

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Estudo de propriedades estruturais e  
magnéticas em materiais granulares por  
espectroscopia de absorção de raios X

Júlio Criginski Cezar

Orientador: Hélio César Nogueira Tolentino – LNLS  
Co-orientador: Marcelo Knobel – UNICAMP

Campinas, junho, 2003.

Para minhas famílias: os Criginskis, Cezares e Pereiras de quem eu tanto sinto falta; e os Kodairas (que trouxeram os Góes e Massahiros também) que já a algum tempo têm me feito sentir em casa novamente. Em especial para Daniela...

Poets say science takes away from the beauty of the stars  
— mere globs of gas atoms. Nothing is “mere”. I too can  
see the stars on a desert night, and feel them. But do I see  
less or more? The vastness of the heavens stretches my  
imagination — stuck on this carousel my little eye can  
catch one-million-year-old light. A vast pattern — of which  
I am a part — perhaps my stuff was belched from some  
forgotten star, as one is belching there. Or see them with  
the greater eye of Palomar, rushing all apart from some  
common starting point when they were perhaps all  
together. What is the pattern, or the meaning, or the *why*?  
It does not do harm to the mystery to know a little about  
it. For far more marvelous is the truth than any artists of  
the past imagined! Why do the poets of the present not  
speak of it? What men are poets who can speak of Jupiter  
if he were like a man, but if he is an immense spinning  
sphere of methane and ammonia must be silent?

—R. P. Feynman, nota de rodapé na seção 3-4 de “*The Feynman Lectures on Physics*”, vol. I

# Agradecimentos

Esta tese é resultado do esforço de diversas pessoas: toda a equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Certamente, dos possíveis erros ou deficiências somente eu posso ser responsabilizado. Mas seria impossível, em poucas linhas expressar minha gratidão pelas pessoas que trabalham nesse laboratório. Em 2003 completo dez anos como estudante aqui dentro: desde a iniciação científica (a partir do meu segundo semestre da graduação em física), passando pelo mestrado e finalizando essa importante etapa que é o doutorado. Sinto-me muito privilegiado por ter acompanhado parte do projeto, a construção e o comissionamento do LNLS, e talvez eu jamais possa colocar em palavras o sentimento que tenho hoje ao vivenciar a operação cotidiana desse laboratório. Novamente, sinto-me privilegiado. Obrigado a toda a equipe do LNLS.

Meu principal agradecimento vai para o Hélió, que me orienta desde meu primeiro dia aqui. Nesses dez anos eu aprendi muito dele. E não é sem uma ponta de receio que vejo que a partir de agora vou caminhar sozinho.

Sem dúvida nenhuma, se hoje tivesse que sair de Campinas, seria tão difícil quanto foi sair de Curitiba dez anos atrás. As pessoas que aqui conheci me são muito queridas. Mas certamente o grupo de Espectroscopia de Raios X (que já teve outros nomes) é o que reúne as pessoas que estão mais próximas. Tenho muita sorte por esse grupo ser tão legal. E agradeço a todos que estão na figura 0.0 (e muitos outros que já tinham ido, ou que chegaram depois) por terem me propiciado os melhores anos de minha vida até aqui.



Figura 0.0: Representação esquemática do modelo teórico (simplificado) de um Grupo de Espectroscopia de Raios X muito bacana. Ilustração cortesia de Maíra, Janaína e Inaiá (julho/2001).

# Resumo

Materiais granulares magnéticos são constituídos de pequenas partículas de um material magnético imersos em uma matriz não magnética. Esses materiais são obtidos em geral a partir de soluções sólidas fabricadas além do limite de solubilidade. Produzidas na forma metaestável, é possível controlar suas propriedades através da aplicação de tratamentos térmicos adequados. Esses tratamentos modificam as características morfológicas e estruturais dessas ligas, as quais estão intimamente ligadas às suas propriedades magnéticas e de transporte. A magnetoresistência gigante (GMR) é uma das propriedades mais interessantes desses materiais, e nosso objetivo nesta tese foi buscar relacionar a GMR às propriedades magnéticas e estruturais dos sólidos granulares. Empregamos neste estudo as técnicas clássicas usadas em magnetismo, aprofundando os conceitos mais diretamente ligados aos sólidos granulares magnéticos. Para obter informações sobre a estrutura e morfologia desses materiais utilizamos as técnicas de espectroscopia de absorção de raios X até então pouco utilizadas para esse fim. Além das informações estruturais, através de um modelo simples, conseguimos extrair informações importantes sobre os diâmetros das partículas magnéticas e sobre a sua desordem estrutural. A interpretação das medidas de GMR levando em conta os resultados de EXAFS, permitiu concluir que a desordem na superfície das partículas é um dos fatores mais importantes para a máxima GMR que as amostras apresentaram.



# Abstract

Magnetic granular materials are constituted of small particles of a magnetic material embedded in a non magnetic matrix. These kinds of materials are obtained from the solid solution, fabricated beyond the solubility limit. Suitable annealing allows the control of their magnetic properties. These thermal treatments modify the morphological and structural characteristics of the particles embedded in the matrix, and these modifications change the macroscopic magnetic and transport properties of the samples. The giant magnetoresistance (GMR) is one of most interesting properties of the granular solids, and our aim in this thesis was to correlate the magnetic characteristics of the samples, with the structural ones. We employed in this study the classical techniques usual in magnetism, with the specific approach usually found in the study of granular materials. In order to obtain information concerning the structure and morphology of these materials, we used X-ray absorption spectroscopy techniques, up to now almost not applied to this kind of materials. Beyond the structural information, using a simple model, we were able to obtain important information about the diameter and disorder of the particles. The interpretation of the GMR measurements, taking into account the EXAFS results, allow us to conclude that the disorder on the surface of the particle is one of the most relevant factors in the determination of the maximum GMR attainable in these samples.



# Conteúdo

|                                                                |             |
|----------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Agradecimentos</b>                                          | <b>iii</b>  |
| <b>Resumo</b>                                                  | <b>v</b>    |
| <b>Abstract</b>                                                | <b>vii</b>  |
| <b>Lista de figuras</b>                                        | <b>xv</b>   |
| <b>Lista de tabelas</b>                                        | <b>xvii</b> |
| <b>Abreviaturas utilizadas</b>                                 | <b>xix</b>  |
| <b>Prólogo</b>                                                 | <b>xxi</b>  |
| <b>1 Materiais magnéticos granulares</b>                       | <b>1</b>    |
| 1.1 Modo de fabricação e de tratamento térmico . . . . .       | 2           |
| 1.2 Propriedades magnéticas dos sólidos granulares . . . . .   | 3           |
| 1.3 GMR em multicamadas . . . . .                              | 4           |
| 1.4 Caracterização estrutural de sistemas granulares . . . . . | 6           |
| 1.5 Conclusões . . . . .                                       | 8           |
| <b>2 Técnicas de Absorção de Raios X</b>                       | <b>9</b>    |
| 2.1 Fontes de Luz Síncrotron . . . . .                         | 10          |
| 2.2 Absorção de raios X . . . . .                              | 14          |
| 2.3 Montagem Experimental para medidas de XAS . . . . .        | 15          |
| 2.4 Absorção de raios X em meios condensados . . . . .         | 18          |
| 2.5 XANES . . . . .                                            | 21          |
| 2.6 EXAFS . . . . .                                            | 22          |
| 2.7 Equação de EXAFS . . . . .                                 | 25          |
| 2.8 Análise dos dados de EXAFS . . . . .                       | 27          |

|          |                                                                                                    |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.9      | Conclusões . . . . .                                                                               | 29        |
| <b>3</b> | <b>Caracterização magnética</b>                                                                    | <b>31</b> |
| 3.1      | Magnetismo de partículas nanométricas . . . . .                                                    | 32        |
| 3.1.1    | Partículas bloqueadas e desbloqueadas: superparamagnetismo                                         | 32        |
| 3.1.2    | Condições que definem o estado de bloqueio de uma partícula<br>monodomínio . . . . .               | 33        |
| 3.1.3    | Magnetização em função do campo . . . . .                                                          | 36        |
| 3.1.4    | Distribuição de tamanhos de partículas . . . . .                                                   | 38        |
| 3.2      | Técnicas utilizadas . . . . .                                                                      | 40        |
| 3.2.1    | Medidas de magnetização em função do campo magnético . .                                           | 41        |
| 3.2.2    | Suscetibilidade inicial em sólidos granulares . . . . .                                            | 43        |
| 3.2.3    | Medidas de magnetização da amostra resfriada sem campo e<br>com campo e termorremanência . . . . . | 46        |
| 3.2.4    | Medidas de magnetoresistência . . . . .                                                            | 53        |
| 3.3      | Considerações finais acerca de ajustes . . . . .                                                   | 59        |
| 3.4      | Conclusões . . . . .                                                                               | 60        |
| <b>4</b> | <b>Cobalto-Cobre tratado por efeito Joule</b>                                                      | <b>61</b> |
| 4.1      | Descrição das amostras . . . . .                                                                   | 62        |
| 4.2      | Caracterização magnética e de transporte . . . . .                                                 | 63        |
| 4.2.1    | Resultados do ajuste das curvas de magnetização . . . . .                                          | 64        |
| 4.2.2    | Resultados da análise das medidas de GMR . . . . .                                                 | 70        |
| 4.3      | Caracterização estrutural . . . . .                                                                | 75        |
| 4.3.1    | Medidas e análise de EXAFS dos sólidos granulares Co-Cu . .                                        | 76        |
| 4.3.2    | Resultados do ajuste da equação de EXAFS . . . . .                                                 | 80        |
| 4.3.3    | Distância média entre primeiros vizinhos . . . . .                                                 | 82        |
| 4.3.4    | Fator de Debye-Waller relativo . . . . .                                                           | 83        |
| 4.3.5    | Modelo estrutural para partículas de cobalto em uma matriz<br>de cobre . . . . .                   | 86        |
| 4.3.6    | Aplicação do modelo . . . . .                                                                      | 91        |
| 4.4      | Resultados de XMCD . . . . .                                                                       | 93        |
| 4.5      | Discussão . . . . .                                                                                | 97        |
| 4.6      | Conclusões . . . . .                                                                               | 101       |

|          |                                                                     |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5</b> | <b>Amostras Cobre-Cobalto tratadas em forno</b>                     | <b>103</b> |
| 5.1      | Amostras . . . . .                                                  | 103        |
| 5.2      | Medidas de Magnetoresistência (GMR) . . . . .                       | 104        |
| 5.3      | Resultados de EXAFS . . . . .                                       | 106        |
| 5.4      | Discussão . . . . .                                                 | 112        |
| 5.5      | Conclusões . . . . .                                                | 112        |
| <b>6</b> | <b>Outros sistemas estudados</b>                                    | <b>115</b> |
| 6.1      | Sistema Cobre-Permalloy . . . . .                                   | 115        |
| 6.1.1    | Descrição das amostras . . . . .                                    | 116        |
| 6.1.2    | Caracterização magnética . . . . .                                  | 116        |
| 6.1.3    | Caracterização estrutural . . . . .                                 | 122        |
| 6.1.4    | Novas medidas do sistema CuPy . . . . .                             | 126        |
| 6.2      | Resultados para o sistema Cobalto-Sílica . . . . .                  | 128        |
| 6.2.1    | Descrição das amostras . . . . .                                    | 128        |
| 6.2.2    | Medidas e resultados de EXAFS . . . . .                             | 128        |
| 6.2.3    | Determinação do diâmetro das partículas de cobalto . . . . .        | 132        |
| 6.2.4    | Conclusões sobre o sistema Co-SiO <sub>2</sub> . . . . .            | 134        |
| 6.3      | Sistema FeNiSiB . . . . .                                           | 136        |
| 6.3.1    | Medidas de XMCD nas amostras FeNiSiB . . . . .                      | 136        |
| 6.3.2    | Conclusões sobre o sistema FeNiSiB . . . . .                        | 138        |
| 6.4      | Conclusões . . . . .                                                | 138        |
| <b>7</b> | <b>Conclusões e perspectivas</b>                                    | <b>139</b> |
| <b>A</b> | <b>Dicroísmo circular magnético de raios-X</b>                      | <b>141</b> |
| A.1      | Introdução à teoria de XMCD . . . . .                               | 141        |
| A.2      | Regras de soma . . . . .                                            | 143        |
| <b>B</b> | <b>Linha XAS de óptica dispersiva</b>                               | <b>145</b> |
| B.1      | Princípios da óptica dispersiva . . . . .                           | 146        |
| B.2      | Banda passante da óptica dispersiva . . . . .                       | 148        |
| B.3      | Resolução em energia da óptica dispersiva . . . . .                 | 150        |
| B.3.1    | Contribuição do tamanho do elemento de imagem do detector . . . . . | 152        |
| B.3.2    | Contribuição do tamanho finito da fonte . . . . .                   | 153        |
| B.3.3    | Efeitos da penetração do feixe de raios X no cristal . . . . .      | 156        |
| B.3.4    | Resolução em energia da linha DXAS: considerações finais . . . . .  | 157        |

|          |                                                           |            |
|----------|-----------------------------------------------------------|------------|
| B.4      | Linha DXAS do LNLS . . . . .                              | 158        |
| B.4.1    | Detector sensível à posição da linha DXAS . . . . .       | 158        |
| B.4.2    | Características da óptica da linha DXAS do LNLS . . . . . | 161        |
| B.4.3    | Resultados do comissionamento . . . . .                   | 163        |
| <b>C</b> | <b>Listagens das rotinas de ajuste</b>                    | <b>167</b> |
|          | <b>Publicações decorrentes dessa tese</b>                 | <b>187</b> |
|          | <b>Bibliografia comentada</b>                             | <b>189</b> |
|          | <b>Bibliografia</b>                                       | <b>191</b> |

# Lista de Figuras

|      |                                                                        |    |
|------|------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | GMR em multicamadas: caso do alinhamento antiferromagnético. . .       | 5  |
| 1.2  | GMR em multicamadas: caso do alinhamento ferromagnético. . . . .       | 5  |
| 2.1  | Emissão de radiação síncrotron por um dipolo. . . . .                  | 11 |
| 2.2  | Espectro de energia de fontes síncrotron. . . . .                      | 12 |
| 2.3  | Polarização da radiação síncrotron. . . . .                            | 13 |
| 2.4  | Seção de choque do chumbo. . . . .                                     | 14 |
| 2.5  | Níveis de energia dos elétrons de um metal 3d. . . . .                 | 15 |
| 2.6  | Montagem experimental para medidas de absorção de raios X. . . . .     | 17 |
| 2.7  | Esquema da óptica dispersiva. . . . .                                  | 18 |
| 2.8  | Oscilações de EXAFS no cobalto metálico. . . . .                       | 19 |
| 2.9  | Processo de interferência que origina as oscilações de EXAFS. . . . .  | 20 |
| 2.10 | Caminho livre médio de elétrons em função da energia cinética. . . . . | 20 |
| 2.11 | Diagrama que ilustra a transição de XANES para EXAFS. . . . .          | 21 |
| 2.12 | Espectros de XANES do Fe, Ni, Co e Cu metálicos. . . . .               | 23 |
| 2.13 | Espectro de absorção de raios X do cobalto padrão. . . . .             | 23 |
| 2.14 | Sinal de EXAFS do cobalto padrão. . . . .                              | 24 |
| 2.15 | Exemplo de transformada de Fourier do sinal de EXAFS. . . . .          | 28 |
| 2.16 | Sinal de EXAFS da esfera de coordenação do Co. . . . .                 | 28 |
| 3.1  | Comportamento magnético de partículas em função do diâmetro. . .       | 34 |
| 3.2  | Exemplos de distribuições log-normais. . . . .                         | 39 |
| 3.3  | Cálculo de curvas de magnetização para diversos parâmetros. . . . .    | 44 |
| 3.4  | Magnetização para diferentes valores de constante de anisotropia. . .  | 44 |
| 3.5  | Exemplos de curva ZFC/FC. . . . .                                      | 47 |
| 3.6  | Exemplos de curvas TRM. . . . .                                        | 50 |
| 3.7  | Comparação entre GMR encontrada por Zhang e Levy. . . . .              | 57 |
| 3.8  | Variação da GMR em função do raio médio. . . . .                       | 58 |

|      |                                                                                |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.9  | Curvas simuladas de GMR em função do campo. . . . .                            | 59  |
| 4.1  | Medidas de magnetização em função do campo a 300 K. . . . .                    | 65  |
| 4.2  | Medidas de magnetização em função do campo a 4 K. . . . .                      | 65  |
| 4.3  | Exemplo de ajuste de curva de magnetização. . . . .                            | 66  |
| 4.4  | Diâmetro médio das partículas de Co. . . . .                                   | 68  |
| 4.5  | Distribuições log-normal de diâmetros. . . . .                                 | 71  |
| 4.6  | Medidas de GMR para as amostras de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . . . . .    | 71  |
| 4.7  | Valor máximo de GMR em função da corrente de tratamento. . . . .               | 72  |
| 4.8  | Ajustes das medidas de magnetoresistência. . . . .                             | 72  |
| 4.9  | Espectros de absorção normalizados. . . . .                                    | 77  |
| 4.10 | Oscilações de EXAFS. . . . .                                                   | 78  |
| 4.11 | Transformadas de Fourier. . . . .                                              | 79  |
| 4.12 | XANES $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . . . . .                                 | 79  |
| 4.13 | Ajustes de EXAFS. . . . .                                                      | 80  |
| 4.14 | Distância média ( $R$ ) e fator de Debye-Waller ( $\Delta\sigma^2$ ). . . . .  | 82  |
| 4.15 | Fator de Debye-Waller em função da temperatura. . . . .                        | 85  |
| 4.16 | Representação do modelo de partículas de camadas fechadas. . . . .             | 87  |
| 4.17 | Modelo para estimar o tamanho das partículas de cobalto. . . . .               | 89  |
| 4.18 | Correlação entre a distância $R_M$ e desordem $\Delta\sigma_M^2$ . . . . .     | 91  |
| 4.19 | Diâmetro médio das partículas de Co, a partir dos resultados de EXAFS. . . . . | 92  |
| 4.20 | Medidas de XMCD na borda K do cobalto de ligas CoCu. . . . .                   | 95  |
| 4.21 | Medidas de XMCD. . . . .                                                       | 95  |
| 4.22 | Comparação entre os resultados de XMCD e de magnetização. . . . .              | 96  |
| 4.23 | GMR máxima, $D_{EXA}$ e $\Delta\sigma^2$ em função da corrente. . . . .        | 98  |
| 4.24 | Valores experimentais e calculados de GMR. . . . .                             | 100 |
| 5.1  | Valores máximos de GMR obtidos. . . . .                                        | 104 |
| 5.2  | Valores máximos de GMR em função do tempo. . . . .                             | 105 |
| 5.3  | Espectros de EXAFS para CoCu tratado em forno. . . . .                         | 106 |
| 5.4  | T.F. das amostras tratadas a 450 °C. . . . .                                   | 106 |
| 5.5  | $\chi(k)$ das amostras tratadas a 450 °C. . . . .                              | 108 |
| 5.6  | Exemplos de ajustes obtidos para as amostras tratadas a 450 °C. . . . .        | 108 |
| 5.7  | Distância entre primeiros vizinhos. . . . .                                    | 109 |
| 5.8  | Distância interatômica em função do tempo. . . . .                             | 109 |
| 5.9  | $\Delta\sigma^2$ em função do tempo. . . . .                                   | 110 |

|      |                                                                                              |     |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.10 | Diâmetro das partículas em função do tempo de tratamento. . . . .                            | 110 |
| 6.1  | Medidas de magnetização a 300 K. . . . .                                                     | 117 |
| 6.2  | Medidas de magnetização em diferentes temperaturas. . . . .                                  | 117 |
| 6.3  | Medidas de TRM nas amostras de Cobre-Pemalloy. . . . .                                       | 119 |
| 6.4  | Medidas e ajustes de curvas ZFC-FC. . . . .                                                  | 120 |
| 6.5  | Espectros brutos de EXAFS. . . . .                                                           | 123 |
| 6.6  | Sinal de EXAFS. . . . .                                                                      | 123 |
| 6.7  | Transformadas de Fourier do sinal de EXAFS. . . . .                                          | 124 |
| 6.8  | Distância entre primeiros vizinhos. . . . .                                                  | 124 |
| 6.9  | Distância entre primeiros vizinhos. Novas medidas. . . . .                                   | 127 |
| 6.10 | Novas medidas de magnetização para as amostras CuPy. . . . .                                 | 129 |
| 6.11 | Espectros de EXAFS das amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .                  | 129 |
| 6.12 | Sinal de EXAFS ( $\chi(k)$ ) das amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .        | 130 |
| 6.13 | Transformadas de Fourier das amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .            | 130 |
| 6.14 | Ajustes em duas camadas das amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .             | 133 |
| 6.15 | Número de vizinhos Co-Co em função do diâmetro da partícula. . . . .                         | 134 |
| 6.16 | Diâmetro da partícula das amostras $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .               | 136 |
| 6.17 | XMCD na borda K das amostras $\text{Fe}_{78-x}\text{Ni}_x\text{Si}_8\text{B}_{14}$ . . . . . | 137 |
| B.1  | Princípio da óptica dispersiva. . . . .                                                      | 146 |
| B.2  | Grandezas que definem a óptica dispersiva. . . . .                                           | 149 |
| B.3  | Parâmetros da banda passante do monocromador da linha DXAS. . . . .                          | 151 |
| B.4  | Resolução devido à largura do elemento de imagem do detector. . . . .                        | 152 |
| B.5  | Resolução devido ao tamanho da fonte de radiação. . . . .                                    | 154 |
| B.6  | Resolução devido à penetração do feixe de raios X no cristal. . . . .                        | 157 |
| B.7  | Detector da linha DXAS no LNLS. . . . .                                                      | 159 |
| B.8  | Desenho da linha DXAS do LNLS. . . . .                                                       | 160 |
| B.9  | Máxima banda da linha DXAS no LNLS. . . . .                                                  | 162 |
| B.10 | Resolução em função dos parâmetros da óptica. . . . .                                        | 162 |
| B.11 | Primeiro espectro obtido na linha DXAS do LNLS. . . . .                                      | 164 |
| B.12 | Comparação entre espectro obtido na DXAS e XAS. . . . .                                      | 166 |



# Lista de Tabelas

|     |                                                                                                                |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1 | Resultados obtidos para o ajuste das curvas de magnetização (parâmetros independentes da temperatura). . . . . | 67  |
| 4.2 | Resultados obtidos para o ajuste das curvas de magnetização (parâmetros dependentes da temperatura). . . . .   | 67  |
| 4.3 | Outros resultados a partir do ajuste da magnetização. . . . .                                                  | 68  |
| 4.4 | Componentes da magnetização de saturação. . . . .                                                              | 69  |
| 4.5 | Resultados dos ajustes das curvas de GMR. . . . .                                                              | 74  |
| 4.6 | Ajuste da GMR para amostra tratada com 5 A. . . . .                                                            | 75  |
| 4.7 | Resultados de EXAFS. . . . .                                                                                   | 81  |
| 4.8 | Partículas FCC com camadas fechadas. . . . .                                                                   | 88  |
| 6.1 | $I_s$ do Permalloy para diversas temperaturas. . . . .                                                         | 118 |
| 6.2 | Ajuste das curvas de magnetização a 300 K. . . . .                                                             | 119 |
| 6.3 | Resultados dos ajustes das curvas de termorremanência. . . . .                                                 | 121 |
| 6.4 | Resultados dos ajustes das curvas ZFC-FC. . . . .                                                              | 122 |
| 6.5 | Ajustes de EXAFS das amostras $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ . . . . .                                                    | 133 |
| 6.6 | Número de átomos que formam partículas de simetria FCC. . . . .                                                | 135 |



# Abreviaturas utilizadas

Na redação desta tese, apesar de utilizarmos os nomes das técnicas empregadas em português, optamos por deixar as siglas como são encontradas na literatura especializada, em inglês. As siglas das estruturas cristalinas compactas também foram utilizadas em inglês. Abaixo relacionamos as principais abreviaturas que aparecerão no decorrer do texto.

**BCC, FCC, HCP** São as siglas das estruturas cristalinas compactas cúbica de corpo centrado, cúbica de face centrada e hexagonal;

**EXAFS** (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) Estrutura fina do espectro de absorção de raios X estendido;

**GMR** (*Giant Magnetoresistance*) Magnetoresistência gigante;

**TRM** (*Thermoremanence*) Termorremanência;

**XANES** (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção;

**XMCD** (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) Dicroísmo circular magnético de raios X;

**ZFC-FC** (*Zero Field Cooled – Field Cooled*) Magnetização resfriada sem campo e com campo.



# Prólogo

Este texto é a compilação de meu trabalho de doutorado, como aluno do Instituto de Física Gleb Wataghin, IFGW, UNICAMP, no período de março de 1999 até a presente data. Esse trabalho foi financiado pela FAPESP, sob processo nº 98/16329-0. O objetivo principal dessa tese foi associar as propriedades magnéticas de sólidos granulares de interesse em magnetismo, com suas propriedades estruturais. Particularmente, estivemos interessados no estudo da magnetoresistência gigante nesses materiais e sua relação com o tamanho médio, distribuição de tamanhos e a desordem interfacial das partículas.

A maior parte do trabalho mostrado nessa tese se deu nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, no qual fiz parte do grupo de Espectroscopia de Raios X, liderado pelo Dr. Hélio César Nogueira Tolentino, que orientou meu programa de doutorado. A caracterização magnética de nossas amostras foi feita junto ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, IFGW, em colaboração com o grupo do Prof. Dr. Marcelo Knobel, que foi co-orientador de meu trabalho.

Essa tese está dividida da seguinte maneira:

**Capítulo 1** descrevemos o tipo de material que estudamos, e mostramos os elementos que motivaram esse trabalho de doutorado;

**Capítulo 2** apresentamos as técnicas estruturais utilizadas nesse trabalho. Como essas técnicas estão ligadas à utilização de luz síncrotron, nesse capítulo também fazemos uma breve introdução a esse tipo de fonte de radiação;

**Capítulo 3** mostramos as técnicas de caracterização magnética e de transporte empregadas durante esse trabalho. Também fazemos uma pequena revisão da teoria que permite uma análise quantitativa dessas medidas;

**Capítulo 4** apresentamos os resultados relativos ao sistema granular Cobalto-Cobre, tratado termicamente por efeito Joule; nesse capítulo apresento o que julgamos ser os mais importantes resultados dessa tese;

**Capítulo 5** mostramos os resultados obtidos na caracterização de amostras Cobalto-Cobre tratadas em um forno resistivo;

**Capítulo 6** reunimos nesse capítulo um série de resultados em diversos sistemas que também foram estudados durante o período de doutorado;

**Capítulo 7** apresentamos as conclusões gerais e as perspectivas na continuidade desse trabalho.

Além disso, poderão ser encontrados os seguintes apêndices

**Apêndice A** fazemos uma breve introdução à técnica de dicroísmo circular magnético de raios X, XMCD;

**Apêndice B** apresentamos a base da óptica de raios X chamada dispersiva, que foi empregada na construção de uma nova linha de luz no LNLS, na qual participei durante o período de comissionamento;

**Apêndice C** traz uma listagem das rotinas que empregamos nos procedimentos de ajustes das diversas medidas magnéticas que efetuamos.

Alguns comentários sobre a redação desse texto. Na descrição das técnicas de caracterização magnética, bem como em seus resultados, procuramos utilizar as unidades do Sistema Internacional (SI). Aparentemente existe uma movimentação nesse sentido, ao menos em parte da comunidade de magnetismo. Os interessados podem encontrar discussão acerca da conversão de unidades do sistema CGS para SI nas referências [1, 2]. Uma discussão aprofundada sobre o assunto, incluindo a análise da dimensão das diversas grandezas envolvidas (que em alguns casos são diferentes no SI e CGS), é o assunto do apêndice existente na segunda edição do livro *Classical Electrodynamics*, de J. D. Jackson, publicado pela John Wiley and Sons. Apenas para que se possa acompanhar os desenvolvimentos dessa tese, abaixo relacionamos algumas unidades que serão encontradas no decorrer do texto, e sua conversão para o mais habitual CGS:

**campo magnético** será dado sempre em kA/m. Para obter o equivalente em Oe, deve-se multiplicar o valor por  $4\pi$  ( $\approx 12,6$ ). A relação básica é  $1 \text{ Oe} \equiv 1000/(4\pi) \text{ A/m}$ ;

**magnetização** utilizaremos A/m. Nesse caso basta recordar que  $1 \text{ kA/m}$  é numericamente igual a  $\text{emu/cm}^3$ ;

**magnetização específica** utilizaremos  $\text{J}/(\text{T kg})$ , que é numericamente igual a  $\text{emu/g}$ ;

**constante de anisotropia** será dada em  $\text{J}/\text{m}^3$ . Deve-se multiplicar esse valor por 10, para se obter o equivalente em  $\text{erg}/\text{cm}^3$ ;

Todavia da parte dos espectroscopistas de raios X ainda não existe a tendência de se utilizar unidades do Sistema Internacional. Portanto, se escrevesse aqui que a energia da borda de absorção do cobre é  $1,44 \cdot 10^{-15} \text{ J}$ , ainda que correto, provavelmente teria que modificar para o equivalente em eV. E junto aos “eV” aparecerão diversos Å e Å<sup>-1</sup>. Mesmo Å sendo um submúltiplo do metro, esperamos não ter criado confusão devido à utilização também de nanômetro em diversos resultados.

Outra observação acerca da redação: sempre que possível evitamos a utilização de termos em inglês quando existia outro em português não só equivalente, mas também utilizado pela comunidade científica. Dessa forma ainda restam alguns termos que eu preferi deixar no original tais como: *melt spinning*, *sputtering*, *spin* entre outros. Também mantivemos as siglas em inglês que são comumente encontradas na literatura, incluindo aí as denominações das estruturas cristalinas compactas (BCC, FCC, HCP). Um termo particularmente difícil de traduzir é “*bulk material*”. Optamos pelo já conhecido “material massivo” e em alguns pontos, a fim de evitar repetição excessiva de palavras, também utilizamos “material puro”.

Campinas, maio de 2003.



# Capítulo 1

## Materiais magnéticos granulares

*“Exact science of the last thirty years derives its special significance from the fact that its different branches, i.e., Astronomy, Physics and Chemistry have been followed back to their common root – atomic physics.”*

—Werner Heisenberg

### Introdução

Sólidos granulares são constituídos de partículas de um determinado material (geralmente da ordem de nanômetros) dispersos em uma matriz sólida [3]. São obtidos em geral a partir do tratamento térmico de soluções sólidas fabricadas além do limite de solubilidade entre os materiais, e tratadas termicamente a fim de se otimizar suas propriedades.

No nosso trabalho estamos interessados em sólidos granulares onde os grãos são formados por materiais magnéticos (por exemplo ferro, níquel e cobalto) e a matriz por um metal não magnético (cobre, prata ou ouro) ou ainda um material isolante (sílica, óxido de magnésio ou alumina, por exemplo). É comum se escolher como elementos do sólido granular materiais que sejam imiscíveis (por exemplo ferro e cobre ou cobalto e cobre), o que torna a solução sólida desses materiais metaestável à temperatura ambiente. Nessa condição, a aplicação de um tratamento térmico resulta na coalescência dos átomos do elemento magnético, formando grãos, cujo número de átomos pode variar de dois até alguns milhares. Essas partículas estão

na faixa de tamanho de décimos até dezenas de nanômetros. São as características dessas partículas, suas interações e o papel desempenhado pela matriz, que determinam as propriedades magnéticas macroscópicas das ligas granulares, a exemplo da magnetoresistência, magnetostrição, efeito magnetotermoeletrico e magnetoimpedância.

## 1.1 Modo de fabricação e de tratamento térmico

Os processos utilizados na fabricação dos sólidos granulares devem propiciar a dissolução do elemento magnético na matriz não magnética, em geral além do limite de solubilidade desses materiais. Para tanto existem diversas técnicas:

- *Co-sputtering* – neste método os elementos do sólido granular são depositados simultaneamente sobre um substrato através da técnica de *sputtering* [4, 5, 6, 7]
- *Moagem mecânica (Mechanical alloying)* – onde se utiliza um moinho de esferas de alto impacto para realizar a solução [8, 9];
- *Coevaporação* – nesse sistema os dois materiais são evaporados simultaneamente em taxas que determinam a concentração de cada um dos materiais [10, 11];
- *Melt spinning* – neste caso uma liga feita dos elementos metálicos é fundida e em seguida a solução é ejetada sobre a superfície de um tambor metálico girante, resultando em altíssimas taxas de resfriamento ( $\approx 1.000.000 K/s$ ) [12, 13, 14]. Do processo resultam fitas do material desejado. O resfriamento rápido permite que materiais que normalmente são imiscíveis à temperatura ambiente (caso do Cu e Co) formem soluções sólidas metaestáveis. As amostras de Cobalto-Cobre e Cobre-Permalloy que estudamos foram fabricadas por esse processo;
- *Laser ablation* – os elementos a serem depositados são colocados em um porta-amostra girante, nas proporções que resultem na concentração desejada e um feixe de laser evapora progressivamente os materiais que vão se depositar em um substrato [15];
- *Rompimento de multicamadas* – obtém-se a partir de multicamadas dos materiais de interesse, que rompem-se após o tratamento térmico e formam a liga granular [16].

- *Síntese química* – através da redução em uma solução de sais orgânicos dos metais componentes, que formam precipitados e podem ser filtrados [17].

Em geral, as propriedades magnéticas dos sólidos granulares podem ser melhoradas com a aplicação de um tratamento térmico. Esse tratamento favorece a formação das partículas magnéticas e recristalização da matriz. Em princípio as propriedades magnéticas e de transporte podem ser controladas de acordo com o tratamento térmico utilizado.

O tratamento térmico pode ser realizado de pelo menos duas formas:

- *Tratamento convencional*: a amostra é aquecida em um forno, com taxas de aquecimento e resfriamento controladas [18];
- *Tratamento por efeito Joule*: a amostra é aquecida pela passagem de uma corrente elétrica através da mesma. Esse método permite altas taxas de aquecimento [12].

Normalmente o tratamento térmico é realizado em uma atmosfera de gás inerte ou em vácuo, para evitar oxidação das amostras.

## 1.2 Propriedades magnéticas dos sólidos granulares

Em geral, os materiais desenvolvidos artificialmente (os sólidos granulares inclusive) possuem características que podem ser controladas de forma que se otimize uma propriedade interessante. Esse controle é realizado através da escolha dos materiais que compõem o sólido granular, suas concentrações e do tratamento térmico aplicado aos mesmos.

A magnetoresistência é uma das propriedades mais importantes dos sólidos granulares, e a descreveremos em mais detalhes por ser a propriedade na qual estaremos interessados ao longo deste trabalho. A magnetoresistência trata da alteração da resistência elétrica de um material com a aplicação de um campo magnético, sendo normalmente expressa como a variação percentual da resistência com campo aplicado em relação à resistência com campo nulo. Ordinariamente é encontrada em qualquer condutor devido ao efeito do campo magnético sobre os elétrons de condução, sendo este efeito da ordem de 0,1%. Alguns materiais apresentam o efeito de magnetoresistência devido à anisotropia magnetocristalina do sistema (por exemplo, a liga conhecida como Permalloy) com valores que chegam a 2% [1, p.284]. No

caso de sólidos granulares, os valores da magnetoresistência podem facilmente chegar a 10% a temperatura ambiente, sendo por isso chamada de magnetoresistência gigante (GMR, *giant magnetoresistance*). O fenômeno da magnetoresistência foi também observado a baixa temperatura em alguns óxidos de metais de transição com estrutura de perovskita, chegando a variações maiores que 1000%, sendo nesse caso tratado como magnetoresistência colossal [19]. Vale salientar que a origem da magnetoresistência em cada um desses casos é completamente diversa dos demais. Além da variação percentual da resistência elétrica, um parâmetro importante para possíveis aplicações tecnológicas é a sensibilidade do sistema magnetoresistivo, ou seja, o valor do campo magnético aplicado necessário para se obter uma determinada variação da resistência elétrica.

Dado que a magnetoresistência é a característica mais importante dos sistemas em que estamos interessados, nas seções seguintes faremos uma descrição mais detalhada dos modelos teóricos propostos para esse fenômeno, a fim de justificar o esforço na caracterização estrutural desses sistemas.

### 1.3 GMR em multicamadas

As primeiras observações da GMR foram realizadas em multicamadas de ferro e cromo [20], sistema para o qual os primeiros modelos teóricos da GMR foram elaborados. Descreveremos um desses modelos, conhecido como modelo de dois canais, uma vez que a teoria que se utiliza nos sólidos granulares é uma extrapolação do mesmo.

Nesse modelo, cada canal de condução está ligado ao spin do elétron de condução, que pode estar paralelo (canal P) à magnetização da camada ou antiparalelo à mesma (canal AP). A resistência total será o resultado da associação em paralelo dos dois canais.

Presume-se também, que o espalhamento do elétron nas interfaces entre os materiais magnético e não magnético seja maior quando o spin do elétron e a magnetização da camada estiverem antiparalelos (espalhamento dependente do spin).

A multicamada é fabricada de maneira que sem a aplicação de um campo magnético externo, as camadas magnéticas se alinham antiferromagneticamente (conforme ilustrado na figura 1.1). Dessa forma em média todos os elétrons encontram a mesma resistência.

Todavia, quando aplicamos um campo magnético externo suficientemente intenso

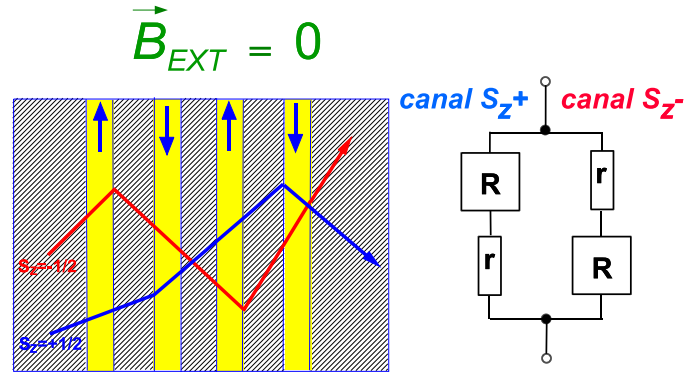


Figura 1.1: Representação esquemática de uma multicamada de material magnético (a magnetização é indicada pelas setas verticais) entre camadas de material não magnético. Nesse caso, sem aplicação de campo magnético externo, as camadas adjacentes estão acopladas antiferromagneticamente e os elétrons de condução sofrem em média o mesmo espalhamento independente do spin que carregam.

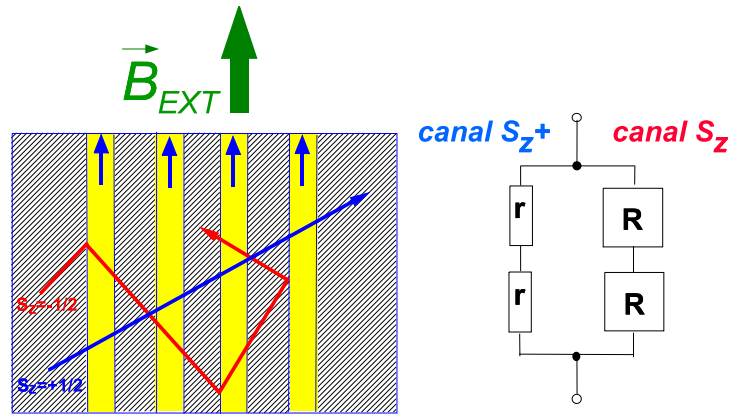


Figura 1.2: Com a aplicação de um campo magnético externo suficiente para alinhar as camadas magnéticas, um dos canais passa a apresentar menor resistência que o outro, diminuindo a resistência total do sistema.

para alinhar ferromagneticamente as camadas de material magnético, a resistência do canal P será diminuída, e a resistência do canal AP aumentada. Dessa forma, a associação em paralelo dos dois canais terá uma resistência menor do que na situação sem campo magnético aplicado, conforme ilustrado na figura 1.2.

Modelos teóricos mais elaborados demonstram a dependência da GMR com a espessura das camadas, do livre caminho médio dos elétrons de condução dentro de cada material e da razão entre a amplitude de espalhamento dos elétrons de condução nas interfaces e nos materiais que compõem a multicamada.

Várias teorias foram propostas para modelar a GMR nos sistemas de multicamadas. Uma delas propõe a resolução da equação de transporte de Boltzmann, para as

diversas camadas do sistema [21]. Em outra, se utiliza uma abordagem de cálculo de estrutura eletrônica, através da aproximação local de densidade de spin na teoria do funcional densidade [22]. De posse da estrutura eletrônica do sistema, a condutividade é calculada através da fórmula de resposta linear de Kubo-Greenwood [23]. Todavia, o trabalho mais aceito na modelização da GMR em multicamadas é o que desenvolve uma teoria anterior, proposta como modelo para a resistividade de filmes finos devido à rugosidade da superfície [24, 25]. Esse modelo foi extrapolado para a GMR em sólidos granulares [26], e será apresentado com maiores detalhes na seção 3.2.4.

## 1.4 Caracterização estrutural de sistemas granulares

Em geral, as propriedades estruturais dos sólidos granulares são deduzidas a partir de medidas magnéticas. Entretanto, medidas estruturais que independam das propriedades magnéticas da amostra são um requisito fundamental para compreender os sólidos granulares ao testar os modelos teóricos propostos. A técnica de caracterização mais adequada dependerá dos componentes do sólido granular e suas concentrações. A seguir relacionamos as técnicas mais encontradas na literatura.

- Métodos Magnéticos

Através de medidas magnéticas é possível estimar o tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanhos das mesmas. Para tanto, são utilizadas as curvas de magnetização e de magnetoresistência das amostras [3, 13, 27]. Todavia, para se proceder a determinação dos parâmetros estruturais a partir de medidas magnéticas, devemos conhecer o valor da energia de anisotropia magnética dos materiais e o momento magnético por átomo, valores que, ao menos em princípio, podem variar de uma situação para outra, e que normalmente são tomados como sendo iguais ao material massivo.

- Difração de Raios X

Por ser uma das técnicas não magnéticas mais acessível para estudo estrutural, a difração de raios X é a ferramenta mais utilizada na caracterização de sólidos granulares, muito embora sejam poucos os trabalhos que envolvam uma análise

quantitativa dos difratogramas (este tipo de análise pode ser visto, por exemplo, em [28]). Contudo, mesmo que tal análise não seja realizada, a simples comparação de altura, largura e posição dos picos entre padrões e amostras permite a obtenção de informações rápidas em muitos casos [6, 8, 9, 10, 16, 17, 29]. A deficiência da difração deve-se ao fato das partículas serem constituídas de apenas alguns planos atômicos, o que resulta em uma fraca interferência, ocasionando picos largos (quando observáveis). Em geral, esses picos estão superpostos com os da matriz, pois o elemento magnético assume uma estrutura similar a esta.

- Microscopia eletrônica de transmissão

Esta também é uma das técnicas mais utilizadas pelos pesquisadores na caracterização estrutural de suas amostras. Dependendo da resolução que se consegue obter, pode-se determinar diretamente o tamanho médio das partículas [4, 5, 10, 14, 17, 30, 31] e a distribuição de tamanho das mesmas [29, 32, 33, 34]. Apesar de ser uma das técnicas mais diretas na obtenção dos parâmetros estruturais dos sólidos granulares, apresenta uma dificuldade devido à preparação da amostra e obtenção de contraste entre partículas e matriz quando essas possuem elementos químicos próximos na tabela periódica (cobre e cobalto, por exemplo).

- Espalhamento de raios X a baixos ângulos

É uma das técnicas de caracterização experimental mais adequadas para tratar o problema de sólidos granulares, visto que, em princípio, pode fornecer o tamanho médio das partículas e sua distribuição de tamanho. Todavia, essa técnica vem sendo pouco utilizada [35, 36]. Essa técnica, por medir a diferença entre densidade eletrônica da matriz e das partículas, apresenta a mesma limitação que microscopia eletrônica quando aplicada a sólidos elaborados com elementos químicos de número atômico próximos.

- Espectroscopia de absorção de raios X

Técnica também pouco utilizada pela comunidade de sólidos granulares, as medidas de absorção de raios X podem fornecer de maneira indireta o tamanho médio das partículas. Contudo, essa não tem sido a abordagem dos estudos que utilizaram essa técnica [17, 37, 38], que determinaram apenas os parâmetros que se obtém diretamente da análise dos dados (distâncias entre vizinhos e número de coordenação em torno de uma espécie atômica). Recentemente tem se utilizado o fato da absorção

da radiação por materiais magnéticos ser dependente da magnetização dos mesmos e da polarização da radiação incidente, ou seja, apresentam dicroísmo magnético. Com isso, obtém-se parâmetros magnéticos (magnetização por átomo) específicos do elemento cuja borda de absorção está sendo estudada [39].

A espectroscopia de raios X será detalhada no capítulo 2, enquanto que uma introdução à técnica de XMCD pode ser encontrada no apêndice A.

## 1.5 Conclusões

Nesse capítulo introduzimos o tipo de material com o qual trabalhamos: sólidos granulares magnéticos. O interesse nesses materiais vem tanto do ponto de vista da pesquisa básica em magnetismo e transporte eletrônico, quanto como possíveis aplicações tecnológicas em sensores magnéticos entre outros. Em geral esses sólidos são sistemas fabricados fora do equilíbrio, que através de tratamentos térmicos adequados têm alguma de suas propriedades melhoradas. Dessas propriedades estamos particularmente interessados na GMR, que vem despertando um grande interesse na comunidade científica desde sua descoberta há pouco mais de duas décadas. Para estudar os sólidos granulares diversas técnicas vêm sendo empregadas, e o sucesso dos resultados depende em grande parte do tipo de sistema que se estuda.

## Capítulo 2

# Técnicas de Absorção de Raios X

*“It is equally obvious that, just as in the case of the GMR multilayers, rigorous structural characterization is the key to understanding their fascinating behaviour”*

— A. E. Berkowitz, se referindo aos sólidos granulares [5]

## Introdução

Neste capítulo apresentaremos as técnicas espectroscópicas utilizadas durante esta tese. Inicialmente faremos uma descrição das fontes de luz síncrotron, uma vez que as técnicas aqui descritas dependem da existência dessas fontes de radiação. A seguir descreveremos o fenômeno de absorção fotoelétrica, introduzindo alguns conceitos que serão utilizados para apresentar as técnicas em si: XANES e EXAFS. Discutiremos aspectos experimentais e da análise de dados das mesmas.

A técnica de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) nos fornece diversas informações sobre o tipo de estrutura cristalina, além de informações sobre o estado de oxidação de um material, e será descrita na seção 2.5.

A técnica de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) fornece informações estruturais da amostra ao analisarmos as oscilações de estrutura fina que aparecem após a borda de absorção de um material em um estado condensado e se estendem até mais de 1000 eV acima da borda. Será descrita na seção 2.6 adiante.

Artigos de revisão acerca das técnicas que descreveremos aqui podem ser encon-

trados em [40, 41, 42].

## 2.1 Fontes de Luz Síncrotron

Apresentaremos nessa seção uma descrição sucinta das fontes de luz síncrotron. Detalhes adicionais, bem como aplicações da luz síncrotron podem ser encontrados nas referências [43, 44, 45].

A luz de uma fonte síncrotron é produzida quando cargas elétricas aceleradas até velocidades relativísticas são defletidas por campos magnéticos. Essas cargas (em geral elétrons ou pósitrons) percorrem uma órbita fechada dentro de um sistema de ultra-alto-vácuo, o que dá origem à expressão *anel de armazenamento*.

A construção dos primeiros anéis de armazenamento remonta à década de 1940, sendo que a previsão teórica do tipo de radiação que um dispositivo desse produziria data do final do século XIX. Uma interessante revisão da história das fontes síncrotron pode ser encontrada na referência [46].

O advento dos anéis de armazenamento como fontes de luz dedicadas ocorreu no início da década de 70 e propiciou o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas, entre elas as técnicas de EXAFS e XANES\*.

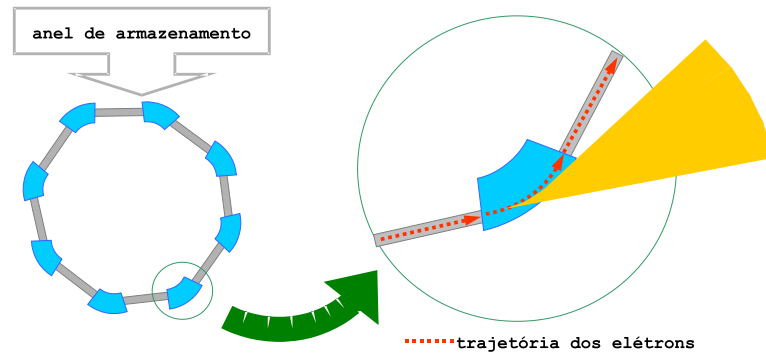
As principais características que fazem das fontes síncrotron serem únicas são a alta intensidade, amplo espectro de energia, características de polarização da luz emitida e presença de uma estrutura temporal.

As cargas elétricas são mantidas em órbita fechada ao serem defletidas por ímãs dipolares. Além disso eletroímãs quadrupolares e sextupolares corrigem continuamente a trajetória das cargas elétricas mantendo uma trajetória das mesmas com pequenas oscilações em torno da órbita ideal. Ao serem defletidas as cargas elétricas emitem luz e perdem energia. Para repor a energia perdida por radiação, existe uma cavidade de radiofrequência que acelera novamente as partículas pela aplicação de um campo elétrico adequado.

Como foi observado no parágrafo anterior, ao serem defletidas pelos ímãs dipola-

---

\*Ressaltamos que a espectroscopia de absorção de raios X tem suas bases lançadas no princípio do século XX, utilizando fontes convencionais (tubos) de raios X. Todavia, somente com a utilização da radiação síncrotron é que se tornaram técnicas de determinação estrutural passíveis de serem utilizadas rotineiramente. Atualmente, dado o avanço principalmente da óptica de raios X, é possível encontrar espectrômetros comerciais que podem ser utilizados em fontes convencionais. Todavia a aplicação desses espectrômetros é bastante restrita comparada com aqueles que se utilizam de radiação síncrotron.



*Figura 2.1: A luz emitida pela deflexão do feixe nos dipolos é emitida na direção tangencial à trajetória descrita pelas partículas, formando um leque. Da luz emitida, uma parte é retirada para ser aproveitada como instrumento de prova em uma série de experimentos dentro de um laboratório síncrotron.*

res, as cargas elétricas emitem luz. Essa radiação é emitida na direção tangencial à trajetória das partículas e praticamente com toda a intensidade colimada no plano da órbita. Dessa forma o feixe de radiação emitido tem a forma de um leque, conforme ilustrado na figura 2.1. Uma parte dessa luz é levada para fora do anel de armazenamento onde é aproveitada nas estações experimentais para realizar as diversas modalidades de experimentos presentes em um laboratório síncrotron. Estas estações experimentais são chamadas de **linhas de luz**. Em um único anel de armazenamento podemos ter diversas linhas de luz operando independentemente, sendo que seu número depende em princípio da quantidade de dipolos que compõem a rede do anel de armazenamento, e de quantas saídas de luz existem em cada dipolo.

A luz fornecida por um síncrotron cobre um amplo espectro, podendo ir do infra-vermelho até raios X de alta energia, dependendo do projeto do anel de armazenamento. Todo síncrotron segue uma curva universal de intensidade em função da energia emitida que pode ser vista na figura 2.2. Essa curva apresenta um valor característico que é chamado de energia crítica do anel. O significado dessa energia crítica é o seguinte: se integrarmos a potência irradiada em função da energia até esse valor de energia crítica, obteremos metade da potência total irradiada pelo anel de armazenamento. A energia crítica é um parâmetro importante de um síncrotron e depende do campo magnético dos ímãs dipolares e da energia das partículas no anel de armazenamento. Essas grandezas estão relacionadas entre si através de

$$h\nu_c = 670 \times B \times E^2 \quad , \quad (2.1)$$

onde  $h\nu_c$  é a energia crítica dos fótons produzidos pelo anel em elétron-volts (eV),

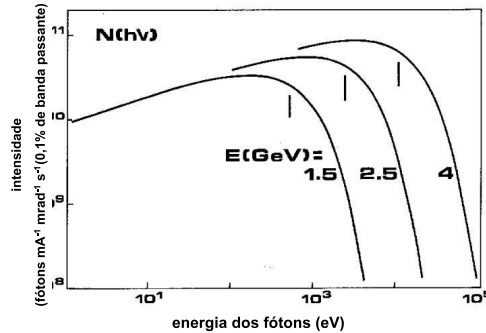


Figura 2.2: Distribuição da intensidade dos fótons emitidos em função da energia dos mesmos. São mostradas três curvas, para diferentes energias dos elétrons armazenados. A unidade de intensidade leva em conta uma banda passante de 0,1% em torno da energia utilizada, e depende da corrente armazenada no anel e do ângulo delimitado pelos fendas. Os traços verticais indicam a energia crítica do anel. A intensidade mostrada depende de valores de projeto não mencionados aqui, e no caso é calculada para o anel americano SPEAR (adaptado da ref. [44]).

$B$  é o campo magnético do dipolo dado em tesla (T), e  $E$  é a energia das partículas armazenadas em giga-elétron-volts (GeV) [44, p. 30].

Na região de infra-vermelho e ultra-violeta, a intensidade da luz emitida em um síncrotron (fótons por segundo em torno de uma certa energia) é comparável (e em alguns casos inferior) às intensidades obtidas em fontes lasers. Todavia, como essas fontes não possuem espectro contínuo, em algumas classes de experimentos os anéis de armazenamento são únicos. Na região de raios X todavia, a intensidade de um síncrotron é algumas ordens de grandeza superior à máxima obtida por fontes convencionais.

Um parâmetro importante para caracterizar a intensidade da luz obtida é a quantidade de carga elétrica armazenada no anel, medida como uma corrente elétrica. Em geral essa corrente é em torno de centenas de miliamperes. Devemos salientar também que esse valor de corrente decresce com o tempo, devido às cargas elétricas que são perdidas, entre outros motivos, por colisões com gases residuais. O parâmetro que mede a rapidez com que a corrente armazenada diminui é o tempo de vida do feixe, cujo valor corresponde ao tempo para a corrente cair a aproximadamente 37% ( $e^{-1}$ ) do valor inicial, e geralmente é da ordem de dezenas de horas.

Uma das características da radiação síncrotron muito importante é o fato da mesma ter características bem determinadas de polarização. Enquanto no plano da órbita a radiação é polarizada linearmente (vetor campo elétrico no plano da órbita), obtemos radiação elipticamente polarizada se utilizarmos o feixe acima ou abaixo

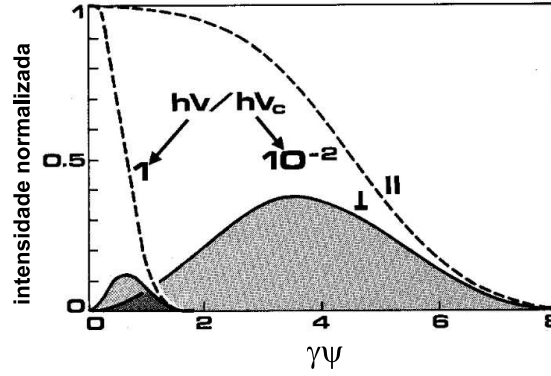


Figura 2.3: A polarização do feixe, fora do plano da órbita depende da energia dos fótons utilizados. No caso são mostradas curvas para duas energias diferentes (em relação à energia crítica do anel  $h\nu_c$ ). As componentes de polarização paralela e perpendicular ao plano da órbita são mostradas em função do produto  $\gamma\psi$ , onde  $\gamma$  é o fator relativístico dos elétrons armazenados ( $\gamma = \frac{E}{mc^2} \simeq 1957 \frac{E}{\text{eV}}$ ,  $E$  é a energia dos elétrons em eV) e  $\psi$  é o ângulo em relação ao plano da órbita (adaptado da ref. [44]).

do plano da órbita. Quanto mais nos afastamos do plano da órbita, maior a taxa de polarização circular do feixe. Entretanto como já foi observado anteriormente, o feixe é extremamente colimado no plano da órbita, o que significa que a intensidade do mesmo cai rapidamente à medida que a luz é tomada fora desse plano. Na figura 2.3 podemos observar como varia a intensidades das componentes de polarização horizontal (plano da órbita) e vertical da luz emitida, em função do ângulo a partir do plano da órbita. Para obtermos luz circularmente polarizada a partir de um dipolo, pode-se empregar duas maneiras: podemos utilizar a luz emitida fora do plano da órbita (e nesse caso perde-se em intensidade) ou podemos utilizar a difração no modo Laue através de um cristal devidamente dimensionado para que o feixe polarizado linearmente seja transformado em circularmente polarizado [47, 48, 49]. Esses cristais, a exemplo da ótica do visível, são chamados de lâminas quarto de onda [50, p. 32], e também introduzem perdas na intensidade final do feixe de raios X.

Para encerrar essa introdução às fontes síncrotron, descreveremos o anel de armazenamento do LNLS. Este é um síncrotron onde se acelera elétrons até uma energia final de 1,37 GeV. É composto por doze eletroímãs dipolares, com campo igual a 1,7 T, sendo que cada dipolo tem duas saídas de radiação (a  $4^\circ$  e  $15^\circ$ ). A corrente inicial armazenada no anel é de aproximadamente 250 mA, com um tempo vida de pelo menos 10 horas. A energia crítica do anel é de aproximadamente 2 keV [51].

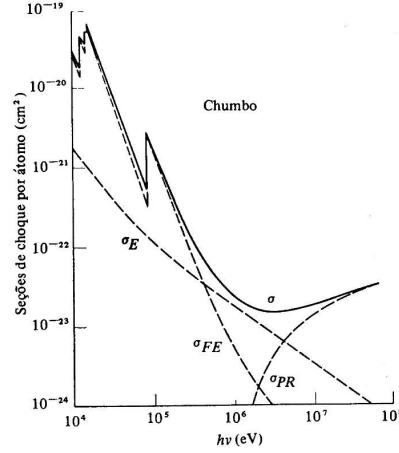


Figura 2.4: Seção de choque,  $\sigma$ , por átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente. O comportamento geral é de decréscimo da seção de choque com a energia. As discontinuidades são as bordas de absorção do material [52].  $\sigma_E$ ,  $\sigma_{FE}$  e  $\sigma_{PR}$  são as seções de choque por espalhamento Compton, efeito foto-elétrico e produção de pares respectivamente.

## 2.2 Absorção de raios X

Um fóton pode ser absorvido ou espalhado por um átomo devido a diversos processos, entre eles o efeito Compton, efeito fotoelétrico, geração de pares elétron-pósitron. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende do elemento absorvedor e da energia do fóton incidente [52, sec. 2-8], conforme ilustrado na figura 2.4. Na região de raios X, o processo mais provável é o efeito foto-elétrico. Nesse processo um átomo absorve um fóton quando este possui energia suficiente para promover elétrons do átomo para níveis energéticos superiores desocupados ou para o contínuo de energias, conforme representado na figura 2.5. No caso em que o elétron é arrancado do átomo, vale observar que a energia cinética do mesmo é determinada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo.

Define-se o coeficiente de absorção  $\mu$  de um material através de [53, sec. 1-5]

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad , \quad (2.2)$$

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

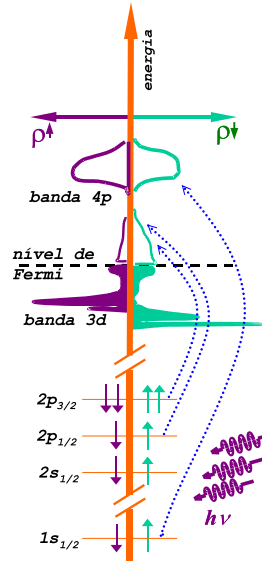


Figura 2.5: Diagrama esquemático da absorção de raios X por um átomo. Nessa caso representamos um elemento 3d hipotético. A densidade de estados está representada em função da energia e está dividida na densidade de estados de elétrons com spin majoritário (à direita) e minoritário (à esquerda). A excitação de elétrons de diferentes níveis dá origem às diferentes denominações das bordas de absorção.

A absorptância de um material decresce monotonicamente com o aumento da energia. Todavia, quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron dos níveis profundos do átomo (níveis K ou L, no caso de raios X), a absorção aumenta drasticamente e observamos um salto no espectro de absorção, conforme mostrado na figura 2.4. Esse salto é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons de nível profundo e, portanto, é uma característica de cada elemento químico. No caso de átomos isolados, para energias superiores à da borda de absorção o espectro continua em um decréscimo monotônico até a borda de absorção seguinte em energia.

## 2.3 Montagem Experimental para medidas de XAS

Uma vez produzida a luz para as experiências de XAS, devemos manipulá-la para que seja adequada ao experimento. Isso requer uma instrumentação em geral bastante sofisticada, e cujas características dependem fortemente da faixa do espectro em que iremos trabalhar.

As experiências de XAS são realizadas em regiões do espectro tradicionalmente denominadas de raios X moles e raios X duros. Na região de raios X moles (fótons

com energia entre 100 e 2000 eV) estamos testando as bordas L dos metais de transição 3d ou bordas M dos lantanídeos, e obtendo informações diretas sobre as camadas 3d ou 4f respectivamente. Por outro lado, na região de raios X duros (fótons com energia superior a 2000 eV) são estudadas as bordas K dos metais de transição 3d ou L dos lantanídeos, que fornecem informações diretas sobre as camadas 4p ou 5d respectivamente. Essa divisão do espectro é arbitrária e pode mudar de autor para autor. Conforme será mostrado adiante, em geral são as condições de vácuo que determinam quando se está trabalhando com raios X moles ou duros.

A montagem experimental utilizada em cada uma dessas regiões do espectro é bastante diferente, dado o fato que na região de raios X moles devemos trabalhar sob ultra-alto-vácuo, uma vez que nessa faixa de energia os fótons são muito absorvidos pela matéria. Por outro lado, na região de raios X duros, os fótons já possuem energia suficiente para não serem totalmente absorvidos por curtos trajetos na atmosfera. Isso permite que as experiências sejam realizadas sem a necessidade da amostra estar sob vácuo, o que simplifica sobremaneira a montagem experimental.

Em ambas as montagens o feixe é delimitado por fendas antes de ser tratado pelos elementos ópticos. Além disso existem outras fendas que servem para eliminar o feixe espalhado nos diversos elementos.

Para as diferentes regiões do espectro são utilizadas tecnologias ópticas diferentes. Enquanto para raios X moles a escolha da energia dos fótons (monocromatização) é feita através de grades de difração [44, p. 40][50, p. 122], na região de raios X duros essa tarefa é desempenhada por difração em cristais perfeitos [44, p. 72][53, p. 180].

O sistema de detecção também é diferente para as diferentes montagens.

Na região de raios X moles o feixe não atravessa a amostra. Na realidade, nessa faixa do espectro estamos testando as camadas superficiais de nossa amostra, o que por si já impõe sérias restrições sobre a máxima pressão de trabalho na câmara de amostras, a fim de se eliminar contaminações na superfície da mesma. Nesse caso a medida da absorção da amostra pode ser feita medindo a quantidade de elétrons secundários ou da radiação reemitida pela amostra (fluorescência), ou ainda medindo a corrente elétrica que repõe os elétrons emitidos pela amostra. Cada caso tem suas vantagens e dificuldades. Além disso o sistema de medida da absorção dependerá se a amostra é condutora ou isolante.

Na região de raios X duros por outro lado, uma vez que o feixe tem energia suficiente para atravessar amostras da ordem de micrômetros, o modo mais usual de medida da absorção é na configuração de transmissão, onde a intensidade do

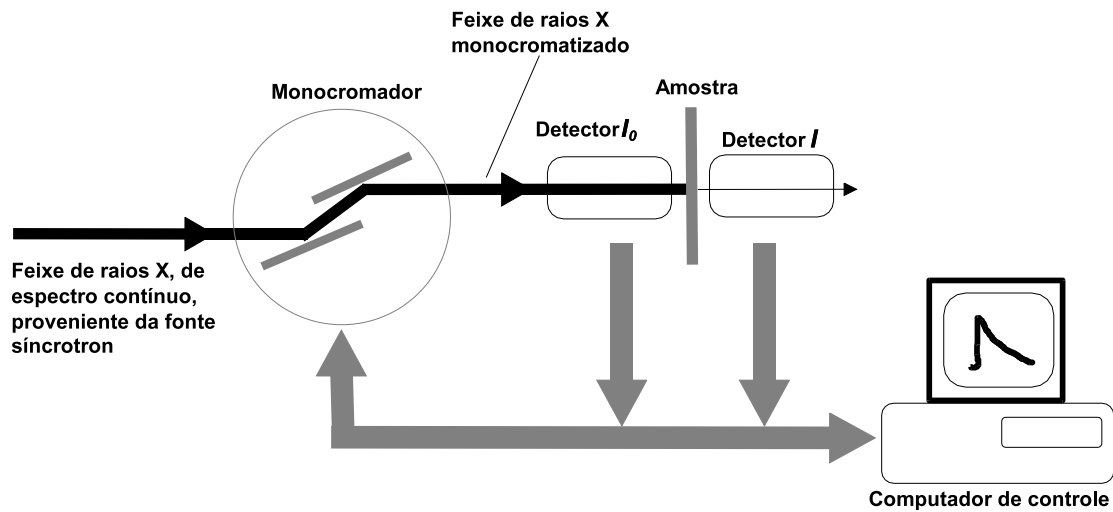


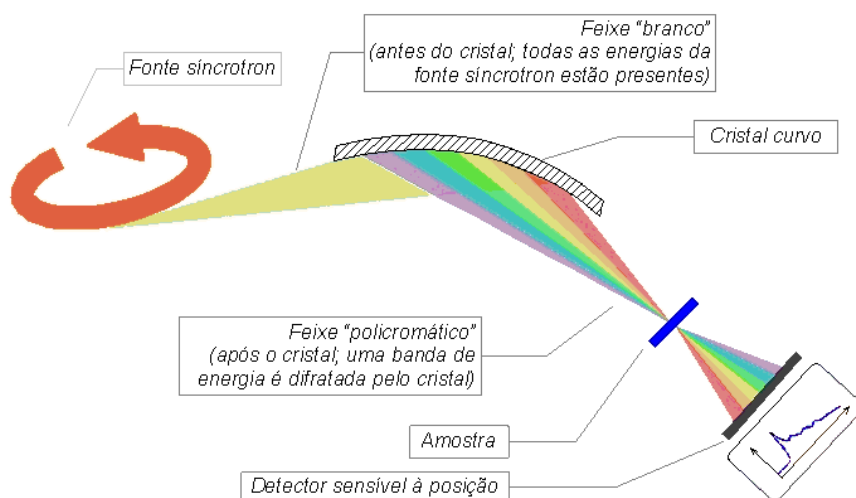
Figura 2.6: Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada na realização de medidas de absorção de raios X na região de raios X duros (em geral acima de 2000 eV).

feixe é medida antes e após a amostra. Essa medida é feita através de câmaras de ionização. Todavia nem todas as amostras podem ser medidas no modo transmissão, por exemplo nos casos em que a amostra seja muito espessa ou esteja depositada em um substrato que absorva demais o feixe de raios X. Nesses casos também podemos medir a absorção através dos elétrons secundários ou da fluorescência da amostra.

