perfil do espectro.

Após as medidas *in-situ*, as amostras foram retiradas do criostato e foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer *ex-situ* em função da temperatura num intervalo de 4,2 K até 300 K e sob a influência de um campo magnético externo ( $B_{ext}$ ) com campos de 1 T até 7 T. Nas medidas *in situ* e *ex situ* a fonte e absorvedor estão à mesma temperatura. Todos os valores de deslocamento isomérico apresentados no presente trabalho foram determinados em relação ao Fe metálico.

### 3.2.1 – Filme $\text{Fe}_{1,5}$

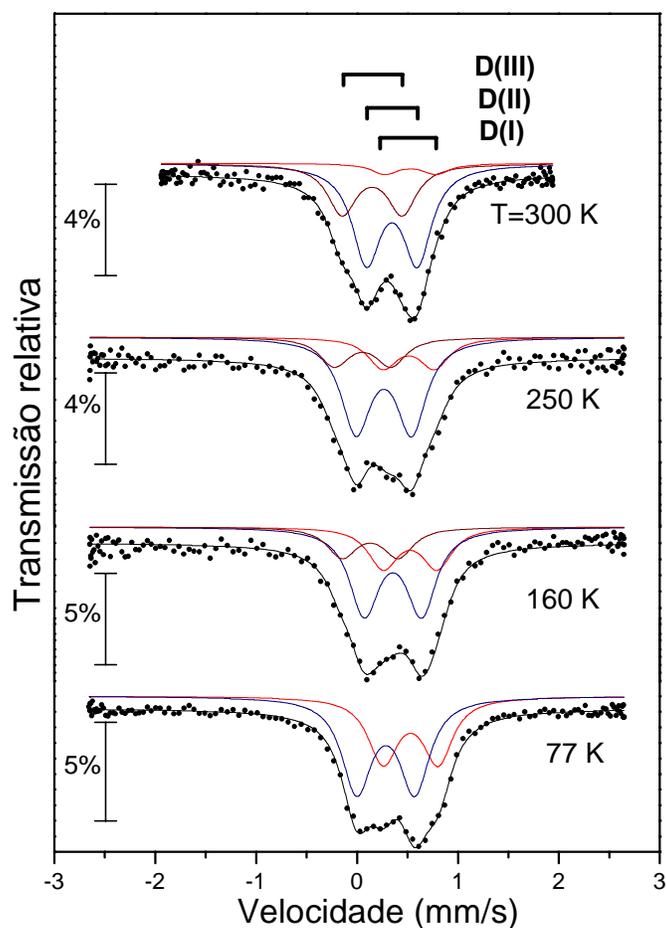
O espectro Mössbauer *in-situ* do filme  $\text{Fe}_{1,5}$  recém preparado é mostrado na Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Espectro Mössbauer *in-situ*, do filme  $\text{Fe}_{1,5}$  recém preparado, medido a 77K

O espectro a 77 K e em alta velocidade Doppler não mostrou evidência de nenhuma componente magnética. O espectro a 77 K e em baixa velocidade (Figura 3.2) foi ajustado com dois dubletos correspondentes a dois sítios paramagnéticos, um denominado D(I) com deslocamento isomérico  $\text{IS(I)} = 0,64 \text{ mm/s}$  e desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q(\text{I}) = 0,55 \text{ mm/s}$  e outro denominado D(II) com  $\text{IS(II)} = 0,38 \text{ mm/s}$  e  $\Delta E_Q(\text{II}) = 0,57 \text{ mm/s}$ . A largura de linha foi fixada em  $0,33 \text{ mm/s}$ .

Com o objetivo de monitorar uma possível interdifusão atômica dos metais que compõem o filme, os espectros Mössbauer foram tomados em função da temperatura. Na Figura 3.3 são mostrados os espectros Mössbauer em função da temperatura do filme  $\text{Fe}_{1,5}$ . Os correspondentes parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes respectivos são mostrados na Tabela 3.2. Na Figura 3.4 são graficados as áreas de absorção relativa dos diferentes sítios correspondentes ao filme  $\text{Fe}_{1,5}$ .

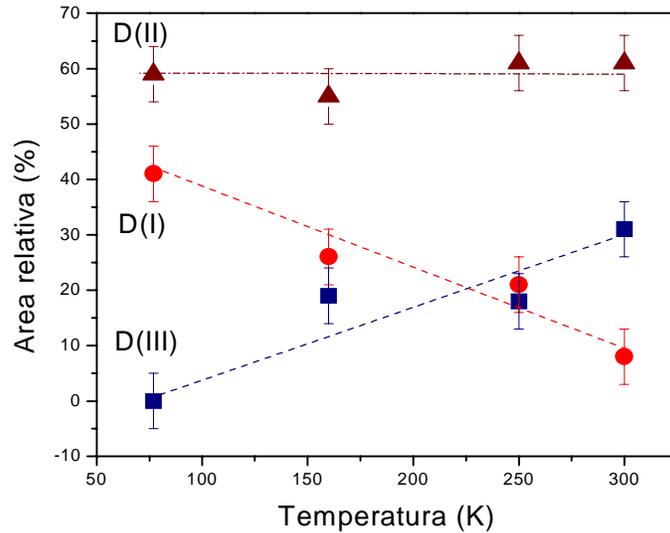


**Figura 3.3** – Espectros Mössbauer *in-situ* do filme  $Fe_{1,5}$  na faixa de temperatura  $300\text{ K} \geq T \geq 77\text{ K}$ .

**Tabela 3.2** – Parâmetros hiperfinos *in-situ* do filme  $Fe_{1,5}$ , obtidos do ajuste dos espectros em função da temperatura.

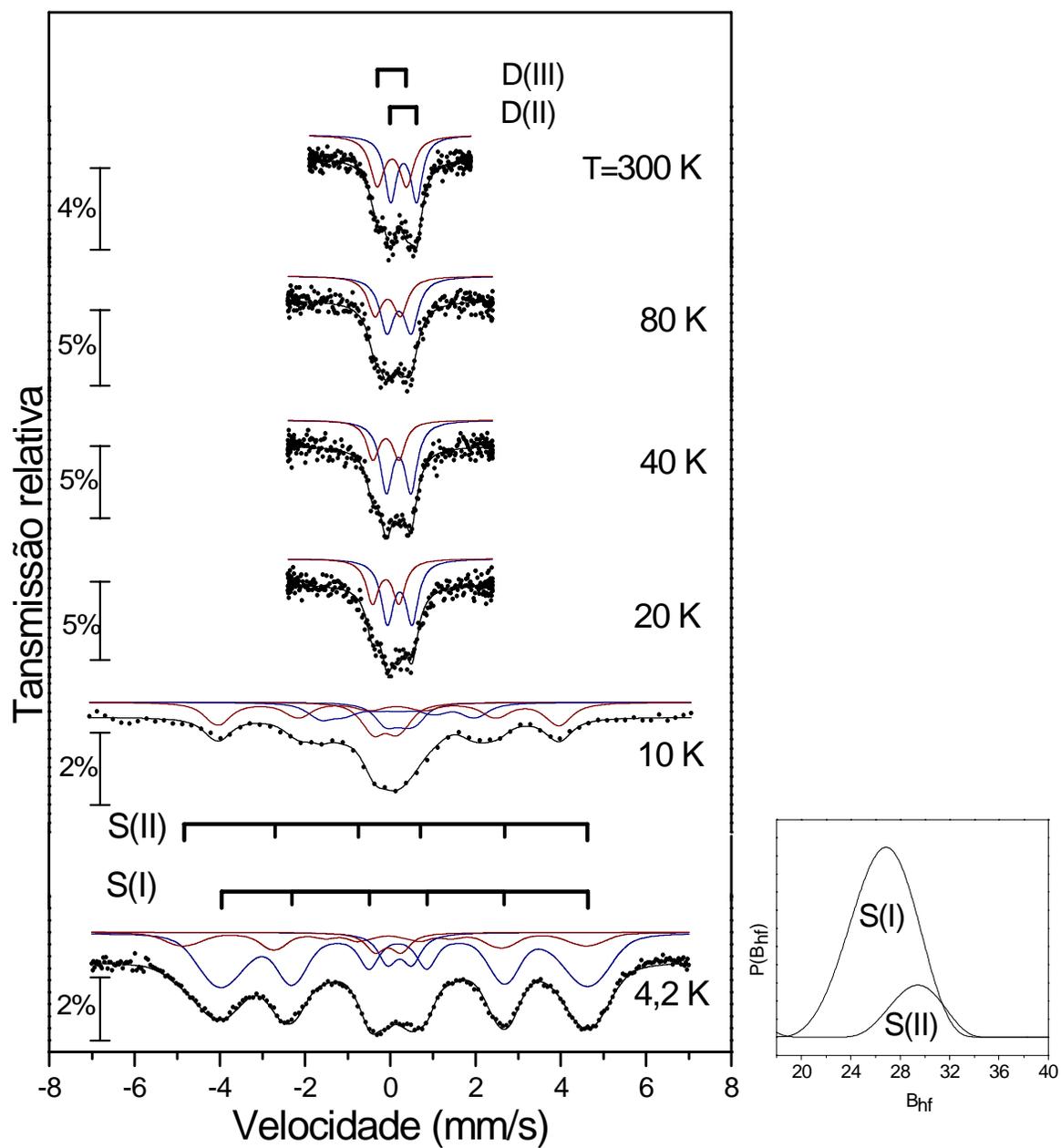
T (K)	Componente D(I)				Componente D(II)				Componente D(III)			
	IS(I) (mm/s)	$\Delta E_Q(I)$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(II) (mm/s)	$\Delta E_Q(II)$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(III) (mm/s)	$\Delta E_Q(III)$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)
77	0,64	0,55	0,33	41	0,38	0,57	0,32	59	-	-	-	-
160	0,63	0,54	0,33	26	0,42	0,56	0,32	55	0,10	0,56	0,33	19
250	0,62	0,51	0,33	21	0,39	0,55	0,32	61	0,12	0,56	0,33	18
300	0,64	0,51	0,33	8	0,40	0,52	0,32	61	0,12	0,59	0,33	31

Na Figura 3.4 pode-se observar que quando a temperatura aumenta, um terceiro dubleto, D(III), com  $IS(III) = 0,1 \text{ mm/s}$  e  $\Delta E_Q(III) = 0,56 \text{ mm/s}$ , aparece e cresce as custas da componente D(I). Quando a temperatura de 300 K é atingida a área de absorção do D(I) sofre uma redução de 80 % em relação ao valor a 77 K, enquanto que a área do dubleto D(III) chega a cobrir 31 % da área total.



**Figura 3.4** – Áreas de absorção relativas dos diferentes sítios correspondentes ao filme Fe<sub>1,5</sub>.

Nas medidas *ex-situ* foi possível resfriar ainda mais o filme chegando até temperaturas de 4,2 K. Os espectros correspondentes às medidas Mössbauer *ex-situ* são mostrados na Figura 3.5 e os parâmetros hiperfinos correspondentes são mostrados na Tabela 3.3. Podemos observar que a temperatura ambiente existe somente as componentes D(II) e D(III). Pois a componente, D(I), desapareceu depois do aquecimento (*annealing*) a 300 K. Até 20 K o espectro Mössbauer ainda é paramagnético, no entanto, a 10 K ele se desdobra magneticamente, mostrando que a temperatura de bloqueio das partículas está entre 20 K e 10 K. Abaixo de 10 K os espectros foram ajustados com 2 sextetos magnéticos [S(I) e S(II)], acrescido de duas componentes paramagnéticas. Estas componentes não magnéticas foram atribuídas aos sítios D(II) e D(III) remanescentes em um estado superparamagnético. Não foi possível fixar o IS e  $\Delta E_Q$  das componentes magnéticas aos valores das componentes paramagnéticas.



**Figura 3.5.** – Espectros Mössbauer *ex-situ* do filme Fe<sub>1,5</sub> na faixa de temperatura 300 K ≥ T ≥ 4,2 K.

**Tabela 3.3** – Parâmetros hiperfinos *ex-situ* do filme Fe<sub>1,5</sub> obtidos do ajuste dos espectros em diferentes temperaturas.

T (K)	Componente D(II)				Componente D(III)				Componente S(I)					Componente S(II)				
	IS(II) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (II) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(III) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (III) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	B <sub>hf</sub> (T)	A (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	B <sub>hf</sub> (T)	A (%)
<b>4,2</b>	0,30	0,57	0,45	8	0,06	0,61	0,45	6	0,36	0,50	0,50	27,0	56	0,02	0,55	0,50	29,5	30
<b>10</b>	0,33	0,58	0,45	16	0,01	0,60	0,45	21	0,31	0,50	0,50	11,2	25	0,17	0,50	0,50	24,8	38
<b>20</b>	0,33	0,57	0,40	60	0,01	0,61	0,40	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>30</b>	0,31	0,55	0,40	63	0,06	0,62	0,40	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>40</b>	0,31	0,57	0,40	62	0,01	0,61	0,40	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>80</b>	0,31	0,56	0,40	59	0,05	0,59	0,40	41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>300</b>	0,33	0,57	0,40	59	0,06	0,61	0,40	41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

### 3.2.1.1 – Medidas com Campo Magnético Externo Aplicado

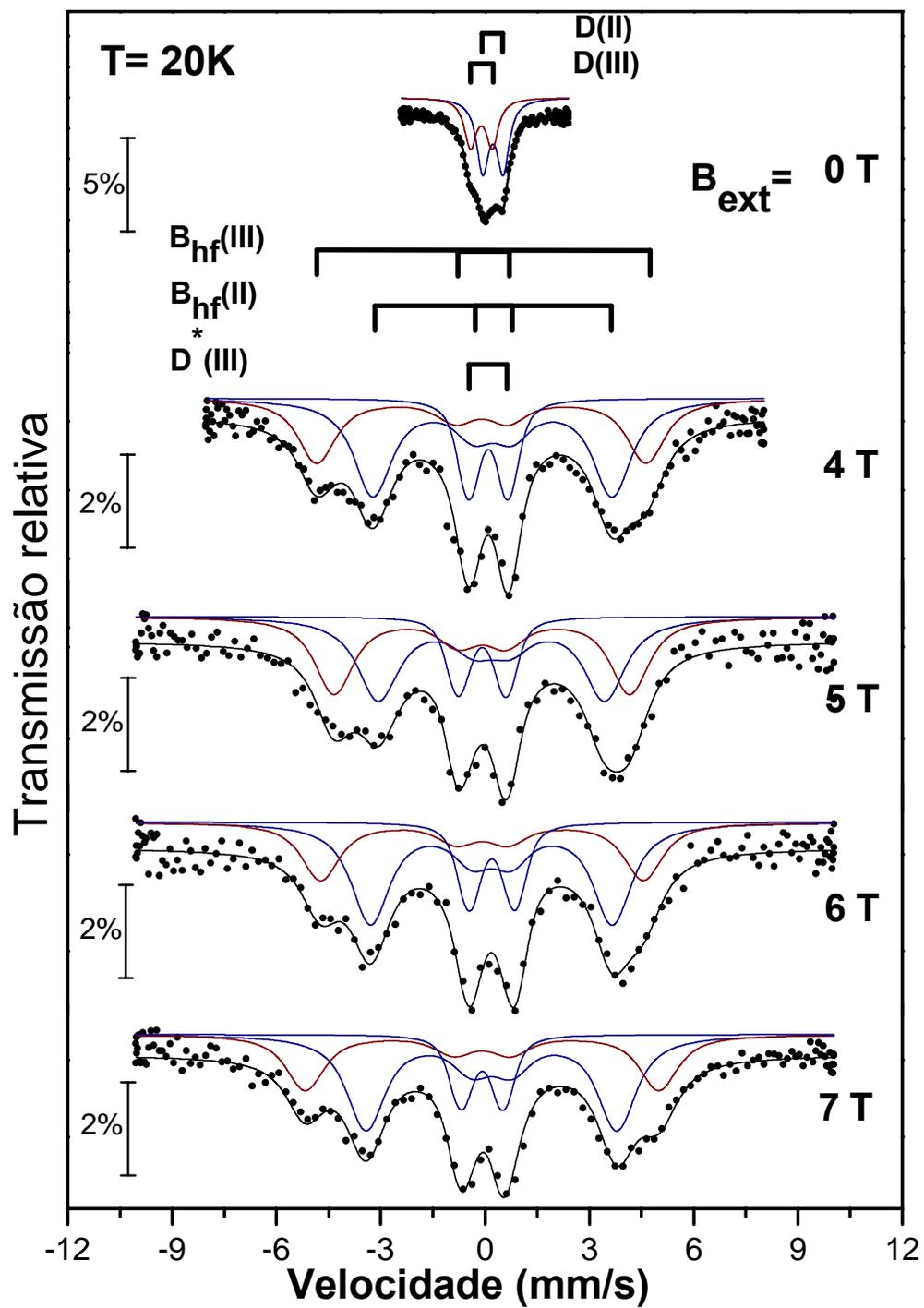
Considerando o nosso interesse em obter informação sobre o momento magnético das partículas de Fe embebidas na matriz de Cd, foram realizadas medidas *ex-situ* de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo aplicado.

Na Figura 3.6 são mostrados os espectros Mössbauer para diferentes campos magnéticos externos. Os espectros foram ajustados com dois sextetos com campos hiperfinos  $B_{hf}(II)$  e  $B_{hf}(III)$  e um dubleto [ $D^*(III)$ ]. O dubleto pode corresponder a aglomerados superparamagnéticos (dímeros, trimeros, etc) os quais ainda não são bloqueados a 20 K e 7 T. No seguinte capítulo discutiremos sobre os sítios superparamagnéticos remanescentes. Os espectros foram ajustados usando uma solução exata do hamiltoniano com interação hiperfina mista (elétrica e magnética), na qual a orientação do campo magnético hiperfino é mantida fixa e uma orientação randômica do gradiente de campo elétrico (GCE)<sup>24</sup> é considerada.

Os correspondentes parâmetros hiperfinos são dados na Tabela 3.4. Todas as medidas foram feitas a 20 K porque a esta temperatura está acima da temperatura de bloqueio e além do mais espera-se que se cumpra a relação  $\mu B_{ext} \geq 2KT$  onde  $\mu$  é o momento magnético da partícula (ver Capítulo 4). Para obter os espectros com boa estatística foram necessários períodos prolongados de medida (aproximadamente 70 horas) devido à baixa concentração de Fe na amostra.

**Tabela 3.4** – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros do filme Fe<sub>1,5</sub> sob campo magnético externo a 20 K

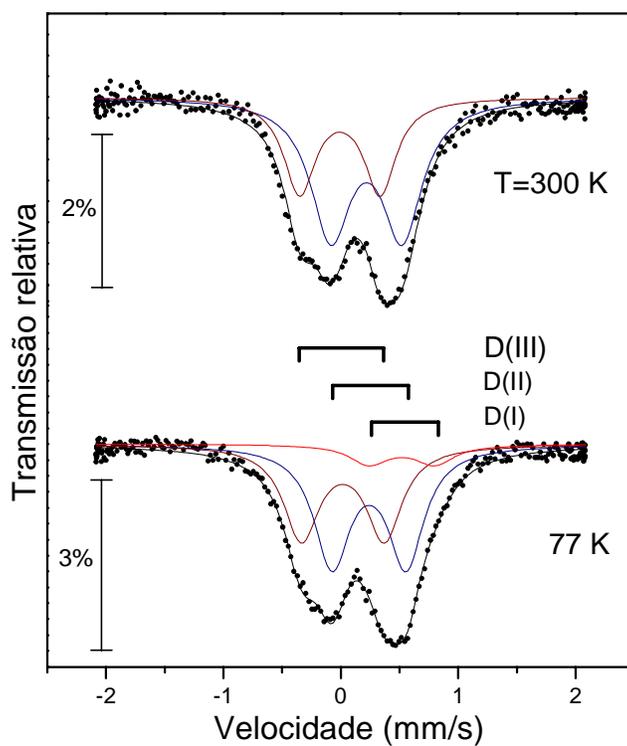
B (T)	Componente D(II)					Componente D(III)					Componente D <sup>*</sup> (III)				
	IS(II) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (II) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	$B_{hf}(II)$ (T)	IS(III) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (III) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	$B_{hf}(III)$ (mm/s)	IS <sup>*</sup> (II) (mm/s)	$\Delta E_Q^*$ (II) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	$B_{hf}(II)$ (T)
0	0,31	0,58	0,4	61	-	0,08	0,61	0,4	39	-	-	-	-	-	-
4	0,33	0,57	1,0	60	21,1	0,08	0,61	1,0	30	29,1	0,03	0,60	0,5	10	1,2
5	0,33	0,57	1,0	63	20,0	0,08	0,61	1,0	25	26,3	0,05	0,60	0,5	12	1,3
6	0,33	0,57	1,0	63	21,4	0,08	0,61	1,0	26	28,6	0,03	0,60	0,5	11	1,2
7	0,33	0,57	1,0	61	22,2	0,08	0,61	1,0	29	31,4	0,08	0,60	0,5	10	1,2



**Figura 3.6** – Espectros Mössbauer *ex-situ* do filme  $\text{Fe}_{1.5}$  com diferentes campos magnéticos externos.

### 3.2.2 – Filme Fe<sub>6</sub>

Na Figura 3.7 são mostrados os espectros Mössbauer a 77 K e 300 K do filme Fe<sub>6</sub>.



