

**Estudo por EXAFS de
Nanopartículas de Cobalto
Imersas em uma Matriz de Cobre**

Aluno: Júlio Criginski Cezar ✓
Orientador: Prof. Dr. Hélio César N. Tolentino

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN**

*Dissertação apresentada para obter
o título de mestre em ciências por*

JÚLIO CRIGINSKI CEZAR

**ESTUDO POR EXAFS DE
NANOPARTÍCULAS DE COBALTO
IMERSAS EM UMA MATRIZ DE COBRE**

Orientador: Dr. Hélio César Nogueira Tolentino - LNLS

Campinas, dezembro de 1998

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

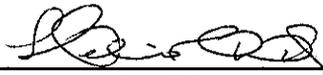
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil
Tel: (019) 788-5305
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado DE JÚLIO CRIGINSKI CEZAR APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 17/12/98.

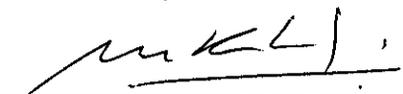
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Hélio César Nogueira Tolentino (Orientador do Candidato) -
LNLS



Prof. Dr. Aldo Félix Craievich – IF/USP



Prof. Dr. Marcelo Knobel – IFGW/UNICAMP

Resumo

Sólidos nanogranulares são uma classe de materiais que apresentam diversas propriedades com grande potencial de aplicação tecnológica.

Nesse trabalho realizamos a caracterização estrutural do sólido granular composto por cobalto em uma matriz de cobre, fabricado pelo processo de *melt-spinnig* e tratado termicamente por efeito Joule. Em princípio o tratamento térmico propicia a coalescência dos átomos de cobalto, formando partículas desse elemento dentro da matriz de cobre. Esse material despertou grande interesse por apresentar o efeito da magnetoresistência gigante, comparável aos de multicamada metálicas.

Para realizar a caracterização estrutural, utilizamos a técnica de EXAFS (*Extended X ray Absorption Fine Structure*) que fornece parâmetros de curto alcance em torno de um elemento atômico específico. Nesse trabalho obtivemos o número de vizinhos e a distância da primeira esfera de coordenação dos átomos de cobalto.

A distância entre primeiros vizinhos mostrou uma dependência com o tratamento térmico, e através de um modelo simples associamos essa dependência com o tamanho da partícula de cobalto.

Abstract

Granular solids are a class of materials that presents several properties, with significant possibilities in the technological applications.

In this work we have performed structural characterisation of a granular solid of cobalt in a copper matrix, fabricated by melt-spinning method and thermally treated by Joule heating. In principle, the thermal treatment allows the coalescence of cobalt atoms, forming cobalt particles in the copper matrix. This material had attracted the magnetism community interest, due the fact that it presents the giant magnetoresistance (GMR) effect, comparable to the metallic multilayers.

The structural characterisation had been done using the EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) technique, which gives short range information around a specific atomic element. We have obtained the first neighbour coordination number and the first neighbour average distance.

The first neighbour distance displayed a dependence on the thermal treatment, and using a very simple model, we have associated this dependence with the cobalt particle size.

Agradecimentos

Este trabalho só chegou até aqui porque pude contar com o apoio de muita gente. Tanto no aspecto pessoal quanto profissional, esses últimos anos foram muito enriquecedores. Quero aproveitar e deixar público que agradeço...

... ao Hélio, que foi um orientador "supimpa"! Se hoje continuo na carreira de físico, a culpa é em grande parte dele ...

... a todo povo do LNLS que em muitos momentos também vestiram a carapuça de orientador: Maria do Carmo (eram seus aqueles dois criostatos que quebrei?...); ao Flávio (desculpa ter quebrado seu melhor substrato para espelhos de raios X...); ao Edilson (até que aquele detector que eu derrubei no chão funcionou melhor depois do ocorrido, não?); ao Miguel (puxa! eu nunca quebrei nada seu, né?); especialmente ao Daniel (desculpe-me por tudo que ainda vou quebrar no laboratório de microscopia...); à Dani e ao Varlei (vocês têm muita paciência comigo)...

... ao Marcelo Knobel e ao Fábio pela força que me deram nas veredas do magnetismo. Valeu!...

... a todas amigas e amigos do LNLS e da Unicamp (inevitavelmente eu seria injusto se tentasse colocar todos os nomes aqui, perdoem-me). Tem sido um período muito bom da minha vida a convivência com vocês!!!...

... e finalmente à Morena FM por ter me acompanhado com ótima música durante todas as minhas idas e vindas para o laboratório.

Pensei em ser bem original na dedicatória, mas depois de muito refletir, não

tenho como negar:

Embora essa dissertação seja o resultado de anos afastado de casa, é para

toda minha família que a dedico. Apesar da distância, em momento algum

deixaram de representar muito para mim.

1.	SÓLIDOS GRANULARES E MAGNETORESISTÊNCIA	2
1.1	Introdução	2
1.2	Características Gerais	2
1.3	Modo de fabricação e de tratamento térmico	3
1.4	Propriedades magnéticas dos sólidos granulares	4
1.5	GMR em multicamadas	5
1.6	GMR em ligas granulares	8
1.7	Caracterização estrutural	9
1.8	Descrição das amostras de cobre e cobalto	11
1.9	Sumário	12
2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	13
2.1	Introdução	13
2.2	Absorção de raios X	13
2.3	Absorção de raios X em meios condensados	14
2.4	A Equação de EXAFS	15
2.5	Montagem experimental	19
2.6	Análise dos dados	20
2.7	Sumário	26
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1	Introdução	27
3.2	Aspectos experimentais	27
3.3	Descrição da análise de EXAFS	29
3.4	Resultados obtidos	35
3.5	Discussão dos resultados	38
3.6	Distância média e tamanho de partícula	41
3.7	Discussão dos resultados do modelo	45
3.8	Sumário	46
4.	CONCLUSÕES	48
Apêndice A-	RESULTADOS INTERMEDIÁRIOS DA ANÁLISE DE EXAFS	50
4.1	Resultados para a série $\text{Cu}_{97}\text{Co}_{03}$	53
4.2	Resultados para a série $\text{Cu}_{91}\text{Co}_{09}$	60
4.3	Resultados para a série $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$	65
4.4	Resultados para a série $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$	73
4.5	Resultados para a série $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$	79
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1 Sólidos granulares e magnetoresistência

1- Introdução

Neste capítulo introduzimos os sólidos granulares e suas propriedades. Na seção 2 tratamos de sua descrição genérica e principais propriedades e resumimos os modos de fabricação e de tratamento térmico dos mesmos na seção 3. As principais propriedades magnéticas que os sólidos granulares apresentam são dadas na seção 4. A fim de introduzir a propriedade magnética na qual estamos interessados, na seção 5 e 6 descrevemos sucintamente aspectos teóricos associados à magnetoresistência gigante referentes a sistemas de multicamadas magnéticas e sólidos granulares respectivamente. Fazemos uma breve revisão do trabalho que vem sendo feito na caracterização estrutural desses materiais na seção 7. Finalmente, na seção 8, descrevemos as amostras que foram objeto dessa dissertação.

2- Características Gerais

Sólidos granulares consistem de pequenos grãos de um material (geralmente da ordem de nanômetros) dispersos em uma matriz sólida [1]. São obtidas a partir do tratamento térmico de soluções sólidas fabricadas além do limite de solubilidade entre os materiais.

No nosso trabalho estamos interessados em sólidos granulares onde os grãos são formados por materiais magnéticos (por exemplo ferro [2], níquel [2] e cobalto [3, 4, 5, 6, 7]) e a matriz por um elemento não magnético (cobre [3, 4, 5, 6], prata [6] ou ouro [7]) ou ainda um material isolante (sílica [8], óxido de magnésio [9] ou alumina [9] por exemplo). É comum se escolher como elementos do sólido granular, materiais que sejam imiscíveis nas condições ambientes (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 partículas, cujo número de átomos vai de dois até alguns milhares. Essas partículas estão na faixa de tamanho de décimos até dezenas de nanômetros. São as características

dessas partículas, sua interação e o papel desempenhado pela matriz que determinam as propriedades magnéticas macroscópicas das ligas granulares, a exemplo da magnetoresistência, magnetostrrição, efeito magnetotermoeelétrico e magneto-impedância.