Na figura 2.6 ilustramos de forma esquemática as montagens mais simples utilizadas para realizar medidas de absorção na região de raios X duros, que foi utilizada por nós.

As medidas que mostraremos nessa tese foram realizadas na linha D04B-XAS do LNLS. A linha XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) é projetada para realizar medidas de absorção na região de raios X duros [54, 55]. Cobre a faixa do espectro que vai de 2.500 eV a 25.000 eV (utilizando a reflexão nos planos (111) do silício para energias até aproximadamente 12000 eV, e nos planos (220) para altas energias). As medidas que realizamos foram feitas no modo transmissão, utilizando câmaras de ionização preenchidas com ar à pressão atmosférica. O monocromador é um cristal sulcado de silício, onde utilizamos a reflexão no plano (111) do mesmo.

Na descrição feita até aqui, o experimento de absorção de raios X é feito no modo varredura, o que significa que para cada ponto do espectro o monocromador deve ser posicionado, seguido pelas leituras de intensidades, e isso se repete para cada ponto do espectro. Uma outra abordagem é a utilização de uma montagem experimental chamada dispersiva. Uma representação esquemática de uma linha de óptica de raios

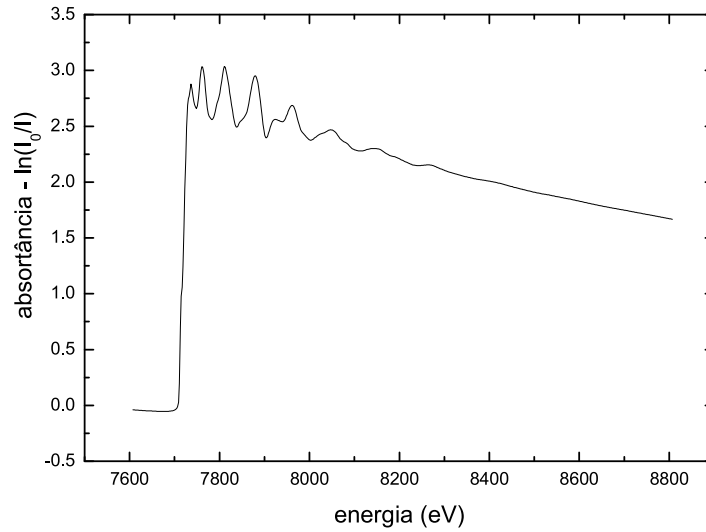


*Figura 2.7: Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada na realização de medidas de absorção de raios X utilizando óptica dispersiva.*

X dispersiva pode ser vista na figura 2.7. Nesse caso, utiliza-se como monocromador um único cristal curvo que seleciona uma banda passante em energia suficiente para realizar todo um espectro simultaneamente. Para tanto, o feixe é focalizado sobre a amostra, divergindo após atravessar a mesma, e a intensidade de cada energia é medida por um detector sensível à posição. A grande vantagem da óptica dispersiva é o tempo curto necessário para se realizar uma medida, e a ausência de quaisquer movimentos da óptica durante a aquisição. Durante o último ano do doutorado estivemos bastante envolvidos com a construção e o comissionamento de uma linha dispersiva no LNLS. Maiores detalhes podem ser encontrados do apêndice B.

## 2.4 Absorção de raios X em meios condensados

Quando a absorção se dá em um material denso (estado sólido ou líquido) para energia superiores à da borda de absorção se observam oscilações que se superpõem ao decaimento monotônico do coeficiente de absorção (figura 2.8). Essas oscilações são chamadas de estrutura fina do espectro de absorção (EXAFS), e são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do foto-elétron e essa mesma função de onda espalhada pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. Essa interferência modula a probabilidade de se encontrar o foto-elétron no material, que se reflete como uma modulação também no coeficiente de absorção. Esse processo está esquematizado na figura 2.9. Essa estrutura fina do coeficiente de absorção carrega informações estruturais do sistema, uma vez que depende da distância e do



*Figura 2.8: Na figura acima, que é o espectro de absorção do Co metálico, vemos as oscilações de EXAFS que aparecem logo acima da borda de absorção.*

número de átomos espalhadores em torno do átomo absorvedor. O livre caminho médio de um elétron de baixas energias em meios condensados é pequeno e segue um comportamento universal apresentado na figura 2.10. A espectroscopia de absorção de raios X pode ser vista como uma técnica de espalhamento de elétrons, onde a fonte é o átomo central absorvedor, e o elétron é espalhado pelas primeiras esferas de vizinhos em torno desse átomo absorvedor. Daí o fato das técnicas de XAS fornecerem resultados de curto alcance em torno do elemento em estudo.

Podemos distinguir duas regiões no espectro de absorção: i) a região próxima à borda (XANES); ii) a região que se estende além da borda (EXAFS). Apesar do fenômeno de absorção ser o mesmo nas duas regiões, o tipo de informação que se obtém, além do método de análise, varia muito. Essa diferença se deve principalmente à variação do livre caminho médio do fotoelétron dentro do material. Não existe uma transição bem definida da região de XANES para EXAFS. Entretanto, existe a sugestão de se adotar como critério o comprimento de onda do fotoelétron [56, sec. 11.5.3]. Conforme mostrado na fig. 2.11, à medida que aumenta a energia  $E$  dos fótons de raios X incidentes (que promovem elétrons com energia de ligação  $E_0$ ), o comprimento de onda do fotoelétron diminui. Existe uma energia  $E_c$  para a qual esse comprimento de onda é igual à menor distância interatômica  $R$  ( $E_c(\text{eV}) = 151/R^2(\text{\AA}) + E_0$ ). Essa energia seria a transição: a região do espectro abaixo de  $E_c$  corresponde à região de XANES, e acima dessa energia EXAFS. Em geral  $E_c$  é da ordem de 50 eV acima da energia da borda  $E_0$ . Nas seções seguintes mostraremos as diferenças entre XANES e EXAFS, além de mostrar como analisar

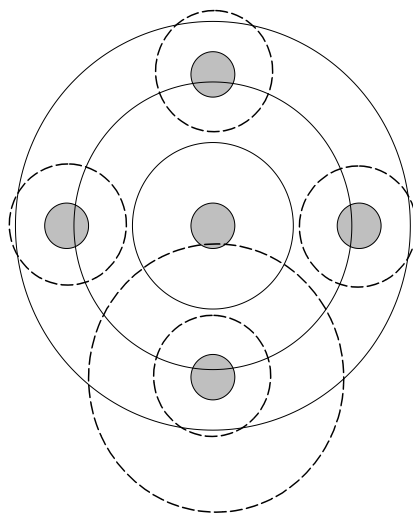


Figura 2.9: No processo de absorção do fóton pelo átomo absorvedor é criado um foto-elétron, que pode ser representado como uma onda esférica que sai do átomo absorvedor. Essa onda é espalhada pelos átomos vizinhos, retornando ao átomo absorvedor e interferindo com a onda inicial.

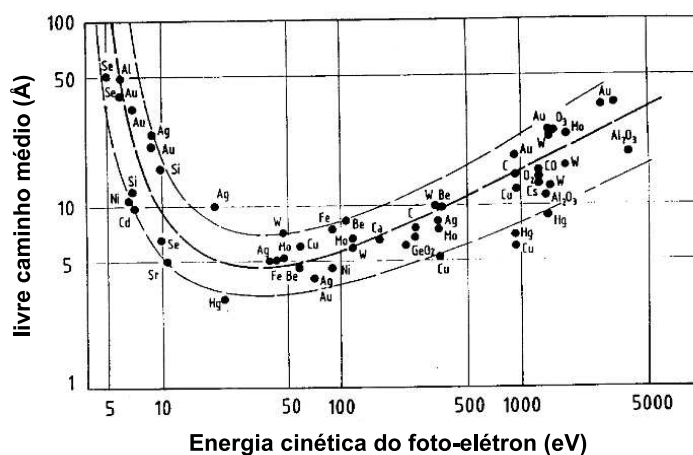


Figura 2.10: O livre caminho médio dos elétrons em um meio condensado depende da energia e praticamente independe do material, seguindo uma “curva universal”. Na região de EXAFS (50 a 1000 eV) o livre caminho médio do foto-elétron é de apenas alguns Å, o que confere à técnica sua característica de sonda local.

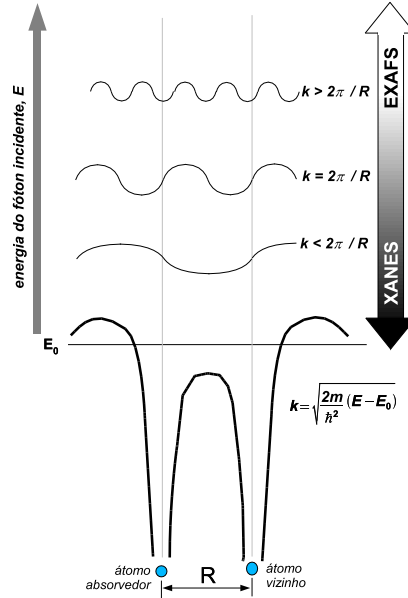


Figura 2.11: Diagrama esquemático onde estão representados os potenciais do átomo absorvedor e vizinho.

os espectros de absorção para a região de EXAFS.

## 2.5 XANES

A região do espectro próximo à borda de absorção (XANES) é caracterizada por fotoelétrons com livres caminhos médios longos comparados às distâncias interatômicas. Esse livre caminho médio longo permite que o fotoelétron seja espalhado elasticamente diversas vezes, caracterizando um processo de espalhamento múltiplo. Dessa forma o fotoelétron (que é o instrumento de prova em espectroscopia de absorção de raios X) acaba sendo sensível à disposição espacial dos vizinhos em torno do átomo absorvedor, ou seja, além das distâncias entre átomos (e número de vizinhos), também os ângulos de ligações vão influenciar o processo de espalhamento. Isso por sua vez determina o fenômeno de interferência entre a função de onda do fotoelétron emitido e retroespalhado (conforme descrito na seção 2.4), determinando portanto a forma do espectro de absorção próximo à borda. Podemos então afirmar que o espectro de XANES fornece informações estéreo-químicas em torno do átomo absorvedor. Além disso, a região próxima à borda é sensível às pequenas variações

na estrutura eletrônica devido ao estado de oxidação do átomo absorvedor, que determina a energia da borda de absorção (fenômeno conhecido como deslocamento químico). Podemos então relacionar quatro importantes informações que se pode obter dos espectros de XANES: i) distâncias interatômicas; ii) número de vizinhos; iii) ângulo de ligação; iv) estado de oxidação.

O estado de oxidação pode ser obtido através da comparação da energia da borda de absorção com padrões conhecidos. Já as informações estruturais requerem uma análise por vezes bastante sofisticada. Informações qualitativas também podem ser obtidas comparando os espectros obtidos com padrões conhecidos. Para se obter informações quantitativas em geral se emprega simulações utilizando teorias *ab-initio*. O avanço nesses cálculos tem sido muito grande, e atualmente é possível se obter informações quantitativas de sistemas complexos. Podemos por exemplo citar o programa FEFF versão 8 (e posteriores) que empregam estratégias de auto-consistência para encontrar os potenciais espalhadores, e depois cálculos em espaço real do espalhamento múltiplo em conjuntos de átomos determinados pelo usuário. Maiores informações podem ser encontradas na referência [57].

Conforme mencionado anteriormente, algumas informações estruturais podem ser obtidas com a simples comparação entre os espectros de XANES das amostras nas quais estamos interessados e padrões de estrutura conhecido. Um exemplo que nos será útil é a variação do espectro de XANES para metais com estrutura cristalina compacta, para as diferentes possibilidades de estrutura. Na fig. 2.12 mostramos medidas que realizamos em Fe, Co, e Cu metálicos. Os espectros apresentam oscilações que são características das estruturas BCC (Fe), HCP (Co) e FCC (Cu). A comparação dos espectros de XANES de nossas amostras com esses padrões permite indicar qual a estrutura cristalina assumida pelas partículas.

## 2.6 EXAFS

Na figura 2.13 mostramos um espectro de absorção típico (nesse caso trata-se de uma folha de cobalto metálico).

Do espectro bruto devemos extrair apenas as oscilações de EXAFS,  $\chi(k)$ , que definimos como

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_\alpha}{\mu_\alpha - \mu_0} \quad , \quad (2.3)$$

onde (conforme mostrado na figura 2.13)

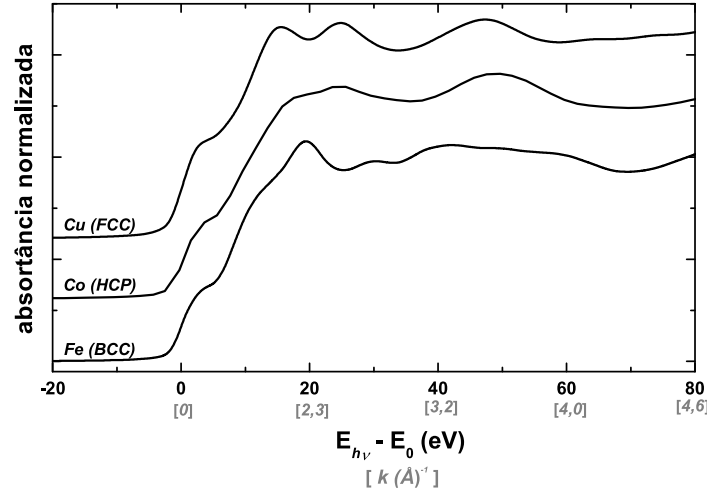


Figura 2.12: Espectros de XANES dos metais Fe, Ni, Co e Cu.  $E_{h\nu} - E_0$  é a diferença entre as energias do fóton incidente e a energia de ligação dos elétrons  $1s$  desses materiais, e corresponde à energia cinética transferida ao fotoelétron. Junto à escala de energia também representamos os valores equivalentes de módulo de vetor de onda do fotoelétron  $k$ .

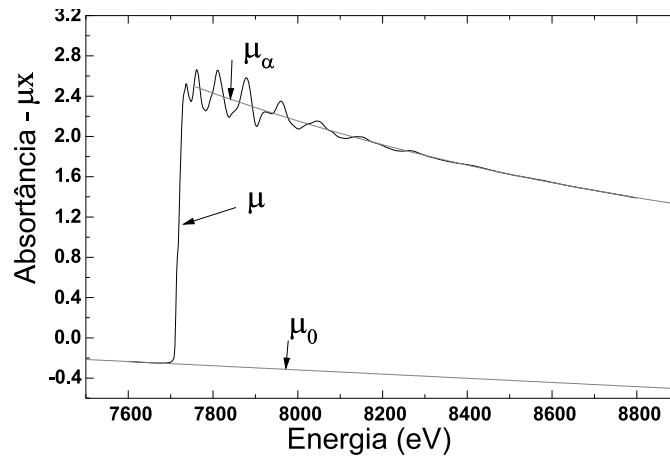


Figura 2.13: Espectro de absorção do padrão de cobalto. Sobre a curva definimos a absorção  $\mu_0$  devida a todos os outros processos exceto a excitação de elétrons da camada K do cobalto, e a absorção  $\mu_\alpha$  devida unicamente à excitação de elétrons da camada K do cobalto. A curva indicada por  $\mu$  é o espectro medido.

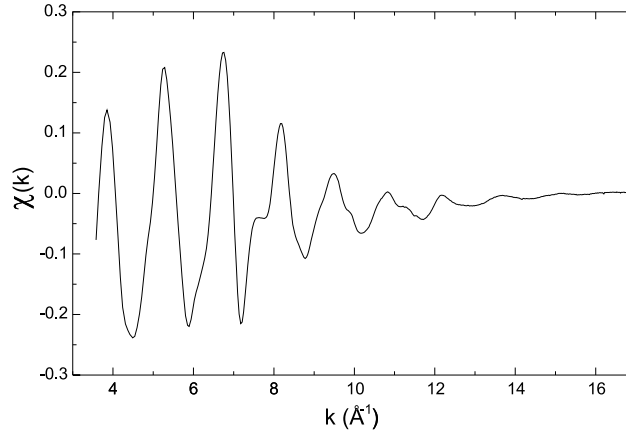


Figura 2.14: Sinal de EXAFS do cobalto padrão, em função do módulo do vetor de onda do foto-elétron.

$\mu_0$ : Coeficiente de absorção atômico devido à absorção pelos elétrons que estão em camadas diferentes da camada estudada. Representa o decréscimo monotônico da absorção com a energia;

$\mu_\alpha$ : Coeficiente de absorção atômico do elemento devido aos elétrons que estão na camada que se deseja estudar;

$\mu$ : Coeficiente de absorção total da amostra. É o resultado dos coeficientes de absorção atômicos ( $\mu_0$  e  $\mu_\alpha$ ) e dos efeitos devido ao fato dos átomos do material em questão estarem em um estado condensado. É a grandeza obtida na experiência de EXAFS, através da medida das intensidades incidente e transmitida, aplicando-se a eq. (B.1).

É habitual mudar a dependência do espectro de função da energia do fóton para função do módulo do vetor de onda do foto-elétron. Isso é feito utilizando-se a relação  $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}}$ , em que  $k$  é o módulo do vetor de onda do foto-elétron,  $m$  é a massa do elétron,  $E$  é a energia do foton absorvido e  $E_0$  é a energia de ligação do elétron que foi excitado. Dessa maneira, o espectro de EXAFS referente ao espectro de absorção bruto mostrado na figura 2.13 é mostrado na figura 2.14

É importante salientar que os espectros são realizados em torno da borda de um dos elementos da amostra, e como cada elemento possui bordas de absorção com energias diferentes dos demais elementos químicos, isso faz de EXAFS uma técnica sensível ao elemento. Como as informações estruturais obtidas são de ordem local (primeiras esferas de vizinhos), isso significa que podemos escolher o sítio atômico do material que pretendemos estudar. Além disso não é preciso que a amostra seja ordenada, uma vez que os resultados obtidos são uma média de curto alcance

sobre a região iluminada da amostra. Isso torna a técnica especialmente atraente na pesquisa de materiais de baixa cristalinidade ou mesmo amorfos.

## 2.7 Equação de EXAFS

A fim de se extrair informações estruturais do espectro de absorção de uma amostra, deve-se adotar um modelo que leve em conta o espalhamento do foto-elétron pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. No caso de espectros de EXAFS, a análise é feita tomando um intervalo do espectro que vai de cerca de 50 até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção. Nesse intervalo o livre caminho médio do foto-elétron criado é suficientemente pequeno (menor que 10 Å) para que se considere o fenômeno como de espalhamento simples do foto-elétron pelos átomos vizinhos. Esta análise contrasta com a teoria da região do espectro em torno da borda de absorção (XANES), que requer uma análise que leve em consideração o espalhamento múltiplo do foto-elétron.

A fim de se obter um modelo teórico para a região de EXAFS, são feitas as seguintes aproximações:

- *hamiltoniano dipolar elétrico para a interação entre os fótons e os átomos.* Uma vez que estamos sondando níveis profundos dos átomos (camadas K ou L), podemos desprezar as variações espaciais do potencial vetor do campo eletromagnético do fóton, o que justifica essa aproximação, que é sempre válida no caso de raios X duros;
- *simetria esférica do potencial do átomo absorvedor.* Esta aproximação pode não ser válida para sistemas altamente anisotrópicos, sendo que à medida que a energia do foto-elétron aumenta, os efeitos da anisotropia são menos sensíveis. Essa aproximação somente é necessária para que possamos chegar à equação que mostraremos a seguir, e no caso do sistema estudado ser anisotrópico, facilmente se deriva uma equação equivalente;
- *átomo pequeno.* A função de onda do foto-elétron possui simetria esférica. Todavia, consideramos o átomo espalhador pequeno o suficiente para desprezarmos a curvatura da função de onda e utilizamos a aproximação de onda plana. Essa aproximação também é mais válida quanto maior for a energia cinética do foto-elétron, uma vez que à medida que a energia aumenta são as

camadas internas do átomo espalhador que têm maior influência no processo de espalhamento;

- *espalhamento simples do foto-elétron.* Consideramos apenas o percurso de ida e volta da função de onda do foto-elétron até o átomo espalhador. Essa aproximação é válida desde que não se inclua na análise a região do espectro próxima à borda de absorção, onde o foto-elétron tem energia cinética pequena (menor que 50 eV) e um grande livre caminho médio. Todavia, cálculos de espalhamento múltiplo já são bem estabelecidos e precisos, permitindo a análise quantitativa dos dados mesmo na região de XANES.

Feitas essas aproximações pode-se partir de uma argumentação fenomenológica [58] ou utilizar-se teoria de espalhamento [59, 58] para chegar-se à seguinte equação,

$$\chi(k) = \sum_i S_0^2 \cdot \left( \frac{N_i}{kR_i^2} \right) \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \cdot \exp(-2R_i/\lambda) \cdot f_i(k) \cdot \sin(2kR_i + \psi_i(k)) \quad (2.4)$$

$$\psi_i(k) = 2\delta(k) + \phi_i \quad (2.5)$$

onde

$k$ : Módulo do vetor de onda do foto-elétron criado no processo de fotoabsorção;

$\chi(k)$ : Coeficiente de absorção normalizado. É a parte do espectro de absorção ligada somente às oscilações de EXAFS, obtida experimentalmente, conforme a eq. (2.3).

$i$ : índice referente a cada esfera de vizinhos do átomo estudado;

$S_0$ : Fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;

$N_i$ : Número de átomos na  $i$ -ésima esfera de coordenação;

$R_i$ : Distância entre os átomos na  $i$ -ésima esfera de vizinhos e o átomo absorvedor;

$\sigma_i$ : desordem da esfera de vizinhos (fator de Debye Waller);

$\lambda$ : Livre caminho médio do fotoelétron;

$f_i(k)$ : Amplitude de retro-espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos;

$\delta(k)$ : Defasagem devida ao átomo absorvedor;

$\phi_i$ : Defasagem devida aos átomos na  $i$ -ésima esfera de vizinhos.

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

- $N_i, R_i, \sigma_i$ : parâmetros estruturais;

- $\lambda$ ,  $f_i(k)$ ,  $\delta(k)$ ,  $\phi$ : parâmetros atômicos;

Em princípio, obtendo experimentalmente  $\chi(k)$  e conhecendo um dos conjuntos de parâmetros, podemos determinar o outro conjunto. Assim, um dos procedimentos na técnica de EXAFS é obter o espectro de absorção para um composto padrão, cujos parâmetros estruturais sejam conhecidos, e desse padrão extrair os parâmetros atômicos que serão utilizados na determinação dos parâmetros estruturais de sistemas desconhecidos. Estes sistemas devem ser semelhantes ao padrão, para que possamos aplicar os parâmetros atômicos obtidos a partir do mesmo. Outro procedimento é obter as funções de fase e amplitude a partir de cálculos teóricos *ab initio*. Vários programas de análise já utilizam este procedimento servindo-se do avanço no conhecimento das funções de onda e dos potenciais modelos.

## 2.8 Análise dos dados de EXAFS

Conforme mostrado na seção 2.7, o sinal de EXAFS pode ser escrito como um somatório de funções senoidais, onde cada função está associada com uma esfera de vizinhos em torno do átomo pesquisado. A amplitude de cada função está relacionada com o número de átomos que compõem essa esfera de vizinhos, enquanto sua frequência está associada à distância dessa esfera de vizinhos até o átomo absorvedor. A fim de isolar a contribuição de cada esfera de vizinhos para o sinal de EXAFS, calculamos a transformada de Fourier do mesmo. Dessa forma, o sinal que tinha uma dependência em módulo de vetor de onda (portanto no espaço recíproco), passa a ter dependência do espaço real. Na realidade o que se obtém é uma distribuição radial modificada das esferas de vizinhos em torno do átomo absorvedor, conforme mostrado na figura 2.15.

Dessa forma é possível isolar a contribuição de cada esfera de vizinhos para o sinal de EXAFS. Para tanto realizamos a transformada de Fourier inversa de um intervalo que contenha o pico correspondente à esfera de vizinhos na qual estamos interessados. Na figura 2.15 mostramos o intervalo em torno do primeiro pico da transformada de Fourier, que utilizamos para realizar uma transformada de Fourier inversa, cujo resultado é mostrado na figura 2.16. Portanto, utilizamos a transformada de Fourier como uma espécie de filtro, que nos permite selecionar a esfera de coordenação na qual estamos interessados.

O sinal de EXAFS de uma esfera de vizinhos isolada pode então ser analisado quantitativamente através de um procedimento de ajuste, obtendo os parâmetros

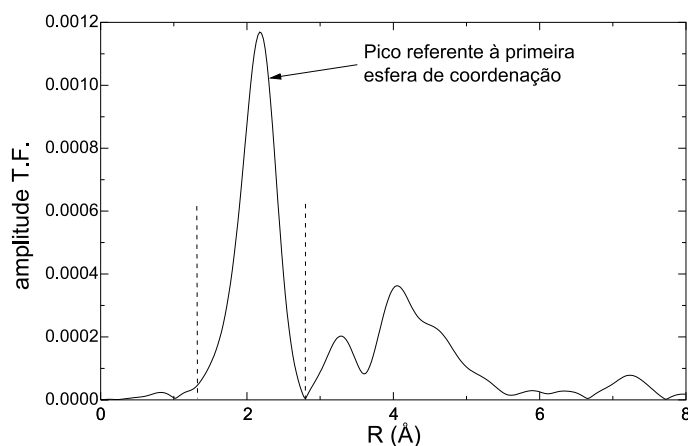


Figura 2.15: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS do cobalto metálico. O resultado é uma função de distribuição radial, onde cada pico corresponde a uma esfera de vizinhos. A fim de se proceder uma análise quantitativa dos dados, deve-se isolar um dos picos (por exemplo, a esfera de coordenação, conforme delimitado pelas barras verticais na figura).

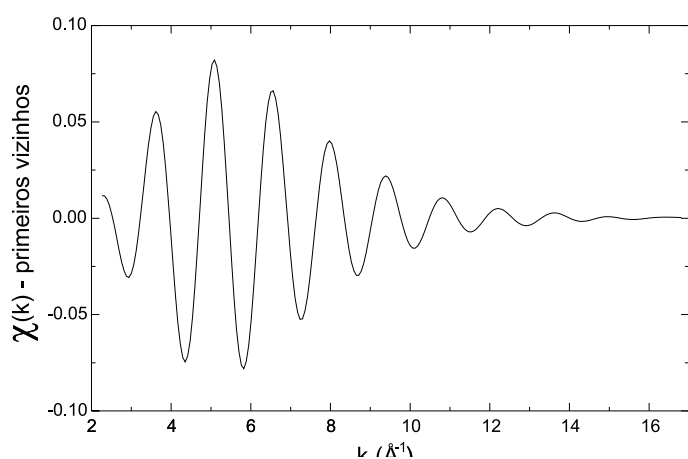


Figura 2.16: Sinal de EXAFS da esfera de coordenação do cobalto padrão, isolada através do processo de transformada de Fourier inversa.

estruturais que fazem parte da equação de EXAFS, a saber, o número de vizinhos daquela esfera, a distância entre esses vizinhos e o átomo absorvedor, e o fator de Debye Waller dessa esfera, que nos fornece uma medida da desordem do sistema estudado.

## 2.9 Conclusões

Nesse capítulo apresentamos a técnica de EXAFS, que foi a principal ferramenta de caracterização estrutural por nós utilizada. Além de EXAFS, também apresentamos a técnica de XANES. Ambas são baseadas no processo de absorção de raios X pelos átomos em estado condensado, que resulta em oscilações do espectro de absorção na região do espectro com energia superior à da borda. Como as bordas de absorção de cada elemento químico têm energias bem determinadas e diferentes entre si, isso dá às técnicas de EXAFS e XANES uma das suas principais características: em princípio, permitem que se obtenha informação independente para cada elemento químico presente na amostra. Além disso, ambas as técnicas fornecem informação de ordem local em torno do átomo absorvedor, sem nenhum requisito de ordem a longo alcance na amostra, sendo, portanto, ferramentas de análise estrutural bem adaptadas ao estudo de nanoestruturas. Finalmente, as duas técnicas requerem a utilização de uma fonte de luz síncrotron para sua realização. Embora isso possa ser um grande empecilho, devemos lembrar que desde 1997 a comunidade brasileira dispõe de uma máquina dessas operando como laboratório nacional, com linhas de luz bem estabelecidas dedicadas a essas técnicas espectroscópicas.



## Capítulo 3

# Caracterização magnética de sólidos granulares

*“Experiment is the interpreter of nature. Experiments never deceive. It is our judgement which sometimes deceives itself because it expects results which experiment refuses. We must consult experiment, varying the circumstances, until we have deduced general rules, for experiment alone can furnish reliable rules. ”*

—Leonardo da Vinci

## Introdução

Diversas técnicas experimentais podem ser utilizadas a fim de caracterizar as propriedades tanto magnéticas quanto de transporte dos sólidos granulares. Descrevemos nesse capítulo as técnicas utilizadas nesse trabalho.

Realizamos a caracterização magnética dos sistemas estudados junto ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, do Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, com o qual mantemos colaboração. As medidas foram realizadas em um MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) da empresa Quantum Design, equipado com um magnetômetro do tipo SQUID (projeto FAPESP nº 98/03774-5). Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo aplicado, magneto-resistência, curvas do tipo magnetização resfriada sem campo e com campo (comu-

mente tratadas pelo nome em inglês “*Zero-Field-Cooled / Field-Cooled*” (ZFC-FC)) e curvas de remanência em função da temperatura (TRM, *Thermo-remanent magnetization*). Neste capítulo descrevemos os tipos de medidas magnéticas realizadas, fazendo uma breve revisão sobre o magnetismo de partículas nanométricas\*. Os resultados das medidas aqui mencionadas serão apresentados nos capítulos específicos para cada sistema estudado.

## 3.1 Magnetismo de partículas nanométricas

Praticamente todas as propriedades magnéticas de um sólido granular dependem do diâmetro das partículas que o compõe. Além disso, as partículas geralmente não têm um diâmetro único, e o tipo de distribuição, bem como sua largura, também exercem grande influência sobre as propriedades desses materiais. Nessa seção iremos revisar os modelos que descrevem a relação entre as características morfológicas das partículas (principalmente diâmetro e largura da distribuição de diâmetros) e as propriedades magnéticas que medimos nos sólidos granulares com que trabalhamos.

### 3.1.1 Partículas bloqueadas e desbloqueadas: superparamagnetismo

O comportamento de um conjunto de partículas magnéticas depende sobremaneira do diâmetro das mesmas. Na figura 3.1 mostramos uma representação esquemática da variação da coercividade de partículas magnéticas em função de seu diâmetro, que servirá para estabelecermos alguns conceitos importantes. Lembramos que medidas de coercividade são realizadas após a magnetização da amostra, ao zerarmos o campo magnético externo. Portanto, na discussão que segue o campo magnético é nulo. Conforme mostrado na fig. 3.1, para diâmetros maiores que um diâmetro crítico  $D_C$ , as partículas são multidomínios magnéticos. À medida que o diâmetro diminui, a energia de paredes de domínio se torna mais importante (o que aumenta a coercividade) até o diâmetro crítico  $D_C$ . A partir daí passa a ser energeticamente favorável que as partículas se tornem monodomínios, com todos os spins cooperando e se comportando como um momento magnético único que pode chegar a milhares de

---

\*Parte desse capítulo é baseado em um trabalho do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas – Unicamp, em colaboração com o prof. Pierre Panissod (ver referências [60, 34]), que serviu como material para notas de aula apresentadas na 3ª Escola Brasileira de Magnetismo, de cuja redação participamos.

magnetons de Bohr. Para valores decrescentes de diâmetro, a temperatura começa a influenciar no comportamento magnético. Néel mostrou que flutuações térmicas mudam a orientação dos momentos magnéticos das partículas quando a energia de anisotropia  $KV$  ( $K$  é a constante de anisotropia do material e  $V$  o volume da partículas) é pequena comparada com a energia térmica  $k_B T$  [61]<sup>†</sup>. Para partículas muito pequenas (abaixo de  $D_C$ ), quando o campo magnético é desligado, os efeitos de agitação térmica tendem a desalinhar os momentos magnéticos entre as partículas, diminuindo a coercividade até um diâmetro em que esta se anula,  $D_B$ . Acima desse diâmetro  $D_B$ , as partículas têm um comportamento ferromagnético e se diz que as mesmas estão bloqueadas. Para diâmetros inferiores a  $D_B$ , a temperatura é suficientemente alta para que em um intervalo de tempo comparável ou inferior à medida da coercividade, a agitação térmica desalinhe os momentos magnéticos completamente<sup>‡</sup>. Nessa situação se diz que as partículas estão desbloqueadas. O diâmetro crítico  $D_C$  de transição monodomínio–multidomínio em geral é de algumas dezenas de nanômetros (ver [62] ou [1, p. 383]). Nesse caso, um campo magnético aplicado sobre as partículas tende a alinhar os momentos, enquanto que as flutuações térmicas tendem a desalinhá-los. Esse comportamento é semelhante ao de um paramagneto normal, exceto pelo valor relativamente grande dos momentos magnéticos dos grãos. O momento magnético de um paramagneto normal é de apenas uns poucos magnetons de Bohr, enquanto que o de uma partícula esférica de Fe com  $50\text{ nm}$  de diâmetro é de aproximadamente  $12000\mu_B$  [1, p. 410], o que levou à denominação de superparamagnetismo [63] para o comportamento magnético de partículas desbloqueadas.

### 3.1.2 Condições que definem o estado de bloqueio de uma partícula monodomínio

Partículas monodomínio não são completamente isotrópicas nas suas propriedades, mas apresentam contribuições anisotrópicas à sua energia total, associadas com sua forma, às tensões sofridas ou à própria estrutura cristalina. Em muitos casos, a

---

<sup>†</sup>A denominação correta de  $K$  é *densidade* de energia devido à anisotropia do material, uma vez que devemos multiplicar pelo volume para obtermos a energia de anisotropia em si. Todavia, nessa tese trataremos  $K$  simplesmente como constante de anisotropia, conforme é encontrado na literatura.

<sup>‡</sup>É importante frisar que as partículas ainda são monodomínios. Não estamos tratando aqui do que acontece com a orientação dos spins no interior das partículas.

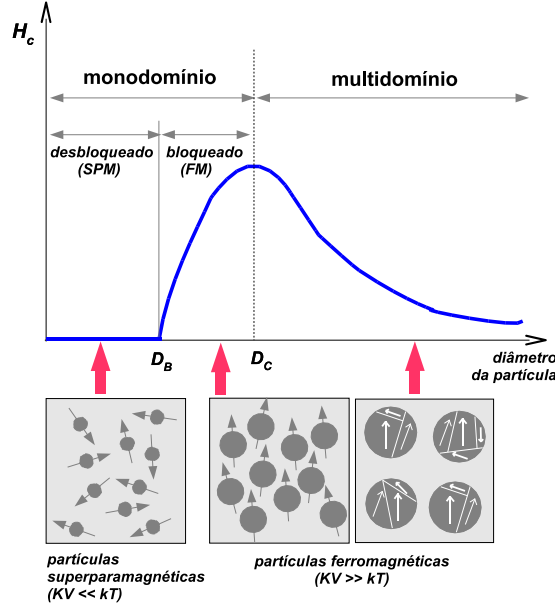


Figura 3.1: Representação esquemática do comportamento da coercividade de partículas magnéticas em função de seu diâmetro.  $D_C$  é o diâmetro crítico de transição monodomínio–multidomínio,  $D_B$  é o diâmetro crítico de estado bloqueado–desbloqueado. SPM e FM se referem aos estados superparamagnético e ferromagnético. Adaptado da fig. 11.2 da referência [1].

suposição de uma anisotropia uniaxial é bastante apropriada e, neste caso, a energia anisotrópica pode ser escrita como [2, p. 124]:

$$E_A = -KV \sin^2 \theta \quad , \quad (3.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo formado entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização.

Para determinar o comportamento da magnetização, e conseqüentemente os valores críticos de temperatura e volume das partículas, é preciso considerar a taxa com que o sistema se aproxima do equilíbrio térmico. Vamos supor que um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial tenha uma magnetização inicial  $M_i$  devido a um campo magnético aplicado, e este campo é levado a zero em  $t = 0$ s. As partículas cuja barreira de energia seja menor que a energia térmica média terão sua magnetização revertida. A taxa com que a magnetização do conjunto de partículas vai diminuir será proporcional à magnetização neste dado instante e ao fator de Boltzmann, que dá a probabilidade de uma partícula ter energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de energia  $\Delta E = KV$  (onde  $K$  é a constante de anisotropia uniaxial), portanto:

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M e^{-KV/k_B T} = \frac{M}{\tau}, \quad (3.2)$$

onde  $f_0$  é um fator de frequência, com valor aproximado de  $10^9 \text{ s}^{-1}$  [1, p. 413], e  $\tau$  é chamado tempo de relaxação. Para ver como a magnetização decai temporalmente, integra-se a equação acima:

$$\int_{M_i}^{M_r} \frac{dM}{M} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau} \rightarrow \ln \frac{M_r}{M_i} = -\frac{t}{\tau} \rightarrow M_r = M_i e^{-t/\tau} \quad (3.3)$$

Considerando que inicialmente o sistema está no estado saturado, temos usando a eq. (3.2):

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-KV/k_B T} \quad (3.4)$$

Em uma medida magnética típica D.C., o tempo de medida é de aproximadamente 100 segundos. Colocando este valor para  $\tau$  temos

$$10^{-2} = 10^9 e^{-KV_c/k_B T} \quad (3.5)$$

e assim podemos determinar o volume crítico  $V_c$ , abaixo do qual a partícula tem um comportamento superparamagnético:

$$V_C \cong 25 \frac{k_B T}{K} \quad (3.6)$$

Esta expressão mostra que o volume crítico das partículas é diretamente proporcional à temperatura. Se a temperatura aumenta, o volume crítico (acima do qual as partículas não são mais superparamagnéticas) também aumenta.

Da eq. (3.4) podemos definir, para um volume específico  $V_0$ , a temperatura de bloqueio  $T_b$ ,

$$T_b \cong \frac{KV_0}{25k_B} \quad (3.7)$$

Durante o tempo de uma medida, as partículas com volume  $V_0$  estarão no estado superparamagnético em temperaturas maiores que  $T_b$  e no estado bloqueado (ou seja, alinhadas com o campo magnético externo) em temperaturas menores que  $T_b$ . Com a redução da temperatura do sistema, ocorre o aparecimento de histerese e conseqüente desaparecimento do superparamagnetismo. Se as partículas de um certo volume  $V$  são resfriadas até a temperatura  $T_b$ , onde a energia térmica do

sistema não é mais suficiente para vencer a barreira de potencial criada pela energia anisotrópica, estas ficam então com seus momentos magnéticos bloqueados.

É importante ressaltar que a definição de superparamagnetismo está fortemente vinculada ao tempo de medida: enquanto uma medida magnética convencional demora da ordem de um minuto ou mais, uma medida de espectroscopia Mössbauer obtém informação em tempos da ordem de  $10^{-8}$  s. Portanto, uma partícula que parece bloqueada em medidas Mössbauer pode ser superparamagnética em medidas macroscópicas convencionais. Um exemplo bastante ilustrativo das ordens de tamanho envolvidas é o de uma partícula esférica de cobalto com 68 Å de diâmetro com tempo de relaxação de apenas um décimo de segundo quando em temperatura ambiente. Um conjunto de tais partículas atingiria muito rapidamente o equilíbrio térmico e, durante uma medida simples, o momento magnético reverteria muitíssimas vezes. Entretanto, aumentando o diâmetro da partícula para 90 Å, o valor do tempo de relaxação passa para  $3.2 \times 10^9$  s, ou seja, aproximadamente 100 anos. Neste último caso, o momento magnético estaria tão estável que demoraria aproximadamente 100 anos para sofrer uma reversão, mesmo tentando vencer a barreira potencial numa taxa de cerca de 10 bilhões de vezes por segundo [1, p.413]. A variação do tempo de relaxação com o tamanho da partícula é bastante brusca: quanto menor a partícula, mais facilidade o momento magnético terá para reverter seu momento. Pode-se perceber que a definição de temperatura (ou volume) de bloqueio depende do conhecimento da constante  $f_0$  e do tempo de medida. Todavia, o tempo de medida é conhecido normalmente, enquanto variações de uma ordem de grandeza em  $f_0$  se refletem em um erro de  $\pm 10\%$  na constante que multiplica o lado esquerdo das equações (3.6) e (3.7), o que permite que o conceito de temperatura de bloqueio tenha uma aplicação bastante genérica.

### 3.1.3 Magnetização em função do campo

A dependência da magnetização de um conjunto de partículas monodomínio com um campo magnético externo depende da situação de bloqueio dessas partículas. Descrevemos a seguir essa dependência para as duas condições possíveis: bloqueadas ou desbloqueadas.

#### Contribuição de partículas desbloqueadas

Consideremos um conjunto de partículas desbloqueadas de mesmo tamanho, não interagentes, sem anisotropia e em equilíbrio térmico à temperatura  $T$ . Chamaremos

$\phi$  o ângulo entre os momentos magnéticos  $\mu$  e o campo magnético externo  $H$ . Dessa forma teremos uma energia  $-\mu H \cos(\phi)$  e uma distribuição de momentos magnéticos tipo Boltzmann em torno da direção do campo magnético  $H$ . A fração de momentos magnéticos alinhados com o campo será dada pela função de Langevin (ver por exemplo referências [1, p. 94] ou [2, seção 2.4]):

$$L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \quad (3.8)$$

Portanto, a magnetização de um sistema com  $N$  partículas por unidade de volume é dada por:

$$M(H, T) = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

A magnetização de saturação é dada por  $M_s = N\mu$  e podemos reescrever a magnetização como,

$$M(H, T) = M_s L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

Para um sistema superparamagnético ideal as curvas de magnetização, medidas em temperaturas diferentes se sobrepõem quando representadas em função de  $H/T$ . Porém, na prática existem diversas complicações: é comum termos uma distribuição de momentos magnéticos dentro da amostra, pois temos grãos de diferentes tamanhos. Além disso, as interações magnéticas em sistemas nanocristalinos afetam marcadamente os resultados experimentais [64].

### Contribuição de partículas bloqueadas

A descrição da variação da magnetização em função do campo para partículas bloqueadas é muito mais complexa do que no caso de partículas não bloqueadas (ver a discussão em [1] seções 9.14, 9.15 e 11.6). A magnetização dependerá muito do sistema estudado, bem como de sua história magnética. Como a agitação térmica não é suficiente para desalinhar os momentos das partículas durante o tempo de medida, após remoção do campo magnético as partículas retêm parte da magnetização, o que dá origem à histerese observada em sistemas ferromagnéticos. Os valores característicos do ciclo de histerese (a magnetização de remanência,  $M_r$  e campo coercivo,  $H_c$ ) podem em princípio ser determinados através das equações

$$H_c(T) = \frac{2K}{I_s} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_b} \right)^{1/2} \right] \quad (3.11)$$

e

$$M_r = \gamma M_s \quad (3.12)$$

onde  $\gamma$  é uma constante que depende da estrutura cristalina do material\* e  $I_s$  é a magnetização de saturação do material que compõe as partículas<sup>§</sup>. Entretanto os resultados experimentais normalmente divergem desses valores no caso de sólidos granulares, e um dos fatores que explicam essa divergência é a distribuição de tamanhos presente nessas amostras.

Conforme será mostrado em nossos resultados de caracterização magnética, existe sempre uma componente com histerese presente nas curvas de magnetização em função do campo. Para separar essa componente, utilizaremos a função de Langevin para a magnetização das partículas desbloqueadas, enquanto que a magnetização das partículas bloqueadas será dada por [65]:

$$M(H) = M_s \frac{\pi}{2} \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) \quad (3.13)$$

Na equação acima, puramente fenomenológica,  $M_s = N\mu$  é a magnetização de saturação das partículas bloqueadas,  $H_c$  é a coercividade da curva de magnetização, e  $S = M_r/M_s$  é um parâmetro determinado pela remanência na curva de histerese. O ramo esquerdo da curva de magnetização (campos magnéticos decrescentes) é dado pelo termo  $H + H_c$ , enquanto o ramo direito da curva é dado pelo termo  $H - H_c$ . Embora esta seja uma equação que descreva apenas a forma da curva de magnetização, sem uma base teórica para a mesma, sua utilização permite isolar a componente ferromagnética das curvas de magnetização de amostras cuja distribuição de tamanhos implique na presença tanto de partículas bloqueadas quanto desbloqueadas.

### 3.1.4 Distribuição de tamanhos de partículas

Toda a discussão das seções anteriores foi feita para sistemas onde as partículas têm o mesmo tamanho. Todavia, nos sistemas que estudamos sempre esperamos encontrar uma variação de tamanhos, e em geral o tipo de distribuição adotado é uma

---

\*No caso em que os eixos de fácil magnetização estão distribuídos de forma aleatória,  $\gamma$  é facilmente calculado: para sistemas de simetria uniaxial  $\gamma = 0,5$ ; no caso de sistemas de anisotropia cúbica  $\gamma = 0,866$ .

<sup>§</sup>Nessa tese utilizaremos  $I_s$  para fazer referência a magnetização de saturação do material que compõe as partículas (Co ou Permalloy por exemplo), enquanto utilizaremos  $M_s$  para a magnetização de saturação das amostras, que leva em conta a massa (ou volume) da matriz não magnética.

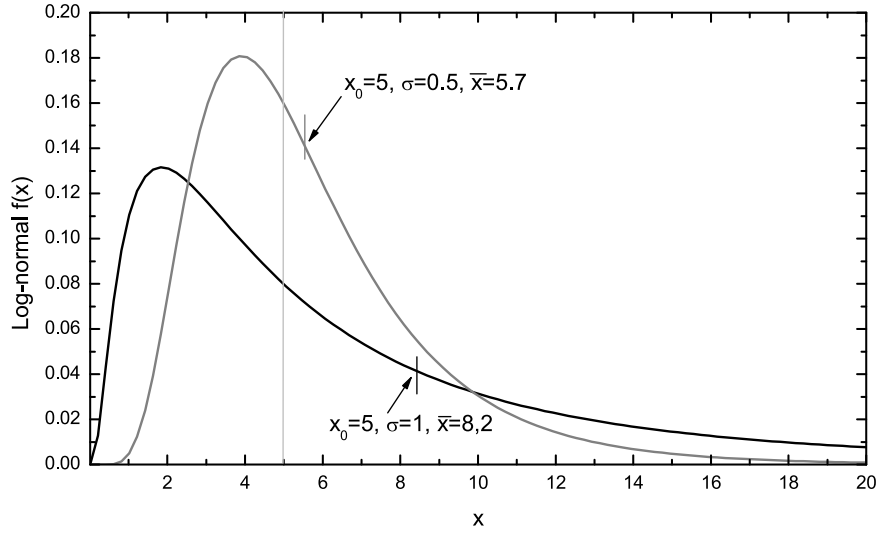


Figura 3.2: Exemplos de distribuições log-normais. Estão indicados  $x_0$  (mediana, que é a mesma para as duas curvas), e  $\bar{x}$  (médias) para distribuições com diferentes larguras.

função log-normal  $f(x)$ , que é definida como uma distribuição normal (gaussiana) do logaritmo do argumento  $x$  (definida para  $x > 0$ ), ou seja,

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp \left[ -\frac{\ln \left( \frac{x}{\langle x \rangle} \right)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.14)$$

Uma distribuição log-normal é caracterizada pelo valor da mediana  $\langle x \rangle$  e a largura  $\sigma$ . Exemplos desse tipo de distribuição são mostrados na figura 3.2. Pode-se observar que se trata de uma função assimétrica, que se anula na origem. Uma das vantagens da definição acima, é que a distribuição dada pela equação 3.14 é normalizada, isto é

$$\int_0^\infty f(x) dx = 1 \quad (3.15)$$

Alguns valores notáveis de uma distribuição log-normal são:

$$\text{k-ésimo momento: } \overline{x^k} = \langle x \rangle^k \cdot e^{k^2 \frac{\sigma^2}{2}} \quad (3.16)$$

$$\text{valor médio (i=1): } \bar{x} = \langle x \rangle \cdot e^{\frac{\sigma^2}{2}} \quad (3.17)$$

$$\text{valor máximo de } f(x): x_{\max} = \langle x \rangle \cdot e^{-\sigma^2} \quad (3.18)$$

Como se trata de uma distribuição assimétrica, a transformação entre diferentes variáveis “ $x$ ” deve ser feita com cautela. Apenas a mediana  $\langle x \rangle$  se transforma de

forma independente. No nosso caso isso é particularmente importante quando fazemos a transformação de uma distribuição de volumes  $f(V)$ , para uma distribuição de diâmetros  $f(D)$ . Nesse caso teremos que as medianas se relacionam da forma habitual, ou seja,  $\langle V \rangle = \frac{\pi \langle D \rangle^3}{6}$ . Mas como o diâmetro depende da terceira potência do volume então  $\sigma_D = \frac{\sigma_V}{3}$ , e portanto  $\overline{V} \neq \frac{\pi \overline{D}^3}{6}$ . Discussões interessantes sobre a utilização de distribuições log-normais em diversas áreas de estudo, bem como suas propriedades podem ser encontradas nas referências [66, 67].

## 3.2 Técnicas utilizadas na caracterização magnética e de transporte

Descrevemos nessa seção as diferentes medidas magnéticas que realizamos em nossas amostras. Além de caracterizar as propriedades magnéticas desses materiais, através dessas medidas também obtivemos informações estruturais a partir de ajustes das curvas obtidas experimentalmente. Abaixo apenas listamos as técnicas empregadas. Os detalhes de cada tipo de medida, bem como o procedimento de análise dos dados serão mostrados separadamente nas seções que seguem. As técnicas de caracterização magnética empregadas foram:

*Magnetização em função do campo magnético aplicado* É a medida mais comum que se pode fazer em um material magnético. Trata-se de resposta da magnetização para valores de campo magnético que formam ciclos em torno da origem;

*Magnetização resfriada sem campo - com campo – ZFC/FC* Essas medidas são realizadas em três etapas: i) a amostra inicialmente desmagnetizada a temperatura ambiente é resfriada até baixa temperatura (que corresponde à parte “ZFC” da sigla ZFC-FC (nessa etapa a magnetização não é medida); ii) aplica-se um campo magnético de baixa intensidade, e se mede a magnetização em intervalos determinados de acréscimo na temperatura; iii) ainda sob o campo magnético anterior, se mede a magnetização para intervalos determinados de decréscimo na temperatura da amostra (essa etapa corresponde ao “FC” da sigla ZFC-FC);

*Termorremanência – TRM* Essas curvas são feitas aplicando-se um campo magnético suficiente para saturar a amostra, baixando a temperatura e desligando o campo. A partir de então se mede a magnetização remanente; aplica-se novamente o campo, eleva-se a temperatura em pequenos intervalos, desliga-se o

campo e medimos novamente a remanência. Esse procedimento se repete até que a máxima temperatura de medida seja alcançada;

*Magnetoresistência* Consiste na medida da resistência elétrica da amostra em função do campo magnético externo aplicado.

### 3.2.1 Medidas de magnetização em função do campo magnético

As medidas de magnetização que realizamos consistiram em ciclos que obedeciam ao seguinte procedimento: i) a partir da amostra desmagnetizada, aplicávamos um campo magnético inicial máximo (6,5 T) e media-se o momento magnético da amostra; ii) repetia-se o processo para campos magnéticos decrescentes até alcançar -6,5 T; iii) completávamos o ciclo medindo a intervalos crescentes até 6,5 T. Para diferentes regiões de campo magnético utilizamos intervalos de variação diferente, de maneira que a resolução para campos em torno da origem é maior que para campos próximo à saturação. De posse do momento magnético e conhecendo a massa da amostra obtínhamos a magnetização. É importante destacar que a medida da massa das amostras é uma das maiores fontes de erro sistemático nessas medidas. Para evitar mudanças automáticas na escala de leitura do SQUID utilizamos amostras com massa em torno de 2 mg. Como a resolução da balança utilizada na determinação da massa das amostras era de 0,1 mg, isso implica em um erro mínimo da ordem de  $\pm 5\%$ .

Praticamente todas as curvas de magnetização que realizamos apresentaram histerese, o que indica a presença de partículas bloqueadas ou interações entre as partículas. Por isso, para realizar uma análise quantitativa das curvas de magnetização, adotamos uma função de magnetização que leva em consideração tanto a contribuição superparamagnética das partículas desbloqueadas quanto a contribuição ferromagnética das partículas bloqueadas. Dessa forma assumiremos que a distribuição de volumes das partículas que compõem o sólido granular pode ser descrita por uma distribuição log-normal  $f(V)$  (ver seção 3.1.4). A magnetização  $dM$  da fração de partículas com volumes compreendidos entre  $V$  e  $V + dV$  será dada então por

$$dM(H, T) = N \cdot V \cdot I_S \cdot g(H, T) f(V) dV \quad (3.19)$$

onde  $N$  é o número de partículas por unidade de volume e  $g(H, T)$  será a função que determinará a dependência da magnetização com o campo e a temperatura. Essa

função será a equação de Langevin (eq. 3.8) para partículas desbloqueadas e a eq. (3.13) para partículas bloqueadas.  $I_S$  é a magnetização de saturação do material magnético que compõe as partículas e, portanto, o produto  $V \cdot I_S$  é o momento magnético da partícula de volume  $V$ .

Assim, para obtermos a magnetização total da amostra, integramos o diferencial de magnetização dado acima

$$M(H, T) = \int_0^\infty N \cdot V \cdot I_S \cdot g(H, T) f(V) dV \quad (3.20)$$

Na integral acima, partículas com volume menor que  $V_C$  (onde  $V_C$  é o volume dado pela eq. (3.6)) estarão desbloqueadas à temperatura de medida  $T$ , enquanto que as partículas com volume maior que  $V_C$  estarão bloqueadas. Dessa maneira, podemos então escrever

$$\begin{aligned} M(H, T) &= \int_0^{V_C} NV I_S L \left( \frac{I_S V H}{k_B T} \right) f(V) dV + \\ &+ \int_{V_C}^\infty NV I_S \frac{\pi}{2} \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) f(V) dV \\ &= NI_S \left[ \int_0^{V_C} VL \left( \frac{I_S V H}{k_B T} \right) f(V) dV \right] + \\ &+ NI_S \left[ \frac{\pi}{2} \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) \int_{V_C}^\infty V f(V) dV \right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

A equação acima pode ser ajustada às medidas de magnetização e uma série de informações podem ser obtidas. Escrevermos a equação de magnetização com uma distribuição de volumes, e não de momentos magnéticos, realça o fato de procurarmos informações estruturais a partir das medidas magnéticas. Como a distribuição de volumes é uma característica intrínseca de cada amostra, essa abordagem é particularmente adequada para se ajustar simultaneamente curvas de magnetização obtidas a diferentes temperaturas. Nesse caso fazemos com que os parâmetros da log-normal e  $N$  sejam os mesmos para todas as temperaturas. Dessa maneira podemos obter como parâmetro de ajuste o valor da constante de anisotropia (que em uma boa aproximação também é independente da temperatura) e em geral para partículas nanométricas é diferente do valor do material massivo [3, 68]. Na seção 4.2.1 mostraremos resultados de ajustes desse tipo.

Exemplos de resultados previstos pela equação (3.21) podem ser vistos na fig. 3.3, onde ilustramos a variação da magnetização para alguns de seus parâmetros. Para essas simulações utilizamos os seguintes parâmetros:  $K = 5 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ ;  $H_c = 24 \text{ kA/m}$  ( $\approx 300 \text{ Oe}$ );  $M_r/M_s=0,2$ ;  $T=300 \text{ K}$ . A concentração de partículas  $N$  foi calculada através  $N = c/\bar{V}$ , onde  $c$  é a concentração de material magnético na amostra (utilizamos 0,1 nesses exemplos) e  $\bar{V}$  é o volume médio calculado através da eq. (3.17). Na fig. 3.3-A variamos o valor da mediana de volumes, enquanto mantivemos fixa a largura da log-normal em 1. Nesse caso, no detalhe mostramos a presença de histerese. Já na fig. 3.3-B, mantivemos a mediana de volumes em  $1 \text{ nm}^3$ , enquanto variamos sigma. Na fig. 3.4 mostramos a dependência da curva de magnetização com a constante de anisotropia  $K$ . São mostradas curvas a  $300 \text{ K}$  para três ordens de grandeza de  $K$ , variando entre um valor próximo àquele do cobalto puro ( $7 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ ) e  $5 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ , que é um valor já relatado para nanopartículas de cobalto em cobre [68]. O valor de  $K$  determina o volume de bloqueio até o qual é integrada a componente superparamagnética e a partir do qual se integra a componente ferromagnética. Os valores mostrados no gráfico, a  $300 \text{ K}$ , determinam os volumes de bloqueio mostrados sobre a curva log-normal nessa mesma figura. Note-se que utilizamos um valor da mediana igual a  $10 \text{ nm}^3$ . Este é um valor elevado (maior que os encontrados para o sistema CoCu por exemplo; ver capítulo 4), que foi utilizado para mostrar o efeito da constante de anisotropia sobre a forma da curva de magnetização. Para valores menores de mediana, a influência de  $K$  diminui, mas sempre é possível encontrar um valor ótimo no caso de ajustes a temperatura ambiente. Para medidas de magnetização a  $4 \text{ K}$ , a influência de  $K$  sobre a curva é pequena e algumas vezes isso impede a convergência do ajuste.

### 3.2.2 Suscetibilidade inicial em sólidos granulares

A teoria que apresentaremos a seguir será utilizada na análise das curvas ZFC-FC e de TRM que obtivemos para nossas amostras, e é baseada na descrição da suscetibilidade inicial dessas amostras. É importante ressaltar que todas as conclusões são para sistemas de partículas não interagentes. Essa é uma aproximação importante e muitas vezes não satisfeita completamente por nossas amostras. Na apresentação dos resultados obtidos para cada sistema estudado discutimos a aplicabilidade dessas análises. Estudos acerca do efeito de interações sobre as medidas magnéticas podem ser encontrados nas referências [60, 69, 70].

A suscetibilidade inicial (definida como a razão entre a magnetização e o campo

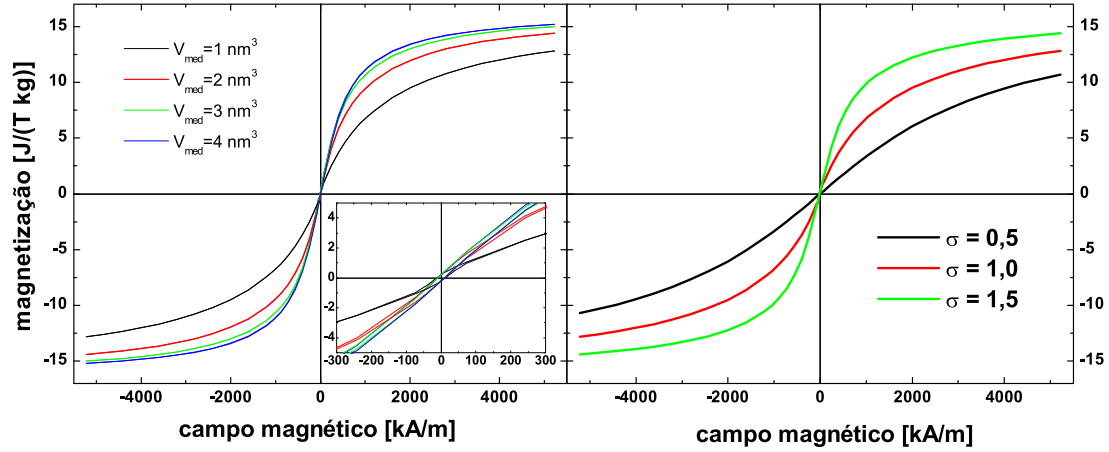


Figura 3.3: Exemplos de cálculos de curvas de magnetização em função do campo. Em A mostramos curvas para diversos valores da mediana da distribuição de volumes, enquanto em B variamos a largura da distribuição log-normal.

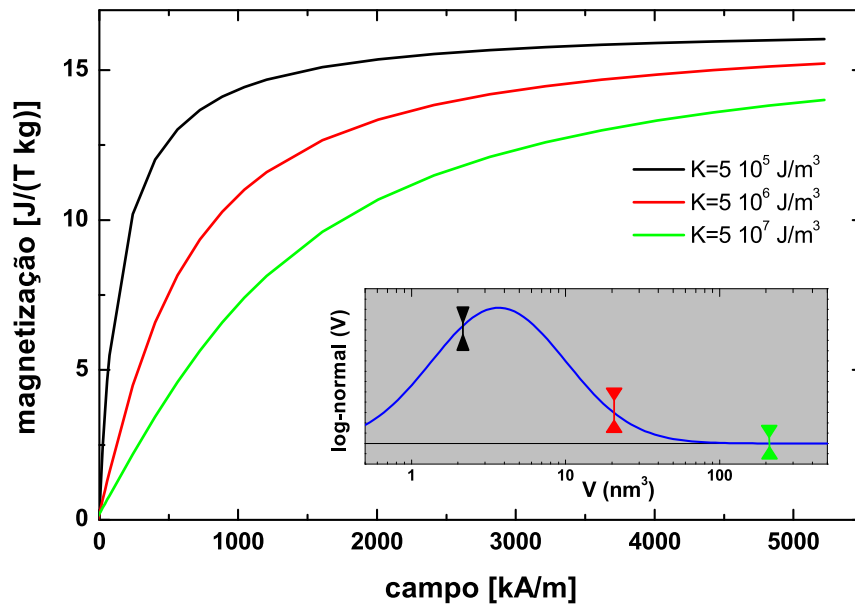


Figura 3.4: Curvas de magnetização a 300 K para uma mesma distribuição lognormal (mediana igual a  $10 \text{ nm}^3$  e largura igual a 1), e diferentes constantes de anisotropia  $K$ . No gráfico menor mostramos a distribuição log-normal e os volumes de bloqueio para cada valor de  $K$ .

magnético aplicado) de um conjunto de partículas monodomínio, cada uma com volume  $V$ , anisotropia uniaxial  $K$  e magnetização de saturação  $I_s$  dependerá da temperatura da medida, que determinará se a partícula é superparamagnética ou bloqueada. Teremos então duas situações:

Para  $T > T_b$ : as partículas são superparamagnéticas, e a magnetização das mesmas é dada pela função de Langevin,  $L(a)$ , que pode ser expandida em uma série de potências,  $L(a) = a/3 - a^3/45 + 2a^5/945 + O(a^7)$ , onde  $a = \mu H/(k_B T)$ . Para valores pequenos de  $a$ , isto é,  $H$  pequeno e temperaturas altas (condição satisfeita nas medidas de suscetibilidade inicial), a função de Langevin se aproxima de uma reta com inclinação  $a/3$ . Desta forma, a partir da equação (3.9), a magnetização do conjunto de partículas será:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}, \quad (3.22)$$

e a suscetibilidade inicial para a partícula superparamagnética  $\chi_{sp} = M/H$  será dada por

$$\chi_{sp} = \frac{N\mu^2}{3k_B T}, \quad (3.23)$$

sendo  $\mu = I_s V$  o momento magnético da partícula, e  $N = 1/V$  o número de partículas por unidade de volume. Então:

$$\chi_{sp} = \frac{I_s^2 V}{3k_B T} \quad (3.24)$$

Podemos interpretar a eq. 3.24 como a Lei de Curie, aplicada ao conjunto de partículas, que terão uma constante de Curie dada por  $I_s^2 V/(3k_B)$ .

Para  $T < T_b$ : as partículas estão bloqueadas e sua magnetização se orienta de forma a minimizar a energia livre. Quando é aplicado um pequeno campo  $H$ , que forma um ângulo  $\alpha$  com a direção de fácil magnetização, temos a seguinte expressão para a energia livre:

$$E = K \sin^2 \theta - I_s H \cos(\alpha - \theta) \quad (3.25)$$

Sendo  $\theta$  o ângulo entre  $I_s$  e a direção anisotrópica uniaxial. A suscetibilidade inicial da partícula, considerando a média das orientações possíveis entre o campo aplicado e a direção de fácil magnetização, é dada por:

$$\chi_{bl} = \frac{2}{3} \frac{I_S}{H_{an}} \quad (3.26)$$

onde  $H_{an}$  é chamado de campo de anisotropia da partícula,  $H_{an} = 2K/I_S$ .

A suscetibilidade inicial das partículas bloqueadas então se escreve como

$$\chi_{bl} = \frac{I_S^2}{3K} \quad (3.27)$$

### 3.2.3 Medidas de magnetização da amostra resfriada sem campo e com campo e termorremanência

Para analisar as curvas ZFC-FC e TRM utilizaremos os resultados mostrados na seção 3.2.2 incluindo nos resultados a possibilidade de uma distribuição de volumes das partículas.