**Figura 3.7** – Espectros Mössbauer *in-situ* do filme Fe<sub>6</sub> a 77 K e 300 K.

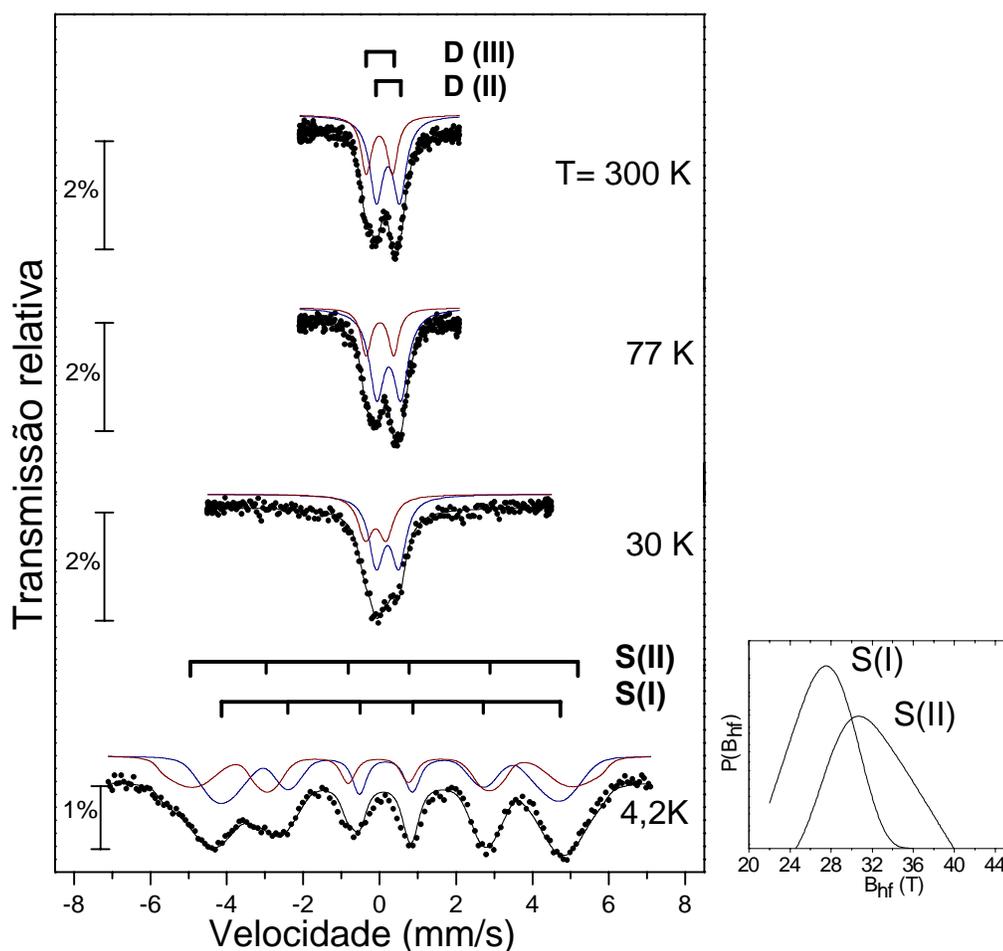
**Tabela 3.5** – Parâmetros hiperfinos *in-situ* do filme Fe<sub>6</sub> obtido dos ajustes dos espectros a 77 K e 300 K.

T (K)	Componente D(I)				Componente D(II)				Componente (DIII)			
	IS(I) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (I) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(II) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (II) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(III) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (III) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)
77	0,64	0,57	0,38	10	0,35	0,62	0,37	51	0,10	0,69	0,37	39
300	-	-	-	-	0,32	0,60	0,40	62	0,10	0,68	0,37	38

O espectro a 77 K do filme recém preparado consta de três dubletos. Os parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 3.5 e pode-se observar que a 300 K só duas componentes coexistem, D(II) e D(III). A componente D(I) desapareceu depois do aquecimento a 300 K, em favor de um aumento da concentração da componente D(II) cuja área relativa aumentou de 51 % a 77 K para 62 % a 300 K. A área relativa da componente D(III) não sofre variação significativa em relação ao valor de 77 K. Os

espectros apresentados na Figura 3.8 correspondem às medidas de espectroscopia Mössbauer *ex-situ*.

Os parâmetros hiperfinos *ex-situ* das diferentes componentes são mostrados na Tabela 3.6, sendo possível observar que a temperatura ambiente existe somente duas componentes, D(II) e D(III). Até 30 K não há um desdobramento magnético dos dubletos. Por outro lado a 4,2 K pode-se observar claramente um espectro magneticamente desdobrado indicado uma temperatura de bloqueio das partículas entre 4,2 K e 30 K.



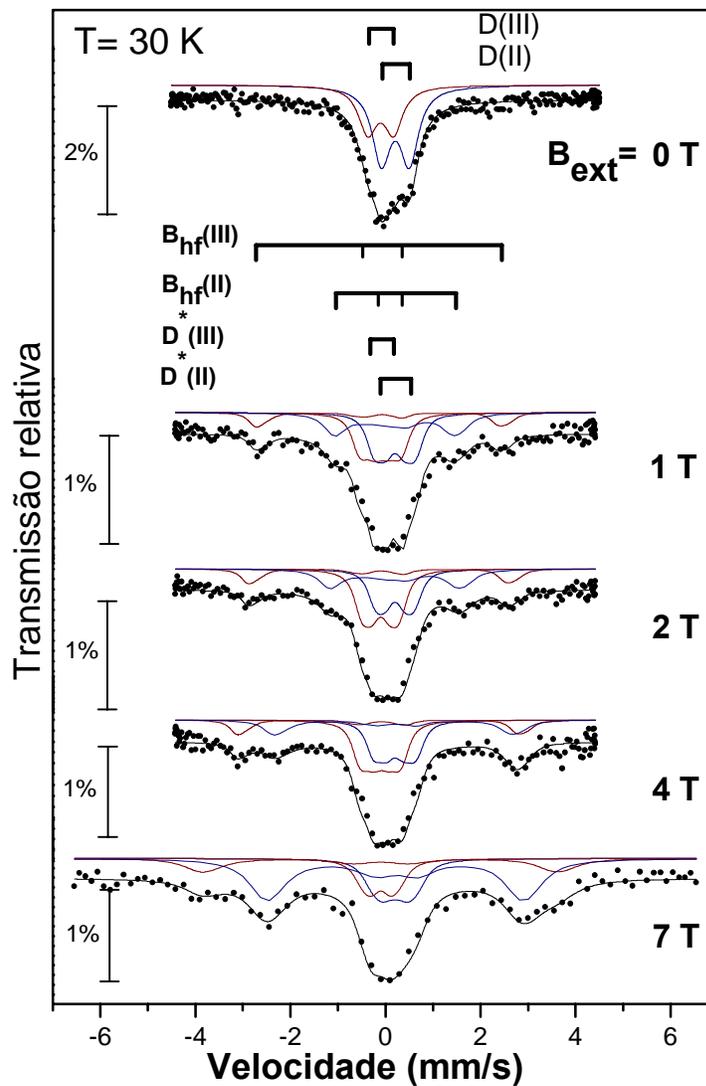
**Figura 3.8** – Espectros Mössbauer *ex-situ* do filme Fe<sub>6</sub> na faixa de temperatura  $300 \text{ K} \geq T \geq 4,2 \text{ K}$ .

**Tabela 3.6** – Parâmetros hiperfinos *ex-situ* do filme Fe<sub>6</sub> das diferentes componentes em função da temperatura.

<b>T</b>	<b>Componente D(II)</b>				<b>Componente D(III)</b>				<b>Componente S(I)</b>					<b>Componente S(II)</b>				
	<b>IS(II)</b> (mm/s)	<b>ΔE<sub>Q</sub>(II)</b> (mm/s)	<b>Γ</b> (mm/s)	<b>A</b> (%)	<b>IS(III)</b> (mm/s)	<b>ΔE<sub>Q</sub>(III)</b> (mm/s)	<b>Γ</b> (mm/s)	<b>A</b> (%)	<b>IS</b> (mm/s)	<b>ΔE<sub>Q</sub></b> (mm/s)	<b>Γ</b> (mm/s)	<b>B<sub>hf</sub></b> (T)	<b>A</b> (%)	<b>IS</b> (mm/s)	<b>ΔE<sub>Q</sub></b> (mm/s)	<b>Γ</b> (mm/s)	<b>B<sub>hf</sub></b> (T)	<b>A</b> (%)
<b>4,2</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	0,36	0,52	0,35	29,5	56	0,02	0,50	0,35	30,5	44
<b>30</b>	0,31	0,57	0,40	61	0,01	0,54	0,40	39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>77</b>	0,31	0,56	0,39	58	0,05	0,55	0,38	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>300</b>	0,32	0,57	0,39	60	0,01	0,54	0,38	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

### 3.2.2.1 – Medidas com Campo Magnético Externo

Na Figura 3.9 são apresentadas as medidas de espectroscopia Mössbauer *ex-situ* com campo magnético externo. Utilizando o mesmo método de ajuste dos espectros do filme  $\text{Fe}_{1,5}$  com campo magnético aplicado, com a única diferença que se adicionou um dubleto a mais  $[\text{D}^*(\text{II})]$ , os parâmetros hiperfinos obtidos são mostrados na Tabela 3.7. Aqui também os dubletos  $\text{D}^*(\text{II})$  e  $\text{D}^*(\text{III})$  são atribuídos a aglomerados superparamagnéticos que à temperatura de 30 K e campo magnético externo aplicado de 7 T não são bloqueados. Todas as medidas foram feitas a 30 K acima da temperatura de bloqueio e foram obtidos espectros com boa estatística somente após  $\sim 100$  horas de medida.



**Figura 3.9** – Espectros Mössbauer *ex-situ* do filme  $\text{Fe}_6$  a 30 K sob campo magnético externo aplicado.

**Tabela 3.7** – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros do filme Fe<sub>6</sub> obtidos sob campo magnético externo a 30K.

<b>B (T)</b>	<b>Componente D(II)</b>					<b>Componente D(III)</b>					<b>Componente D*(II)</b>					<b>Componente D*(III)</b>				
	<b>IS(II)</b> (mm/s)	<b>ΔE<sub>Q</sub>(II)</b> (mm/s)	<b>Γ</b> (mm/s)	<b>B<sub>hf</sub>(II)</b> (T)	<b>A</b> (%)	<b>IS(III)</b> (mm/s)	<b>ΔE<sub>Q</sub>(III)</b> (mm/s)	<b>Γ</b> (mm/s)	<b>B<sub>hf</sub>(III)</b> (T)	<b>A</b> (%)	<b>IS*(II)</b> (mm/s)	<b>ΔE<sub>Q</sub>* (II)</b> (mm/s)	<b>Γ</b> (mm/s)	<b>B<sub>hf</sub></b> (T)	<b>A</b> (%)	<b>IS*(III)</b> (mm/s)	<b>ΔE<sub>Q</sub>* (III)</b> (mm/s)	<b>Γ</b> (mm/s)	<b>B<sub>hf</sub></b> (T)	<b>A</b> (%)
0	0,31	0,57	0,35	-	60	0,01	0,54	0,35	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0,30	0,57	0,30	7,1	26	0,05	0,54	0,30	14,2	11	0,30	0,57	0,50	1,2	31	0,05	0,54	0,30	1,4	32
2	0,30	0,57	0,30	10,0	25	0,05	0,54	0,30	17,1	12	0,30	0,57	0,50	1,0	35	0,05	0,54	0,30	1,1	28
4	0,30	0,57	0,30	15,1	23	0,05	0,54	0,30	19,3	14	0,30	0,57	0,50	1,3	33	0,05	0,54	0,30	1,3	30
7	0,30	0,57	0,50	16,2	40	0,05	0,54	0,50	21,5	20	0,30	0,57	0,50	1,2	21	0,05	0,54	0,80	1,1	19

### 3.2.3 – Filme Fe<sub>9</sub>

Na Figura 3.10 são mostrados os espectros Mössbauer *in-situ* do filme Fe<sub>9</sub> a 77 K e 300K

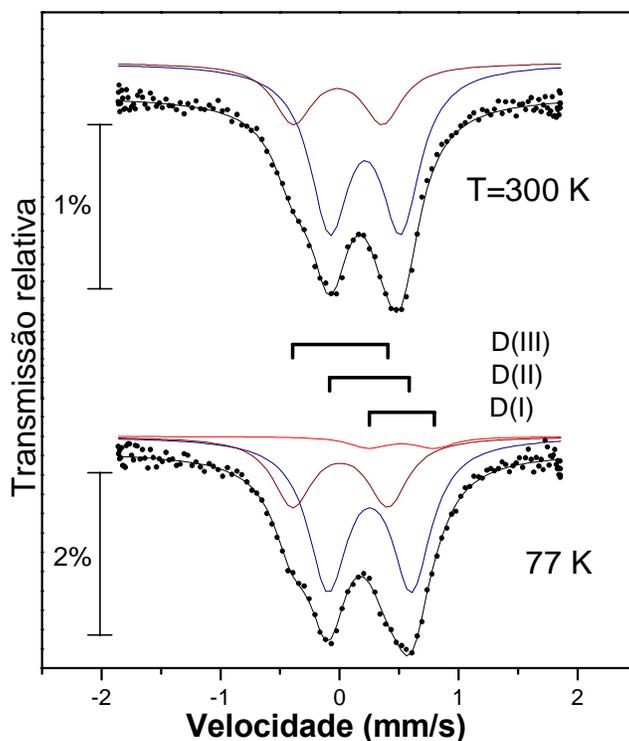


Figura 3.10 – Espectros Mössbauer *in-situ* do filme Fe<sub>9</sub> a 77 K e 300 K.

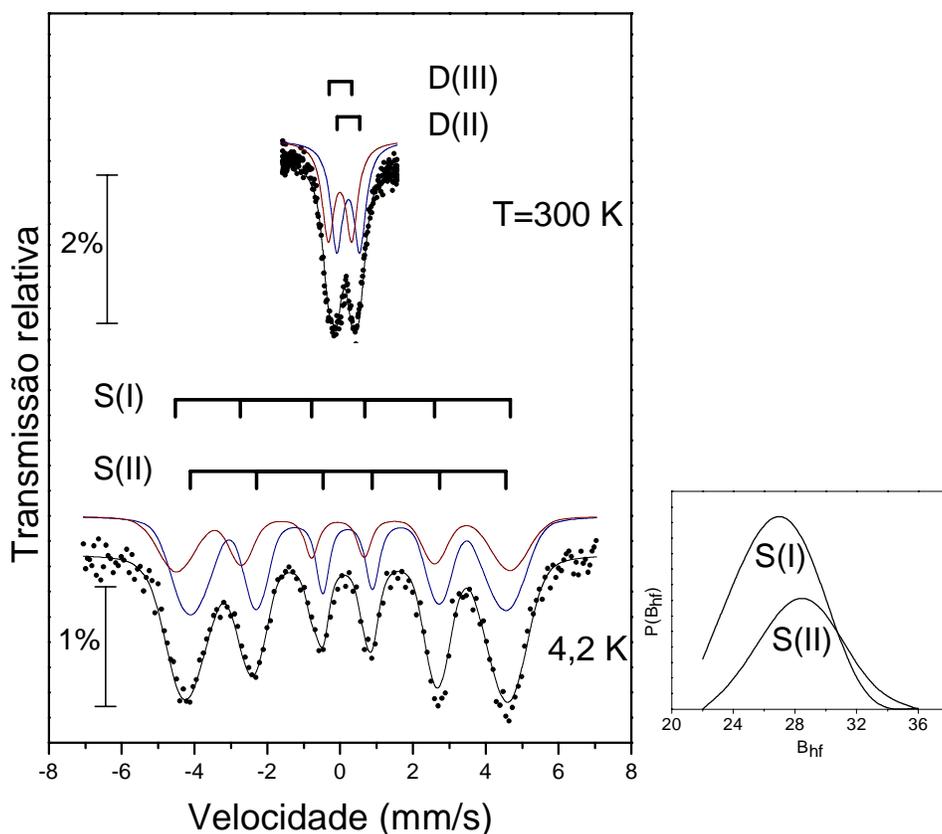
Tabela 3.8 – Parâmetros hiperfinos *in-situ* do filme Fe<sub>9</sub>, obtidos do ajuste dos espectros mostrados na Figura 3.10.

T (K)	Componente D(I)				Componente D(II)				Componente D(III)			
	IS(I) (mm/s)	$\Delta E_Q(I)$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(II) (mm/s)	$\Delta E_Q(II)$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(III) (mm/s)	$\Delta E_Q(III)$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)
77	0,63	0,57	0,40	5	0,36	0,70	0,40	65	0,11	0,77	0,40	30
300	-	-	-	-	0,33	0,65	0,40	70	0,10	0,74	0,40	30

O espectro a 77 K do filme Fe<sub>9</sub> recém preparado consta de três dubletos [D(I), D(II), D(III)], e seus parâmetros hiperfinos correspondentes são mostrados na Tabela 3.8. De forma análoga aos filmes com menor concentração de Fe, aqui também a 300 K somente duas componentes, D(II) e D(III), coexistem. A componente D(I) desaparece

depois do *annealing* a 300 K, em favor do aumento da população da componente D(II) cuja área relativa aumenta de 65 % a 77 K para 70 % a 300 K. Por outro lado, a área de absorção relativa da componente D(III) não sofre variação em relação ao valor a 77 K. Na faixa de temperatura  $300 \text{ K} \geq T \geq 77 \text{ K}$  não foi observada a presença de nenhuma componente magnética.

Os espectros apresentados na Figura 3.11 correspondem às medidas Mössbauer *ex-situ* do filme  $\text{Fe}_9$ . Os parâmetros hiperfinos obtidos dos respectivos ajustes são apresentados na Tabela 3.9, mostrando que a temperatura ambiente somente existe duas componentes paramagnéticas, D(II) e D(III) com áreas relativas de 60 % e 40 % respectivamente e nenhuma componente magnética. A 4,2 K o espectro se desdobra magneticamente mostrando dos sítios magnéticos, S(I) e S(II) com campos magnéticos hiperfinos médios de 29,5 T e 30,5 T e áreas relativas de 62 % e 38 % respectivamente. Os respectivos deslocamentos isoméricos  $\text{IS}[\text{S(I)}]=0,32 \text{ mm/s}$  e  $\text{IS}[\text{S(II)}]=0,11 \text{ mm/s}$  são também deslocamentos isoméricos médios já que o espectro foi ajustado considerando uma distribuição de campos hiperfinos com uma variação linear dos deslocamentos isoméricos.



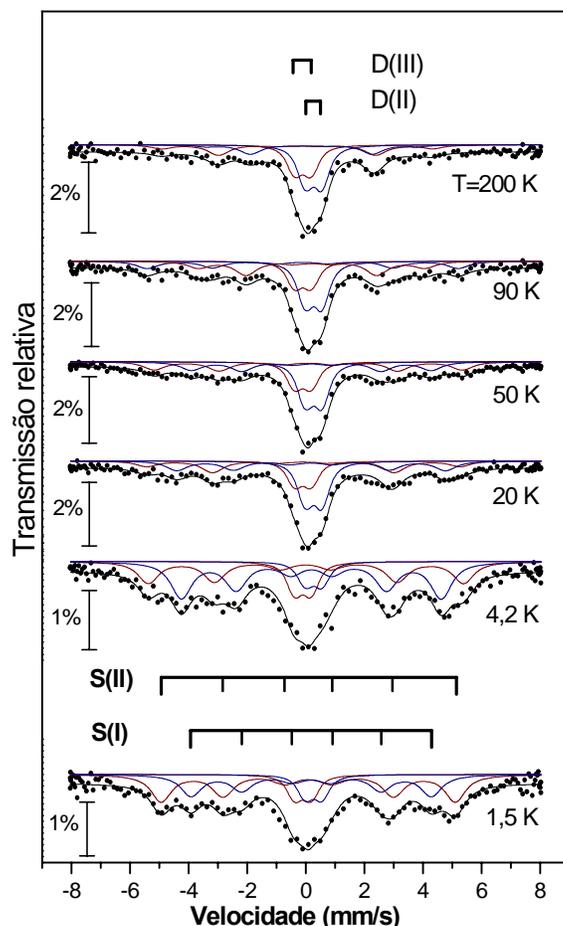
**Figura 3.11** – Espectros Mössbauer *ex-situ* do filme  $\text{Fe}_9$ , a 300 K e 4,2 K.

**Tabela 3.9** – Parâmetros hiperfinos *ex-situ* do filme Fe<sub>9</sub> dos sítios paramagnéticos [ D(II) e D(III) ] e magnéticos [ S(I) e S(II) ] em função da temperatura.

T (K)	Componente D(II)				Componente D(III)				Componente S(I)					Componente S(II)				
	IS(II)	$\Delta E_Q$ (II) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(III)	$\Delta E_Q$ (III) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	A (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	A (%)
4,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32	0,50	0,45	29,5	62	0,11	0,50	0,45	30,5	38
300	0,33	0,63	0,40	60	0,10	0,64	0,40	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

### 3.2.4 – Filme Fe<sub>18</sub>

Na Figura 3.12 são apresentados os espectros Mössbauer *ex-situ* do filme, na faixa de temperatura de  $200 \text{ K} \geq T \geq 1,5 \text{ K}$ .



**Figura 3.12** – Espectros Mössbauer *ex-situ* do filme Fe<sub>18</sub> na faixa de temperatura  $200 \text{ K} \geq T \geq 1,5 \text{ K}$ .

Todos os espectros da Figura 3.12 foram ajustados considerando 4 componentes: 2 dubletos e 2 sextetos alargados (Tabela 3.10). Assim que a temperatura é diminuída a área de absorção relativa dos dubletos decresce em favor das áreas dos sextetos, porem a 1,5 K ainda há uma fração remanescente dos dubletos. Tendo em conta que o filme é constituído de aglomerados de Fe na matriz de Cd, as componentes paramagnéticas (dubletos) observadas a baixas temperaturas indicam a existência de partículas (aglomerados) superparamagnéticas ultrafinas os quais não são bloqueadas ainda a 1,5 K. A 200 K os sextetos cobrem uma área de 38 % enquanto que a 1,5 K esta área sobe para 76 %. Os campos magnéticos hiperfinos a 1,5 K são 28,5 T e 33,3 T para os sítios S(I) e S(II), respectivamente.

**Tabela 3.10** – Parâmetros hiperfinos *ex-situ* do filme Fe<sub>18</sub> dos espectros obtidos a diferentes temperaturas (Figura 3.12).