3- 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 [5, 6, 10, 11]
- *Mechanical alloying*, onde se utiliza um moinho de esferas de alto impacto para realizar a solução [12, 13] ;
- *Coevaporação*, nesse sistema os dois materiais são evaporados simultaneamente em taxas que determinam a concentração de cada um dos materiais [14, 15] ;
- *Melt spinning*, neste caso os dois elementos metálicos são fundidos no mesmo cadinho, nas proporções que resultem na concentração desejada e em seguida a solução fundida é ejetada sobre a superfície de um tambor metálico girante, resultando em altíssimas taxas de resfriamento (~1.000.000 K/s) [3, 4, 7] ;
- *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 [16] ;
- *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 [2] .
- *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 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 [19].

O tratamento térmico em geral é realizado em uma atmosfera de gás inerte ou em vácuo.

Devemos ressaltar que para a produção em larga escala de ligas granulares com fins tecnológicos, o tratamento por efeito Joule seria o mais indicado, uma vez que se consegue tratamentos em tempos mais curtos do que o tratamento convencional através de forno. Desse motivo se depreende o interesse na pesquisa de ligas granulares utilizando-se o efeito Joule como forma de tratamento térmico.

4- 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 fim de ilustrar algumas das propriedades dos sólidos granulares em geral, descrevemos a seguir, de forma sucinta, a magnetoresistência, a magnetostricção, o efeito magnetotermoeletrico e o fenômeno da magneto-impedância:

- A **magnetoresistência** trata-se 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 da ordem de 0,1%. Alguns materiais apresentam o efeito de magnetoresistência devido à anisotropia do sistema (por exemplo o permalloy) com valores que chegam a 2% [20, p.284]. No caso de sólidos granulares os valores da magnetoresistência podem chegar a 50% ou mais, sendo por isso chamada de magnetoresistência gigante (GMR, *giant magnetoresistance*). O fenômeno da magnetoresistência foi também observado em alguns óxidos de metais de transição com estrutura de perovskita, chegando a variações maiores que 1000%, sendo nesse caso tratado como magnetoresistência colossal [21]

. 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 aplicado necessário para se obter uma determinada variação da resistência elétrica. Uma descrição teórica da GMR é apresentada nas seções 5 e 6.

- **Magnetostricção** é a mudança nas dimensões de um material com a aplicação de um campo magnético (ou o inverso), devido a um rearranjo atômico que diminui a energia magnética do material. Pode ser devido a vários processos, entre os quais um rearranjo dos domínios magnéticos (magnetostricção Joule) ou dos átomos individualmente (magnetostricção de volume)[22] .
- **Magneto-impedância** é a variação da impedância de um material à aplicação de uma corrente elétrica alternada, devido à aplicação de um campo magnético externo. O efeito é semelhante ao da magnetoresistência, mas é explicado de forma completamente diversa. No caso da magnetoimpedância, a seção do condutor por onde a corrente efetivamente o atravessa é dada pela profundidade de penetração determinada pelo efeito 'pele'. Essa profundidade depende da frequência do sinal aplicado e da permeabilidade do material, sendo essa última uma função do campo aplicado. Variações na impedância da ordem de 400% podem ser obtidas com campos magnéticos relativamente baixos (100 Oe) [23, 24, 25] .
- O efeito **magnetotermoelétrico** consiste na variação com o campo magnético aplicado, do potencial elétrico gerado por uma diferença de temperatura entre as extremidades de um metal [26, 27] .

Dado que a magnetoresistência é a característica mais importante do sistema cobre e cobalto, na seções seguintes faremos uma descrição mais elaborada dos modelos teóricos propostos para esse fenômeno, a fim de justificar o esforço na caracterização estrutural desse sistema.

5- GMR em multicamadas

As primeiras observações da GMR foram realizadas em multicamadas de ferro e cromo [28] , para os quais os primeiros modelos teóricos da GMR foram elaborados. Descreveremos um desses modelos, uma vez que a teoria que se utiliza nos sólidos granulares é uma extrapolação da situação em que a corrente elétrica percorre as multicamadas perpendicularmente ao plano das mesmas.

O modelo proposto é conhecido como modelo de dois canais. Nesse modelo, cada canal de

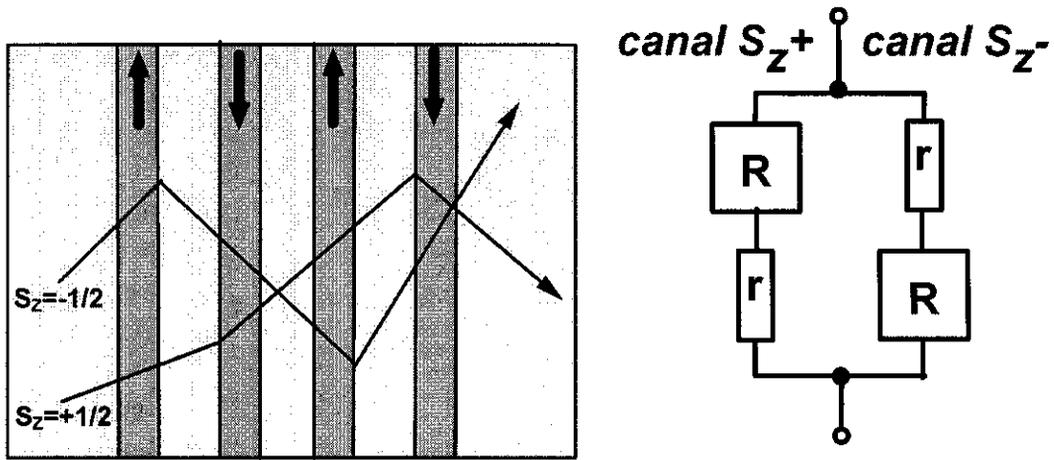


figura 1. Representação esquemática de uma multicamada de material magnético (a magnetização é indicada pelas setas verticais) entre camadas de material não magnético. Nesse caso, sem aplicação de campo magnético externo, as camadas adjacentes estão acopladas antiferromagneticamente e os elétrons de condução sofrem em média o mesmo espalhamento independente do spin que carregam.

condução está ligado ao spin do elétron de condução, que pode estar paralelo (canal P) com a 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 material magnético e não magnético seja maior quando o spin do elétron e a magnetização da camada estiverem anti-paralelos (espalhamento dependente do spin).

Quando não existe campo magnético externo aplicado, as camadas magnéticas podem estar alinhadas antiferromagneticamente (conforme ilustrado na figura 1). Dessa forma em média todos os elétrons encontram a mesma resistência.

Todavia quando aplicamos um campo externo suficiente para alinhar ferromagneticamente as camadas, a resistência do canal P será diminuída e do canal AP aumentada. Dessa forma, a associação em paralelo dos dois canais terá um valor menor do que na situação sem campo magnético aplicado (conforme figura 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.

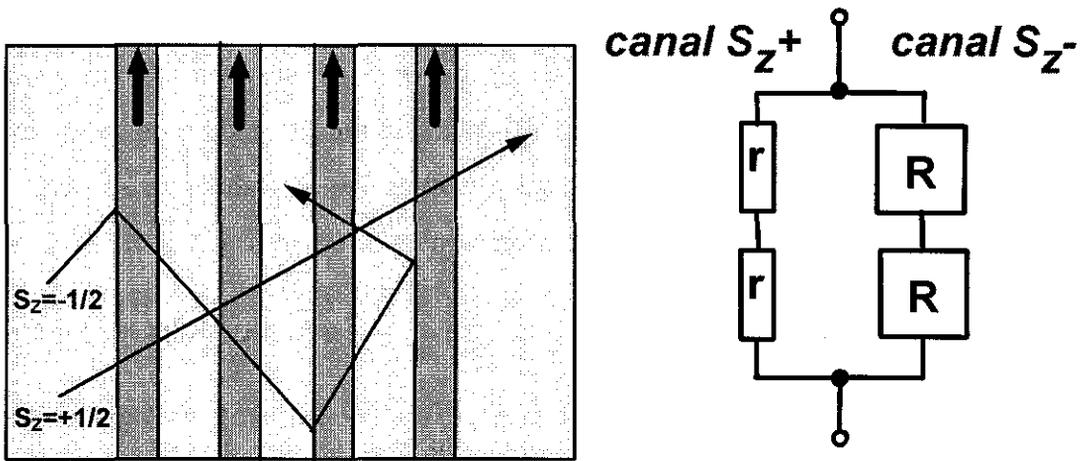


figura 2. Com a aplicação de um campo magnético externo suficiente para alinhar as camadas magnéticas, um dos canais passa a apresentar menor resistência que o outro, diminuindo a resistência total do sistema.