#### Magnetização da amostra resfriada com campo e sem campo

Realizamos em algumas de nossas amostras medidas de magnetização resfriada sem campo e com campo magnético aplicado (*Zero Field Cooled- Field Cooled*, ZFC-FC). Conforme indicado na fig. 3.5-A, nessas medidas as amostras inicialmente desmagnetizadas são resfriadas sob campo nulo até a menor temperatura de medida (em torno de 2 K no nosso caso), o que resulta em magnetização nula uma vez que as partículas têm inicialmente seus momentos magnéticos aleatoriamente orientados. Então aplica-se um campo magnético pouco intenso (no nosso caso utilizamos 50 Oe) de maneira que as partículas tendem a se alinhar com esse campo. À medida que aumentamos a temperatura, a energia térmica permite reversões na orientação magnética da partícula, e algumas das partículas que tinham seus momentos magnéticos aleatoriamente orientados tendem a reverter seus momentos magnéticos, alinhando-os com o campo. Inicialmente as partículas menores se alinham com o campo, uma vez que são mais susceptíveis à temperatura, seguidas das partículas maiores para temperaturas crescentes. Isso faz a magnetização aumentar com o aumento de temperatura. Todavia, a partir de uma determinada temperatura, as partículas passam a ter um comportamento superparamagnético (a energia térmica é suficiente para não permitir o alinhamento do momento magnético da partícula com o campo) o que faz a magnetização total passar a cair com o acréscimo de temperatura, seguindo o comportamento esperado pela lei de Curie. À medida que a temperatura

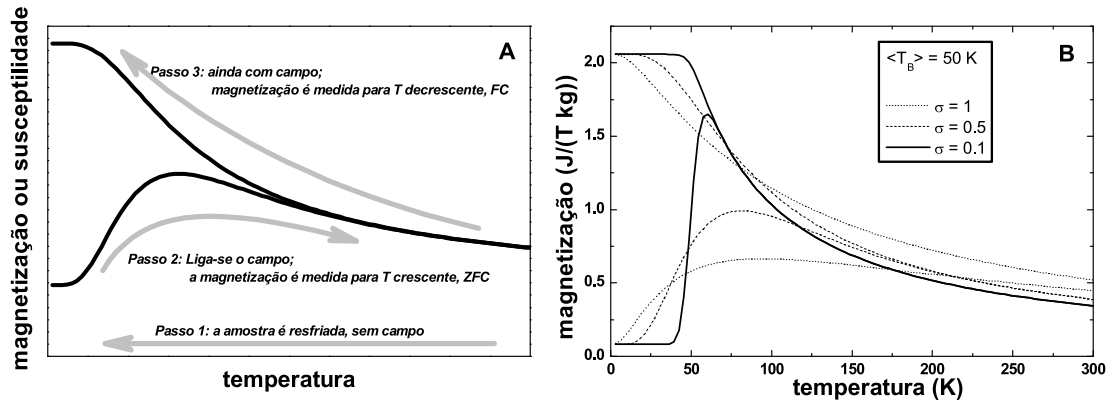


Figura 3.5: Exemplos de curvas de ZFC-FC. Em A indicamos a ordem em que as curvas são medidas, e em B são mostradas algumas simulações variando a largura da distribuição de tamanhos. Para as simulações utilizamos as eq. (3.34) e (3.35) (com a substituição das eq. (3.40) e (3.43)) e parâmetros para amostras de Co em Cu ( $I_s = 1,4 \cdot 10^6$  A/m;  $K = 5 \cdot 10^6$  J/m<sup>3</sup>), além de presumir a aplicação de um campo de 4 kA/m. Os parâmetros da lognormal são mostrados no gráfico.

aumenta, partículas cada vez maiores tornam-se superparamagnéticas, reduzindo a contribuição para a magnetização total da amostra que segue decrescendo com o acréscimo de temperatura. Após alcançar a temperatura máxima da medida (sempre em torno da temperatura ambiente), voltamos a resfriar a amostra, mas desta vez sob o campo magnético externo pouco intenso. Isso faz a magnetização retornar para os valores iniciais, ou seja, aumentar com o decréscimo do campo magnético, uma vez que algumas partículas sofrem menos influência da agitação térmica. Esse processo é reversível até certa temperatura, onde a curva para temperaturas diminuindo, diverge da curva obtida anteriormente para temperatura aumentando. Isso se deve ao fato que na temperatura que as curvas divergem, as partículas passam a ser bloqueadas e permanecem orientadas com o campo magnético, mantendo a magnetização das amostras à medida que a temperatura diminui. Dessa forma, a magnetização total medida quando a temperatura chega ao limite inferior é maior do que aquela medida inicialmente para essa mesma temperatura. No caso em que as partículas possuem o mesmo tamanho e não interagem entre si, as curvas devem divergir no ponto em que a curva inicial tem o seu máximo, e esse ponto caracteriza a temperatura de bloqueio das partículas. Todavia, em geral as curvas ZFC-FC nem sempre divergem de maneira que se possa definir univocamente a temperatura de bloqueio, e isso representa uma distribuição de tamanhos de partículas magnéticas na amostra ou ainda interação entre as mesmas.

Para encontrarmos as expressões para curvas ZFC/FC e TRM, consideremos um

conjunto de partículas, com distribuição de volumes  $p_v(V)$  e anisotropia uniaxial  $K$ . A fração numérica de partículas cujos volumes estão entre  $V$  e  $V + dV$  é dada por  $p_v(V)dV$ , onde  $p_v(V)$  é a função de distribuição de volumes. O volume médio das partículas na amostra é

$$\int_0^{\infty} V \cdot p_v(V) dV \quad (3.28)$$

Como definimos anteriormente (ver eq(3.6)), para uma dada temperatura  $T$ , há um volume crítico  $V_c(T) = 25k_B T/K$  que é o limite entre as partículas superparamagnéticas ( $V < V_c(T)$ ) e as partículas bloqueadas ( $V > V_c(T)$ ). Então a contribuição da fração superparamagnética das partículas para a suscetibilidade é [71]:

$$\int_0^{V_c} \chi_{SP}(V) p_v(V) dV = \int_0^{V_c} \left( \frac{I_s^2 V}{3k_B T} \right) p_v(V) dV \quad , \quad (3.29)$$

e a contribuição da fração bloqueada é:

$$\int_{V_c}^{\infty} \chi_{bl}(V) p_v(V) dV = \int_{V_c}^{\infty} \left( \frac{I_s^2}{3K} \right) p_v(V) dV \quad . \quad (3.30)$$

Esse raciocínio é similar àquele que fizemos para determinar a função de magnetização dada pela eq (3.21).

Podemos aplicar esse desenvolvimento na descrição das medidas de magnetização com resfriamento a campo nulo (ZFC). A suscetibilidade  $\chi_{ZFC} = M_{ZFC}/H_m$ , para um campo magnético externo  $H_m$ , muito menor que o campo de anisotropia  $H_{an} = 2K/I_s$ , pode ser escrita como

$$\chi_{ZFC} = \frac{M_{ZFC}}{H_m} = \left( \frac{I_s^2}{3k_B T} \right) \int_0^{V_c} V \cdot p_v(V) dV + \left( \frac{I_s^2}{3K} \right) \int_{V_c}^{\infty} p_v(V) dV \quad . \quad (3.31)$$

Reescrevendo esta equação usando as variáveis reduzidas  $t_b = T_b/\langle T_b \rangle = V/\langle V \rangle$  e  $t = T/\langle T_b \rangle$ , onde as grandezas nos denominadores representam medianas (e não médias) das respectivas grandezas<sup>¶</sup>, temos:

---

<sup>¶</sup>Nessa tese, usamos a notação  $\langle \rangle$  para indicar medianas. A escolha da mediana como normalização nas variáveis reduzidas se deve ao fato de utilizarmos explicitamente funções do tipo log-normal mais adiante para descrevermos distribuição de volumes ou temperaturas de bloqueio das partículas.

$$\chi_{ZFC} = \frac{M_{ZFC}}{H_m} = \frac{I_s^2}{3K} \left[ \frac{K\langle V \rangle}{k_B T} \int_0^{T/\langle T_b \rangle} t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_{T/\langle T_b \rangle}^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \right] \quad (3.32)$$

Podemos utilizar as definições de variáveis reduzidas e a equação (3.7) para escrever:

$$\frac{K\langle V \rangle}{k_B T} = \frac{K \cdot V}{k_B \cdot t \cdot \langle T_b \rangle \cdot t_b} = \frac{K \cdot V}{k_B \cdot t \cdot \langle T_b \rangle \cdot \frac{T_b}{\langle T_b \rangle}} = \frac{K \cdot V}{k_B \cdot T_b} \frac{1}{t} \cong \frac{25}{t} \quad (3.33)$$

Dessa forma, podemos reescrever a equação (3.32) como

$$\chi_{ZFC} = \frac{M_{ZFC}}{H_m} = \frac{I_s^2}{3K} \left[ \frac{25}{t} \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \right] \quad (3.34)$$

A equação para  $M_{FC}$  é muito parecida com a expressão para  $M_{ZFC}$ . A contribuição das partículas superparamagnéticas é a mesma e a contribuição das partículas bloqueadas também é independente de  $T$ . A única diferença é que a contribuição das partículas bloqueadas para a magnetização não é aquela de um conjunto de momentos magnéticos orientados aleatoriamente, como no caso da ZFC. Assumimos que as partículas atingem a temperatura de bloqueio e mantém a magnetização que possuíam quando eram superparamagnéticas.

$$\begin{aligned} \chi_{FC} &= \frac{M_{FC}}{H_C} = \int_0^{V_c} \frac{I_s^2 V}{3k_B T} p_v(V) dV + \int_{V_c}^{\infty} \frac{I_s^2 V}{3k_B T_b} p_v(V) dV \\ &= \frac{I_s^2 V}{3k_B T} \int_0^{T/\langle T_b \rangle} t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_{T/\langle T_b \rangle}^{\infty} \frac{I_s^2 \langle V \rangle}{3k_B T_b} t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b \\ &= \frac{I_s^2}{3K} \left[ \frac{K\langle V \rangle}{k_B T} \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_t^{\infty} \frac{K \cdot V}{k_B T_b t_b} t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b \right] \\ &= \frac{I_s^2}{3K} \left[ \frac{25}{t} \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_t^{\infty} \frac{25}{t_b} t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b \right] \\ &= \frac{I_s^2}{3K} \left[ \frac{25}{t} \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + 25 \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \right] \quad (3.35) \end{aligned}$$

Então, a diferença entre as curvas FC e ZFC é que a contribuição das partículas bloqueadas é 25 vezes maior na curva FC do que na ZFC, mas fora esse termo

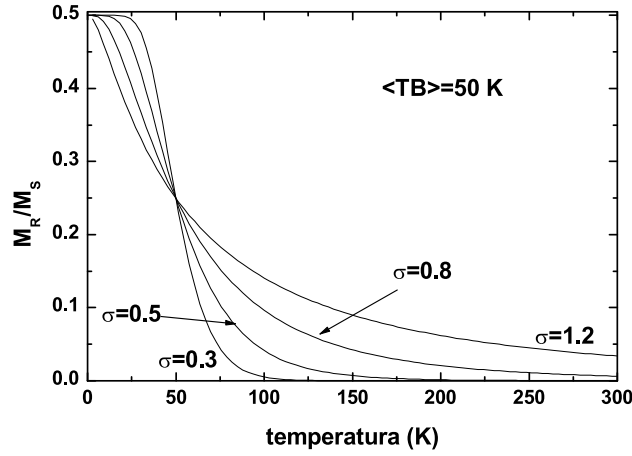


Figura 3.6: Exemplos de curvas TRM calculadas a partir da eq. 3.36, com a substituição das eq. (3.40) e (3.43). Presumimos um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial ( $\gamma=0,5$ ). Os parâmetros da lognormal estão indicados no gráfico.

as equações são absolutamente equivalentes. Utilizamos as equações acima para simular algumas curvas ZFC-FC. Esses resultados são mostrados na fig. 3.5-B.

### Curvas TRM

Para as medidas de magnetização termorremanente, a amostra é resfriada até uma temperatura menor que  $T_b$  e então submetida a um campo de saturação ( $H_s \gg H_{an}$ ). Em seguida este campo é levado a zero e depois de aproximadamente 100 segundos mede-se a magnetização da amostra,  $M_{TRM}$ . É determinada a remanência em função da temperatura, e a cada incremento é executado este procedimento de saturar a amostra, retirar o campo e medir a magnetização remanente.

Uma vez que o campo magnético aplicado é igual a zero ( $H_m = 0$ ), não há a contribuição de qualquer suscetibilidade, mas assume-se que a magnetização das partículas bloqueadas seja igual à magnetização remanente, que por sua vez é proporcional à magnetização de saturação, para um sistema de partículas com eixos aleatórios. Na equação abaixo, mantivemos o termo zero logo à direita da igualdade para chamar a atenção que nesse caso não existe contribuição da componente superparamagnética.

$$M_{TRM}/M_s = 0 + \gamma \int_t^{\infty} p_{tb}(t_b) dt_b \quad (3.36)$$

O fator  $\gamma$  (conforme descrito na eq. 3.12) é igual à orientação média dos mo-

mentos magnéticos distribuídos aleatoriamente, e que corresponde a 0.5 para um hemisfério (anisotropia uniaxial). Se a anisotropia for cúbica,  $\gamma = 0.886$ . Na fig. 3.6 mostramos um exemplo de aplicação da eq. (3.36).

### ZFC-FC e TRM: Contribuições de partículas superparamagnéticas e bloqueadas

A aproximação feita, assumindo que as partículas são independentes (não há interação entre elas) mostra que os diferentes tipos de medidas fornecem um resultado que é uma soma ponderada de duas componentes:

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & \frac{1}{t} \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b && \text{para partículas superparamagnéticas} \\ \text{(ii)} \quad & \int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b && \text{para partículas bloqueadas} \end{aligned}$$

Sendo assim, estes tipos de medida diferem entre si apenas por pré-fatores. Em particular, a subtração entre as medidas ZFC e FC exclui a contribuição das partículas superparamagnéticas, já que é a mesma em ambas as medidas, e, portanto, essa diferença deve apresentar dependência térmica similar à da curva TRM, que também não possui contribuição das partículas superparamagnéticas.

### Considerando uma distribuição de tamanhos Log-Normal

Geralmente existe uma distribuição de partículas de diferentes tamanhos nas amostras. Portanto, é necessário considerar uma função de distribuição apropriada. Observações através de microscopia eletrônica indicam que a distribuição de volumes em sistemas granulares segue normalmente funções do tipo log-normal:

$$p_{tb}(t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{t_b} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}} \quad (3.37)$$

A equação acima é a mesma apresentada na seção 3.1.4 onde como variável “ $x$ ” utilizamos a temperatura de bloqueio  $t_b$ <sup>||</sup>. Na equação acima,  $\sigma$  é a variância em torno de  $\ln(t_b)$ . Fazendo a substituição de variáveis  $\epsilon = \ln(t)$ , teremos:

---

<sup>||</sup>Como na definição das variáveis reduzidas utilizamos  $t_b = T_b/\langle T_b \rangle$ , a mediana que entraria como parâmetro na distribuição log-normal seria  $\langle t_b \rangle = \langle T_b \rangle / \langle T_b \rangle = 1$ , que é o denominador (não indicado obviamente) no argumento do logaritmo da distribuição log-normal. Essa simplificação na expressão da distribuição log-normal justifica nossa escolha das medianas para normalizar as variáveis reduzidas.

$$p_{\epsilon_b}(\epsilon_b) = \frac{dt_b}{d\epsilon_b} p_{t_b}(t_b) = \exp(\epsilon_b) \cdot p_{t_b}(\exp(\epsilon_b)) \quad (3.38)$$

Usando a definição (3.37) resulta em:

$$p_{\epsilon_b} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{\exp(\epsilon_b)}{\exp(\epsilon_b)} e^{-\frac{\epsilon_b^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\epsilon_b^2}{2\sigma^2}} \quad (3.39)$$

que é uma distribuição normal (gaussiana) em torno de  $\epsilon_b$  de variância  $\sigma$ .

A contribuição das partículas bloqueadas para a  $M_{ZFC}$ ,  $M_{FC}$  e  $M_{TRM}$ , com os pré-fatores apropriados, pode então ser escrita como

$$\int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b = \int_\epsilon^\infty p_{\epsilon_b}(\epsilon_b) d\epsilon_b = 1 - \text{ERF}[\epsilon, \sigma] \quad (3.40)$$

onde a função erro é dada por:

$$\text{ERF}[\epsilon, \sigma] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^\epsilon e^{-\frac{\epsilon_b^2}{2\sigma^2}} d\epsilon_b \quad (3.41)$$

Para obter a contribuição das partículas superparamagnéticas para a  $M_{ZFC}$ ,  $M_{FC}$  e  $M_{TRM}$ , temos:

$$\begin{aligned} t_b p_{t_b}(t_b) dt_b &= \exp(\epsilon_b) \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\epsilon_b^2}{2\sigma^2}\right) d\epsilon_b \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\epsilon_b - \frac{\epsilon_b^2}{2\sigma^2}\right) d\epsilon_b \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[\frac{-1}{2\sigma^2} (\epsilon_b^2 - 2\sigma^2\epsilon_b)\right] d\epsilon_b \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[\frac{-1}{2\sigma^2} (\sigma^4 + \epsilon_b^2 - 2\sigma^2\epsilon_b - \sigma^4)\right] d\epsilon_b \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[\frac{-1}{2\sigma^2} (\epsilon_b - \sigma^2)^2 + \frac{\sigma^2}{2}\right] d\epsilon_b \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\frac{\sigma^2}{2} \exp\left[-\frac{(\epsilon_b - \sigma^2)^2}{2\sigma^2}\right] d\epsilon_b \end{aligned} \quad (3.42)$$

e temos então

$$\frac{1}{t} \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b = \exp(-\epsilon) \int_{-\infty}^\epsilon \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\frac{\sigma^2}{2} \exp\left[-\frac{(\epsilon_b - \sigma^2)^2}{2\sigma^2}\right] d\epsilon_b$$

$$= \exp(-\epsilon) \exp \frac{\sigma^2}{2} \text{ERF}[(\epsilon - \sigma^2), \sigma] \quad , \quad (3.43)$$

Assim sendo, podemos utilizar os termos descritos pelas equações (3.40) e (3.43), substituídos nas equações (3.34), (3.35) e (3.36) para ajustar os resultados experimentais de ZFC/FC e TRM, de onde obtemos os parâmetros da distribuição de tamanhos.

### 3.2.4 Medidas de magnetoresistência

Um dos maiores motivadores para estudarmos ligas granulares magnéticas foi o fato de esses sistemas apresentarem a propriedade de magnetoresistência gigante (GMR). A explicação qualitativa para a existência de GMR em multicamadas foi descrita na seção 1.3. Diversos modelos teóricos vêm sendo propostos para quantificar a GMR. Aplicados inicialmente em multicamadas, logo após a descoberta do mesmo fenômeno em ligas granulares [4, 7] esses modelos foram também aplicados a esse tipo de amostra.

Escolhemos um desses modelos, proposto por Zhang e Levy [26], por associar o fenômeno da GMR com as propriedades estruturais do material a partir de um formalismo de espalhamento dos elétrons de condução. Esse espalhamento tem contribuição da condutividade normal de um material devido às imperfeições da rede cristalina e impurezas, e também devido à transição magnética que ocorre na superfície das partículas, levando em consideração a rugosidade das mesmas. Nesse formalismo [26] a condutividade é escrita como\*\*

$$\sigma = \frac{ne^2}{2m} \sum_S \frac{1}{\Delta^S} \quad (3.44)$$

onde  $e$  e  $m$  são a carga e massa dos elétrons respectivamente,  $n$  é a densidade volumétrica de elétrons de condução, e  $\Delta^S$  é a parte imaginária da auto-energia dos elétrons de condução. O somatório em  $S$  (projeção do spin dos elétrons de condução na direção de magnetização,  $S = \pm 1$ ) enfatiza a separação da condutividade em dois “canais”, conforme descrito na seção 1.3. O desenvolvimento a fim de se encontrar  $\Delta$  leva a duas contribuições para o mesmo

$$\Delta^S = \frac{\epsilon_F}{k_F} (\xi_0 + S\xi_1) \quad (3.45)$$

---

\*\*No artigo original, Zhang e Levy utilizam  $\sigma$  para rotular os canais de condução (paralelos e antiparalelos). Preferimos utilizar  $S$  para essa mesma finalidade a fim de evitar confusão com a condutividade  $\sigma$ .

onde

$$\xi_0 = \frac{1-c}{\lambda_{nm}} + \frac{c}{\lambda_m}(1+p_b^2) + \frac{(36\pi)^{1/3}c(1+p_s^2)}{\lambda_s/a_0} \frac{\int V_\alpha^{2/3} f(V_\alpha) dV_\alpha}{\int V_\alpha f(V_\alpha) dV_\alpha} \quad (3.46)$$

e

$$\xi_1 = \frac{2cp_b}{\lambda_m} \frac{\int V_\alpha f(V_\alpha) m_\alpha(V_\alpha) dV_\alpha}{\int V_\alpha f(V_\alpha) dV_\alpha} + \frac{2(36\pi)^{1/3}cp_s}{\lambda_s/a_0} \frac{\int V_\alpha^{2/3} f(V_\alpha) m_\alpha(V_\alpha) dV_\alpha}{\int V_\alpha f(V_\alpha) dV_\alpha} \quad (3.47)$$

Nas equações acima,  $V_\alpha$  é o volume das partículas,  $f(V_\alpha)$  é a distribuição de volumes das partículas (que admitiremos que seja log-normal),  $c$  é a concentração do material magnético no sólido granular ( $0 < c < 1$ ),  $a_0$  é a distância interatômica entre os átomos das partículas.  $\lambda_{nm}$ ,  $\lambda_m$  e  $\lambda_s$  são os livres caminhos médios dos elétrons de condução devido a espalhamentos na matriz, na partícula e na superfície das partículas respectivamente. O parâmetro  $p_b$  é a razão entre o espalhamento dependente e independente de spin dentro da partícula, enquanto  $p_s$  é o equivalente para o espalhamento nas superfícies das partículas<sup>††</sup>.  $m_\alpha$  é o co-seno do ângulo entre o momento magnético da  $\alpha$ -ésima partícula com o campo magnético aplicado, e será dado pela função de magnetização apropriada para o caso da partícula estar bloqueada ou não.

Com as definições feitas acima, a condutividade será dada por

$$\sigma = \frac{ne^2 k_F}{m\epsilon_F} \frac{\xi_0}{\xi_0^2 - \xi_1^2} \quad (3.48)$$

Dessa forma, a variação da resistividade com o campo magnético aplicado é dada por

$$\Delta\rho = \rho(H_c) - \rho(H) = \frac{m\epsilon_F}{ne^2 k_F} \frac{\xi_1^2}{\xi_0} \quad (3.49)$$

e, finalmente, a magnetoresistência será

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(H_c)} = \left( \frac{\xi_1}{\xi_0} \right)^2 \quad (3.50)$$

---

<sup>††</sup>Os potenciais de espalhamento levados em conta são três:  $V_m$ ,  $V_{nm}$  e  $V_s$  (para a partícula, para a matriz e para a interface partícula-matriz respectivamente), sendo cada potencial definido como  $V_i = v_i + j_i \hat{\sigma} \cdot \hat{M}$  onde  $i = m, nm$  e  $s$ .  $v_i$  é devido aos espalhamentos independentes de spin, enquanto os termos  $j_i \hat{\sigma} \cdot \hat{M}$  dependem do cosseno do ângulo entre os spins e a magnetização da amostra. Os parâmetros  $p_m$ ,  $p_{nm}$  e  $p_s$  são introduzidos para simplificar a notação e significam simplesmente as razões  $j_i/v_i$ . Como a matriz é considerada não magnética,  $j_{nm} = 0$  e não temos nenhum termo proporcional a  $\lambda_{nm}$  na equação (3.47). Para seguir a nomenclatura de Zhang e Levy, utilizamos  $p_b$  ao invés de  $p_m$ .

Até aqui apenas reproduzimos os resultados mais importantes que podem ser encontrados na referência [26]. Para utilizar esse modelo em nossos resultados, vamos supor uma distribuição log-normal de volumes, ou seja, a função  $f(V_\alpha)$  será dada por

$$f(V_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma V_\alpha} \exp \left[ -\frac{\ln \left( \frac{V_\alpha}{\langle V_\alpha \rangle} \right)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.51)$$

Utilizando as propriedades de distribuições log-normais (ver eq. (3.17)) podemos então escrever que

$$\begin{aligned} \int V_\alpha f(V_\alpha) dV_\alpha &\equiv \overline{V_\alpha} = \langle V_\alpha \rangle e^{\frac{\sigma^2}{2}} \\ \int V_\alpha^{2/3} f(V_\alpha) dV_\alpha &\equiv \overline{V_\alpha^{2/3}} = \langle V_\alpha \rangle^{2/3} e^{\frac{2\sigma^2}{9}} \end{aligned}$$

Usando esses resultados na equação para  $\xi_0$  obteremos

$$\xi_0 = \frac{1-c}{\lambda_{nm}} + \frac{c}{\lambda_m} (1+p_b^2) + \frac{(36\pi)^{1/3} c (1+p_s^2)}{\lambda_s/a_0} \frac{\langle V_\alpha \rangle^{2/3} e^{\frac{2\sigma^2}{9}}}{\langle V_\alpha \rangle e^{\frac{\sigma^2}{2}}} \quad , \quad (3.52)$$

que pode ser simplificada para

$$\xi_0 = \frac{1-c}{\lambda_{nm}} + \frac{c}{\lambda_m} (1+p_b^2) + \frac{c(1+p_s^2)}{\lambda_s} \frac{3 a_0 e^{-\frac{2\sigma^2}{9}}}{\overline{R}} \quad , \quad (3.53)$$

onde  $\overline{R}$  é a média da distribuição de raios de partículas<sup>††</sup>.

As integrais que envolvem  $m_\alpha(V_\alpha)$ , a exemplo do que fizemos para a função de magnetização (eq. (3.21)), serão divididas em dois intervalos: de 0 a  $V_C$  para partículas superparamagnéticas, e de  $V_C$  a  $\infty$  para as partículas bloqueadas. Teremos então:

$$\begin{aligned} \int V_\alpha^{2/3} f(V_\alpha) m_\alpha(V_\alpha) dV_\alpha &= \int_0^{V_C} V_\alpha^{2/3} L \left( \frac{I_S V_\alpha H}{k_B T} \right) f(V_\alpha) dV_\alpha + \\ &\quad + \int_{V_C}^{\infty} V_\alpha^{2/3} \left[ \frac{\pi}{2} \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) \right] f(V_\alpha) dV_\alpha \\ &= \int_0^{V_C} V_\alpha^{2/3} L \left( \frac{I_S V_\alpha H}{k_B T} \right) f(V_\alpha) dV_\alpha + \end{aligned}$$

---

<sup>††</sup>Para chegarmos nesse resultado utilizamos o fato que a largura da distribuição de raios é um terço da largura de distribuição de volumes.

$$+ \left[ \frac{\pi}{2} \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) \right] \int_{V_C}^{\infty} V^{2/3} f(V_{\alpha}) dV_{\alpha} \quad (3.54)$$

e

$$\begin{aligned} \int V_{\alpha} f(V_{\alpha}) m_{\alpha}(V_{\alpha}) dV_{\alpha} &= \int_0^{V_C} V L \left( \frac{I_S V_{\alpha} H}{k_B T} \right) f(V_{\alpha}) dV_{\alpha} + \\ &+ \int_{V_C}^{\infty} V \left[ \frac{\pi}{2} \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) \right] f(V_{\alpha}) dV_{\alpha} \\ &= \int_0^{V_C} V L \left( \frac{I_S V_{\alpha} H}{k_B T} \right) f(V_{\alpha}) dV_{\alpha} + \\ &+ \left[ \frac{\pi}{2} \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) \right] \int_{V_C}^{\infty} V f(V_{\alpha}) dV_{\alpha} \end{aligned} \quad (3.55)$$

Utilizando os resultados acima, além da definição de  $\overline{V_{\alpha}}$  que aparece nos denominadores da eq. (3.47), teremos uma expressão para  $\xi_1$  que, juntamente com a eq. (3.53), permite que ajustemos as equações eq. (3.48), (3.49) e (3.50) aos dados experimentais.

É interessante estudar o caso em que  $T = 0$ . Nessa situação todas as partículas estariam bloqueadas e a única contribuição para a magnetização vem da parte ferromagnética, que independe do volume. Dessa maneira, as integrais nos numeradores da equação (3.47) se tornam as médias de  $V_{\alpha}$  e de  $V_{\alpha}^{2/3}$ , que são encontradas novamente a partir das propriedades das distribuições log-normal. Assim teremos

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{\pi}{2} \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) \cdot 2 \cdot \left[ \frac{cp_b}{\lambda_m} + \frac{cp_s a_0 \langle V \rangle^{2/3} e^{\frac{2\sigma^2}{9}} (36\pi)^{1/3}}{\lambda_s \langle V \rangle e^{\frac{\sigma^2}{2}}} \right] \\ &= \pi \arctan \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right) \left[ \frac{cp_b}{\lambda_m} + \frac{cp_s a_0 3 e^{-\frac{2\sigma^2}{9}}}{\lambda_s \overline{R}} \right] \end{aligned} \quad (3.56)$$

que junto com a eq. (3.53), resulta em uma expressão para a GMR a  $T = 0$  K dada por

$$\frac{\Delta \rho}{\rho}(0 \text{ K}) = \pi^2 \arctan^2 \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \frac{\pi S}{2} \right) \left[ \frac{\frac{cp_b}{\lambda_m} + \frac{cp_s a_0 3 e^{-\frac{2\sigma^2}{9}}}{\lambda_s \overline{R}}}{\frac{1-c}{\lambda_{nm}} + \frac{c(1+p_b^2)}{\lambda_m} + \frac{c(1+p_s^2)}{\lambda_s} \frac{3a_0 e^{-\frac{2\sigma^2}{9}}}{\overline{R}}} \right]^2 \quad (3.57)$$

Alguns exemplos de curvas obtidas a partir das equações acima, podem ser vistos nas fig. 3.7, 3.8 e 3.9. Nesses gráficos ilustramos a variação da GMR para alguns

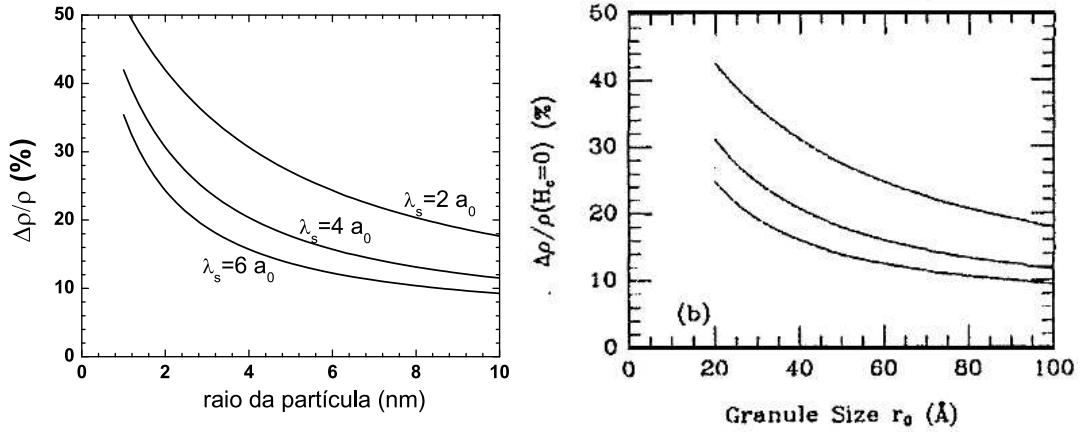


Figura 3.7: Resultados da eq. (3.50), com as definições (3.54) e (3.55). À esquerda são nossos cálculos com a largura da log-normal  $\sigma = 0.1$ , que representa uma distribuição muito estreita. Comparar com os resultados de Zhang e Levy [26] calculados para partículas monodispersas. As curvas de Zhang e Levy são para os mesmos valores de  $\lambda_s$  indicados no gráfico à esquerda.

dos parâmetros mencionados anteriormente. Na fig. 3.7 utilizamos nossos resultados para comparar com os similares de Zhang e Levy [26], que em seu artigo calcularam a variação da GMR em função do raio de um conjunto de partículas monodisperso. No nosso caso, partículas monodispersas seriam equivalentes a uma distribuição de tamanhos com uma largura  $\sigma=0$ . Como zerar o valor de  $\sigma$  ocasiona uma série de erros numéricos em nossa rotina, fizemos a simulação para os mesmos valores de parâmetros utilizados por Zhang e Levy (que estão descritos adiante) com uma largura  $\sigma=0,1$ , que foi o menor valor de sigma que resultava em curvas confiáveis (sem oscilações). Podemos perceber da figura que nossos resultados reproduzem aqueles obtidos por Zhang e Levy, o que serviu para atestar a confiabilidade de nossas rotinas. Resultados idênticos obtivemos ao utilizar a eq. (3.57), utilizando nesse caso  $\sigma = 0$ , o que simplesmente torna as exponenciais dessa equação iguais a 1, portanto sem nenhum problema numérico no cômputo de integrais. Os parâmetros utilizados na fig. 3.7 são os seguintes:  $\lambda_{nm}=25$  nm;  $\lambda_m=5$  nm;  $p_b=0,2$ ;  $p_s=0,52$ ;  $c = 0,2$ ,  $T = 1$  K; esses são os mesmos valores utilizados por Zhang e Levy (a menos da temperatura que não é especificada no artigo). Para as nossas curvas ainda utilizamos:  $\sigma=0,1$ ;  $K = 5 \cdot 10^6$  J/m<sup>3</sup>;  $H_c=24$  kA/m ( $\approx 300$  Oe);  $M_r/M_s=0,25$ . O resultado independe dos valores dados para  $K$ ,  $H_c$  e  $M_r/M_s$ , uma vez que o valor da GMR é calculado para a saturação (nos cálculos utilizamos um campo de 7900 kA/m ( $\approx 100000$  Oe)).

Na fig. 3.8-A utilizamos os mesmos parâmetros empregados na fig. 3.7, exceto

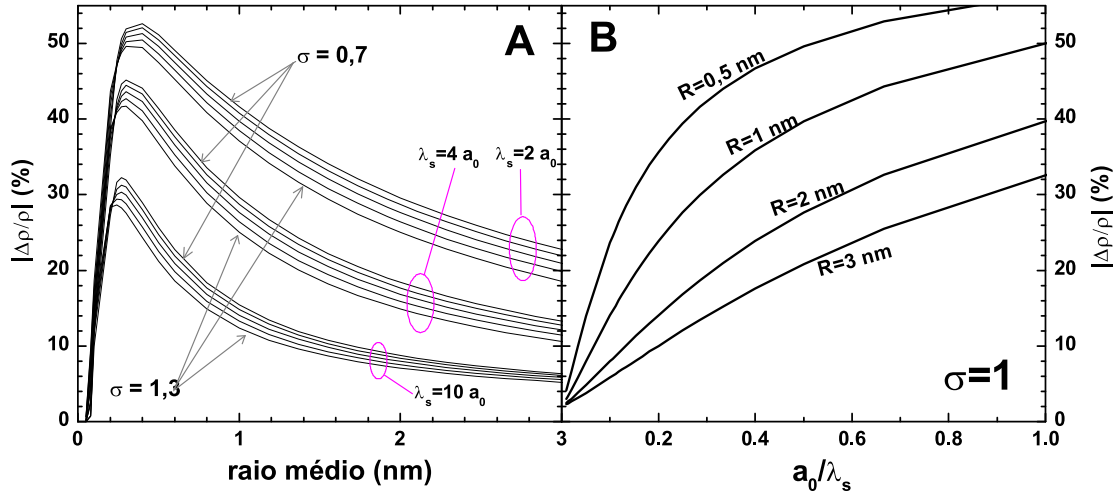


Figura 3.8: Em A mostramos a variação prevista para a GMR em função do raio médio da partícula, para diferentes valores de largura da distribuição log-normal e diferentes  $\lambda_s$ . Para cada conjunto de curvas (identificados pelo respectivo valor de  $\lambda_s$ ) temos que  $\sigma = 0,7, 0,85, 1,0, 1,15$  e  $1,3$ , sendo que os menores valores de sigma correspondem às curvas superiores (conforme indicado pelas setas). Em B mostramos a variação esperada da GMR em função do parâmetro  $a_0/\lambda_s$ , para distribuições lognormal com  $\sigma=1$  e raio médio indicado sobre as curvas.

a concentração de material magnético na matriz, que neste caso usamos  $c=0,1$  que corresponde à concentração de 10% de nossas amostras. Nessa figura podemos observar três conjuntos, sendo cada conjunto composto por cinco curvas. Cada um dos três conjuntos é caracterizado por um valor de  $\lambda_s$  indicado no gráfico. Dentro de cada conjunto, cada curva corresponde a diferentes valores de largura de distribuição da log-normal  $\sigma$ , para os valores  $\sigma=0,7, 0,85, 1,0, 1,15$  e  $1,3$ . Em cada conjunto, a curva superior sempre corresponde ao menor valor de  $\sigma$ . Essa figura ilustra, com os valores típicos que encontramos para as amostras CoCu (que serão mostrados no capítulo 4), algumas tendências esperadas para nossas amostras.

Inicialmente, percebemos que no modelo de Zhang e Levy menores valores de  $\lambda_s$  sempre resultam em maiores valores de GMR (3.8-B). O parâmetro  $\lambda_s$  está associado com a rugosidade da interface partícula-matriz, o que indica que interfaces com maior rugosidade (que diminuem o livre caminho médio  $\lambda_s$ ) aumentam a GMR. Além disso, o modelo de Zhang e Levy prevê que distribuições de tamanho com larguras menores otimizam a GMR. Este fato também está ilustrado na fig. 3.9, onde mostramos algumas curvas de GMR em função do campo, para diferentes valores de  $\sigma$ , utilizando os mesmos parâmetros empregadas nas demais curvas. Os gráficos indicam a existência de um diâmetro ótimo para a GMR. Todavia, o modelo de Zhang e Levy não prevê a possibilidade de momentos magnéticos dos átomos de

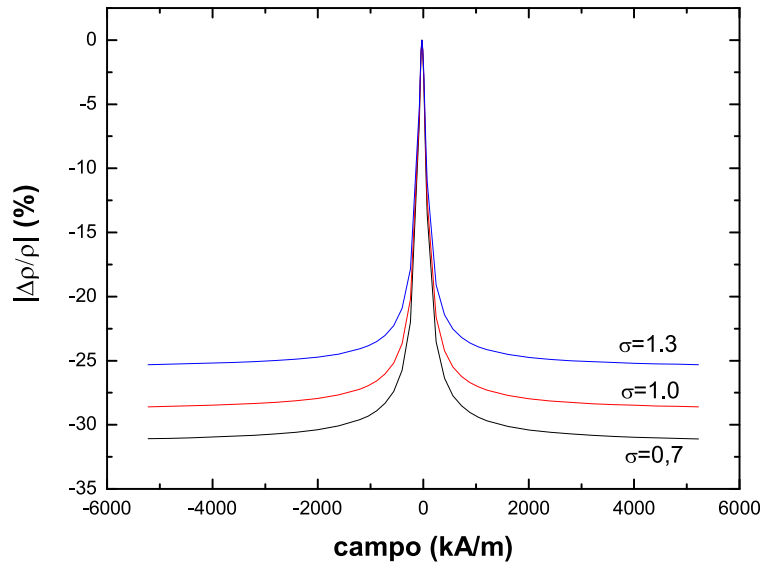


Figura 3.9: Variação da magnetoresistência em função do campo para diversos valores de largura da distribuição de tamanhos. Percebe-se que o máximo de GMR alcançado sempre diminui para distribuições mais largas.

Co de partículas muito pequenas (com menos 100 átomos) terem seus momentos reduzidos pela interação com a matriz. Esse fato já foi observado experimentalmente [39] e existem estudos teóricos que também prevêem esse comportamento [72, 73, 74]. Assim sendo, é de se esperar que o diâmetro que otimize a GMR, seja deslocado para maiores valores, em relação àqueles mostrados na fig. 3.8-A. Na fig. 3.8-B mostramos a dependência da GMR para diversos valores de diâmetros médios de partículas (todos com uma distribuição log-normal de largura  $\sigma = 1$ ) em função da relação entre a distância interatômica e o livre caminho médio  $\lambda_s$ . Percebe-se que o modelo de Zhang e Levy prevê que para partículas com o mesmo diâmetro médio, será  $\lambda_s$  um fator determinante na GMR, sendo esta última aumenta para valores decrescentes de  $\lambda_s$ . Esse fato será utilizado na discussão dos resultados que apresentaremos no capítulo 4.

### 3.3 Considerações finais acerca de ajustes

Dado o grande número de parâmetros envolvidos no ajuste das curvas de GMR, a estratégia que utilizamos foi de ajustar inicialmente as curvas de magnetização quando dispúnhamos destas. Dessa forma encontramos os parâmetros da log-normal,  $N$  (que não é utilizado para o ajuste de GMR),  $V_C$ ,  $H_C$ . O valor de  $S$  que aparece na parte

referente às partículas bloqueadas mantivemos fixo, uma vez que a magnetização remanente é obtida diretamente da curva experimental e a magnetização de saturação é determinada pelos parâmetros mencionados anteriormente. Além disso, para o ajuste das curvas de GMR, procuramos fixar alguns valores de parâmetros que são obtidas da literatura e devem se aplicar também às nossas amostras. À medida que apresentamos os resultados para os diversos sistemas que estudamos nos capítulos que seguem, maiores detalhes acerca do procedimento de ajuste específico para cada caso serão fornecidos.

### 3.4 Conclusões

Diversas medidas magnéticas podem ser empregadas na caracterização de sólidos granulares magnéticos. Dessas técnicas podemos extrair informações tanto das propriedades magnéticas, quanto estruturais das amostras. As teorias mostradas aqui para descrever a análise que é feita dessas medidas não leva em consideração a interação entre as partículas, e conforme será discutido em capítulos posteriores, o erro que cometemos ao assumir esses modelos depende do sistema estudado. De qualquer maneira, as considerações teóricas expressas nesse capítulo serão aplicadas aos sistemas que estudamos ao longo dessa tese, comparando os resultados com aqueles obtidos por outras técnicas, quando possível.

## Capítulo 4

# Amostras Cobre-Cobalto tratadas por efeito Joule

*“It is wrong to think that the task of physics is to find out how Nature is. Physics concerns what we can say about Nature.”*

— Niels Bohr

### Introdução

Nesse capítulo relacionamos os resultados da caracterização estrutural e magnética de ligas granulares compostas por partículas de cobalto imersas em uma matriz de cobre. Para essas amostras, o tratamento térmico foi realizado por efeito Joule, ou seja, pela aplicação de uma corrente elétrica através das mesmas, conforme descrito adiante. Essas amostras são as que estudamos em maior profundidade, realizando medidas de EXAFS e XMCD, além de medidas magnéticas (magnetização em função do campo e GMR). Dividimos a apresentação dos resultados em seções que discutem separadamente os resultados da caracterização magnética, de EXAFS e de XMCD. Além disso, procuramos relacionar os resultados de EXAFS sobre as características estruturais desses materiais com as suas propriedades de magnetoresistência gigante.

## 4.1 Descrição das amostras

As amostras são fitas metálicas produzidas por *melt-spinning* (ver seção 1.1) no Instituto Galileo Ferraris, Torino, Itália. Essas fitas têm espessura de aproximadamente  $50\ \mu\text{m}$  e largura de 5 mm. Trabalhamos com quatro concentrações distintas de cobalto: 3, 10, 12, e 25% em concentração atômica. Nas próximas seções faremos referência a essas amostras por  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ ,  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{88}$  e  $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}$ , respectivamente. Cada série de amostras foi tratada por efeito Joule no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, do Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP[75]. O tratamento consistiu na passagem de uma corrente elétrica de valor constante durante um minuto, sob vácuo. Dessa forma, além da concentração de cobalto, cada amostra também é identificada pela corrente elétrica utilizada no tratamento térmico. Para as amostras não tratadas utilizaremos a descrição 0 A nos gráficos que mostraremos nas seções seguintes.

Alguns comentários devem ser feitos sobre a escolha do tratamento térmico por efeito Joule, realizado nessas amostras. A mobilidade dos átomos de Co na matriz de Cu pode ser dramaticamente aumentada através de tratamentos térmicos adequados, o que leva à difusão e segregação dos átomos de Co, formando partículas. Devemos recordar que Co é imiscível em Cu à temperatura ambiente, daí a tendência daqueles átomos em segregar e formar partículas. O tratamento térmico tradicional é realizado em fornos, com o controle das taxas de aquecimento e resfriamento, além do valor final de temperatura e intervalo de tempo utilizado no tratamento térmico. Todos estes fatores influenciam as propriedades estruturais (e por conseguinte, as magnéticas e de transporte) finais da amostra tratada. No nosso caso, ao invés de utilizarmos um tratamento térmico convencional, foi empregado tratamento por efeito Joule, que fornece a energia necessária para dar mobilidade aos átomos do material em um período curto de tempo. O aquecimento Joule em vácuo propicia taxas de aquecimento superiores às aquelas obtidas em fornos convencionais. Certamente esse processo somente pode ser utilizado em amostras metálicas, mas nesses casos taxas de 50 a 200 K/s podem ser obtidas [12]. No tratamento Joule, a amostra é mantida sob vácuo (da ordem de  $10^{-6}$  mbar para os resultados mostrados aqui) e aquecida pela dissipação de calor devido à passagem de uma corrente elétrica através de seu comprimento. Em geral existem quatro eletrodos em contato com a amostra, dois que formam o circuito de corrente, e outros dois que monitoram a voltagem sobre a fita, permitindo acompanhar a evolução da resistividade da mesma. Um desenho adequado desses eletrodos, permite que a condução térmica através dos mesmos

seja desprezível em relação às perdas de calor por radiação. Devemos ressaltar que nesses casos as perdas por radiação têm predominância devido ao formato da amostra (fitas) que possui uma grande relação superfície/volume. Quando uma corrente fixa atravessa a amostra, a temperatura cresce rapidamente, e por se tratar de um sistema metálico, a resistência elétrica também aumenta, até atingir um estado estacionário, onde todo o calor devido ao efeito Joule é dissipado sob forma de radiação [76]. Nessas condições, o estado estacionário é alcançado em poucos segundos após a aplicação da corrente elétrica, e a temperatura se mantém praticamente constante em praticamente todo o comprimento da amostra. Dessa forma, existe uma relação direta entre a corrente elétrica utilizada no processo de tratamento por efeito Joule e a temperatura final da amostra. Na realidade, a temperatura aumenta com o aumento da corrente utilizada mesmo no caso em que a amostra passa por transformações estruturais que venham a reduzir a resistividade da mesma [77], sendo que nesse caso certamente a curva de calibração corrente-temperatura é alterada, mas se mantém sempre positiva. Além disso, é interessante notar que já foram feitos estudos comparando tratamentos térmicos convencionais e por efeito Joule [13, 78]. Em um desses trabalhos foi observado que além do comportamento em função da temperatura de tratamento ter um comportamento semelhante àquele das amostras tratadas por efeito Joule, podemos observar que um valor de GMR maior é alcançado nas amostras tratadas por efeito Joule [78]. Maiores detalhes sobre tratamento térmico por efeito Joule podem ser encontrados nas referências [12, 76, 77, 75].

## 4.2 Caracterização magnética e de transporte do sistema CoCu tratado por efeito Joule

Realizamos diversas medidas magnéticas nas amostras  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ , a saber, magnetização em função do campo (a 4 K e 300 K), TRM e ZFC-FC. Além disso obtivemos curvas de GMR em função do campo, a temperatura ambiente e a 4K. A idéia subjacente à caracterização magnética é obter informações estruturais a partir das mesmas. Conforme descrito na seção 3.2.3, análise desses resultados fornece a descrição da curva de distribuição de volumes das partículas de cobalto nas amostras, a partir da qual podemos encontrar o volume médio das partículas (além de informações sobre a largura da distribuição de volumes). A intenção desse tipo de caracterização é relacionar as propriedades de transporte (GMR) com as propriedades estruturais das amostras, o que será feito na seção (4.5).

### 4.2.1 Resultados do ajuste das curvas de magnetização

Nas figuras 4.1 e 4.2 são mostrados gráficos com medidas de magnetização em função do campo para as amostras CoCu tratadas por efeito Joule (medidas realizadas a 300 K e 4 K respectivamente). Estas medidas foram realizadas somente para algumas amostras com 10% atômico de cobalto. Também mostramos detalhes em torno da origem, onde se pode observar a presença de histerese magnética em todas as amostras, mesmo a temperatura ambiente. No caso de medidas a 300 K podemos observar uma evolução de acordo com a corrente elétrica utilizada no tratamento térmico. Para correntes maiores de tratamento, a curva de magnetização se aproxima cada vez mais da saturação com a aplicação de campos cada vez menores. Este comportamento é uma indicação da coalescência dos átomos de cobalto. Tratamentos térmicos mais intensos permitem que se formem partículas magnéticas maiores. Essas partículas, ainda que sejam monodomínios magnéticos, sofrem menor influência da temperatura e se alinham mais facilmente com o campo magnético. A presença de histerese nessas curvas vem sendo motivo de estudo (ver por exemplo [79]) e pode ser atribuída a dois fatores diferentes. O primeiro desses fatores é a formação de partículas grandes o suficiente para que deixem de ser monodomínio (em geral da ordem de algumas dezenas de nanômetros [80]). O segundo fator que pode dar origem à histerese observada, é a interação entre as partículas de cobalto [79]. A 4 K as variações não são tão marcantes, pois nesse caso, a energia térmica não é suficiente para desalinhar as partículas em relação ao campo magnético. Assim, mesmo com campos menores, rapidamente a curva de magnetização se aproxima da saturação.

Realizamos a análise mostrada na seção 3.2.1, que ajusta curvas de magnetização com uma função que separa a contribuição das fases superparamagnética e ferromagnética\*. Um exemplo desse tipo de ajuste se encontra na figura 4.3. Os resultados obtidos desses ajustes podem ser separados em independentes ou dependentes da temperatura. No primeiro caso estão a mediana e largura da distribuição de volumes, o número de partículas por volume e a constante de anisotropia (encontrada a partir do volume de bloqueio). Já o campo coercivo  $H_c$  e a magnetização de saturação  $I_s$  são parâmetros que variam com a temperatura. É importante diferenciar o significado dos parâmetros  $I_s$  e  $M_s$ : o primeiro se trata da magnetização de saturação do material magnético que compõe o sólido granular (cobalto neste caso)

---

\*Os ajustes aqui apresentados foram realizados no programa Origin 7.0. Este programa permite que rotinas escritas em linguagem C sejam usadas como funções que são ajustadas utilizando uma rotina pronta baseada no algoritmo de Levenberg-Marquardt.

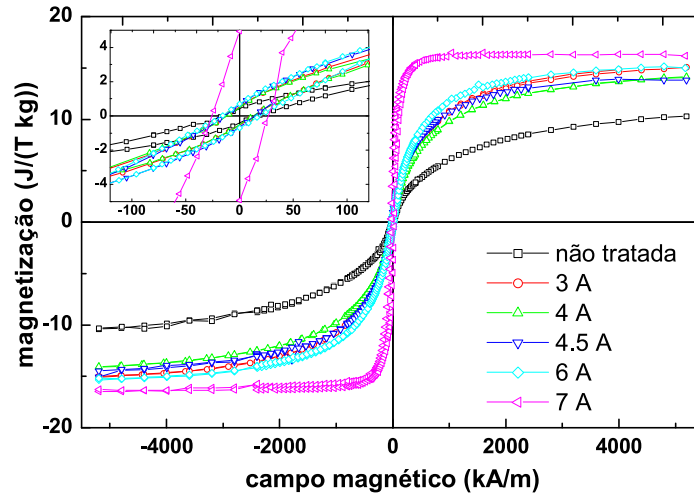


Figura 4.1: Medidas de magnetização em função do campo para as amostras de cobre-cobalto, realizadas a 300 K. No detalhe mostramos uma ampliação em torno da origem a fim de destacar a presença de histerese em todas as medidas.

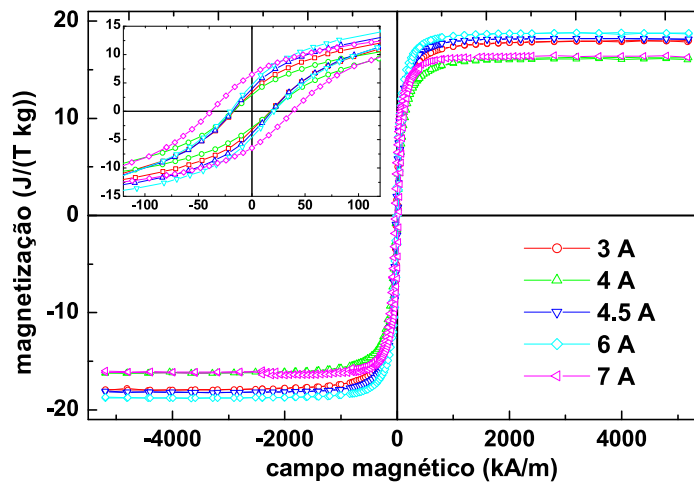


Figura 4.2: Medidas de magnetização em função do campo para as amostras de cobre-cobalto, realizadas a 4 K. No detalhe mostramos uma ampliação em torno da origem a fim de destacar a presença de histerese em todas as medidas.

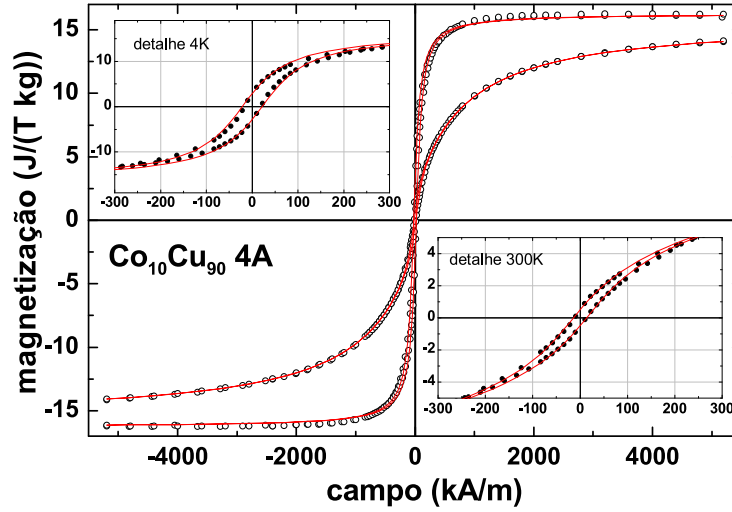


Figura 4.3: Ajuste das curvas de magnetização a 4 K e 300 K para a amostra  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada a 6A. Nas ampliações são mostradas as regiões em torno da origem para ilustrar a qualidade do ajuste na região que apresenta histerese.

e idealmente é idêntico àquele do material massivo. Por outro lado,  $M_s$  é a magnetização de saturação da liga, e depende da concentração de material magnético na mesma. Além disso,  $I_s$  é um valor que depende da temperatura e vai a zero na temperatura de Curie  $T_C$  do material. No caso do cobalto massivo,  $T_C = 1404 \text{ K}$ , e a variação de  $I_s$  entre 0 K e 300 K é menor que 2%. Mas no caso de partículas,  $T_C$  pode ser sensivelmente menor do que no material massivo [81, 82], o que significa que reduções maiores do que a esperada para o cobalto puro podem acontecer. Por esse motivo, nos ajustes que realizamos, mantivemos a magnetização de saturação do cobalto a 4 K igual ao valor encontrado na literatura. Como nossos resultados de EXAFS mostraram que os átomos de Co estão na estrutura FCC (ver seção 4.3.2), utilizamos o valor encontrado para essa fase do Co, ou seja,  $I_s^{4\text{K}} = 1,466 \cdot 10^6 \text{ A/m}$ . Já a magnetização de saturação do cobalto a 300 K,  $I_s^{300\text{K}}$ , foi deixada como um parâmetro de ajuste. Os parâmetros independentes da temperatura são mostrados na tabela 4.1 enquanto aqueles que dependem da temperatura são mostrados na tabela 4.2. Os valores de  $M_R^{4\text{K}}$  e  $M_R^{300\text{K}}$  mostrados na tabela 4.2 foram obtidos diretamente da curva de magnetização e foram mantidos fixos durante o ajuste.

Alguns comentários sobre os erros obtidos desses ajustes: a dependência entre os parâmetros que definem a log-normal é grande, bem como a dependência desses com a magnetização de saturação. Isso limita a precisão dos resultados. Para os resultados de mediana, o erro é sempre em torno de  $\pm 20\%$ ; para larguras da distribuição, concentração de partículas e constante de anisotropia, o erro é em

|             | $N$<br>( $10^{21} \frac{\text{partículas}}{\text{kg}}$ ) | $\langle V \rangle$<br>( $\text{nm}^3$ ) | $\sigma$ | $K$<br>( $10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ ) |
|-------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------|
| não tratada | 9,2                                                      | 0,4                                      | 1,5      | 4,5                                           |
| 3 A         | 2,7                                                      | 2,6                                      | 1,0      | 3,1                                           |
| 4 A         | 2,6                                                      | 2,8                                      | 0,9      | 8,6                                           |
| 4,5 A       | 2,2                                                      | 3,2                                      | 1,1      | 3,8                                           |
| 6 A         | 1,6                                                      | 6,0                                      | 0,8      | 5,9                                           |
| 7 A         | 0,3                                                      | 40                                       | 0,1      | 4,0                                           |

Tabela 4.1: Resultados obtidos para o ajuste das curvas de magnetização das amostras  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . Estão listados os parâmetros que independem da temperatura.

|             | $M_R^{4\text{ K}}$<br>( $\frac{\text{J}}{\text{T kg}}$ ) | $M_R^{300\text{ K}}$<br>( $\frac{\text{J}}{\text{T kg}}$ ) | $H_c^{4\text{ K}}$<br>( $\frac{\text{A}}{\text{m}}$ ) | $H_c^{300\text{ K}}$<br>( $\frac{\text{A}}{\text{m}}$ ) | $I_s^{300\text{ K}}$<br>( $10^6 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ ) |
|-------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| não tratada | —                                                        | 0,45                                                       | —                                                     | 33,9                                                    | 1,40                                                         |
| 3 A         | 3,3                                                      | 0,53                                                       | 20,1                                                  | 31,3                                                    | 1,37                                                         |
| 4 A         | 2,9                                                      | 0,50                                                       | 21,6                                                  | 18,5                                                    | 1,41                                                         |
| 4,5 A       | 4,1                                                      | 0,65                                                       | 22,4                                                  | 27,6                                                    | 1,26                                                         |
| 6 A         | 4,7                                                      | 0,67                                                       | 24,4                                                  | 28,4                                                    | 1,25                                                         |
| 7 A         | 6,5                                                      | 4,9                                                        | 41,0                                                  | 29,4                                                    | 1,46                                                         |

Tabela 4.2: Resultados obtidos para o ajuste das curvas de magnetização das amostras  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . Estão listados os parâmetros que dependem da temperatura.

torno de  $\pm 10\%$ ; os campos coercivos apresentados aqui têm um erro de  $\pm 1\%$  a 4 K e  $\pm 15\%$  a 300 K. Todos esses valores correspondem a um intervalo de confiança de 68% no ajuste e valem para todas as amostras, exceto a tratada a 7 A. O ajuste dessa amostra é problemático, e mesmo após várias tentativas os erros foram sempre maiores que o próprio resultado. Nossa conclusão é que a amostra tratada com 7 A se comporta como o material massivo. Sendo assim, embora os resultados obtidos no ajuste dessa amostra possam ser encontrados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.4, optamos por excluí-la de nossas discussões.

A partir dos resultados mostrados na tabela 4.1 podemos encontrar outras informações importantes sobre as amostras. De posse dos valores da mediana e da largura da distribuição de volumes, teremos que o volume médio,  $\bar{V}$ , será dado pela equação (3.17). Levando em conta a discussão feita na seção 3.1.4 sobre mudanças de distribuição de volumes para distribuição de diâmetros, podemos também encontrar o diâmetro médio  $\bar{D}$  das partículas. A partir dos valores encontrados para a anisotropia, utilizando a eq. (3.6) determinamos o volume de bloqueio  $V_c^\dagger$ . Além

<sup>†</sup>Na realidade o ajuste fornece diretamente o valor de  $V_c$ , mas no programa, a rotina o converte para a constante de anisotropia  $K$ .

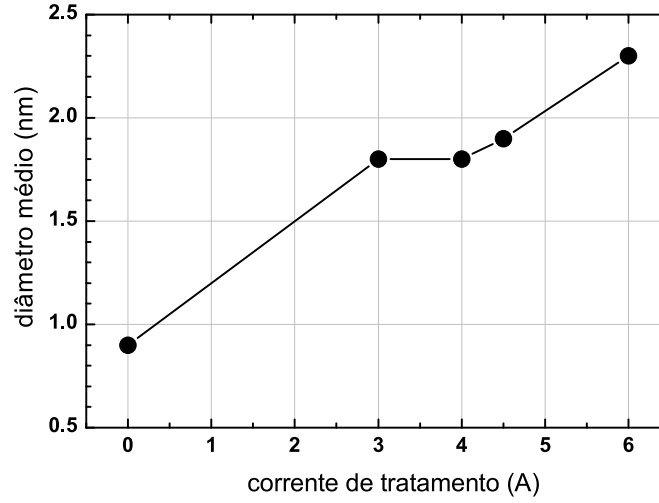


Figura 4.4: Diâmetro médio das partículas de Co na matriz de Cu, em função da corrente de tratamento térmico.

|             | $\bar{V}$          | $V_c^{4K}$         | $V_c^{300K}$       | $\bar{D}$ | $c$            | $\bar{d}$ |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|----------------|-----------|
|             | (nm <sup>3</sup> ) | (nm <sup>3</sup> ) | (nm <sup>3</sup> ) | (nm)      | (% atômico Co) | (nm)      |
| não tratada | 1,1                | —                  | 23                 | 0,9       | 9,0            | 2,2       |
| 3 A         | 4,5                | 0,4                | 33                 | 1,8       | 10,9           | 7,2       |
| 4 A         | 4,2                | 0,2                | 12                 | 1,8       | 9,9            | 7,3       |
| 4,5 A       | 5,6                | 0,4                | 27                 | 1,9       | 11,2           | 7,7       |
| 6 A         | 8,0                | 0,2                | 18                 | 2,3       | 11,6           | 8,5       |

Tabela 4.3: Resultados obtidos a partir das informações mostradas na tabela 4.1.  $\bar{V}$  é o volume médio das partículas,  $V_c^{4K}$  e  $V_c^{300K}$  são os volumes de bloqueio para medidas a 4 e 300 K respectivamente,  $\bar{D}$  é o diâmetro médio,  $c$  é a concentração atômica de cobalto (comparar com o valor nominal de 10%) e  $d$  é a distância média entre as partículas.

disso, a concentração de partículas é dada por  $N = c/\bar{V}$ , onde  $c$  é a concentração de cobalto nas amostras, que pode ser calculada e comparada com a concentração nominal das mesmas. A partir da concentração de partículas da amostra  $N$ , podemos encontrar a distância média entre as partículas através de  $\bar{d} = \sqrt[3]{1/N}$ , uma vez que podemos interpretar  $1/N$  como o volume de um cubo, em cujo centro se encontra a partícula. Essas informações estão reunidas na tabela 4.3. Na fig. 4.4 mostramos o gráfico de  $\bar{D}$  em função do tratamento térmico.

Podemos também calcular o valor da magnetização de saturação para cada componente (superparamagnética e ferromagnética), que serão dadas pelos valores das respectivas integrais na eq. (3.21) para campos infinitos, o que é equivalente a igualar as funções de Langevin (eq. (3.8)) e ferromagnética (eq. (3.13)) à unidade. Esses resultados dependerão da temperatura através da dependência da magnetiza-

|             | a 4 K              |                   |                      | a 300 K            |                   |                      |
|-------------|--------------------|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------|----------------------|
|             | $M_s^{\text{SPM}}$ | $M_s^{\text{FM}}$ | $M_s^{\text{TOTAL}}$ | $M_s^{\text{SPM}}$ | $M_s^{\text{FM}}$ | $M_s^{\text{TOTAL}}$ |
| não tratada | —                  | —                 | —                    | 12,9               | 1,2               | 14,0                 |
| 3 A         | 0,1                | 18,0              | 18,0                 | 15,5               | 1,3               | 16,8                 |
| 4 A         | 0,0                | 16,3              | 16,3                 | 11,8               | 3,9               | 15,7                 |
| 4,5 A       | 0,0                | 18,4              | 18,4                 | 13,1               | 2,7               | 15,8                 |
| 6 A         | 0,0                | 19,1              | 19,1                 | 12,0               | 4,2               | 16,2                 |
| 7 A         | 0,0                | 16,6              | 16,6                 | 0,0                | 16,5              | 16,5                 |

*Tabela 4.4: Magnetização de saturação das componentes superparamagnética e ferromagnética para as duas temperaturas de medida. Todos os valores são expressos em  $J/(T \text{ kg})$  (que é numericamente igual a  $\text{emu/g}$ ).*

ção de saturação do cobalto  $I_s$  e através da variação do volume de bloqueio com a temperatura. Os resultados obtidos estão relacionados na tabela 4.4.

Os resultados mostrados até aqui podem ser interpretados como consequência da formação e aumento do volume das partículas de cobalto com o acréscimo da corrente de tratamento térmico. Os resultados da tab. 4.1 mostram o que já se esperava: com a aumento da corrente de tratamento o volume das partículas aumenta, diminuindo a concentração das mesmas nas amostras e aumentando a distância inter-partículas. Entretanto, também podemos verificar que o tratamento térmico homogeneiza a distribuição de volumes, pois para correntes de tratamento maiores, encontramos uma distribuição mais estreita. Na fig. 4.5-A mostramos as curvas de distribuição. Alternativamente, na fig. 4.5-B mostramos a mesma figura em escalas logarítmicas. Se levarmos em consideração que o diâmetro de um átomo de cobalto metálico é de aproximadamente 0,25 nm valores menores que esse indicados no gráfico não tem significado físico. Para distribuições com volumes muito pequenos, a função log-normal já não é adequada. Entretanto, os resultados ainda fornecem informações importantes. Por outro lado levar em conta a discretização do volume para o limite inferior da distribuição complicaria demasiado os modelos. De qualquer maneira, tomando a curva mostrada para a amostra não tratada, a área da mesma, integrada de 0 até 0,25 nm, equivale a apenas 0,5% da área total mostrada na figura.