T (K)	Componente D(II)				Componente D(III)				Componente S(I)					Componente S(II)				
	IS(II) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (II) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(III) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (III) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	B <sub>hf</sub> (T)	A (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	B <sub>hf</sub> (T)	A (%)
<b>1,5</b>	0,35	0,58	0,5	12	0,01	0,60	0,5	12	0,33	0,5	0,7	28,5	39	0,01	0,5	0,7	33,3	37
<b>4,2</b>	0,35	0,58	0,5	12	0,01	0,60	0,5	14	0,33	0,5	0,7	28,4	38	0,01	0,5	0,7	33,1	36
<b>20</b>	0,35	0,58	0,5	32	0,05	0,60	0,5	19	0,30	0,5	0,7	27,5	25	0,02	0,5	0,7	33,0	22
<b>50</b>	0,35	0,58	0,5	32	0,01	0,60	0,5	20	0,35	0,5	0,7	25,3	25	0,02	0,5	0,7	32,5	23
<b>90</b>	0,35	0,58	0,5	34	0,02	0,60	0,5	20	0,32	0,5	0,7	23,9	26	0,05	0,5	0,7	32,9	20
<b>200</b>	0,35	0,58	0,5	36	0,02	0,60	0,5	26	0,30	0,5	0,7	22,2	15	0,01	0,5	0,7	28,7	23

### 3.3 – Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização foram feitas utilizando um SQUID (*Quantum Design SQUID superconducting quantum interference device*) a diferentes temperaturas desde 4,2 K até 300 K. As medidas se realizaram mantendo o filme perpendicular ao campo magnético aplicado. As curvas de magnetização em função do campo foram ajustadas utilizando um programa de computador em linguagem *Mathematica 4.0* (ver apêndice C) desenvolvido especialmente para a simulação de curvas de magnetização, cedida pelo Prof. M. Knobel, da UNICAMP

Na Figura 3.13 são mostradas as curvas de magnetização, normalizadas ao seu valor a 5 K, do filme  $Fe_{1,5}$  a diferentes temperaturas e pode-se observar que a magnetização de saturação aumenta com a diminuição da temperatura. Na maioria das amostras (exceto na amostra  $Fe_{1,5}$ ) não foi possível retirar o filme do substrato de Kapton, portanto, nas respostas magnéticas sempre existia a contribuição diamagnética do substrato. Este problema foi resolvido medindo a contribuição diamagnética do substrato em separado e subtraindo do sinal total.

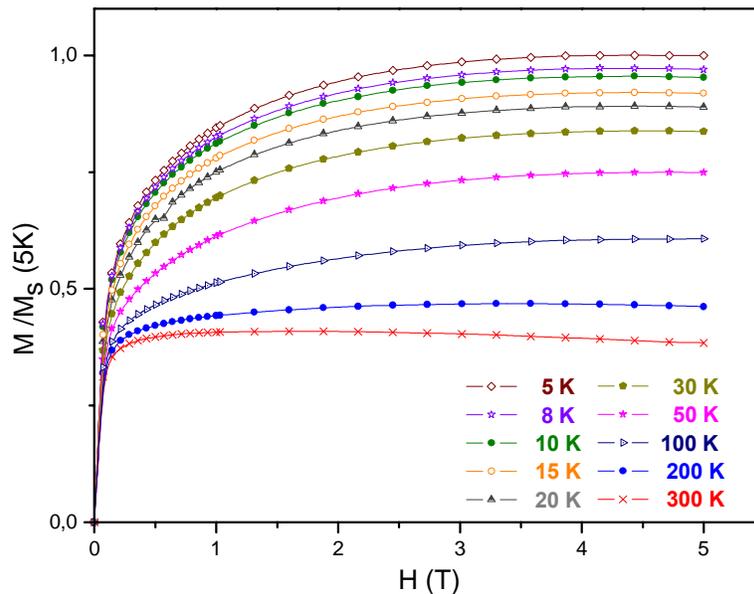
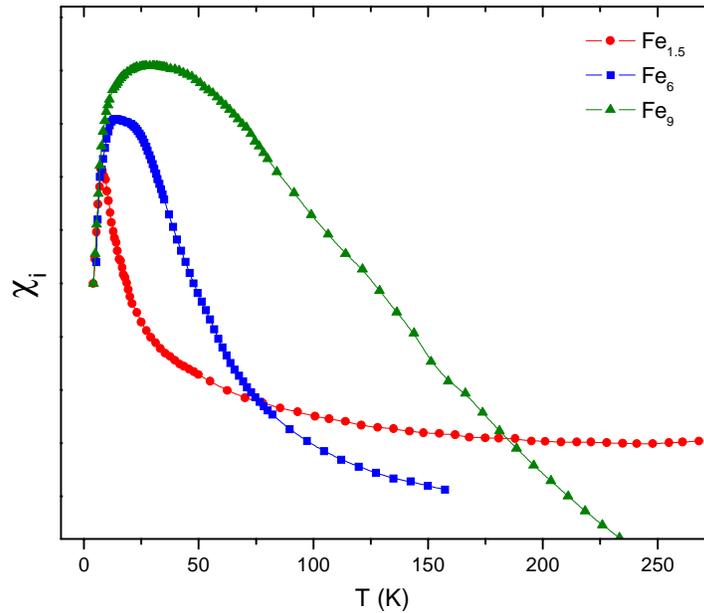


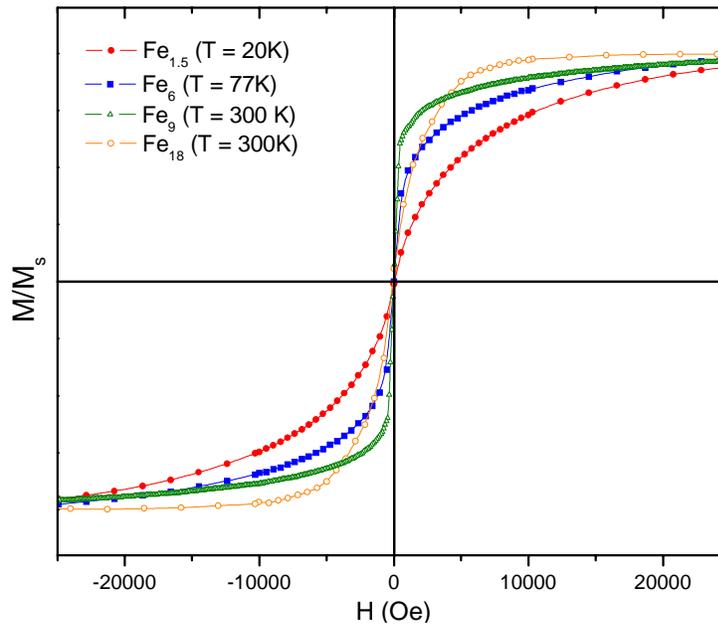
Figura 3.13 – Curvas de magnetização do filme  $Fe_{1,5}$  a diferentes temperatura

As medidas de magnetização em função da temperatura tiveram como objetivo o estudo das transições magnéticas das partículas de Fe. A Figura 3.14 mostra a curva de susceptibilidade inicial em função da temperatura dos filmes  $Fe_{1,5}$ ,  $Fe_6$  e  $Fe_9$ , podemos

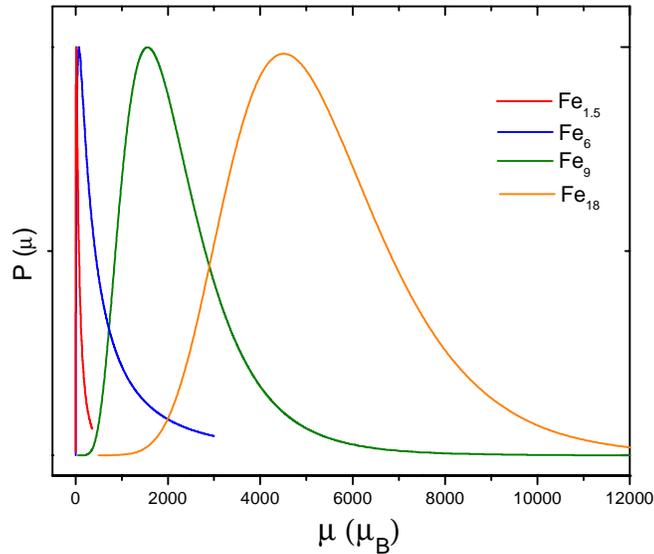
observar nesta curva um aumento da susceptibilidade com o decréscimo da temperatura. Para a amostra Fe<sub>9</sub> o pico da transição é bastante alargado indicando uma provável distribuição de tamanhos de partículas cujas temperaturas de bloqueio são muito próximos.



**Figura 3.14** – Susceptibilidade magnética em função da temperatura para os filmes Fe<sub>1,5</sub>, Fe<sub>6</sub> e Fe<sub>9</sub>.



**Figura 3.15** – Curva de magnetização em função do campo para os filmes Fe-Cd.

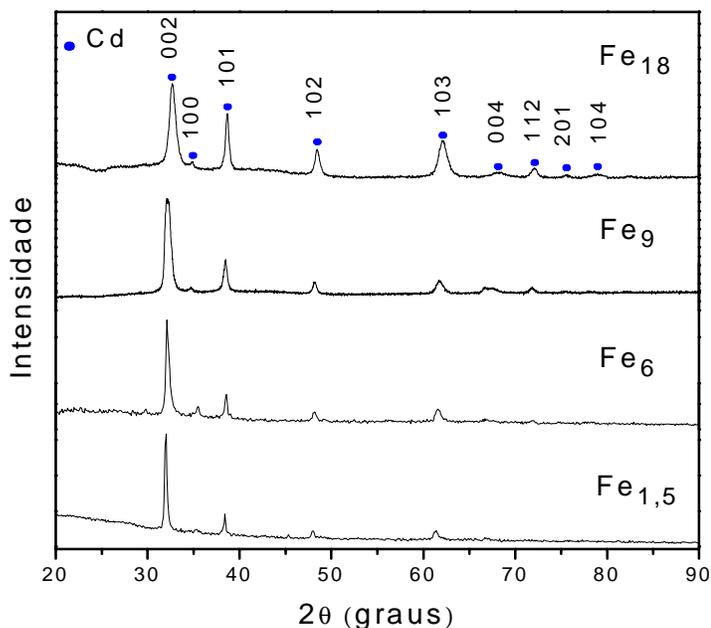


**Figura 3.16** – Distribuição de momentos magnéticos das partículas dos filmes Fe-Cd obtidos do ajuste das curvas de magnetização em função do campo mostrada na Figura 3.15.

A Figura 3.15 mostra as curvas de magnetização em função do campo para os filmes Fe-Cd medida a 20 K. Os círculos abertos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste obtido utilizando o programa descrito no apêndice C. Pode-se observar desta medida que não há magnetização remanescente, indicando que nesta temperatura as partículas não estão ordenadas magneticamente. Na Figura 3.16 é mostrada a distribuição de momentos magnéticos das partículas obtidas através do ajuste da curva de magnetização em função do campo (Figura 3.15). Para o filme  $Fe_{1,5}$  o momento magnético mais provável das partículas é de aproximadamente  $15\mu_B$ , e considerando que cada átomo de Fe possui um momento de  $2,5\mu_B$ , isto implicaria que os aglomerados de Fe neste filme contem aproximadamente 5-7 átomos (ver Capítulo 4).

### 3.4 – Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X é utilizada para identificar as fases cristalográficas presentes nas amostras, e também nos permitem observar efeitos de oxidação e contaminação das amostras. As medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku da UNICAMP, com radiação de Cu-K $\alpha$  e comprimento de onda de 1,5418 Å.



**Figura 3.17** – Padrões de difração de raios X de todos os filmes Fe-Cd a temperatura ambiente. Todos os picos assinalados com o símbolo ● correspondem ao Cd-hcp.

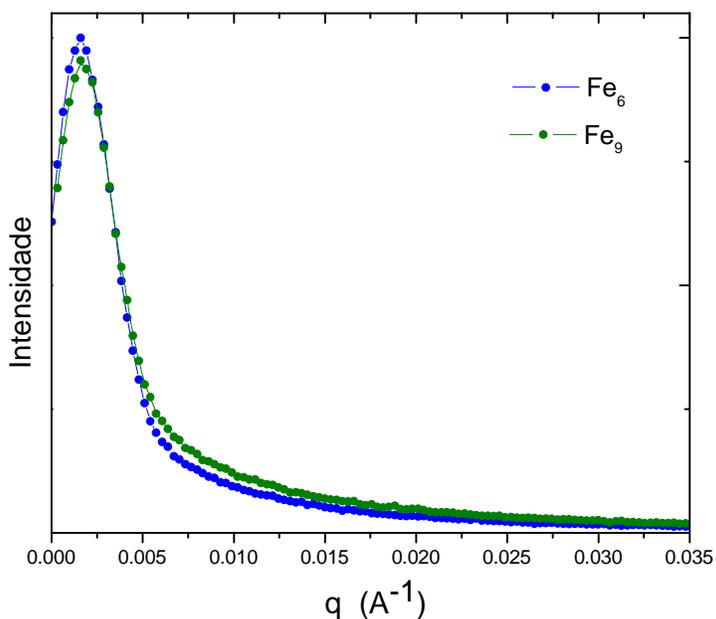
A variação do ângulo do espalhamento  $2\theta$  foi de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  com passos de  $0.05^\circ$ . Na Figura 3.17 são mostrados os padrões de difração de raios-X para todos os filmes Fe-Cd a temperatura ambiente. Nestes espectros se pode observar que o filme possui uma textura no plano (002) do Cd com estrutura hcp. Por outro lado, não foram encontrados picos de difração correspondentes ao  $\alpha$  - Fe indicando uma formação amorfa das partículas de Fe de tamanho muito reduzido.

### 3.5 – SAXS

As medidas de SAXS foram realizadas pelo Prof. R. Cuevas da UNICAMP num equipamento DMax 2200 da *Rigaku International Corporation*. A radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å) filtrada com níquel (Ni) foi utilizada um analisador de altura de pulso (*pulse height analyzer-PHA*), obtendo-se um feixe com tamanho aproximado de  $5,0 \times$

0,2 mm<sup>2</sup> (posteriormente este feixe foi limitado ao tamanho da amostra, usando mascaras de chumbo). Utilizou-se um detector proporcional sensível à posição (PSPC). O alinhamento do SAXS foi obtido utilizando-se conjunto de fendas de 0,08 e 0,16 mm, caminho de vácuo de 200 mm e distância da amostra ao PSPC de 400 mm. O tempo de exposição para cada amostra foi de 24-36 horas devido ao material que é muito absorvente e espalhava muito pouco. Também foram feitas as correções devido ao espalhamento do Ar e do substrato.

Na Figura 3.18 é apresentada as curvas de espalhamento para os filme Fe<sub>6</sub> e Fe<sub>9</sub> medidos no intervalo  $0 < q < 0,05$  e pode-se observar que as curvas apresentam um baixo espalhamento o que dificulta a análise. No caso da amostra Fe<sub>1,5</sub> não foi possível fazer a medida de SAXS uma vez que depois de 10 horas de irradiação a amostra quase não apresentou espalhamento, sendo este menor do que o espalhamento do Ar. Seria necessária uma fonte mais intensa (Luz síncrotron) para poder realizar a medida.

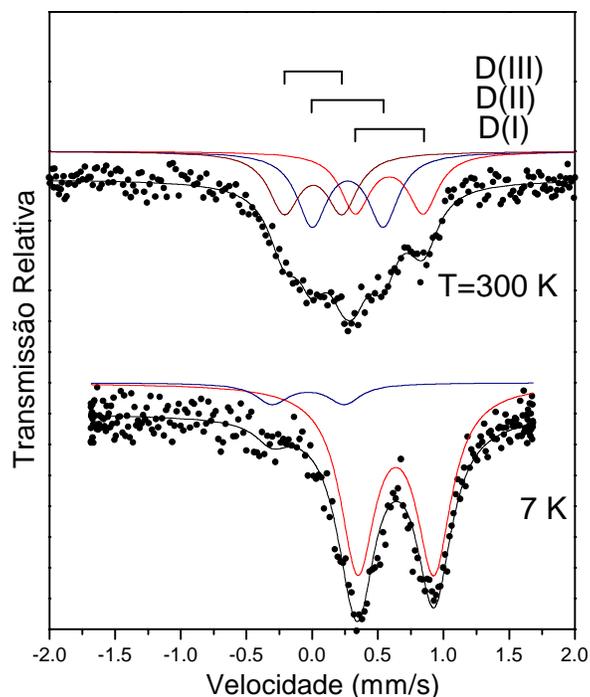


**Figura 3.18** – Curvas de espalhamento de raios X a baixo ângulo para os filmes Fe<sub>6</sub> e Fe<sub>9</sub>.

# Capítulo 4

## Discussão

Recentemente Morales<sup>20</sup> estudou a localização de impurezas de Fe em Cd, com este objetivo prepara o filme  $\text{Fe}_{0,006}\text{Cd}_{0,994}$  pela técnica de congelamento de vapor mantendo a temperatura do substrato a 16 K. O espectro Mössbauer a 7 K apresentou só duas componente (ver a Figura 4.1). A temperatura ambiente o espectro apresentou três componentes formadas a partir da componente principal a 7 K (ver Tabela 4.1). A componente, com  $\Delta E_Q = 0,63$  mm/s e  $IS = 0,70$  mm/s, D(I) é atribuído a um átomo de Fe no sitio substitucional rodeado apenas de átomos da matriz de Cd (monômero). Este valor positivo do IS indica uma densidade de carga eletrônica na região nuclear do Fe menor do que no  $\alpha$ -Fe. Isto é uma consequência do Cd ter uma cela de Wigner Seitz maior do que a do  $\alpha$ -Fe.



**Figura 4.1** – Espectro Mössbauer *in situ* do filme  $\text{Fe}_{0,006}\text{Cd}_{0,994}$  preparado a 16 K medido a 7 K e 300K<sup>20</sup>.

No trabalho realizado por Morales concluiu-se que aproximadamente 90% do átomos de Fe ocupam sítios substitucionais, os 10% restantes ocupam sítios que poderiam ser atribuídos a agregados de Fe tipo dímeros, trimeros, etc, e também foi observada uma interdifusão dos átomos. Nas medidas de resistividade encontrou-se que o filme apresenta uma estrutura com defeitos e não foi possível observar um comportamento tipo Kondo.

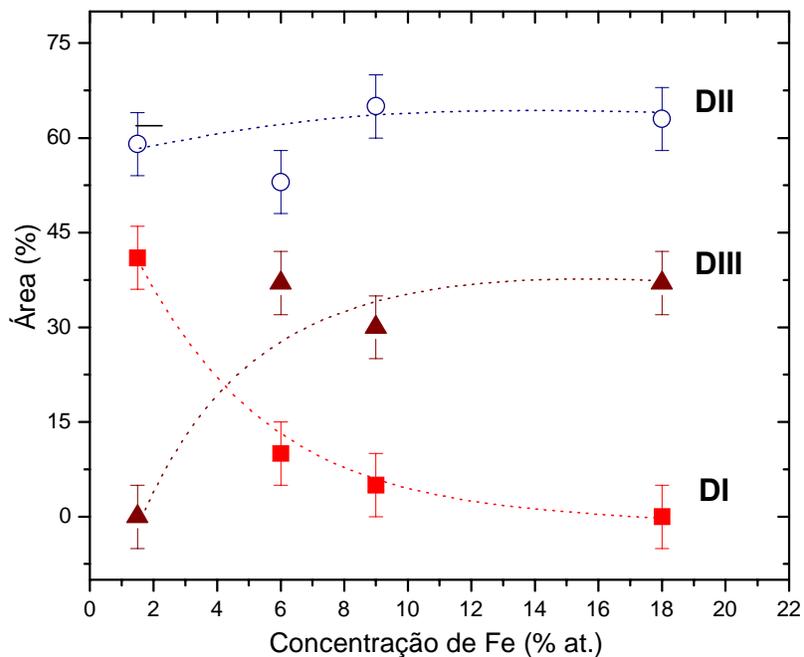
**Tabela 4.1** – Parâmetros hiperfinos para o filme  $\text{Fe}_{0,006}\text{Cd}_{0,994}$ <sup>20</sup>.

T (K)	Componente D(I)				Componente D(II)				Componente D(III)			
	IS(I) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (I) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(II) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (II) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	IS(III) (mm/s)	$\Delta E_Q$ (III) (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)
7	0,70	0,61	0,30	91	-	-	-	-	0,08	0,55	0,32	9
300	0,70	0,52	0,32	31	0,37	0,51	0,32	38	0,08	0,44	0,30	31

## 4.1 – Aspectos estruturais

Os padrões de difração de raios-X não mostraram nenhum pico correspondente a fases cristalinas de Fe, indicando que as partículas (*clusters*) de Fe provavelmente são muito pequenas e/ou estão num estado amorfo. Por outro lado, os espectros Mössbauer *in situ* das amostras  $\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}$  (x: 1,5; 6; 9) recém preparadas a 77 K consistem de dois dubletos, D(I) e D(II), com deslocamentos isoméricos de IS(I)  $\sim$  0,64 mm/s, IS(II)  $\sim$  0,38 mm/s e desdobramento quadrupolar de  $\Delta E_Q$ (I)  $\sim$  0,55 mm/s,  $\Delta E_Q$ (II)  $\sim$  0,57mm/s respectivamente.

A área de absorção relativa do dubleto D(I) diminui com a concentração de Fe e vai desde 40% até 5% em favor do crescimento do dubleto D(III) (Figura 4.2). Este resultado mostra que uma maior concentração de Fe favorece a formação dos sítios D(III).

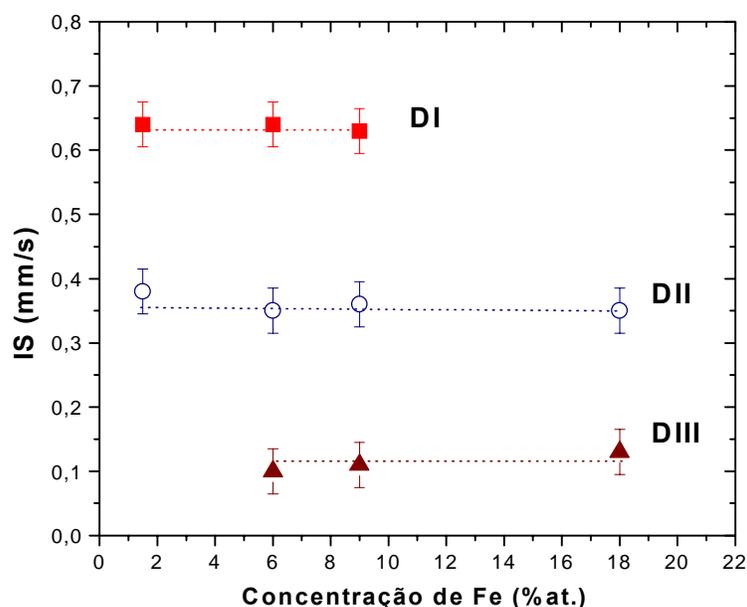


**Figura 4.2** – Áreas de absorção relativas a 77 K dos diferentes sítios observados nos filmes Fe-Cd em função da concentração de Fe, os valores dados para a amostra Fe<sub>18</sub> são medidos a 90 K.