Várias teorias foram propostas para modelizar a GMR nos sistemas de multicamadas. Uma delas propõe a resolução da equação de transporte de Boltzmann, para as diversas camadas do sistema [29]. Em outra se utiliza uma abordagem de cálculo de estrutura eletrônica, através da aproximação local de densidade de spin na teoria do funcional densidade [30]. De posse da estrutura eletrônica do sistema a condutividade é calculada através da fórmula de resposta linear de Kubo-Greenwood [31]. Vamos nos deter em um trabalho que desenvolve uma teoria anterior, proposta como modelo para a resistividade de filmes finos devido à rugosidade da superfície [32]. Apresentamos esse modelo, pois o mesmo foi extrapolado para a GMR em sólidos granulares [33].

Neste modelo a condutividade de uma multicamada, para correntes perpendiculares ao plano das mesmas, é dada por

$$\sigma_{\perp} = \frac{ne^2}{2m} \sum_{\sigma} \frac{1}{\Delta^{\sigma}} \quad (1)$$

onde σ_{\perp} é a condutividade, n é a densidade de elétrons de condução no material e e m são a carga e a massa do elétron e Δ^{σ} é dado por

$$\Delta^{\sigma} = \frac{1}{L} \left(\sum_{t \in L} \text{Re} \Delta_t^{\sigma\sigma} + \sum_{l \in L} \text{Re} \Delta_l^{\sigma\sigma} \right) \quad (2)$$

onde L é o comprimento da multicamada no sentido perpendicular às multicamadas, Δ_t é a matriz de espalhamento no bulk dos materiais e Δ_i é a matriz de espalhamento nas interfaces. Um modelo anterior para a corrente no plano das multicamadas já havia sido proposto pelos mesmos autores e a comparação entre os dois modelos prevê as diferenças que são observadas experimentalmente para a corrente elétrica perpendicular e paralela aos planos da multicamada [33].

6- GMR em ligas granulares

O modelo teórico inicialmente utilizado para explicar o comportamento dos sólidos granulares [34], extrapola para os mesmos os resultados mostrados na seção anterior para as multicamadas, no caso em que a corrente elétrica é perpendicular às camadas. No caso dos sólidos granulares, a expressão para Δ^σ é dada por

$$\Delta^\sigma = \frac{\epsilon_F}{k_F} (\xi_0 + \sigma \xi_1) \quad (3)$$

onde ϵ_F é a energia, e k_F é o módulo do vetor de onda, dos elétrons no nível de Fermi. ξ_0 e ξ_1 são dados por

$$\xi_0 = \frac{1-c}{\lambda_{nm}} + \frac{c}{\lambda_m} (1+p_b^2) + \frac{(36\pi)^{1/3} c (1+p_s^2)}{\lambda_s/a_0} \frac{\int V_\alpha^{2/3} f(V_\alpha) dV_\alpha}{\int V_\alpha f(V_\alpha) dV_\alpha} \quad (4)$$

$$\xi_1 = \frac{2cp_b}{\lambda_m} \frac{\int V_\alpha f(V_\alpha) m_\alpha dV_\alpha}{\int V_\alpha f(V_\alpha) dV_\alpha} + \frac{2(36\pi)^{1/3} cp_s}{\lambda_s/a_0} \frac{\int V_\alpha f(V_\alpha) m_\alpha dV_\alpha}{\int V_\alpha f(V_\alpha) dV_\alpha} \quad (5)$$

onde c é a concentração das partículas magnéticas e a_0 é a constante de rede dessas partículas; V_α é o volume da α -ésima partícula, $f(V_\alpha)$ é a função de distribuição do tamanho das partículas; $m_\alpha(V_\alpha) = M_\alpha^Z(V_\alpha)/M_\alpha(V_\alpha)$ é o cosseno do ângulo do momento magnético da α -ésima partícula em relação ao campo magnético externo; λ_{nm} , λ_m e λ_s são os livres caminhos médios para os elétrons de condução no meio não magnético, na partícula magnética e na interface entre meio magnético e partícula magnética respectivamente; p_b e p_s são as razões entre o espalhamento dependente e independente do spin, para o interior e para a superfície da partícula respectivamente.

O valor de m_α depende do tipo de magnetismo que as partículas apresentam. Em geral admite-se que as partículas se comportam superparamagneticamente (comportamento paramagnético, todavia

com o momento total da partícula) [3, 35, 1] . Nesse caso m_α será dado pela função de Langevin

$$m_\alpha(V_\alpha, H, T) = \coth\left(\frac{HM_\alpha(V_\alpha)}{kT}\right) - \frac{kT}{HM_\alpha(V_\alpha)} \quad (6)$$

Modelos teóricos que não levam em consideração a distribuição de tamanhos das partículas [36] , chegam a uma dependência da resistividade dos sólidos granulares com o quadrado do campo magnético aplicado. Todavia todos os dados experimentais apresentam desvios desse modelo simples, o que demonstra que o comportamento da GMR depende fortemente de outros parâmetros estruturais do sólido granular além do tamanho médio das partículas magnéticas (através de V_α), tal como mostram as equações 4 e 5, onde a distribuição de tamanhos dessas partículas (através de $f(V_\alpha)$), desempenha um papel fundamental. Um trabalho recente de simulação de sistemas granulares também enfatiza a importância da distribuição de tamanhos nas propriedades desses materiais [37] .

7- Caracterização estrutural

Na seção anterior mostramos que os modelos para a GMR em sólidos granulares, enfatizam a dependência com as propriedades estruturais. Em geral essas propriedades 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 apenas relacionamos as técnicas mais encontradas na literatura e na seção 8, onde tratamos das amostras que foram estudadas nesse trabalho, especificamos as dificuldades dessas técnicas para o nosso caso.

7.1- 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, 1] . 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.

7.2- Difração de Raios X

Por ser uma das técnicas não magnéticas para estudo estrutural mais acessível, 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 [38]. 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 [39, 10, 17, 14, 2, 12, 13]. 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).

7.3- 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 [5, 6, 7, 17, 14, 40, 41] e a distribuição de tamanho das mesmas [39, 42, 43].

7.4- 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 é pouco utilizada [44, 45].

7.5- Espectroscopia de absorção de raios X

Técnica também pouco utilizada na comunidade de sólidos granulares, as medidas de absorção de raios X, conforme mostrado nessa dissertação, podem fornecer de maneira indireta o tamanho médio das partículas, contudo essa não foi a abordagem dos estudos que utilizaram essa técnica [17, 46], que determinaram apenas os parâmetros que se obtêm diretamente da análise dos dados (conforme será discutido no capítulo 2). Além disso, 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 (dicroísmo magnético). Com isso obtêm-se parâmetros magnéticos (magnetização por átomo) específicos do elemento cuja borda de absorção está sendo estudada [47, 48].

8- Descrição das amostras de cobre e cobalto

As amostras estudadas nesse trabalho consistem de nanopartículas de cobalto imersas em uma matriz de cobre. Foram preparadas por melt-spinning no Instituto Galileo Ferraris, Torino, Itália, e tratadas termicamente por efeito Joule pelo grupo do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp.

Quando foram tratadas termicamente as amostras tinham o formato de fitas metálicas, com 5 mm de largura e 0,05 mm de espessura e 10 cm de comprimento. Utilizamos os dois centímetros centrais de cada amostra para as medidas de EXAFS, uma vez que esta deveria ser a região mais homogênea depois do tratamento térmico, dado que as extremidades apresentam condução de calor através dos eletrodos utilizados para a ligação elétrica da amostra à fonte de corrente.

Foram estudadas cinco séries, cada uma com concentração distinta dos componentes, a saber, 3, 9, 10, 12 e 25% de concentração atômica de cobalto. Dentro de cada série as amostras foram tratadas por efeito Joule, fazendo uma corrente elétrica fixa percorrer a amostra por um minuto. As amostras portanto são indetificadas pela concentração de cobalto e pela corrente elétrica utilizada no tratamento térmico.

Por se tratarem de dois materiais cujas características eletrônicas e estruturais são muito parecidas, a determinação estrutural dessas amostras apresenta dificuldades quando utilizadas técnicas convencionais (difração ou microscopia). O cobre puro possui uma rede FCC, com uma distância entre primeiros vizinhos de 2,556 Å. O cobalto possui rede HCP, com parâmetro de rede 2,504 Å, mas quando diluído em cobre o cobalto pode assumir a rede FCC.