Em relação ao valor da constante de anisotropia, este se encontra sistematicamente acima daquele encontrado para o cobalto massivo ( $7 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ ), sendo que nossos valores são aproximadamente uma ordem de grandeza superiores a esse valor. Entretanto, na literatura existe a sugestão que valores até duas ordens de grandezas superiores àquele do cobalto puro podem ser atribuídos às dimensões reduzidas dessas partículas [3, 68]. Uma justificativa para esse acréscimo na constante de

anisotropia é o fato que existem basicamente três contribuições para a mesma, a saber<sup>‡</sup>: i) anisotropia magnetocristalina, que é proporcional ao volume da partícula; ii) anisotropia devido às tensões exercidas sobre a partícula iii) anisotropia de forma. Estas últimas são proporcionais às dimensões lineares da partícula, que estão ligadas à superfície da mesma. Os valores por átomo da anisotropia de forma e devido às tensões é maior que o valor por átomo da anisotropia magnetocristalina, mas como em geral a relação superfície/volume é pequena nos materiais massivos, a anisotropia total é dominada pelo efeito magnetocristalino. A situação é muito diferente para partículas nanométricas, onde a relação superfície/volume é acentuada<sup>§</sup>, resultando em uma contribuição com peso maior da componente de forma e devido às tensões, para a anisotropia total.

#### 4.2.2 Resultados da análise das medidas de GMR

As curvas de magnetoresistência obtidas em nossos experimentos são mostradas na fig. 4.6<sup>¶</sup>. Para correlacionar com os resultados obtidos das curvas de magnetização, as medidas de GMR também foram realizadas a 4 K e 300 K. A definição de magnetoresistência percentual que adotamos é semelhante àquela feita na seção 3.2.4, e lê-se

$$GMR(\%) = 100 \times \frac{\rho(H) - \rho(H_c)}{\rho(H_c)} \quad (4.1)$$

Na fig. 4.7 mostramos a variação da magnetoresistência máxima que obtivemos em função da corrente de tratamento térmico. Percebe-se que o valor máximo de GMR obtido não varia monotonicamente com o aumento da corrente de tratamento Joule. Para a amostra não tratada temos já a presença de um valor apreciável de GMR, que cai para a amostra tratada com 3 A. A GMR máxima é obtida para a

---

<sup>‡</sup>Uma discussão mais profunda sobre as diversas contribuições para a energia de anisotropia (incluindo outros tipos não mencionados aqui) pode ser encontrada no capítulo 7 e seção 8.5 da referência [1].

<sup>§</sup>A relação superfície/volume varia com o inverso do diâmetro da partícula; por exemplo uma partícula esférica de cobalto com volume de 5 nm tem em torno de 22% de seus átomos na superfície; ver tabela 4.8 adiante.

<sup>¶</sup>Alguns dos resultados mostrados da figura 4.6 apresentaram um fenômeno conhecido na literatura como *training effect*, que é a dependência do valor da GMR com a história magnética do material. Esse efeito por si já vem recebendo a atenção da comunidade de magnetismo [83], mas nós não nos aprofundaremos aqui no mesmo, minimizando esse efeito efetuando alguns ciclos de magnetização sobre a amostra.

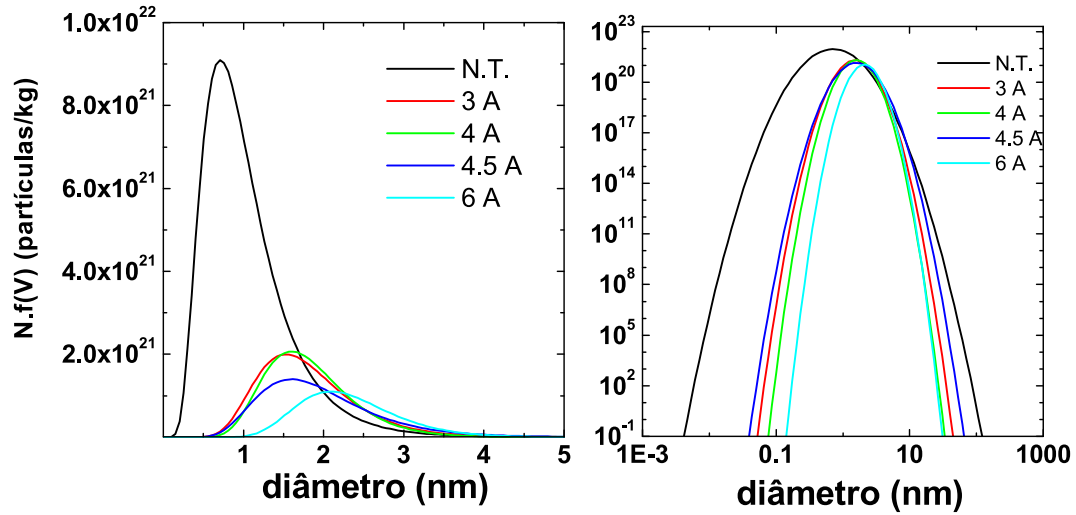


Figura 4.5: Curvas log-normal de distribuição de diâmetros, obtidas a partir dos resultados mostrados na tabela 4.1, representados tanto em escalas lineares quanto logarítmicas. Para calcular essas curvas utilizamos o fato da largura da distribuição de diâmetros ser um terço daquela da distribuição de volumes (conforme discutido na seção 3.1.4).

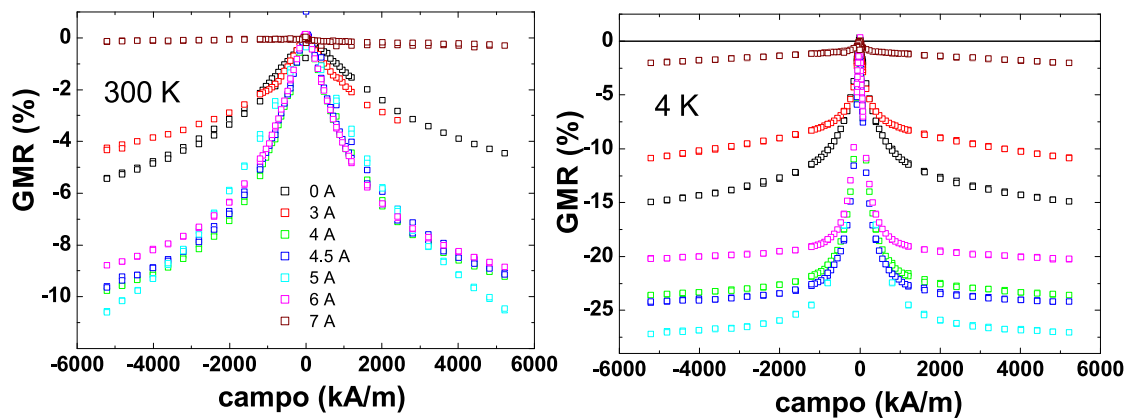


Figura 4.6: Medidas de GMR para as amostras de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ , a temperatura ambiente e a 4 K.

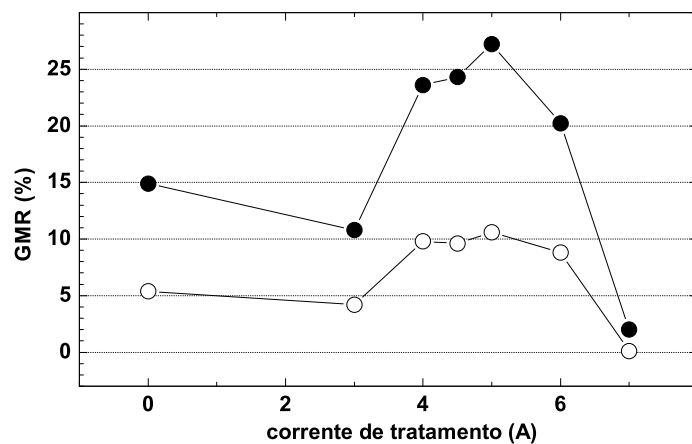


Figura 4.7: Valor máximo de GMR em função da corrente de tratamento.

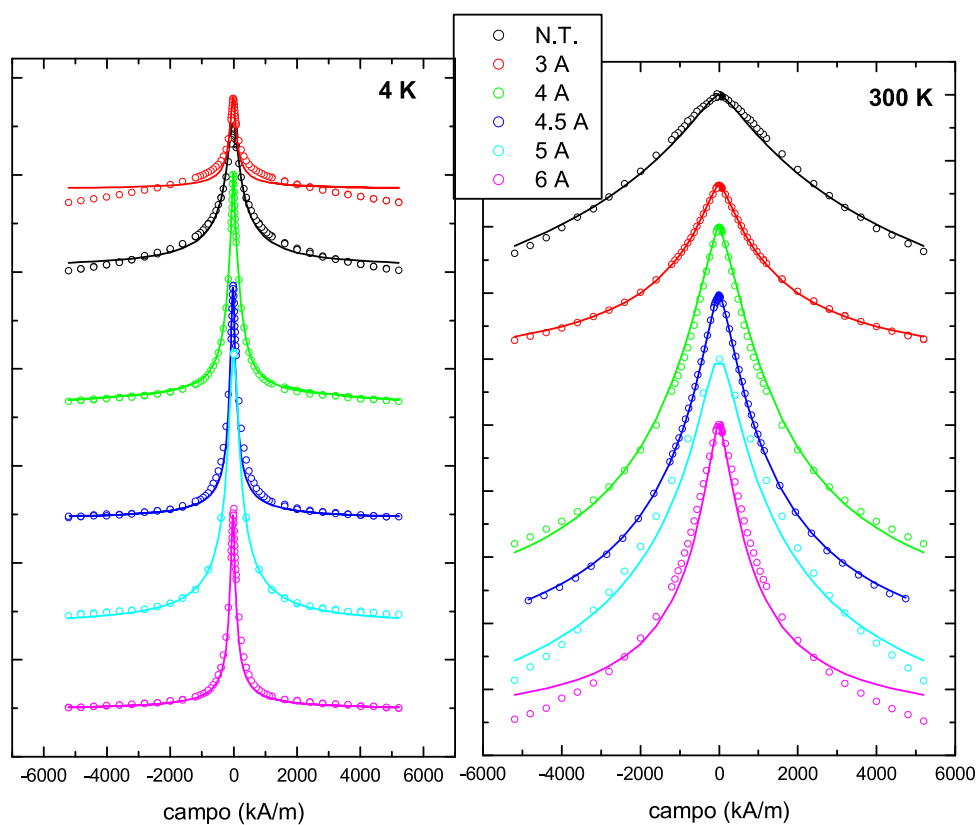


Figura 4.8: Resultados dos ajustes das curvas de magnetoresistência. Pontos representam dados experimentais, enquanto as linhas contínuas são os ajustes. Os dados estão deslocados verticalmente para melhor visualização.

corrente de tratamento de 5 A, atingindo cerca de 27% (em módulo) para as medidas a baixa temperatura. Seguindo com o acréscimo da corrente de tratamento, a GMR passa a diminuir, chegando a ter seu valor mínimo para a amostra tratada com 7 A, que como já mencionamos anteriormente, se comporta como o Co massivo. Isso já vem sendo observado desde a descoberta do fenômeno, e é explicado pelo acréscimo de temperatura propiciar o surgimento de mágnons que espalham os elétrons de condução levando a uma mudança em seus spin (processo conhecido como *spin flip*). Essa mudança de spin dos elétrons de condução gera uma mistura entre os dois canais de condução (conforme explicado na seção 1.3). Além disso, no caso dos materiais granulares, o aumento da temperatura implica no aumento da fase superparamagnética e, portanto, numa dificuldade maior para alinhar os momentos das partículas. Outros fatores contribuem para que a GMR diminua com o aumento da temperatura. Maiores detalhes, incluindo um modelo fenomenológico para quantificar esse processo, podem ser encontrados na referência [84].

Para obtermos informações quantitativas acerca das medidas de GMR, utilizamos a eq. (3.50), onde substituímos as equações (3.54) e (3.55) para ajustarmos nossos dados experimentais. A equação resultante tem diversos parâmetros, o que nos leva a procurar vínculos entre os mesmos, ou fixar outros que sejam conhecidos. No nosso caso, utilizamos os parâmetros da curva log-normal, bem como  $H_c$  e  $K$ , que obtivemos do ajuste das curvas de magnetização nessas mesmas amostras (tabs. 4.1 e 4.2). Como distância interatômica nas partículas, utilizamos 0,2504 nm, que é o valor para o Co FCC. Além disso utilizamos o procedimento descrito na referência [26], onde os autores utilizaram valores já conhecidos de  $\lambda_{nm}$ ,  $\lambda_m$ ,  $p_b$  e  $p_s$ , encontrados para ajustes semelhantes em multicamadas de Co-Cu.

No caso das multicamadas as espessuras das camadas (que em geral são bem controladas) são os parâmetros fixos no ajuste, resultando nos livres caminhos médios, que em princípio devem ser os mesmos para os sólidos granulares. Dessa forma, em nosso ajuste fixamos  $\lambda_{nm} = 25 \text{ nm}$ ,  $\lambda_m = 5 \text{ nm}$ ,  $p_b = 0,2$  e  $p_s = 0,52$ , sendo que esses dois últimos valores também são obtidos de ajustes da GMR em multicamadas em função das espessuras das camadas que as compõem. No caso de sólidos granulares, as grandezas equivalentes às espessuras nas multicamadas, são os parâmetros que descrevem a distribuição de volumes, que no nosso caso determinamos através dos ajustes das curvas de magnetização. Desta forma nos resta apenas um parâmetro livre:  $\lambda_s$ . Esse caminho médio é ligado ao espalhamento na interface da partícula com a matriz, e depende da rugosidade encontrada aí [24, 25]. Inicialmente

|             | $\lambda_s^{4\text{ K}}$<br>(nm) | $p_b^{300\text{ K}}$ | $p_b^{300\text{ K}}$ |
|-------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|
| não tratada | 3.7                              | 0.16                 | 0.42                 |
| 3 A         | 4.4                              | 0.15                 | 0.40                 |
| 4 A         | 1.5                              | 0.14                 | 0.36                 |
| 4,5 A       | 1.3                              | 0.13                 | 0.34                 |
| 5 A         | 1.0                              | 0.12                 | 0.31                 |
| 6 A         | 1.5                              | 0.13                 | 0.33                 |

*Tabela 4.5: Resultados dos ajustes das curvas de GMR. O procedimento empregado nesses ajustes encontra-se no texto.*

realizamos o ajuste para as medidas a 4 K (temperatura para qual os parâmetros mencionados anteriormente foram determinados). Esses ajustes estão mostrados na figura 4.8 e os valores obtidos de  $\lambda_s$  estão listados na tabela 4.5 (como um sobrescrito 4 K para enfatizar que se refere ao ajuste das curvas a baixa temperatura).

De posse desses valores passamos para o ajuste a 300 K. Todavia para essa temperatura não conhecemos nenhum dos parâmetros que eram conhecidos para as medidas a 4 K. Para prosseguir na análise fizemos a seguinte suposição: o aumento da temperatura implica na diminuição dos livres caminhos médios em razões iguais. Dessa maneira, analisando as definições dadas pelas equações (3.46) e (3.47), percebemos que uma variação proporcional em todos os livres caminhos médios não altera o resultado. Isso implica que a diminuição da GMR se deve a uma diminuição da razão entre espalhamento dependente e independente de spin, que se reflete em uma diminuição em  $p_b$  e  $p_s$ . Assim, no ajuste mantivemos o vínculo que ambos decrescem na mesma proporção, e os resultados obtidos estão mostrados na figura 4.8 e na tabela 4.5 (que levam o sobrescrito 300 K).

O procedimento para análise da curva tratada com 5 A foi completamente diferente pois para essa amostra não medimos a curva de magnetização da mesma. Dessa forma, consultando a tabela 4.1 verificamos quais seriam os parâmetros da mesma de forma que fossem intermediários às amostras tratadas com 4,5 e 6 A. Esses parâmetros serviram como pontos iniciais. Deixamos a mediana e a largura da distribuição log-normal variarem e fixamos  $K$  em  $5 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ . Também deixamos variar  $H_c$  e  $M_r$ . Assim encontramos os resultados a baixa temperatura (incluindo  $\lambda_s$  mostrado na tabela 4.5. Para o ajuste da curva a 300 K, fixamos a mediana e a largura da lognormal, além de  $\lambda_s$  nos valores encontrados a 4 K. Além disso, sem a curva de magnetização não podemos conhecer  $N$  (a concentração de partículas na amostra). Dessa forma não podemos determinar o valor de  $M_R$  mas só a razão

| $\langle V \rangle$ | $\sigma$ | $H_c^{4\text{ K}}$ | $H_c^{300\text{ K}}$ | $\frac{M_r^{4\text{ K}}}{M_s^{\text{FM}}}$ | $\frac{M_r^{300\text{ K}}}{M_s^{\text{FM}}}$ |
|---------------------|----------|--------------------|----------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| (nm <sup>3</sup> )  |          | (kA/m)             | (kA/m)               | ( $\frac{\text{J}}{\text{T kg}}$ )         | ( $\frac{\text{J}}{\text{T kg}}$ )           |
| 4.1                 | 1.0      | -1,9               | -6,0                 | -0.009                                     | -0.001                                       |

*Tabela 4.6: Resultados dos ajustes da curva de GMR para a amostra tratada a 5 A . O procedimento empregado no ajuste dessa amostra difere dos demais. Detalhes se encontram no texto.*

$M_R/M_S^{\text{FM}}$ . Permitimos que  $H_c$ ,  $M_R/M_S^{\text{FM}}$ ,  $p_b$  e  $p_s$  variassem, sendo esses os valores relatados nas tabelas 4.5 ( $p_b$  e  $p_s$ ) e 4.6 ( $\langle V \rangle$ ,  $\sigma$ ,  $H_c$  e  $M_R/M_S^{\text{FM}}$ ). Devemos observar que o ajuste corresponde muito bem aos dados experimentais, o que era esperado, uma vez que diversos parâmetros foram permitidos variar. No final encontramos valores negativos para  $H_c$  e  $M_r$ . Em geral isso é uma indicação que tomamos o ramo errado na curva de GMR para ajustar (lembrando que as curvas de GMR têm um pequena histerese). Mas esse efeito também pode vir de uma incompatibilidade dos parâmetros, que resulta em um situação onde  $M_R$  deveria ser maior do que  $M_S^{\text{FM}}$ . Por outro lado, mesmo que a qualidade visual do ajuste tenha sido muito boa, os erros encontrados foram muito elevados, chegando a dezenas de vezes o valor do próprio parâmetro.

Observando as figuras que mostram os resultados dos ajustes percebemos que nem todas as curvas experimentais são ajustadas por aquelas calculadas. Ajustes melhores podem ser conseguidos, principalmente variando os  $H_c$ ,  $M_R$  e os parâmetros que determinam a distribuição de tamanhos. Mas essa abordagem nos pareceu pouco justificável, e preferimos manter todos os resultados dos melhores ajustes conforme descrito anteriormente, baseados nos parâmetros obtidos das curvas de magnetização. Um procedimento similar pode ser encontrado na tese de doutorado de Fernando Ferrari [85].

### 4.3 Caracterização estrutural por espectroscopia de absorção de raios X

Nessa seção mostramos os resultados das medidas de EXAFS nas amostras CoCu. Aspectos básicos da técnica foram descritos no capítulo 2, em particular na seção 2.6. Aqui descrevemos detalhes e resultados da análise realizada. Então introduzimos um modelo estrutural para associar a distância média entre primeiros vizinhos, que obtivemos de EXAFS, com o diâmetro médio das partículas de cobalto. Nesse

modelo é possível também calcular a desordem estrutural estática e a desordem térmica, que somadas compõem o valor da desordem total, conhecida como fator de Debye-Waller em EXAFS.

Devemos ressaltar aqui que EXAFS é uma técnica de caracterização estrutural que apresenta grandes vantagens no estudo do sistema Co-Cu. As amostras interessantes do ponto de vista de transporte eletrônico são aquelas onde a concentração de Co na matriz de Cu é em torno ou menor que 30%, submetidas a tratamentos térmicos moderados (que portanto não permitem a segregação total dos átomos de Co em uma fase independente). Como veremos adiante, nessas amostras o Co assume a estrutura FCC. Nessa situação, a aplicação de difração de raios X nesses materiais normalmente só consegue informações sobre a matriz, uma vez que o parâmetro de redes do Cu (3,625 Å) e do Co (3,544 Å) difere de apenas 2%. Além disso, técnicas sensíveis ao contraste eletrônico entre partículas e matriz (caso de microscopia eletrônica ou espalhamento de raios X a baixos ângulos) não podem ser aplicadas com facilidade, dado a proximidade do Co ( $Z=27$ ) e Cu ( $Z=29$ ) na tabela periódica. Como EXAFS é uma técnica sensível ao elemento químico, é completamente possível obter informações separadas para o Co e para o Cu. Na verdade, conforme será mostrado, tanto o fato da estrutura cristalina muito semelhante, quanto o baixo contraste eletrônico se tornaram uma vantagem na aplicação de EXAFS nesse sistema.

### 4.3.1 Medidas e análise de EXAFS dos sólidos granulares Co-Cu

As medidas de EXAFS foram realizadas na linha XAS do LNLS, no modo transmissão, na borda K do Co (7709 eV). Além disso medimos padrões de cobalto e cobre para serem utilizados na análise dos dados. Exemplos dos espectros de absorção obtidos podem ser vistos na figura 4.9. Nessa figura está mostrado um intervalo de pouco menos de 500 eV acima da borda de absorção apenas para ressaltar as oscilações de EXAFS próximas à borda. Os espectros foram medidos até pelo menos 8500 eV, o que significa que temos dados experimentais em um intervalo de aproximadamente 800 eV acima da borda. A normalização dos espectros foi obtida subtraindo uma reta da pré-borda, e multiplicando todo o espectro para que as oscilações se dessem em torno de 1 no eixo normalizado. A borda de absorção de cada espectro foi determinada individualmente, através da raiz da segunda derivada do espectro.

De posse dos espectros normalizados e da energia  $E_0$  da borda de absorção, iso-

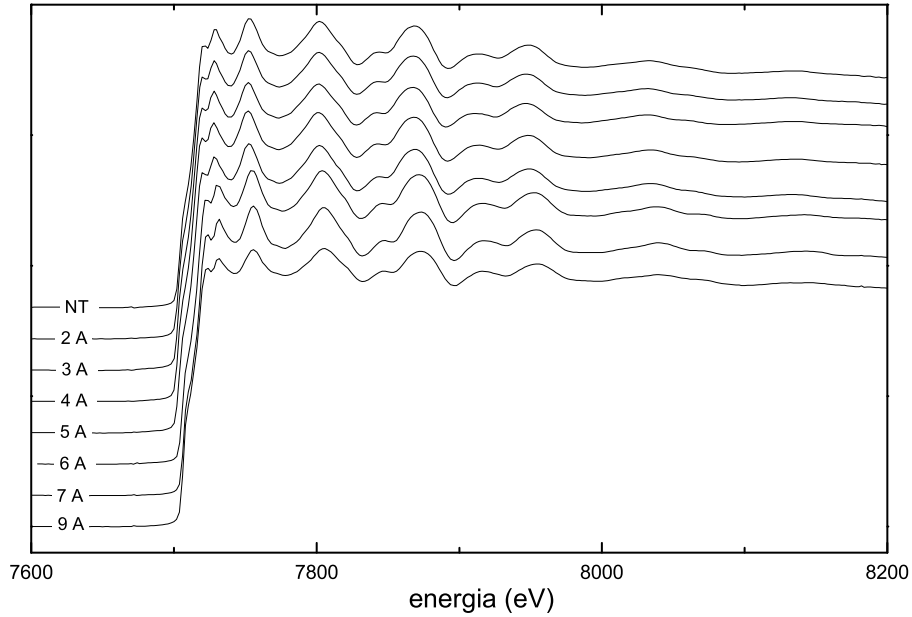


Figura 4.9: Espectros de absorção normalizados das amostras  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . Todas as amostras que medimos tinham espectros brutos muito semelhantes.

lamos as oscilações de EXAFS  $\chi(k)$ , ajustando uma função “spline” de 7 segmentos à região do espectro acima da borda (esta “spline” seria  $\mu_\alpha$ , conforme ilustrado na fig. 2.13). O ajuste das splines foi feito dando um peso em  $k^2$  para todo o espectro<sup>||</sup>. Mudamos a dependência de energia para módulo do vetor de onda dos foto-elétrons de acordo com a relação  $k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2}$ , onde  $E_0$  é a energia da borda de absorção conforme descrito anteriormente. Exemplos dos sinais  $\chi(k)$  obtidos são mostrados na fig. 4.10.

A partir dos sinais de EXAFS,  $\chi(k)$ , a análise prossegue com o cálculo das transformadas de Fourier (T.F.) correspondentes. No nosso caso, realizamos a T.F. com peso em  $k^1$ , utilizando uma janela de apodização<sup>\*\*</sup> do tipo Hanning com parâmetro 20. As transformadas de Fourier obtidas para as amostras  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  são mostradas na figura 4.11. No painel A dessa figura são mostradas as transformadas de Fourier dos padrões de Cu e Co, além de uma amostra ( $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratado a 7 A), para comparação. Chamamos a atenção para as diferenças de amplitudes dos picos referentes aos quartos vizinhos para o Cu e Co massivos. Percebe-se que para esses vizinhos, o

<sup>||</sup>É normal se multiplicar o espectro de absorção por uma potência de  $k$  (módulo do vetor de onda) a fim dar um peso maior para o sinal de  $k$  mais elevado. Esse tipo de procedimento pode ser adotado em diversas etapas na análise de EXAFS.

<sup>\*\*</sup>janelas de apodização são utilizadas para minimizar os efeitos do sinal finito  $\chi(k)$  sobre a transformada, que é definida de  $-\infty$  até  $+\infty$ . Essas janelas multiplicam todo o sinal, fazendo com que os extremos se anulem.

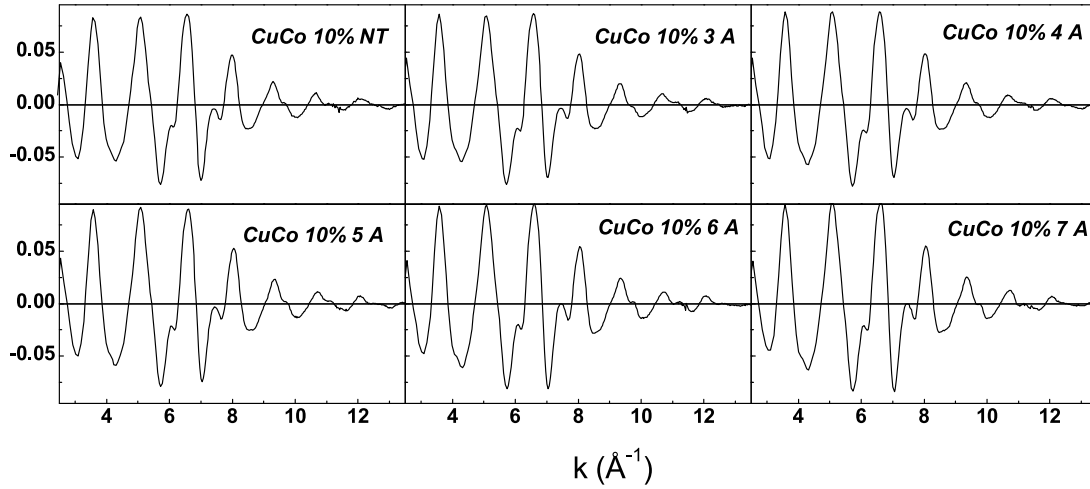


Figura 4.10: Oscilações de EXAFS isoladas para algumas amostras com 10% de Co.

pico presente na transformada do Cu é maior que o correspondente na transformada do Co. A área de um pico da T.F. é proporcional ao número de átomos que compõem aquela esfera, e tanto Cu quanto Co possuem vinte e quatro átomos na quarta esfera de vizinhos. Entretanto, as estruturas cristalinas do Cu e Co são diferentes, sendo FCC para o primeiro e HCP para o segundo. No caso de estruturas FCC, já é bem conhecido um efeito de espalhamento múltiplo, que acaba por aumentar o sinal da quarta esfera de vizinhos. Esse efeito é chamado de focalização e se deve ao fato de existir um átomo (da segunda esfera de vizinhos) entre o átomo absorvedor e os quartos vizinhos, todos alinhados. A presença de um átomo intermediário aumenta a amplitude efetiva com que um vizinho distante retroespalha, fazendo com que sua contribuição seja maior do que seria no caso de espalhamento simples. Essa característica pode ser utilizada para diferenciar as estruturas FCC e HCP.

Ainda em relação à fig. 4.11-A, percebemos que a T.F. da amostra  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  7 A também apresenta a amplitude de quartos vizinhos acentuada, o que nos permite concluir que a amostra tem simetria FCC. Os mesmo se pode concluir para as demais amostras, de acordo com a fig. 4.11-B, onde mostramos as respectivas transformadas de Fourier. Na realidade, apenas as amostras com 25% de Co, nos tratamentos mais intensos, apresentaram T.F. semelhante à do Co massivo. Na fig. 4.11-C mostramos a parte imaginária das T.F. de algumas amostras, juntamente com os padrões de Co e Cu. Percebemos que o sinal para as amostras se aproxima da curva do Co puro à medida que aumenta a corrente elétrica empregada no tratamento térmico. Esse comportamento indica uma diminuição na distância entre primeiros vizinhos, que interpretamos como uma consequência do aumento do tamanho das partículas com

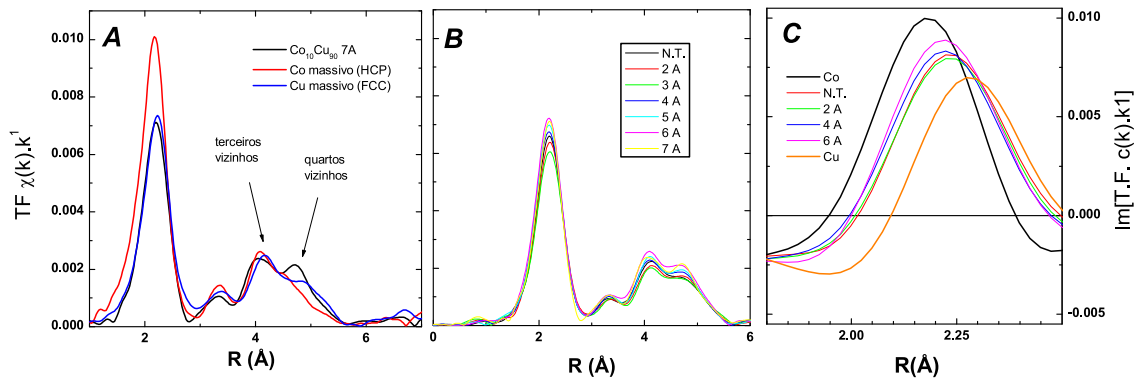


Figura 4.11: Transformadas de Fourier do sinal de EXAFS das amostras  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . Em A mostramos as transformadas do Cu e Co puros além de uma das amostras para comparação (tratada a 7A). Em B mostramos exemplos de transformadas de Fourier para algumas amostras representativas. Em C mostramos a parte imaginária das transformadas dos padrões e de algumas amostras.

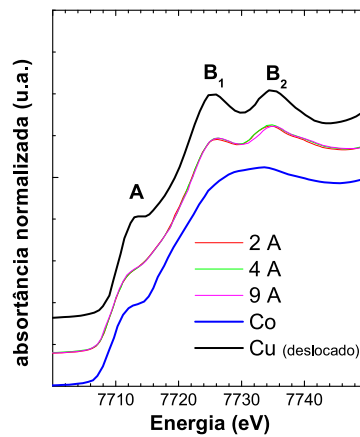


Figura 4.12: Espectros de XANES de algumas amostras representativas da série  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ .

o tratamento térmico. Tornaremos a esse ponto de forma quantitativa na próxima seção.

Resultados complementares para a determinação da estrutura cristalina das amostras são obtidos através do exame dos espectros de XANES mostrados na fig. 4.12. Inicialmente podemos comparar os sinais obtidos para os padrões de Co e Cu. Observamos dois picos característicos da estrutura FCC ( $B_1$  e  $B_2$ ) presentes no Cu (que foi deslocado em energia para se comparar com as medidas na borda do Co), enquanto que para o Co existe apenas uma oscilação larga nessa mesma região. Podemos observar que as amostras apresentam os mesmos picos presentes no Cu, o que corrobora nossa conclusão anterior, de que as partículas de Co têm estrutura FCC.

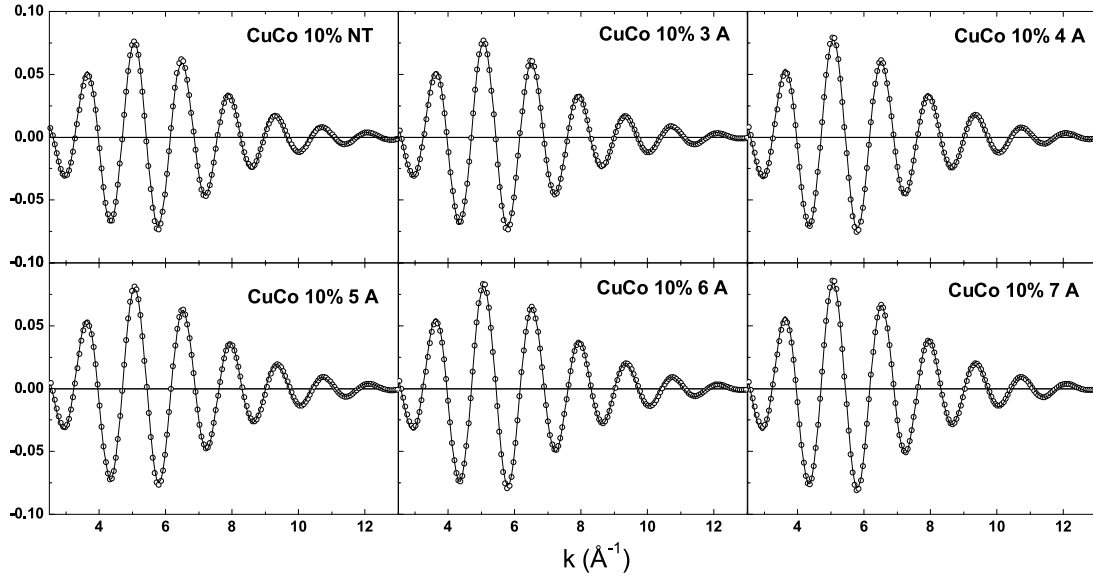


Figura 4.13: Exemplos de ajustes obtidos para o sistema  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ .

### 4.3.2 Resultados do ajuste da equação de EXAFS

O método da análise de medidas de EXAFS foi descrito na seção 2.6 e aqui apenas damos alguns detalhes sobre o mesmo. A análise das medidas foi feita ajustando-se a equação de EXAFS ao sinal extraído dos espectros para a esfera de coordenação de cada amostra, usando o programa WinXAS[86]. Para isolar apenas a contribuição da esfera de coordenação utilizamos o método de filtragem por transformada de Fourier. Utilizamos no ajuste a amplitude e fase de retroespalhamento do cobalto metálico padrão. No ajuste da equação de EXAFS podemos variar o número de coordenação ( $N$ ), a distância entre primeiros vizinhos ( $R$ ), o fator de Debye-Waller relativo ( $\Delta\sigma^2$ ) e o deslocamento da origem de energias ( $\Delta E_0$ ). Dada a semelhança entre as propriedades estruturais e eletrônicas do cobalto e do cobre, podemos presumir que os átomos de cobalto entram na matriz substituindo os átomos de cobre, de maneira que o número de vizinhos permanece inalterado (12 vizinhos no caso da estrutura FCC). Assim sendo, no ajuste fixamos  $N$  em 12. Alguns exemplos da qualidade dos ajustes obtidos podem ser vistos na fig. 4.13. Os resultados numéricos estão relacionados na tabela 4.7.

Da análise de EXAFS obtivemos valores para a distância entre primeiros vizinhos  $R$ , fator de Debye-Waller  $\Delta\sigma^2$  e deslocamento da origem de energias  $\Delta E_0$ . Para as amostras  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\Delta E_0$  variou entre 1,4 e 2,4 eV, enquanto que para as demais séries ficou sempre abaixo de 1,0 eV. Essas variações estão dentro do erro experimental. Os resultados mais interessantes são aqueles para  $R$  e  $\Delta\sigma^2$ , que são mostrados na

| $I_{Joule}$<br>(A)                | $R$<br>(Å) | $\sigma^2$<br>( $\times 10^{-4} \text{Å}^2$ ) | $\Delta E_K$<br>(eV) |
|-----------------------------------|------------|-----------------------------------------------|----------------------|
| Co <sub>3</sub> Cu <sub>97</sub>  |            |                                               |                      |
| 0                                 | 2.557      | 23                                            | 2.1                  |
| 2                                 | 2.552      | 23                                            | 1.6                  |
| 4                                 | 2.556      | 20                                            | 2.0                  |
| 4.5                               | 2.559      | 19                                            | 2.2                  |
| 5                                 | 2.555      | 24                                            | 2.4                  |
| 5.5                               | 2.543      | 22                                            | 1.6                  |
| 6                                 | 2.538      | 21                                            | 1.4                  |
| Co <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> |            |                                               |                      |
| 0                                 | 2.538      | 15                                            | 1.0                  |
| 2                                 | 2.530      | 17                                            | 0.6                  |
| 3                                 | 2.526      | 16                                            | 0.4                  |
| 4                                 | 2.521      | 14                                            | 0.3                  |
| 5                                 | 2.518      | 10                                            | -0.1                 |
| 6                                 | 2.519      | 7                                             | 0.0                  |
| 7                                 | 2.518      | 4                                             | 0.1                  |
| 9                                 | 2.511      | 2                                             | -0.1                 |
| Co <sub>12</sub> Cu <sub>88</sub> |            |                                               |                      |
| 0                                 | 2.524      | 16                                            | 0.5                  |
| 3.5                               | 2.512      | 12                                            | 0.4                  |
| 4                                 | 2.516      | 13                                            | 0.5                  |
| 4.5                               | 2.513      | 12                                            | 0.7                  |
| 5                                 | 2.515      | 13                                            | 0.5                  |
| 6                                 | 2.511      | 9                                             | 0.2                  |
| Co <sub>25</sub> Cu <sub>75</sub> |            |                                               |                      |
| 0                                 | 2.497      | 6                                             | 0.1                  |
| 5                                 | 2.500      | 9                                             | 0.0                  |
| 6                                 | 2.499      | 3                                             | 0.2                  |
| 7                                 | 2.498      | 8                                             | 0.0                  |
| 8                                 | 2.502      | 3                                             | 0.6                  |
| 9                                 | 2.498      | 2                                             | 0.4                  |

Tabela 4.7: Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS.  $R$  é a distância média entre primeiros vizinhos,  $\Delta\sigma^2$  é o fator de Debye-Waller relativo  $\Delta E_K$  é a correção energia da borda de absorção. O número de coordenação foi mantido fixo no valor do Co massivo (12). Os erros na distância, fator de Debye-Waller e  $\Delta E_K$  variam de amostra para amostra, mas sempre se mantiveram menores que  $\pm 0.003$ ,  $\pm 3 \times 10^{-4} \text{Å}^2$  e  $\pm 0.2$  eV, respectivamente

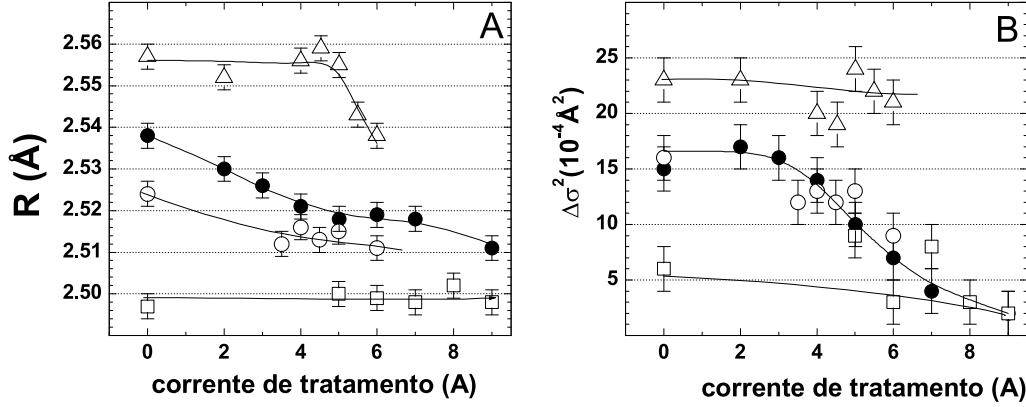


Figura 4.14: Distância média entre primeiros vizinhos ( $R$ ) e fator de Debye-Waller relativo ( $\Delta\sigma^2$ ) obtido do ajuste do sinal de EXAFS da esfera de coordenação das amostras Co-Cu. Os diferentes símbolos se referem às quatro séries de amostras:  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$  ( $\Delta$ ),  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{88}$  ( $\circ$ ), e  $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}$  ( $\square$ ).

figura 4.14. As variações nos resultados de  $R$  e  $\Delta\sigma^2$  têm o comportamento esperado. Na verdade, imaginando um átomo de Co isolado, substituindo um átomo de Cu na matriz, o valor de  $R$  esperado seria o do Cu puro (2,556 Å). Por outro lado, se um átomo de cobalto está no meio de uma grande partícula de cobalto FCC, o valor esperado para  $R$  é o do Co puro (2,504 Å). As características dinâmicas da rede cristalina do Co e Cu são também diferentes (a temperatura de Debye do Cu é 315 K enquanto para o Co é de 385 K [87]). Essa dinâmica controla o valor do fator de Debye-Waller, e a mudança da vizinhança em torno dos átomos de Co deve se refletir em  $\Delta\sigma^2$ . Nas seções 4.3.3 e 4.3.4 aprofundamos a análise dos resultados mostrados na fig. 4.14.

### 4.3.3 Distância média entre primeiros vizinhos

Para as amostras  $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}$ ,  $R$  é sistematicamente menor que a distância entre primeiros vizinhos do cobalto FCC, indicando o surgimento de fases HCP, o que é esperado devido à alta concentração de cobalto nessa amostra. Para as amostras  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{88}$ ,  $R$  varia entre os valores conhecidos para o cobalto e cobre puros FCC (2,504 e 2,556 Å respectivamente [53]), de acordo com a concentração e tratamento térmico de cada amostra.

Para as amostras  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $R$  se mantém praticamente igual à distância entre primeiros vizinhos do Cu puro. Apenas as amostras tratadas com 5,5 e 6,0 A apresentam uma redução em  $R$ , indicando a formação de ligações Co-Co. Para as amostras  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ ,  $R$  é menor que o valor do Cu puro mesmo para a amostra não tratada,

e apresenta um decréscimo com o aumento da corrente de tratamento Joule. Entre 5 e 7 A um valor aproximadamente constante de 2,518 Å é observado. Esse valor é mais próximo daquele do Co FCC puro, indicando que existem mais ligações Co-Co do que Co-Cu. As amostras Co<sub>12</sub>Cu<sub>88</sub> têm um comportamento muito similar às de Co<sub>10</sub>Cu<sub>90</sub>, com valores de  $R$  um pouco menores. As amostras Co<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub> não apresentam grandes variações em  $R$  com o aumento do tratamento térmico, tendo um valor intermediário entre o Co FCC e Co HCP puros, e como mencionado anteriormente, indica a formação de fases HCP nas amostras.

Podemos interpretar qualitativamente os resultados mostrados na fig. 4.14-A da seguinte maneira: para as amostras não tratadas existe uma tendência de  $R$  em direção ao valor da distância interatômica do Co puro com o aumento da concentração de Co na amostra. Isto significa que na amostra Co<sub>3</sub>Cu<sub>97</sub> os átomos de cobalto estão individualmente dispersos na matriz de cobre, simplesmente substituindo os átomos de Cu. Para as amostras com maiores concentrações de Co, os átomos de Co já formam partículas dentro da matriz. Nas amostras de 25 at. % (Co<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>), as partículas são grandes o suficiente para que as ligações Co-Co dominem completamente o comportamento de  $R$ . No caso das amostras tratadas termicamente, a energia fornecida ao sistema dá mobilidade suficiente para os átomos de Co, permitindo a coalescência dos mesmos, aumentando o tamanho das partículas e, conseqüentemente, reduzindo o valor de  $R$  em direção àquele do Co FCC puro. Este comportamento pode ser melhor apreciado para os resultados de  $R$  da série Co<sub>10</sub>Cu<sub>90</sub>. As amostras Co<sub>3</sub>Cu<sub>97</sub> apresentam um decréscimo em  $R$  apenas para correntes de tratamento superior a 5 A, indicando que até o tratamento térmico atingir esse valor, a energia fornecida ao sistema não é suficiente para permitir a formação de partículas de cobalto. No caso da série Co<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>, as partículas já são suficientemente grandes para que EXAFS não seja sensível às variações de  $R$  que estas poderiam apresentar. Vale ressaltar que estes resultados estão de acordo com simulações Monte-Carlo realizadas para o sistema Co-Cu [77].

#### 4.3.4 Fator de Debye-Waller relativo

Um ponto interessante dessa análise é o estudo do comportamento do fator de Debye-Waller  $\Delta\sigma^2$ . Como podemos ver na fig. 4.14-B, para as amostras Co<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>,  $\Delta\sigma^2$  é próximo de zero, o que indica que a desordem dessas amostras é praticamente a

mesma do padrão de Co utilizado como referência na análise de dados<sup>†</sup>. Para as amostras com a menor concentração de Co ( $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ),  $\Delta\sigma^2$  alcançou os maiores valores e se manteve aproximadamente constante mesmo com a aplicação do tratamento térmico. Nesse caso, átomos de Co ocupam as posições de átomos de Cu da matriz e formam apenas pequenas partículas (dímeros, trímeros, etc). Essencialmente todos os átomos de Co estão ligados diretamente aos átomos de Cu da matriz. Já para as amostras com concentrações intermediárias ( $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{88}$ ), os resultados são intermediários entre aqueles apresentados nas amostras  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$  e  $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}$ . Na série  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ , para a amostra não tratada e aquelas tratadas com correntes até 4 A,  $\Delta\sigma^2$  é aproximadamente constante, mas decresce para correntes de tratamento de 4 A ou maiores. É interessante notar que entre 4 e 7 A, enquanto  $R$  alcança um valor mínimo (a menos da amostra tratada com 9 A) e praticamente constante,  $\Delta\sigma^2$  decresce monotonicamente até um valor próximo do Co puro.

Em EXAFS o fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) provém da desordem estrutural ( $\sigma_{\text{ST}}^2$ ) e térmica ( $\sigma_{\text{TH}}^2$ ):  $\sigma^2 = \sigma_{\text{ST}}^2 + \sigma_{\text{TH}}^2$  [88]. Ambas as contribuições entram de forma equivalente na teoria de EXAFS e não podem ser separadas durante a análise. A desordem térmica depende das propriedades dinâmicas da rede cristalina e podem variar significativamente de um material para outro. O fato de  $\sigma^2$  encontrado para as amostras  $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}$  ser próximo do valor para o Co puro não é surpreendente. Nesse caso, a contribuição para  $\sigma^2$  provém em sua maioria de grandes partículas de cobalto que são bem ordenadas, e que possuem um comportamento térmico semelhante ao cobalto puro. Para as séries  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{88}$ , os valores de  $\Delta\sigma^2$  encontrados (que são relativos ao padrão de cobalto puro) podem ser atribuídos a duas origens: i) desordem estática devido a uma dispersão das distâncias entre primeiros vizinhos na interface das partículas; ii) desordem térmica, que depende do tipo de vizinho dos átomos de cobalto. Em ambos os casos,  $\Delta\sigma^2$  depende da razão superfície/volume das partículas de Co, como será mostrado na próxima seção.

Poderíamos pensar em atribuir o resultado encontrado para  $\Delta\sigma^2$  inteiramente à desordem na interface das partículas de cobalto, uma vez que o valor obtido ( $\sqrt{\Delta\sigma^2} \approx 0.05 \text{ \AA}$ ) é muito próximo à diferença entre as distâncias interatômicas do cobalto e do cobre ( $\Delta R = R_{\text{Cu}} - R_{\text{Co}} = 0.052 \text{ \AA}$ ). Entretanto, o comportamento térmico ao redor dos átomos de cobalto deve evoluir de uma situação onde estes

---

<sup>†</sup>Vale lembrar que  $\Delta\sigma^2$  obtido da análise de EXAFS é relativo, o que significa que o valor obtido deve ser acrescentado ao valor da referência experimental utilizada na análise de dados para se obter o valor absoluto do fator de Debye-Waller  $\sigma^2$ . Dessa forma, valores de  $\Delta\sigma^2$  positivos indicam amostras mais desordenadas que o padrão, enquanto  $\Delta\sigma^2$  negativos indicam amostras mais ordenadas que o padrão.

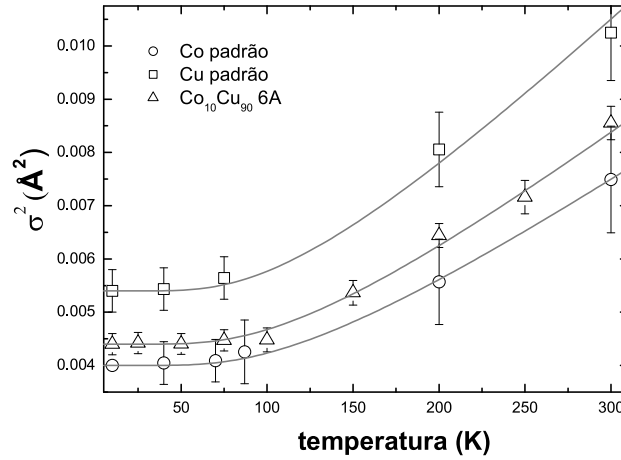


Figura 4.15: Fator de Debye-Waller, obtido por EXAFS, para padrões de Co, Cu e a amostra  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada a 4 Å, medido em função da temperatura (símbolos) e ajuste utilizando o modelo de Einstein correlacionado [90, 91].

estão diluídos na matriz de Cu, para a situação em que formam grandes partículas de Co. Nesses extremos, o comportamento dinâmico do ambiente onde está o átomo de cobalto é diferente e se reflete na contribuição da desordem térmica para  $\Delta\sigma^2$ .

A fim de tentar esclarecer esse ponto, realizamos medidas de EXAFS a baixa temperatura (8 K) nos padrões de cobalto, de cobre e na amostra  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada com 6 Å. A diferença entre os resultados de  $\Delta\sigma^2$  obtidos a 8 K e a temperatura ambiente (RT) deve advir apenas da variação na desordem térmica, uma vez que a desordem estática não depende da temperatura da amostra. A variação da desordem térmica ( $\delta\sigma_{TH}^2 = \Delta\sigma^2(RT) - \Delta\sigma^2(8K)$ ) para o cobre e cobalto puros foi de 0.0047 e 0.0034 Å<sup>2</sup> respectivamente. Isso significa que as ligações Co-Co são mais fortes que as ligações Cu-Cu, fato que se manifesta através de uma temperatura de Debye mais elevada [89]. No caso da amostra  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada a 6 Å, a variação  $\delta\sigma^2$  foi de 0.0036 Å<sup>2</sup>, muito próximo ao valor do Co puro, demonstrando que para essa amostra as partículas de Co se comportam de forma muito similar ao Co puro.

Um estudo mais completo foi realizado para os padrões e para a amostra  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada a 4 Å<sup>††</sup>. Os resultados são mostrados na fig. 4.15. Nesse estudo, o comportamento térmico de cada amostra foi medido através de EXAFS em função da temperatura. Os valores absolutos da desordem térmica apresentados foram calculados através de um ajuste ao modelo de Einstein correlacionado [90, 91]. Notamos que

<sup>††</sup>Estes resultados são parte do estágio de iniciação científica de Natália Prado de Abreu. Participei na orientação desse estágio no que diz respeito a esse estudo acerca da desordem em sólidos granulares.

o comportamento térmico da amostra  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada a 4 A é intermediário aos padrões e mais próximo do Co. A diferença da sua desordem térmica em relação ao padrão Co é de  $8 \pm 3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ , valor muito próximo ao encontrado para a desordem total ( $13 \pm 3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ) mostrada na fig. 4.14-B. Isto significa que à temperatura ambiente e dentro da precisão das medidas, a desordem total do sistema Co-Cu é dominada pela desordem térmica.

Devemos notar também que a mesma diferença de origem térmica para o Cu e Co é de  $32 \pm 3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . Átomos de Co quando diluídos na matriz de Cu devem se comportar termicamente de forma similar aos átomos de Cu e experimentar esse aumento de desordem térmica em relação ao padrão de Co. É o que esperaríamos para série  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ , onde a maioria dos átomos devem estar isolados na matriz. A variação  $\Delta\sigma^2$  encontrada foi de  $23 \pm 3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . Dessa maneira, podemos concluir que os valores  $\Delta\sigma^2$  medidos à temperatura ambiente (4.14-B) para as amostras  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{88}$  são principalmente de origem térmica, com um pequena contribuição de desordem estática estrutural. Essa desordem está associada aos átomos de Co diluídos na matriz e àqueles na superfície das partículas, em contato direto com a matriz. Sendo assim, a diminuição da desordem mostrada na fig. 4.14-B representa uma diminuição do número de átomos diluídos na matriz e/ou um aumento do tamanho das partículas. Pode ocorrer também uma melhor definição da interface, com uma diminuição da interdifusão entre os átomos.

#### 4.3.5 Modelo estrutural para partículas de cobalto em uma matriz de cobre

Nesta seção apresentamos um modelo quantitativo simples para associar a distância média entre vizinhos  $R$  e o fator de Debye-Waller relativo  $\Delta\sigma^2$  (obtidos por EXAFS) com o diâmetro médio da partícula de cobalto.

$R$  e  $\Delta\sigma^2$  dependem do número de ligações Co-Co e Co-Cu. Para estimar o número dessas ligações propomos um modelo de partículas com camadas fechadas de átomos, separando os átomos de Co que formam cada partícula em duas categorias: i) aqueles que estão na superfície da partícula (na interface portanto); ii) aqueles que formam o interior da partícula. Em um visão simplificada, os átomos na primeira categoria terão como primeiros vizinhos átomos de Cu (fora da partícula) e de Co (dentro da partícula), enquanto átomos da segunda categoria terão apenas vizinhos cobalto.  $R$  e  $\Delta\sigma^2$  medidos por EXAFS ao redor dos átomos de Co dependem da proporção entre átomos na primeira e segunda categoria. Com o aumento do tamanho das partículas,

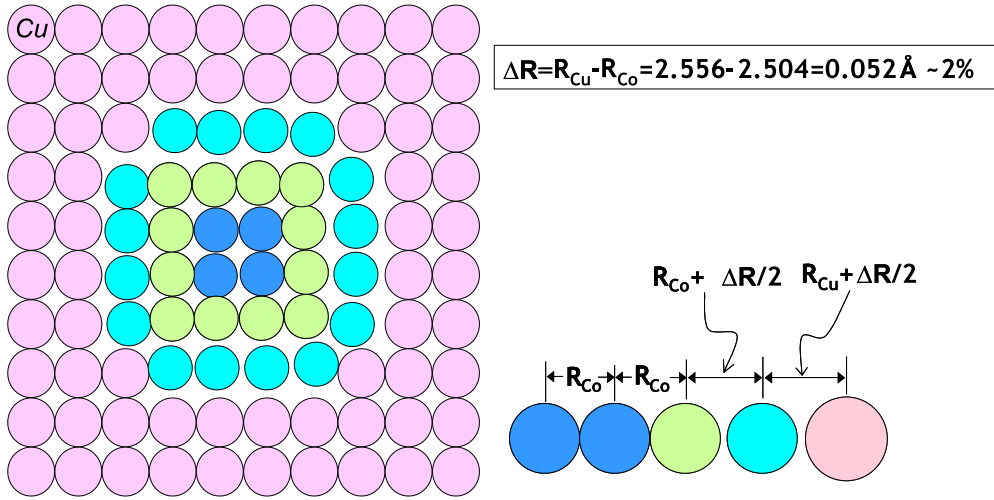


Figura 4.16: Representação das três diferentes possibilidades para os átomos de Co no modelo de camadas fechadas proposto aqui: i) superfície da partículas (azul claro); ii) internos (azul escuro); iii) intermediários (verde). A matriz de cobre é representada pelos círculos magenta.

a relação superfície/volume diminui e a segunda categoria de átomos faz com que os valores médios obtidos tendam para os valores do cobalto puro. Ao contrário de outros modelos para estimar tamanhos de partículas a partir dos resultados de EXAFS, que utilizam a redução no número de vizinhos  $N$ , nosso modelo é baseado na contração das distâncias. Devido às similaridades estruturais entre Co e Cu, o número de coordenação deve ser independente das mudanças estruturais do sistema.

O pressuposto básico de nosso modelo é que a pequena diferença (2% ou  $\Delta R = R_{Cu} - R_{Co} = 0,052 \text{ \AA}$ ) entre as distâncias interatômicas do Co FCC ( $R_{Co} = 2.504 \text{ \AA}$ ) e Cu ( $R_{Cu} = 2.556 \text{ \AA}$ ) é totalmente absorvida pelos átomos que estão na superfície da partícula. Essa premissa se apóia em resultados de estudos em multicamadas de Co-Cu [92]. Isto significa que átomos no interior da partícula mantêm a distância interatômica do Co puro e apenas os átomos da superfície (na interface da partícula) relaxam para acomodar a diferença entre os parâmetros de rede das partículas e da matriz. Conseqüentemente, podemos diferenciar entre três valores de distância média entre primeiros vizinhos ( $R$ ) para os átomos de cobalto que formam a partícula (ver fig. 4.16):

1. átomos de Co que formam o interior da partícula terão distância interatômica igual ao cobalto puro ( $R_{Co}$ );
2. átomos na superfície terão distância média igual à do Cu puro ( $R_{Cu}$ ), embora

Tabela 4.8: *Partículas FCC com camadas fechadas.  $N_T$  e  $N_S$  são o número de átomos totais e na superfície da partícula respectivamente.  $D_{CSP}$  é o diâmetro da partícula levando em conta a distância interatômica do Co FCC (2.504).*

| camada | $N_T$ | $N_S$ | $\frac{N_S}{N_T}$ | $D_{CSP}$ (nm) |
|--------|-------|-------|-------------------|----------------|
| 0      | 1     | 1     | 1                 | 0.25           |
| 1      | 13    | 12    | 0.923             | 0.75           |
| 2      | 55    | 42    | 0.764             | 1.1            |
| 3      | 147   | 92    | 0.626             | 1.5            |
| 4      | 309   | 149   | 0.482             | 1.9            |
| 5      | 561   | 246   | 0.439             | 2.3            |
| 6      | 923   | 349   | 0.378             | 2.7            |
| 7      | 1415  | 498   | 0.352             | 3.2            |
| 8      | 2057  | 629   | 0.306             | 3.6            |
| 9      | 2869  | 825   | 0.288             | 4.0            |
| 10     | 3871  | 989   | 0.256             | 4.4            |
| 11     | 5069  | 1230  | 0.243             | 4.8            |
| 12     | 6521  | 1477  | 0.227             | 5.2            |
| 13     | 8134  | 1726  | 0.212             | 5.6            |
| 14     | 10150 | 2026  | 0.200             | 6.0            |
| 15     | 12330 | 2323  | 0.188             | 6.4            |
| 16     | 14990 | 2674  | 0.178             | 6.8            |
| 17     | 17815 | 3018  | 0.169             | 7.2            |
| 18     | 21000 | 3386  | 0.161             | 7.6            |
| 19     | 24450 | 3762  | 0.154             | 8.0            |

sua vizinhança seja distorcida<sup>†</sup>;

3. átomos intermediários, que estão na camada logo abaixo à camada superficial, terão uma distância interatômica média  $R_I = R_{Co} + \Delta R/4$  que é a média entre  $R_{Co}$  (distância até os vizinhos internos) e  $R_{Co} + \Delta R/2$  (distância até os vizinhos na camada superficial).

Dessa forma, esperamos que a distância interatômica média entre átomos de Co e seus vizinhos próximos, para uma dada partícula, seja

$$R_M = \frac{N_S \cdot R_{Cu} + N_I \cdot R_I + N_C \cdot R_{Co}}{N_S + N_I + N_C} \quad (4.2)$$

onde  $N_S$ ,  $N_I$  e  $N_C$  são número de átomos na camada superficial, na camada intermediária e no interior da partícula.

Em uma partícula de um dado tamanho, para sabermos quantos átomos se encontram em cada uma das situações mencionadas, podemos construir uma seqüência

<sup>†</sup>Para acomodar a diferença  $\Delta R$  entre as distâncias interatômicas do Co e do Cu, átomos na superfície devem estar a  $R_{Cu} + \Delta R/2$  dos átomos de cobre na matriz, e  $R_{Co} + \Delta R/2$  dos átomos no interior da partícula. Dessa forma, a distância interatômica média dos átomos da superfície será  $\frac{6(R_{Cu} + \Delta R/2) + 6(R_{Co} + \Delta R/2)}{12} = \frac{R_{Cu} + R_{Co} + \Delta R}{2} = \frac{R_{Cu} + R_{Cu}}{2} = R_{Cu}$

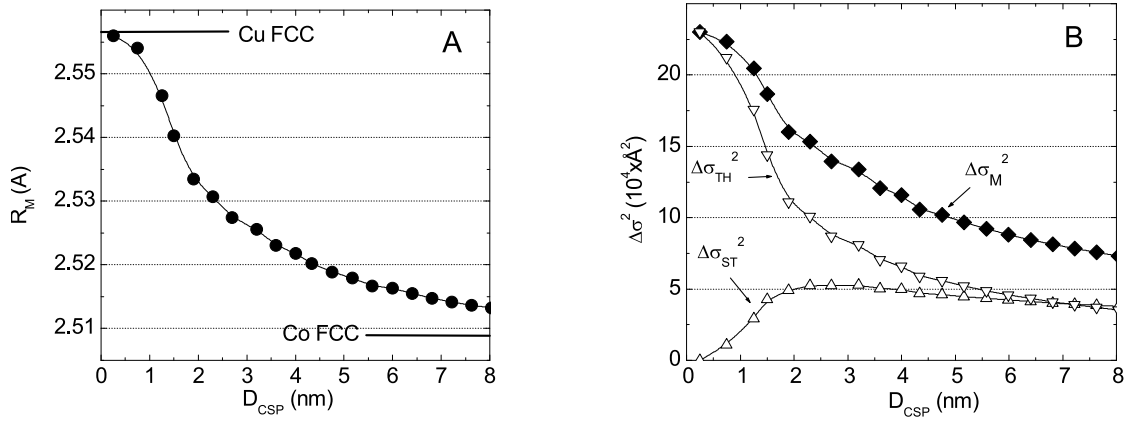


Figura 4.17: Resultados baseados no modelo para estimar o tamanho da partícula. Com o aumento do diâmetro da partícula, a distância interatômica (em A) e o fator de Debye-Waller relativo (em B) mudam de valores próximos ao do Cu puro, até valores similares ao do Co puro. No gráfico B estão mostradas as contribuições das desordens estática ( $\Delta$ ) e térmica ( $\nabla$ ) para o fator de Debye-Waller total ( $\blacklozenge$ ).  $D_{CSP}$  é o diâmetro da partícula, levando em conta a distância interatômica do Co FCC.

de partículas com camadas fechadas. A construção dessas partículas envolve apenas considerações geométricas (a estrutura cristalina e o parâmetro de rede). Na tabela 4.8 mostramos os resultados para partículas de Co FCC. O diâmetro  $D_{CSP}$  foi calculado levando em consideração o parâmetro de rede do cobalto FCC. Essa aproximação se torna pior para as menores partículas (até duas camadas fechadas), para as quais  $D_{CSP}$  foi calculado caso a caso levando em consideração as distâncias esperadas para cada categoria de átomos que compõem a partícula. Utilizando os dados da tabela 4.8 e a equação (4.2) podemos determinar o valor da distância interatômica  $R$  esperado para cada diâmetro de partícula. Esse resultado está mostrado na fig. 4.17-A. O modelo prevê que para partículas pequenas a distância média ( $R_M$ ) é próxima do valor do Cu puro e tende para o valor do Co puro à medida que aumenta o diâmetro da partícula, conforme esperávamos.

Um raciocínio análogo pode ser usado em relação à desordem estática (estrutural) das partículas, que é dada pelo quadrado da variação das distâncias interatômicas em relação à distância interatômica média,  $R_M$ , calculada com a eq. (4.2). Para uma determinada partícula, a desordem estrutural  $\Delta\sigma_{ST}^2$  será

$$\Delta\sigma_{ST}^2 = \frac{1}{N_T} \times \sum_{i=1}^{N_T} (R_i - R_M)^2, \quad (4.3)$$

onde  $N_T$  é o número total de átomos que compõem a partícula ( $N_T = N_S + N_I + N_C$ ). De maneira mais detalhada teremos que

$$\Delta\sigma_{ST}^2 = \frac{N_S \cdot (R_{Cu} - R_M)^2 + N_I \cdot (R_I - R_M)^2 + N_C \cdot (R_{Co} - R_M)^2}{N_S + N_I + N_C} \quad (4.4)$$

Se os átomos de cobalto estão isolados na matriz de Cu, a desordem estática é zero. A desordem aumenta com o aumento do tamanho da partícula, alcança um máximo, e então, para partículas grandes, a desordem diminui de acordo com a relação superfície volume (fig. 4.17-B).