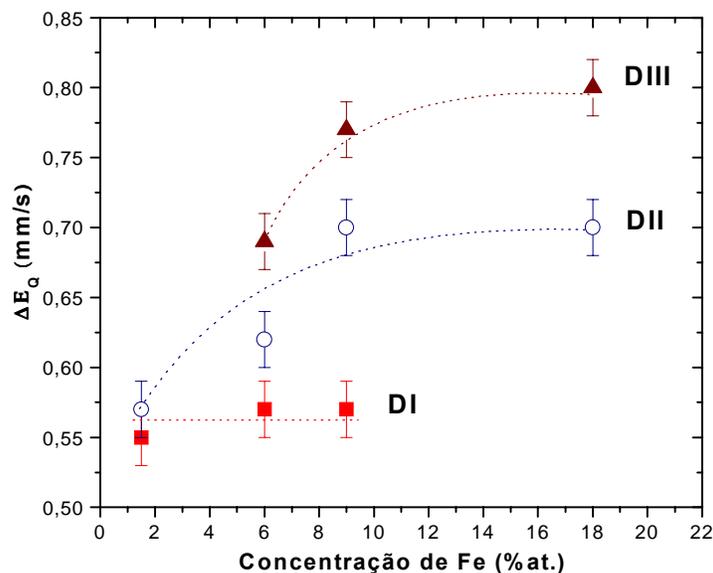
Os valores de  $\Delta E_Q$ (I) e IS(I) observados para o sítio D(I) estão muito próximos daqueles observados para átomos de Fe isolados em sítios substitucionais numa matriz de Cd<sup>16</sup>. Portanto, atribuímos o sítio D(I) a átomos de Fe isolados (monômeros) em sítios substitucionais. O duplete D(II) é associado com a formação de nanopartículas de Fe as quais são formadas durante o processo de crescimento do filme, à qual chamaremos de  $\lambda_{II}$ . Os átomos de Fe em sítios substitucionais se encontram em estado metaestável e a interdifusão de átomos de Fe e Cd é favorecida por um tratamento térmico. Já por volta de 160 K (filme Fe<sub>1,5</sub>), o duplete D(I) desaparece em favor da formação de um novo duplete D(III) com parâmetros hiperfinos IS(III)  $\sim 0,1$  mm/s e  $\Delta E_Q$ (III)  $\sim 0,56$  mm/s (Figura 4.2 ; 4.3 e 4.4). A nova componente é associada com a formação de nanopartículas (*nano cluster*) de Fe com tamanho médio de poucos átomos que é formada como um conseqüência do *annealing*, à qual chamaremos de  $\Gamma_{III}$ . A baixa temperatura os átomos de Fe que formam estas nanopartículas estão magneticamente acoplados, e a aplicação de técnicas de medida como a espectroscopia Mössbauer permite determinar diretamente os

campos magnéticos hiperfinos no núcleo do Fe e indiretamente, determinar o momento magnético do Fe nos diferentes sítios dentro da matriz de Cd.

Os valores de IS dos diferentes sítios observados quase não mudam com a concentração de Fe como pode ser observado na Figura 4.3. Por outro lado, a variação do  $\Delta E_Q$  com a concentração de Fe (Figura 4.4) é diferente para cada sítio. O valor de  $\Delta E_Q$  correspondente ao sítio D(I) é o mesmo, dentro do erro experimental para todas as amostras. Porém, os  $\Delta E_Q$  dos sítios D(II) e D(III) aumentam com a concentração de Fe. Isto era de se esperar, já que o sítio D(I) corresponde a um monômero e deveria ter os mesmos parâmetros hiperfinos em todas as amostras. Já os sítios D(II) e D(III) correspondem a aglomerados de Fe que aumentam de tamanho com a concentração de Fe e, conseqüentemente, seus parâmetros hiperfinos também deveriam mudar. Portanto, atribuímos a variação do  $\Delta E_Q$  dos sítios D(II) e D(III) ao aumento do tamanho dos aglomerados correspondentes a estes sítios.



**Figura 4.3** – Deslocamento isomérico a 77 K dos diferentes sítios observados nos filmes Fe-Cd em função da concentração de Fe, os valores dados para a amostra  $Fe_{18}$  foram determinadas das medidas a 90 K.



**Figura 4.4** – Desdobramento quadrupolar a 77 K dos diferentes sítios observados nos filmes Fe-Cd em função da concentração de Fe, os valores dados para a amostra Fe<sub>18</sub> foram determinadas das medidas a 90 K.

A caracterização estrutural descrita acima mostra que a 300 K, todos os átomos isolados de Fe em sítios substitucionais difundem e formam nanopartículas  $\Gamma_{III}$ .

## 4.2 – Caracterização magnética

Os espectros Mössbauer do filme Fe<sub>1,5</sub> medido a 20 K com campo magnético externo mostrados na Figura 3.6 consistem de dois subspectros magnéticos bem definidos e um dubleto quadrupolar D\*(III). O deslocamento isomérico do subspectro magnético com menor campo magnético hiperfino,  $B_{hf}$  (II) é consistente com o IS(II) do dubleto D(II). Assim, esta componente é atribuída a *clusters* de Fe do tipo  $\lambda_{II}$ . Portanto, estas nanopartículas  $\lambda_{II}$  estão magneticamente acoplados. O IS(III) do D(III) a 20 K é consistente com o dubleto D\*(III) e com o subspectro com campo magnético  $B_{hf}$  (III). Este resultado mostra que as nanopartículas  $\Gamma_{III}$  consistem de estados magnéticos e não magnéticos. Aproximadamente 60% (derivado das linhas de absorção) de átomos de Fe associado com as partículas  $\lambda_{II}$  tem um número de primeiros vizinhos Fe-Fe para desenvolver um acoplamento magnético, 10% de átomos de Fe associado com as partículas  $\Gamma_{III}$ , entretanto, não tem o número mínimo de primeiros vizinhos Fe-Fe os quais são requeridos para

desenvolver um acoplamento magnético. Conseqüentemente, os espectros destes *clusters* com campo magnético externos não estão magneticamente desdobrados. A segunda e quinta linha de absorção (correspondente a transição  $\Delta m = 0$ ) dos espectros a 20 K estão ausentes em campos internos paralelos na direção de propagação da radiação gama, indicando assim que neste *clusters* os átomos de Ferro estão acoplados ferromagneticamente com os vizinhos de Fe mais próximos e o campo externo alinha o momento de todo o *cluster* na direção do campo.

### 4.3 – Tamanho das partículas

Os espectros Mössbauer de todos os filmes apresentam um desdobramento magnético a baixa temperatura, enquanto que acima da temperatura de bloqueio,  $T_B$ , a interação magnética hiperfina desaparece como conseqüência da rápida relaxação superparamagnética. No estado superparamagnético a energia de anisotropia magnética é comparável com a energia térmica e a direção da magnetização flutua entorno da energia mínima com um tempo de relaxação definido como  $\tau$ . A escala de tempo para a observação de uma interação magnética hiperfina é de aproximadamente  $\tau \approx 10^{-8}$ s. Acima da temperatura de bloqueio com  $\tau \geq 10^{-8}$ s na qual a interação magnética hiperfina colapsa, os dubletos paramagnéticos D(II) e D(III) são observados. As baixas temperaturas de bloqueio superparamagnética encontradas nos filmes  $Fe_{1,5}$  ( $T_B \sim 6$  K),  $Fe_6$  ( $T_B \sim 20$  K),  $Fe_9$  ( $T_B \sim 40$  K) indicam a presença de partículas extremamente pequenas. Também o aumento da  $T_B$  com o aumento da concentração de Fe indica um aumento do tamanho das partículas quando a concentração de Fe é aumentada. Nós determinamos o tamanho das partículas de Fe utilizando a espectroscopia Mössbauer sob campo magnético externo aplicado, medidas de magnetização e SAXS.

#### 4.3.1 – Espectroscopia Mössbauer

Entre a temperatura de bloqueio (superparamagnética) e a temperatura de Curie o desdobramento magnético hiperfino colapsa devido à rápida relaxação superparamagnética das partículas. No estado superparamagnético (acima da temperatura de bloqueio) um desdobramento magnético hiperfino pode ser induzido pela aplicação de um campo

magnético externo<sup>25,26</sup>. Através da polarização do *spin* das partículas superparamagnéticas num campo magnético externo é possível determinar o momento magnético da partícula.<sup>27-31</sup> Portanto, é preciso conhecer a magnetização de saturação (ver mais adiante). O método para determinar o tamanho da partícula é baseado na hipótese de que a energia de anisotropia magnética é insignificante comparado com a energia Zeeman da partícula. Além do mais, a interação magnética entre as partículas é desprezível. Quando essas condições são satisfeitas, o campo magnético hiperfino médio é essencialmente proporcional à função de Langevin<sup>27</sup>. O campo magnético hiperfino observado é dado por<sup>27-29,32</sup>:

$$B_{hf}(T, B_{ext}) = B_{hf}(0) L\left\{\frac{n\mu_{Fe} B_{ext}}{kT}\right\} - B_{ext} \quad (4.1)$$

Onde  $B_{hf}(0)$  é o campo magnético hiperfino de saturação,  $n\mu_{Fe} = \frac{M}{V}$ , é o momento magnético da partícula,  $V$  é o volume da partícula,  $M$  a magnetização,  $T$  a temperatura absoluta,  $k$  a constante de Boltzmann,  $n$  o número de átomos de Fe e  $B_{ext}$  é o campo magnético externo aplicado.

Para altos campos magnéticos aplicados, a função de Langevin pode ser aproximada por:

$$L\left\{\frac{n\mu_{Fe} B_{ext}}{kT}\right\} = \text{Coth}\left\{\frac{n\mu_{Fe} B_{ext}}{kT}\right\} - \frac{kT}{n\mu_{Fe} B_{ext}} = 1 - \frac{kT}{n\mu_{Fe} B_{ext}} \quad (4.2)$$

A qual é válida só quando se cumpra a relação  $\frac{n\mu_{Fe} B_{ext}}{kT} \geq 2$ . Assim, 4.1 fica como:

$$B_{hf}(T, B_{ext}) + B_{ext} = B_{hf}(0) \left(1 - \frac{kT}{n\mu_{Fe} B_{ext}}\right) \quad (4.3)$$

Esta relação foi utilizada para a determinação do tamanho de partículas de micro cristais como por exemplo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>8</sup>, Fe metálico<sup>29,33</sup>, Ni<sup>34</sup>, Co<sup>35</sup>, liga Fe-Co<sup>36</sup> e ligas amorfas de Fe-C<sup>37</sup>.

O gráfico de  $B_{hf} + B_{ext}$  em função de  $B_{ext}^{-1}$  tem um comportamento linear com inclinação  $\frac{B_{hf}(0)kT}{n\mu_{Fe}}$ , de onde é possível calcular o momento magnético da partícula.

Os espectros Mössbauer das nanopartículas não interagentes à temperatura  $T > T_B$ , num campo magnético externo aplicado com  $\frac{n\mu_{Fe}B_{ext}}{kT} \geq 2$ , estarão desdobrados magneticamente, com um valor do campo hiperfino dado pela Equação 4.3.

A dependência do campo magnético hiperfino observado ( $B_{hf}$ ) obtido do ajuste dos espectros Mössbauer sob campo magnético externo, somando ao campo magnético externo aplicado ( $B_{ext}$ ) com o inverso de  $B_{ext}$  acima da temperatura de bloqueio são mostrado na Figura 4.6 para os filmes  $Fe_{1,5}$  e  $Fe_6$ .

Para o filme  $Fe_{1,5}$  há uma variação linear dos valores de  $B_{hf} + B_{ext}$  com  $B_{ext}^{-1}$  (Figura 4.5). O valor com  $B_{ext}^{-1}=0,25$  ( $B_{ext} = 4T$ ) não segue a tendência linear porque para este ponto não obedece a relação  $\frac{n\mu_{Fe}B_{ext}}{kT} \geq 2$  e portanto não será considerado nas análises subseqüentes.

O momento magnético médio das nanopartículas,  $n\mu_{Fe}$ , e o valor de saturação do campo magnético interno,  $B_{hf}(0)$ , das duas componentes  $B_{hf}(0, II)$  e  $B_{hf}(0, III)$  podem ser determinados da inclinação e da interseção da linha reta com o eixo  $y(B_{hf} + B_{ext})$ , respectivamente. Os valores de  $n\mu_{Fe}$  e  $B_{hf}(0)$  para as componentes  $\lambda_{II}$  e  $\Gamma_{III}$  são mostrados na Tabela 4.2.

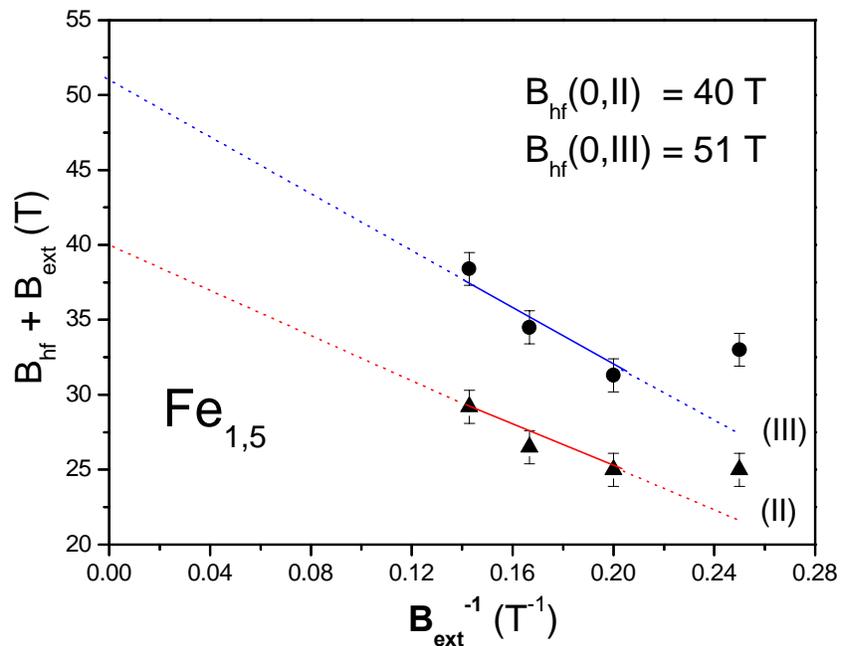
**Tabela 4.2** – Momento magnético das partículas, valor de saturação do campo magnético interno, das duas componentes dos filmes Fe<sub>1,5</sub> e Fe<sub>6</sub>.

Amostra	Partícula	$n\mu_{Fe} (\mu_B)$	$B_{hf}(0)(T)$
Fe <sub>1,5</sub>	$\lambda_{II}$	15	40
	$\Gamma_{III}$	17	51
Fe <sub>6</sub>	$\lambda_{II}$	40	27,3
	$\Gamma_{III}$	33	35,4

As larguras de linha dos espectros magnéticos são de 0,5 mm/s e são grandes em comparação com a largura de linha Mössbauer do Fe-bcc, indicando a existência de uma distribuição de campos hiperfins provenientes de uma distribuição de tamanhos de partículas. Os valores de  $n\mu_{Fe}$  e  $B_{hf}(0)$ , são conseqüentemente valores médios. A distribuição de tamanhos de partículas também é observada nas medidas de magnetização onde somente é possível ajustar as curvas de histerese com uma distribuição de momentos magnéticos (ver secção 4.3.2).

O campo magnético interno estático do Fe-bcc,  $B_{hf} = 34$  T, é menor do que para o Fe nos *cluster* na matriz de Cd da amostra Fe<sub>1,5</sub>, porem maior do que no filme Fe<sub>6</sub>. Conhecendo o campo de saturação  $B_{hf}(0)$  obtido do experimento e utilizando o fator de proporcionalidade de aproximadamente 15,4 entre  $B_{hf}$  e  $\mu_{Fe}$  do Fe-bcc nos calculamos um valor de  $\mu_{Fe} = 2,6\mu_B$  para os aglomerados  $\lambda_{II}$  e  $\mu_{Fe} = 3,3\mu_B$  para os aglomerados  $\Gamma_{III}$  na amostra Fe<sub>1,5</sub>. Analogamente, foi calculado um valor de  $\mu_{Fe} = 1,77\mu_B$  para os aglomerados  $\lambda_{II}$  e  $\mu_{Fe} = 2,29\mu_B$  para os aglomerados  $\Gamma_{III}$  no filme Fe<sub>6</sub> (Tabela 4.3).

(a)



(b)

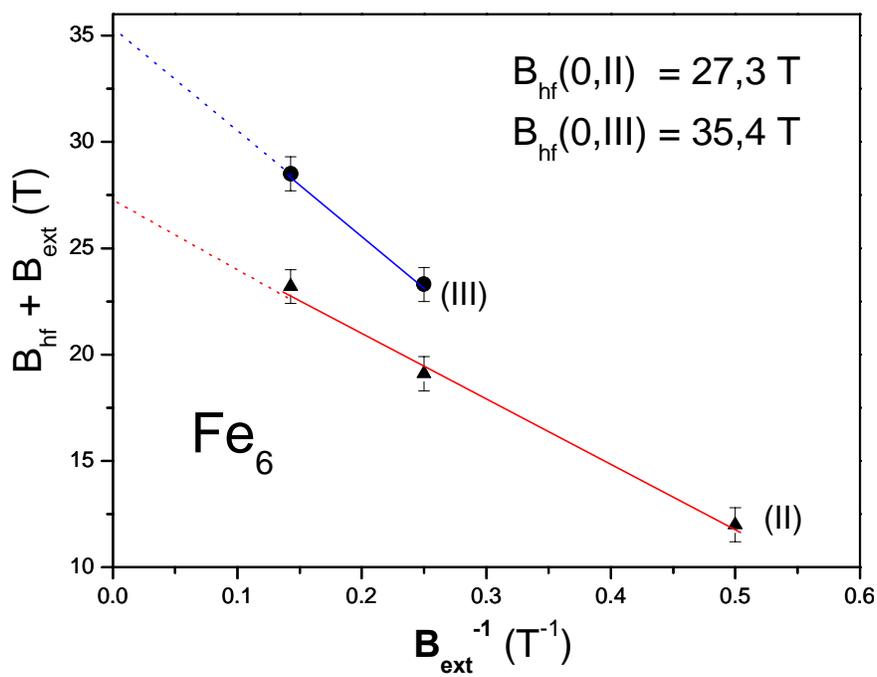


Figura 4.5– Gráfico de  $B_{hf} + B_{ext}$  em função de  $B_{ext}^{-1}$  para o filme: (a)  $Fe_{1,5}$  (B)  $Fe_6$ .

Experimentalmente observamos que os valores dos momentos magnéticos do Fe, para os aglomerados  $\lambda_{II}$  ( $2,6 \mu_B$  para o filme  $Fe_{1,5}$  e  $1,77 \mu_B$  para o filme  $Fe_6$ ) são menores que as predições teóricas para o momento do Fe isolado,  $2,9 \mu_B$  em  $Cd^{16}$ . Por outro lado, o valor médio do momento magnético de átomos de Fe em nos aglomerados  $\Gamma_{III}$  em comparação com o Fe-bcc é maior em  $\sim 50 \%$  para a amostra  $Fe_{1,5}$ . Para a amostra  $Fe_6$  o valor do momento magnético está muito próximo do Fe-bcc.

Da análise dos resultados mostrados acima foram determinados (experimentalmente) aglomerados (nanopartículas) de Fe com um tamanho médio de aproximadamente 5,77 átomos  $\left( n = \frac{15\mu_B}{\mu_{Fe}} \approx 5.77 \right)$  nos aglomerados  $\lambda_{II}$  e 5,1 átomos nos aglomerados  $\Gamma_{III}$  na amostra  $Fe_{1,5}$ . Analogamente, no filme  $Fe_6$  há aproximadamente 23 átomos nos aglomerados  $\lambda_{II}$  e 15 átomos nos aglomerados  $\Gamma_{III}$ . Assim, os *clusters* nos aglomerados  $\lambda_{II}$  consistem de átomos com uma média de primeiros vizinhos Fe-Fe de 5,8 átomos para a amostra  $Fe_{1,5}$ .

É possível estimar o diâmetro médio e o volume das nanopartículas de Fe, assumindo que elas são de forma esférica e compostas de átomos de Fe com um raio atômico de  $1,26\text{\AA}$ . Os valores estimados são mostrados na Tabela 4.3, e mostram partículas extremamente pequenas.

**Tabela 4.3** – Momento magnético, número de átomos, diâmetro e volume das partículas de Fe nos filmes  $Fe_{1,5}$  e  $Fe_6$ .

Amostra	Partícula	$\mu_{Fe}$	$n$	Diâmetro (nm)	Volume (nm <sup>3</sup> )
<b>Fe<sub>1,5</sub></b>	$\lambda_{II}$	2,6	5,77	0,504	0,067
	$\Gamma_{III}$	3,3	5,15	0,488	0,061
<b>Fe<sub>6</sub></b>	$\lambda_{II}$	1,77	22,6	0,834	0,304
	$\Gamma_{III}$	2,29	14,4	0,718	0,194

### 4.3.2 Magnetização

Para o ajuste das curvas de magnetização foi considerada uma distribuição de tamanhos de partícula da forma Log – Normal<sup>38,39</sup> (ver apêndice C)

$$f(D) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln\left(\frac{D}{D_m}\right)\right]^2\right\} \quad 4.4$$

Onde  $D_m$  é o diâmetro meio da partícula e  $\sigma$  a dispersão. No regime superparamagnético utilizamos a função de Langevin clássica<sup>40</sup>:

$$\frac{M(B,T)}{M_s} = \frac{\int_0^{\infty} D^3 L(x) f(D) dD}{\int_0^{\infty} D^3 f(D) dD}, \quad x = \frac{Bn\mu_{Fe}}{kT} \quad 4.5$$

Onde  $\mu$  é o momento magnético da partícula,  $n$  o número de átomos; e  $L$  a função de Langevin dada pela Equação 4.2:

$$L\left(\frac{n\mu_{Fe}B}{kT}\right) = \coth\left(\frac{n\mu_{Fe}B}{kT}\right) - \frac{kT}{n\mu_{Fe}B} \quad 4.6$$

Dos ajustes das curvas de magnetização foi possível obter o momento magnético das partículas (Figuras 3.15). Utilizando a relação  $V = \frac{n\mu_{Fe}}{M}$ , calculamos o diâmetro médio das partículas de Fe, também o número de átomos de Fe nas partículas foi calculado assumindo que as partículas são de forma esférica e os átomos de Fe tem um raio atômico de 1,26Å, e os resultados são mostrados na Tabela 4.4.