Nos difratogramas para amostras com baixa concentração de cobalto (na ordem de 10% ou menos) não se observam picos referentes a esse elemento. Isto pode ser explicado pelo fato do cobalto, diluído na matriz, assumir a mesma estrutura do cobre e ter o parâmetro de rede aumentado pela rede do cobre, o que faz os picos de difração coincidirem.

A microscopia eletrônica e o espalhamento a baixo ângulo também apresentam dificuldades devido ao baixo contraste eletrônico entre os elementos (o número atômico do cobalto é 27 e do cobre é 29). Essas técnicas, nesse caso, devem ser realizadas no modo ressonante, ou seja, explorando a absorção específica das bordas atômicas do material que estamos interessados, o que torna os experimentos mais difíceis de serem realizados e a análise dos dados mais elaborada.

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X todavia é totalmente aplicável nesse caso,

justamente por ser uma técnica sensível ao elemento que se deseja estudar, como é mostrado no capítulo seguinte, quando a descrevemos. Todavia, os resultados pretendidos (tamanho médio das partículas) são um resultado indireto das medidas realizadas, dependendo de um modelo que associe a distância entre primeiros vizinhos com o tamanho da partícula, conforme mostramos no capítulo 3.

9- Sumário

Neste capítulo apresentamos os sólidos granulares. Discutimos os processos de fabricação e de tratamento térmico dos mesmos. Mencionamos algumas propriedades magnéticas que estes materiais possuem e que despertaram o interesse da comunidade de ciência dos materiais. Especificamente tratamos da magnetoresistência gigante, para a qual revisamos alguns modelos teóricos, com o intuito de justificar o nosso interesse na caracterização estrutural desses materiais. Relacionamos as técnicas de caracterização estrutural mais comuns utilizadas em sólidos granulares. Finalmente descrevemos as amostras com as quais trabalhamos.

Vale salientar que os sólidos granulares estão despertando interesse tanto do ponto de vista básico, da compreensão dos fenômenos que apresentam, quanto do ponto de vista de melhorias das propriedades dos mesmos para fins de aplicação tecnológica [49, 50, 51].

2 Espectroscopia de absorção de Raios X

1- Introdução

A técnica de EXAFS (*Extended X ray Absorption Fine Structure*) é baseada na interpretação do espectro de absorção de raios X do material em que estamos interessados. Permite a obtenção de informações estruturais de curto alcance do sistema estudado, principalmente o número de vizinhos de uma determinada esfera de coordenação e a distância destes vizinhos até o átomo estudado. Além disso a técnica permite uma estimativa da desordem do sistema.

A fim de fazer uma rápida introdução à técnica de EXAFS, na seção 2 revisamos os processos de absorção de raios X por um átomo isolado. Na seção 3 introduzimos as diferenças que se observam no espectro quando o meio absorvedor está na forma condensada, e como podemos extrair informações estruturais a partir do espectro de absorção (seção 4). A montagem experimental necessária para a obtenção dos espectros é discutida na seção 5. O processo de análise de dados é mostrado passo-a-passo na seção 6.

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 foto-elétrico, geração de pares elétron-pósitron. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende da energia do fóton incidente [52]. Na região de raios X duros (fótons com energia superior a 1000 eV), o processo mais comum é o efeito foto-elétrico, onde os fótons são absorvidos por um átomo quando possuem energia suficiente para promover elétrons desse átomo para níveis energéticos superiores ou para o contínuo de energias, conforme representado na figura 1. 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. O efeito Compton e a criação de pares só passa a ser relevante para energias muito superiores às quais estamos interessados aqui.

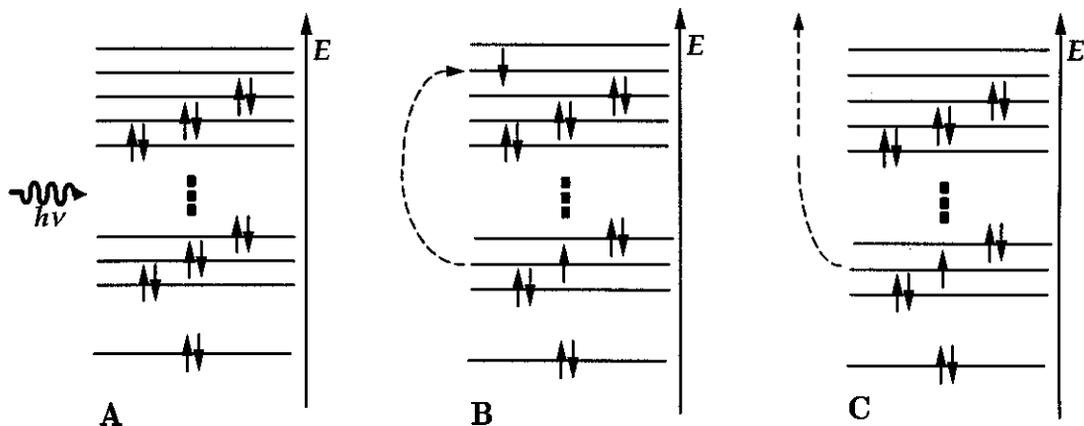


figura 1. Em A temos o diagrama de preenchimento dos níveis energéticos para o átomo no estado fundamental. Em B o fóton foi absorvido e o elétron foi promovido para um nível superior não preenchido. Em C o fóton tem energia suficiente para extrair o elétron do átomo.

Define-se o coeficiente de absorção μ de um material através de [52]

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

onde I é a intensidade do feixe de fótons que atravessa um material de espessura x 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 gráfico que relaciona o coeficiente de absorção com a energia é chamado de espectro de absorção.

O espectro de absorção de um material é uma curva que decresce monotonicamente com o aumento da energia, conforme mostrado na figura 2. 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. Esse salto é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e portanto é uma característica de cada elemento químico. No caso de átomos isolados, após a borda de absorção o espectro continua em um decréscimo monotônico até a próxima borda de absorção.

3- Absorção de raios X em meios condensados

Quando a absorção se dá em um material denso (estado sólido ou líquido) após a borda de absorção se

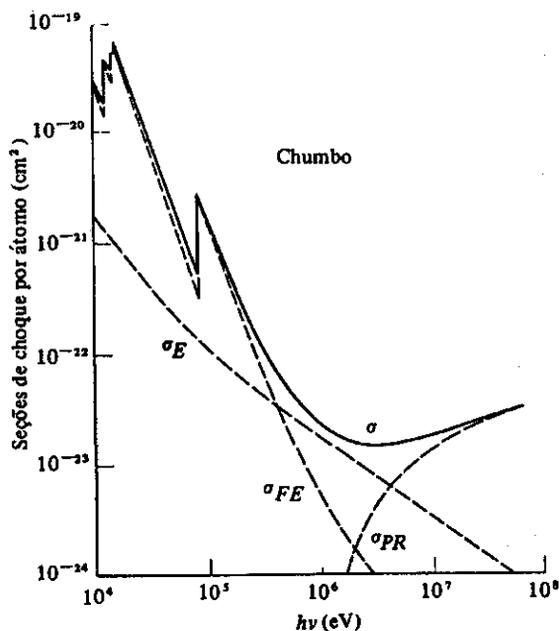


figura 2. Seção de choque, σ , por átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente. O comportamento geral é de decréscimo da seção de choque com a energia. As descontinuidades são as bordas de absorção do material [53]. σ_E , σ_{FE} e σ_{PR} são as seções de choque por espalhamento Compton, efeito foto-elétrico e produção de pares respectivamente.

observam oscilações que se superpõem ao decaimento monotônico do coeficiente de absorção (figura 3). Essas oscilações são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do foto-elétron e o espalhamento dessa função de onda 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 4. Resumindo, a modulação do coeficiente de absorção carrega informações estruturais do sistema, uma vez que depende da distância e do número de átomos espalhadores em torno do átomo absorvedor.