Devemos acrescentar a contribuição da desordem térmica associada à quantidade de ligações Co-Cu presentes nas partículas, uma vez que as ligações Co-Co serão equivalentes à do Co puro, utilizado como referência, e não contribuirão para  $\Delta\sigma^2$ . Quando os átomos de cobalto estão isolados na matriz de cobre (como é o caso das amostras  $Co_3Cu_{97}$  com tratamento térmico abaixo de 5 Å), a dinâmica da rede cristalina é totalmente dominada pela matriz de Cu. Além disso, átomos de Co isolados na matriz devem apresentar desordem estática nula, de acordo com a eq. (4.4). Assumiremos que o valor máximo da desordem térmica será  $0.0023 \text{ Å}^2$ , que é o valor médio obtido para as amostras  $Co_3Cu_{97}$  (fig. 4.14). Como essa contribuição é devida às ligações Co-Cu, apenas átomos de Co na superfície da partícula contribuirão. O resultado médio da desordem térmica para todos os átomos da partícula vai depender da razão superfície/volume, e será dado por

$$\Delta\sigma_{TH}^2 \approx 0.0023 \left( \frac{N_S}{N_T} \right) \text{ Å}^2 \quad (4.5)$$

Assim, o fator de Debye-Waller relativo total será a soma das contribuições estática e térmica:  $(\Delta\sigma_M^2 = \Delta\sigma_{ST}^2 + \Delta\sigma_{TH}^2)$ . Com as equações (4.4) e (4.5) podemos calcular o valor de  $\Delta\sigma^2$  para cada diâmetro da partícula da tabela 4.8. Esses resultados são mostrados na fig. 4.17-B. O modelo prevê que o comportamento térmico varia rapidamente para partículas com até 2 nm com decréscimo na desordem térmica. Simultaneamente a desordem estática aumenta e atinge um valor máximo em torno de 2,5 nm, quando então passa a diminuir com o aumento do diâmetro da partícula. As duas contribuições são comparáveis para partículas maiores que 3 nm. Entretanto, para partículas menores que esse tamanho, a desordem térmica é dominante.

A fim de verificar o modelo podemos notar que o mesmo prevê uma correlação entre  $R_M$  e  $\Delta\sigma_M^2$ . Na fig. 4.18, a linha contínua conecta os pontos cujas coordenadas são  $R_M$  e  $\Delta\sigma_M^2$  para cada partícula de camada fechada listada na tabela 4.8. Podemos ver que existe também uma correlação entre os resultados experimentais, cujas

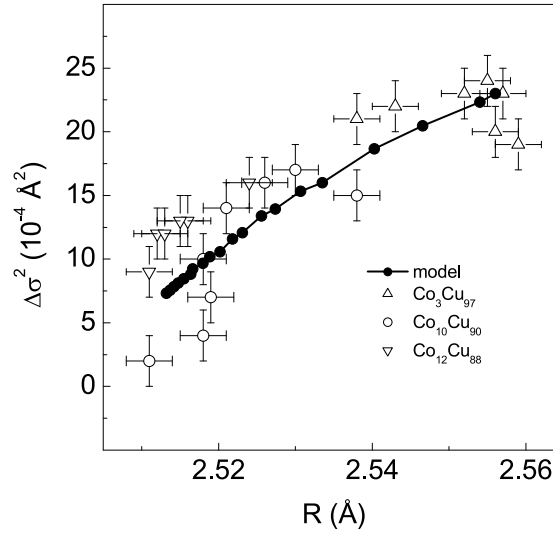


Figura 4.18: Correlação entre a distância de coordenação  $R_M$  e o fator de Debye-Waller relativo  $\Delta\sigma_M^2$ . A linha contínua conecta os pontos cujas coordenadas são  $R_M$  e  $\Delta\sigma_M^2$  para cada partícula de camada fechada da tabela 4.8. Os pontos experimentais são os resultados de EXAFS ( $R, \Delta\sigma^2$ ) para todas as amostras estudadas nesse trabalho.

coordenadas são  $R$  e  $\Delta\sigma^2$  obtidos da análise de EXAFS. Os pontos experimentais seguem o comportamento geral da curva calculada, demonstrando que a tendência geral do sistema é bem descrita pelo modelo.

#### 4.3.6 Aplicação do modelo e determinação do diâmetro médio das partículas em amostras Co-Cu

Comparando a distância média entre primeiros vizinhos obtida de EXAFS (fig. 4.14) com a distância média prevista pelo modelo (fig. 4.17), podemos estimar por interpolação, o diâmetro médio das partículas de Co ( $D_{EXA}$ ) de cada amostra estudada. Estes resultados estão mostrados na figura 4.19 para as amostras  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{88}$  em função da corrente elétrica utilizada no tratamento térmico. Podemos observar que o diâmetro médio das partículas de Co aumenta com o aumento da concentração de Co e do tratamento térmico. Para as amostras  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ , os átomos de Co permanecem diluídos na matriz para correntes de até 5 A, sendo que a partir daí começam a segregar e formar partículas que atingem até 2 nm para amostras tratadas com 5.5 ou 6 A. Para a série  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ , mesmo a amostra não tratada já apresenta nanopartículas com um diâmetro médio em torno de 2 nm. Com o tratamento térmico, o diâmetro aumenta para valores próximos a 5 nm. No caso da série  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{88}$ , a amostra sem tratamento térmico apresenta um diâmetro médio de aproximadamente 3 nm, sendo que esse valor aumenta rapidamente algo

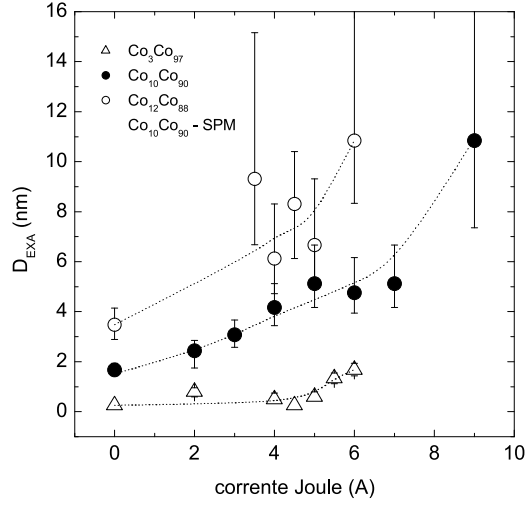


Figura 4.19: Diâmetro médio das partículas de Co, obtidos da comparação dos resultados de EXAFS (fig.4.14) com os valores mostrados na fig.4.17-A. As linhas são apenas guias para os olhos. Os asteriscos são os resultados da tab.4.3 para as amostras  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ , obtidos através do ajuste das curvas de magnetização nessas amostras.

em torno de 7 nm com correntes de tratamento de 4 e 5 A, e chega a alcançar 11 nm para a amostra tratada com 6 A. Todavia, devido ao fato que a distância média rapidamente converge para um valor próximo ao do Co metálico, as barras de erro se tornam proibitivamente grandes para partículas com diâmetros superiores à 10 nm. Nessa situação, acréscimos no diâmetro da partícula se refletem como variações muito pequenas na correspondente distância média entre vizinhos. Por esta razão essa discussão é limitada para partículas cujo diâmetro é menor que 10 nm, o que impossibilita a aplicação desse modelo para a série  $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}$ .

Em conclusão, podemos dizer que o modelo que propomos, apesar da sua simplicidade, descreve bem o sistema granular Co-Cu. Além disso, devemos mencionar que as variações das distâncias interatômicas do Cu puro devido ao fator de Debye-Waller à temperatura ambiente ( $\sqrt{\sigma_{\text{Cu}}^2} \approx 0.088 \text{ \AA}$  [89, 90]), já são maiores do que a diferença entre as distâncias interatômicas do Co e Cu ( $\Delta R = 0,052 \text{ \AA}$ ), o que significa que a desordem térmica do sistema é grande o suficiente para não permitir uma modelização mais precisa da interface entre partícula e matriz. Esse fato justifica a simplicidade de nosso modelo, onde adotamos um valor médio para as distâncias interatômicas dos átomos da superfície e do interior da partícula (sem nos preocuparmos com os detalhes de cada uma das doze ligações que os átomos possuem), além de presumir que toda relaxação acontece na camada superficial. Um fato interessante é que o modelo proposto fornece respostas mais acuradas para

partículas menores. Na realidade, para partículas maiores que 10 nm a barra de erro obtida se torna muito elevada. Isso faz do modelo proposto aqui uma forma complementar de caracterizar amostras Co-Cu, uma vez que para partículas grandes (acima de 10 nm) outras técnicas passam a dar resultados com acurácia maior. Todavia, do ponto de vista do fenômeno de GMR, amostras interessantes são aquelas com partículas de diâmetro médio em torno de a 5 nm em geral, e para esse caso o modelo proposto fornece resultados que são extremamente difíceis de serem obtidos por outras técnicas de caracterização estrutural.

## 4.4 Resultados de XMCD

As medidas mostradas aqui foram realizadas na borda K do cobalto (7709 eV), utilizando a linha XAS do LNLS<sup>††</sup>. Como nesse caso se tratam de fótons de raios X de alta energia, o experimento pode ser realizado sem a necessidade da amostra estar sob alto-vácuo. A montagem experimental é relativamente simples. Todavia, o sinal de XMCD nas bordas K é bastante reduzido (da ordem de 0.1%) comparado com os valores típicos obtidos nas bordas L do cobalto (algo em torno de 30%). Além disso, a teoria envolvida na análise dos dados na borda K é consideravelmente mais intrincada devido ao fato do efeito dicróico, nesse caso, ser devido a fenômenos de hibridização entre os níveis  $p$  (que são testados na borda K) e os níveis  $d$ , que são efetivamente responsáveis pelo magnetismo. Mesmo assim, continua válido o princípio que a área do sinal de XMCD é proporcional à magnetização da amostra. Portanto, comparando com medidas em padrões, XMCD na borda K pode ser empregado como uma técnica de magnetometria, com possibilidade de testar separadamente a contribuição dos diferentes elementos químicos presentes na amostra.

Conforme descrito no apêndice A, o sinal de dicroísmo é definido como a diferença entre os espectros de absorção medidos com diferentes orientações entre a polarização circular dos fótons e a magnetização da amostra. Para nossas medidas alternamos a orientação do campo magnético e mantivemos fixa a polarização do feixe de raios X incidente. O campo magnético de 0,9 T foi obtido de um conjunto de ímãs permanentes, cuja orientação era mudada pneumáticamente (controlado pelo programa de aquisição de dados). A luz circularmente polarizada foi obtida

---

<sup>††</sup>Fizemos algumas tentativas de medidas de XMCD nas bordas L do cobalto, na linha SGM do LNLS. Entretanto, não conseguimos resultados satisfatórios devido ao fato que o máximo campo magnético disponível na época era insuficiente para magnetizar nossas amostras.

utilizando o feixe em torno de 2mm abaixo do plano da órbita. Como a distância da amostra até a fonte (dipolo) é de cerca de 15m, isso equivale a um ângulo de 0,13 mrad. Nesse ângulo e para a energia da borda K do cobalto (7709 eV) temos uma taxa de polarização circular de aproximadamente 45 %.

O procedimento adotado para a medida de espectros de XMCD na linha XAS é o seguinte:

1. posiciona-se o monocromador na energia desejada;
2. com o campo magnético paralelo à direção de propagação do feixe, mede-se a absorptância ( $A_1$ );
3. inverte-se o sentido do campo;
4. com o campo magnético agora antiparalelo à direção de propagação do feixe, mede-se duas vezes a absorptância ( $A_2$  e  $A_3$ );
5. inverte-se o sentido do campo;
6. com o campo magnético novamente paralelo à direção de propagação do feixe, mede-se a absorptância ( $A_4$ );
7. são gravados no arquivo de dados o sinal total de absorptância ( $A_1 + A_2 + A_3 + A_4$ ) e o sinal de dicroísmo ( $A_1 - A_2 - A_3 + A_4$ );
8. repete-se todo esse procedimento para todo o intervalo de energia necessário;
9. de posse do sinal de dicroísmo e do espectro de absorção procedemos à normalização, dividindo o sinal de XMCD pelo salto de absorção. Esse sinal é proporcional ao momento magnético total por átomo da amostra estudada.

Esse procedimento de medir o sinal de dicroísmo a cada passo de energia (ao invés de se medir todo um espectro inicialmente, inverter o campo magnético, e medir outra vez o espectro) tem por objetivo minimizar os efeitos de instabilidades, tanto em energia quanto em intensidade do feixe, além de outras diferenças entre as absorptâncias devido a efeitos outros, que não sejam o sinal de dicroísmo, tais como variações ao longo do tempo na posição do feixe e na escala de energia do monocromador. Mesmo assim ainda aparece no espectro final uma variação correspondente à derivada do feixe. Para zerar essa contribuição, realizamos um segundo espectro onde  $A_1$  e  $A_4$  terão orientação antiparalela ao feixe, enquanto  $A_2$  e  $A_3$  terão

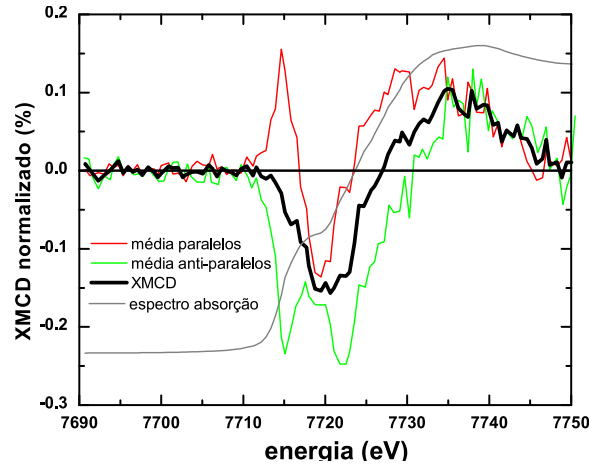


Figura 4.20: Exemplo de medida de XMCD para o cobalto metálico. “paralelos” e “anti-paralelos” se referem à orientação relativa entre a direção de propagação dos fótons e o campo magnético. Percebe-se que o pico que aparece em torno de 7715 eV se inverte. Esse pico é proveniente da derivada do espectro de absorção (mostrado no gráfico, em cinza). Em destaque mostramos o resultado de XMCD, que é a média entre os espectros paralelos e anti-paralelos.

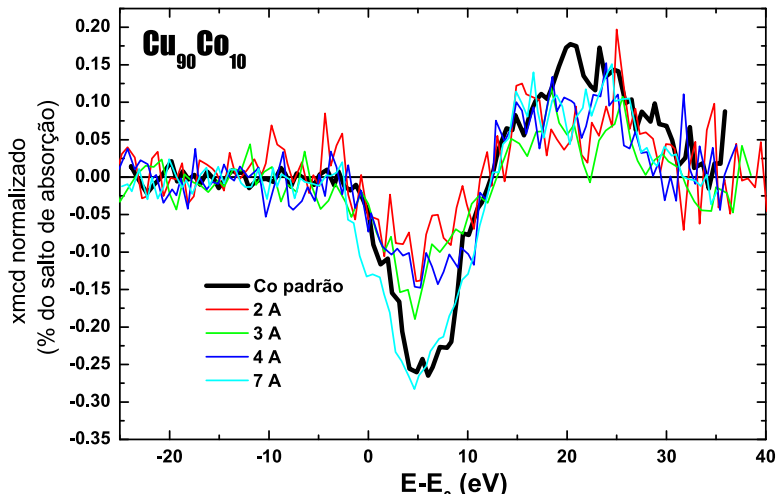


Figura 4.21: Medidas de XMCD para as amostras  $\text{Co}_{90}\text{Cu}_{10}$  tratadas por efeito Joule. Note-se que à medida que o tratamento térmico cresce, o sinal de dicroísmo tende para o valor do cobalto massivo.

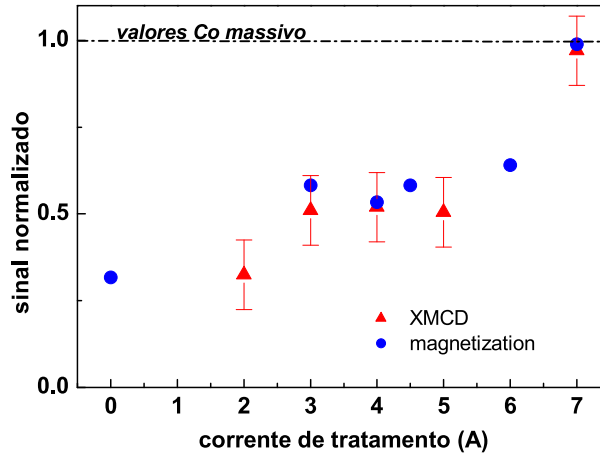


Figura 4.22: Comparação entre os resultados normalizados de XMCD e das medidas de magnetização para as amostras de cobre-cobalto. Para se fazer essa figura, tanto as áreas sob as curvas de dicroísmo quanto as medidas de magnetização foram normalizadas, dividindo-as pelo valor obtido para a amostra  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada a 7 A.

orientação paralela. Dessa forma, o sinal de dicroísmo é invertido entre os espectros, enquanto a derivada mantém o mesmo sinal (pois não tem origem magnética). Temos assim um par de espectros, cada um começando com o campo magnético em uma dada orientação (paralelo ou antiparalelo) relativa à direção de propagação do feixe. Assim sendo, qualquer sinal que seja devido à presença do campo magnético irá aparecer invertido em cada um dos espectros, enquanto que as diferenças devido a todos os outros fatores que não sejam o campo magnético continuam inalteradas. A fim de eliminar essas últimas, inverte-se o sinal obtido com campo antiparalelo e toma-se a média entre esses espectros. Esse procedimento está ilustrado na figura 4.20.

O tempo de aquisição é variável de sistema para sistema, mas em geral, cada espectro leva em torno de uma hora para ser adquirido. São medidos pelo menos um par de espectros (cada um com uma orientação do campo magnético), mas via de regra, dependendo da amostra podem ser necessários vários pares de espectro. Para as medidas mostradas aqui, normalmente se utiliza um dia completo para se medir o sinal de XMCD de uma amostra, na linha XAS.

Na figura 4.21 podemos observar os resultados para algumas amostras da série com 10 % at. de cobalto. Vemos que à medida que a corrente elétrica empregada no tratamento térmico cresce, o sinal de dicroísmo tende para o valor do cobalto massivo. Isto está de acordo com nossos resultados anteriores que mostravam um crescimento das nanopartículas de cobalto com a aplicação do tratamento térmico,

e quanto maior a partícula, maior a tendência de suas propriedades se aproximarem das propriedades do cobalto massivo. Podemos comparar o sinal de XMCD com resultados de magnetometria convencional. A área sob o pico de XMCD é diretamente proporcional à magnetização da amostra. Como os resultados de XMCD aqui mostrados foram obtidos com um campo de 0,9 T, comparamos as áreas do sinal de XMCD com a magnetização a 0,9T medidas em um magnetômetro SQUID. Para tanto, utilizamos os resultados obtidos para o Co metálico puro como referência, e normalizamos as medidas das amostras em relação a esse padrão.

Essa comparação pode ser vista na figura 4.22, de onde percebemos que as medidas de XMCD, dentro da barra de erro, são equivalentes aos resultados de magnetização.

Conforme mencionado no início dessa seção, as medidas de dicroísmo que apresentamos eram longas (em geral uma amostra tomava todo um dia de tempo de feixe no síncrotron) e a qualidade final dos espectros não foi satisfatória. Isso se deve principalmente ao fato de estarmos utilizando um sistema de varredura em energia, em um monocromador de cristal sulcado. Além do tempo necessário para se percorrer todo o espectro, inevitáveis erros de posicionamento mecânico estão sempre presentes nessa medida, sendo uma das principais fontes de ruído. Para contornar esse problema existe hoje no LNLS uma linha com uma óptica que permite que todo o espectro de absorção seja realizado de uma única vez. Essa óptica é chamada dispersiva e a nova linha recebeu o nome de Linha Dispersiva de Absorção de Raios X. Essa linha está descrita no apêndice B. Com a implementação dessa nova linha poderemos dar continuidade nesses estudos.

## 4.5 Discussão

Na fig. 4.23 mostramos novamente os resultados da GMR máxima observada em função da corrente de tratamento térmico, bem como os resultados de EXAFS  $D_{EXA}$  e  $\Delta\sigma^2$ . Queremos aqui chamar a atenção para o fato da magnetoresistência não variar monotonicamente, mas sim apresentar um máximo para tratamento Joule com 5 A, enquanto que tanto os ajustes da curva de magnetização, quanto o modelo que propomos mostram um aumento do diâmetro médio da partícula com a variação da corrente de tratamento térmico. Assim, podemos concluir que para o caso dos sólidos granulares de Co-Cu estudados aqui, o valor da GMR é otimizado para amostras que possuem um tamanho médio de partícula entre 4 e 5 nm. A esse

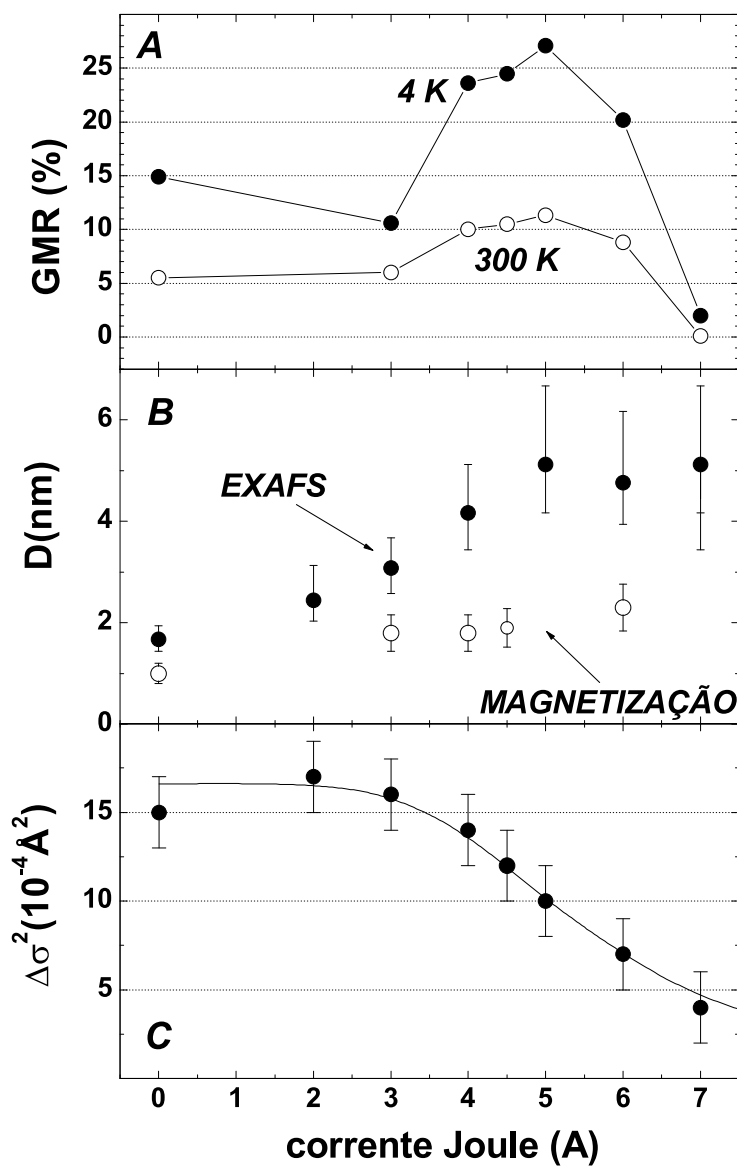


Figura 4.23: Valor máximo de GMR em função da corrente de tratamento (A), diâmetro médio obtido dos resultados de EXAFS (B) e fator de Debye-Waller (C).

tamanho corresponde uma relação superfície volume em torno de 25% (ver tabela 4.8).

Um comentário importante diz respeito à discrepância entre os diâmetros obtidos por EXAFS e através de medidas magnéticas (fig4.23-B). Estas últimas apresentaram uma saturação resultando em valores menores que os obtidos por EXAFS. Observemos que para a análise magnética resultar em parâmetros estruturais, normalmente se requer o conhecimento dos valores de algumas propriedades do material que se está estudando (como a magnetização de saturação ou anisotropia) e conforme mostramos nesse capítulo, esses valores para partículas nanométricas podem ser diferentes daqueles encontrados nos materiais massivos. No que diz respeito a ajustes de curva de magnetização, um estudo em amostras de CoCu, tratadas por efeito Joule, também mostrou pequena variação do tamanho médio da partícula para correntes de tratamento de até 6 A [77]. Situação semelhante é encontrada em vários trabalhos que ajustaram curvas de magnetização para inferir o diâmetro de partículas presentes na amostra (ver, por exemplo, [28, 93, 65]). Por outro lado, medidas de ressonância ferromagnética (FMR) em amostras Co-Cu, mostraram uma situação muito semelhante àquela que observamos por EXAFS, com uma variação do diâmetro entre 1 e 5 nm, para tratamentos térmicos em forno de até 600 °C [94, 95]. Outro estudo estrutural de amostras Co-Cu, tratadas em forno convencional, pode ser encontrado na referência [35]. Nesse caso foram realizadas medidas de espalhamento anômalo de raios X a baixo ângulo (ASAXS). Esses resultados independem totalmente das propriedades magnéticas do material e também mostraram uma variação de diâmetro entre 1 e 5 nm para tratamentos térmicos de até 550 °C. Devemos ressaltar que esse trabalho (ref. [35]) é um dos únicos trabalhos desse tipo que temos conhecimento, o que é razoável dada a sua dificuldade experimental e de análise de resultados.

A existência de um diâmetro que otimize a GMR já é esperado, pois como já foi descrito em um dos artigos que primeiro observaram a GMR em sistemas granulares, o mecanismo básico da GMR em sistemas granulares prevê que exista um diâmetro que maximiza a magnetoresistência [4]:

1. quanto menores as partículas, maior a relação/superfície volume, e uma vez que o espalhamento magnético dos elétrons de condução se dá principalmente na superfície da partículas, então partículas menores resultariam em um valor de GMR maior;
2. por outro lado, quanto menores as partículas, mais difícil é alinhá-las com

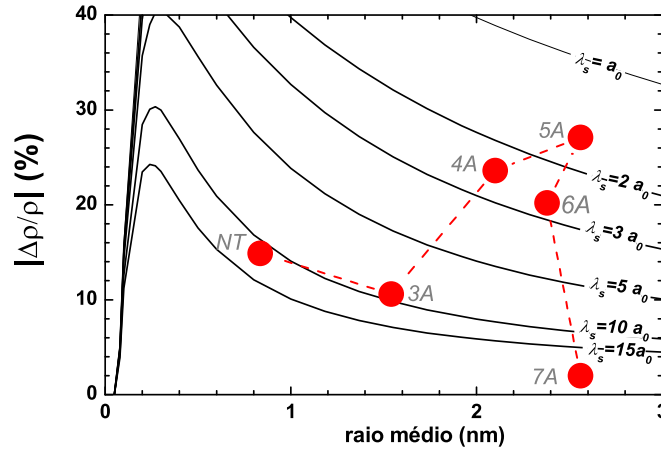


Figura 4.24: Comparação entre GMR a 4 K calculada e os dados experimentais. Mostramos os diâmetros das partículas encontrados tanto pelo ajuste da curva de magnetização quanto por EXAFS. Cada curva de GMR foi calculada para  $\lambda_s$  indicado sobre a mesma. Os demais parâmetros utilizados são descritos no texto.

o campo magnético devido à agitação térmica, o que faz partículas muito pequenas não contribuírem para GMR.

Todavia, apenas a variação do diâmetro das partículas não é suficiente para explicar as variações de GMR que observamos. Na fig. 4.24, mostramos nossos resultados experimentais sobrepostos a algumas curvas previstas pelo modelo de Zhang e Levy [26]. Nessa figura, além de nossos resultados de GMR, expressos em função do diâmetro médio da partícula encontrados por EXAFS, temos curvas de GMR calculadas a partir da eq. (3.50). Utilizamos como parâmetros dessas curvas os seguintes valores:  $\sigma=1$ ;  $\lambda_m = 5$  nm;  $\lambda_{nm} = 25$  nm;  $p_b = 0,2$ ;  $p_s = 0,52$ ;  $H_c = 24$  kA/m;  $M_r/M_s=0,2$ ;  $K = 5 \cdot 10^6$  J/m<sup>3</sup>. Esses são valores típicos obtidos nos ajustes das curvas de magnetização, ou são aqueles propostos por Zhang e Levy na referência [26]. Nessa figura podemos observar que para o mesmo diâmetro, no intervalo de 4 a 5 nm, a GMR passa de seu valor máximo a praticamente zero. Baseado no modelo de Zhang e Levy o parâmetro relevante neste caso é o livre caminho médio na interface,  $\lambda_s$ .

Lembremos que  $\lambda_s$  é um livre caminho médio que, a baixas temperaturas, é determinado pela desordem da superfície da partícula, e as medidas de EXAFS são sensíveis a essa desordem através do fator de Debye-Waller. Isso explica o fato de termos amostras com praticamente o mesmo diâmetro mas com diferentes valores de GMR. De fato, da fig. 4.23-C, notamos que o valor do fator de Debye-Waller encontrado para as amostras Co<sub>10</sub>Cu<sub>90</sub> decresce continuamente para tratamentos

com correntes maiores que 3 A. Uma diminuição do fator de Debye-Waller significa uma queda na desordem média da partícula, principalmente de sua superfície. Portanto, para tratamentos com correntes maiores (pelo menos até o limite de 9 A), o livre caminho médio dos elétrons de condução deve aumentar drasticamente com a melhor organização da interface. Esse aumento deve se refletir tanto em  $\lambda_s$  quanto  $\lambda_m$ . Todavia, como o espalhamento dependente de spin na superfície é maior do que dentro da partícula ( $p_s > p_b$ ), o efeito da diminuição de  $\lambda_s$  domina sobre a diminuição de  $\lambda_m^*$ , ao menos para os tamanhos de partículas aqui envolvidos, onde a relação superfície/volume ainda é apreciável (maior que 20% segundo os resultados de EXAFS).

Recentemente foi proposto um modelo para a evolução das partículas de Co em Cu baseados em medidas magnéticas [96]. Esse modelo descreve as etapas pelas quais a amostra deve passar com o aumento do tratamento térmico, e propõe que existe uma camada de interdifusão em torno das partículas de cobalto que evolui com o tratamento térmico. A adaptação desse tipo de modelo para os resultados que obtivemos de EXAFS podem trazer novas informações sobre a evolução da desordem nesse tipo de amostra.

## 4.6 Conclusões

Nesse capítulo mostramos os resultados que obtivemos de medidas magnéticas e estruturais em amostras do sistema CoCu. Observamos a presença de GMR de mais de 10% a temperatura ambiente, chegando a 27% a 4 K para a amostra tratada a 5 A. Das medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado inferimos importantes informações morfológicas sobre as partículas, bem como sua evolução com o tratamento térmico. Também obtivemos informações sobre o diâmetro médio das partículas a partir da análise das medidas de EXAFS nessas amostras. Ressaltamos que tanto a análise das curvas de magnetização, quanto a elaboração do modelo proposto na análise de EXAFS são contribuições originais que visam suprir uma deficiência na caracterização estrutural do sistema CoCu. Além disso, os resultados que obtivemos de EXAFS são independentes de quaisquer grandezas magnéticas. Dessa forma, apesar de diversos trabalhos baseados em ajustes de curva de magnetização mostrarem uma variação pequena do diâmetro das partículas, temos aqui uma técnica que mostra uma variação acentuada do diâmetro das partículas com o

---

\*Para um mesmo conjunto de parâmetros, a GMR é diretamente proporcional a  $\lambda_m$  e  $\lambda_{nm}$ .

tratamento térmico. Esses resultados estão de acordo com dois outros trabalhos recentes, baseados nas técnicas de FMR e ASAXS, cujos princípios são completamente diferentes dos de EXAFS. Como essas três técnicas são baseadas em princípios completamente diferentes, acreditamos que podemos tomar os resultados obtidos por EXAFS mostrados nesse capítulo como confiáveis, e propor nossa abordagem para a caracterização morfológica de amostras Co-Cu, para partículas de diâmetro médio de até 10 nm [97, 98].

## Capítulo 5

# Amostras Cobre-Cobalto tratadas em forno

### Introdução

Neste capítulo apresentamos a caracterização estrutural e de transporte de amostras de Cobalto-Cobre similares às aquelas mostradas no capítulo anterior. Todavia, os resultados que apresentaremos aqui se referem a amostras tratadas termicamente no LNLS, em um forno resistivo. Foram utilizadas diversas temperaturas e diversos tempos de tratamento. Nossa intenção foi verificar a dependência das propriedades das amostras em função desses dois fatores (temperatura e tempo de tratamento térmico), além de fazer uma análise comparativa com os resultados de aquecimento Joule \*.

### 5.1 Amostras

As amostras são fitas metálicas idênticas às aquelas descritas no capítulo 4 com aproximadamente 5 mm de largura e 0,5 mm de espessura, e possuem uma composição nominal de 90 at. % de cobre e 10 at. % de cobalto.

As amostras foram tratadas termicamente em um forno de aquecimento resistivo, a 375, 400, 450 e 500 °C. Para cada uma dessas temperaturas foram tratadas amostras com 10, 30, 60, 180, 300, 600 e 1000 minutos de tempo de recozimento.

---

\*Os resultados apresentados nesse capítulo são reanálises de dados obtidos durante o estágio de verão da aluna Maya Paola Cerro Vergara, durante janeiro e fevereiro de 2001, de cuja orientação participei.

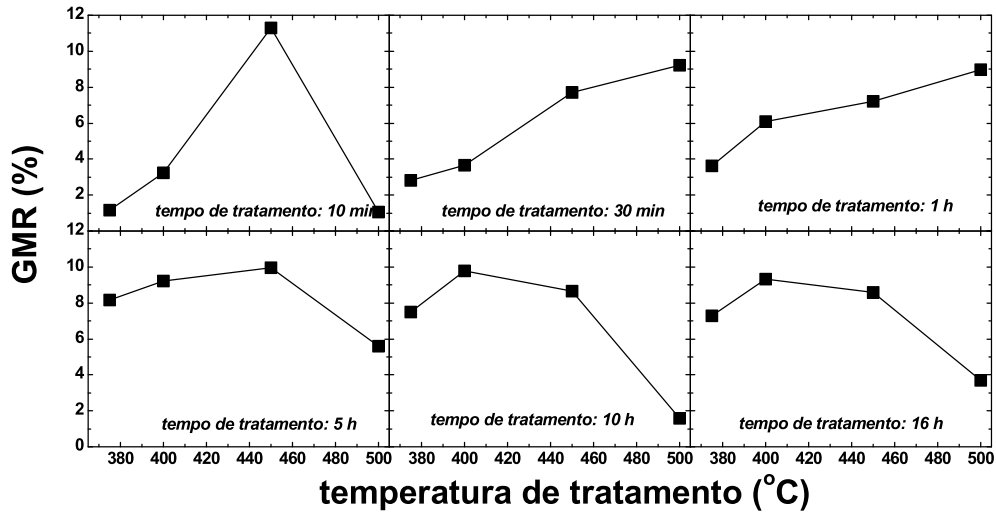


Figura 5.1: Valores máximos de magnetoresistência obtidos para o sistema  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ . Medidas realizadas à temperatura ambiente.

Para algumas amostras realizamos tratamentos térmicos com apenas 1 minuto de duração. Em todos os casos a taxa de aquecimento foi controlada em  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , e o resfriamento foi feito simplesmente abrindo a tampa do forno e expondo a parte exterior da cápsula de quartzo à temperatura ambiente (o que significa que demorava em torno de 40 min para a temperatura da amostra baixar até  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

## 5.2 Medidas de Magnetoresistência (GMR)

Realizamos as medidas de GMR nessas amostras utilizando um magnetômetro SQUID (projeto FAPESP N° 98/03774-5) do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Unicamp.

Devido à grande quantidade de amostras, realizamos a medida da resistência elétrica apenas para campo magnético nulo e máximo ( $6,5\text{ T}$ ). Os resultados obtidos podem ser visualizados nas figuras 5.1. A máxima GMR varia entre 9 e 11% e ocorre para temperaturas cada vez menores (com exceção da série tratada durante 10 min.) com o aumento do tempo de recozimento. Vale ressaltar que essas ligas já apresentavam uma GMR de 9% para amostras não tratadas.

A GMR apresenta um máximo ( $\approx 11\%$ ) para a amostra tratada durante 10 minutos a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e valores muito baixos para todas as outras temperaturas. Esse comportamento parece singular e não segue o comportamento mais monótono das outros intervalos de tempo. As amostras tratadas por 30 min. e 1h mostram um aumento gradativo da GMR com a temperatura de recozimento atingindo seus má-

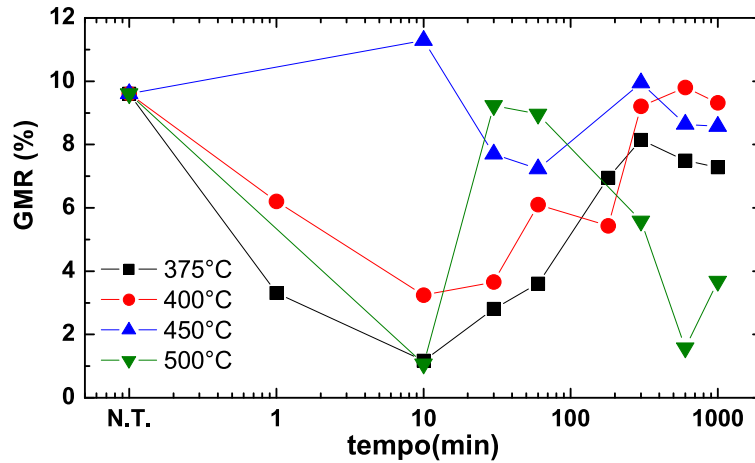


Figura 5.2: Valores máximos de magnetoresistência obtidos para o sistema  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  em função do tempo de recozimento. Medidas realizadas à temperatura ambiente.

ximo ( $\approx 9\%$ ) para  $500^\circ\text{C}$ . Para tempos superiores a GMR chega a passar por um valor máximo,  $\approx 10\%$ , em  $450^\circ\text{C}$  e 5h de recozimento, e  $400^\circ\text{C}$  tratadas durante 10 e 16h, depois decai rapidamente para a temperatura de recozimento de  $500^\circ\text{C}$ .

Na fig. 5.2 estes resultados estão apresentados em função do tempo de recozimento, para as diferentes temperaturas. Após uma queda inicial para tempos muito curtos, observamos um aumento quase monótono da GMR em função do tempo para as menores temperaturas de  $375^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ . O valor máximo ( $\approx 8\text{--}10\%$ ) só é atingido para 5 a 10h de recozimento. Para  $450^\circ\text{C}$  observamos um primeiro máximo para o tempo curto de 10 min., um decréscimo, seguido de um crescimento quase monótono muito parecido com o da amostra  $375^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ . Aparentemente, para tempos superiores a 1h o comportamento é muito parecido para essas três temperaturas, com a GMR atingindo o máximo valor de  $10\%$  para a amostra tratada a  $450^\circ\text{C}$  durante 5h. O valor máximo ( $\approx 9\%$ ) para a amostra tratada a  $500^\circ\text{C}$  é atingido para um intervalo de tempo menor, ficando entre 30min. e 1h.

Esses resultados mostram a complexidade envolvida no tratamento térmico para se atingir valores máximos de GMR. Na literatura não havia nenhum estudo sistemático envolvendo estes dois parâmetros. Em geral, apenas o valor da temperatura de recozimento é citado, sem menção ao tempo de tratamento térmico, nem à taxa de variação para se atingir essas temperaturas. Como observado aqui, todos esses parâmetros, além do valor inicial da GMR, são fundamentais para se otimizar essa propriedade.

Cabe comentar aqui que no caso das amostras tratadas por efeito Joule, o tempo

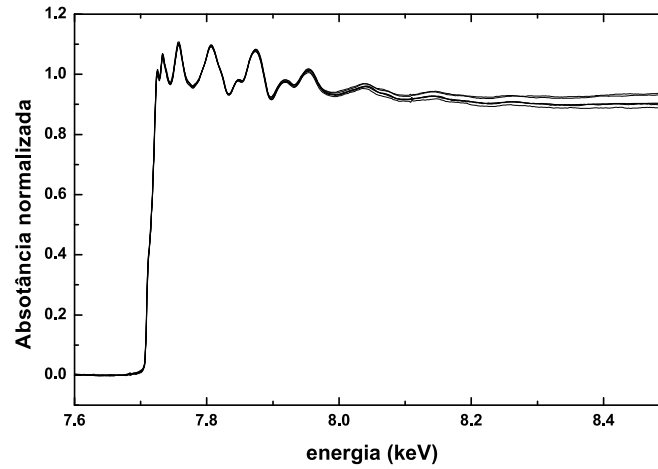


Figura 5.3: Espectros de EXAFS normalizados para amostras Co-Cu tratadas a 450°C. Estão representados todos os tempos de tratamento térmico. Visualmente praticamente não se percebe diferença entre os espectros.

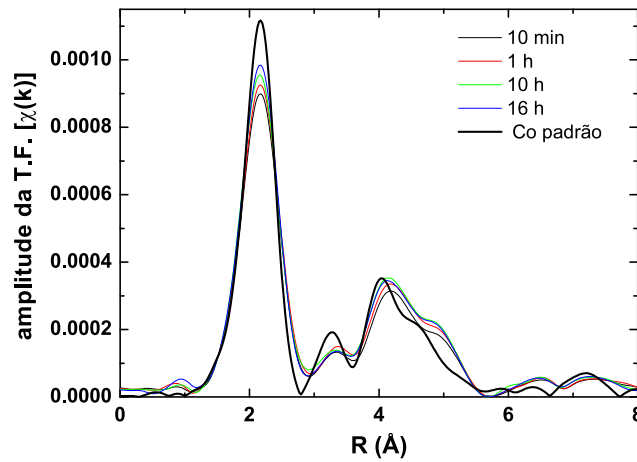


Figura 5.4: Transformadas de Fourier das amostras medidas a 450°C.

de recozimento era de apenas um minuto, com taxas de aquecimento e resfriamento da ordem de 50 a 200 °C/s. O valor máximo atingido neste caso, a temperatura ambiente, foi de 11%.

### 5.3 Resultados de EXAFS

As espectros de absorção foram medidos na linha D04B-XAS do LNLS, no modo transmissão. Na fig. 5.3 mostramos os espectros de absorção normalizados, obtidos para as amostras tratadas a 450 °C. Visualmente não é possível perceber diferenças notáveis entre os espectros. O mesmo ocorre para todas as temperaturas de

tratamento.

Para estas medidas utilizamos a seguinte estratégia de análise:

- foram medidos vários espectros de cada amostra (no mínimo três). A média dos espectros brutos foi feita antes de dar início à análise;
- do espectro médio de cada amostra foi subtraída uma reta ajustada na região de pré-borda;
- os espectros foram normalizados de forma que as oscilações de EXAFS ficassem em torno de 1;
- a valor da energia da borda de absorção foi encontrado através da raiz da segunda derivada do espectro;
- extraímos as oscilações de EXAFS subtraindo dos espectros uma função spline cúbica com 5 segmentos que ajustava a absorção atômica. Exemplos de sinais de EXAFS podem ser vistos na fig. 5.5;
- calculamos a transformada de Fourier (T.F.) do sinal de EXAFS utilizando uma janela de apodização do tipo Bessel;
- no sinal transformado isolamos o primeiro pico correspondente aos primeiros vizinhos e calculamos a transformada de Fourier inversa do mesmo, resultando na contribuição dos primeiros vizinhos para o sinal de EXAFS;
- no caso do padrão de cobalto, extraímos amplitudes de retro-espalhamento e correção de fase, sabendo que o cobalto tem 12 primeiros vizinhos a 2,497 Å;
- para as amostras utilizamos as amplitudes de retro-espalhamento e correção de fase extraídas do cobalto metálico, para encontrarmos a distância entre primeiros vizinhos e fator de Debye-Waller. Perceba-se que deixamos fixo o número de vizinhos em 12, pois essas amostras mantêm a estrutura FCC do cobre (o que pode ser confirmado pelas transformadas de Fourier, fig. 5.4);
- ajustamos o sinal de EXAFS isolado da esfera de coordenação (ver fig. 5.6).

Na fig. 5.4 são mostrados algumas T.F. representativas da série tratada a 400 °C juntamente com a T.F. do Co padrão. Apesar da semelhança entre todas as curvas, podemos perceber no pico de primeiros vizinhos que o mesmo está deslocado para maiores valores de  $R$ , e que sua amplitude aumenta com o acréscimo do tempo de

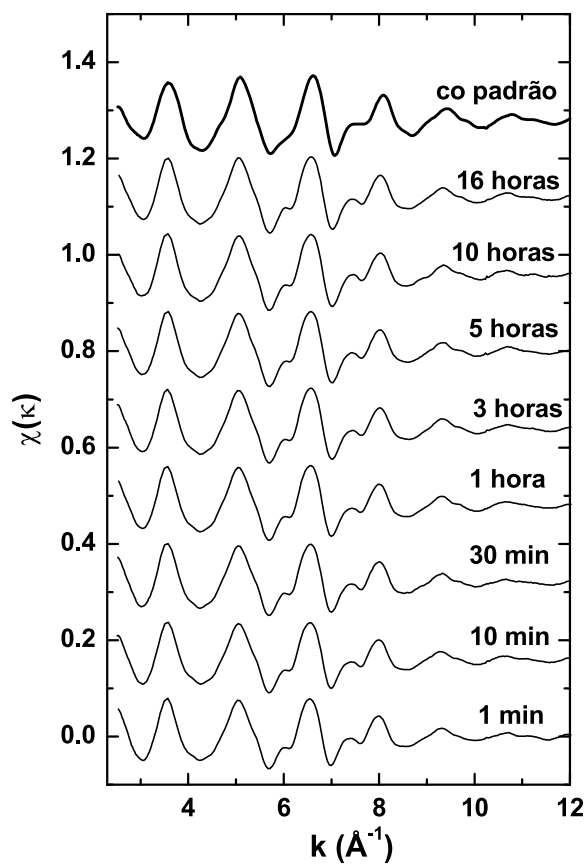


Figura 5.5: Oscilações de EXAFS das amostras medidas a  $400^\circ$ .

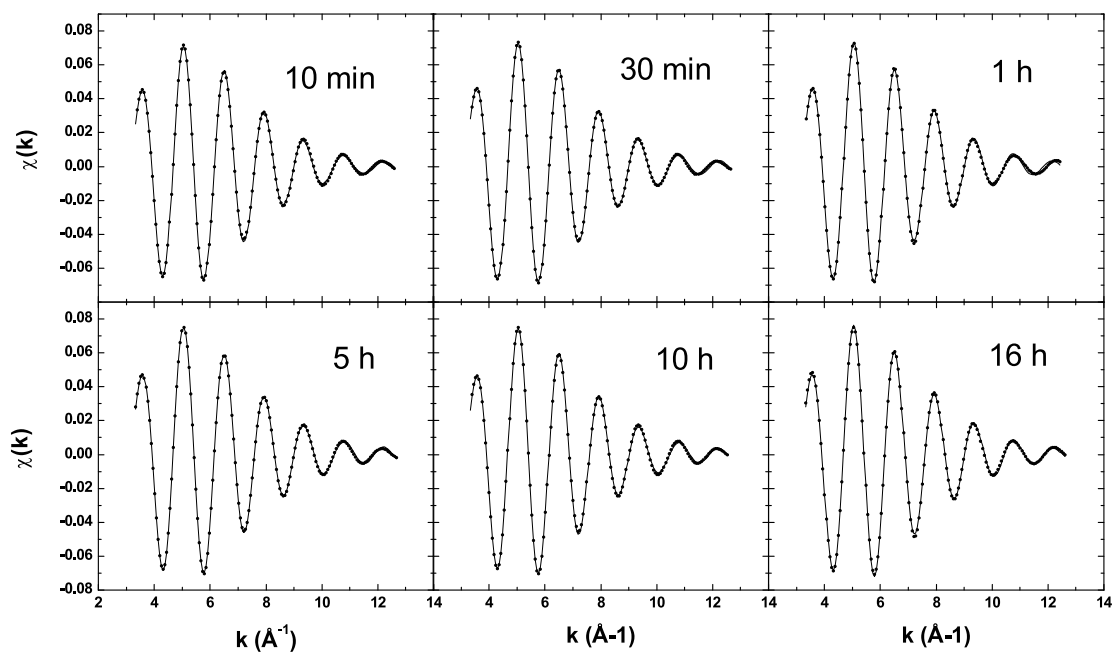


Figura 5.6: Exemplos de ajustes obtidos para as amostras tratadas a  $450^\circ\text{C}$ .

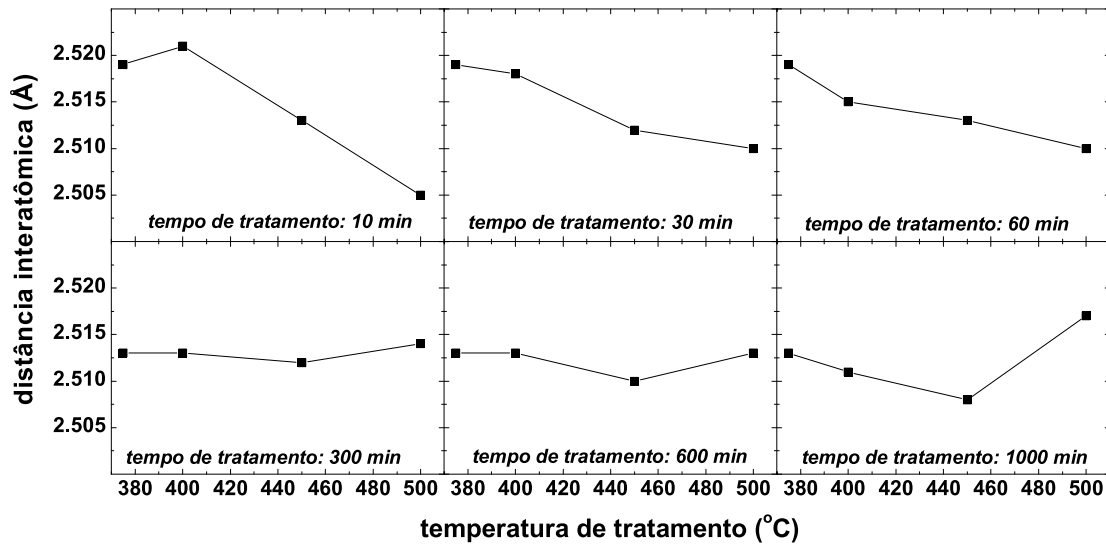


Figura 5.7: Distância entre primeiros vizinhos obtidas para as amostras  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ , em função da temperatura de tratamento térmico, para diversos tempos de tratamento.

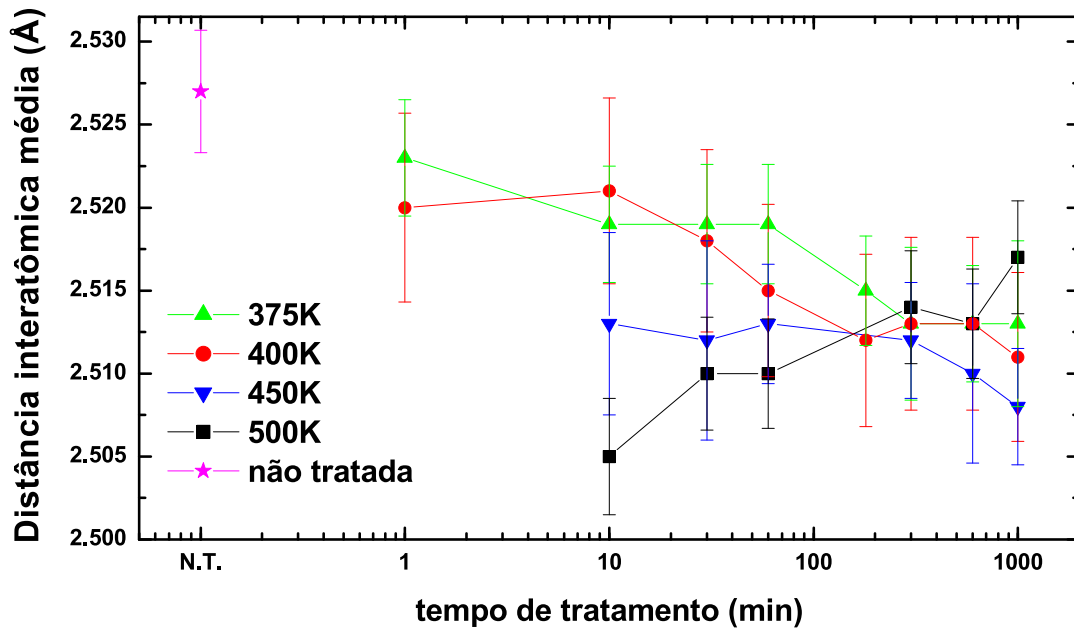


Figura 5.8: Distância entre primeiros vizinhos obtidas para as amostras  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ , em função do tempo de tratamento térmico.

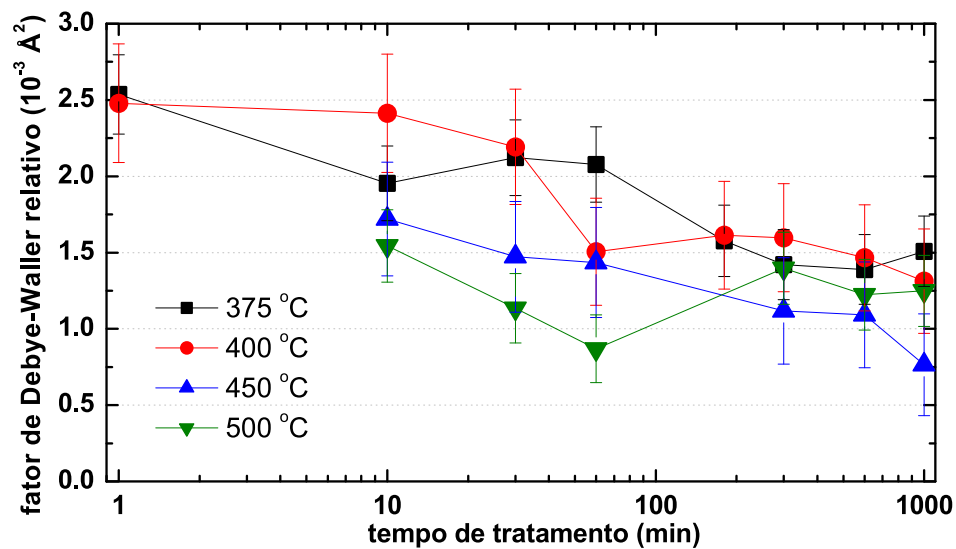


Figura 5.9: Fator de Debye-Waller relativo ao padrão de cobalto metálico para as amostras de  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  em função do tempo de tratamento térmico.

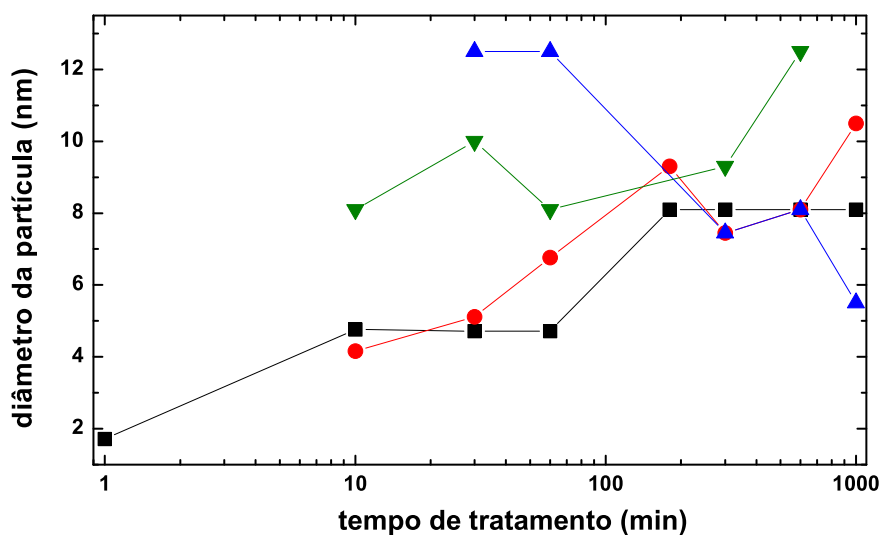


Figura 5.10: Diâmetro médio das partículas de Co em função da tempo de tratamento térmico.

tratamento. Esse aumento poderia ser causado pelo aumento do número de primeiros vizinhos dos átomos de Co, ou uma diminuição da desordem. Como esperamos que os átomos de ainda mantenham 12 primeiros vizinhos (que podem ser tanto Co quanto Cu), interpretamos esse aumento do pico da T.F. como uma indicação da diminuição da desordem com o acréscimo do tempo de tratamento. O deslocamento do pico indica valores de distâncias médias maiores que as do Co massivo.

Nas figuras 5.7 e 5.8 mostramos os resultados obtidos para a distância entre primeiros vizinhos. Percebemos que, com exceção das amostras tratadas com 500 °C, o comportamento geral é um decréscimo da distância entre primeiros vizinhos com o aumento do tempo de tratamento. Esse é o comportamento esperado, uma vez que a matriz de cobre, que tem uma distância entre vizinhos maior (2,556 Å), produz uma tensão nos átomos de cobalto aí imersos, aumentando a sua distância interatômica em relação àquela do cobalto metálico (2,497 Å). Todavia, o tratamento térmico permite a coalescência dos átomos de cobalto, o que leva à formação de partículas de cobalto cada vez maiores. À medida que essas partículas crescem, a distância interatômica desses átomos de cobalto tende à distância interatômica do cobalto metálico. Já as amostras tratadas a 500 °C apresentam um comportamento inverso, com a distância interatômica aumentando com o tempo de tratamento. Isso pode ser uma indicação da redissolução dos átomos de cobalto na matriz de cobre. Em outras palavras, um tratamento térmico a 500 °C permite a coalescência muito rápida dos átomos de cobalto em partículas, e a continuidade do tratamento a essa temperatura dá energia suficiente para os átomos de cobalto voltarem a se difundir na matriz de cobre. Essa situação já foi relatada na literatura[38].

Na figura 5.9 mostramos os resultados obtidos para o fator de Debye-Waller. Nesses resultados podemos perceber uma diminuição sistemática do fator de Debye-Waller com o aumento do tempo de tratamento térmico, o que é uma indicação do aumento da ordem estrutural, isto é, uma menor dispersão entre as distâncias interatômicas das partículas de cobalto.

Podemos realizar um procedimento semelhante ao descrito na seção 4.3.5 para determinarmos o diâmetro médio das partículas. O resultado desse procedimento está mostrado na fig. 5.10. Percebemos que para tempos de tratamento menores (10 min., 30 min. e 1 h) existe um aumento do diâmetro médio com o aumento da temperatura de recozimento. Já para tratamentos mais longos, o diâmetro atinge um máximo para tratamento a 450 °C e decai para os tratamentos a 500 °C. Este comportamento está de acordo com nossa interpretação anterior, que para essa tem-

peratura (500 °C) existe uma redissolução dos átomos das partículas de Cobalto. O máximo da GMR foi obtido para valores de diâmetro relativamente maiores do que os observados para as amostras tratadas por efeito Joule. Destacamos que as medidas dos espectros de EXAFS neste estudo foram realizados com uma precisão pouco menor, o que pode ter levado a um erro sistemático na distância. Por outro lado, se os tamanhos forem realmente maiores, uma possível explicação são os maiores valores encontrados para a desordem, bem superiores aos encontrados por efeito Joule. Lembramos aqui que, como descrito anteriormente, a GMR depende da combinação entre esses fatores.

## 5.4 Discussão

De acordo com os resultados de GMR e de EXAFS mostrados, podemos perceber que aproximadamente a mesma máxima GMR é alcançada em diferentes tempos de tratamento para cada uma das temperaturas empregadas no tratamento térmico. Apesar da amostra tratada a 450 °C ter seu máximo para 10 minutos de tratamento, uma magnetoresistência máxima de aproximadamente mesma amplitude é conseguida com tratamentos entre 5 e 10h, que são os intervalos de tempo que também otimizam a GMR para as amostras tratadas a 375 e 400 °C. Por outro lado a amostra tratada a 500 °C tem o máximo da GMR para intervalos de tempo de tratamento menores (em torno de 30 minutos). Interpretamos esse comportamento da seguinte maneira: a 500 °C os átomos de Co recebem energia térmica suficiente para rapidamente formarem grandes partículas. Assim, com 1 minuto de tratamento (que não inclui o tempo de aquecimento) as partículas são grandes o suficiente para não apresentarem GMR apreciável. Com a continuidade do tratamento térmico, a energia térmica recebido pelos átomos de Co causa redissolução de parte dos átomos que formavam partículas, o que reduz seu tamanho até um valor ótimo alcançado entre 30 min e 1h. A partir daí a GMR cai devido à continua redissolução de Co na matriz.

## 5.5 Conclusões

O objetivo inicial deste estudo era de mostrar que a otimização do valor da GMR resulta da complexa combinação da temperatura e tempo de recozimento. Além disto, combinando essas medidas com aquelas de EXAFS, mostramos que o comporta-

mento da GMR pode ser entendido com base em argumentos estruturais, discutidos no capítulo 4.



# Capítulo 6

## Outros sistemas estudados

### Introdução

Neste capítulo apresentamos uma série de resultados em outros sistemas de sólidos granulares magnéticos que estudamos durante o trabalho de doutorado. Esses sistemas também apresentam propriedades magnéticas e de transporte interessantes. Mesmo não tendo aprofundado o estudo desses sistemas da forma como fizemos com as amostras Co-Cu, importantes informações foram obtidas.

### 6.1 Sistema Cobre-Permalloy

O sistema Cobre-Permalloy\* (CuPy) atraiu a atenção da comunidade de magnetismo por também apresentar magnetoresistência gigante expressiva tanto em multicamadas (ref. [99] por exemplo) quanto em sistemas granulares[100, 101]. Além disso, em muitos sistemas de válvula de spin são utilizadas camadas de Fe-Ni e Cu[102]. Nesse caso, a difusão na interface dessas camadas pode dar origem a sistemas granulares semelhantes aos estudados aqui. Uma discussão sobre a influência da interdifusão entre Fe-Ni e Cu sobre o comportamento de válvulas de spin pode ser encontrado na ref. [103].

---

\*Permalloy é uma marca registrada da *Bell Laboratories* para a liga contendo 81% de Ni e 19% de Fe. Todavia, se tornou comum denominar qualquer liga entre Fe e Ni de Permalloy (algumas vezes abreviado por Py). Nesse sentido é que usamos esse termo para designar a liga Fe-Ni que foi utilizada em nossas amostras.

### 6.1.1 Descrição das amostras

As amostras foram fabricadas por melt-spinning, no Istituto Galileo Ferraris, Torino, Itália, com concentração de 80% de cobre e 20% de Permalloy, sendo as porcentagens concentrações atômicas dos materiais. O permalloy utilizado é composto por 20% ferro e 80% níquel.

Recebemos as amostras como produzidas e as mesmas foram tratadas termicamente em um forno de aquecimento resistivo, sob vácuo, nas temperaturas de 200, 300, 370, 400, 450, 500, 600 °C, durante duas horas<sup>†</sup>. O aquecimento desde a temperatura ambiente até a temperatura final teve uma taxa de 10 °C por minuto. O resfriamento foi feito expondo a cápsula de quartzo à atmosfera ambiente até a temperatura alcançar em torno de 50 °C, o que demorava em torno de 30 minutos.

### 6.1.2 Caracterização magnética

A caracterização magnética consistiu em medidas de magnetização em função do campo a temperatura ambiente, termorremanência e curvas ZFC-FC. Nas seções seguintes apresentamos os dados experimentais e sua análise.

#### Magnetização em função do campo

Realizamos medidas de magnetização em função do campo, a 300 K, para as amostras tratadas a 370, 400, 450, 500, 600 °C. Essas medidas são mostradas na fig. 6.1. Podemos perceber que com o aumento da temperatura de tratamento, as curvas se aproximam mais rapidamente do valor de saturação (que na realidade, para os campos utilizados, só é atingido pela amostra tratada a 600 °C). Esse comportamento pode ser interpretado como consequência da formação e crescimento de partículas de Fe-Ni na matriz de Cu. Partículas maiores são menos susceptíveis às variações de temperatura, ou seja, se alinham com o campo magnético, em valores menores de campo. Essa interpretação é corroborada pelo fato da liga CuFeNi ser metaestável. Na realidade, à temperatura ambiente, o ferro é praticamente insolúvel em Cu[104], enquanto o Ni apresenta uma solubilidade reduzida[105].

A fim de obtermos informações sobre as propriedades estruturais das partículas magnéticas, realizamos um ajuste das curvas de magnetização conforme descrito na seção 3.2.1. Um dos parâmetros de ajuste é a constante de anisotropia, que

---

<sup>†</sup>Na descrição das amostras CuPy, utilizaremos graus celsius para as temperaturas de tratamento térmico das mesmas, e kelvin para as temperaturas das medidas magnéticas realizadas.

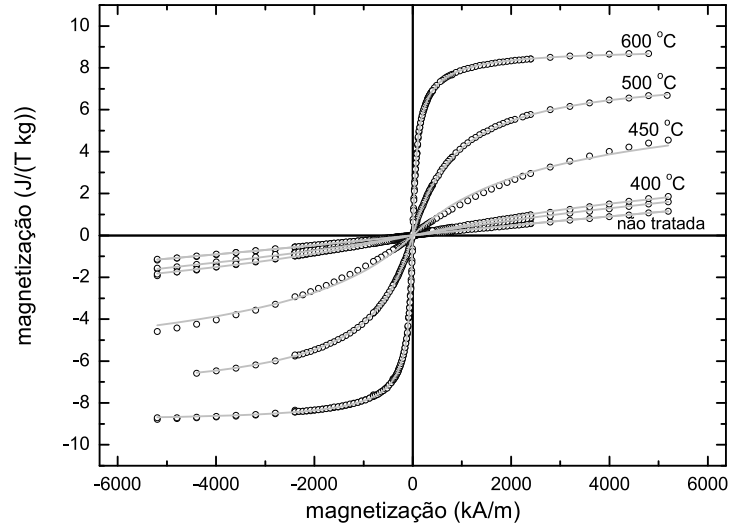


Figura 6.1: Medidas de magnetização a 300 K para amostras CuPy com diversas temperaturas de tratamento. Pontos são dados experimentais, enquanto as linhas contínuas são ajustes.