Como podemos observar, os resultados para a amostra Fe<sub>1,5</sub> obtidos por medidas de magnetização estão em boa concordância com aqueles obtidos por espectroscopia Mössbauer (Tabela 4.2, e 4.3). Para os outros filmes, a concordância dos valores entre os dois métodos utilizados não é exata, porém tem a mesma ordem de magnitude.

**Tabela 4.4** – Momento magnético das partículas, volume, diâmetro e número de átomos obtidos dos ajustes das curvas de magnetização.

<b>Amostra</b>	$n\mu_{Fe} (\mu_B)$	<b>Volume (nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b><i>n</i></b>
<b>Fe<sub>1,5</sub></b>	15	0,0817	0,538	7
<b>Fe<sub>6</sub></b>	76	0,414	0,925	35
<b>Fe<sub>9</sub></b>	1870	10,19	2,69	865
<b>Fe<sub>18</sub></b>	5065	27,62	3,75	2343

### 4.3.3 – Espalhamento de raios X a baixo ângulo

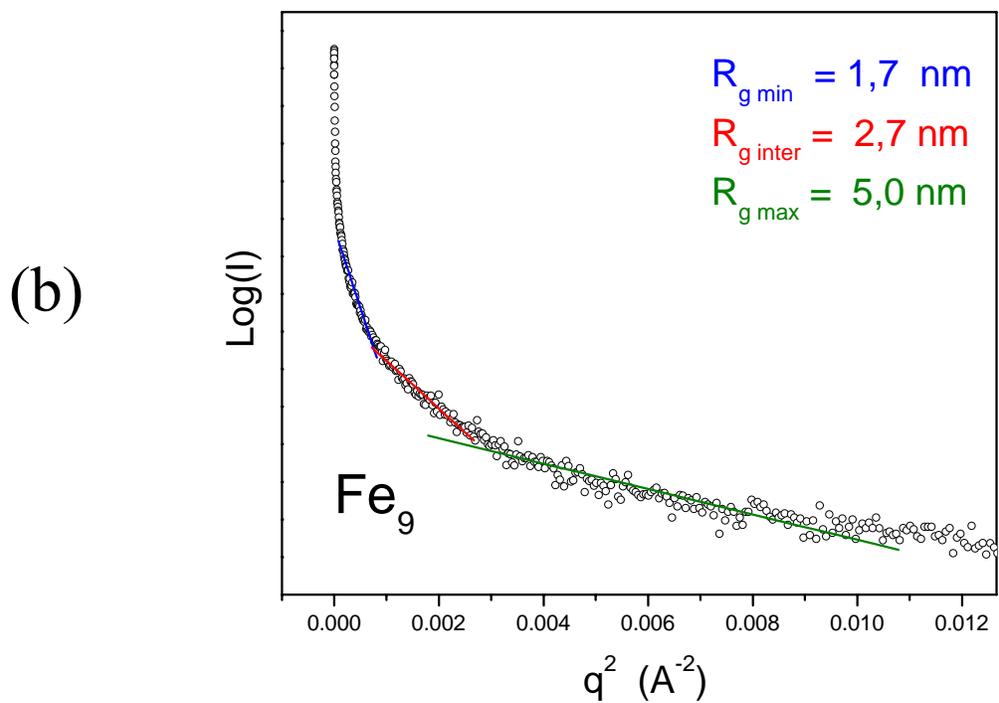
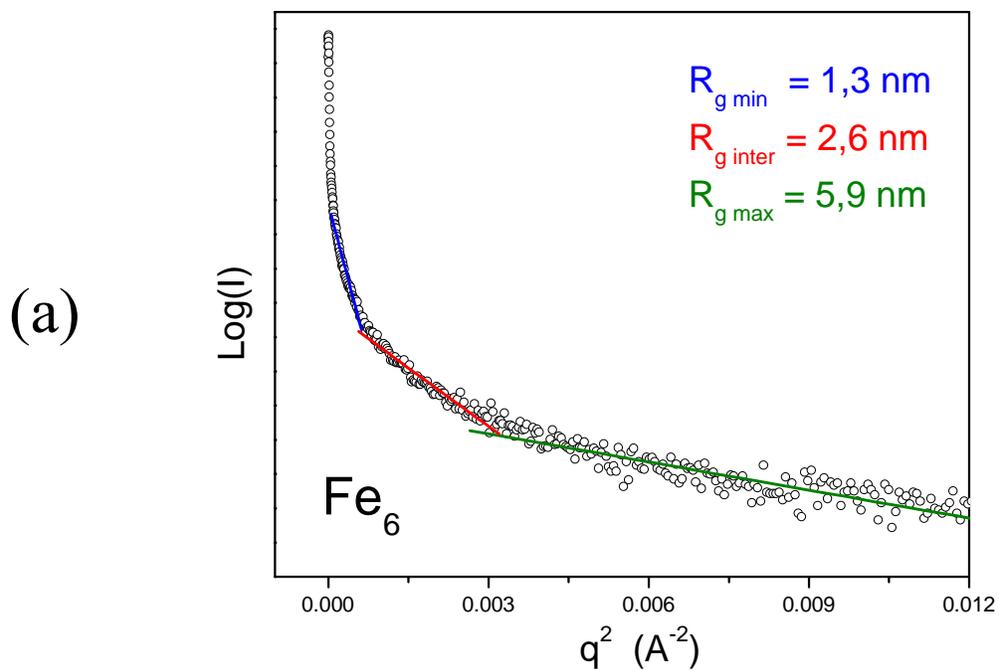
A aplicação da técnica de SAXS para o estudo de substâncias inorgânicas é restrito devido a limitações de uniformidade de formas e tamanhos, interfaces bem definidas, ausência de interferência entre as partículas. No caso de ligas metálicas, a técnica de SAXS é útil para checar a presença de heterogeneidades na amostra e a determinação do tamanho das partículas.

Diversos parâmetros relacionados à forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas espalhadoras podem ser obtidos diretamente a partir da curva experimental de medidas SAXS. Observando a região de Guinier ( $q$ : vetor de onda  $\rightarrow 0$ ), Figura 4.6, percebemos que as curvas  $\ln I(q)$  versus  $q^2$  ( $I$ : intensidade) mostram uma concavidade. Este afastamento da Lei de Guinier (ver apêndice B) indica que as partículas não são idênticas e existe uma polidispersidade de tamanhos dos centros espalhadores. Porém, através da inclinação das regiões lineares mostradas na figura é possível determinar os raios de giro das partículas (Tabela 4.5). Definido, em analogia com a mecânica clássica, como a distância quadrática média dos elétrons em relação ao centro de gravidade eletrônico.

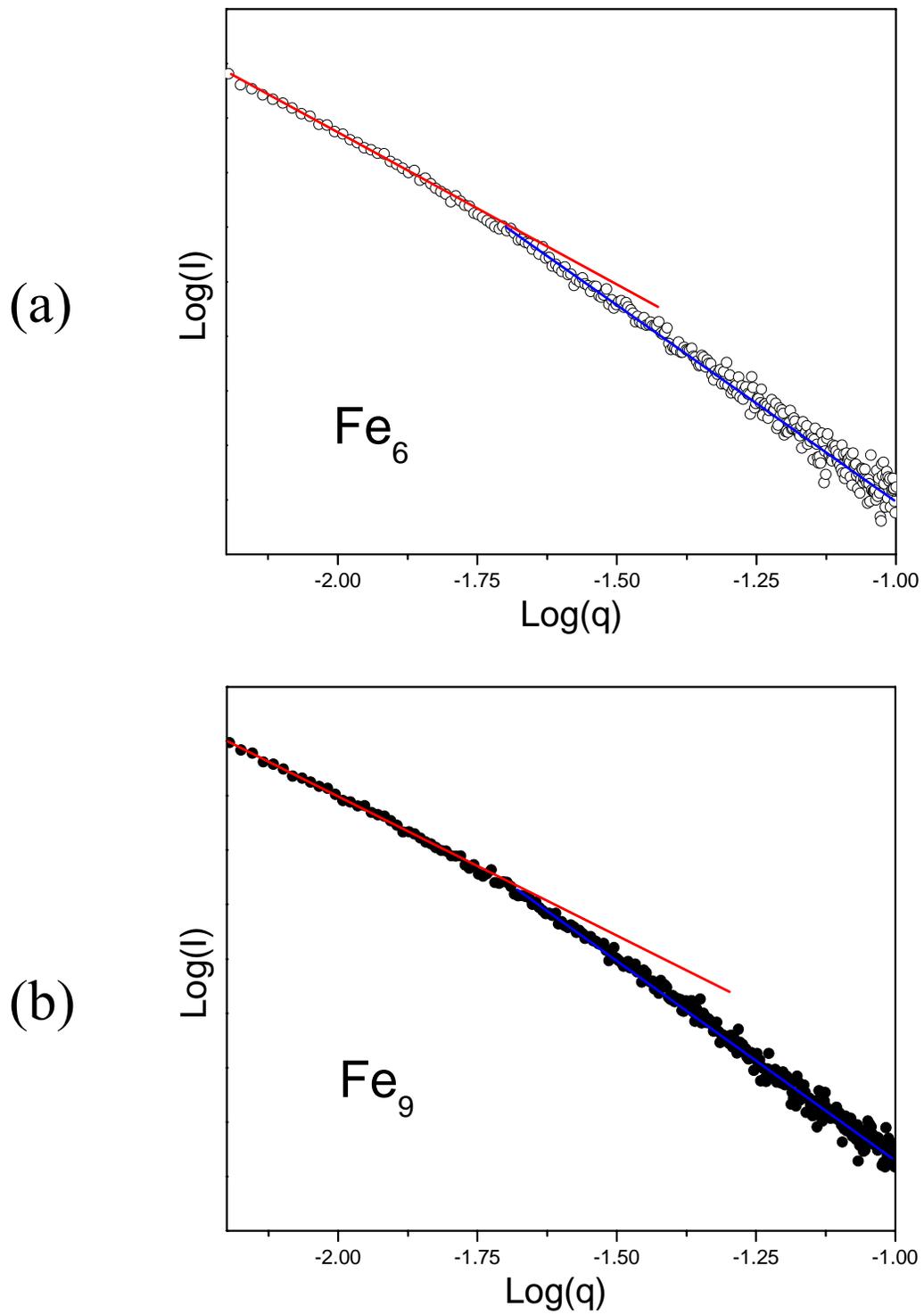
**Tabela 4.5** – Raios de giro, raios mínimo e máximo em nm das partículas obtidos da análise das curvas de Guinier.

Amostra	$R_{g1}$	$R_{g2}$	$R_{g3}$	$R_{mín}$	$R_{máx}$
<b>Fe<sub>6</sub></b>	1,3	2,6	5,9	1,6	7,7
<b>Fe<sub>9</sub></b>	1,7	2,7	5,0	2,2	6,5

Os valores  $R_{g1}$ ,  $R_{g2}$ ,  $R_{g3}$ , podem ser interpretados como as médias correspondentes a três populações numa distribuição de raios de giro, assumindo que os agregados formam um sistema polidisperso de partículas esféricas de raio  $R$  (o raio de giro e o raio da esfera estão relacionados por  $R_g = 3R^2 / 5$ ). Foi encontrado através do raio de giro  $R_{g3}$  que o raio médio das partículas maiores do filme  $Fe_6$  é 7,7 nm, e a partir de  $R_{g1}$  encontramos que para as partículas menores o raio médio é de 1,6 nm.



**Figura 4.6** – Gráfico de Guinier para o análise de SAXS, para as amostras (a)  $\text{Fe}_6$  e (b)  $\text{Fe}_9$ .



**Figura 4.7** – Gráfico de Porod , para o análise de SAXS para as amostras (a)  $Fe_6$  e (b)  $Fe_9$ .

Analogamente para o filme Fe<sub>9</sub> encontramos que o raio médio das partículas maiores é 6,5 nm, e para as partículas menores o raio médio é de 2,2 nm.

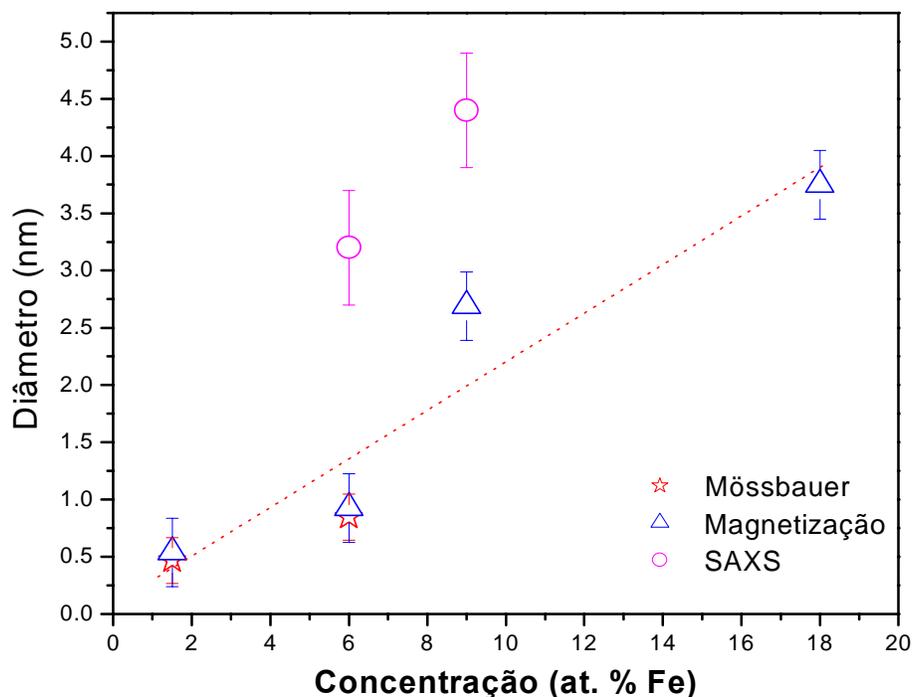
Na região de Porod que se refere à parte final da curva de espalhamento e portanto está relacionada com a estrutura fina da partícula (valores pequenos de  $r$ ), através das curvas  $\log(I)$  versus  $\log(q)$  (Figura 4.7) analisamos o comportamento das curvas de espalhamento para grandes valores de  $q$ . Encontramos que as curvas experimentais não cumprem a lei de Porod, o que impossibilita o cálculo que permitiria estimar a relação superfície/volume dos centros espalhadores (apêndice C). As curvas apresentam duas regiões que podem ser aproximadas por retas com inclinações diferentes, passando de um valor -1,4 para -1,8 (ao final da curva) para o filme Fe<sub>6</sub>, e passando de -1,3 para -1,8 (ao final da curva) para o filme Fe<sub>9</sub>. Esse resultado indica que não há uma interface lisa entre os centros espalhadores e a matriz

#### **4.3.4 – Difração de raios-X**

Nos padrões de difração de raios-X não foram encontrados picos de difração correspondentes ao Fe metálico. Isto era de se esperar, devido à baixa concentração de Fe nas amostras e ao estado desordenado dos aglomerados de Ferro. Por outro lado, o fato do número atômico ( $Z=26$ ) do Ferro ser muito menor que o número atômico ( $Z=48$ ) do Cd, faz com que o sinal da fase do Fe seja difícil de detectar com nosso espectrômetro, particularmente em baixas concentrações de Fe. Este fato impossibilitou a determinação do tamanho das partículas por esta técnica. Porém observou-se um efeito de textura no plano [002] do Cd, indicando que os grãos são orientados preferencialmente na direção [002]. Todos os picos observados no padrão de difração correspondem a uma única fase correspondente ao Cd e com linhas relativamente largas, provavelmente devido a tensões residuais e a formação de grãos pequenos.

Na Figura 4.8 e graficado o tamanho das partículas com a concentração de Fe, obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas neste trabalho. Como se pode observar, os resultados obtidos por magnetização estão em boa concordância com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer. Por outro lado, o resultado obtido pela técnica de SAXS para a amostra Fe<sub>6</sub> é diferente dos resultados obtidos pelas técnicas anteriores. Este fato é devido a que nas

medidas de SAXS não foi possível subtrair a contribuição ao espalhamento devido à matriz de Cd. Aqui as partículas de Fe apresentaram um baixo espalhamento, o que fez significativo a contribuição da matriz. Porém, na amostra Fe<sub>9</sub> as partículas de Fe apresentaram um maior espalhamento onde as demais contribuições devidas ao substrato e a matriz não foram muito significativas e a concordância entre os valores de tamanhos de partículas obtidos por SAXS e magnetização é boa.

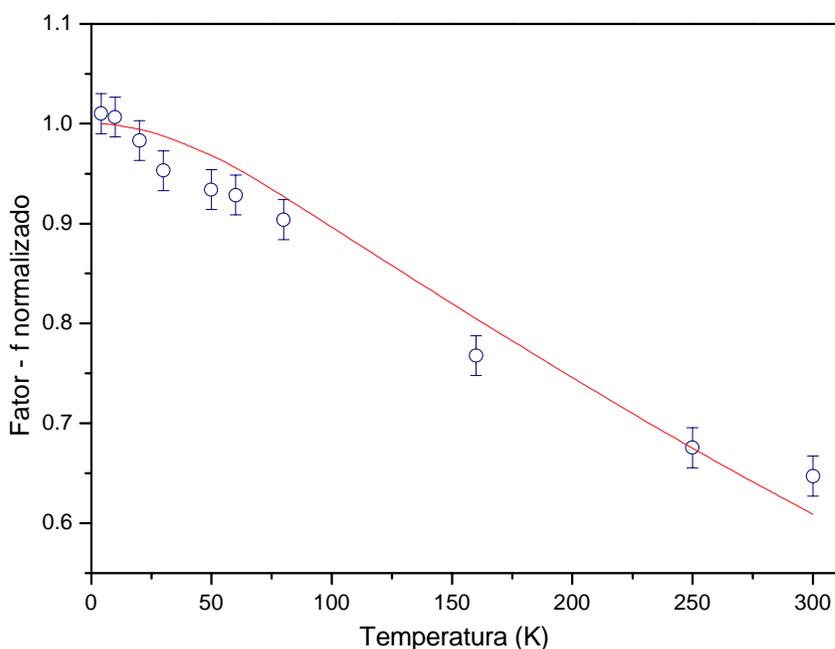


**Figura 4.8** – Diâmetros da partícula de Fe obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas na tese, em função da concentração de Ferro nos filmes Fe-Cd.

#### 4.4 – Temperatura de Debye

Das medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura foi possível obter a temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) do sistema. O filme Fe<sub>1,5</sub> foi escolhido devido à melhor resolução da linha de base dos espectros Mössbauer tomados em função da temperatura. Sendo o fator  $f$  proporcional a área de absorção do espectro Mössbauer, nos estimamos  $\theta_D$  através da expressão D.1 descrita no apêndice D. A linha sólida na Figura 4.9 é o resultado do ajuste obtido pelo método de mínimos quadrados utilizando a Equação A.17 através dos dados experimentais (círculos fechados). O valor de  $\theta_D$  obtido do ajuste é de 250 K para

o filme  $\text{Fe}_{1,5}$ . Este valor está em boa concordância com os valores obtidos por medidas de calor específico para o Cd, cujo  $\theta_D = 209$  K.



**Figura 4.9** – Fator  $f$  normalizado do filme  $\text{Fe}_{1,5}$  em função da temperatura

## 4.5 – Temperatura de bloqueio

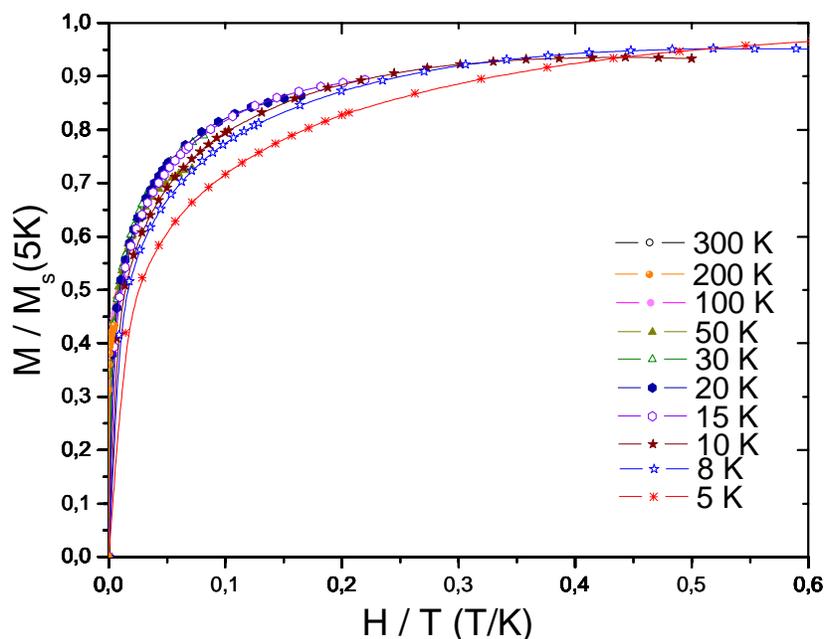
Das medidas Mössbauer em função da temperatura é possível estimar a temperatura de bloqueio superparamagnético das partículas a qual é definida como a temperatura na qual a parte magnética do espectro contribui com 50 % da área total de absorção<sup>32</sup>. A temperatura de bloqueio para os filmes  $\text{Fe}_{1,5}$  e  $\text{Fe}_{18}$  foi estimada por este método (método I). Devido a problemas experimentais não foi possível estimar por este método a temperatura de bloqueio para os demais filmes.