4- A 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

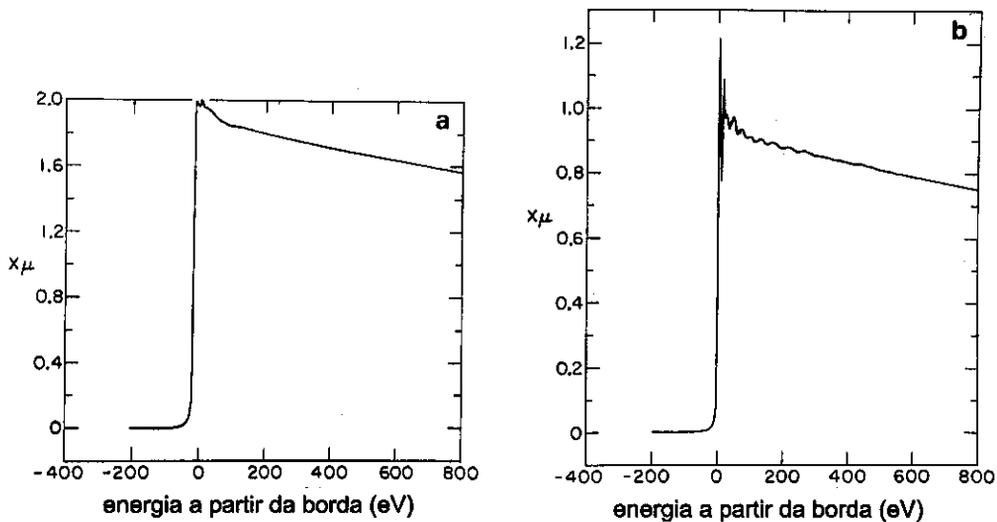


figura 3. Diferença entre o espectro de absorção de um elemento no estado gasoso (átomos isolados) e no estado sólido. O espectro de absorção para o gás criptônio é mostrado em a, enquanto em b é mostrado o espectro para o criptônio absorvido em grafite. Note-se o aparecimento de oscilações após a borda de absorção no caso em que o elemento está em um estado condensado [54].

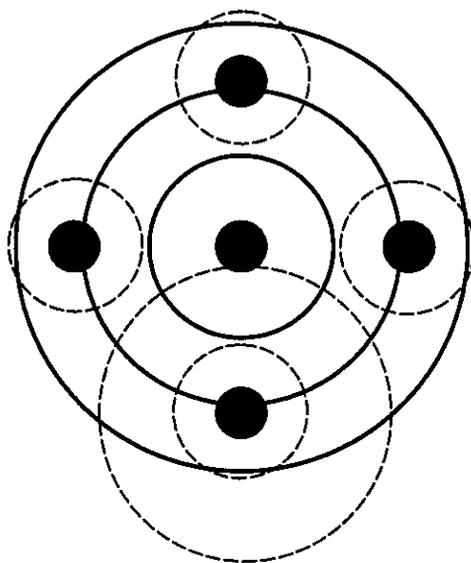


figura 4. No processo de absorção do fóton pelo átomo absorvedor, é criado um foto-elétron, que pode ser representado como uma onda esférica que sai do átomo absorvedor. Essa onda é refletida pelos átomos espalhadores, retornando ao átomo absorvedor e interferindo com a onda inicial.

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, *X ray Absorption Near Edge Structure*), que requer uma análise que leve em consideração o espalhamento múltiplo do foto-elétron, o que torna complexa a obtenção de resultados quantitativos dessa região do espectro.

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 se está 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. Efeitos quadrupolares aparecem geralmente na pré-borda e podem ser relevantes no estudo de XANES;
- *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. Além disso quando utilizamos fase e amplitudes de retro-espalhamento experimentais, a curvatura da função de onda é implicitamente levada em conta;
- *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 [55] ou utilizar-se teoria de espalhamento [54, 55] para chegar-se à seguinte equação,

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

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

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;

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

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

N_i : Número de átomos do tipo i ;

R_i : Distância entre o átomo i e o átomo absorvedor;

σ_i : Fator de Debye Waller;

λ : Livre caminho médio do fotoelétron;

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

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

ϕ_i : Defasagem devida ao átomo vizinho.

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

- N_i, R_i, σ_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.

É importante salientar que os espectros são realizados em torno da borda de um dos elementos da amostra, o que faz de EXAFS uma técnica sensível ao elemento. Como as informações estruturais obtidas são de ordem local (primeiras esferas de coordenação), 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

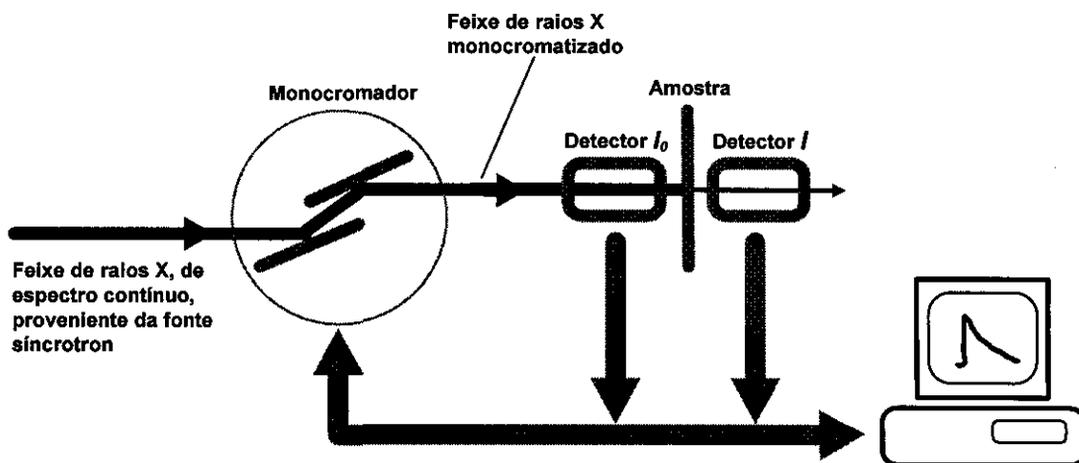


figura 5. Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de absorção. Inicialmente, um monocromador de cristais paralelos é utilizado para monocromatizar o feixe proveniente da fonte síncrotron. O feixe, agora monoenergético, atravessa um detector que monitora a intensidade incidente I_0 . Após atravessar a amostra, o feixe é medido pelo detector de intensidade transmitida I . Todo processo é automaticamente controlado por um computador. Não estão representadas as fendas utilizadas para delimitar a área iluminada sobre a amostra.

ou mesmo amorfos.

5- Montagem experimental

Para se obter os espectros de EXAFS é necessário dispor de uma fonte de raios X com a qual se possa variar a energia dos fótons incidentes em torno de uma borda de absorção da amostra. Inicialmente foi utilizado o espectro contínuo de um tubo de raios X [56], todavia a técnica de EXAFS somente se tornou prática com o advento das fontes de radiação síncrotron, que além do espectro contínuo, possibilitam um fluxo de fótons na amostra pelo menos seis ordens de grandeza maior que a região de espectro branco das fontes de raios X convencionais. Uma descrição detalhada das características e das aplicações de fontes de radiação síncrotron podem ser encontradas nas referências [57, 58]. Aqui citamos apenas aquelas características que são importantes no que diz respeito à obtenção de espectros de absorção.

A montagem experimental utilizada para obter os espectros de absorção está esquematizada na figura 5. A fim de selecionar a energia do feixe de raios X, utiliza-se um monocromador baseado na difração em cristais perfeitos, onde a seleção da energia é feita variando-se o ângulo de incidência do

feixe sobre o cristal. A fim de se obter melhor resolução em energia e manter a posição do feixe sobre a amostra, utiliza-se dupla reflexão do feixe de raios X. Um conjunto de fendas delimita o perfil do feixe proveniente da fonte síncrotron sobre o primeiro cristal do monocromador. Um segundo conjunto de fendas serve como fendas de guarda, evitando que o feixe espalhado alcance a amostra.

✧ A forma mais comum de se obter um espectro de absorção é através da configuração chamada de transmissão, onde se monitora o feixe incidente na amostra e o feixe transmitido com o auxílio de detectores antes e após a amostra. Para tanto a amostra deve ser suficientemente fina para proporcionar uma boa relação sinal/ruído na medida da intensidade do feixe transmitido. Espessuras típicas para materiais metálicos puros não passam de alguns centésimos de milímetro. No caso da espessura da amostra ultrapassar esse limite, ou nos casos em que a amostra é sustentada em um substrato (caso de filmes finos), outros métodos de detecção devem ser utilizados, com o requisito que sejam proporcionais à absorção da amostra. Dois desses métodos são a detecção da fluorescência da amostra ou dos elétrons secundários gerados no processo de absorção .