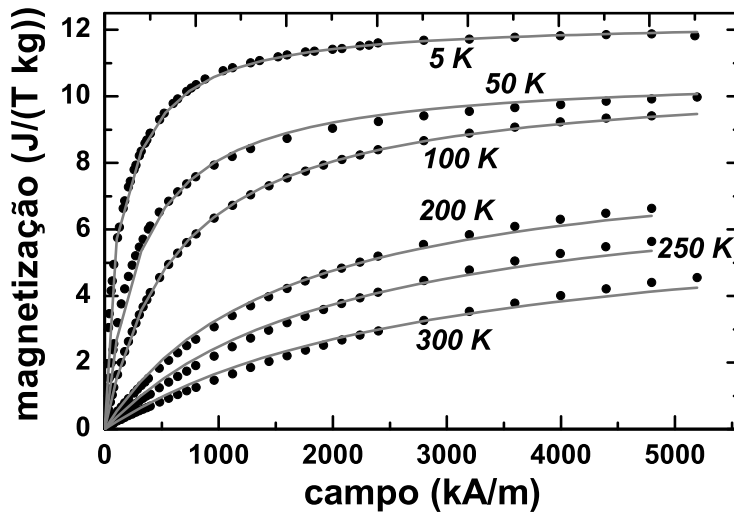


Figura 6.2: Medidas de magnetização, em diversas temperaturas, para a amostra CuPy tratada a 450 °C.

| $T(K)$                   | 50              | 100             | 200             | 250             | 300             |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $I_S^T(\times 10^5 A/m)$ | $7,24 \pm 0,05$ | $7,20 \pm 0,06$ | $5,80 \pm 0,06$ | $5,29 \pm 0,06$ | $4,57 \pm 0,06$ |

*Tabela 6.1: Valores de magnetização de saturação do Permalloy, obtidos para as diversas temperaturas de medida da amostra tratada a 450°C.*

para poder ser encontrada de forma confiável requer o ajuste da mesma amostra medida a diferentes temperaturas. Para tanto, medimos a amostra tratada a 450°C em diversas temperaturas e ajustamos os resultados, mantendo como parâmetros idênticos para todas as temperaturas os valores da log-normal (volume mediano e largura), a concentração de partículas e a constante de anisotropia. Além disso, no ajuste da curva a 5 K, fixamos o valor da magnetização de saturação do Permalloy em  $8,3 \cdot 10^5 A/m$  (o que equivale a  $830 \text{ emu/cm}^3$ ) [1, p.526].

O gráfico com os dados experimentais e ajustes pode ser visto na fig. 6.2. Desse ajuste obtivemos como parâmetros da log-normal  $V_0 = 1,6 \pm 0,1 \text{ nm}^3$  e  $\sigma = 0,99 \pm 0,02$ ; a concentração de partículas obtida foi  $N = (5,6 \pm 0,3) \times 10^{21}$  partículas/kg; a constante de anisotropia (que será empregada nos demais ajustes)  $K = (3 \pm 1) \times 10^5 \text{ J/m}^3$ . Para a amostra a 5 K, a contribuição ferromagnética é importante, e do ajuste obtivemos  $H_c^{5K} = 1,7 \text{ kA/m}$  e  $M_r^{5K} = 0,01 \text{ J/(T kg)}$ . Embora o ajuste seja bastante sensível aos valores de  $H_c^{5K}$  e  $M_r^{5K}$ , os erros encontrados para esses parâmetros foi maior de que 100% em ambos. Os valores encontrados para a magnetização de saturação nas diversas temperaturas estão listado na tabela 6.1. De posse da constante de anisotropia, então passamos para o ajuste das demais amostras medidas a 300 K, utilizando os valores encontrados para a constante de anisotropia e  $I_s^{300K}$ . Os resultados desses ajustes se encontram na tabela 6.2. Para encontrar o valor do diâmetro médio, conforme comentado na seção 3.1.4, utilizamos um valor de largura de distribuição de diâmetros correspondente a um terço do valor da largura de volumes. Os resultados de diâmetro médio encontrados dessa maneira estão relacionados também na tab. 6.2.

## TRM

Apresentamos aqui os resultados das medidas de termorremanência e ZFC-FC. No caso de medidas de termorremanência, o procedimento foi levar a amostra até a mais baixa temperatura (2 K), aplicar um campo magnético de 20 kOe, em seguida zerar o campo e após 100 s medir a magnetização remanente. Isso foi repetido para temperaturas cada vez maiores até 350 K. As medidas feitas são mostradas na figura

|             | $V_0$<br>(nm <sup>3</sup> ) | $\sigma$ | $N$<br>( $\frac{10^{21} \text{ partículas}}{\text{kg}}$ ) | $\overline{D}$<br>(nm) |
|-------------|-----------------------------|----------|-----------------------------------------------------------|------------------------|
| não tratada | 0,12                        | 0,99     | 110                                                       | 0,65                   |
| 370 °C      | 0,12                        | 1,2      | 84                                                        | 0,66                   |
| 400 °C      | 0,72                        | 0,8      | 11                                                        | 0,75                   |
| 450 °C      | 1,6                         | 0,99     | 5,6                                                       | 1,53                   |
| 500 °C      | 6,6                         | 0,9      | 1,7                                                       | 2,4                    |
| 600 °C      | 19                          | 1,5      | 0,36                                                      | 3,8                    |

Tabela 6.2: Resultados obtidos para o ajuste das curvas de magnetização das amostras de cobre-permalloy medidas a 300 K.

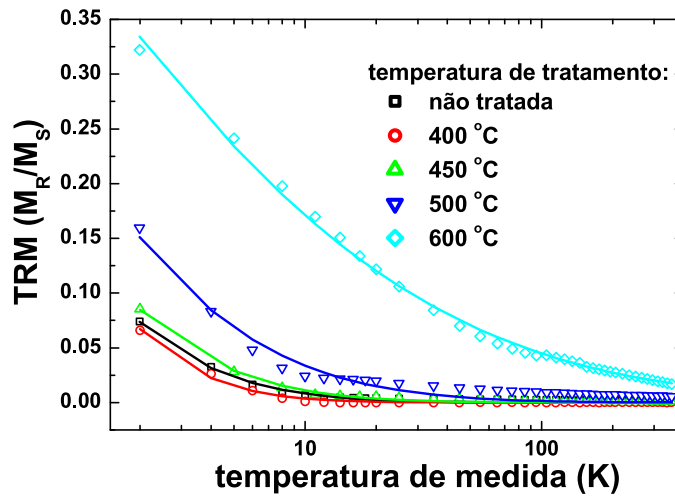


Figura 6.3: Medidas de termorremanência nas amostras de Cobre-Permalloy. Os pontos indicam os resultados experimentais, e as linhas contínuas os ajustes realizados.

6.3.

Na figura 6.3 são mostrados também os resultados da análise dessas curvas. Essa análise é baseada no desenvolvimento mostrado na seção 3.2.3, e consiste no ajuste por mínimos quadrados da eq. 3.40, que nesse caso será dada por

$$I_{TRM} = \frac{M_R}{M_S} = 0.5 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\ln(T/T_b)}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right) \quad (6.1)$$

O ajuste da eq. 6.1 fornece os parâmetros da distribuição log-normal, ou seja, a temperatura de bloqueio mediana  $\langle T_b \rangle$  e a largura  $\sigma$ . Para encontrarmos a temperatura de bloqueio média  $\overline{T_b}$  utilizamos os resultados da seção 3.17. Os resultados numéricos desses ajustes estão relacionados na tabela 6.3. Dessa tabela podemos verificar que a temperatura de bloqueio média aumenta com o tratamento térmico.

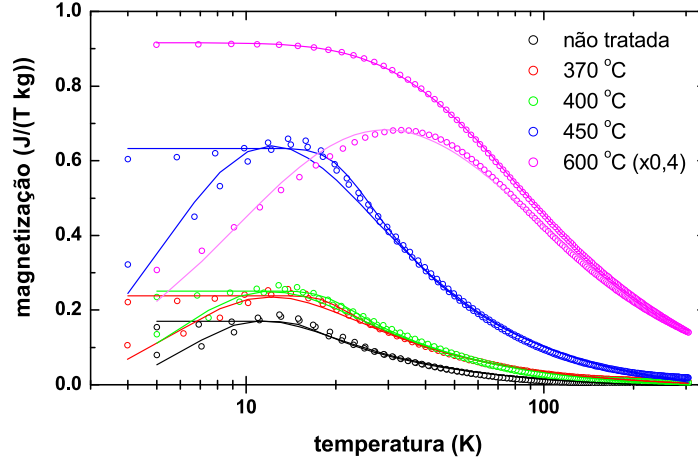


Figura 6.4: Medidas e ajustes das curvas ZFC-FC das amostras CuPy. As medidas ZFC foram ajustadas separadamente das FC (ver detalhes no texto).

Podemos associar esse aumento da temperatura de bloqueio com um aumento do diâmetro da partícula. Para obtermos o diâmetro médio precisamos da mediana da distribuição de diâmetros e sua largura. O volume mediano  $\langle V_b \rangle$  (e conseqüentemente o diâmetro mediano) que corresponde à temperatura  $\langle T_b \rangle$ , será encontrado através da equação 3.6

$$\langle D_b \rangle = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3\langle V_b \rangle}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{150}{\pi} \frac{k_B \langle T_b \rangle}{K}} \quad (6.2)$$

Como valor da constante de anisotropia  $K$  utilizaremos o valor encontrado no ajuste das curvas de magnetização da amostra tratada a 450 °C, ou seja,  $K = 3,3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ . Os valores de  $D$  calculados dessa maneira também estão relacionados na tabela 6.3.

Vale observar que essa análise é baseada no pressuposto que as partículas são não interagentes. Todavia, a baixa qualidade de alguns ajustes obtidos provavelmente reflete situações onde as interações entre as partículas são importantes para explicar suas propriedades macroscópicas.

### Medidas ZFC-FC

Na fig. 6.4 mostramos as medidas ZFC-FC realizadas nas amostras CuPy (a medida da amostra tratada a 600 °C está mostrada multiplicada por 0,4 a fim de facilitar a visualização das demais). Podemos observar que todas as amostras, com exceção daquela tratada a 600 °C, somente apresentam um afastamento entre as curvas ZFC e FC em temperaturas abaixo do pico da curva ZFC. Esse comportamento pode-

| Amostra     | $\langle T_b \rangle$<br>(K) | $\sigma$        | $\langle D_b \rangle$<br>(nm) | $\overline{D_b}$<br>(nm) |
|-------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------|
| não tratada | $0,22 \pm 0,01$              | $1,52 \pm 0,02$ | 0,76                          | 0,85                     |
| 400 °C      | $0,26 \pm 0,01$              | $1,36 \pm 0,03$ | 0,80                          | 0,89                     |
| 450 °C      | $0,18 \pm 0,02$              | $1,76 \pm 0,06$ | 0,71                          | 0,84                     |
| 500 °C      | $0,25 \pm 0,04$              | $2,0 \pm 0,1$   | 0,79                          | 0,99                     |
| 600 °C      | $1,8 \pm 0,4$                | $2,7 \pm 0,1$   | 1,53                          | 2,29                     |

Tabela 6.3: Resultados dos ajustes das curvas de termorremanência.

ria indicar uma distribuição muito estreita de diâmetros das partículas. Todavia, conforme comentaremos adiante, as interações entre as partículas podem também explicar esse comportamento. Já a amostra tratada a 600 °C tem o comportamento esperado para um sistema com uma distribuição de diâmetros, onde as curvas ZFC e FC começam a se afastar em temperaturas bem superiores àquela do máximo da curva ZFC. Utilizando os resultados mostrados na seção 3.2.3, tentamos diversas estratégias de ajustes dessas curvas. Em todas utilizamos os seguintes valores para a constante  $I_s^2/(3K)$  que multiplica as eq. (3.34) e (3.35):  $I_s = 8,3 \cdot 10^5$  A/m;  $K = 3,3 \cdot 10^5$  J/m<sup>3</sup> (a constante de anisotropia obtida do ajuste de curvas de magnetização). Além disso, preferimos expressar as curvas como magnetização e não susceptibilidade, sendo a passagem de uma curva para outra feita pela razão entre a magnetização aqui mostrada, e o campo utilizado na medida, que foi de 4 kA/m (50 Oe). A tentativa inicial foi ajustar tanto a curva ZFC quanto FC com o mesmo conjunto de parâmetros, mas isso se mostrou impraticável. A utilização dos resultados obtidos por magnetização ou TRM também não levou a ajustes satisfatórios. A abordagem usada foi ajustar separadamente as curvas ZFC e as FC, permitindo que tivessem  $\langle T_b \rangle$  e  $\sigma$  diferentes. Mesmo esse ajuste se mostrou insatisfatório, e para permitir que as curvas se aproximassem dos dados experimentais, acrescentamos aos parâmetros de ajuste duas constantes,  $m_0$  e  $m_1$ .  $m_0$  é um valor adicionado ao produto de  $m_1$  pelas eq. (3.34) e (3.35). Dessa maneira temos quatro parâmetros para cada curva: as constantes  $m_0$  e  $m_1$ ; a mediana e a largura da distribuição de temperaturas de bloqueio,  $\langle T_b \rangle$  e  $\sigma$ . As curvas obtidas desses ajustes são mostradas sobre os dados experimentais na fig. 6.4, e os resultados dos ajustes estão relacionados na tabela 6.4, onde indicamos também o correspondente valor de diâmetro médio obtido.

Podemos observar que os resultados mostrados nas tabelas 6.3 e 6.4, mostram resultados bastante diversos entre si (inclusive entre as curvas ZFC e FC), e que por

| resultados das curvas ZFC |                              |                 |        |       |                          |
|---------------------------|------------------------------|-----------------|--------|-------|--------------------------|
| Amostra                   | $\langle T_b \rangle$<br>(K) | $\sigma$        | $m_0$  | $m_1$ | $\overline{D}_b$<br>(nm) |
| não tratada               | $7,2 \pm 0,1$                | $0,43 \pm 0,02$ | -0,013 | 0,035 | 2,5                      |
| 370 °C                    | $7,2 \pm 0,1$                | $0,56 \pm 0,02$ | -0,011 | 0,054 | 2,5                      |
| 400 °C                    | $7,2 \pm 0,1$                | $0,55 \pm 0,01$ | -0,017 | 0,058 | 2,5                      |
| 450 °C                    | $7,0 \pm 0,1$                | $0,66 \pm 0,01$ | -0,039 | 0,16  | 2,5                      |
| 600 °C                    | $15,5 \pm 0,1$               | $1,02 \pm 0,02$ | -0,14  | 0,58  | 3,2                      |

| resultados das curvas FC |                              |                   |        |       |                          |
|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------|-------|--------------------------|
| Amostra                  | $\langle T_b \rangle$<br>(K) | $\sigma$          | $m_0$  | $m_1$ | $\overline{D}_b$<br>(nm) |
| não tratada              | $14,6 \pm 0,3$               | $0,10 \pm 0,06$   | -0,012 | 0,018 | 3,2                      |
| 370 °C                   | $18,0 \pm 0,2$               | $0,12 \pm 0,04$   | -0,010 | 0,025 | 3,4                      |
| 400 °C                   | $18,1 \pm 0,2$               | $0,14 \pm 0,03$   | -0,016 | 0,026 | 3,4                      |
| 450 °C                   | $20,0 \pm 0,1$               | $0,17 \pm 0,02$   | -0,033 | 0,066 | 3,5                      |
| 600 °C                   | $45,4 \pm 0,1$               | $0,646 \pm 0,003$ | -0,068 | 0,23  | 4,6                      |

*Tabela 6.4: Resultados dos ajustes das curvas ZFC-FC das amostras CuPy. Como as curvas ZFC foram ajustadas separadamente das curvas FC, são mostrados os resultados para cada uma dessas curvas.  $m_0$  é uma fator aditivo e  $m_1$  multiplicativo, que foram acrescentados ao ajuste para se obter os resultados mostrados.*

sua vez diferem dos resultados obtidos por magnetização. É importante relembrar aqui que toda a teoria mostrada no capítulo 3 é baseada na suposição que as partículas não interagem entre si. Uma provável causa das discrepâncias observadas aqui pode ser atribuída às interações entre as partículas, que não foram levadas em conta. Os efeitos de interação são diferentes sobre cada uma das técnicas aqui mostradas. O aparente aumento de diâmetro observado em ZFC-FC pode ser atribuído às correlações entre as partículas, que promove o alinhamento entre as mesmas até um determinado volume, e no final são esses volumes que são medidos. Isso além de aumentar o diâmetro resultante dos ajustes, também diminui a largura da distribuição, o que explicaria o fato das curvas ZFC-FC terem um comportamento de amostras monodispersas. Uma discussão mais profunda sobre os efeitos da interação no tipo de medidas magnéticas que mostramos aqui, pode ser encontrada na referência [34].

### 6.1.3 Caracterização estrutural

Realizamos medidas de EXAFS nessas amostras, no modo transmissão, nas bordas K do ferro, do níquel e do cobre. Para cada amostra foram feitas pelo menos três medidas em cada borda. As médias dos espectros brutos é mostrada na fig. 6.5.

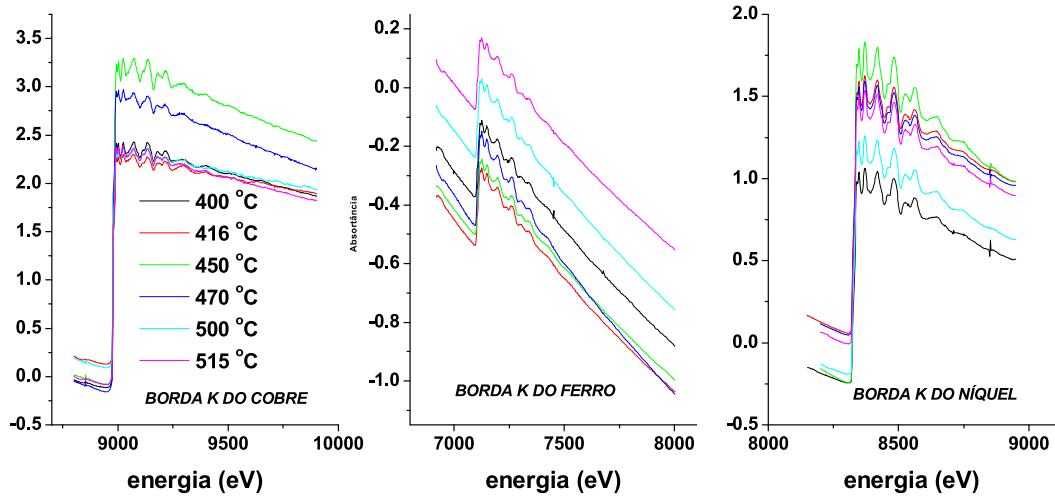


Figura 6.5: Médias dos espectros brutos medidos nas bordas K do Fe, Ni e Cu.

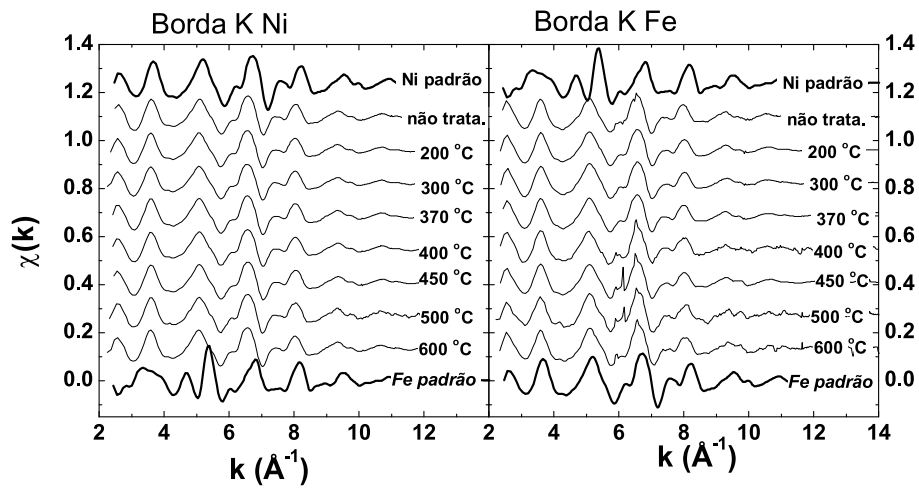


Figura 6.6: Sinal de EXAFS das amostras CuPy nas bordas K do Fe e do Ni. Mostramos também os sinais do Fe e Ni massivos para comparação.

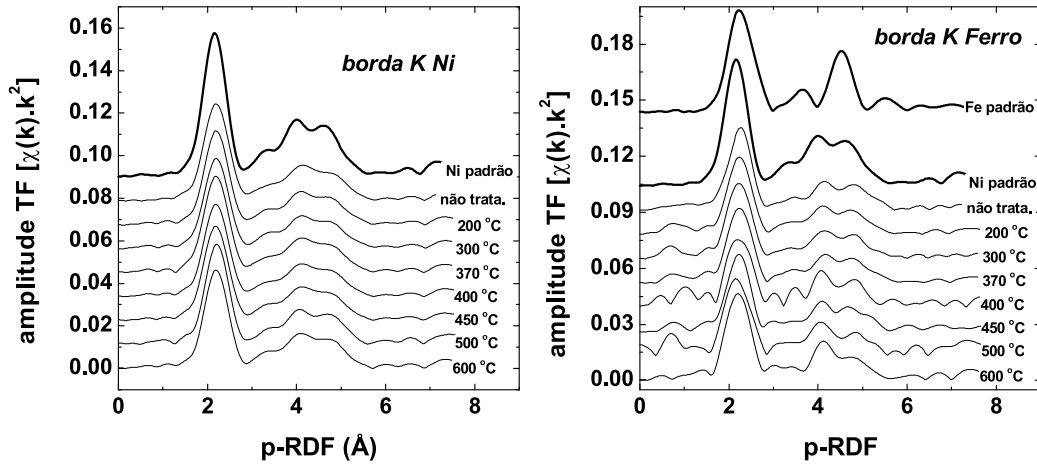


Figura 6.7: Transformadas de Fourier do sinal de EXAFS obtido para as amostras de CuPy. Para comparação, em todos os casos são mostrados os resultados obtidos para os padrões.

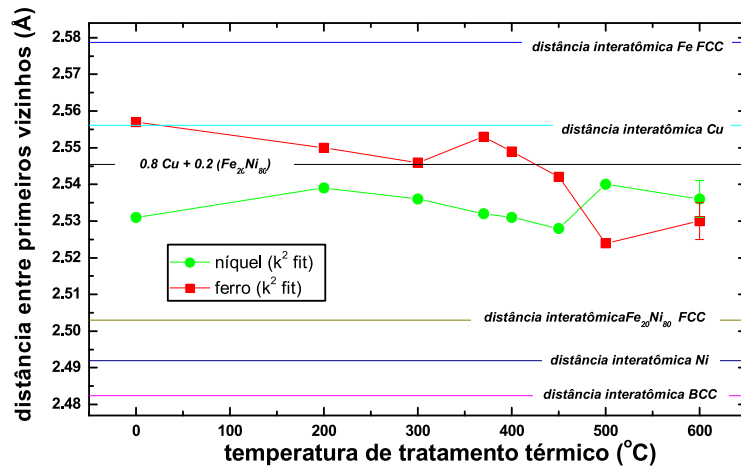


Figura 6.8: Resultados para distância entre primeiros vizinhos da análise de EXAFS do sistema cobre-permalloy. A barra de erro válida para todos os pontos é mostrada na amostra tratada a 600 °C.

A análise quantitativa dos dados seguiu o procedimento de ajustar o sinal de EXAFS  $\chi(k)$  da esfera de coordenação. Os passos utilizados na análise desses dados foram os seguintes:

1. média dos espectros brutos (no mínimo três para cada medida);
2. extração de uma linha reta ajustada à pré-borda;
3. Normalização dos espectros;
4. extração do sinal  $\chi(k)$  em  $k^0$  com spline de 5 segmentos (ver fig. 6.6);
5. transformada de Fourier em  $k^0$  utilizando uma janela de apodização do tipo Bessel;
6. transformada inversa em torno do primeiro pico da distribuição radial modificada;
7. ajuste do sinal de EXAFS da primeira esfera de coordenação, utilizando-se amplitudes de retroespalhamento e fases experimentais extraídos do padrão de níquel e ferro.

Na figura 6.7 vemos as transformadas de Fourier (T.F.) dos espectros obtidos, que fornecem uma pseudo-função de distribuição radial em torno do átomo absorvedor. A comparação entre as T.F. na borda do níquel e do ferro, mostram que as amostras seguem praticamente o padrão de níquel, principalmente na região entre 3 e 6 Å. Essa é a região de vizinhos mais distantes (segunda a quarta esferas de vizinhos), e é justamente a relação entre os picos nessa região que pode fornecer o tipo de estrutura cristalina da amostra. Enquanto para a rede FCC (caso do níquel massivo) nessa região os picos apresentam aproximadamente a mesma altura, a rede BCC (ferro massivo) tem um pico bem pronunciado (conforme pode ser verificado na T.F. do ferro padrão). Dessa forma podemos afirmar, analisando a figura 6.7, que o ferro e o níquel possuem estrutura FCC e essa estrutura é mantida durante o tratamento térmico.

Na figura 6.8 mostramos os resultados de distâncias entre primeiros vizinhos obtidos do ajuste, onde podemos observar um comportamento diferente entre os resultados obtidos na borda do níquel e na borda do ferro. Enquanto os átomos de níquel apresentam uma distância entre primeiros vizinhos praticamente independente da temperatura de tratamento, os resultados para os átomos de ferro mostram uma

diminuição da distância entre primeiros vizinhos para tratamentos térmicos superiores a 370 °C. Este resultado pode indicar que os átomos de níquel (ou parte deles) permanecem dissolvidos na matriz de cobre, enquanto os átomos de ferro coalescem formando partículas dentro da matriz. A formação de partículas é esperada uma vez que o sistema cobre-permalloy é metaestável e o tratamento térmico permite a formação de partículas do material magnético. Todavia, conforme já mencionamos, enquanto a solubilidade do níquel em cobre é apreciável mesmo à temperatura ambiente [105], o ferro é praticamente insolúvel em uma matriz de cobre [104]. Esse fato é mais uma indicação que o níquel permanece dissolvido na matriz enquanto os átomos de ferro formam partículas. Essa constatação é muito importante para a análise das medidas magnéticas. Conforme mostrado na seção 3.2.1, para estimarmos o tamanho das partículas a partir das curvas de magnetização é necessário o conhecimento da magnetização de saturação do material que compõe essas partículas. No caso do sistema ferro-níquel, esse valor depende da quantidade de cada um desses elementos na liga [1, p. 526]. Além disso, para estimar tamanho de partículas a partir do conhecimento da temperatura de bloqueio das mesmas (processo que ocorre na análise das medidas de TRM e ZFC/FC) é necessário conhecer também a composição da partícula ou se determinar experimentalmente o valor da constante de anisotropia (como fizemos na seção 6.1.2). O trabalho aqui mostrado pode ser encontrado nas referências [106, 107].

#### 6.1.4 Novas medidas do sistema CuPy

A fim de confirmarmos os resultados mostrados na fig 6.8, tratamos novas amostras com temperaturas próximas a região onde a distância interatômica do ferro diminui (utilizamos tratamentos semelhantes aos já descritos para as amostras CuPy a 400, 420, 450, 470, 500 e 520 °C). Para fins de comparação também medimos novamente algumas amostras antigas, cujos dados apresentamos na seção anterior. Após um tratamento do dados semelhante ao que foi mostrado anteriormente encontramos os valores para distâncias entre primeiros vizinhos na borda do Fe e Ni mostrados na fig. 6.9.

Comparando a fig. 6.9 (medidas de agosto de 2001) com a fig.6.8 (obtidas em dezembro de 1999) percebemos que para as novas medidas não observamos o mesmo comportamento de anteriormente. Para o caso das medidas novas, as distâncias interatômicas tanto para o Fe quanto Ni possuem um valor aproximadamente constante independente do tratamento térmico. Isso contrasta com situação anterior, onde ob-

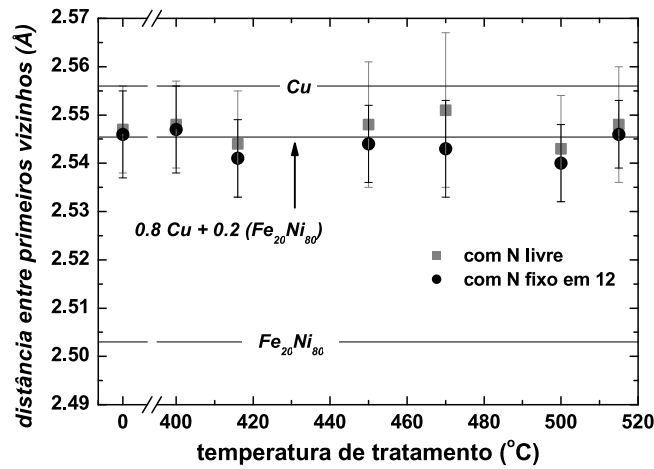


Figura 6.9: Resultados para distâncias entre primeiros vizinhos da análise de EXAFS do sistema cobre-permalloy, a partir das amostras tratadas com temperaturas próximas a transição de distâncias observada na borda do Fe. A barra de erro válida para todos os pontos é mostrada na amostra tratada a 600 °C.

servamos uma variação na distância interatômica na borda do Fe para tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 400 °C. Após essa verificação, refizemos as medidas em todas as amostras e percebemos que os resultados observados anteriormente não se reproduziram. Aparentemente, o comportamento de todas as amostras segue aquele das amostras com tratamento térmico mais intenso. A fim de confirmar se a não repetibilidade dos resultados poderia vir de algum problema com a análise dos dados, também refizemos medidas de magnetização, que são mostradas na fig. 6.10.

No caso das curvas de magnetização, assim como para EXAFS, não percebemos nenhuma alteração para as amostras com tratamentos térmicos mais intensos. As diferenças também surgem para as amostras com tratamentos térmicos abaixo de 450 °C. Mas diferente de EXAFS, no caso de magnetização o que observamos foram alterações de comportamento entre as amostras.

Apesar do grande interesse nesse sistema, dada a não repetibilidade observada, fomos obrigados a deixar inconcluído este estudo. Optamos por priorizar o estudo de outros sistemas no tempo em que tínhamos acesso aos equipamentos. Desse forma, não chegamos a caracterizá-lo do ponto de vista de transporte.

## 6.2 Resultados para o sistema Cobalto-Sílica

Durante 2001 demos início à caracterização estrutural do sistema granular Cobalto-Sílica, para inferir dados complementares acerca da estrutura desse sistema. A fabricação dessas amostras, bem como sua caracterização magnética, de transporte e estrutural através de difração de raios X foi um dos objetos de estudo da tese de doutorado de Juliano C. Denardin, e maiores informações sobre os resultados obtidos podem ser encontrados nas referências [34, 108, 60].

Esse sistema é composto por cobalto disperso em uma matriz de sílica. A quantidade de cobalto variando desde abaixo até próximo do limite de percolação do cobalto na matriz, fazendo com que existam partículas metálicas imersas na matriz isolante para as baixas concentrações de Co na matriz, e uma fase separada de Cobalto para as altas concentrações. É justamente o limiar de percolação (quando as partículas quase formam “caminhos” dentro da matriz) que otimiza algumas propriedades desses materiais, como a magnetoresistência gigante. Este tipo de sistema tem atraído a atenção da comunidade de materiais magnéticos pois além de apresentar GMR, o transporte eletrônico no mesmo se dá pelo tunelamento dos elétrons entre as partículas metálicas. Além disso, o mesmo apresenta efeito Hall gigante [60, 34, 108]. Outro ponto interessante é que sistemas desse tipo têm sido estudados como potenciais materiais para se fabricar memórias RAM não voláteis [109].

### 6.2.1 Descrição das amostras

As amostras estudadas têm composição volumétrica  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , com  $x = 0,36$ ,  $0,41$ ,  $0,44$  e  $0,50$ . Foram depositadas por *co-sputtering* sobre kapton, e apresentam uma espessura da ordem de  $1\ \mu\text{m}$ . Não foi realizado nenhum tipo de tratamento térmico nessas amostras. Cada concentração apresenta características magnéticas diferentes, que podem ser encontradas nas referências [60, 34, 108].

### 6.2.2 Medidas e resultados de EXAFS

As medidas foram realizadas na linha XAS do LNLS, na borda K do cobalto (7709 eV) no modo transmissão. O espectro final de cada amostra é a média de pelo menos 10 espectros. Medimos também uma folha de cobalto como padrão. Os espectros de absorção normalizados podem ser vistos na fig. 6.11-A, enquanto em 6.11-B mostramos detalhes da região de XANES. Também estão mostrados espectros de

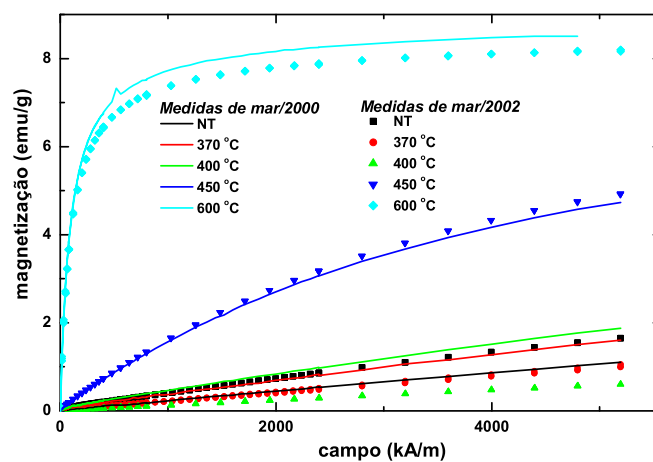


Figura 6.10: Novas medidas de magnetização para as amostras CuPy. Estão indicadas as medidas iniciais (março 2000) e as remeidas (março de 2002).

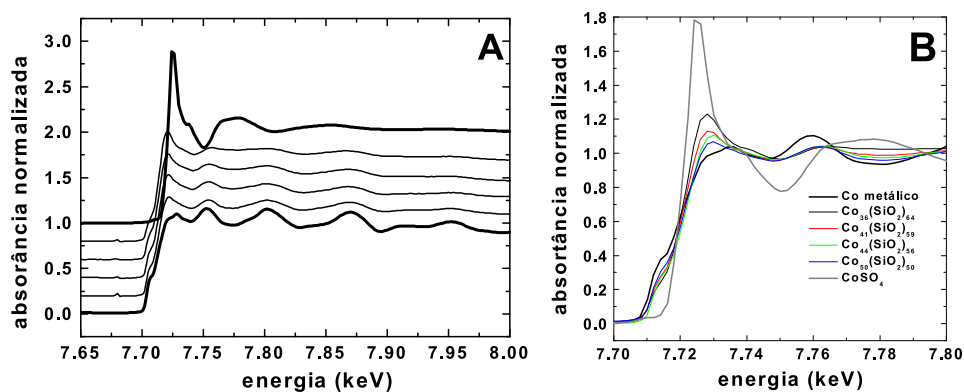


Figura 6.11: Espectros de absorção normalizados das amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . Em A temos os espectros de EXAFS; em B mostramos uma ampliação da região de XANES. Também são mostrados os espectros do Co metálico e da borda K do Co em  $\text{CoSO}_4$ , para comparação.

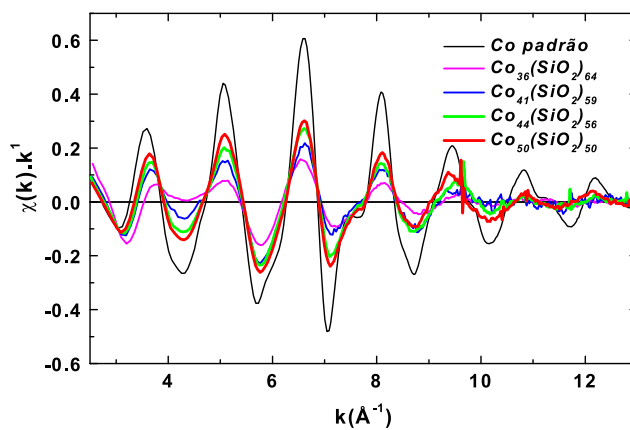


Figura 6.12: Sinal de EXAFS das amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ .

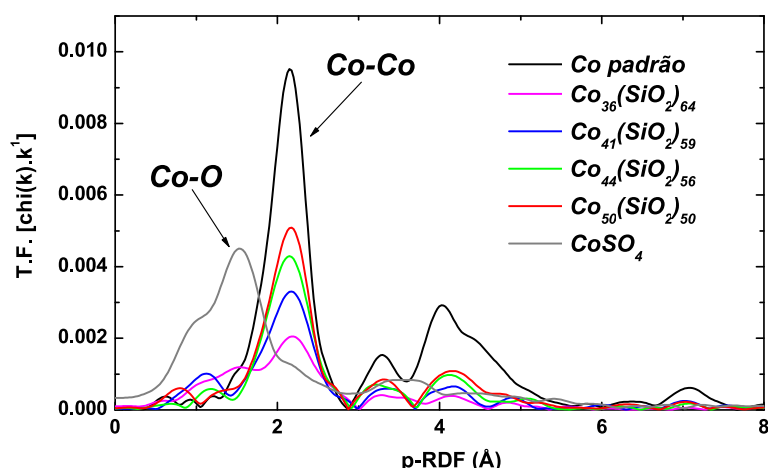


Figura 6.13: Transformadas de Fourier do sinal de EXAFS das amostras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ .

padrões de Co metálico e de  $\text{CoSO}_4$ , sendo este último um padrão para  $\text{Co}^{+2\dagger}$ . Examinando os espectros percebemos que a amostra  $\text{Co}_{36}(\text{SiO}_2)_{64}$  tem um espectro mais próximo daquele do  $\text{CoSO}_4$ , e as demais amostras se tornam cada vez mais similares ao espectro do Co metálico à medida que se aumenta a concentração de cobalto. Esse comportamento indica a formação de partículas cujo volume aumenta com a concentração de Co na amostra de modo que as propriedades dessas partículas se aproximam daquelas do Co metálico à medida que a relação superfície/volume diminui.

A análise dos dados foi feita com o auxílio do programa WinXas, obedecendo aos seguintes passos:

- Ajuste de uma reta na região de pré-borda;
- Determinação de  $E_0$  através da raiz da segunda derivada do espectro;
- extração dos sinais  $\chi(k)$  através de um polinômio de grau 5 com peso  $k^0$ . Os resultados estão mostrados na fig. 6.12;
- Transformada de Fourier (T.F.) em  $k^1$ , usando janela Hanning (parâmetro 20), no intervalo de 2,8 a  $13,4 \text{ \AA}^{-1}$ ;

As transformadas de Fourier (T.F.) obtidas nesse processo estão na fig. 6.13. A inspeção das T.F. permite chegar à mesma conclusão da análise dos espectros de XANES. Percebemos que na região de primeiros vizinhos todas as amostras apresentam um pico correspondente às distâncias entre átomos de Co, com uma área que aumenta com o aumento da concentração de Co na amostra. Além desse pico referente às ligações Co-Co percebemos que para a amostra  $\text{Co}_{36}(\text{SiO}_2)_{64}$  (que tem o pico de vizinhos Co-Co reduzido) existe um outro pico a distâncias inferiores àquela dos vizinhos metálicos. Interpretamos esse pico como proveniente dos vizinhos não metálicos (Si ou O) na superfície das partículas. A comparação com a T.F. do  $\text{CoSO}_4$  mostra que esse pico se encontra a uma distância igual à dos pares Co-O desse sal. Assim, assumimos que a contribuição para esse pico é proveniente de vizinhos oxigênio na superfície das partículas. Apesar do pico Co-O ser mais destacado na amostra  $\text{Co}_{36}(\text{SiO}_2)_{64}$ , nas demais amostras pode ser notada uma assimetria para

---

<sup>†</sup>Os espectros para o padrão  $\text{CoSO}_4$  foram medidos na linha XAS do LNLS em data diferente das medidas mostradas aqui, por Noêmia Watanabe, LNLS, a quem agradecemos por nos ter cedido esses dados.

baixos valores de  $R$  no pico de primeiros vizinhos, indicando a presença de ligações Co-O também nessas amostras.

Para quantificar a contribuição de cada vizinhança realizamos um ajuste com duas camadas de vizinhos, através da T.F. inversa dos resultados mostrados na fig. 6.13, em um intervalo de 1,1 até 2,9 Å. Como o ajuste em duas camadas envolve um número maior de parâmetros, devemos ter certeza que os dados obtidos permitem tal ajuste. Isso é verificado através do número de parâmetros independentes do ajuste,  $N_{ind}$ , calculado através de  $N_{ind} = 2\Delta k \Delta R / \pi$ , onde  $\Delta k$  e  $\Delta R$  são os intervalos utilizados no cálculo da T.F. e T.F. inversa. Utilizando os valores que mencionamos anteriormente para esses intervalos, verificamos que temos  $N_{ind} \approx 9$ . Como para duas camadas utilizamos oito parâmetros livres ( $N$ ,  $R$ ,  $\Delta\sigma^2$  e  $\Delta E_0$  para cada camada), podemos proceder com o ajuste, porém estamos no limite da confiabilidade e a correlação entre certos parâmetros pode ser excessiva. Como na equação de EXAFS  $N$  e  $\Delta\sigma^2$  são positivamente correlacionados, o aumento de um desses parâmetros pode levar a um acréscimo no outro. Os valores obtidos desses ajustes estão relacionados na tabela 6.5, enquanto as curvas obtidas podem ser vistas na fig. 6.14. Percebemos desses resultados um crescimento no número de vizinhos Co na esfera de coordenação, concomitante à diminuição do número de oxigênios como primeiros vizinhos. A amostra  $\text{Co}_{44}(\text{SiO}_2)_{56}$  apresentou um número de vizinhos Co e O maior que as demais amostras. Isso pode ser um reflexo do aumento do fator de Debye-Waller na camada de oxigênios e sua correlação com o número de vizinhos. Percebemos também que para esta amostra, o número de ligações Co-Co atinge seu maior valor.

O problema da correlação entre os parâmetros  $N$  e  $\Delta\sigma^2$  poderia ser atenuado, ou mesmo eliminado, com dados de melhor qualidade e com uma extensão maior em  $\Delta k$ . Para isto seria necessário realizar todas as medidas a baixas temperaturas ( $< 50$  K) para eliminar o efeito da desordem térmica e coletar dados com uma extensão maior em energia. Isto não foi realizado durante o período dessa tese devido à falta de tempo na linha de luz.

### 6.2.3 Determinação do diâmetro das partículas de cobalto

Podemos estimar o tamanho da partícula de cobalto partindo da seguinte premissa: átomos de cobalto na superfície da partícula terão um número reduzido de vizinhos cobalto, enquanto os átomos no interior da partícula terão doze vizinhos como é esperado para o cobalto massivo. Assim, a fim de obtermos resultados quantitativos,

| vizinhança cobalto – cobalto |               |                   |                                            |                         |
|------------------------------|---------------|-------------------|--------------------------------------------|-------------------------|
| amostra                      | N             | R (Å)             | $\Delta\sigma^2(\times 10^{-3}\text{Å}^2)$ | $\Delta E_0(\text{eV})$ |
| $Co_{36}(SiO_2)_{64}$        | $6.2 \pm 0.5$ | $2.492 \pm 0.007$ | $7.9 \pm 0.8$                              | $2.3 \pm 0.7$           |
| $Co_{41}(SiO_2)_{59}$        | $7.1 \pm 0.5$ | $2.495 \pm 0.005$ | $4.8 \pm 0.7$                              | $1.4 \pm 0.6$           |
| $Co_{44}(SiO_2)_{56}$        | $9.1 \pm 0.8$ | $2.486 \pm 0.008$ | $4.3 \pm 0.9$                              | 0.1                     |
| $Co_{50}(SiO_2)_{50}$        | $8.4 \pm 0.7$ | $2.501 \pm 0.006$ | $2.5 \pm 0.9$                              | $1.4 \pm 0.6$           |

| vizinhança cobalto – oxigênio |               |                 |                                            |                         |
|-------------------------------|---------------|-----------------|--------------------------------------------|-------------------------|
| amostra                       | N             | R (Å)           | $\Delta\sigma^2(\times 10^{-3}\text{Å}^2)$ | $\Delta E_0(\text{eV})$ |
| $Co_{36}(SiO_2)_{64}$         | $2.6 \pm 0.4$ | $2.00 \pm 0.01$ | $4.6 \pm 2.4$                              | $9.8 \pm 0.5$           |
| $Co_{41}(SiO_2)_{59}$         | $1.9 \pm 0.5$ | $1.94 \pm 0.02$ | $11.5 \pm 5.5$                             | $7.5 \pm 0.9$           |
| $Co_{44}(SiO_2)_{56}$         | $2.9 \pm 2.0$ | $2.05 \pm 0.07$ | $27.1 \pm 18.8$                            | $10.9 \pm 1.5$          |
| $Co_{50}(SiO_2)_{50}$         | $0.5 \pm 0.3$ | $1.92 \pm 0.05$ | -3.3                                       | $10.5 \pm 4.4$          |

Tabela 6.5: Resultados dos ajustes dos espectros de EXAFS das amostras  $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ , utilizando vizinhanças de Co e O.

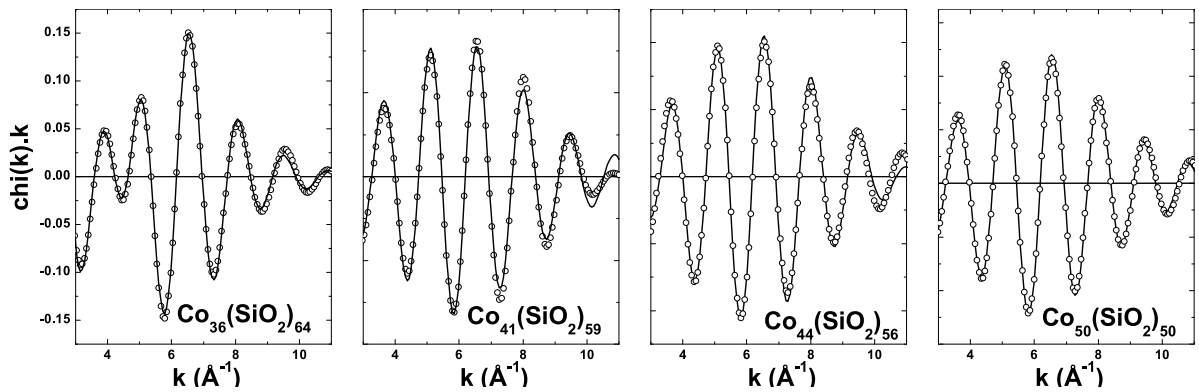
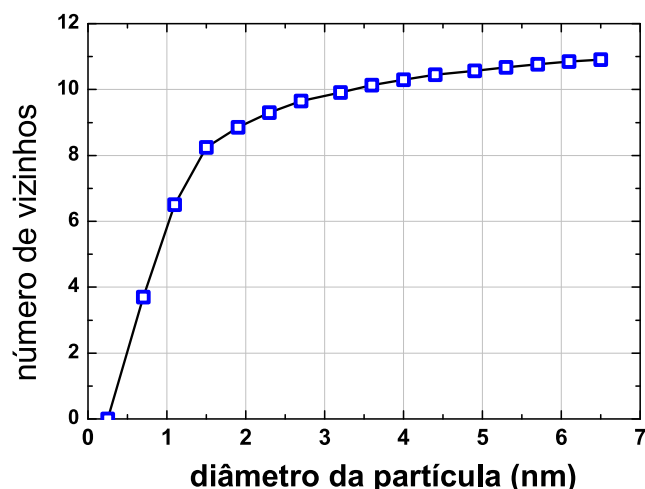


Figura 6.14: Ajustes com duas camadas das amostras  $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ .



*Figura 6.15: Variação esperada do número médio de vizinhos Co-Co em função do diâmetro da partícula de cobalto.*

adotamos que átomos na superfície da partícula terão em média 6 vizinhos metálicos, enquanto átomos internos têm 12 vizinhos. Construindo uma tabela de partículas com camadas fechadas de átomos (absolutamente similar àquela mostrada na tabela 4.8), e com o modelo citado, podemos calcular qual seria o número médio de vizinhos que seria obtido por EXAFS.

Na tabela 6.6 mostramos a aplicação desse modelo para diversos tamanhos de partículas, e na forma de gráfico na figura 6.15. Comparando os resultados que obtivemos para número de vizinhos, podemos estimar o tamanho médio das partículas presentes em cada amostra. Esses resultados são mostrados na fig. 6.16. Percebemos que os resultados mostram partículas com diâmetros variando entre 1 e 2 nm. Estes valores se encontram pouco abaixo daqueles encontrados através de microscopia eletrônica nessas amostras [108]. Entretanto, a microscopia eletrônica não é sensível aos átomos de Co diluídos na matriz ou formando partículas menores que 1 nm, enquanto que EXAFS é sensível a todos os átomos de Co presentes, e o número dessas partículas menores que 1 nm pode ser elevado, o que faria a média de EXAFS tender para menores valores.

#### 6.2.4 Conclusões sobre o sistema Co-SiO<sub>2</sub>

Mostramos aqui um estudo estrutural do sólido granular Co<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>. Note-se que a abordagem para estudar esse tipo de sistema (onde as partículas são constituídas de elementos bastante diferentes da matriz) é diversa em muitos pontos daquela utilizada para estudar o sistema Co-Cu. Aqui não podemos considerar átomos da matriz

Tabela 6.6: Número de átomos que formam partículas de simetria FCC, nas sucessivas camadas.

| Diâmetro<br>(nm) | Nº átomos<br>na superfície | Nº átomos<br>internos | Nº átomos<br>total | Nº médio<br>de vizinhos Co-Co |
|------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|
| 0.25             | 1                          | 0                     | 1                  | 0                             |
| 0.7              | 12                         | 1                     | 13                 | 3.7                           |
| 1.1              | 42                         | 13                    | 55                 | 6.5                           |
| 1.5              | 92                         | 55                    | 147                | 8.2                           |
| 1.9              | 162                        | 147                   | 309                | 8.9                           |
| 2.3              | 252                        | 309                   | 561                | 9.3                           |
| 2.7              | 362                        | 561                   | 923                | 9.6                           |
| 3.2              | 492                        | 923                   | 1415               | 9.9                           |
| 3.6              | 642                        | 1415                  | 2057               | 10.1                          |
| 4                | 812                        | 2057                  | 2869               | 10.3                          |
| 4.4              | 1002                       | 2869                  | 3871               | 10.5                          |
| 4.9              | 1212                       | 3871                  | 5083               | 10.6                          |
| 5.3              | 1442                       | 5083                  | 6525               | 10.7                          |
| 5.7              | 1692                       | 6525                  | 8217               | 10.8                          |
| 6.1              | 1962                       | 8217                  | 10179              | 10.8                          |
| 6.5              | 2252                       | 10179                 | 12431              | 10.9                          |

e da partícula como espalhadores equivalentes para EXAFS, pois tanto a distância interatômica entre átomos da partícula e da matriz, quanto o número atômico desses átomos são suficientemente diferentes para dar origem a duas camadas de vizinhos diferentes na esfera de coordenação. Nesse sentido, a análise dos dados de EXAFS é um tanto mais delicada. Seria necessário medidas muito precisas de amostras a baixa temperatura ( $<50$  K) para eliminar o efeito da desordem térmica e buscar uma melhor precisão no valor de  $N$ . Por outro lado, para esse tipo de sistema já existem estratégias bem estabelecidas para se determinar o diâmetro da partículas, como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). No entanto TEM não pode detectar partículas muito pequenas ou átomos isolados. Nesse sentido, o procedimento apresentado aqui poderia ser muito útil na determinação de tamanhos, digamos, entre 1 e 2 nm. Uma informação também obtida a mais por EXAFS é sobre a interação do metal com a matriz, que pode ser determinante para as propriedades magnéticas do sistema. Abordagens semelhantes de determinação de diâmetro médio de partículas

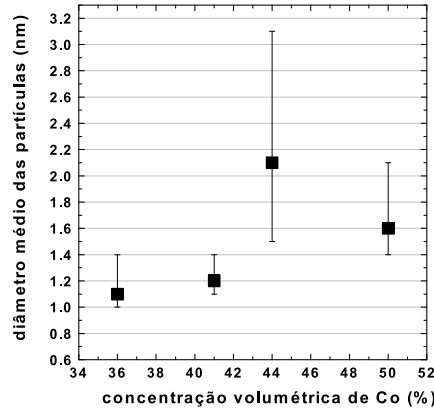


Figura 6.16: Diâmetro da partícula de cobalto em função da concentração da amostra. Esse resultado foi obtido comparando os resultados de número de vizinhos obtido por EXAFS com a figura 6.15

metálicas em matrizes isolantes podem ser encontrados nas referências [110, 111].

## 6.3 Sistema FeNiSiB

Tivemos a oportunidade de estudar através de XMCD nas bordas K do Fe e Ni, amostras do tipo FeNiSiB. Essas amostras são fitas amorfas, feitas por *melt-spinning*, com a composição atômica nominal  $\text{Fe}_{78-x}\text{Ni}_x\text{Si}_8\text{B}_{14}$  ( $x = 25, 38$  e  $53$ ), aproximadamente 1 mm de largura e  $50 \mu\text{m}$  de espessura. O interesse em estudar sistemas Fe-Ni amorfos é justamente tentar encontrar respostas para algumas questões em aberto acerca desses mesmos sistemas no estado cristalino. Nesse sentido, as medidas de XMCD mostradas aqui foram apenas parte de um estudo mais detalhado feito pelo grupo do prof. Marcelo Knobel, UNICAMP, utilizando outras técnicas, cujos resultados podem ser encontrados na ref. [112].

### 6.3.1 Medidas de XMCD nas amostras FeNiSiB

Realizamos medidas de XMCD nas bordas K do Fe e Ni (7112 e 8333 eV respectivamente), na linha XAS do LNLS. As amostras foram montadas com sua superfície fazendo um ângulo de  $45^\circ$  com a direção do feixe. Para magnetizar as amostras utilizamos um ímã permanente, com campo que se alternava entre paralelo e anti-paralelo à direção de propagação do feixe. Essa orientação entre feixe de raios X e campo magnético é necessária para as medidas de XMCD (ver apêndice A). Em princípio

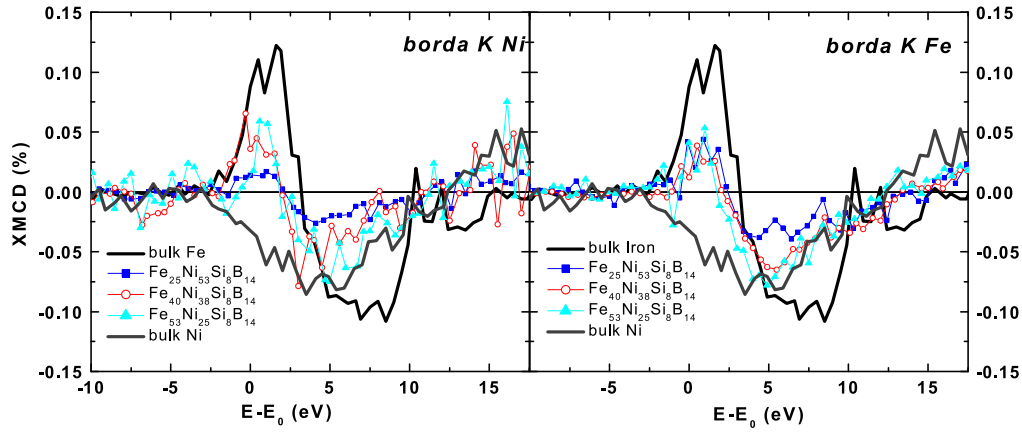


Figura 6.17: XMCD nas borda K do Fe e Ni das amostras  $Fe_{78-x}Ni_xSi_8B_{14}$ .

deveríamos montar a amostra com a superfície perpendicular ao feixe de raios X, e por conseguinte ao campo magnético. Mas nessa condição o campo desmagnetizante devido à pequena espessura da amostra diminuiria a magnetização total da mesma. Para que isso não ocorresse, montamos a amostra com sua superfície formando um ângulo de  $45^\circ$  com o campo magnético (e com o feixe consequentemente). Desse forma temos uma componente de campo ao longo da superfície da amostra, o que assegura uma magnetização suficiente para saturar a amostra. Todavia o ângulo entre a amostra e o feixe tem como efeito aumentar a espessura efetiva da amostra, aumentando a absorção da mesma, que já seria acima do valor ideal mesmo com a amostra normal ao feixe.

O procedimento para medir os espectros de XMCD foi o mesmo descrito para as amostras Co-Cu (seção 4.4). Além das amostras, medimos também os padrões de Fe e Ni. Os resultados dessas medidas estão mostrados na fig. 6.17. Note-se que os comportamentos dos padrões de Fe e Ni são bastante distintos. O sinal do Fe apresenta um pico positivo, depois negativo, enquanto que o sinal de Ni apresenta apenas valores negativos desde a borda até aproximadamente 10 eV acima desta.

O resultado mais interessante dessas medidas é a constatação que o Ni acompanha as características do Fe nessas amostras, que é indicado pelo fato das medidas de XMCD na borda do Ni serem similares àsquelas obtidas na borda do Fe. Apesar do elevado ruído das medidas, podemos distinguir entre os dois comportamentos. Esse é uma das propriedades mais interessantes de XMCD: podemos estudar o comportamento magnético de forma independente para cada elemento presente na amostra.

### 6.3.2 Conclusões sobre o sistema FeNiSiB

Estudamos através de discoísmo amostras de  $\text{Fe}_{78-x}\text{Ni}_x\text{Si}_8\text{B}_{14}$ . Os resultados indicam que o magnetismo dos átomos de Ni é controlado pelos átomos de Fe, mesmo na amostra com 53% de Ni e 23% de Fe. Este estudo ilustra bem uma das vantagens de XMCD, que é a possibilidade de estudarmos separadamente cada elemento magnético presente na amostra. Os resultados apresentados aqui, apesar de serem a média de diversos espectros, ainda apresentaram uma relação sinal/ruído bastante baixa. Esse seria um sistema adequado para ser medido na nova linha dispersiva do LNLS (ver apêndice B).

## 6.4 Conclusões

Nesse capítulo mostramos alguns resultados em três sistemas que estudamos durante o doutorado. Embora não tenhamos nos detido nesses sistemas tanto quanto o fizemos do caso do Co-Cu, conclusões interessantes foram obtidas para as amostras  $\text{CoSiO}_2$  e FeNiSiB. No caso das amostras Cu-Permalloy, pretendíamos dar continuidade medindo suas propriedades de transporte, mas dada a não repetibilidade observada em EXAFS e magnetização optamos por não prosseguir em seu estudo. Pode-se dizer que estes sistemas, ricos em diferentes propriedades magnéticas, ainda podem ser explorados através das técnicas mostradas aqui.

## Capítulo 7

### Conclusões e perspectivas

Foi abordada neste trabalho a questão estrutural dos materiais magnéticos granulares e sua relação com propriedades magnéticas e de transporte.

Apesar das dificuldades inerentes aos sólidos granulares, com a aplicação de técnicas baseadas na espectroscopia de absorção de raios X, conseguimos obter importantes informações estruturais desses sistemas, de forma independente de suas propriedades magnéticas.

No que diz respeito à caracterização magnética, utilizamos técnicas que já vêm sendo aplicadas no estudo de sólidos granulares: magnetização em função do campo, termorremanência e medidas de magnetização. Todavia, empregamos na análise das curvas de magnetização um procedimento original, ao propormos uma função de magnetização cujos parâmetros estruturais explicam medidas obtidas a diferentes temperaturas. Além disso, comparando os resultados que obtivemos em cada técnica percebemos uma variação que pode ser explicada pelo fato de não levarmos em conta as interações entre partículas.

No caso do sistema Co-Cu, tratado por efeito Joule, observamos que a coalescência das partículas em função do tratamento térmico é acompanhada por uma contração gradativa na distância média entre átomos de Co e seus vizinhos. Além disso, a desordem total diminui com o aumento da corrente elétrica utilizada no tratamento térmico. Porém, a temperatura ambiente, essa desordem não é de origem estrutural, mas térmica. Evidenciamos uma nítida correlação entre distância interatômica e desordem estrutural, e que o máximo da GMR ocorre para uma dada combinação destes fatores. Esse resultado ocorre tanto para tratamento térmicos por efeito Joule quanto tratamentos em forno.

Propomos um modelo que correlaciona tanto a desordem quanto a distância

interatômica com o diâmetro das partículas. Encontramos assim, de forma independente, porém bastante acurada, o diâmetro médio das partículas de Co.

Outros sistemas além do Co-Cu foram estudados, mostrando que a técnica de espectroscopia de absorção de raios X, combinada com medidas de magnetismo tem uma ampla aplicabilidade. Muitos destes outros estudos ficaram incompletos devido ao tempo limitado de uma tese, porém foram abertas perspectivas interessantes.

Um dos planos iniciais era de desenvolver e aplicar de maneira mais intensa a técnica de dicroísmo circular magnético. Essa técnica é bastante adaptada ao modo dispersivo em espectroscopia de absorção de raios X na região de 6 a 12 keV. Infelizmente a linha de luz DXAS só foi construída no último ano da tese e, apesar de hoje já ser possível realizar medidas de dicroísmo na mesma, o estudo do magnetismo local em torno de cada um dos elementos químicos presentes nos nossos sistemas resta como uma importante perspectiva de continuidade desse trabalho.

# Apêndice A

## Dicroísmo circular magnético de raios-X

### A.1 Introdução à teoria de XMCD

Os materiais magnéticos quando iluminados com raios X absorvem de forma diferente a luz circularmente polarizada à direita daquela circularmente polarizada à esquerda, se existir uma componente da magnetização paralela à direção de propagação dos fótons. Essa diferença é chamada de dicroísmo circular magnético, e é definida através de

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  são as seções eficazes de absorção do material para a luz circularmente polarizada à esquerda e à direita respectivamente. Essas seções eficazes podem ser expressas pela regra de ouro de Fermi

$$\sigma^\pm = \frac{\pi\omega}{2I} \sum_f |\langle \psi_f | H^\pm | \psi_i \rangle|^2 \rho(E_f = E_i + \hbar\omega) \quad , \quad (\text{A.2})$$

onde  $\omega$  é a frequência angular do fóton incidente,  $I$  é o módulo do vetor de Poyting da luz incidente,  $|\psi_f\rangle$  e  $|\psi_i\rangle$  são as funções de onda atômicas dos estados inicial e final do fotoelétron,  $H^\pm$  é o hamiltoniano de interação (que é diferente para diferentes polarizações da luz incidente) e  $\rho(E)$  é a densidade de estados de energia  $E$  do átomo.  $E_i$  e  $E_f$  são as energias do estado inicial e final do elétron.

O hamiltoniano de interação se exprime unicamente em função de observáveis de posição, não agindo sobre o spin. Isso significa que o spin do fotoelétron não se

altera no processo de absorção. Podemos então separar a expressão para as seções eficazes de absorção em duas partes, uma para o spin majoritário ( $\uparrow$ ) e outra para spin minoritário ( $\downarrow$ ), de forma que

$$\sigma^{\pm} = \frac{\pi\omega}{2I} \left\{ \sum_f \left| \langle \varphi_f^{\uparrow} | H^{\pm} | \varphi_i^{\uparrow} \rangle \right|^2 \rho_{\uparrow}(E_f = E_i + \hbar\omega) + \sum_f \left| \langle \varphi_f^{\downarrow} | H^{\pm} | \varphi_i^{\downarrow} \rangle \right|^2 \rho_{\downarrow}(E_f = E_i + \hbar\omega) \right\}, \quad (\text{A.3})$$

onde  $\rho_{\uparrow}(E)$  e  $\rho_{\downarrow}(E)$  são as densidades de estados vazios para spin majoritário e minoritário acima do nível de Fermi.  $|\varphi\rangle$  representa a parte espacial da função de onda do elétron enquanto  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  exprimem o número quântico de spin da função de onda.

Podemos fazer algumas aproximações que permitem separarmos ainda mais termos na equação anterior. Suporemos que a densidade de estados  $\rho(E)$  é independente da projeção do momento angular  $m_l$ , e que os elementos de matriz não são sensíveis à separação em energia dos sub-níveis magnéticos. Com essas aproximações podemos reescrever a expressão para as seções de absorção como

$$\begin{aligned} \sigma^+ &= \alpha_{\uparrow}^+ \rho_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}^+ \rho_{\downarrow} \\ \sigma^- &= \alpha_{\uparrow}^- \rho_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}^- \rho_{\downarrow} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

onde

$$\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm} = \sum_{m_l^f} \left| \langle \varphi_{m_l^f}^{\uparrow\downarrow} | H^{\pm} | \varphi_i^{\uparrow\downarrow} \rangle \right|^2, \quad \rho_{\uparrow\downarrow} = \sum_{E_f} \rho_{\uparrow\downarrow}(E_f = E_i + \hbar\omega) \quad (\text{A.5})$$

Perceba-se que  $\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm}$  é um somatório de elementos de matriz entre o estado inicial  $i$  e todos os estados finais, cada um caracterizado por uma projeção de momento angular  $m_l^f$ .

Os coeficientes  $\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm}$  são as probabilidades de excitar um elétron de spin  $\uparrow$  ou de spin  $\downarrow$  com radiação circularmente polarizada à esquerda (+) ou à direita (-).

Podemos então reescrever a definição do sinal de dicroísmo como,

$$\sigma^+ - \sigma^- = \rho_{\uparrow}(\alpha_{\uparrow}^+ - \alpha_{\uparrow}^-) + \rho_{\downarrow}(\alpha_{\downarrow}^+ - \alpha_{\downarrow}^-) \quad (\text{A.6})$$

Todavia, se o campo magnético é suficientemente forte para saturar a amostra, então pode-se demonstrar que  $\alpha_{\uparrow}^+ = \alpha_{\downarrow}^-$  e  $\alpha_{\downarrow}^+ = \alpha_{\uparrow}^-$  [113, p.26]. Além disso definindo  $\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$  e  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ , podemos então escrever,

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} = \frac{\alpha_{\uparrow}^+ - \alpha_{\downarrow}^+}{\alpha_{\uparrow}^+ + \alpha_{\downarrow}^+} \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (\text{A.7})$$

Define-se  $P_e = \frac{\alpha_{\uparrow}^+ - \alpha_{\downarrow}^+}{\alpha_{\uparrow}^+ + \alpha_{\downarrow}^+}$ , que é chamado de fator de Fano. Este valor indica o grau de polarização do fotoelêtron criado no processo de absorção. Esse fator varia de sistema para sistema. Por exemplo, as bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  possuem fator de Fano igual a -0,5 e 0,25 respectivamente.