A temperatura de bloqueio pode também ser estimada como a temperatura na qual há uma inversão na inclinação da curva de susceptibilidade em função da temperatura. Foi utilizado este método (método II) para determinar a temperatura de bloqueio dos filmes  $\text{Fe}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_6$  e  $\text{Fe}_9$ . Uma outra maneira de estimar a temperatura de bloqueio das partículas é através das análises do gráfico de  $M$  versus  $H/T$ . Acima da temperatura de bloqueio se espera um colapso das curvas numa só, enquanto que, abaixo da temperatura de bloqueio as curvas

começam a divergir<sup>39,40</sup>. Só foi utilizado este método (método III) para determinar a temperatura de bloqueio do filme Fe<sub>1,5</sub> (Figura 4.10). Os valores estimados das temperaturas de bloqueio pelos diferentes métodos são mostrados na Tabela 4.6. As baixas temperaturas de bloqueio indicam a presença de partículas de Fe extremamente pequenas. Para o filme Fe<sub>1,5</sub> há uma boa concordância nos valores de T<sub>B</sub> obtido pelos 3 métodos.

**Tabela 4.6** – Temperaturas de bloqueio dos filmes Fe-Cd, obtidos pelos diferentes métodos.

Amostra	Método I	Método II	Método II I
Fe <sub>1,5</sub>	~ 10 K	6 K	13 K
Fe <sub>6</sub>	-	20 K	-
Fe <sub>9</sub>	-	40 K	-
Fe <sub>18</sub>	~50 K	-	-



**Figura 4.10** – Cálculo da temperatura de bloqueio do filme Fe<sub>1,5</sub> utilizando o método III.

## 4.6 – Anisotropía

Na teoria de Néel se encontra que o tempo de relaxação superparamagnética é dado pela seguinte expressão<sup>41,42</sup>:

$$\tau = \tau_0 e^{\left( \frac{K_{eff} V}{kT} \right)} \quad 4.7$$

onde  $\tau_0$  depende ligeiramente da temperatura e é da ordem de  $10^{-9} - 10^{-12}$  s,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $K_{eff}$  a constante de anisotropia, e  $V$  o volume. O volume crítico para um comportamento superparamagnético é definido como<sup>43</sup>:

$$K_{eff} V = 25kT_B \quad 4.8$$

Onde  $T_B$  é a temperatura de bloqueio. Utilizando esta relação calculamos as constantes de anisotropia para nossas amostras. Os resultados são mostrados na Tabela 4.7 (para o filme  $Fe_{1,5}$  foi utilizado  $T_B \approx 9,5$  K).

**Tabela 4.7** – Constantes de anisotropia calculado usando a relação 4.8 para os filmes Fe-Cd.

Constante de anisotropía	$Fe_{1,5}$	$Fe_6$	$Fe_9$	$Fe_{18}$
$K_{eff} (10^6 \text{ J/m}^3)$	27	15,8	1,35	0,62

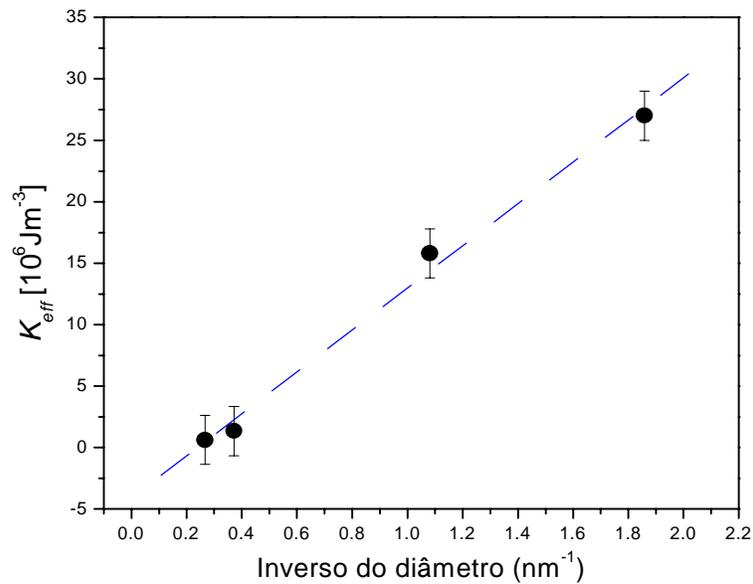
Os valores obtidos são grandes comparados com os valores do *bulk* do Fe- $\alpha$ . Valores grandes de anisotropias são observados em partículas finas e previstas por cálculos teóricos<sup>44</sup>. A dependência da constante de anisotropia com o volume pode ser analisada em base a um modelo simples, no qual a energia total de barreira é escrita como:

$$\Delta E = K'_V V + K'_S S \quad 4.9$$

onde:  $\Delta E (=K_{eff} V)$  é a altura da barreira de energia devido a anisotropia,  $K'_S$  e  $K'_V$  são as constantes da energia anisotrópica da superfície uniaxial e do volume, respectivamente,  $V$  e  $S$  são o volume e a área da superfície da partícula. A Equação 4.9 dá:

$$K_{eff} = K'_V + \frac{a_s}{d} K'_S \quad 4.10$$

Onde  $d$  é o diâmetro da partículas e  $a_s = 6 \left( \frac{a_s}{d} = \frac{S}{V} \right)$ . Esta dependência tem sido mostrada experimentalmente por Bødker e colaboradores em partículas de Fe- $\alpha$ <sup>45</sup>. Este modelo não é muito preciso para partículas muito pequenas como mostraram Dimitriv e Wysin em cálculos numéricos<sup>46</sup>. Num sistema real nem sempre  $a_s = 6$  devido a que as partículas não são perfeitamente esféricas. Encontrou-se que o valor de  $K_{eff}$  aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula. Este resultado mostra que a superfície anisotrópica dá uma contribuição importante para  $K_{eff}$ . Na Figura 4.11 mostramos o gráfico de  $K_{eff}$  em função de  $d^{-1}$ , observando-se uma dependência linear dada por pela relação 4.10. Do ajuste linear da reta obtivemos os valores para  $K'_V = -4,1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$  e  $K'_S = 2,8 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ . Estes valores são muito maiores que os valores encontrados para a constante de anisotropia  $K'_V$  para o Fe- $\alpha$  ( $\approx 0,5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ). Esta diferença pode ser atribuído a que existam outras contribuições além da anisotropia magnetocristalina, como a anisotropia de forma, anisotropia de *stress* ou magnetostricção.



**Figura 4.11** – Constante de anisotropia  $K_{eff}$  para as partículas de Fe em função do inverso do diâmetro ( $1/d$ ).

Estudos em filmes finos de Fe- $\alpha$  mostraram que  $K'_s \approx 1,0 \times 10^3 \text{ J/m}^2$  e que a superfície anisotrópica é perpendicular à superfície<sup>47</sup>. Os valores de  $K'_s$  encontrados no nosso estudo são muitos maiores que este. Entretanto, se a partícula for suposta para ter a forma esférica perfeita, os argumentos de simetria mostram que a contribuição total para  $\Delta E$  da superfície anisotrópica é zero.

A contribuição para  $K_{eff}$  provenientes de efeitos de superfície e pequenas partículas é o resultado dos desvios da simetria esférica, e podem conseqüentemente ser esperados valores muitos diferentes ao valor encontrado em estudos de filmes finos. Então, podemos atribuir nosso valor encontrado neste trabalho ao desvio da forma esférica das partículas, como era de se esperar para partículas muito pequenas (aglomerados com poucos átomos).

# Capítulo 5

## Conclusões

A condensação de vapor foi utilizada para produzir filmes Fe-Cd, com concentrações de 1,5; 6; 9; 18 % at. Fe, a baixa temperatura (77 K) e em ultra alto vácuo. Os filmes Fe<sub>1,5</sub> e Fe<sub>6</sub> foram estudados por espectroscopia Mössbauer *in situ* e *ex situ* a diferentes temperaturas e diferentes campos magnéticos externos. A baixa temperatura, os átomos de Fe ocupam dos diferentes sítios paramagnéticos um de eles associados com átomos de Fe isolados (monômeros) em sítios substitucionais e um outro com nanopartículas de Fe (partícula  $\lambda_{II}$ ). Para  $T > 200$ , K ~ 40 % de átomos de Fe isolados em sítios substitucionais [D(I)] passam a formar clusters com 2, 3 ou 4 átomos de Fe (partícula  $\Gamma_{III}$ ).

Aglomerados de átomos de Fe (partícula  $\lambda_{II}$ ) com um tamanho médio de 5 átomos são formados para o filme Fe<sub>1,5</sub> e de 15 átomos para o filme Fe<sub>6</sub>. Também foram encontrados aglomerados de Fe (partícula  $\Gamma_{III}$ ) de ~ 6 átomos de Fe para o filme Fe<sub>1,5</sub> e de 22 átomos para o filme Fe<sub>6</sub>. Medidas com campos magnéticos externos foram utilizadas para investigar o momento magnético e o tamanho médio dos aglomerados de Fe. O tamanho das partículas no sistema Fe-Cd aumenta quando a concentração de Fe é incrementada.

Os valores experimentais dos campos hiperfinos e dos momentos magnéticos dos Fe nas partículas  $\lambda_{II}$  são menores do que os cálculos teóricos para o momento do Fe isolado em sítios substitucionais. Nos filmes Fe<sub>1,5</sub> e Fe<sub>6</sub>, o campo hiperfino médio nas partículas  $\Gamma_{III}$  é aproximadamente 22 % maior do que nas partículas  $\lambda_{III}$ . Das medidas com campo magnético externo foram determinados tamanhos médios de 0.5 nm, com aproximadamente 5 átomo de Fe, para aglomerados de Fe acoplados ferromagneticamente para o filme Fe<sub>1,5</sub> e de um tamanho médio de 0.8 nm, com 18 átomos de Fe para o filme Fe<sub>6</sub>.

O tamanho médio das partículas de Fe obtidas através da análise das medidas de magnetização estão em boa concordância com aquelas obtidas por espectroscopia Mössbauer.

Através da técnica SAXS não foi possível ter uma concordância entre os tamanhos das partículas obtidas pelas demais técnicas, possivelmente devido ao fato de não ter sido possível subtrair a contribuição proveniente da matriz de Cd. As baixas temperaturas de bloqueio obtidas pelas diferentes técnicas utilizadas nesta tese são característicos de partículas muito pequenas. Através da espectroscopia Mössbauer obtivemos a temperatura de Debye  $\theta_D = 250$  K para o filme Fe<sub>1,5</sub>. Este valor é bastante razoável quando comparado com os valores de  $\theta_D = 209$  K obtido para o Cd por outras técnicas experimentais. Finalmente, foi calculada a constante de anisotropia dos filmes. A constante  $K_{\text{eff}}$  aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula devido possivelmente a efeitos de superfície (desvio da simetria esférica). Calculamos as constantes da energia anisotrópica da superfície uniaxial e do volume, cujos valores são muito maiores que os encontrados para a constante de energia anisotrópica cúbica do Fe- $\alpha$ . Este fato pode ser devido a contribuições além da magnetocristalina, à anisotropia de forma, anisotropia de *stress* ou magnetostricção e ao afastamento da forma esférica das partículas.

# Apêndice A

## O Efeito Mössbauer

O fenômeno de emissão ou absorção de um fóton de raio  $\gamma$  sem perda de energia devido ao recuo do núcleo e sem alargamento térmico é conhecido como efeito Mössbauer. Este fenômeno foi descoberto por R.L. Mössbauer ao observar que o núcleo de  $^{191}\text{Ir}$  ligado à uma rede cristalina de um sólido tem absorção ressonante sem perda de energia por recuo. Desde então a técnica da espectroscopia Mössbauer desenvolveu-se rapidamente e devido a sua versatilidade, é aplicada a uma ampla variedade de problemas químicos e de estado sólido.

Neste apêndice será apresentado um breve resumo dos conceitos básicos do efeito Mössbauer. Discussões mais detalhadas dos aspectos fundamentais podem ser encontrados nas referências<sup>49-53</sup>.

### A.1 Princípios

#### A.1.1 Forma Espectral da Linha e Largura Natural de Linha

Uma das mais importantes influências sobre uma distribuição de energia de raios  $\gamma$  é o tempo de vida média  $\tau$  do estado excitado. As incertezas em energia e tempo estão relacionadas à constante de Plank  $h$  ( $=2\pi\hbar$ ) pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (\text{A.1})$$

$\Delta t$ , também considerado como o intervalo de tempo disponível para medir a energia  $E$ , é da ordem do tempo de vida média:  $\Delta t \approx \tau$ . De (A.1), conclui-se que para o estado fundamental, cujo tempo de vida é infinito, a incerteza na energia é zero. Transições nucleares de um estado excitado (e) ao estado fundamental (g), ou vice-versa envolvem todas as possíveis energias dentro da faixa de  $\Delta E$ . A probabilidade de transição ou intensidade como uma função da energia de transição,  $I(E)$ , resulta portanto numa linha espectral centrada ao redor da energia de transição mais provável  $E_0$ . Weisskopf e Wigner<sup>52</sup> tem mostrado que em geral

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (\text{A.2})$$

se mantém, se  $\Gamma = \Delta E$  é a largura a meia altura da linha espectral de transição. Eles também acharam que a linha espectral tem a forma lorentziana e nesse caso a fórmula utilizada é:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} . \quad (\text{A.3})$$

O tempo de vida média  $\tau$  do estado excitado determina a largura da linha de transição. Tempos de vida dos estados nucleares excitados apropriados para a espectroscopia Mössbauer estendem-se desde  $\sim 10^{-6}$ s a  $10^{-11}$ s. Tempos de vida maiores produzem linhas de absorção estreitas. O que acontece então? A superposição entre as linhas de emissão e absorção diminui e como consequência aumentam as dificuldades experimentais. Tempos de vida mais curtos que  $10^{-11}$ s são conectados com linhas de transição muito alargadas, e a sobreposição entre eles não se poderia distinguir da linha de base de um espectro. Por exemplo, o primeiro estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  tem uma vida média  $\tau = t_{1/2} / \text{Ln}2 = 1,43 \times 10^{-7}$ s ( $t_{1/2}$  = vida média); e portanto  $\Gamma = 4,55 \times 10^{-9}$ eV. Em adição às condições do tempo de vida tem-se outras condições de importância prática em espectroscopia Mössbauer; isto tem a ver com a energia de transição E.

### A.1.2 Ressonância Nuclear

Supondo que um núcleo num estado de energia  $E_e$  experimenta uma transição ao estado fundamental de energia  $E_g$  emitindo um raio  $\gamma$  de energia  $E_0 = E_e - E_g$  sujeito a certas condições as quais discutiremos depois, o quantum de energia  $E_0$  pode ser totalmente absorvido por um núcleo do mesmo tipo em seu estado fundamental, com o que a transição ao estado excitado de energia  $E_e$  acontece. Este fenômeno é chamado de absorção nuclear ressonante de raios  $\gamma$ . Absorção ressonante máxima só acontece se a linha espectral para o processo de emissão, e para o processo de absorção, estão na mesma posição de energia  $E_0$ . A seção de choque da absorção ressonante é descrita pela fórmula de Breit-Wigner<sup>52</sup>

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2} , \quad (\text{A.4})$$

onde

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{\alpha + 1}$$

é a seção de choque da absorção máxima,  $I_e$  e  $I_g$  são os números quânticos nucleares de spin do estado excitado e fundamental respectivamente,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio  $\gamma$ , e  $\alpha$  é o coeficiente de conversão interna (para o  $^{57}\text{Fe}$   $\alpha = 8.21$ ).

Depois da absorção ressonante do raio  $\gamma$ , o núcleo fica no estado excitado de energia  $E_e = E_g + E_0$  por um tempo de vida média  $\tau$  e logo experimenta uma transição voltando ao estado fundamental por emissão isotrópica de um raio  $\gamma$  ou elétrons de conversão devido à conversão interna, os quais na maioria dos núcleos Mössbauer ativos concorre com a emissão de raios  $\gamma$ .

Ressonância nuclear de absorção de raios  $\gamma$  não acontece entre núcleos de átomos isolados ou moléculas (em estado gasoso ou líquido) pelo motivo da grande perda de energia de transição  $E_0$  devido aos efeitos do recuo.

### A.1.3 Perda de Energia por Recuo e Alargamento Térmico

Se um (fóton) raio  $\gamma$  é emitido de um núcleo excitado de massa  $M$  e de energia média  $E_0 = E_e - E_g$ , o qual supõe-se no repouso antes do decaimento, um recuo é concedido ao núcleo o qual se move com velocidade  $v$  num sentido oposto ao da emissão do raio  $\gamma$  com energia.

$$E_R = \frac{1}{2} Mv^2 \quad . \quad (\text{A.5})$$

A lei de conservação do momento requer que

$$p_n = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (\text{A.6})$$

onde  $p_n$  e  $p_\gamma$  são os momentos lineares do núcleo e do raio  $\gamma$  respectivamente,  $c$  é a velocidade da luz, e

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (\text{A.7})$$

é a energia do raio  $\gamma$  emitido. Numa aproximação não relativística podemos escrever:

$$E_R = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad . \quad (\text{A.8})$$

Como  $E_R$  é pequeno comparado com  $E_0$ , podemos usar a seguinte fórmula para calcular a energia de recuo do núcleo em um átomo isolado :

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} = 5.37 \times 10^{-4} \frac{E_0}{A} \text{ eV} \quad (\text{A.9})$$

Onde  $A$  é o número atômico do núcleo e  $E_0$  é dado em keV. Por exemplo, para a transição Mössbauer entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_0 = 14.4 \text{ keV}$ ),  $E_R$  é estimado em  $1.95 \times 10^{-3} \text{ eV}$ . Isto é seis ordens de magnitude maior que a largura natural da linha espectral de transição em consideração ( $\Gamma = 4.55 \times 10^{-9} \text{ eV}$ ).

O recuo causa um deslocamento de  $E_0 - E_\gamma$  na linha de emissão e um incremento de  $E_0 + E_\gamma$  na linha de absorção. Como consequência a superposição entre as linhas decresce (Figura A.1). As linhas de transição para a emissão e absorção estão separadas por uma distância  $2E_R$  na escala de energias, o qual está no redor de  $10^6$  vezes maior que a largura natural da linha  $\Gamma$ . Sobreposição entre as duas linhas de transição e portanto a absorção nuclear ressonante não é possível em átomos isolados ou moléculas em estado gasoso ou líquido.

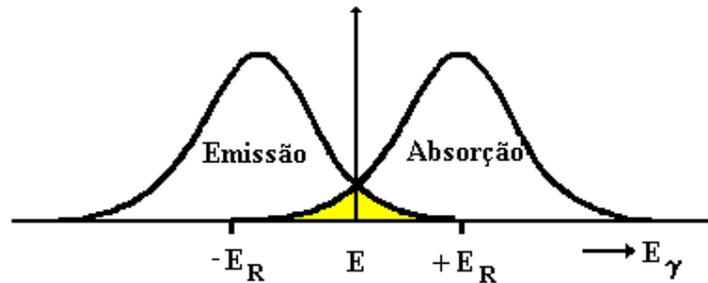


Figura A.1 Sobreposição para o átomo livre

Os átomos num gás nunca estão em repouso. Se a emissão de raios  $\gamma$  acontece enquanto o núcleo (ou átomo) está-se movimentando a uma velocidade  $v_n$  na direção de propagação do raio  $\gamma$  o fóton- $\gamma$  de energia  $E_\gamma$  recebe uma energia Doppler  $E_D$ :

$$E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma, \quad (\text{A.10})$$

a qual é adicionado a  $E_\gamma$ :

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D. \quad (\text{A.11})$$

Se um grande número de átomos se move isotropicamente numa distribuição Maxwelliana de velocidades, o alargamento Doppler médio da linha de transição é dado por:<sup>51</sup>,

$$\overline{E_D} = \sqrt{2\overline{E_k} M v_n^2} = 2\sqrt{\overline{E_k} E_R} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_k}}{Mc^2}}, \quad (\text{A.12})$$

onde

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} M v_n^2 \cong \frac{1}{2} K_B T \quad (\text{A.13})$$

é a energia cinética média dos núcleos (átomos) em movimento. Para o  $^{57}\text{Fe}$   $E_0=14.4$  KeV,  $E_R=1.95 \times 10^{-3}$  eV,  $\overline{E_D} \cong 10^{-2}$  eV a 300 K. Portanto há uma pequena probabilidade para a absorção ressonante ainda no caso de perda de energia por recuo relativamente grande: as linhas de absorção e emissão se superpõem numa pequena região de energia (Figura A.1).

No estado sólido a situação é diferente. Aqui a absorção nuclear ressonante de raios  $\gamma$  é possível, explicaremos brevemente porque.

No estado sólido um átomo ativo Mössbauer em consideração está mais ou menos fortemente ligado à rede. Se um raio  $\gamma$  é emitido de um núcleo Mössbauer excitado, a correspondente energia de recuo pode ser assumida como consistindo de duas partes:

$$E_R = E_{tr} + \overline{E_{vib}}, \quad (\text{A.14})$$

onde  $E_{tr}$  é a energia translacional transferida através de um momento linear ao cristal como um todo, o qual contém o núcleo Mössbauer em consideração.  $E_{tr}$  pode ser avaliada usando a fórmula (A.8), no qual  $M$  é agora a massa de todo o cristal, o qual ainda em pós muito finos contém pelo menos  $10^{15}$  átomos. A diminuição da  $E_{tr}$  em um fator de  $10^{15}$  a faz completamente desprezível.

A energia de recuo  $E_R$  é grandemente transferida ao sistema vibracional da rede. A energia de recuo (átomo livre)  $E_R$  é maior que a energia de vibração característica da rede (fônon) porém menor que a energia de ligação ( $\sim 25$ eV); portanto o átomo Mössbauer permanecerá em sua posição na rede e dissipará a energia de vibração  $\overline{E_{vib}}$ , aquecendo as periferias da rede próximas ao átomo citado. Caso  $E_R$  seja menor que a energia do fônon característico (o qual é da ordem de  $10^{-2}$ eV para sólidos)  $\overline{E_{vib}}$  origina uma mudança na energia vibracional dos osciladores em múltiplos inteiros da energia

$\hbar\omega$  do fônon, isto é,  $0\hbar\omega, \pm 1\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \dots$ , etc. O modelo nos diz que há uma certa probabilidade  $f$  que a excitação da rede não aconteça durante o processo de emissão- $\gamma$  ou absorção- $\gamma$ . Esta probabilidade  $f$  é chamado de fator  $f$  e denota a fração de fótons  $\gamma$  que são emitidos sem transferência de energia de recuo aos estados vibracionais da rede (transições com fônon zero) e é dado pela equação<sup>51</sup>:

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2\langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right) \quad (\text{A.15})$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é a componente média quadrática da amplitude de vibração do átomo emissor na direção do raio  $\gamma$  e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio  $\gamma$ .