6- Análise dos dados

Nesse momento pretendemos apenas ilustrar de forma genérica como se procede com a análise de EXAFS, e para tanto utilizaremos como exemplo a análise que realizamos para uma de nossas amostras (10 % de cobalto, com 7A de tratamento térmico). Detalhes sobre as medidas que realizamos, bem como os resultados da análise efetuada serão dados no capítulo 3.

Inicialmente devemos analisar uma amostra padrão, da qual conhecemos os parâmetros estruturais. No nosso caso esse padrão foi uma folha de cobalto metálico. O espectro medido para o cobalto padrão é mostrado na figura 6.

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

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_{\alpha}}{\mu_{\alpha} - \mu_0} \quad (3)$$

onde (conforme mostrado na figura 6)

μ_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;

μ_{α} : Coeficiente de absorção atômico do elemento devido aos elétrons que estão na camada que se

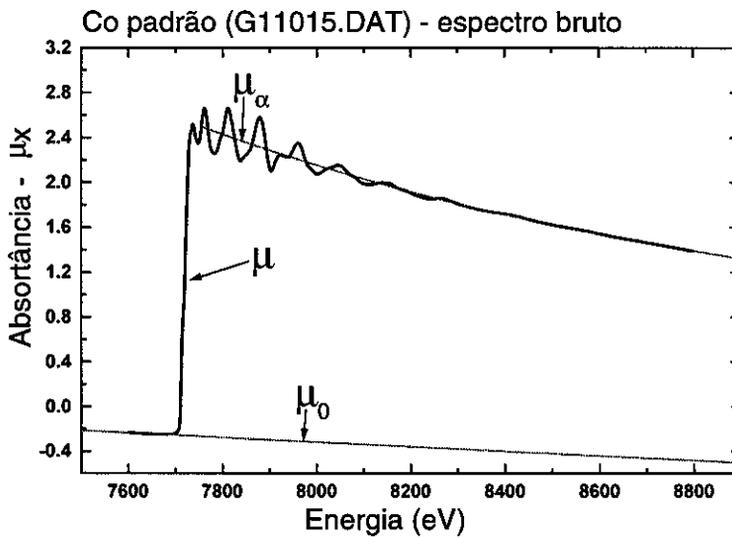


figura 6. Espectro de absorção do padrão de cobalto. Sobre a curva definimos a absorção μ_0 devida a todos os outros processos exceto a excitação de elétrons da camada K do cobalto, e a absorção μ_α devida unicamente à excitação de elétrons da camada K do cobalto. A curva em negrito é o espectro medido, μ .

deseja estudar;

μ : Coeficiente de absorção da amostra. É o resultado dos coeficientes de absorção atômicos (μ_0 e μ_α) e dos efeitos devido ao fato dos átomos do material em questão estarem em um estado condensado. É a grandeza medida na experiência de EXAFS.

Para se obter $\chi(k)$, inicialmente se extrai do espectro bruto uma função que ajuste a parte do espectro que vem antes da borda (daí a importância de se iniciar a aquisição cerca de 100 eV antes da borda). Esta função representa μ_0 , e normalmente é tomada uma reta para se fazer esse ajuste. Após o ajuste de μ_0 , extraímos do espectro uma segunda função que representa μ_α , que resulta de um ajuste sobre o espectro de uma função do tipo polinomial ou *spline*. Dessa forma obtemos as oscilações em função da energia, conforme mostrado na figura 7.

Para que se possa ajustar a equação de EXAFS, deve-se mudar a dependência de χ com a energia E , para módulo do vetor de onda do foto-elétron k . Isso se faz com uma troca de variáveis, lembrando que a energia cinética do foto-elétron será $E - E_0$, onde E é a energia do fóton incidente e E_0 , é a energia da borda de absorção do material. Portanto o módulo do vetor de onda do foto-elétron será,

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (4)$$

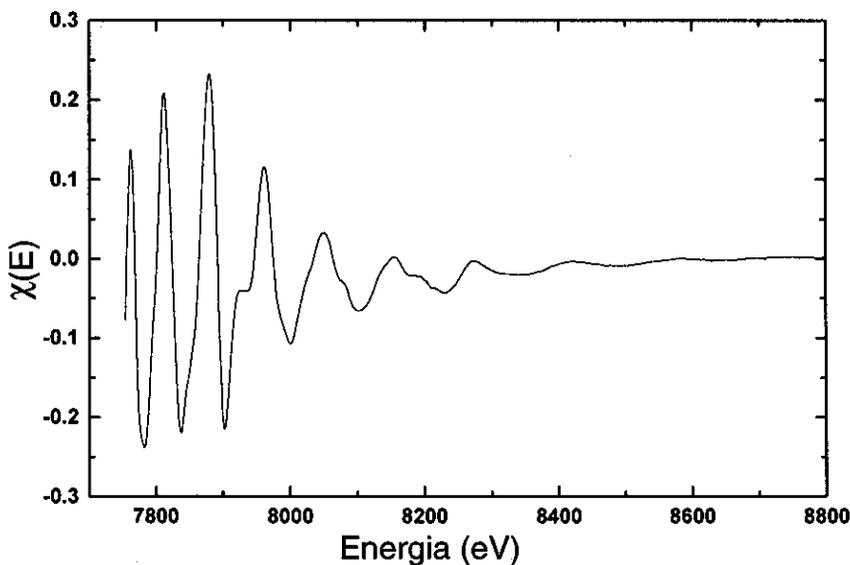


figura 7. Sinal de EXAFS em função da energia. Resultado do espectro de absorção obtido subtraído dos ajustes para μ_0 e μ_a .

Na figura 8 mostramos o resultado dessa conversão, que também pode ser feita antes da subtração dos coeficientes de absorção atômica.

De posse do sinal $\chi(k)$, realizamos a transformada de Fourier do mesmo (figura 9). Essa operação resulta em uma função radial, que se aproxima da distribuição de átomos vizinhos em torno do átomo absorvedor. Cada pico da transformada de Fourier corresponde a uma esfera de coordenação.

Dessa forma é possível isolar a contribuição de cada esfera de coordenação para o sinal de EXAFS. Para tanto realizamos a transformada de Fourier inversa de um intervalo que contenha o pico correspondente à esfera de coordenação na qual estamos interessados. Nem sempre os picos na transformada de Fourier são resolvidos o suficiente para podermos isolá-los. Nesse caso o procedimento é trabalhar com duas esferas de coordenação concomitantemente. Na figura 9 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 10. 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 mostrado na figura 10 corresponde à equação de EXAFS (2), para $i = 1$. Usamos

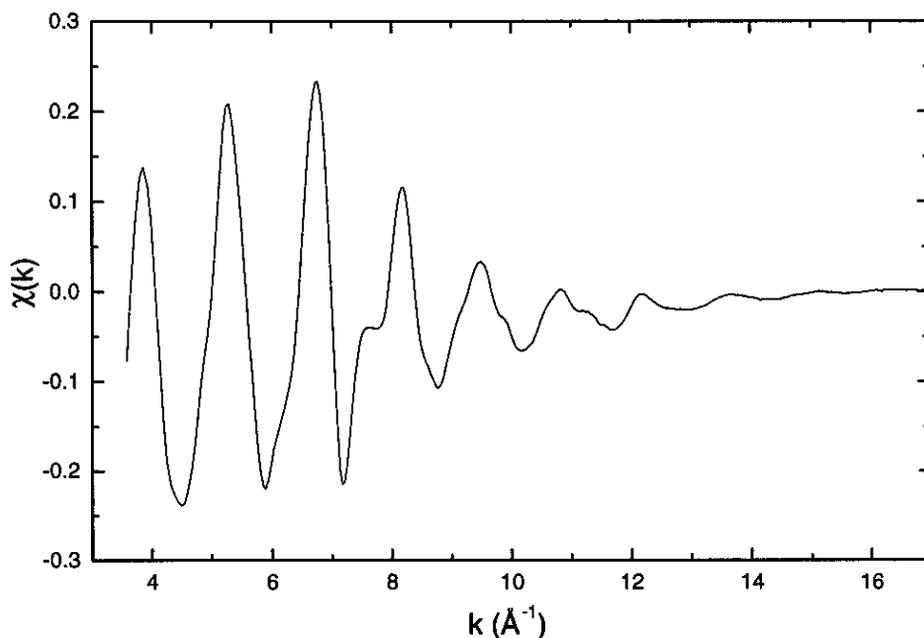


figura 8. sinal de EXAFS do cobalto padrão, em função do módulo do vetor de onda do foto-elétron