Todo esse desenvolvimento presumiu que a luz incidente era 100% circularmente polarizada. Todavia isso não é em geral verdadeiro. A fim de corrigir esse fato, introduzimos na equação acima o fator de polarização da luz incidente  $P_c$  e finalmente obtemos

$$R = P_c P_e \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (\text{A.8})$$

Dessa forma, concluímos que a medida de XMCD é proporcional à diferença (no que diz respeito spin majoritários e minoritários) de densidade de estados vazios acima do nível de Fermi. Como essa diferença é proporcional ao momento magnético de spin da camada de valência, a técnica de XMCD fornece informações sobre o momento magnético da amostra, de forma seletiva ao elemento. Além disso o sinal da medida de XMCD indica o sentido do momento magnético da camada de valência.

O desenvolvimento mostrado aqui está baseado nas referências [114, p.12] e [115, p. 578].

## A.2 Regras de soma

Carra et al. [116] e Thole et al. [117] deduziram duas regras de soma magneto-ópticas, que ligam quantitativamente o valor da área de sinal de dicroísmo, ao valor dos operadores magnéticos ( $L_Z$  e  $S_Z$ ) projetados sobre o eixo de quantização (eixo de aplicação do campo magnético) no estado fundamental. Estas regras foram confirmadas experimentalmente para alguns sistemas, por exemplo, para o ferro e cobalto metálicos [118], e demonstraram uma incerteza de 10 a 20% no valor final obtido [119]. Na discussão a seguir suporemos que a borda de absorção testada seja uma borda L.

A primeira dessas regras associa a área sob a curva de XMCD na borda de um nível profundo com o valor médio por elétron do operador momento orbital  $L_Z$  da camada de valência. Essa regra de soma se escreve como,

$$\frac{\langle L_Z \rangle}{n_h} = 3 \frac{\int_{borda} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-)}{\int_{borda} d\omega(\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0)} \quad , \quad (A.9)$$

onde  $n_h$  é o número de vacâncias na camada de valência (camada que recebe o foto-elétron),  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  e  $\sigma^0$  são, respectivamente, os valores obtidos experimentalmente da absorção para luz circularmente polarizada à esquerda, à direita e linearmente polarizada, e as integrais são realizadas em energia dos fótons.

A segunda regra se baseia na separação de um nível profundo por efeito de spin-órbita. Essa regra de soma fornece um resultado que é combinação linear dos valores médios do operador de momento de spin  $S_Z$  e do operador dipolo magnético  $T_Z$ ,

$$\frac{\langle S_Z \rangle}{n_h} + \frac{7}{2} \frac{\langle T_Z \rangle}{n_h} = \frac{3 \int_{borda\ L_3} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-) - 2 \int_{borda\ L_2} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-)}{2 \int_{borda} d\omega(\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0)} \quad (A.10)$$

Essa última regra de soma não permite obter separadamente os valores de  $\langle S_Z \rangle$  e  $\langle T_Z \rangle$ , o que a torna pouco aplicável na prática. Para muitos sistemas o valor de  $\langle T_Z \rangle$  pode ser desprezado ou então calculado a partir do conhecimento da simetria do campo cristalino e das propriedades atômicas da amostra [120, p. 23]. Outros fatores podem incluir erros nos resultados obtidos. O número de vacâncias na camada 3d ( $n_h$ ) é um valor que pode apresentar grande margem de incerteza. Além disso, não existe um consenso acerca do cálculo da integral de normalização que aparece no denominador das regras de soma (principalmente no que concerne à separação das bordas  $L_2$  e  $L_3$ , e na retirada da parte contínua do espectro de absorção). Parte desses problemas é eliminada se ao invés de calcularmos  $\langle S_Z \rangle$  e  $\langle L_Z \rangle$  separadamente, calcularmos a razão entre essas duas grandezas, uma vez que nesse caso, o fator de normalização que aparece nos denominadores das equações acima e o número de vacâncias  $n_h$ , são simplificados (assumindo que  $\langle T_Z \rangle$  seja desprezível), obtendo

$$\frac{\langle S_Z \rangle}{\langle L_Z \rangle} = \frac{3 \int_{borda\ L_3} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-) - 2 \int_{borda\ L_2} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-)}{4 \int_{borda} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-)} \quad (A.11)$$

Nesse caso a precisão dos resultados pode chegar a 5% [119].

## Apêndice B

# Linha de absorção de raios X de óptica dispersiva

Uma das tarefas na qual estivemos envolvidos durante o último ano de tese foi a montagem e comissionamento de uma nova linha de luz do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Trata-se de uma linha de luz para experimentos de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), todavia com uma óptica totalmente diferente da linha XAS existente no LNLS. Essa última está baseada no princípio de monocromador de dois cristais, sendo que para cada energia a ser medida na obtenção de um espectro, realiza-se um posicionamento dos cristais do monocromador. Esse é um sistema conhecido como varredura em energia. A nova linha de luz por outro lado utiliza um único cristal, que uma vez curvado, permite a obtenção de um feixe de raios X policromático, com uma largura de banda de energia suficiente para a medida simultânea de todas as energias de um espectro de absorção completo. A óptica utilizada é conhecida como dispersiva, e por esse motivo, a nova linha de luz é tratada como sendo de espectroscopia de absorção de raios X dispersiva (DXAS). Descreveremos a seguir o princípio óptico da linha DXAS (B.1), com destaque para o cálculo da banda passante de energia da linha (seção B.2) e da resolução em energia (seção B.3). Prosseguimos pela descrição do detector utilizado na linha DXAS (B.4.1), que tem características especiais, seguindo com os parâmetros da linha DXAS do LNLS (B.4.2). Finalizamos esse apêndice mostrando os primeiros resultados obtidos no comissionamento dessa nova linha de luz (B.4.3). O desenvolvimento que mostraremos a seguir é baseado nas referências [121, 122].

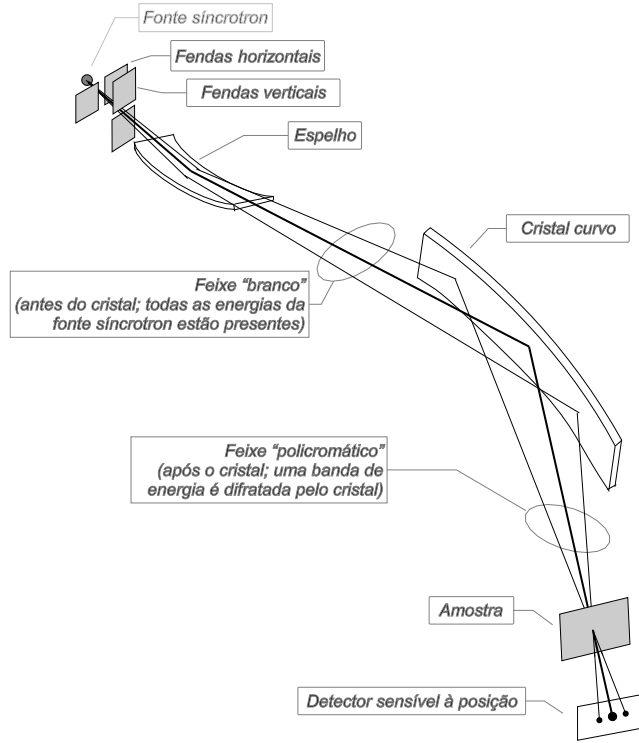


Figura B.1: Princípio de funcionamento da óptica dispersiva. O feixe de raios X atinge a superfície do cristal curvo com diferentes ângulos de incidência, gerando um feixe refletido policromático. A curvatura do cristal propicia a focalização do feixe sobre a amostra, e a conseqüente divergência do feixe transmitido, de maneira que um detector sensível à posição possa discriminar entre as diferentes energias que formam o feixe policromático.

## B.1 Princípios da óptica dispersiva

Em experimentos de espectroscopia de absorção de raios X, estamos interessados em obter o valor da absorptância de um material em função da energia dos fótons incidentes<sup>†</sup>. A absorptância é medida indiretamente através da medida das intensidades dos feixes de fótons incidente ( $I_0$ ) e transmitido pela amostra ( $I(E)$ ), que se relacionam através de

$$I(E) = I_0 \cdot e^{-\mu(E)t} \Rightarrow \mu(E)t = \ln \frac{I_0}{I(E)}. \quad (\text{B.1})$$

O método tradicional de se obter um espectro de absorção é medir em diversos passos de energia o valor da absorptância. Esse é o método chamado de varredura

<sup>†</sup>A absorptância é definida como o produto  $\mu \cdot t$ , onde  $\mu$  é o coeficiente linear de absorção, e  $t$  é a espessura da amostra. Para amostras com espessura homogênea, a dependência em energia do espectro de absorção vem completamente da dependência em energia do coeficiente linear de absorção  $\mu$ .

em energia. Para cada valor de energia são medidos os valores das intensidades incidente e transmitida, é calculado então o valor da absorptância, e o processo se repete para cada passo de energia dentro do intervalo necessário para se obter o espectro de absorção completo. Cada variação de energia é feita se alterando o ângulo relativo entre os cristais do monocromador e o feixe de radiação síncrotron. Esse procedimento envolve o tempo necessário para se movimentar os cristais do monocromador, um tempo de acomodação do sistema mecânico e um tempo da integração efetiva das intensidades medidas. Desta forma, para cada ponto do espectro são necessários tempos da ordem de segundos para se posicionar o monocromador e realizar a medida. O número de pontos por espectros depende da informação que se deseja, mas variam de forma geral de poucas centenas (espectros de XANES) até pouco mais de mil passos em energia (espectros de EXAFS). Todos esses fatores fazem com que o tempo envolvido na medida de um espectro de absorção no modo varredura em energia seja da ordem de minutos a dezenas de minutos, sendo que muitas vezes são necessários vários espectros nas mesmas condições para se obter uma relação sinal-ruído satisfatória (tipicamente uma hora por espectro no caso das amostras Co-Cu, por exemplo).

Uma abordagem diferente pode ser adotada conforme mostrado na fig. B.1. Nesse caso é utilizado apenas um cristal, curvado de tal forma que o feixe de radiação síncrotron incidente atinge a superfície do cristal com diferentes ângulos de incidência. Esse tipo de óptica é conhecida como dispersiva, e tem como aspecto mais importante o fato de cada região do cristal difratar o feixe com uma energia diferente, uma vez que a energia do feixe difratado depende do ângulo de incidência do feixe sobre o cristal, de acordo com a lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad , \quad (B.2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda (harmônicos de ordem  $n$  também satisfazem a lei de Bragg),  $d$  é a distância entre os planos cristalinos utilizados na monocromatização,  $\theta_B$  é o ângulo entre o feixe incidente e os planos cristalinos (em geral paralelos à superfície do cristal). Além disso a energia  $E$  do feixe difratado se relaciona com  $\lambda$ , a constante de Planck  $h$  e a velocidade da luz no vácuo  $c$  da forma habitual  $E = hc/\lambda$  (que nas unidades habituais se reduz a  $E[k\text{eV}] = 12,398/\lambda[\text{\AA}]$ ).

Dessa maneira, para cada ponto de incidência do feixe de raios X sobre o cristal, teremos a lei de Bragg sendo satisfeita para uma diferente energia. A curvatura do cristal também ocasiona a focalização do feixe refletido, permitindo que se obtenha

tamanhos de feixe bastante reduzidos, cujo limite inferior é dado pelo tamanho da fonte de radiação síncrotron e pelas aberrações da óptica, conforme discutido adiante.

No ponto de focalização é colocada a amostra. Após atravessar a mesma o feixe continua a divergir, sendo que cada direção de propagação dentro do “leque” formado, corresponde a um valor de energia. Assim, utilizando um detector com resolução espacial após a amostra, teremos uma medida com resolução em energia do feixe transmitido. Obtemos dessa forma todo o espectro de absorção com duas medidas: i) uma medida sem a amostra, que resultará na medida da intensidade incidente  $I_0$ , e outra com a amostra posicionada no ponto de focalização, que corresponderá à medida de  $I(E)$ . Tomando o logaritmo natural entre as duas medidas obtemos o espectro de absorção da amostra. A grande diferença em relação à varredura em energia, é que cada medida no modo dispersivo em geral leva da ordem de dezenas de milissegundos a alguns segundos. Ou seja, é possível obter espectros de absorção com uma boa relação sinal-ruído em um tempo da ordem de segundos. O ganho em termos de tempo permite inclusive se realizar certos estudos cinéticos que seriam impossíveis de serem feitos no modo varredura.

Além disso, para evitar a presença de harmônicos no feixe policromático, utiliza-se um espelho em incidência rasante. Esse espelho também pode proporcionar a focalização vertical do feixe de raios X, conforme esquematizado na fig. B.1.

## B.2 Banda passante da óptica dispersiva

Na figura B.2 estão relacionadas as principais grandezas envolvidas em uma linha de luz com óptica dispersiva. As distâncias entre a fonte de radiação e o cristal,  $p$ , entre o cristal e o ponto de focalização,  $q$ , o raio de curvatura do cristal,  $R$ , e o ângulo de incidência do feixe sobre o cristal,  $\theta_B$ , estão relacionados através da relação para espelhos esféricos

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{2}{R \sin \theta_B} \quad . \quad (\text{B.3})$$

Um desenvolvimento simples da equação (B.3) é o seguinte: se impusermos que a distância da fonte até o cristal seja a mesma que do cristal até o ponto de focalização ( $p = q = b$ ) encontramos uma equação do tipo  $b = R \sin \theta_B$ , lembrando que  $\theta_B$  é o ângulo entre o feixe incidente e a superfície do cristal. Se definirmos  $\phi$  como o ângulo entre o feixe incidente e a normal à superfície do cristal, então  $\sin \theta_B = \cos \phi$

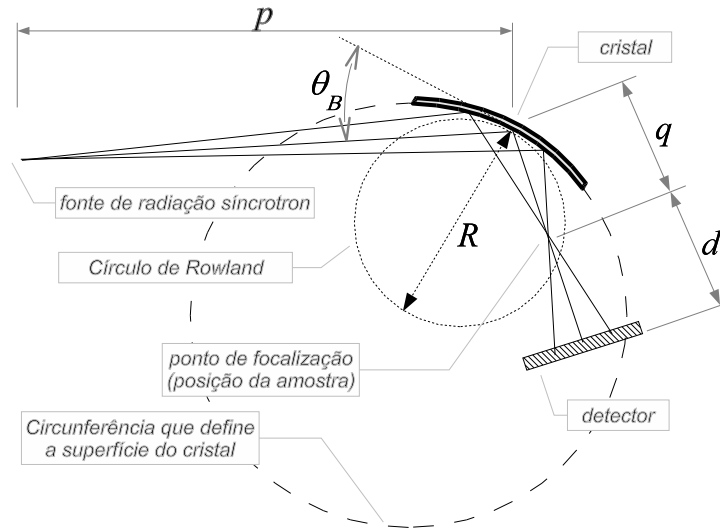


Figura B.2: Grandezas que definem a óptica dispersiva:  $p$  é a distância entre a fonte de radiação síncrotron e o cristal;  $q$  é a distância entre o cristal e o ponto de focalização;  $d$  é a distância do ponto de focalização até o detector; a superfície do cristal define uma superfície cilíndrica de raio  $R$ , que também define o círculo de Rowland, tangente à superfície do cristal, de diâmetro  $R$ . O feixe de radiação síncrotron incide com um ângulo médio  $\theta_B$  em relação à superfície do cristal.

uma vez que  $\theta$  e  $\phi$  serão complementares. Dessa forma poderemos escrever que  $b = R \cos \phi$ . Mas  $R \cos \phi$  é a equação em coordenadas polares de uma circunferência tangente ao cristal, com diâmetro igual a  $R$ . Essa circunferência é conhecida como círculo de Rowland e também está representada na figura B.2. O círculo de Rowland tem como característica que uma fonte pontual sobre o mesmo será focalizada sobre esse círculo. Além disso, caso a fonte se encontre fora do círculo de Rowland, então o ponto de focalização estará necessariamente dentro do mesmo (ou vice-versa). Adiante na seção B.3, quando discutirmos a resolução em energia da óptica DXAS, utilizaremos o conceito do círculo de Rowland.

O ângulo de incidência  $\theta_B$  define a energia dos fótons monocromatizados para o caso de cristais planos. Todavia, devido à curvatura do cristal, o feixe incidente não o alcança com o mesmo ângulo de incidência ao longo de seu comprimento (fig. B.3). Na equação (B.3),  $\theta_B$  é o ângulo de incidência do feixe sobre o centro do cristal. Para as demais posições de incidência, o ângulo varia de  $\theta_B^{min}$  até  $\theta_B^{max}$ , conforme mostrado na fig. B.3. A variação do ângulo de incidência do feixe na realidade tem duas origens: i) a curvatura do cristal, ii) a divergência do feixe emitido pela fonte de radiação síncrotron. A curvatura do cristal, faz com que  $\theta_B^{min}$  seja  $\theta_B$  diminuído

de  $\delta/2$ , enquanto a divergência do feixe faz com que  $\theta_B^{min}$  seja  $\theta_B$  aumentado de  $\gamma$  (esses efeitos são contrários sobre  $\theta_B^{max}$ ). Dessa forma teremos que a variação do ângulo de incidência sobre o cristal será de

$$\Delta\theta_B = \theta_B^{max} - \theta_B^{min} = \theta_B - \gamma + \frac{\delta}{2} - \left( \theta_B + \gamma - \frac{\delta}{2} \right) = \delta - 2\gamma \quad . \quad (B.4)$$

Definindo  $L$  como o comprimento da área iluminada do cristal pelo feixe incidente (conforme fig. B.3), podemos expressar  $\delta$  e  $\gamma$  em função dos parâmetros adotados para a óptica dispersiva. Expressos em radianos,  $\delta$  será simplesmente  $L/R$ , enquanto  $\gamma$  será a razão entre o comprimento da área iluminada (visto da fonte de radiação) e a distância da fonte até o cristal, ou seja,  $L \sin \theta_B / p$ . Substituindo na equação (B.4), teremos finalmente

$$\Delta\theta_B = \frac{L}{R} - \frac{L \sin \theta_B}{p} \quad . \quad (B.5)$$

A variação em energia dos fótons difratados,  $\Delta E$ , está relacionada com a variação no ângulo de incidência  $\Delta\theta_B$  através da lei de Bragg, eq. (B.2). Diferenciando a equação (B.2) em relação à  $\theta_B$  temos que

$$\Delta E = E \cot \theta_B \Delta\theta_B \quad , \quad (B.6)$$

e portanto a variação em energia dos fótons difratados, que é justamente a banda passante em energia de um monocromador dispersivo, será dada por

$$\Delta E = E \cot \theta_B \left[ \frac{L}{R} - \frac{L \sin \theta_B}{p} \right] \quad . \quad (B.7)$$

No caso de  $L/R = L \sin \theta_B / p$  teremos que  $\Delta E = 0$ , o que significa que a curvatura do cristal é tal que compensa exatamente a divergência do feixe incidente. Essa é uma situação especial que é chamada de condição de Guinier. Nesse caso, todos os fótons que alcançam a amostra no ponto de focalização têm a mesma energia. Na condição dispersiva,  $R$  é muito menor que  $p$ , permitindo que a banda passante alcance até centenas de eV.

### B.3 Resolução em energia da óptica dispersiva

Além do valor da banda passante em energia de uma linha dispersiva, outro fator importante dentre suas características é a melhor resolução em energia que se pode

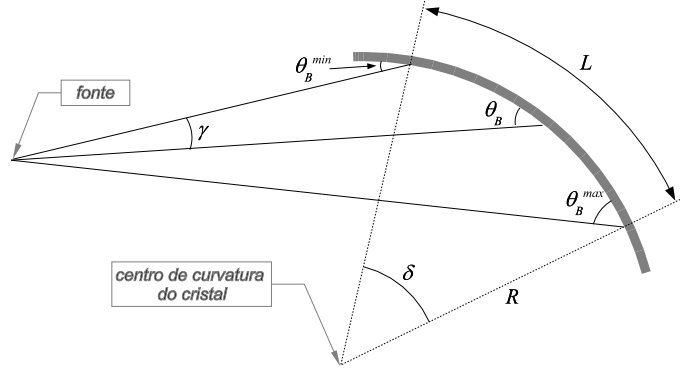


Figura B.3: Parâmetros envolvidos no cálculo da banda passante do monocromador da linha DXAS. De forma exagerada, está representado a variação do ângulo de incidência do feixe de raios X ao longo do cristal (desde  $\theta_B^{min}$  até  $\theta_B^{max}$ ). Além da curvatura do cristal, caracterizada pelo ângulo  $\delta$ , a divergência do feixe de raios X, representada por  $2\gamma$ , também implica na variação do ângulo de incidência. Conforme mostrado no texto, esses ângulos podem ser expressos em função dos parâmetros da óptica (fig. B.2) e por  $L$ , o comprimento do cristal efetivamente iluminado pelo feixe de raios X.

obter. A resolução<sup>†</sup> vai determinar a estrutura mais estreita que se pode discernir dentro do espectro de absorção. Essa resolução é crucial para medidas próximas à borda de absorção (XANES), pois nesse caso os detalhes que devemos observar (larguras de picos, ou posição de energia da borda de absorção) podem ser da ordem de décimos de elétron-volts. Tem-se uma idéia dos números envolvidos levando em conta que na linha de absorção de raios X já existente no LNLS, espectros de XANES são feitos com passos de energia de até 0,3 ou 0,4 eV.

Assim como a banda passante em energia, a resolução é calculada através da derivação da lei de Bragg, eq. (B.2)

$$\delta E = E \cot \theta \delta \theta \quad . \quad (B.8)$$

No caso da resolução, utilizamos  $\delta E$  para significar a variação em energia dos fótons difratados em uma posição determinada do cristal, devido a uma variação  $\delta \theta$  no ângulo de incidência do feixe sobre essa posição específica do cristal.

Da equação (B.8) notamos que resolução em energia depende de três parâmetros ( $E$ ,  $\theta$  e  $\delta \theta$ ). A diminuição de qualquer um desses parâmetros melhora a resolução. Na prática todavia, tanto  $E$  quanto  $\theta$  são determinados pelas condições experimentais: a energia será determinada pelo elemento químico da amostra no qual estamos interessados e  $\theta$  será determinado pelo cristal utilizado no monocromador. De forma

<sup>†</sup>A partir deste ponto, sempre que mencionarmos “resolução” sem nenhuma outra especificação, estaremos nos referindo à resolução em energia

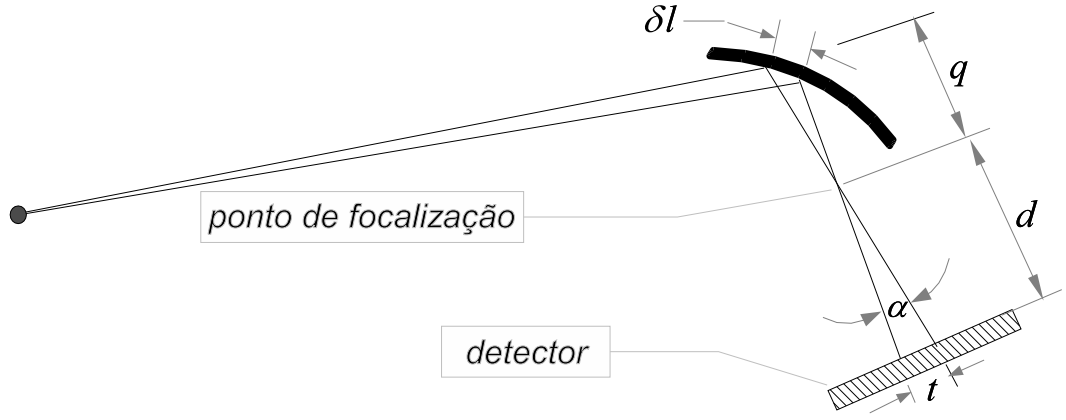


Figura B.4: Como o elemento de imagem do detector tem uma largura finita  $t$ , todos os fótons provenientes de uma região de comprimento  $\delta l$  acabam iluminando o mesmo elemento de imagem, o que significa que teremos mais de um valor de energia para uma mesma posição do detector.

geral, o único parâmetro que pode ser melhorado com um projeto cuidadoso da óptica da linha de luz é a variação angular  $\delta\theta$ , que pode ser devido a diversos fatores, a saber:

- a largura de cada elemento de imagem do detector;
- tamanho finito da fonte de radiação (idealmente a fonte deveria ser pontual);
- a penetração do feixe de raios X incidente no cristal monocromador;
- a largura intrínseca da *rocking curve* do cristal (largura de Darwin);

Passamos a quantificar cada uma dessas contribuições para o valor de  $\delta\theta$ .

### B.3.1 Contribuição do tamanho do elemento de imagem do detector

Na figura B.4 percebe-se o motivo do tamanho do elemento de imagem do detector influenciar na resolução em energia. Dado um elemento de imagem com largura  $t$ , este vai ser iluminado por fótons provenientes de uma região de comprimento  $\delta l$  do cristal. Assim teremos fótons de energias diferentes chegando no mesmo elemento de imagem.

Denominaremos de  $\delta\theta_1$  a variação no ângulo de incidência do feixe sobre o cristal devido ao tamanho finito do elemento de imagem. Para encontrarmos seu valor utilizaremos o mesmo raciocínio que nos levou até a eq. (B.5), mas tomando apenas o comprimento  $\delta l$  ao invés de tomarmos toda a extensão iluminada do cristal  $L$ . Poderemos então escrever:

$$\delta\theta_1 = \frac{\delta l}{R} - \frac{\delta l \sin \theta}{p} \quad . \quad (\text{B.9})$$

Nesse caso  $\delta l$  pode ser aproximado por

$$\delta l = \frac{\alpha q}{\sin \theta} = \frac{t}{d} \frac{q}{\sin \theta} \quad , \quad (\text{B.10})$$

que substituído em (B.9) resulta

$$\delta\theta_1 = \frac{t}{d} \left( \frac{q}{R \sin \theta} - \frac{q}{p} \right) \quad . \quad (\text{B.11})$$

Podemos utilizar a eq. (B.3) para expressar  $R \sin \theta$  em função de  $q$  e  $p$ . O que resulta em

$$\delta\theta_1 = \frac{1}{2} \frac{t}{d} \left( 1 - \frac{q}{p} \right) \quad . \quad (\text{B.12})$$

Dessa forma, para conhecermos a variação angular devido ao tamanho do elemento de imagem do detector, além das distâncias  $p$ ,  $q$  e  $d$  da óptica da linha, é necessário conhecer a largura desse elemento de imagem. Em geral essa largura é da ordem de dezenas de micrômetros. Esses valores serão descritos com precisão na seção B.4.1.

### B.3.2 Contribuição do tamanho finito da fonte

Idealmente a fonte de radiação síncrotron é considerada pontual. Todavia essas fontes têm um tamanho finito  $s$ , que depende das características do anel de armazenamento. O efeito do tamanho da fonte  $s$  sobre a resolução em energia pode ser visto na figura B.5. Podemos observar, que fótons com a mesma energia provenientes de diferentes pontos da fonte (ou com diferentes divergências) vão encontrar o detector em diferentes pontos. Como cada posição do detector corresponde a uma energia específica, teremos uma redução da resolução em relação à condição ideal de fonte pontual. Entretanto mostramos a seguir que o efeito de tamanho da fonte pode ser minimizado se a posição do detector for escolhida criteriosamente.

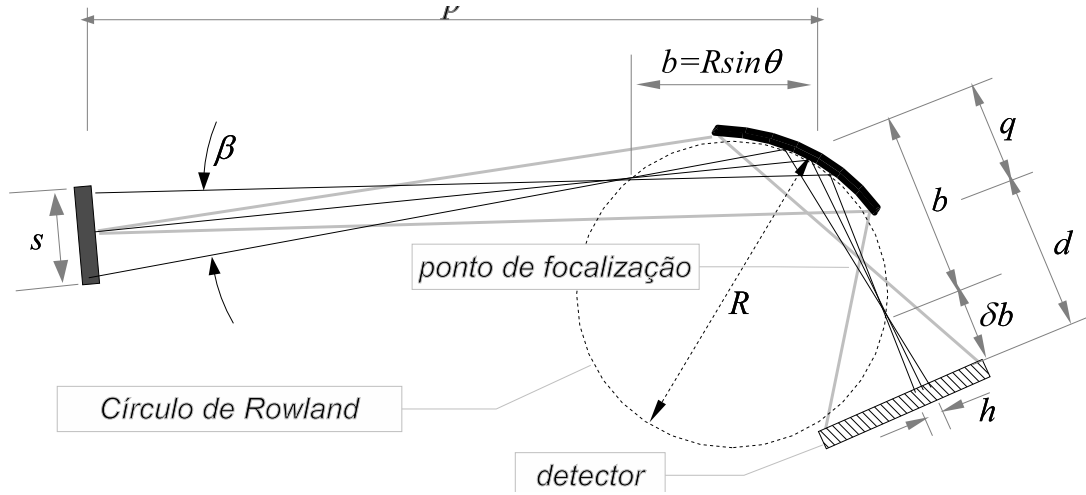


Figura B.5: O fato da fonte de radiação síncrotron ter uma dimensão não nula  $s$ , implica que fótons de mesma energia partindo de diferentes posições da fonte, alcançam o detector em diferentes posições, reduzindo a resolução em energia. Entretanto, conforme explicado no texto esse efeito pode ser minimizado colocando o detector a uma distância  $R \sin \theta_B$  do cristal, que em geral é aproximadamente o dobro da distância entre o cristal e ponto de focalização.

Na figura B.5 mostramos raios saindo das extremidades da fonte, se cruzando sobre o círculo de Rowland e continuando até o cristal. Nessa situação, esses raios se comportam como sendo emitidos por uma fonte pontual sobre o círculo de Rowland, à uma distância que denominamos de  $b$  e é dado por  $b = R \sin \theta$ . Conforme mencionado da discussão da eq. (B.3), fontes pontuais sobre o círculo de Rowland são focalizadas sobre o próprio círculo de Rowland. Isso também está representado na figura B.5. Portanto todos os fótons que partem da fonte, passam por esse ponto. Dessa forma, se colocarmos o detector nessa posição (a uma distância  $b$  do cristal) a óptica se comportará como se a fonte fosse pontual.

Todavia, existe uma limitação: cada ponto ao longo do cristal difrata com diferentes ângulos  $\theta$ . Como  $b$  varia com  $\sin \theta$ , então para cada ângulo (ou energia) teremos um valor diferente da posição ótima do detector. Além disso, por construção, o círculo de Rowland é tangente ao cristal no ponto de incidência do feixe de raios X. Como o cristal difrata ao longo de  $L$  (comprimento da área iluminada sobre o cristal), então para cada energia, o círculo de Rowland tangencia o cristal em pontos diferentes, também ao longo de  $L$ . Isso significa que não existe uma posição do detector ótima para todas as energias.

Essa variação da posição ótima do detector não chega a ser problema, pois a profundidade de campo<sup>†</sup> desse ponto de focalização sobre o círculo de Rowland é

<sup>†</sup>A profundidade de campo aqui tem o mesmo sentido que na óptica de luz visível, ou seja, o

suficiente para que se possa encontrar uma posição do detector que reduza os efeitos de tamanho da fonte para todo o intervalo de energia de interesse.

Devemos observar que a distância da fonte até o cristal em geral é uma ordem de grandeza superior à distância do cristal até o ponto de focalização (não confundir com o ponto de focalização sobre o círculo de Rowland específico para uma energia; ver fig. B.5). Dessa forma podemos utilizar a equação (B.3) e escrever que

$$\begin{aligned} \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{2}{R \sin \theta} &\approx \frac{1}{q} \quad (\text{se } p \gg q) \\ \frac{2}{b} &\approx \frac{1}{q} \Rightarrow b \approx 2q \quad , \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

o que significa que para otimizar a posição do detector devemos posicioná-lo a uma distância do cristal que seja o dobro da distância entre o cristal e o ponto de focalização (onde normalmente é colocada a amostra).

Em todo caso, como o detector não poderá ter sua posição otimizada para todas as energias, podemos calcular qual a variação angular,  $\delta\theta_2$  devida a esse deslocamento em relação à posição ótima. Para isso novamente seguiremos um raciocínio análogo ao realizado para encontrarmos a variação angular  $\delta\theta_1$ . Nesse caso, de forma equivalente à largura do elemento de imagem  $t$ , teremos uma largura da mancha devido ao tamanho da fonte que chamaremos de  $h$  (ver a fig. B.5). Reescreveremos então a equação (B.12) como

$$\delta\theta_2 = \frac{1}{2} \frac{h}{d} \left( 1 - \frac{q}{p} \right) \quad . \quad (\text{B.14})$$

Podemos expressar  $h$  em função dos parâmetros da óptica da linha, verificando na figura B.5 que o mesmo pode ser aproximado por  $\beta \delta b$ .  $\beta$  é o ângulo com que a fonte é vista a partir do ponto onde o feixe incidente cruza o círculo de Rowland, e  $\delta b$  é a distância que o detector está afastado da posição ótima, em que os efeitos do tamanho da fonte são eliminados.  $\beta$  e  $\delta b$  podem ser escritos como

$$\beta = \frac{s}{p - b} \quad \text{e} \quad \delta b = q + d - b \quad , \quad (\text{B.15})$$

e se utilizarmos o resultado (B.13) então teremos

$$\beta = \frac{s}{p - 2q} \quad \text{e} \quad \delta b = d - q \quad . \quad (\text{B.16})$$

---

comprimento, ao longo do eixo de propagação do feixe em que este pode ser considerado focalizado.

Então a eq. (B.14) será

$$\delta\theta_2 = \frac{s}{2} \frac{(p-q)(d-q)}{p(p-2q)d} . \quad (\text{B.17})$$

### B.3.3 Efeitos da penetração do feixe de raios X no cristal

Outro efeito que contribui para a determinação da resolução em energia da óptica dispersiva é o efeito da penetração do feixe de raios X no cristal. No caso de cristais planos, o feixe que penetra no cristal encontra todos os planos cristalinos com o mesmo ângulo de incidência. Todavia, no caso de cristais curvados, à medida que o feixe penetra no cristal, devido à curvatura do mesmo, o ângulo de incidência aumenta. Na figura B.6 ilustramos esse efeito. Quando o feixe de raios X penetra uma distância  $\delta$  no cristal, o ângulo de incidência aumenta de  $\delta \cos \theta / R$  em relação ao ângulo de incidência sobre a superfície para. O comprimento  $\delta$  varia de acordo com o material que compõe o cristal e com os planos que difratam o feixe, mas em geral variam de unidades até dezenas de micrômetros. O efeito dessa penetração é que feixes de mesma energia chegam a uma distância  $f$  sobre o detector, e podemos utilizar um raciocínio análogo ao usado nas seções B.3.1 e B.3.2 para encontrar o valor  $\delta\theta_3$  que produziria esse efeito.

A partir da figura B.6 podemos ver que  $f$  será dado por

$$f = \alpha \left( q + d + \frac{(\delta \cos \theta - \varepsilon) \sin \theta}{\alpha} \right) . \quad (\text{B.18})$$

Mas o ângulo  $\alpha$  é dado por  $\alpha = \varepsilon / R$ . Além disso, após um certo exercício de geometria sobre a fig. B.6, podemos escrever que

$$\frac{\delta \cos \theta + \varepsilon}{p} \sin \theta + \theta = \theta - \frac{\delta \cos \theta}{R} + \frac{\delta \cos \theta - \varepsilon}{R} , \quad (\text{B.19})$$

de onde encontramos para  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{\delta \cos \theta \sin \theta R}{p - R \cos \theta} . \quad (\text{B.20})$$

Substituindo a eq. (B.20) em (B.18) encontramos que

$$f = \frac{\delta \cos \theta \sin \theta}{p - R \sin \theta} (d + q + p - 2R \sin \theta) . \quad (\text{B.21})$$

Uma vez obtido o valor de  $f$ , a partir da equação (B.12) podemos escrever que

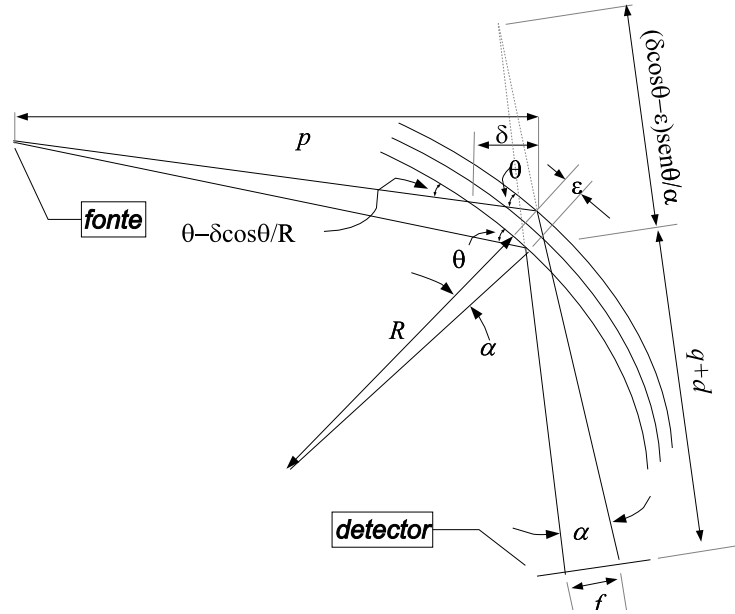


Figura B.6: Quando o feixe de raios X penetra  $\delta$  no cristal, faz com que fótons da mesma energia cheguem no detector formando uma mancha de dimensão  $f$ , reduzindo portanto a resolução em energia.

$$\begin{aligned} \delta\theta_3 &= \frac{1}{2} \frac{f}{d} \left(1 - \frac{q}{d}\right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\delta \cos \theta \sin \theta}{d} \left[ \left(1 - \frac{q}{p}\right)^2 + d \left(\frac{p+q}{p^2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

#### B.3.4 Resolução em energia da linha DXAS: considerações finais

Além dos efeitos do tamanho do elemento de imagem do detector, do tamanho da fonte de radiação e da penetração do feixe de raios X no cristal, para encontrar a resolução final da óptica dispersiva devemos levar em consideração a largura de Darwin ( $\Omega_D$ ) do cristal utilizado, que varia com os planos atômicos utilizados na monocromatização do feixe, sendo seu valor da ordem de unidades ou dezenas de segundos de arco. Além disso  $\Omega_D$  varia com a energia dos fótons.

Assim sendo, a variação angular total será dada por

$$\delta\theta = \sqrt{\delta\theta_1^2 + \delta\theta_2^2 + \delta\theta_3^2 + \Omega_D^2} \quad (\text{B.23})$$

cujo valor é utilizado na equação (B.8) para encontrar o valor correspondente da resolução em energia da óptica dispersiva.

## B.4 Linha DXAS do LNLS: características e primeiros resultados do comissionamento

Antes de descrevermos a óptica da linha DXAS do LNLS, indicando seus parâmetros (seção B.4.2), descrevemos o detector utilizado, que é um componente crucial nesse caso (seção B.4.1). Em seguida mostramos os primeiros resultados que estão sendo obtidos durante o comissionamento da linha DXAS (seção B.4.3).

### B.4.1 Detector sensível à posição da linha DXAS

Conforme mencionado anteriormente, a utilização de uma linha de absorção de raios X com óptica dispersiva pressupõe a existência de um detector sensível à posição. Diversas alternativas vêm sendo utilizadas por diferentes grupos, entre as mais comuns estão as barras de foto-diodos e os detectores CCD. No primeiro caso, os foto-diodos podem ser expostos diretamente aos raios X, e se obtém uma medida direta da intensidade do feixe. Para o caso dos CCD's é necessário uma conversão dos fótons de raios X em fótons de luz visível. Essa conversão é feita normalmente através de uma tela fluorescente sensível aos raios X. Dessa forma o feixe de raios X forma uma imagem na tela, que por sua vez deve ser levada até o CCD. Isso pode ser feito através de um conjunto de lentes convencionais, ou também através de um conjunto de fibras ópticas. Em ambos os casos se pode empregar uma demagnificação na óptica de luz visível para adequar o tamanho da imagem na tela fluorescente ao tamanho do CCD. Cada uma dessas configurações tem vantagens e inconvenientes. Por exemplo, as barras de foto-diodos permitem uma obtenção mais rápida dos espectros, mas têm em geral dimensões do elemento de imagem maiores que do CCD. Além disso, os danos decorrentes do fato de serem expostos diretamente ao feixe de raios X faz com que estas barras tenham que ser trocadas com frequência (mas devemos levar em conta seu custo muito reduzido comparado aos CCD's). Os CCD's por outro lado permitem um tamanho do elemento de imagem menor, mas em geral limitam o tempo de aquisição, devido à necessidade de se converter os fótons de raios X em fótons de luz visível (devido à persistência que as telas fluorescentes apresentam). Assim a resolução espacial passa a depender da resolução dessa tela.

No caso da linha DXAS do LNLS optamos por um detector do tipo CCD com um conjunto de lentes para focalizar a imagem da tela fluorescente no detector. Um desenho esquemático da montagem desse detector pode ser visto na figura B.7.

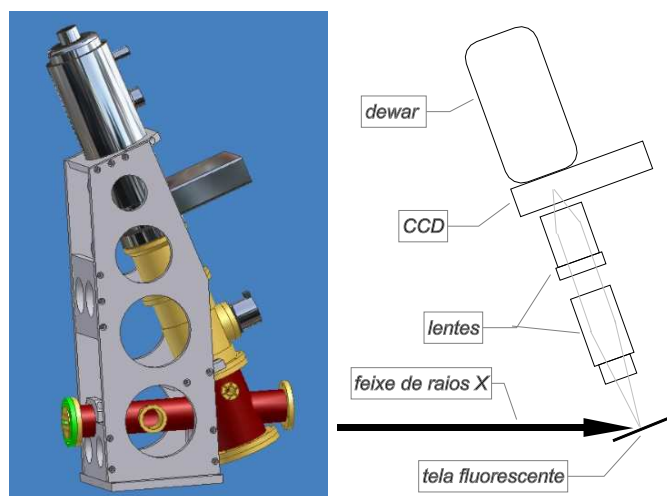
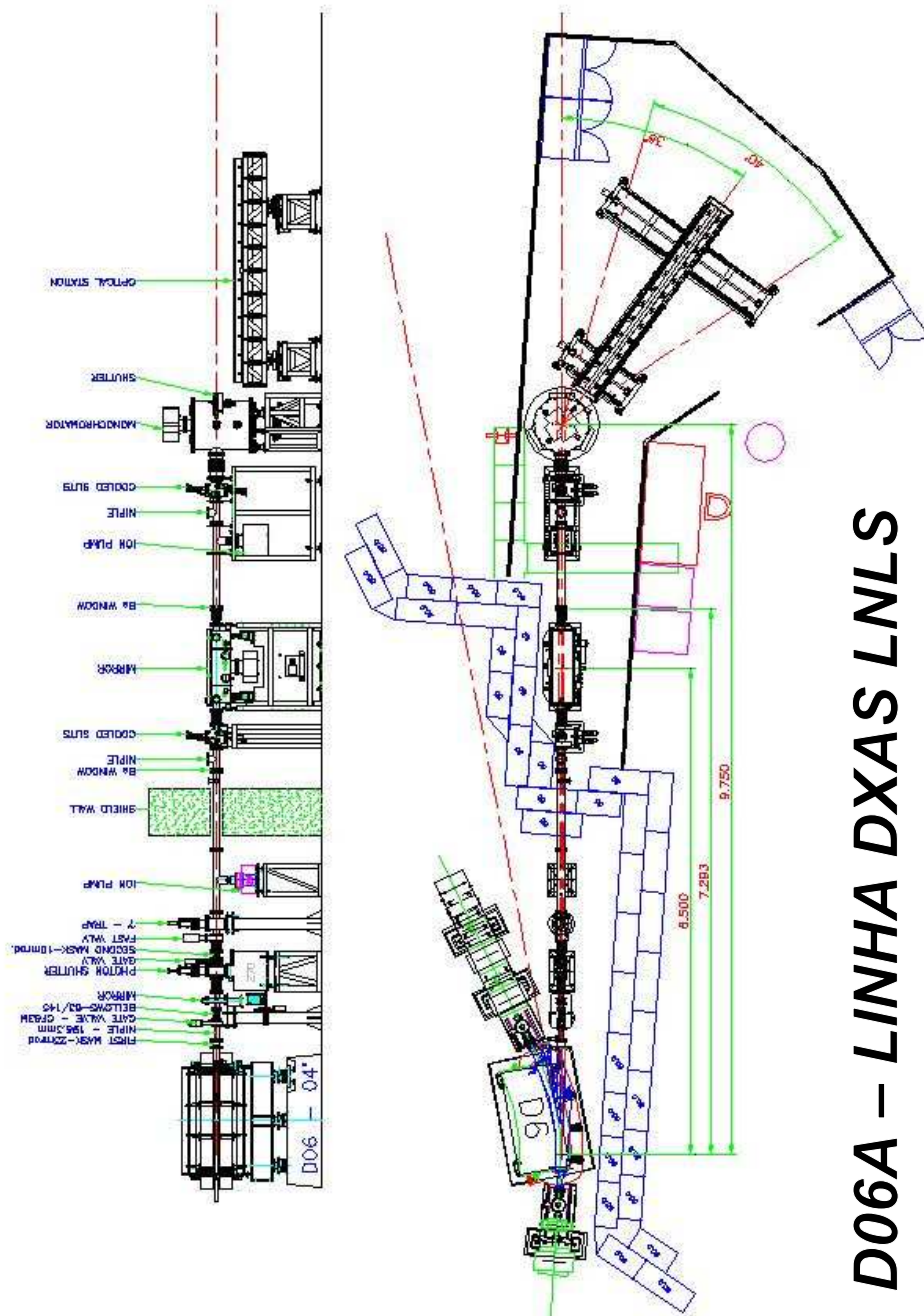


Figura B.7: O detector utilizado na linha DXAS é um CCD refrigerado por nitrogênio líquido. À esquerda é mostrado um desenho com a aparência real da montagem do detector, enquanto à direita está um esquema que demonstra onde estão os diversos componentes comentados no texto (desenho do detector por Wesley S. Tavares, grupo de projetos, LNLS).

Trata-se de um detector da Princeton Instruments, de  $1350 \times 1300$  elementos. O detector tem um área de  $25,4 \times 25,4$  mm, o que implica que cada elemento de imagem tem  $20 \mu\text{m}$  de largura. Esse detector opera a baixa temperatura e para tanto conta com um reservatório de nitrogênio líquido. O conjunto de lentes reduz a imagem da tela fluorescente por um fator 1,75, permitindo portanto que a imagem na tela fluorescente tenha até 43 mm de largura. A resolução na tela passa a ser  $35 \mu\text{m}$ . No entanto, devido às características da tela fluorescente, atualmente a resolução está limitada na tela em torno de  $105 \mu\text{m}$ , que corresponde a 2,5 elementos de imagem do CCD.

Este detector pode ser operado tanto no modo de captura de imagem quanto no modo espectroscópico. O primeiro caso é utilizado durante o alinhamento, permitindo que se observe o feixe de raios X (ou a sua conversão no visível para ser exato) à medida que se alteram os parâmetros da linha, tais como a curvatura do cristal do monocromador. Já no modo espectroscópico os valores das medidas dos elementos de imagem pertencentes à mesma coluna são somados, e o CCD funciona como um detector unidimensional.



**D06A – LINHA DXAS LNLS**

Figura B.8: Desenho da nova linha de absorção dispersiva do LNLS. Estão representados os principais componentes. Note-se a distância entre o dipolo do anel (fonte de radiação) e o monocromador dispersivo. A distância entre o monocromador e a amostra (o ponto de focalização do feixe policromático) pode ser mudada ao longo do comprimento da bancada óptica de acordo com o raio de curvatura do cristal. Sobre a bancada também é instalado o detector mostrado na fig. B.7, que para otimizar a resolução deve estar duas vezes mais distante do monocromador que o ponto de focalização, conforme descrito na seção B.3.2.

### B.4.2 Características da óptica da linha DXAS do LNLS

Na figura B.8 mostramos um desenho da linha DXAS feito pelo grupo de projetos do LNLS. Nesse desenho podemos perceber algumas características importantes da linha.

O primeiro parâmetro é a distância entre fonte de radiação (dipolo do anel de armazenamento) e o cristal (que se encontra centralizado na câmara identificada como monocromador no desenho). Essa distância é fixa em 9,75 m e corresponde ao valor de  $p$  mencionado na seção B.1.

Após o monocromador pode ser visto um banco óptico onde é montado o experimento. Esse banco tem um trilho de 3 m de comprimento ao longo do qual deve ser posicionada a amostra e o detector. A distância entre o banco óptico e o cristal é de 50 cm. O ângulo desse banco em relação à direção do feixe incidente deve ser o dobro do ângulo de incidência  $\theta_B$  do feixe sobre o cristal. Para tanto existem duas mesas transladoras que estão representadas no desenho e que são posicionadas pelo programa de controle da linha de acordo com a energia de trabalho selecionada.

A distância do monocromador até o ponto de focalização ( $q$  na seção B.1) pode variar ao longo do banco óptico de acordo com a curvatura do cristal dentro do monocromador. Todavia, conforme mostrado na seção B.3.1, a posição que otimiza a resolução em energia devido ao tamanho da fonte é aquela em que o detector tem aproximadamente o dobro da distância do monocromador até o ponto de focalização (onde normalmente se encontra a amostra). Dessa forma, se o detector estiver no final do banco óptico (a 3,5 m do cristal) a curvatura mínima do cristal deve ser tal que o ponto de focalização esteja na metade dessa distância, ou seja, a 1,75 m do cristal. Essa seria a máxima distância entre cristal e amostra. A distância mínima é em torno de 50 cm, que é a distância entre o cristal e o começo do banco óptico.

Utilizando os dados mencionados nessa seção, calculamos qual a relação entre a energia de trabalho, a distância do monocromador até o ponto de focalização e a máxima banda passante em energia, que está representada na fig. B.9.

Para calcularmos as diversas contribuições para a resolução em energia utilizamos os seguintes dados:

**tamanho da fonte** Corresponde às dimensões do pacote de elétrons na posição de 4° do dipolo D06, que é de 0,25 mm na vertical e de 0.89mm na horizontal (FWHM).

**tamanho do elemento de imagem do detector** Para o CCD esse tamanho é

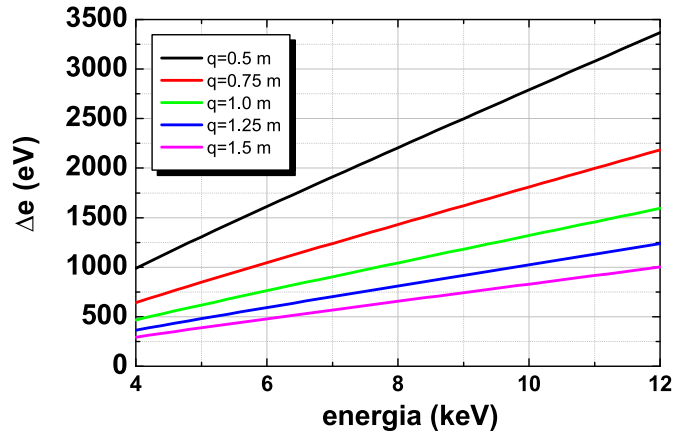


Figura B.9: Máxima banda passante que se pode obter na linha DXAS no LNLS, em função da energia e para vários raios de curvatura do cristal.

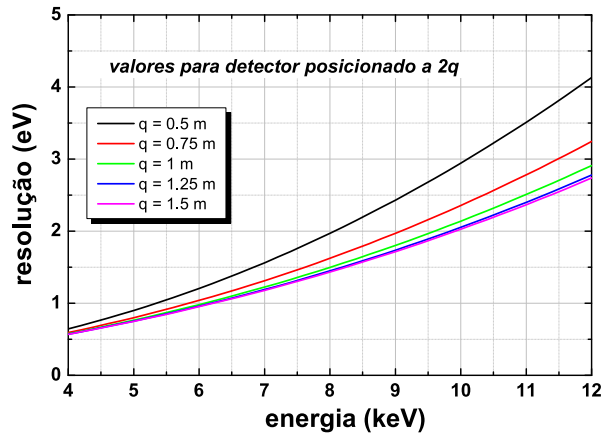


Figura B.10: Variação da resolução com a energia de trabalho para alguns valores de distância entre monocromador e ponto de focalização.

de  $20\ \mu\text{m}$ . Todavia a tela fluorescente não oferece essa mesma qualidade, e limita a menor estrutura que se pode medir em torno de  $105\ \mu\text{m}$ ;

**penetração do feixe no cristal** O cristal que utilizamos é Si 111, e apresenta um comprimento de penetração de  $12,5\ \mu\text{m}$  [123]; esse fator é desprezível no cômputo geral da resolução;

**largura de Darwin** depende do cristal, planos cristalinos utilizados na monocromatização e da energia dos fótons. Entretanto, a resolução  $\Delta E/E$  devido à largura de Darwin independe da energia, e no caso da reflexão 111 do Si vale  $\Delta E/E = 1,3 \times 10^{-4}$ .

Com esses dados mostramos na fig. B.10 como varia a resolução em função da

energia, para valores de  $q$  que variam de 0,5 a 2,0 m.

### B.4.3 Primeiros resultados do comissionamento da linha DXAS do LNLS

O comissionamento da linha DXAS teve início efetivo em junho de 2002. É importante ressaltar que essa linha inicia uma nova fase na construção de linhas de luz no LNLS, que devem levar em conta a possibilidade de operar com uma corrente de até 400 mA armazenada no síncrotron, valor esse esperado quando o novo sistema de injeção do anel de armazenamento estiver sendo utilizado em todo seu potencial. Atualmente não podemos operar em tão alta corrente devido ao fato das câmaras de vácuo do dipolo não serem dimensionadas para tanto. Já está prevista a troca dessas câmaras por outras novas. Dessa maneira, as novas linhas de luz vão ter que suportar uma carga térmica quase duas a três vezes maior do que a atual. Nesse sentido, o monocromador da linha DXAS já foi construído prevendo a possibilidade de refrigeração do cristal através da passagem de água por um trocador de calor ligado ao mesmo. Os módulos de fendas também possuem um novo desenho, que prevê a circulação de água para resfriar os lábios expostos ao feixe síncrotron. As câmaras utilizadas nas linhas de luz de raios X também foram remodeladas (agora são metálicas) e este novo modelo está sendo usado pela primeira vez na linha DXAS. Um novo circuito de intertravamento do sistema (para fins de proteção radiológica) também foi implementado nesta linha.

O esforço inicial no comissionamento da linha DXAS foi adaptar o software de controle utilizado nas linhas de luz (feito no próprio LNLS) para uso na linha DXAS. Após isso começamos a testar a linha ainda sem o detector definitivo (que ficou pronto em meados de julho). Para visualizar o feixe utilizamos uma tela fluorescente e uma câmara CCD comum. Com esse aparato pudemos verificar o funcionamento de todos os movimentos da linha.

Após a montagem do detector CCD definitivo, foi possível dar início às medidas de absorção, e rapidamente obtivemos o primeiro espectro da linha, que foi do cobre metálico, um padrão muito conhecido e sempre utilizado na caracterização de uma linha de absorção de raios X na faixa de energia de trabalho da linha DXAS. Esse espectro é mostrado na figura B.11, onde observamos a média de 30 espectros para a obtenção da intensidade incidente  $I_0$ , e outros 30 para a intensidade transmitida. Na fig. B.12 comparamos esse resultado com uma medida do cobre padrão na linha XAS do LNLS. Podemos observar que a despeito do fato da linha DXAS ainda não

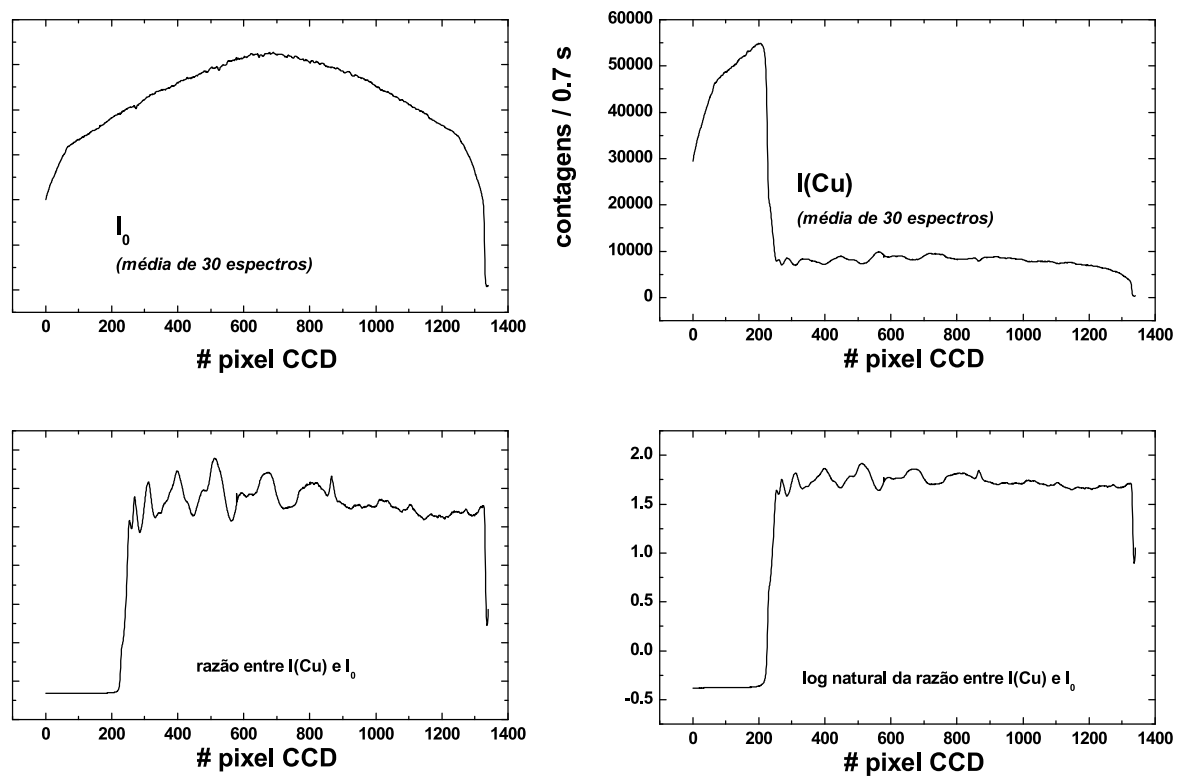


Figura B.11: O primeiro espectro obtido na linha DXAS do LNLS: o cobre padrão.

ter sido completamente otimizada àquela época, o espectro obtido é muito similar ao da linha XAS. Nota-se uma resolução pior no espectro da linha DXAS observando-se os picos logo após a borda de absorção. Contudo um fator muito importante já pode ser notado também: enquanto o espectro da linha XAS foi obtido em um tempo da ordem de 20 minutos, a da linha DXAS foi obtido em menos de um minuto (na realidade, conforme descrito no gráfico, foram 21 s de aquisição para a intensidade transmitida e 9 s para a intensidade incidente). Para obtermos o espectro do cobre, o alinhamento da óptica ainda tomou um tempo proibitivo, mas esperamos que com o avanço do comissionamento possamos facilitar esse procedimento. O ganho em termos de tempo é um dos grandes apelos da linha DXAS.

Apenas para tornar claro em quais etapas aqui descritas estive envolvido, vale ressaltar que o trabalho na linha DXAS envolveu um grande número de pessoas dentro do LNLS: a concepção do projeto é de Hélio Tolentino e Régis Neuenschwander. Todos os desenhos foram feitos pelo grupo de projetos do LNLS, enquanto a grande maioria das peças foi feita na oficina mecânica do LNLS. A montagem da linha foi feita também pelo grupo de projetos e geodesia do LNLS. Apesar de ter acompanhado todas as fases até a montagem da linha, minha atuação começa efetivamente após a conclusão da mesma. Tive uma participação maior no projeto e montagem do detector. Apesar de ter acompanhado todas as modificações do programa de controle, também é necessário esclarecer que existe um programador responsável por esse assunto no LNLS, que foi quem efetivamente fez as mudanças necessárias. Os resultados do comissionamento aqui mostrados são resultado de meu trabalho na linha DXAS.

### Primeiro espectro linha DXAS

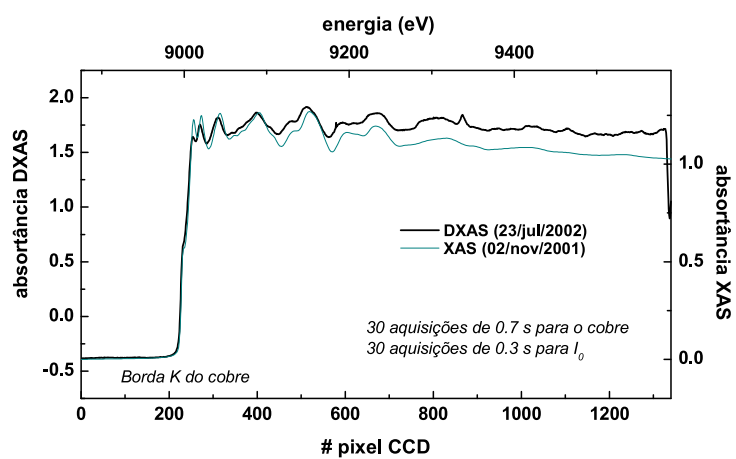


Figura B.12: Comparação entre o primeiro espectro de cobre obtido na linha DXAS e o mesmo espectro obtido na linha XAS do LNLS.

# Apêndice C

## Código utilizado nos ajustes das medidas magnéticas

Os ajustes das medidas magnéticas foram feitos utilizando o program Origin 7.0. Nessa versão, existe a possibilidade de se escrever rotinas em C, que podem ser usadas na janela de ajuste não linear (baseado no algoritmo de Levenberg-Marquardt) que vem pronto no Origin.

Mas a situação não tão simples.

Talvez até exista uma maneira mas inteligente. Mas a que funcionou comigo foi a seguinte:

Para rodar as rotinas sem fazer o ajuste é necessário compilar o program NOME\_PROGRAMA.c.

Para utilizar a rotina de ajuste, NÃO RODAR O PROGRAMA NOME\_PROGRAMA.c a partir do Code Builder, e sim através da própria rotina de ajuste (abrir o menu Advanced Fit tool (CTRL-Y) e selecionar a função desejada da categoria. Deve-se definir na rotina de ajuste um cabeçalho que seja compatível com a função desejada que está em NOME\_PROGRAMA.C.