O modelo de Einstein assume um sólido composto de um grande número de osciladores harmônicos lineares, independentes entre si e vibrando com uma frequência  $\omega_E$ . Neste modelo  $f$  tem a forma<sup>51</sup>:

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{\hbar\omega_E}\right) = \exp\left(\frac{-E_R}{k\theta_E}\right), \quad (\text{A.16})$$

Onde  $\theta_E$  é a temperatura característica da rede e é dado por  $k\theta_E = \hbar\omega_E$ .

O modelo de Debye supõe que os osciladores tem uma distribuição contínua de frequências de 0 até o máximo  $\omega_D$ . A temperatura de Debye é definida como  $\hbar\omega_D = k\theta_D$ . O modelo conduz à equação<sup>51</sup>:

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^{2\theta_D/T} \int_0^{\theta_D/T} \frac{xdx}{e^x - 1} \right\}\right]. \quad (\text{A.17})$$

A baixas temperaturas, onde  $T \ll \theta_D$ , a equação (A.17) se reduz a:

$$f = \exp\left[\frac{-E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\}\right], \quad T \ll \theta_D \quad (\text{A.18})$$

No zero Absoluto tem-se:

$$f = \exp\left[\frac{-3E_R}{2k\theta_D^2}\right] \quad (\text{A.19})$$

e no limite de altas temperaturas:

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R T}{k\theta_D^2}\right]. \quad T \gg 1/2\theta_D \quad (\text{A.20})$$

Destas equações pode-se chegar as seguintes conclusões:

1.  $f$  aumenta quando a energia de recuo diminui, isto é, diminuindo a energia de transição  $E_R$ .
2.  $f$  aumenta quando  $T$  diminui.
3. quanto maior é a temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) do sólido, maior é  $f$ .

$f$  é geralmente chamado de fator Lamb-Mössbauer. Valores característicos de  $f$  são, por exemplo, 0,91 para as transições gama de 14.4keV do  $^{57}\text{Fe}$ , e 0,06 para a transição gama de 129 keV do  $^{191}\text{Ir}$ .

#### A.1.4 O Espectro Mössbauer

Em experimentos Mössbauer move-se a fonte e o absorvedor um em relação ao outro (Figura A.2.), numa forma controlada e registram-se os quânticos transmitidos como uma função da velocidade relativa (velocidade Doppler). O espectro Mössbauer, transmissão relativa versus a velocidade Doppler, mostra a máxima ressonância e portanto mínima transmissão relativa a velocidades onde as linhas de emissão e absorção se sobrepõem. A velocidades altas ou baixas, a ressonância diminuirá até atingir o valor zero, ou seja a velocidades muito afastadas daquela que define a ressonância máxima.

O núcleo absorvedor excitado reemite raios- $\gamma$  ao redor de  $\sim 10^{-7}\text{s}$ . Não obstante, se o coeficiente de conversão interna é grande, poucos raios- $\gamma$  serão emitidos. Mais importante porém é que a reemissão não é direcional, ela acontece sobre um ângulo sólido de  $4\pi$ . Conseqüentemente, o número de eventos secundários registrados no detector num experimento de transmissão colimada são poucos e usualmente omitidos.

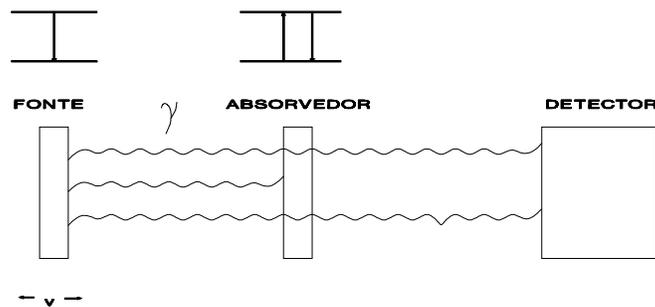


Fig A.2 Princípio de um aparato Mössbauer

## A.2 Interações Hiperfinas

Um núcleo pode interagir com campos elétricos e magnéticos na região do núcleo. O hamiltoniano apropriado contém um número de termos, os quais representam diferentes classes de interações dependendo da multipolaridade dos momentos nucleares como também dos campos interatuantes<sup>50</sup> :

$$H = H(e0) + H(m1) + H(e1) + \dots \quad (A.21)$$

O primeiro termo representa a interação coulombiana entre o núcleo e os elétrons na posição nuclear. Esta interação é chamada de interação monopolar e afeta os níveis de energia nuclear sem levantar a degenerescência. O segundo termo  $H(m1)$  refere-se ao acoplamento entre o momento dipolar magnético do núcleo e o campo magnético efetivo no núcleo. O terceiro termo manifesta as interações quadrupolares elétricas.  $H(m1)$  e  $H(e2)$  desdobram os níveis de energia nuclear em subníveis, sem deslocar o centro de gravidade do multiplete. Em espectroscopia Mössbauer só estas três classes de interações são consideradas. Interações de ordens maiores ( $m3$ ,  $e4$ , etc.) podem ser omitidas porque suas energias são de várias ordens de magnitude menores que as interações  $e0$ ,  $m1$  e  $e2$ . A interação dipolar elétrica representada por  $H(e1)$  em (A.21), tem paridade proibida.

A interação coulombiana altera a separação de energia entre o estado fundamental e o estado excitado do núcleo, causando um leve deslocamento na posição da linha de ressonância observada, por esta razão é geralmente conhecido como deslocamento isomérico (IS).

As interações quadrupolares elétricas e magnéticas geram espectros com linhas múltiplas, e conseqüentemente podem fornecer uma grande quantidade de informação.

### A.2.1 O Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico origina-se do fato que um núcleo atômico tem um volume finito, e os elétrons s tem probabilidade diferente de zero de penetrar no núcleo, passando uma fração do seu tempo dentro da região nuclear. Elétrons com momentos nucleares angulares diferentes de zero (elétrons p,d e f) não têm esta capacidade, a menos que se considere efeitos relativísticos, nesse caso os elétrons  $p_{1/2}$  têm também uma probabilidade  $\neq 0$  de estar na região nuclear. A carga nuclear interage eletrostaticamente com a nuvem de carga eletrônica s dentro das dimensões nucleares.

Como resultado o nível de energia nuclear será deslocado por uma pequena quantidade  $\delta E$ .

A variação na energia eletrostática no modelo de carga pontual e raio finito, é dado por<sup>36</sup>:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\Psi(0)|^2 \quad (\text{A.22})$$

onde a densidade eletrônica no núcleo é expressa em termos da função de onda eletrônica  $\Psi$  por  $|\Psi(0)|^2$ . Como o volume nuclear, em geral, é diferente para estados nucleares distintos o deslocamento eletrostático  $\delta E$  será diferente em cada estado nuclear. Assim, numa transição de um núcleo entre seu estado fundamental e um estado excitado, a mudança em energia de um raio- $\gamma$  devido a este efeito de volume será:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (\text{A.23})$$

O deslocamento isomérico  $\delta$ , como é medido num experimento Mössbauer é uma diferença em energia entre dois meios químicos: A (absorvedor) e S (fonte). De (A.23) pode-se ver que :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left( \frac{\delta R}{R} \right) \left[ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi(0)|^2 \right] \quad (\text{A.24})$$

onde  $\delta R = R_e - R_g$  é a variação de raio nuclear. A Equação (A.24) representa o produto de um termo químico e outro nuclear. Se a densidade eletrônica é conhecida, o termo nuclear pode ser calculado ou vice-versa. Na prática o termo nuclear é uma constante para uma transição determinada e a equação (A.24) torna-se

$$\delta = \text{const} \left\{ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2 \right\} \quad (\text{A.25})$$

$|\Psi(0)|^2$  não deve ser confundido com o número de elétrons  $s$  no meio atômico. Ele é a densidade eletrônica  $s$  no núcleo, e como tal é afetada não somente pela população de elétrons  $s$ , mas também pelos efeitos de blindagem dos elétrons  $p, d$  e  $f$ , pela covalência, e pela formação das ligações. Se  $\delta R/R$  é positivo, um deslocamento isomérico positivo implica um aumento na densidade eletrônica no núcleo absorvedor em relação à fonte. Se  $\delta R/R$  é negativa, o mesmo deslocamento significa um decréscimo na densidade eletrônica  $s$ . Da discussão acima vemos que o deslocamento isomérico proporciona informações sobre as propriedades de ligação, valência e o estado de oxidação do átomo

Mössbauer, assim como também da eletronegatividade e o número de ligantes coordenados.

### A.2.2 O Desdobramento Quadrupolar

A interação do momento quadrupolar do núcleo com a principal componente do tensor gradiente de campo elétrico (EFG) diagonalizado  $V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$ , criado no sítio nuclear pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas e pontuais da rede, desdobra o estado nuclear em subníveis com autovalores<sup>36</sup>:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right] \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{A.26})$$

onde  $I$  é o spin nuclear e  $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$  é a componente  $z$ . O parâmetro de assimetria  $\eta$  é dado por:

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

com  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ;  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  por tanto,  $0 \leq \eta \leq 1$ .

A interação quadrupolar elétrica desdobra o primeiro estado nuclear excitado do  $^{57}\text{Fe}$  e  $^{119}\text{Sn}$  ( $I=3/2$ ) em subníveis, com os autovalores<sup>36</sup>

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_{zz} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{A.27})$$

A diferença de energia entre estes dois subestados é (no caso de EFG com simetria axial,  $\eta=0$ ):

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (\text{A.28})$$

Num experimento Mössbauer transições gama são possíveis entre o estado fundamental e ambos subestados  $|I, \pm m_I\rangle$  do nível  $I=3/2$ . Portanto num espectro Mössbauer, observamos duas linhas de ressonância de igual intensidade. A distância  $\Delta$  entre as duas linhas corresponde exatamente à energia de desdobramento  $\Delta E_Q$ . A quantidade observada  $\Delta$ , é chamada de desdobramento quadrupolar. As duas fontes principais do EFG são as cargas dos íons distantes e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo. Podemos portanto, através do desdobramento quadrupolar e o deslocamento

isomérico estudar entre outras coisas, as mudanças da estrutura geométrica que circunda os sítios dos átomos Mössbauer, o qual é de muita importância para nosso trabalho.

### A.2.3 O Desdobramento Magnético

Um núcleo atômico no estado de energia  $E$  com um número quântico de spin  $I > 0$  possui um momento dipolar magnético não-zero  $\mu$  e pode interagir com um campo magnético  $H$  no núcleo. A interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear e pode ser descrito pelo hamiltoniano <sup>50</sup>:

$$H(m_I) = -\mu \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (\text{A.29})$$

onde  $\mu_N$  é o magnetón nuclear de Bohr ( $eh/2Mc$ ), e  $I$  é o spin nuclear,  $g$  é o fator nuclear [ $g = \mu / (I\mu_N)$ ]. Diagonalizando a matriz de perturbações de primeira ordem, produz-se os autovalores de  $H$  como:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g\mu_N H m_I \quad (\text{A.30})$$

De (A.30) vemos que a interação dipolar magnética desdobra um estado nuclear  $|I\rangle$  em  $2I+1$  subestados igualmente espaçados, cada um deles sendo caracterizado pelo número quântico de spin nuclear magnético  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ . Transições gama entre os subníveis do estado fundamental e os do estado excitado estão sujeitos as regras de seleção. Para radiação dipolar magnética (como no  $^{57}\text{Fe}$ ) somente as transições com  $\Delta I, \Delta m = 0, \pm 1$  são permitidas, dando seis transições no  $^{57}\text{Fe}$ . Num experimento Mössbauer se observa seis linhas de ressonância, o centróide do qual pode ser deslocado da velocidade zero por interação monopolar elétrica (IS).

Há varias fontes contribuindo ao campo magnético efetivo atuando no núcleo, os mais importantes são:

1. O campo de contato de Fermi  $H_S$ , o qual surge como um resultado da interação do núcleo com um desbalanço na densidade de spin dos elétrons  $s$ .
2. Uma contribuição  $H_L$  do movimento orbital dos elétrons de valência.
3. Uma contribuição  $H_D$ , o qual surge da interação dipolar do núcleo com o momento de spin do átomo.

Em casos onde duas ou mais redes magnéticas distintas estão presentes, o espectro Mössbauer dará o campo interno em cada sítio individual. Esta diferenciação é

particularmente significativa para compostos antiferromagnéticos onde o espectro Mössbauer pode conclusivamente conferir que há um ordenamento magnético.

#### A.2.4 Interação Magnética e Elétrica Combinada

Interações nucleares dipolares magnéticas puras são raramente encontradas nas aplicações do efeito Mössbauer, o ferro metálico é uma exceção. Frequentemente encontra-se que o estado nuclear é simultaneamente perturbado por interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica. Neste caso, os subníveis do estado  $I=3/2$  do  $^{57}\text{Fe}$  não estão igualmente espaçados. Assumindo  $H(e2) \ll H(m1)$ , o acoplamento quadrupolar pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética, e se encontra que os subníveis  $|3/2, \pm 3/2\rangle$  são deslocados por uma quantidade  $E_Q(\pm m_I) = \Delta/2$  a energias maiores e os subníveis  $|3/2, \pm 1/2\rangle$  são deslocados por  $E_Q$  a energias menores, sempre que  $V_{ZZ}$  é positiva. A direção do deslocamento de energia por  $E_Q$  é revertida se  $V_{ZZ}$  fosse negativa. Isto abre a possibilidade de determinar o sinal do acoplamento quadrupolar constante e portanto o sinal de  $V_{ZZ}$ .

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente do campo elétrico, com um campo hiperfino na direção  $(\theta, \phi)$ , Fig. A.3, podemos escrever o hamiltoniano para a interação combinada como<sup>52</sup>:

$$H = -g\mu_N H \left[ I_Z \cos \theta + (I_X \cos \phi + I_Y \sin \phi) \sin \theta \right] + \frac{eV_{ZZ}Q}{4I(2I-1)} \left[ 3I_Z^2 - I^2 + \eta(I_X^2 - I_Y^2) \right]. \quad (\text{A.31})$$

Se  $H(e2) \ll H(m1)$  e se o tensor EFG é axialmente simétrico e seu eixo principal faz um ângulo  $\theta$  com o eixo do campo magnético, a teoria de perturbações de primeira ordem dá a seguinte expressão geral para os autovalores<sup>52</sup>:

$$H = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} \frac{eQV_{ZZ}}{4} \left( \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} \right). \quad (\text{A.32})$$

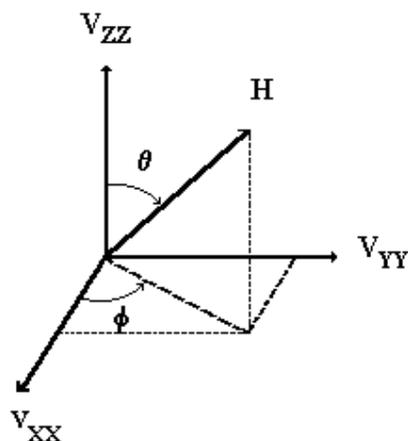


Figura A.3 Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).

### A.2.5 Efeitos de Relaxação

Foi visto na seção anterior que o campo hiperfino é usualmente gerado por efeitos de polarização dos spins por elétrons desemparelhados. A direção do campo é relacionada com a resultante de spin eletrônico do átomo. Esta direção de spin não é invariante, porém pode ser alterada ou inclinada depois de um período de tempo por diversos mecanismos, isto é o fenômeno de relaxação.

A influência do spin nuclear  $I$  sobre a dependência do tempo da direção do spin atômico pode ser desprezível.

A frequência de precessão do spin atômico  $S$  é tal que o spin nuclear reage só ao valor do número quântico  $S_Z$ . Se o valor  $S_Z$  é mantido para um período médio de tempo  $\tau_S$ , e se é grande comparado com o tempo de precessão nuclear de Larmor  $\tau_L = 1/\omega_L$  (isto é  $\omega_L \tau_S \geq 1$ ), e se além do mais este último é grande quando comparado com o tempo de vida média do evento Mössbauer (isto é  $\omega_L t_{1/2} \geq 1$ ), espera-se observar um desdobramento hiperfino. Se  $\tau_S \ll \tau_L$  a interação hiperfina produz um valor médio como um resultado da flutuação rápida dos spins dos elétrons e o desdobramento colapsa. Se  $\tau_S \approx \tau_L$  espectros complicados com linhas alargadas são encontrados<sup>53</sup>.

## A.3 Esquemas de Decaimento $\gamma$

Os isótopos usados em espectroscopia Mössbauer, neste trabalho, foram:  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  e  $^{151}\text{Eu}$ . Na Figura A.4 mostra-se o esquema de decaimento  $\gamma$  para o  $^{57}\text{Co}$ , onde os

níveis de energia dos estados excitados também são mostrados. Analogamente, nas Figuras A.5 e A.6 mostram-se os esquemas de decaimento  $\gamma$  do  $^{119}\text{Sn}$  e  $^{151}\text{Eu}$  respectivamente.

Os parâmetros mostrados são:

$E_\gamma$  Energia de transição do raio  $\gamma$

$\Gamma_r$  Largura natural de linha

$I_g, I_e(\pm)$  Números quânticos de spin nuclear do estado fundamental e do estado excitado (paridade)

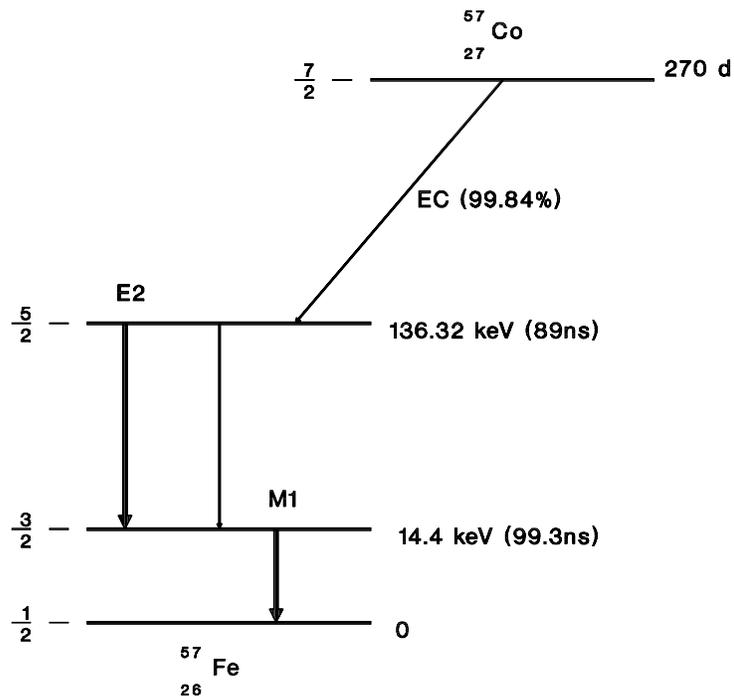
a Porcentagem da abundância relativa do isótopo ressonante

$t_{1/2}$  Tempo de vida medio do estado excitado

$\alpha_T$  Coeficiente de conversão interna total

$E_R$  Energia de recuo do núcleo

$\sigma_0$  Seção eficaz de absorção ressonante



**Isótopo:  $^{57}\text{Fe}$**

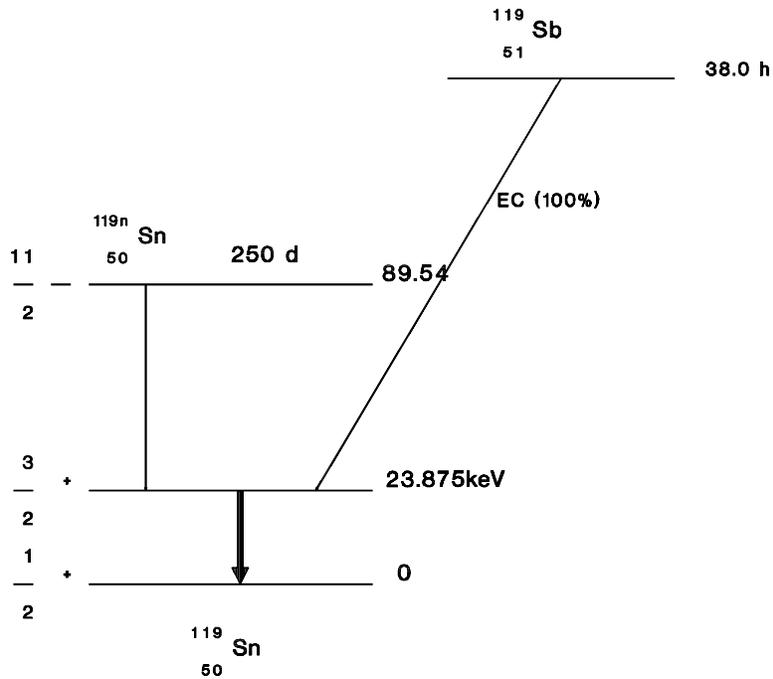
$E_\gamma = 14.412 \text{ KeV}$        $\Gamma_r = 0.192 \text{ mm/s}$

$I_e = \frac{3}{2}-$  ;  $I_g = \frac{1}{2}-$       a=2.17%

$$t_{1/2} = 99.3 \text{ ns} \quad \alpha_T = 8.17$$

$$E_R = 0.195 \times 10^{-2} \text{ eV} \quad \sigma_0 = 2.57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

**Figura A.4** Esquema de decaimento  $\gamma$  para o  $^{57}\text{Co}$  mostrando as transições Mössbauer de 14.41 keV e 136.32 keV