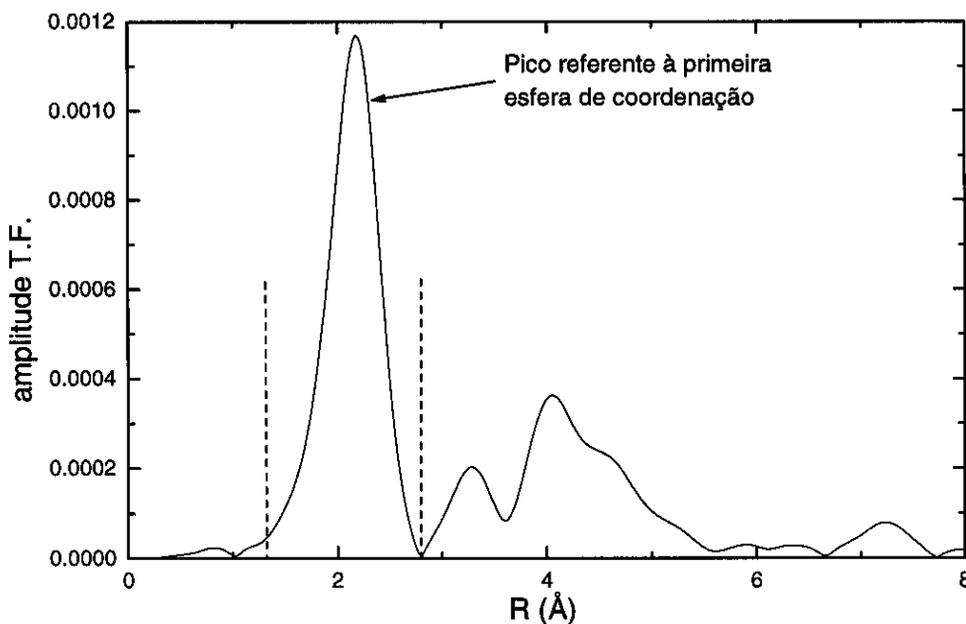


figura 9. Transformada de Fourier do sinal de EXAFS do cobalto padrão. As linhas tracejadas delimitam a região que será utilizada para extrair a amplitude de retroespalhamento e a defasagem experimentais. Esses são os parâmetros atômicos necessários para analisar as amostras, cujos parâmetros estruturais são desconhecidos.

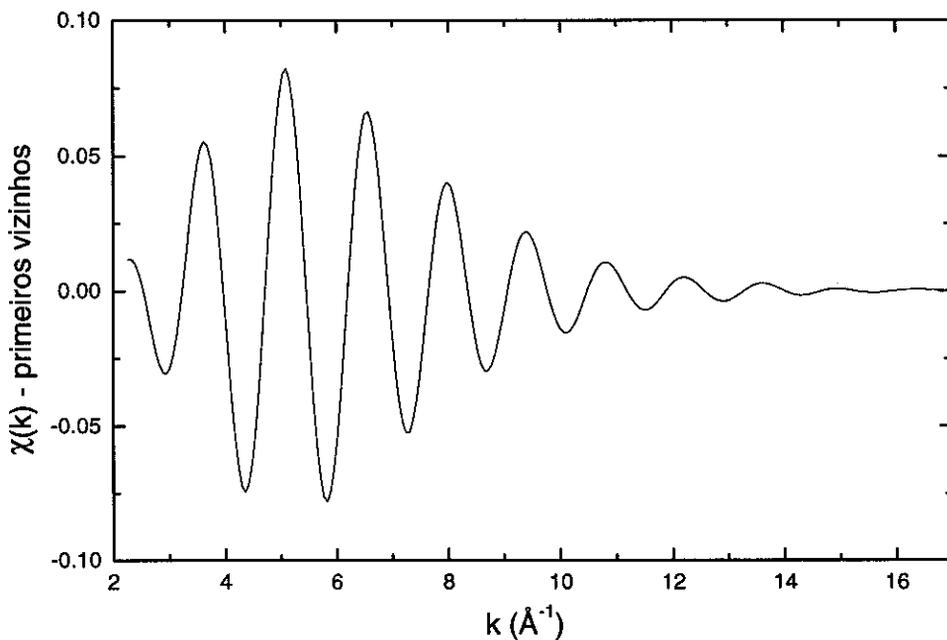


figura 10. Sinal de EXAFS da primeira esfera de coordenação do cobalto padrão.

então os parâmetros conhecidos para o cobalto (12 primeiros vizinhos a 2,504 Å) para ajustar essa equação e obtermos os parâmetros atômicos que utilizaremos no ajuste das amostras cujos parâmetros estruturais estamos procurando. Os parâmetros atômicos que obtermos serão o produto da amplitude de retro-espalhamento $f_i(k)$ pelo fator de redução de amplitude S_0 , e a defasagem $\psi(k)$. Os resultados correspondentes são mostrados na figura 11.

De posse dos parâmetros atômicos necessários, passamos ao tratamento dos dados obtidos para as amostras desconhecidas. O procedimento inicial é o mesmo utilizado no tratamento do padrão. Deve-se ajustar as funções μ_0 e μ_α para a obtenção de $\chi(k)$, aplicar a transformada de Fourier, isolar o pico referente à esfera de coordenação que se pretende estudar e realizar a transformada de Fourier inversa. Este procedimento está ilustrado na figura 12. O ajuste da equação de EXAFS para a primeira esfera de coordenação, utilizando os parâmetros atômicos obtidos do padrão, resulta nos parâmetros estruturais da amostra estudada. Nesse caso resultou em um número de coordenação de 12,6, distância média entre primeiros vizinhos de 2,512 Å e fator de Debye Waller de $551 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$. Vale salientar que o valor de Debye Waller encontrado é um valor relativo ao padrão. Para se conhecer o valor absoluto, é necessário conhecer o valor deste parâmetro para o cobalto padrão.

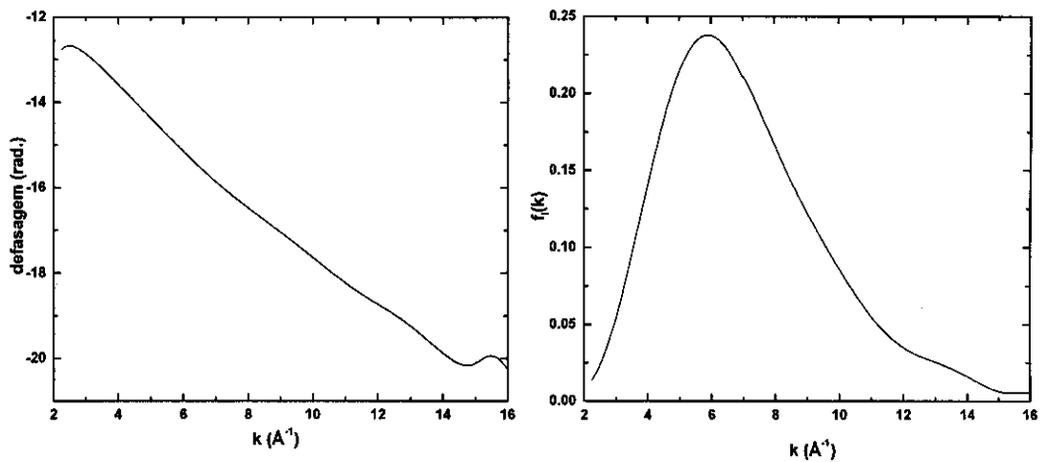


figura 11. Fase e amplitude extraídas do sinal de EXAFS da primeira esfera de coordenação do cobalto padrão.