Mas para o programa de ajuste encontrar as rotinas, no arquivo NLSF.FIT (situado normalmente no diretório \originLab\originPro7\oringinC\NLSF) deve ser incluído a seguinte linha:

```
#INCLUDE "...\\caminho\\NOME_ARQUIVO.c"
```

(se o arquivo NOME\_ARQUIVO.c estiver no diretório \originLab\originPro7\oringinC\system não é necessário especificar o "...\\caminho\\")

```

/*-----
* AJUSTE GMR
* JÚLIO CRIGINSKI CEZAR - LNLS
*
* Aqui estão reunidas as rotinas que simulam curvas de GMR a partir dos
* trabalhos de Ferrari et al., (PRB, 56, 1997, p. 6086) e de Zhang & Levy
* (J. Appl. Phys., 73, 1993, p.5315)
*
* Registro de modificações:
*
*
*
*
*
*-----*/

#include <origin.h> #include <OC_nag.h>

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

#define KBOLTZ 1.38062e-23 // constante de Boltzmann no SI
#define MuINFINITO 10^8
    // indica qual o limite superior em magnetons de Bohr
    // a ser utilizado nas integrações de log-normal
#define VolINFINITO 10^5

#define NUMMAXPONTOS 5000

/*****
// retorna o valor da log-normal para um valor x,
// com mediana em x0 e largura s

double logNormal (double x, double x0, double s)
{ return
1.0/(sqrt(2 * 3.1415) * s ) * 1.0 / x * exp(-0.5 * (ln
(x/x0)/s)*(ln (x/x0)/s)); }
*****/

/*****
// CALCULA A FUNÇÃO DE LANGEVIN DE UMA PARTÍCULA COM MOMENTO mu, A TEMPERATURA T,
// SOB UM CAMPO H
double langevin (double campo, double momento, double T)
// campo em Oersteds
// momento mu em magnetons de Bohr
// temperatura T em kelvins

```

```

{
    // conversao para unidades do sistema internacional:
    double H = campo * 79.578 ; // 1 Oe = (1000/(4 Pi)) A/m

    // Como transformar de magneton de Bohr pra SI:
    //
    // 1 [emu] = 1 [erg/Oe] = 1 [erg/Oe] * (1 [J]/ 10^7[erg]) * (1 [Oe]/ ~80 [A/m]) => 1[[emu] = 1.2566e-9 [J/(A/m)]
    //
    // 0.927e-20 * 1 [emu] = 0.927e-20 * 1.2566e-9[J/(A/m)] = 1 [magBohr] => 1 [magBohr] = 1.1649e-29 [J/(A/m)]
    // ufa!!!...
    double mu = momento * 1.1649e-29 ;
    if (H != 0)
        return 1/tanh(mu * H / (KBOLTZ * T)) - KBOLTZ * T / (mu * H);
    else
        return 0 ;
}

/*****/

/*****/
//
// Essa rotina calcula a integral envolvida na eq. (8) da referência Ferrari et al.
//
double calcIntGMRLim(double H, double mu0, double sigma, double N,
double Hc, double Sqs,
double Kaniso, double T, double Is, double alfa)
{
    double mu[NUMMAXPONTOS], integrando[NUMMAXPONTOS], derivada[NUMMAXPONTOS], ret, muLimite;
    float resIntegral;
    int numPontosmu, cont, retNAG ;
    numPontosmu = momentos (&mu[0]);

    Is = Is / 0.927E-20 ;// Para ter magnetização de saturação em magBohr por cm^3
    Kaniso = Kaniso * 1E-7 ;// Para ter anisotropia em Joules por cm^3

    muLimite = 25 * KBOLTZ * T * Is / Kaniso;

    // Converte o N para que a magnetização de saturação seja dada em emu e não em muBohr
    N = N * 0.927E-20;
    cont = 0 ;
    while (mu[cont] < muLimite)
    {
        //integrando[cont] = mu[cont] * langevin(H,mu[cont],T) * N * logNormal(mu[cont],mu0,sigma);
        integrando[cont] = (mu[cont] + alfa * mu[cont]^(2.0/3.0)) * langevin(H,mu[cont],T) *
            logNormal(mu[cont],mu0,sigma);

        cont++;
    }

    while (cont < numPontosmu+1)
    {
        //integrando[cont] = mu[cont] * funcFerro(H,Hc,Sqs) * N * logNormal(mu[cont],mu0,sigma);

```

```

        integrando[cont] = (mu[cont] + alfa * mu[cont]^(2.0/3.0)) * funcFerro(H,Hc,Sqs) *
                        logNormal(mu[cont],mu0,sigma);

        cont++;
    }
    retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontosmu, &mu, &integrando, &derivada);
    retNAG = nag_monotonic_intg(numPontosmu, &mu, &integrando, &derivada, 0.0, MuINFINITO, &ret);
    resIntegral = ret;

    return resIntegral;
}
/*****/

/*****/
//
// Essa rotina calcula a integral envolvida na eq. (8) da referência Ferrari et al.
//
double calculaIntegralGMR (double mu0, double sigma, double alfa,
double H, double T ) {

    double mu[NUMMAXPONTOS], integrando[500], derivada[NUMMAXPONTOS], ret;
    float resIntegral;
    int numPontosmu, cont, retNAG;
    numPontosmu = momentos (&mu[0]);
    for (cont = 0 ; cont < numPontosmu +1 ; cont++)
        integrando[cont] = (mu[cont] + alfa * mu[cont]^(2.0/3.0)) * langevin(H,mu[cont],T) *
                        logNormal(mu[cont],mu0,sigma);
    retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontosmu, &mu, &integrando, &derivada);
    retNAG = nag_monotonic_intg(numPontosmu, &mu, &integrando, &derivada, 0.0, MuINFINITO , &ret);
    resIntegral = ret ;
    return resIntegral;
}
/*****/

/*****/
//
// Calcula o valor da GMR para um determinado campo e conjunto de parâmetros:
//   Amp      : fator multiplicativo (A/N^2) na eq. (8) de Ferrari et al.;
//   mu0      : mediana da distribuição log-normal em magnetons de Bohr;
//   sigma    : largura da distribuição log-normal;
//   alfa     : parâmetro definido pela eq. (9) de Ferrari et al.;
//   H        : campo magnético em Oe;
//   T        : temperatura em kelvins.
//
// obs.: o grosso do cálculo é feito na rotina "calculaIntegralGMR"

double calculaGMR (double mu0, double sigma, double H, double T,

```

```

double LM, double LNM,
        double LS, double pb, double ps, double a0, double Is, double c)
{
    double Amp , alfa ;
    Amp = calculaAmp (mu0, sigma, LM, LNM, LS, pb, ps, a0, Is, c);
    alfa = calculaAlfa (LM, LS, pb, ps, a0, Is);
    return  -1 * Amp^2 * (calculaIntegralGMR (mu0, sigma, alfa, H, T ))^2 ;
}

/*****

/*****
//
//  Calcula o valor da GMR para um determinado campo e conjunto de parâmetros:
//      Amp      :   fator multiplicativo (A/N^2) na eq. (8) de Ferrari et al.;
//      mu0      :   mediana da distribuição log-normal em magnetons de Bohr;
//      sigma    :   largura da distribuição log-normal;
//      alfa     :   parâmetro definido pela eq. (9) de Ferrari et al.;
//      H        :   campo magnético em Oe;
//      T        :   temperatura em kelvins.
//
//  obs.: o grosso do cálculo é feito na rotina "calculaIntegralGMR"

double calculaGMRLimite (double H, double mu0, double sigma, double T, double LM, double LNM, double LS, double pb,
        double ps, double a0, double Is, double c, double N, double Hc, double MagRem, double Kaniso)
{
    double Amp , alfa ;
    Amp = calculaAmp (mu0, sigma, LM, LNM, LS, pb, ps, a0, Is/9.27, c);
    alfa = calculaAlfa (LM, LS, pb, ps, a0, Is/9.27);
    return  -1 * Amp^2 * (calcIntGMRLim (H, mu0, sigma, N, Hc, MagRem, Kaniso, T, Is, alfa))^2 ;
}

/*****

/*****
//  calcula alfa definido por Ferrari et al. (eq. 9)
double calculaAlfa (double LM, double LS, double pb, double ps,
double a0, double Is) {
    double alfa;
    alfa = (Power(6,2.0/3.0)*a0*Power(Is,1.0/3.0)*LM*Power(Pi,1.0/3.0)*ps)/(LS*pb);
    return alfa;
}

/*****

/*****
//      Calcula a amplitude "A" mencionada na eq. (8) de Ferrari et al.
//      Calculado a partir das definições dadas nas eq. (6) e (7) de Zhang et al.

double calculaAmp (double mu0, double sigma, double LM, double
LNM, double LS,
        double pb, double ps, double a0, double Is, double c)

```

```

{
    double muMed, mu23Med, Amp;
    muMed = exp(Power(sigma,2)/2.)*mu0;
    mu23Med = exp(2 * Power(sigma,2)/9.0)*Power(mu0,2.0/3.0);
    Amp = (2*c*LMN*pb)/(muMed*((1 - c)*LM + c*LMN*(1 + Power(pb,2))) +
        (Power(6,2.0/3.0)*a0*c*Power(Is,1.0/3.0)*LM*LMN*mu23Med*Power(Pi,1.0/3.0)*(1 + Power(ps,2)))/LS);
    return Amp;
}

/*****

double Power (double base, double expoente)
// Pra ficar compatível com C padrão...
{
    return base^expoente;
}

/*****
// monta um vetor que vai servir de valores de momento magnetico
// para as integracoes ;
// o numero total de pontos depende do valor de MuINFINITO (definido através de #define)
//
// vai ser assim: 0.5 1 1.5 2 2.5 ... 9.5 10 15 20 25 ... 95 100 150 200 ... até quase MuINIFINITO
//
int momentos (double vetorMomentos[]) {
    int indiceVetor, cont, inter, interMax;
    double incr, valor, base;

    indiceVetor = 0; // vai referenciar cada elemento do vetor
    incr = 0.02; // incremento entre um elemento e o próximo; varia ao longo da rotina
    base = 0.1 ; // valor ao qual é somado o incremento; varia ao longo da rotina

    // interMax-> numero maximo de interacoes
    // cada interacao corresponde a uma década (de 1 a 10 ou de 10 a 100 etc)
    interMax = log10(MuINFINITO) + 1 ;
    // acrescentei +1 para a comparacao no proximo FOR poder ser um "menor que"
    // ao invés de um "igual ou menor que"

    // inter vai ser a década: de 10^inter até 10^(inter+1)
    for (inter = 0; inter < interMax ; inter++)
    {
        // o for abaixo vai acontecer para cada decada
        // cont vai multiplicar incremento para para somar em seguida a base
        for (cont = 0 ; cont < 45; cont++)
            vetorMomentos[ indiceVetor++ ] = cont * incr + base ;

        // incremento é aumentado em 10 vezes ao aumentar a decada
        incr = incr * 10;

        // base é multiplicada por 10 a cada decada
        base = 10 ^ inter ;
    }
    return indiceVetor; // retorna o numero de pontos no vetor
}

```

```

}
/*****

/*****/

//
// Calcula o valor máximo da GMR para um determinado campo e conjunto de parâmetros:
// fiz essa rotina para comparar com o gráfico 1-b que Zhang et al. têm no artigo.
// ver Zhang et al. para explicar os parâmetros
//

double calculaGMRZeL1 (double raio, double LM, double LNM,
                      double LS, double pb, double ps, double a0, double Is, double c)
{
    double Amp , alfa , mu0;
    double muMed, mu13Med, mu23Med;

    muMed = 4.0/3.0 * Pi * Power(raio,3) * Is;
    mu13Med = Power(muMed, 1.0/3.0);
    mu23Med = Power(muMed, 2.0/3.0);

    Amp = (2*c*LNM*pb)/(muMed*((1 - c)*LM + c*LNM*(1 + Power(pb,2))) +
            (Power(6,2.0/3.0)*a0*c*Power(Is,1.0/3.0)*LM*LNM*mu23Med*Power(Pi,1.0/3.0)*(1 + Power(ps,2)))/LS);
    alfa = calculaAlfa (LM, LS, pb, ps, a0, Is);
    return -1 * (Amp * (muMed + alfa * mu23Med))^2 ;
}
/*****/

/*****/
//
// Calcula os resultados da eq. 15 de Zhang et al. Fiz para repetir o gráfico 1-b de Zhang
// et al. e depois comparei com as rotinas desse programa. BATERAM!!!

double calculaGMRZeL2 (double r0, double LM, double LNM,
                      double LS, double pb, double ps, double a0, double c)
{
    double csi0 , gama ;

    csi0 = (1 - c)/LNM + (c*(1 + Power(pb,2)))/LM + (3*a0*c*(1 + Power(ps,2)))/(LS*r0);
    gama = (2*c*pb)/LM + (6*a0*c*ps)/(LS*r0);

    return (gama / csi0)^2 ;
}
/*****/

```

```

/*****/
//
// Essa rotina calcula a integral envolvida na eq. (8) da referência Ferrari et al.
//
double calculaMxH(double mu0, double sigma, double N, double H,
double T ) {

    double mu[NUMMAXPONTOS], integrando[NUMMAXPONTOS], derivada[NUMMAXPONTOS], ret;
    float resIntegral;
    int numPontosmu, cont, retNAG;
    numPontosmu = momentos (&mu[0]);

    // Converte o N para que a magnetização de saturação seja dada em emu e não em muBohr
    N = N * 0.927E-20;
    for (cont = 0 ; cont < numPontosmu +1 ; cont++)
        integrando[cont] = mu[cont] * langevin(H,mu[cont],T) * N * logNormal(mu[cont],mu0,sigma);
    retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontosmu, &mu, &integrando, &derivada);
    retNAG = nag_monotonic_intg(numPontosmu, &mu, &integrando, &derivada, 0.0, MuINFINITO , &ret);
    resIntegral = ret ;
    return resIntegral;
}
/*****/

/*****/
//
// Essa rotina calcula a integral envolvida na eq. (8) da referência Ferrari et al.
//
double calculaMxHTotal(double mu0, double sigma, double N, double
H, double T, double Msf, double Hc, double Sqs) {
    double resIntegral = calculaMxH (mu0, sigma, N, H, T);

    return resIntegral + Msf * (2.0/Pi) * atan ( ((H + Hc)/Hc) * tan( Pi * Sqs / 2)) ;
}
/*****/

/
/*****/
//
// Essa rotina retorna o termo que dá a amplitude da parte ferromagnética
//
double funcFerro(double H, double Hc, double Sqs) {
    return (2.0/Pi) * atan ( ((H + Hc)/Hc) * tan( Pi * Sqs / 2)) ;
}
/*****/

/*****/
//
// Essa rotina a parte superparamagnética separadamente. Para fazer figuras.
//
double calculaSPMLimite(double H, double mu0, double sigma, double
N, double Kaniso, double T , double Is) {
    char resLabel[20];

```

```

double mu[NUMMAXPONTOS], muFerro[NUMMAXPONTOS], integrando[NUMMAXPONTOS], integrandoMsFerro[NUMMAXPONTOS],
    derivada[NUMMAXPONTOS], ret, muLimite, Sqs;
float resIntegral, MsFerro;
int numPontosmu, cont, cont2, retNAG, lixo;
numPontosmu = momentos (&mu[0]);

Is = Is / 0.927E-20 ;// Para ter magnetização de saturação em magBohr por cm^3
Kaniso = Kaniso * 1E-7 ;// Para ter anisotropia em Joules por cm^3

muLimite = 25 * KBOLTZ * T * Is / Kaniso;

// Converte o N para que a magnetização de saturação seja dada em emu e não em muBohr
N = N * 0.927E-20;
cont = 0 ;
while (mu[cont] < muLimite)
{
    integrando[cont] = mu[cont] * langevin(H,mu[cont],T) * N * logNormal(mu[cont],mu0,sigma);
    cont++;
}

retNAG = nag_monotonic_interpolant(cont, &mu, &integrando, &derivada);
retNAG = nag_monotonic_intg(cont, &mu, &integrando, &derivada, 0.0, muLimite, &ret);
resIntegral = ret;

return resIntegral;
}
/*****/

/*****/
//
// Essa rotina a parte ferromagnética separadamente. Para fazer figuras.
//
double calculaFMLimite(double H, double mu0, double sigma, double
N,
                        double Hc, double MagRem, double Kaniso, double T , double Is)
{
    char resLabel[20];
    double mu[NUMMAXPONTOS], muFerro[NUMMAXPONTOS], integrando[NUMMAXPONTOS], integrandoMsFerro[NUMMAXPONTOS],
        derivada[NUMMAXPONTOS], ret, muLimite, Sqs;
    float resIntegral, MsFerro;
    int numPontosmu, cont, cont2, retNAG;
    numPontosmu = momentos (&mu[0]);

    Is = Is / 0.927E-20 ;// Para ter magnetização de saturação em magBohr por cm^3
    Kaniso = Kaniso * 1E-7 ;// Para ter anisotropia em Joules por cm^3

    muLimite = 25 * KBOLTZ * T * Is / Kaniso;

    // Converte o N para que a magnetização de saturação seja dada em emu e não em muBohr
    N = N * 0.927E-20;
    cont = 0 ;
    while (mu[cont] < muLimite)
    {
        cont++;
    }

```

```

    }
    cont2 = 0;
    while (cont2 < numPontosmu - cont)
    {
        muFerro[cont2] = mu[cont + cont2];
        integrandoMsFerro[cont2] = muFerro[cont2] * N * logNormal(muFerro[cont2], mu0, sigma);
        cont2++;
    }
    retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontosmu - cont - 1, &muFerro, &integrandoMsFerro, &derivada);
    retNAG = nag_monotonic_intg(numPontosmu - cont - 1, &muFerro, &integrandoMsFerro, &derivada, muLimite,
                                MuINFINITO, &ret);
    MsFerro = ret;
    Sqs = MagRem / MsFerro;
    //lixo = sprintf(resLabel, "%4.2f", MsFerro);
    //LT_execute("MxHLimite!resultados.MsFM="+resLabel);

    while (cont < numPontosmu + 1)
    {
        integrando[cont] = mu[cont] * funcFerro(H, Hc, Sqs) * N * logNormal(mu[cont], mu0, sigma);
        cont++;
    }
    retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontosmu, &mu, &integrando, &derivada);
    retNAG = nag_monotonic_intg(numPontosmu, &mu, &integrando, &derivada, muLimite, MuINFINITO, &ret);

    resIntegral = ret;

    return resIntegral;
}
/*****

/*****
//
// Calcula a magnetização de saturação da parte ferromagnética.
//
double calculaMsFMLimite(double mu0, double sigma, double N,
double Kaniso, double T, double Is) {
    double mu[NUMMAXPONTOS], muFerro[NUMMAXPONTOS], integrando[NUMMAXPONTOS], integrandoMsFerro[NUMMAXPONTOS],
        derivada[NUMMAXPONTOS], ret, muLimite, Sqs;
    float resIntegral, MsFerro;
    int numPontosmu, cont, cont2, retNAG;
    numPontosmu = momentos (&mu[0]);

    Is = Is / 0.927E-20 ;// Para ter magnetização de saturação em magBohr por cm^3
    Kaniso = Kaniso * 1E-7 ;// Para ter anisotropia em Joules por cm^3

    muLimite = 25 * KBOLTZ * T * Is / Kaniso;

    // Converte o N para que a magnetização de saturação seja dada em emu e não em muBohr
    N = N * 0.927E-20;

```

```

    cont = 0 ;
    while (mu[cont] < muLimite)
    {
        cont++;
    }
    cont2 = 0;
    while (cont2 < numPontosmu - cont)
    {
        muFerro[cont2] = mu[cont + cont2];
        integrandoMsFerro[cont2] = muFerro[cont2] * N * logNormal(muFerro[cont2],mu0,sigma);
        cont2++;
    }
    retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontosmu - cont-1 , &muFerro, &integrandoMsFerro, &derivada);
    retNAG = nag_monotonic_intg(numPontosmu - cont - 1, &muFerro, &integrandoMsFerro, &derivada, muLimite,
                                MuINFINITO, &ret);

    return ret;
}
/*****

/*****
//
//  Calcula a magnetização de saturação da parte ferromagnética.
//
double calculaMsSPMLimite( double mu0, double sigma, double N,
double Kaniso, double T , double Is) {
    double mu[NUMMAXPONTOS], muFerro[NUMMAXPONTOS], integrando[NUMMAXPONTOS], integrandoMsFerro[NUMMAXPONTOS],
        derivada[NUMMAXPONTOS], ret, muLimite, Sqs;
    float resIntegral, MsFerro;
    int numPontosmu, cont, cont2, retNAG, lixo;
    numPontosmu = momentos (&mu[0]);

    Is = Is / 0.927E-20 ;// Para ter magnetização de saturação em magBohr por cm^3
    Kaniso = Kaniso * 1E-7 ;// Para ter anisotropia em Joules por cm^3

    muLimite = 25 * KBOLTZ * T * Is / Kaniso;

    // Converte o N para que a magnetização de saturação seja dada em emu e não em muBohr
    N = N * 0.927E-20;
    cont = 0 ;
    while (mu[cont] < muLimite)
    {
        integrando[cont] = mu[cont] * N * logNormal(mu[cont],mu0,sigma);
        cont++;
    }

    retNAG = nag_monotonic_interpolant(cont, &mu, &integrando, &derivada);
    retNAG = nag_monotonic_intg(cont, &mu, &integrando, &derivada, 0.0, muLimite, &ret);
    resIntegral = ret;

    return resIntegral;
}
/*****

/*****/

```

```

double calculaMuMedio (double mu0, double sigma) {
    return mu0 * exp(sigma^2/2);
}

/*****/

/*****/
double calculaMuLimite (double Kaniso, double T , double Is) {
    Is = Is / 0.927E-20 ;// Para ter magnetização de saturação em magBohr por cm^3
    Kaniso = Kaniso * 1E-7 ;// Para ter anisotropia em Joules por cm^3
    return 25 * KBOLTZ * T * Is / Kaniso;
}

/*****/

/*****/
double calculaVollimite (double Kaniso, double T) {
    Kaniso = Kaniso * 1E-7 ;// Para ter anisotropia em Joules por cm^3
    return 25 * KBOLTZ * T / Kaniso *1E21;
}

/*****/

//
// mu0 em magnetons de Bohr, Is em emu/cm^3
//
double calculaDiametro (double mu0, double sigma, double Is)

{
    return 2 * Power( (mu0 * 3 * 9.27 / (4 * Pi * Is )), 1.0/3.0) * exp ( (sigma / 3)^2/2);
}

/*****/

/*****/
double calculaMxHVolume(double H, double V0, double sigma, double
N, double Hc, double MagRem,
                        double Kaniso, double T , double Is, double Conc, double densidade)

/*
- Calcula a magnetização para um dado campo e diversos parâmetros;
- usado no ajuste e simulação das curvas de magnetização para obter os
  parâmetros da distribuição log-normal de VOLUMES;

recebe como parâmetros:

H -> campo magnético em oersteds;
V0 -> mediana da distribuição de volumes em nm^3;
sigma -> largura da distribuição de volumes adimensional;
N -> número de partículas por grama;
Hc -> campo coercivo da componente bloqueada em oersteds;
MagRem -> magnetização de remanência da curva em emu/g;
Kaniso -> constante de anisotropia do material em erg/cm^3;
T -> temperatura absoluta em kelvin;
Is -> magnetização de saturação das partículas em emu/cm^3;
Conc -> concentração VOLUMÉTRICA do material magnético na liga (adimensional de 0 a 1);
densidade -> densidade do componente magnético em grama/cm^3;

```

```

*/

{
    double vol[NUMMAXPONTOS], volFerro[NUMMAXPONTOS], integrando[NUMMAXPONTOS], integrandoMsFerro[NUMMAXPONTOS],
        derivada[NUMMAXPONTOS], ret, vollimite, Sqs;
    float resIntegral, MsFerro;
    int numPontos, cont, cont2, retNAG ;
    double momem, lognor, integ;

    // monta um vetor com valores crescentes de volumes;
    numPontos = volumes (&vol[0]);

    N = N * densidade; /* para ter número de partículas por cm3 */

    Is = Is / 9.27; /* Para ter magnetização de saturação em magBohr por nm3 */

    Kaniso = Kaniso * 1E-28; /* Para ter a anisotropia em joules/nm3 */

    /* vollimite -> volume de bloqueio: será o limite superior da intergral SPM e o limite
        inferior da integral ferromagnética */
    vollimite = 25 * KBOLTZ * T / Kaniso ;

    /* monta um vetor com o integrando da parte SPM; a magnetização de cada partícula é
        dada pela função de Langevin; calcula para cada valor de vol[cont] */
    cont = 0 ;
    while (vol[cont] < vollimite)
    {
        /* calcula a magnetização em magnt. Bohr por cm3 ... */
        integrando[cont] = N * Is * vol[cont] * langevin(H,vol[cont]*Is,T) * logNormal(vol[cont],V0,sigma);

        /* ... transforma para emu/grama */
        integrando[cont] = integrando[cont] * 0.927E-20 / densidade ;
        cont++;
    }

    /* Para poder fazer a magnetização de remanência um parâmetro fixo (pois é só ver a curva e saber
        qual é o valor correto) tenho que antes calcular a magnetização de saturação da componente Ferromagnética */
    cont2 = 0;
    while (cont2 < numPontos - cont)
    {
        volFerro[cont2] = vol[cont + cont2]; /* continua onde terminou a parte SPM */

        /* calcula a magnetização máxima (saturação) para o volume "cont2" em magn.Bohr por cm3 */
        integrandoMsFerro[cont2] = N * volFerro[cont2] * Is * logNormal(volFerro[cont2],V0,sigma);

        /* transforma para emu/g */
        integrandoMsFerro[cont2] = integrandoMsFerro[cont2] * 0.927E-20 / densidade ;
        cont2++;
    }

    /* interpola e ... */

```

```

retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontos - cont - 1 , &volFerro, &integrandoMsFerro, &derivada);

/* ... integra; ver documentação das rotinas numéricas NAG */
retNAG = nag_monotonic_intg(numPontos - cont - 1, &volFerro, &integrandoMsFerro, &derivada, vollimite,
                           VolINFINITO, &ret);

MsFerro = ret;

/* calcula o valor da "quadradeza" (squareness) que entra na função de magnetização ferromagnética funcFerro */
Sqs = MagRem / MsFerro;

/* ATENÇÃO!!! VALORES ESPATAFÚRDIOS DOS PARÂMETROS, QUE FAÇAM COM QUE A MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO
FERROMAGNÉTICA SEJA MENOR QUE A MAGNETIZAÇÃO REMANENTE PASSADA COMO PARÂMETRO, OCASIONA CURVAS
FERROMAGNÉTICAS REFLETIDAS NO EIXO DO CAMPO, OU SEJA, COM VALORES NEGATIVOS NO QUARTO QUADRANTE
E POSITIVOS NO SEGUNDO. ISSO É INDICAÇÃO QUE OS PARÂMETROS DADOS SUBSTITUAM A COMPONENTE FERROMAGNÉTICA.
ISSO SÓ É VISTO QUANDO AS COMPONENTES SPM E FERRO MAGNÉTICAS SÃO MOSTRADAS SEPARADAMENTE. PARA TANTO
EXISTEM AS ROTINAS ESPECÍFICAS QUE DÃO CADA CONTRIBUIÇÃO INDEPENDENTEMENTE */

/* continua montando o vetor com o integrando, mas agora da parte ferromagnética; a magnetização
de cada partícula é dada pela função funcFerro (ver comentários na respectiva rotina);
calcula para cada valor de vol[cont] */
while (cont < numPontos + 1)
{
    /* calcula a magnetização em magnt. Bohr por cm3 ... */
    integrando[cont] = N * Is * vol[cont] * funcFerro(H,Hc,Sqs) * logNormal(vol[cont],VO,sigma);

    /* ... transforma para emu/grama */
    integrando[cont] = integrando[cont] * 0.927E-20 / densidade ;
    cont++;
}

/* interpola e ... */
retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontos, &vol, &integrando, &derivada);

/* ... integra; ver documentação das rotinas numérica NAG */
retNAG = nag_monotonic_intg(numPontos, &vol, &integrando, &derivada, 0.0,VolINFINITO, &ret);

resIntegral = ret; /* tive que fazer uma jogada com diferentes tipos de variáveis para voltar o valor correto */

return resIntegral; /* este é o valor da magnetização total, em emu/gr, para um ponto da curva de magnetização */
}

/*****

/*****
//
// Calcula o valor de csi0 dado pela equação 6 de Zhang & Levy

double calculaCsi0(double VO, double sigma, double LM, double
LNM,double LS, double pb,

```

```

        double ps, double a0, double c)
{
    double csi0, intNumerador, intDenominador;
    intNumerador=Power(V0,2.0/3.0)*exp(2*Power(sigma,2)/9);
    intDenominador=V0*exp(Power(sigma,2)/2);
    csi0 = (1-c)/LNM + c/LM*(1+pb^2)+(Power(36*Pi,1.0/3.0)*c*(1+ps^2)/(LS/a0))*
    (intNumerador/intDenominador);
    return csi0;
}

/*****

/*****
//
//  Calcula o valor de csi0 dado pela equação 6 de Zhang & Levy

double calculaCsi1(double H, double V0, double sigma, double T,
double LM, double LNM, double LS, double pb,
        double ps, double a0, double Is, double c, double Hc, double Sqs, double Kaniso)
{
    double csi1, intDenominador;
    intDenominador=V0*exp(Power(sigma,2)/2);
    csi1 = (2*c*pb/LM)* ( intV(H,V0,sigma,Hc,Sqs,Kaniso,T,Is,1)/intDenominador) +
    (2* Power(36*Pi,1.0/3.0)*c*ps / (LS/a0))*( intV(H,V0,sigma,Hc,Sqs,Kaniso,T,Is,2.0/3.0)/intDenominador);
    return csi1;
}

/*****

/*****

double intV(double H, double V0, double sigma, double Hc, double
Sqs,
        double Kaniso, double T , double Is, double expoenteV)

/*
- Calcula a integral de  $V^{(2/3)}$  para ser usada no cômputo de csi0;
- usado no ajuste e simulação das curvas de magnetização para obter os
  parâmetros da distribuição log-normal de VOLUMES;

recebe como parâmetros:

H -> campo magnético em oersteds;
V0 -> mediana da distribuição de volumes em nm3;
sigma -> largura da distribuição de volumes adimensional;
N -> número de partículas por grama;
Hc -> campo coercivo da componente bloqueada em oersteds;
MagRem -> magnetização de remanência da curva em emu/g;
Kaniso -> constante de anisotropia do material em erg/cm3;
T -> temperatura absoluta em kelvin;
Is -> magnetização de saturação das partículas em emu/cm3;
expoenteV -> expoente a que deve ser elevado o volume na integração;

*/

```

```

{
    double vol[NUMMAXPONTOS], integrando[NUMMAXPONTOS], derivada[NUMMAXPONTOS], ret, vollimite;
    float resIntegral;
    int numPontos, cont, retNAG ;

    // monta um vetor com valores crescentes de volumes;
    numPontos = volumes (&vol[0]);

    Is = Is / 9.27; /* Para ter magnetização de saturação em magBohr por nm^3 */

    Kaniso = Kaniso * 1E-28; /* Para ter a anisotropia em joules/nm^3 */

    /* vollimite -> volume de bloqueio: será o limite superior da integral SPM e o limite
       inferior da integral ferromagnética */
    vollimite = 25 * KBOLTZ * T / Kaniso;

    /* monta um vetor com o integrando da parte SPM; a magnetização de cada partícula é
       dada pela função de Langevin; calcula para cada valor de vol[cont] */
    cont = 0 ;
    while (vol[cont] < vollimite)
    {
        /* calcula o integrando */
        integrando[cont] = Power(vol[cont],expoenteV) * langevin(H,vol[cont]*Is,T) * logNormal(vol[cont],V0,sigma);
        cont++;
    }

    /* continua montando o vetor com o integrando, mas agora da parte ferromagnética; a magnetização de
       cada partícula é dada pela função funcFerro (ver comentários na respectiva rotina);
       calcula para cada valor de vol[cont] */
    while (cont < numPontos + 1)
    {
        /* calcula o integrando em magnt. Bohr por cm^3 ... */
        integrando[cont] = Power(vol[cont],expoenteV) * funcFerro(H,Hc,Sqs) * logNormal(vol[cont],V0,sigma);
        cont++;
    }

    /* interpola e ... */
    retNAG = nag_monotonic_interpolant(numPontos, &vol, &integrando, &derivada);

    /* ... integra; ver documentação das rotinas numérica NAG */
    retNAG = nag_monotonic_intg(numPontos, &vol, &integrando, &derivada, 0.0, VolINFINITO, &ret);

    resIntegral = ret; /* tive que fazer uma jogada com diferentes tipos de variáveis para voltar o valor correto */

    return resIntegral; /* este é o valor da magnetização total, em emu/gr, para um ponto da curva de magnetização */
}

/*****/

/*****/

// monta um vetor que vai servir de valores de momento magnetico
// para as integracoes ;

```

```

// o numero total de pontos depende do valor de MuINFINITO (definido através de #define)
//
// vai ser assim: 0.5 1 1.5 2 2.5 ... 9.5 10 15 20 25 ... 95 100 150 200 ... até quase MuINFINITO
//
int volumes (double vetorVolumes[]) {
    int indiceVetor, cont, inter, interMax, novoInter;
    double incr, valor, base, fator;

    indiceVetor = 0; // vai referenciar cada elemento do vetor
    incr = 0.005; // incremento entre um elemento e o próximo; varia ao longo da rotina
    base = 0.01 ; // valor ao qual é somado o incremento; varia ao longo da rotina

    fator = 5 ; /* para variar o espaçamento para altos valores; isso reduz o numero total de pontos*/
    // interMax-> numero maximo de interacoes
    // cada interacao corresponde a uma década (de 1 a 10 ou de 10 a 100 etc)
    interMax = log10(VolINFINITO) + 1 ;
    // acrescente +1 para a comparacao no proximo FOR poder ser um "menor que"
    // ao invés de um "igual ou menor que"

    // inter vai ser a década: de 10^inter até 10^(inter+1)
    for (inter = 0; inter < interMax ; inter++)
    {
        // o for abaixo vai acontecer para cada decada
        // cont vai multiplicar incremento para para somar em seguida a base
        for (cont = 0 ; cont < 180; cont++)
            vetorVolumes[ indiceVetor++ ] = cont * incr + base ;

        // incremento é aumentado em 10 vezes ao aumentar a decada
        incr = incr * 10;

        // base é multiplicada por 10 a cada decada
        base = 10 ^ inter ;
    }

    //novoInter = inter;
    //incr = incr * fator; // incremento entre um elemento e o próximo; varia ao longo da rotina
    //for (inter = novoInter; inter < interMax ; inter++)
    //{
        //// o for abaixo vai acontecer para cada decada
        //// cont vai multiplicar incremento para para somar em seguida a base
        //for (cont = 0 ; cont < 900/fator ; cont++)
            //vetorVolumes[ indiceVetor++ ] = cont * incr + base ;
        //
        //// incremento é aumentado em 10 vezes ao aumentar a decada
        //incr = incr * 10;
        //
        //// base é multiplicada por 10 a cada decada
        //base = 10 ^ inter ;
    //}

    return indiceVetor; // retorna o numero de pontos no vetor
}

/*****

```

```

/*****
//
//  Calcula a variação da resistividade. eq 10 de Zhang e Levy
*/ double calculaDeltaResist(double H, double preFator, double V0,
double sigma, double T, double LM, double LNM, double LS, double
pb,
                                double ps, double a0, double Is, double c, double Hc, double Sqs, double Kaniso)
{
    double csi0, csi1;

    csi0 = calculaCsi0(V0, sigma, LM, LNM, LS, pb, ps, a0, c);
    csi1 = calculaCsi1(H, V0, sigma, T, LM, LNM, LS, pb, ps, a0, Is, c, Hc, Sqs, Kaniso);
    return preFator * Power(csi1,2)/csi0;
}

/*****
//
//  Calcula a resistividade. eq 9 de Zhang e Levy
*/ double calculaResist(double H, double preFator, double V0,
double sigma, double T, double LM, double LNM, double LS, double
pb,
                                double ps, double a0, double Is, double c, double Hc, double Sqs, double Kaniso)
{
    double csi0, csi1;

    csi0 = calculaCsi0(V0, sigma, LM, LNM, LS, pb, ps, a0, c);
    csi1 = calculaCsi1(H, V0, sigma, T, LM, LNM, LS, pb, ps, a0, Is, c, Hc, Sqs, Kaniso);
    return preFator * (Power(csi0,2)-Power(csi1,2))/ csi0;
}

/*****
//
//  Calcula a GMR eq 11 de Zhang e Levy
*/ double calcGMRq11(double H, double V0, double sigma, double T,
double LM, double LNM, double LS, double pb,
                                double ps, double a0, double Is, double c, double Hc, double Sqs, double Kaniso)
{
    double csi0, csi1, temp;

    csi0 = calculaCsi0(V0, sigma, LM, LNM, LS, pb, ps, a0, c);
    csi1 = calculaCsi1(H, V0, sigma, T, LM, LNM, LS, pb, ps, a0, Is, c, Hc, Sqs, Kaniso);
    return Power(csi1/csi0,2);
}

double calcGMRqT0(double H, double V0, double sigma, double LM,
double LNM, double LS, double pb,

```

```

double ps, double a0, double c, double Hc, double Sqs)
{
    double fferro , num, dem, Rmed, gmr;

    Rmed=(3*V0/(4*Pi))^(1.0/3.0)*exp(sigma^2/18);

    fferro = funcFerro(H,Hc,Sqs);

    num=c*pb/LM + c*ps*a0/LS*(3*exp(-2*sigma^2/9)/Rmed);

    dem=(1-c)/LNM + c*(1+pb^2)/LM + c*(1+ps^2)*a0/LS*(3*exp(-2*sigma^2/9)/Rmed);

    gmr = 4 * fferro^2 * ( num / dem )^2;

    return gmr;
}

/*

calcula a curva ZFC

*/ double calcZFC(double T, double Tb, double sigma)

{
    return 25*exp(0.5*sigma^2)/(T/Tb)*funcERRO(ln(T/Tb)-sigma^2,sigma)+funcERROComplem(ln(T/Tb),sigma);
}

/*

calcula a curva FC

*/ double calcFC(double T, double Tb, double sigma)

{
    return 25*exp(0.5*sigma^2)/(T/Tb)*funcERRO(ln(T/Tb)-sigma^2,sigma)+25*funcERROComplem(ln(T/Tb),sigma);
}

/*

calcula a TRM

*/ double calcTRM(double T, double Tb, double sigma, double gama)
{
    return gama*(1-funcERRO(ln(T/Tb),sigma));
}

/*

converte a função erro do Origin para aquela do Panissod

*/

```

```

double funcERRO (double x,double sigma) {
    return 0.5 * (1 + erf(x/(1.4142*sigma)));
}

/*

    converte a função erro do Origin para a função erro complementar usada por Panissod

*/ double funcERROComplem (double x,double sigma) {
    return 0.5 * (1 - erf(x/(1.4142*sigma)));
}

/*

    calcula magnetização ZFC

*/ double magZFC(double T, double Hm, double Is, double K, double
Tb, double sigma, double densidade) /* T    -> kelvin
Hm    -> Oe
Ms    -> emu/g
K      -> erg/cm3
Tb     -> kelvin
sigma  -> adimensional
densidade -> g/cm3
*/ {
    return Hm * Is^2 / (3 * K * densidade) * calcZFC(T,Tb,sigma);
}

/*

    calcula magnetização FC

*/ double magFC(double T, double Hm, double Is, double K, double
Tb, double sigma, double densidade) /* T    -> kelvin
Hm    -> Oe
Ms    -> emu/g
K      -> erg/cm3
Tb     -> kelvin
sigma  -> adimensional
densidade -> g/cm3
*/ {
    return Hm * Is^2 / (3 * K * densidade ) * calcFC(T,Tb,sigma);
}

```

## Publicações decorrentes dessa tese

- J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, M. Knobel, "Structural, magnetic and transport behavior of Co nanoparticles within a Cu matrix", *Phys. Rev. B* 64 (2003), 054404.
- M. P. Cerro Vergara, J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, M. Knobel, "Structural evolution of Co clusters on Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> upon annealing", *Physica B*, 320 (2002) 143-145.
- H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, R. A. Barrea, E. Tamura, J. C. Cezar, N. Watanabe, "A 2.3 to 25 keV XAS beam line at LNLS", *J. Synchrotron Rad.*, 8 (2001), 1040-1046.
- J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, M. Knobel, "Structural properties of Cu-permalloy under annealing", *J. Synchrotron Rad.*, 8 (2001), 877-879.
- J. C. Cezar, M. Knobel, H. C. N. Tolentino, "Magnetic Properties of Cu-Permalloy granular alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226-230 (2001), 1519-1521.
- J. C. Cezar, M. Knobel, H. C. N. Tolentino, "Structural and magnetic characterization of CuCo granular alloys", *J. Mag. Mag. Mater.*, 233 (2001), 103-107.
- M. Knobel, J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, A. R. B. de Castro, R. Piccin and K. R. Pirota, "Circular magnetic dichroism in Fe<sub>78-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>14</sub> (15<x<58)", *J. Mag. Mag. Mater.*, 233 (2001), 78-83.
- J. C. Cezar, F. C. Vicentin, H. C. N. Tolentino, "Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios X no Estudo de Materiais Magnéticos", *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22, setembro 2000, 363-377.

Além dos trabalhos acima, gostaríamos de incluir os dois abaixo, que foram escritos ainda durante o mestrado, mas que dizem respeito ao assunto tratado durante o doutorado.

- J. C. Cezar, M. C. Martins Alves, D. Z. Cruz, F. C. S. da Silva, M. Knobel, H. Tolentino, "EXAFS characterization of Cobalt nanoparticles embedded in a Copper Matrix", *Materials Science Forum* 302-303 (1999), 38-41.
- H. Tolentino, J. C. Cezar, D. Z. Cruz, V. Compagnon-Cailhol, E. Tamura, M. C. Martins Alves, "Commissioning and first results of the LNLS XAFS beam line", *J. Synchrotron Rad.* 5 (1998), 521-523.

# Bibliografia comentada

Abaixo relacionamos algumas referências bibliográficas que acreditamos serem de especial ajuda ao estudar os assuntos tratados nessa tese. A lista abaixo diz respeito apenas a trabalhos que foram úteis no decorrer de nosso trabalho, e de maneira alguma pretende ser completa.

**Magnetismo e materiais magnéticos** A referência básica ainda é o livro de B.

D. Cullity [1]. Embora seja um livro com 30 anos desde a sua publicação, mantém-se bastante atual exceto por alguns tópicos da parte experimental. Destaque especial para o capítulo 11, sobre sistemas de partículas magnéticas.

Outro livro bastante interessante e recente, é o do Prof. Alberto Guimarães [2]. Este livro em seus últimos capítulos enfatiza a ressonância magnética, mas seus primeiros capítulos são bastante gerais.

Outra fonte de recursos sobre magnetismo são as notas das Escolas Brasileiras de Magnetismo, realizadas pela SBF. Essas notas cobrem um leque bastante amplo de assuntos, algumas em nível introdutório e outras um pouco mais aprofundado. Nesse sentido vale destacar o número especial da Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, setembro de 2000.

Embora não conste das referências bibliográficas, na parte de magnetismo também foi bastante útil o livro de N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishers.

Como artigos de revisão sobre magnetismo de partículas magnéticas, poderíamos citar o de I. S. Jacobs and C. P. Bean [124]; X. Battle and A. Labarta [125].

Além disso, a discussão que fizemos aqui sobre análise de curvas ZFC/FC e TRM, pode ser vista em artigos de R. W. Chantrell, M. El-Hilo e K. O'Grady (ver por exemplo [71, 126, 127, 128, 129]).

**Luz síncrotron e absorção de raios X** Apesar de livros sobre luz síncrotron ainda não serem muito comuns em nossas bibliotecas, gostaríamos de citar o de Margaritondo [44], que traz uma introdução não só às fontes de radiação síncrotron, mas também à algumas técnicas experimentais (incluindo absorção de raios X). Um livro recente sobre difração, mas que tem uma boa explicação sobre fontes síncrotron é o de J. Als-Nielsen e D. McMorrow [45]. Outra referência básica é D. C. Koningsberger e R. Prins [88], que relaciona uma série de artigos que tratam da teoria, experimento e tratamento de dados de absorção de raios X. Sobre EXAFS existem alguns artigos de revisão que tratam o assunto com diferente profundidade, por exemplo [40, 41, 57] sendo esse último mais voltado para aspectos teóricos da técnica.

Sobre dicroísmo, gostaríamos de citar os artigos de J. Stöhr [130] e J. B. Kortright *et. al* [131].

Além disso vale a pena visitar a página da *International XAFS Society*, que disponibiliza vários textos sobre o assunto:

<http://ixs.iit.edu/>

Citamos aqui algumas teses defendidas no Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP. Estas podem ser obtidas em formato pdf pelo endereço da biblioteca do Instituto de Física:

<http://www.ifi.unicamp.br/bif/>

Muitos dos problemas que enfrentamos ao tentar fazer as rotinas de ajuste funcionarem sob o programa Origin 7, foram solucionados consultando o site do fabricante (<http://www.originlab.com>), mais especificamente os fóruns de discussão:

<http://www.originlab.com/forum/default.asp>

# Bibliografia

- [1] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [2] A. P. Guimarães. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*. John Wiley and Sons, Inc, New York, 1998.
- [3] C. L. Chien. Granular magnetic solids. *J. Appl. Phys.*, 69:5267 – 5272, 1991.
- [4] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas. Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu-Co Alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3745–3748, 1992.
- [5] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, D. Rao, A. Starr, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co and Ag-Co alloy films. *J. Appl. Phys.*, 73:5320–5325, 1993.
- [6] C. L. Chien, J. Q. Xiao, and J. S. Jiang. Giant negative magnetoresistance in granular ferromagnetic systems. *J. Appl. Phys.*, 73:5309–5314, 1993.
- [7] J. Q. Xiao, J. Samuel Jiang, and C. L. Chien. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3749–3752, 1992.
- [8] L. C. C. M. Nagamine, A. Chamberod, P. Auric, S. Auffret, and L. Chaffron. Giant magnetoresistance and magnetic properties of  $(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{20}\text{Cu}_{80}$  prepared by mechanical alloying. *J. Mag. Mag. Mater.*, 174:309–315, 1997.
- [9] Y. Ueda, S. Ikeda, and S. Chikazawa. Magnetotransport and magnetic properties of mechanically alloyed  $\text{Co}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35:3414–3418, 1996.
- [10] L. Dimesso and H. Hahn. Structure and magnetoresistance effect in granular Ag-Ni alloys prepared by gas flow condensation technique. *J. Appl. Phys.*, 84:953–957, 1998.

- [11] C. Peng and D. Dai. Magnetic properties and magnetoresistance in granular Fe-Cu alloys. *J. Appl. Phys*, 76:2986–2990, 1994.
- [12] P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, and F. Vinai. DC Joule heating of amorphous metallic ribbons: Experimental aspects and model. *Rev. Sci. Instrum*, 64:1053–1060, 1993.
- [13] P. Allia, C. Beatrice, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai. Relaxation of magnetoresistance and magnetization in granular  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  obtained from rapidly quenched ribbons. *J. Appl. Phys.*, 76:6817–6819, 1994.
- [14] J. Bernardi, A. Hutten, and G. Thomas. Electron Microscopy of Giant Magnetoresistive Granular Au-Co Alloys. *J. Mag. Mag. Mater*, 158:153–155, 1996.
- [15] V. Madurga, R. J. Ortega, J. Vergara, S. Palacios, E. Azcoiti, and K. V. Rao. Controlled anisotropic GMR in laser ablated Cu-Co thin films. *J. Mag. Mag. Mater*, 177-181:945–946, 1998.
- [16] T. L. Hylton, K. R. Coffey, M. A. Parker, and J. K. Howard. Giant magnetoresistance at low fields in discontinuous NiFe-Ag multilayer thin films. *Science*, 261:1021–1024, 1993.
- [17] G. M. Chow, L. K. Kurihara, K. M. Kemner, P. E. Schoen, W. T. Elam, A. Ervin, S. Keller, Y. D. Zhang, J. Budnick, and T. Ambrose. Structural, morphological and magnetic study of nanocrystalline cobalt-copper powders synthesized by the polyol process. *J. Mater. Res*, 10:1546–1554, 1995.
- [18] M. G. M. Miranda, G. J. Bracho Rodriguez, A. B. Antunes, M. N. Baibich, E. F. Ferrari, F. C. S. Da Silva, and M. Knobel. Transport and structure of  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  heterogeneous ribbons during annealing. *J. Mag. Mag. Mater*, 185:331–338, 1998.
- [19] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai. Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides. *J. Appl. Phys*, 79:5288–5291, 1996.
- [20] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett*, 61:2472–2475, 1988.

- [21] R. E. Camley and J. Barnas. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling. *Phys. Rev. Lett*, 63:664–667, 1989.
- [22] A. C. Pedroza. Aspectos básicos da teoria do funcional de densidade. In J. D. Vianna, A. Fazzio, Luiz M. Bressanin, and S. R. A. Canuto, editors, *I Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*, pages 76–104. Editora da Universidade de Brasília, 1989.
- [23] W. H. Butler, X. G. Zhang, D. M. C. Nicholson, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren. First principles calculations of electrical conductivity and giant magnetoresistance of periodic multilayers and spin valves. *J. Appl. Phys*, 79:5282–5287, 1996.
- [24] P. M. Levy, S. Zhang, and A. Fert. Electrical conductivity of magnetic multilayered structures. *Phys. Rev. Lett*, 65:1643–1646, 1990.
- [25] S. Zhang, P. M. Levy, and A. Fert. Conductivity and magnetoresistance of magnetic multilayered structures. *Phys. Rev. B*, 45:8689–8702, 1992.
- [26] S. F. Zhang and P. M. Levy. conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films. *J. Appl. Phys.*, 73:5315–5319, 1993.
- [27] E. F. Ferrari, F. C. S. Da Silva, and M. Knobel. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. *Phys. Rev.*, 56:6086–6093, 1997.
- [28] R. H. Yu, X. X. Zhang, J. Tejada, M. Knobel, P. Tiberto, and P. Allia. Magnetic properties and giant magnetoresistance in melt-spun Co-Cu. *J. Appl. Phys*, 78:392–397, 1995.
- [29] R. Busch, F. Gartner, C. Borchers, P. Haasen, and R. Bormann. Microstructure development during rapid solidification of highly supersaturated Cu-Co alloys. *Acta Metall. Mater*, 43:3467–3475, 1995.
- [30] A. Hutten and G. Thomas. Investigation of heterogeneous  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x$  alloys with giant magnetoresistance. *Ultramicroscopy*, 52:581–590, 1993.
- [31] M. Ijima, Y. Shimizu, N. Kojima, A. Tanaka, and K. Kobayashi. Giant magnetoresistance properties in multilayered Co-Ag/Cu granular alloys. *J. Appl. Phys*, 79:5602–5604, 1996.

- [32] R. Busch, F. Gartner, C. Borchers, P. Haasen, and R. Bormann. High resolution microstructure analysis of the decomposition of  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  alloys. *Acta Metall. Mater.*, 44:2567–2579, 1996.
- [33] M. A. Howson, S. O. Musa, M. J. Walker, B. J. Hickey, R. Cochrane, and R. Stevens. Giant magnetoresistance in melt-spun  $\text{Cu}_{87}\text{Co}_{13}$ . *J. Appl. Phys.*, 75:6546–6547, 1994.
- [34] J. C. Denardin. *Propriedades de Magneto-Transporte Gigante Em Sistemas Granulares*. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 2002.
- [35] T. A. Rabedeau, M. F. Toney, R. F. Marks, S. S. P. Parkin, R. F. C. Farrow, and G. R. Harp. Giant magnetoresistance and Co-cluster structure in phase-separated Co-Cu granular alloys. *Phys. Rev.*, 48:16810–16813, 1993.
- [36] G. Goerigk, H. G. Haubold, and W. Schilling. Kinetics of Decomposition in Copper-Cobalt: a Time-Resolved ASAXS Study. *J. Appl. Cryst.*, 30:1041–1047, 1997.
- [37] T. Haubold, F. Boscherini, S. Pascarelli, S. Mobilio, and H. Gleiter. Extended X-ray absorption fine-structure studies on Co-doped nanocrystalline Cu. *Philosophical Magazine*, 66:591–596, 1992.
- [38] A. G. Prieto, M. L. Fdez-gubieda, A. Garcia-arribas, J. M. Barandiaran, C. Meneghini, and S. Mobilio. structural evolution of co clusters in  $\text{co}_{15}\text{cu}_{85}$  granular alloys by exafs spectroscopy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 221:80–86, 2000.
- [39] D. A. Eastham, Y. Qiang, T. H. Maddock, J. Kraft, J-P. Schille, G. S. Thompson, and H. Haberland. Quenching of ferromagnetism in cobalt clusters embedded in copper. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:L497–L502, 1997.
- [40] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, and D. E. Ramaker. XAFS spectroscopy: Fundamental principles and data analysis. *Topic. Catalysis*, 10:143–155, 2000.
- [41] P. A. Lee, P. H. Cintrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid. Extended X-Ray Absorption Fine Structure – its Strengths and Limitations as a Structural Tool. *Reviews of modern physics*, 53:769–806, 1981.

- [42] E. D. Crozier. A review of the current status of XAFS spectroscopy. *Nuc. Instru. Meth. B*, 133:133–144, 1997.
- [43] E. A. Stern and S. M. Heald. Basic principles and applications of EXAFS. In E.-E Koch, editor, *Handbook of Synchrotron Radiation*, pages 955 – 1014. North Holland Publishing Company, 1988.
- [44] G. Margaritondo. *Introduction to Synchrotron Radiation*. Oxford University Press, 1988.
- [45] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons, England, 2001.
- [46] J. P. Blewett. Synchrotron radiation - early history. *J. Synchrotron Rad*, 5:135–139, 1998.
- [47] S. Pizzini, M. Bonfim, F. Baudelet, H. Tolentino, A. San Miguel, K. Mackay, C. Malgrange, M. Hagelstein, and A. Fontaine. Quarter-wave plates and X-ray magnetic circular dichroism on ID24 at the ESRF. *J. Synchrotron Rad*, 5:1298–1303, 1998.
- [48] C. Giles, C. Vettier, F. De Bergevin, C. Malgrange, G. Grubel, and F. Grossi. X-ray polarimetry with phase plates. *Rev. Sci. Instrum*, 66:1518–1521, 1995.
- [49] C. Giles, C. Malgrange, F. De Bergevin, J. Goulon, F. Baudelet, A. Fontaine, C. Vettier, and A. Freund. Mosaic crystals as X-ray phase plates. *Nuclear Instrum. Methods*, 361:354–357, 1995.
- [50] G. R. Fowles. *Introduction to Modern Optics*. Dover Publications, 1968.
- [51] A. R. D. Rodrigues, A. F. Craievich, and C. E. T. G. da Silva. Commissioning and operation of the first Brazilian synchrotron light source. *J. Synchrotron Rad.*, 5:1157 – 1161, 1998.
- [52] R. Eisberg and R. Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Editora Campus, 1979.
- [53] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

- [54] H. Tolentino, J. C. Cezar, D. Z. Cruz, V. Compagnon-Cailhol, E. Tamura, and M. C. Martins Alves. Commissioning and first results of the LNLS XAFS beam line. *J. Synchrotron Rad.*, 5:521–523, 1998.
- [55] H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, R. A. Barrea, E. Tamura, J. C. Cezar, and N. Watanabe. A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS. *J. Synchrotron Rad.*, 8:1040–1046, 2001.
- [56] A. Bianconi. XANES spectroscopy. In D. C. Koningsberger and R. Prins, editors, *X-Ray Absorption – Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, pages 573 – 662. John Wiley and Sons, 1988.
- [57] J. J. Rehr and R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, 72:621–654, 2000.
- [58] B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer-Verlag, 1986.
- [59] E. A. Stern. Theory of EXAFS. In D. C. Koningsberger, editor, *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, pages 30 – 52. John Wiley & Sons, 1988.
- [60] J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, and X. X. Zhang. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$  granular films. *Phys. Rev. B.*, 65:064422, 2002.
- [61] L Néel. *C. R. Acad. Sci.*, 228:664, 1949.
- [62] J. Frenkel and J. Dorfman. Spontaneous and induced magnetizaiton in ferromagnetic bodies. *Nature*, 126:274 – ??, 1930.
- [63] C. P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.*, 30:1205, 1959.
- [64] J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas, and A. Bunde. Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles. *Phys. Rev. Lett.*, 84:167 – 170, 2000.
- [65] M. B. Stearns and Y. Cheng. Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films. *J. Appl. Phys.*, 75:6894–6899, 1994.

- [66] E. Limpert, W. A. Stahel, and M. Abbt. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. *BioScience*, 51:341–352, 2001.
- [67] E. L. Crow and K. Shimizu, editors. *Lognormal Distributions: Theory and Applications*, New York, 1988. Marcel Dekker, Inc.
- [68] B. J. Hickey, M. A. Howson, D. Greig, and N. Wiser. Enhanced magnetic anisotropy energy density for superparamagnetic particles of cobalt. *Phys. Rev. B*, 53:32–33, 1996.
- [69] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai. Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems. *Phys. Rev. B*, 60:12207–12218, 1999.
- [70] A. L. Brandl, J. C. Denardin, M. Knobel, M. E. R. Dotto, and M. U. Kleinke. Study of interactions in Co-SiO<sub>2</sub> granular films by means of MFM and magnetization measurements. *Physica B*, 320:213–216, 2002.
- [71] M. El-Hilo, K. O’Grady, and R. W. Chantrell. Susceptibility phenomena in a fine particle system. I-concentration dependence of the peak. *J. Mag. Mag. Mater.*, 114:295–306, 1992.
- [72] X. Chuanyun, Y. Jinlong, D. Kaiming, and W. Kelin. Magnetic properties of cobalt clusters embedded in a copper matrix. *Phys. Rev.*, 55:3677–3682, 1997.
- [73] J. Guevara, A. M. Llois, and M. Weissmann. Large variations in the magnetization of Co clusters induced by noble-metal coating. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5306–5309, 1998.
- [74] Y. Xie and J. A. Blackman. Magnetic properties of cobalt clusters embedded in copper. *Phys. Rev. B*, 66:155417, 2002.
- [75] F. C. S. da Silva. *Formação de Nanoestruturas Magnéticas Por Aquecimento Joule*. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 2000.
- [76] P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai. Giant magnetoresistance in Joule heated Cu-Co ribbons. *J. Mag. Mag. Mater*, pages 617–618, 1995.
- [77] F. C. S. da Silva, E. F. Ferrari, and M. Knobel. Precipitation and dissolution of Co granules in CuCo alloys: reverse effects of Joule heating. *J. Appl. Phys.*, 86:7170–7178, 1999.

- [78] R. H. Yu, X. X. Zhang, J. Tejada, M. Knobel, P. Tiberto, P. Allia, and F. Vinai. Giant magnetoresistance in magnetic granular  $\text{Co}_{15}\text{Co}_{85}$  alloys annealed by direct-current Joule heating. *J. Mag. Mag. Mater.*, 164:99–104, 1996.
- [79] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak, and W. C. Nunes. Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. *Phys. Rev. B.*, 64:art. 144420, 2001.
- [80] C. Kittel. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, 70:965–971, 1946.
- [81] J. R. Childress and C. L. Chien. Reentrant magnetic behavior in FCC Co-Cu alloys. *Phys. Rev. B*, 43:8089–8093, 1991.
- [82] B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa, G. J. Tomka, B. D. Rainford, and N. Wiser. Superparamagnetism in melt-spun CuCo granular samples. *J. Magn. Magn. Mater.*, 147:253–259, 1995.
- [83] V. Franco-Puntes, X. Batlle, and A. Labarta. Domain structures and training effects in granular thin films. *J. Mag. Mag. Mater.*, 221:45–46, 2000.
- [84] S. Zhang. Theory of giant magnetoresistance in magnetic granular films. *Appl. Phys. Lett.*, 15:1855–1857, 1992.
- [85] E. F. Ferrari. *Magnetização e Magnetoresistência Em Ligas Granulares*. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 1999.
- [86] T. Ressler. WinXAS: A program for x-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows. *J. Synchrotron Rad.*, 5:118–122, 1998.
- [87] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [88] D. C. Koningsberger and R. Prins, editors. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES.*, New York, 1988. Wiley.
- [89] W. Bohmer and P. Rabe. temperature-dependence of the mean-square relative displacements of nearest-neighbor atoms derived from exafs spectra. *J. Phys-C-Solid State Phys.*, 12:2465–2474, 1979.

- [90] E. Sevillano, H. Meuth, and J. J. Rehr. Extended X-ray absorption fine-structure Debye-Waller factors .1: monatomic crystals. *Phys. Rev. B*, 20:4908–4911, 1979.
- [91] G. Dalba and P. Fornasini. EXAFS Debye-Waller factor and thermal vibrations of crystals. *J. Synchrotron Rad.*, 4:243–255, 1997.
- [92] J. P. Renard, P. Beauvillain, C. Dupas, K. L. Dang, P. Veillet, E. Velu, C. Marliere, and D. Renard. Large magnetoresistance effects in UHV grown FCC (111)Co/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 115:L147, 1992.
- [93] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt, and M. Knobel. Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun Co<sub>10</sub>Cu<sub>90</sub> granular alloys. *J. Appl. Phys.*, 82:3047–3053, 1997.
- [94] B. R. Pujada, E. H. C. P. Sinnecker, A. M. Rossi, and A. P. Guimarães. Ferromagnetic resonance studies of cobalt-copper alloys. *Phys. Rev. B*, 64:184419, 2001.
- [95] B. R. Pujada, E. H. C. P. Sinnecker, A. M. Rossi, C. A. Ramos, and A. P. Guimarães. FMR evidence of finite-size effects in CoCu granular alloys. *Phys. Rev. B*, 67:024402, 2003.
- [96] A. López, F. J. Lázaro, M. Artigas, and A. Larrea. Spin glass and noninteracting nanoparticle phenomenologies in the same alloy: Magnetic monitoring of the atomic diffusion processes and implication on the microstructure. *Phys. Rev. B*, 66:art. n° 174413, 2002.
- [97] J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, and M. Knobel. Structural and magnetic characterization of CuCo granular alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, 233:103–107, 2001.
- [98] J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, and M. Knobel. Structural, magnetic and transport behavior of Co nanoparticles within a Cu matrix. *Phys. Rev. B*, 68:054404, 2003.
- [99] P. Holody, W. C. Chiang, R. Loloee, J. Bass, W. P. Pratt Jr, and P. A. Schroeder. Giant magnetoresistance of Copper/Permalloy multilayers. *Phys. Rev. B*, 58:12230–12236, 1998.

- [100] C. S. Martins and F. P. Missell. Magnetization and giant magnetoresistance in melt-spun and annealed CuFeNi alloys. *J. Mag. Mag. Mater.*, 205:275–282, 1999.
- [101] C. S. Martins, H. R. Rechengerg, and F. P. Missell. Giant magnetoresistance in granular CuFeNi alloys. *J. Appl. Phys.*, 83:7001–7003, 1998.
- [102] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit. Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures. *J. Appl. Phys.*, 69:4774–4779, 1991.
- [103] J. A. C. Bland, C. Daboo, M. Patel, and T. Fujimoto. Interface selective vector magnetometry of FeNi/Cu/Co trilayer spin-valve structures. *Phys. Rev. B*, 57:10272–10275, 1998.
- [104] L. J. Swartzendruber. Binary alloy phase diagrams. pages 1408–1410. The Materials Information Society, 1990.
- [105] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughins, S. W. Chen, and Y. A. Chang. Binary alloy phase diagrams. pages 1442–1446. The Materials Information Society, 1990.
- [106] J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, and M. Knobel. Structural properties of Cu-Permalloy under annealing. *J. Synchrotron Rad.*, 8:877–879, 2001.
- [107] J. C. Cezar, M. Knobel, and H. C. N. Tolentino. Magnetic properties of Cu-Permalloy granular alloys. *J. Mag. Mag. Mater.*, 226-230:1519–1521, 2001.
- [108] J. C. Denardin. Ordinary and extraordinary giant hall effects in Co-SiO<sub>2</sub> granular films. *J. Mag. Mag. Mater.*, 226-230:680–682, 2001.
- [109] G. A. Prinz. Magnetoelectronics. *Science*, 282:1660, 1998.
- [110] I. Arčon, A. Tuel, A. Kodre, G. Martin, and A. Barbier. EXAFS determination of the size of Co clusters on silica. *J. Synchrotron Rad.*, 8:575, 2001.
- [111] S. Kakar, O. Björneholm, J. Weigelt, A. R. B. de Castro, L. Tröger, R. Frahm, and T. Möller. Size-dependent k-edge EXAFS study of the structure of free Ar clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1675–1677, 1997.

- [112] M. Knobel, J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, A. R. B de Castro, R. Piccin, and K. R. Pirota. Circular magnetic dichroism in  $\text{Fe}_{(78-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_8\text{B}_{14}$  ( $15 \leq x \leq 58$ ) ferromagnetic amorphous ribbons. *J. Mag. Mag. Mater.*, 233:78–83, 2001.
- [113] C. Brouder and J. P. Kappler. Prolegomena to magnetic circular dichroism in X-ray absorption spectroscopy. In E. Beaurepaire, B. Carrière, and J. P. Kappler, editors, *Magnetism and Synchrotron Radiation*, pages 19 – 32. Les Édition de Physique, 1996.
- [114] C. Giorgetti. *Etude Des Propriétés Magnetiques D'alliages Intermetalliques de Terre Rare - Metal de Transition Par Dichroïsme Circulaire Magnetique Des Rayons*. PhD thesis, Université Paris-Sud-Centre d'Orsay, 1994.
- [115] F. M. F. De Groot. X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds. *Journal Elect. Spect. Relat. Phenon*, 67:529–622, 1994.
- [116] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Physical Review Letter*, 70:694–697, 1993.
- [117] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. Van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Physical Review Letter*, 68:1943–1946, 1992.
- [118] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Physical Review Letter*, 75:152–155, 1995.
- [119] M. Altarelli. Sum rules for X-ray magnetic circular dichroism. *Il Nuovo Cimento*, 20D(7-8):1067–1073, 1998.
- [120] Jan Vogel. *Magnetic And Crystal Field Effects in Thin Transition Metal and Rare Earth Overlayers: An X-Ray Dichroism Study*. PhD thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen, 1994.
- [121] H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine, and G. Tourillon. X-ray absorption spectroscopy in the dispersive mode with synchrotron radiation: Optical considerations. *J. Appl. Cryst.*, 21:15–21, 1988.

- [122] A. Balerna, S. Mobilio, and A. Merlini. EXAFS in a dispersive mode. I: Theory and performances of cylindrically bent crystals. *Servizio Documentazione dei Laboratori Nazionali di Frascati*, LNF-86/25(NT):1–13, 1986.
- [123] A. Freund. X-ray optics for synchrotron radiation. In *notas do curso HERCULES Vol.I*, pages 79–93.
- [124] I. S. Jacobs and C. P. Bean. Fine Particles, Thin Films and Exchange Anisotropy (Effects of Finite Dimensions and Interfaces on the Basic Properties of Ferromagnets. In G. T. Rado and H. Suhl, editors, *Magnetism*, pages 271–350. Academic Press, 1963.
- [125] X. Batlle and A. Labarta. Finite-size effects in fine particles: Magnetic and transport properties. *J. Phys. D*, 35:R15–R42, 2002.
- [126] R. W. Chantrell, M. El-Hilo, and K. O’Grady. Spin-glass behavior in a fine particle system. *IEEE Trans. Magn.*, 27:3570 – 3578, 1991.
- [127] M. El-Hilo, K. O’Grady, and R. W. Chantrell. Susceptibility phenomena in a fine particle system. II-field dependence of the peak. *J. Mag. Mag. Mater.*, 114:307–313, 1992.
- [128] M. El-Hilo, K. O’Grady, and R. W. Chantrell. The ordering temperature in fine particle systems. *J. Mag. Mag. Mater.*, 117:21–28, 1992.
- [129] K. O’Grady, M. El-Hilo, and R. W. Chantrell. The characterisation of Interaction Effects in Fine Particle Systems. *IEEE Trans. Mag.*, 29:2608–2613, 1993.
- [130] J. Stöhr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *J. Mag. Mag. Mater.*, 200:470–497, 1999.
- [131] J. B. Kortright, D. D. Awschalom, J. Stöhr, S. D. Bader, Y. U. Idzerda, S. S. P. Parkin, I. K. Schuller, and H. -C. Siegmann. Research frontiers in magnetic materials at soft X-ray synchrotron radiation facilities. *J. Mag. Mag. Mater.*, 207:7–44, 1999.

Esta tese foi totalmente escrita em L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, utilizando a instalação MikTeX, em um computador rodando sob Windows NT. Utilizamos o editor WinEdt ([www.winedt.com](http://www.winedt.com)). Ver informações a respeito desses programas em [www.ctan.org](http://www.ctan.org) . Muito nos auxiliou o livro *A Guide to Latex* de H. Kopka e P. W. Daly, editado pela Addison Wesley.