**Isótopo:  $^{119}\text{Sn}$**

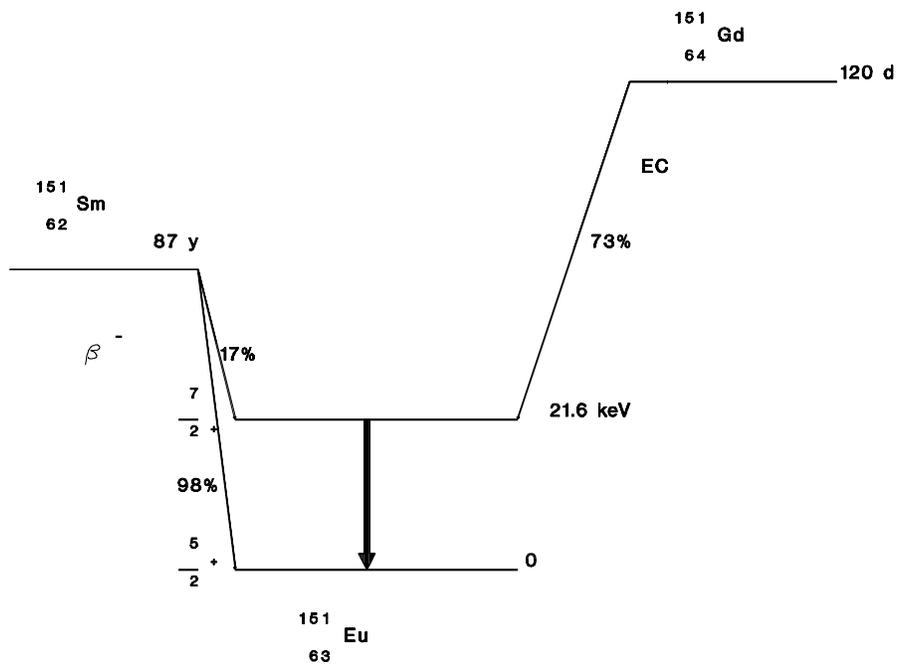
$$E_\gamma = 23.875 \text{ KeV} \quad \Gamma_r = 0.626 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{3}{2} + \quad ; \quad I_g = \frac{1}{2} + \quad a = 8.58\%$$

$$t_{1/2} = 18.3 \text{ ns} \quad \alpha_T = 5.12$$

$$E_R = 0.258 \times 10^{-2} \text{ eV} \quad \sigma_0 = 1.40 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

**Figura A.5** Esquema de decaimento  $\gamma$  para o  $^{119}\text{Sn}$ .



**Isótopo:  $^{151}\text{Eu}$**

$E_\gamma = 21.6 \text{ KeV}$        $\Gamma_r = 1.44 \text{ mm/s}$

$I_e = \frac{7}{2}+$  ;  $I_g = \frac{5}{2}+$        $a = 47.8\%$

$t_{1/2} = 8.8 \text{ ns}$        $\alpha_T = 29$

$E_R = 0.166 \times 10^{-2} \text{ eV}$        $\sigma_0 = 0.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$

**Figura A.6** Esquema de decaimento  $\gamma$  para o  $^{151}\text{Eu}$ .

# Apêndice B

## Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

### B1.- Causa e características de espalhamento a baixos ângulos

A causa do espalhamento a baixos ângulos está na presença de heterogeneidades na densidade eletrônica no material irradiado. A intensidade de espalhamento é máxima em  $2\Theta = 0$  e aproxima-se de zero para ângulos  $2\Theta$  da ordem de  $\lambda/D$ , onde  $D$  é a dimensão das heterogeneidades, chamados de centros espalhadores. Assim, com um comprimento de onda usual ( $\lambda$  da ordem de  $1,5 \text{ \AA}$ ) o espalhamento é limitado a ângulos menores de  $2^\circ$  para partículas de  $5 \text{ nm}$ , ou concentrado em ângulos menores que  $0,3^\circ$  para partículas de  $30 \text{ nm}$ . Esse é o domínio típico da técnica de SAXS.

Atualmente a teoria de SAXS está bem desenvolvida, é baseada em leis gerais de espalhamento e interferência. A mesma teoria pode ser aplicada para espalhamento de neutrons (SANS), com pequenas modificações, sendo que ambos os casos o parâmetro relevante é a razão entre o comprimento de onda incidente e a dimensão do centro espalhador. A seguir apresentaremos, de maneira simplificada, alguns conceitos necessários à interpretação das curvas de espalhamento.

Consideremos um material de densidade eletrônica  $\rho(r)$ . A amplitude da radiação espalhada por esse meio em uma determinada direção é dada por:

$$F(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}$$

onde  $\vec{q}$  é o vetor de onda, definido por  $\vec{q} = 2\pi(\vec{s} - \vec{s}_o)/\lambda$ ,  $\vec{s}_o$  e  $\vec{s}$  são vetores unitários na direção dos feixes incidentes e difratado. Em módulo,  $q = 2\pi(\sin \Theta)/\lambda$ , onde  $2\Theta$  é o ângulo entre  $\vec{s}_o$  e  $\vec{s}$ , chamado ângulo de espalhamento.

Os termos de  $\rho(r)$  que predominam no cálculo da amplitude (e portanto da intensidade) são aqueles que possuem uma periodicidade  $r = 2\pi/q$ . Para pequenos ângulos, essa periodicidade é grande comparada com  $\lambda$ , mostrando que o espalhamento a baixos ângulos dá informação a respeito da estrutura em uma escala grande comparada com o comprimento de onda incidente.

Consideremos agora uma partícula de volume  $V$ , cuja densidade eletrônica é dada por  $\rho_1(\vec{r})$ . Para se entender o papel da forma e do tamanho dessa partícula sobre a curva de espalhamento, define-se para essa partícula um fator de forma  $s(\vec{r})$ :

$$s(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \vec{r} \in V \\ 0 & \vec{r} \notin V \end{cases}$$

Em termos do fator de forma, a amplitude espalhada por essa partícula quando imersa numa matriz homogênea de densidade eletrônica  $\bar{\rho}$  será dada pela integral:

$$F_1(\vec{q}) = \int \Delta\rho(\vec{r})s(\vec{r})e^{-i.\vec{q}.\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{B.1})$$

Onde:

$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) - \bar{\rho}$  é a diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e da matriz homogênea. Essa integral pode ser escrita como uma convolução das transformadas de Fourier do fator de forma  $s(\vec{r})$  e da diferença de densidades eletrônicas  $\Delta\rho(\vec{r})$  denominadas respectivamente  $\Sigma(\vec{q})$  e  $\Omega(\vec{q})$ :

$$F_1(\vec{q}) = \int \Omega(\vec{x}) \Sigma(\vec{q} - \vec{x}) d^3\vec{x}$$

Quando o fator de forma  $s(\vec{r})$  definir uma partícula grande com relação a  $\lambda$ , sua transformada  $\Sigma(\vec{q})$  estará restrita a valores muito pequenos de  $\vec{q}$ . Caso a densidade eletrônica da partícula tenha periodicidade em escala atômica, a transformada  $\Omega(\vec{q})$  terá um grande número de picos, sendo que todos eles (exceto um, centrado em  $q = 0$ ) estarão localizados na região onde  $\Sigma(\vec{q})$  é nula. Portanto, na vizinhança de  $q = 0$  a amplitude  $F_1(\vec{q})$  não depende de detalhes de  $\rho_1(\vec{r})$ , ou seja, a intensidade de espalhamento a baixos ângulos não depende do ordenamento em escala atômica, mas sim da forma e dimensões da partícula, dada por  $s(\vec{r})$ . Considerando então que essa partícula possui uma densidade eletrônica uniforme  $\rho_1$ , de acordo com a equação (B.1) a intensidade de espalhamento  $I(q)$  pode ser escrita como :

$$I(\vec{q}) = |F_1(\vec{q})|^2 \cong (\rho_1 - \bar{\rho})^2 |\Sigma(\vec{q})|^2 \quad (\text{B.2})$$

Assim, através de este modelo simplificado, chega-se a algumas características do espalhamento a baixos ângulos que são validas em geral:

- 1) A expressão da intensidade depende essencialmente do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o meio em que está imersa. O contraste  $\Delta\bar{\rho}(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) - \bar{\rho}$  determina o poder espalhador da partícula.
- 2) Como a função  $|\Sigma(\vec{q})|$  é centro - simétrica qualquer que seja a forma da partícula, então a curva de espalhamento também o será, ou seja,  $I(q) = I(-q)$ .
- 3) Como  $\Sigma(o) = V$ , o volume da partícula, então a intensidade de espalhamento em  $q = 0$  é dada por  $I(o) = (\Delta\rho)^2 V^2$ .
- 4) A função  $|\Sigma(\vec{q})|$  se prolonga mais nas direções em que a partícula possui dimensões menores, e portanto o mesmo acontece com a intensidade de espalhamento.

Diversos parâmetros relacionados à forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas espalhadoras podem ser obtidos diretamente a partir da curva experimental. Já vimos, por exemplo, que o volume da partícula está relacionado com a intensidade de espalhamento em  $q = 0$  por  $I(0) = (\Delta\rho)^2 V^2$ . A intensidade  $I(0)$  não é diretamente mensurável, mas pode ser extrapolada a partir dos dados experimentais. Sendo uma quantidade absoluta,  $I(0)$  envolve o número de partículas espalhadoras presentes no volume irradiado e o fator de espalhamento dos elétrons. Esses fatores são cancelados normalizando a intensidade por um fator  $Q$  definido por:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq = 2\pi^2 V (\Delta\rho)^2 \Rightarrow \frac{I(0)}{Q} = \frac{V}{2\pi^2}$$

O fator  $Q$ , denominado invariante, relaciona indiretamente a área sob a curva de espalhamento com a flutuação quadrática média da densidade eletrônica no material. Num sistema bifásico tal que o volume total divide-se entre uma fração  $\phi_1$  de densidade eletrônica  $\rho_1$ , e uma fração  $\phi_2$  de densidade eletrônica  $\rho_2$ , o invariante pode ser escrito na forma:

$$Q = 2\pi^2 V \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$$

Além do volume dos centros espalhadores, outros parâmetros podem ser obtidos diretamente da curva experimental através das aproximações de Guinier e Porod.

## B.2.- Aproximação de Guinier

Tratando de sistemas diluídos e monodispersos, A. Guinier desenvolveu uma aproximação válida para a parte da curva de espalhamento correspondente a pequenos valores de  $q$ . Na região  $q \rightarrow 0$  a curva de espalhamento é aproximada por:

$$I(q) = I(0)e^{-(q^2 R_g^2)/3}$$

Onde  $R_g$  é o raio de giro da partícula, definido em analogia com a mecânica clássica como a distância quadrática média dos elétrons com relação ao centro de gravidade eletrônico. Na região de Guinier a representação gráfica da curva  $\ln(I(q))$  versus  $q^2$  é uma reta, cuja inclinação fornece o raio de giro sem necessidade de hipóteses adicionais.

Um afastamento da lei de Guinier ocorre quando as partículas não são idênticas, não estão orientadas ao acaso, ou ainda, não estão suficientemente afastadas umas das outras (sistema não diluído). No último caso, ocorre interferência entre as ondas espalhadas pelas partículas individuais, o que afeta a intensidade de espalhamento acentuadamente na região  $q \rightarrow 0$ .

## B.3.- Aproximação de Porod

O volume  $V$  e o raio de giro  $R_g$  são parâmetros que caracterizam as dimensões globais da partícula. Devido à correspondência entre o espaço real e o espaço recíproco através do fator de fase  $\vec{q} \cdot \vec{r}$  (Equação B1) é natural que estes fatores, ligados a valores grandes de  $r$ , estejam relacionados à parte da curva de espalhamento perto da origem do espaço recíproco (valores pequenos de  $q$ ). A lei de Porod, por outro lado, refere-se à parte final da curva de espalhamento e, portanto está relacionada com a estrutura fina da partícula (valores pequenos de  $r$ ). Seja um sistema bifásico com interface bem definida, tal que  $S$  dá a área superficial total dos centros espalhadores. Segundo Porod, numa região onde o produto  $q^4 I(q)$  tende a uma constante, a superfície total  $S$  é dada por:

$$S = \frac{q^4 I(q)}{2\pi(\Delta\rho)^2} = V \frac{\pi q^4 I(q)}{Q}$$

Essa lei é válida tanto para sistemas particulados como para sistemas bifásicos contínuos (onde não há individualidade das partículas), desde que a interface esteja bem definida. A região de validade dessa lei é caracterizada pela relação linear  $\text{Log}(I) = \text{cte} - 4 \text{Log}(q)$ .

A aplicação da técnica de SAXS para o estudo de substâncias inorgânicas é restrita devido às limitações de uniformidade de formas ou tamanhos, interfaces bem definidas, ausência de interferência entre as partículas, etc.

No caso de Ligas metálicas a técnica de SAXS é útil para checar a presença de heterogeneidades na amostra, sendo assim uma técnica importante para testar se um determinado tratamento tem influência na microestrutura do material.

# Apêndice C

## Programa de ajuste de curvas de magnetização

O programa utilizado para ajustar curvas de magnetização de sólidos granulares superparamagnéticos é escrito na linguagem *Mathematica 4.0*. O programa lê uma curva de magnetização e ajusta uma função de magnetização do tipo Langevin, com peso dado por uma distribuição de tamanhos de partículas log-normal<sup>[48]</sup>. A execução do programa é realizada da seguinte maneira:

**1º - Bloco:** define a função de Langevin, a curva de magnetização com uma log-normal e as derivadas parciais em relação aos parâmetros que participam da minimização.

**2º - Bloco:** a rotina de minimização em si. A rotina de ajuste utiliza o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

**3º - Bloco:** o usuário deve entrar com o diretório onde está o arquivo e em seguida o nome do arquivo.

**4º - Bloco:** simula uma distribuição log-normal.

**5º -** permite aos usuários simular curvas de magnetização e compará-las com os dados experimentais a fim de fornecer parâmetros iniciais de ajuste mais próximos dos verdadeiros. A entrada da rotina de minimização são: a magnetização de saturação ( $M_s$ ), momento médio ( $\mu_0$ ), largura da distribuição log-normal ( $s$ ) e temperatura ( $T$ ). Os parâmetros obtidos são magnetização de saturação ( $M_s$ ); momento magnético da partícula ( $\mu_0$ ) e largura da distribuição log-normal ( $s$ ).

# Apêndice D

## Programa de cálculo da temperatura de Debye

A dependência com a temperatura das áreas de absorção dos espectros Mössbauer foram ajustadas usando um programa de cálculo numérico em linguagem C. Este programa foi construído assumindo o modelo de Debye e está baseado no fato de que as áreas dos espectros Mössbauer estão relacionadas ao fator  $f$  de modo que:

$$\text{Área} \propto f = e^{\left[ \frac{-6E_R}{k\Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \left( \frac{xdx}{e^x - 1} \right) \right\} \right]} \dots\dots (D.1)$$

Nota-se que neste caso, a temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ) pode ser usada como um parâmetro de ajuste, de modo que ele é escolhido fazendo uso do método dos mínimos quadrados. O programa principal é dividido em três partes:

**A primeira parte**, a informação das áreas e as correspondentes temperaturas são lidas do arquivo de entrada. Nesta parte, para rodar o programa é necessário dar um valor inicial para a temperatura de Debye ( $\Theta_D^0$ ) e outro valor para o passo ( $\Delta\Theta$ ) que permita mudar a temperatura de Debye dentro de um intervalo previamente determinado. As áreas são normalizadas tomando como referência um valor médio a baixas temperaturas.

**A segunda parte**, envolve o cálculo do valor normalizado da expressão (D.1), a qual chamamos  $F_i[T,K]$ , onde  $T$  é a temperatura de medição e  $K$  é um valor tentativo introduzido para a temperatura de Debye. Nesta forma  $K$  converte-se num parâmetro de ajuste ao comparar os diferentes  $F_i[T,K]$  com os  $F_e[T]$  experimentais. Assim sendo,  $K$  é um parâmetro, tal que:

$$\Theta_D [K] = \Theta_D^0 + (K - 1) * \Delta\Theta, K \leq NTHETA,$$

Onde,  $NTHETA$  é um valor máximo fixado.

È possível notar que a expressão (D.1) usada para calcular  $F_i[T,K]$ , possui um problema de divergência em  $T=0$ . Este problema é resolvido mediante uma sob - rotina feita também em linguagem C, baseado no método do trapézio.

A terceira parte, envolve os controles na saída para o gráfico teórico, os dados experimentais e os parâmetros numéricos do ajuste para as diferentes temperaturas de Debye.

# Referencias

- [1] H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. 33(4), (1989) 223.
- [2] Fundamental Properties of nanostructured Materials, D. Fiorani and G. Sberveglieri editors, World Scientific, London, (1994).
- [3] P. Steiner, S. Hüfner, Phys. Rev. B 12, (1975) 842.
- [4] G. Longworth, J. Rain, J. Phys. F5, (1978) 993.
- [5] G. Marest, H. Jaffrezic, J. Stanek, H. Binczycka, Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. B 80-81, (1993) 357.
- [6] Morales MA, Passamani EC, Baggio-Saitovitch E, Phys. Rev. B 66(14), (2002) Art. No. 144422.
- [7] L.A. Terrazos, S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B 56, (1997) 13035.
- [8] T. Shingo, Surf. Sci. Rev. 12, (1991) 51.
- [9] A.J. Freeman and R. Wu, J. Magn. Magn. Mater. 1 (1992) 104-107.
- [10] N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H Dererichs, and N. Stefanou, Phys. Rev. B55, (1997) 4157.
- [11] T. Beuerle, K. Hummler, C. Elsässer, and M. Fähnle, Phys. Rev. B49, (1994) 8802.
- [12] D.E. Ellis and D. Guenzburger, Phys. Rev. B31, (1985) 1514.
- [13] S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B46, (1992) 14 570.
- [14] S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B46, (1992) 14570.
- [15] H. M. Petrilli, S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B48, (1993) 7148.
- [16] P.G. Gonzales, L.A. Terrazos, H.M. Petrilli, S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B 57, (1998) 7004.
- [17] U. Scheuer, B. Lengeler, Phys. Rev. B44, (1991) 9883.
- [18] B.P. Burton, P. Perrot, Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, (1992) p. 459.
- [19] S.M. Quaim, Proc. Phys. Soc. London 90, (1967) 1065.
- [20] M.A. Morales, Tese de Mestrado –CBPF (1997).
- [21] K. Chopra. Thin film phenomena. Chapter III, (Mc. Graw-Hill Book Company) (1969) 92.
- [22] R.A. Brand, Normos Mössbauer Fitting Program, (1992).
- [23] J.D. Verhoeven, Fundamentals of Physical Metallurgy, Ed.: John Willey & Sons, New York (1975) Capítulo 2.

- [24] Blaes et. Al. Nucl. Instr. And Methods B9 (1985) p. 201.
- [25] F. Bødker, S. Mørup and S. Linderoth, Phys. Rev. B 72, (1994) 282.
- [26] S. Mørup, Per H. Christensen, J. Magn. Magn. Mat. 68 (1987) 160.
- [27] S. Mørup, J.A. Dumesic and H. Topsøe in: Applications of Mössbauer Spectroscopy , Vol 2, ed. R.L. Cohen (Academic Press, New York, 1980) p.1.
- [28] S. Mørup, in: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, vol. 2, ed. G.J. Long (Plenum Press, New York) in Press.
- [29] S. Mørup, H. Topsøe and B.S. Clausen, Phys. Scripta 25 (1982) 713.
- [30] S. Mørup and H. Topsøe, Proc. Internat. Conf. Mössbauer Spectroscopy, Bucharest, Romania, 1977, eds. D. Barb and D. Tarina, p. 229.
- [31] S. Mørup, J. Magn. Magn. Mat. 37 (1983) 39.
- [32] F. Bødker, S. Mørup, J. Phys: Condens Matter 4 (1992) 6555
- [33] P.H. Christensen, S. Mørup and J.W. Niemantsverdriet, J. Phys. Chem. 89 (1985) 4898.
- [34] S. Mørup, B.S. Clausen and H. Topsøe, J. de Phys. Colloq. 40 (1979) C2- 78.
- [35] S. Mørup, J.D. Pedersen, Y. Maksimov, H. Topsøe and B.S. Clausen, Proc. Indian National Science Academy, Intern. Conf. On the Applications of the Mössbauer Effect, Jaipur, India, 1981, p.463.
- [36] P.H. Christensen, S. Mørup, B.S. Clausen and H. Topsøe, Proc. 8<sup>th</sup> Internat. Congress on Catalysis, Berlin (West) 1984 (Verlag chemie) Vol. II, p. 545.
- [37] S. Mørup, B.R. Christensen, J. Van Wonterghem, M.B. Madsen, S.W. Charles and S. Wells, J. Magn. Magn. Mat. 67 (1987) 249.
- [38] Ferrari et, Phys. Rev 56 (10), (1997), 6086-6093
- [39] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, and A. R. Fert, Phys. Rev. B 57, (1998) 2925.
- [40] M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, G. Guiraud and A. Pérez, Phys. Rev. B 62, (2000) 493.
- [41] L. Néel, C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. 228, (1949) 664.
- [42] W.F. Brown, Phys. Rev. 130, (1963) 1677.
- [43] C.P. Bean and J.D. Livingston, J. Appl. Phys. 30 (1959) 1205.

- [44] G.M. Pastor, J. Dorantes-Davila, S. Pick, and H. Dreysse, Phys. Rev. Lett. 75, (1995) 326.
- [45] F. Bødker, S. Mørup and S. Linderøth, Phys. Rev. Lett. 72, (1994) 282.
- [46] D.A. Dimitriv and G.M. Wysin, Phys. Rev. B 50, 3077 (1994); 51, (1995) 11947.
- [47] K.B. Urquhart, B. Heinrich, J.F. Cochran, A.S. Arrott and K. Myrtle, J. Appl. Phys. 64, (1988) 5334.
- [48] Ferrari, Phys. Rev. B 56 (10) (1997) 6086-6093.
- [49] G.K. Werthein. Mössbauer Effect: Principles and Applications (Academic press, N.Y., 1964).
- [50] Topic in Applied physics, Mössbauer Spectroscopy, Editor: U. Gonser (Springer-Verlag, 1975).
- [51] N.N. Greenwood and T.C. Gib, Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall Ltd. London, 1971).
- [52] Philipp Gütlich, Rainer Link, Alfred Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag 1978.
- [53] Steen Mørup Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy, Polyteknisk Forlag, 1981.