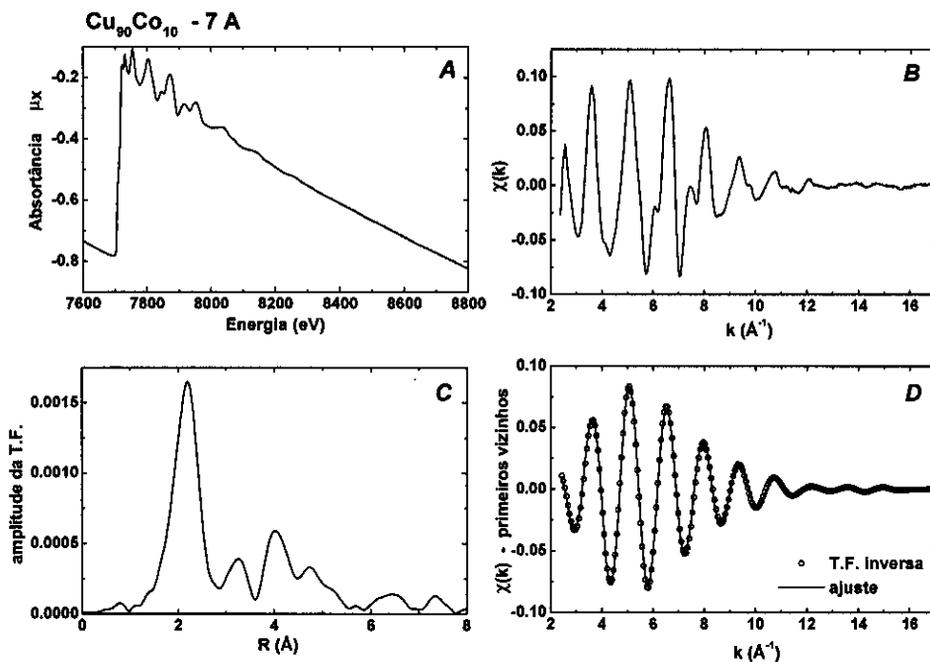


figura 12. Análise da amostra com 10% de cobalto e tratada com 7 Å. Em A o espectro de absorção obtido. Em B o sinal de EXAFS $\chi(k)$. Em C a transformada de Fourier do sinal de EXAFS. Em D, os pontos representam a transformada de Fourier inversa do primeiro pico do gráfico mostrado em C. A linha contínua é o melhor ajuste da equação de EXAFS, utilizando os parâmetros atômicos obtidos do padrão.

7- Sumário

Neste capítulo introduzimos a absorção de raios X. Especificamente revisamos o processo foto-elétrico, responsável pela foto-absorção na região de raios X. Chamamos a atenção para as diferenças que existem no espectro de absorção quando o elemento pesquisado está isolado (estado gasoso) ou em um estado condensado (sólido ou líquido). A diferença entre os espectros nessas duas situações pode nos dar informações sobre a estrutura do material. No nosso caso utilizamos a região que vai de 50 eV até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção, intervalo que caracteriza a técnica de EXAFS.

As oscilações de EXAFS são descritas por uma equação que depende de parâmetros atômicos e estruturais. Utilizamos o espectro de absorção de um padrão cuja estrutura seja conhecida, para extrairmos os parâmetros atômicos e utilizá-los na análise da estrutura de nossas amostras.

3 Resultados e discussão

1- Introdução

Neste capítulo mostramos os resultados experimentais e a análise de EXAFS do sistema cobre-cobalto tratado por efeito Joule. Na seção 2 descrevemos os detalhes experimentais das medidas realizadas. Alguns detalhes específicos da análise que realizamos são dados na seção 3. A seguir apresentamos os resultados para as amostras com 3%, 9%, 10%, 12% e 25% de cobalto na seção 4. Esses resultados são discutidos na seção 5. Apresentamos um modelo para interpretar os resultados que obtivemos, que associa o tamanho da partícula de cobalto com a distância média entre vizinhos obtidas por EXAFS (seção 6), e discutimos suas consequências na seção 7.

Descrevemos aqui apenas os resultados que serão utilizados na discussão, que são o número médio de primeiros vizinhos, a distância média entre primeiros vizinhos e a variação do valor de Debye-Waller. Os resultados completos, incluindo todos os passos da análise, análise de erros e os resultados dos ajustes realizados, são mostrados no apêndice A.

2- Aspectos experimentais

As medidas de EXAFS foram realizadas na linha de absorção de raios X (XAS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP. A fonte de luz do LNLS é um síncrotron de terceira geração constituído por um anel de armazenamento de elétrons, com 1,37 GeV, e corrente nominal de 100 mA, com um tempo de vida do feixe da ordem de 12 horas a 100 mA [59].

A linha de absorção de raios X do LNLS [60] está representada na figura 1. A radiação provém de um dos doze dipolos do anel de armazenamento. Ainda antes da parede de proteção radiológica existe o sistema de *front-end*, que protege o anel de armazenamento contra possíveis falhas na linha de luz. Após a parede de proteção radiológica temos um conjunto de máscaras e fendas que delimitam o perfil do feixe, que em seguida passa por um espelho (que não foi utilizado nas nossas medidas), cuja função é focalizar verticalmente e reduzir a intensidade da região de mais alta energia do espectro contínuo proveniente do dipolo. Antes de alcançar o monocromador o feixe é novamente definido por um conjunto de fendas. O monocromador utilizado foi um *channel-cut* (111) de silício. O feixe

LINHA DE LUZ XAS

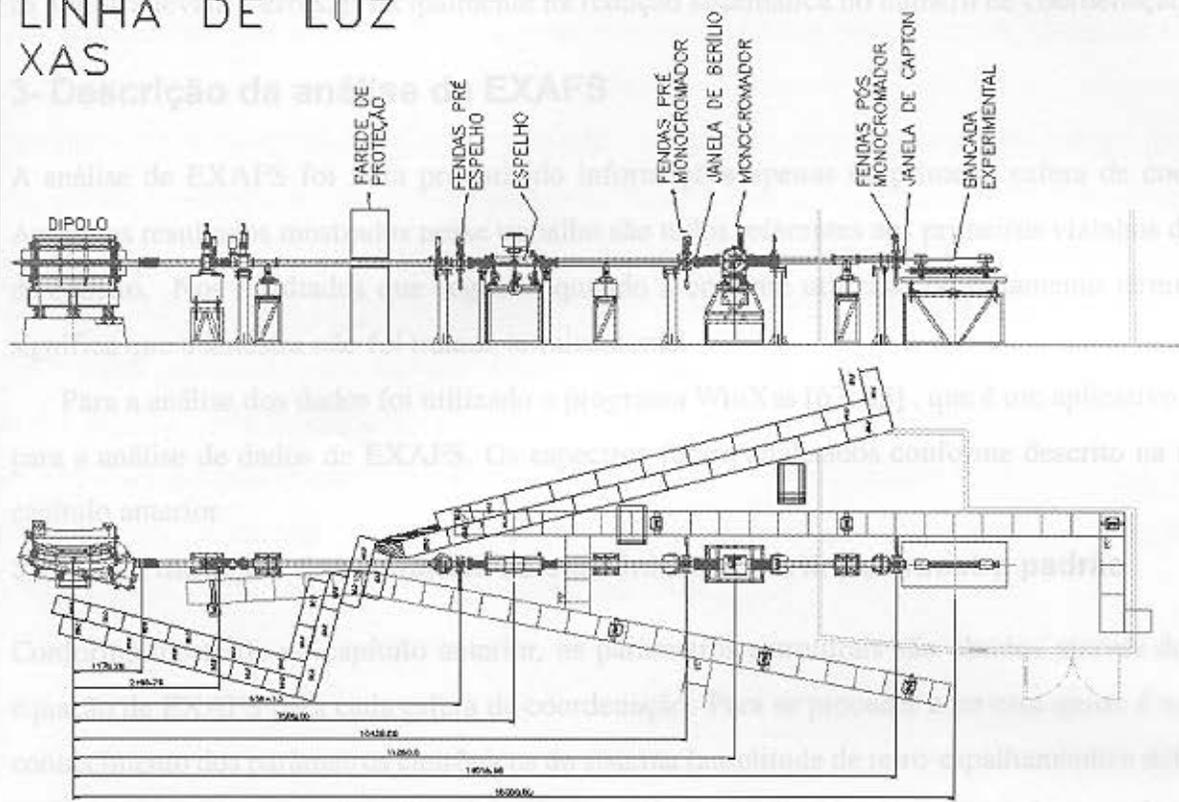


figura 1. Linha de absorção de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

atravessa a seguir um conjunto de fendas de guarda, que têm como objetivo impedir a passagem do feixe espalhado. Todo este sistema opera sob alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr), sendo isolado do ultra alto vácuo ($\sim 10^{-9}$ torr) do anel por uma janela de berílio e da pressão atmosférica na bancada experimental por uma janela de Kapton, após a qual o feixe está pronto para ser utilizado.

As medidas foram feitas no modo de transmissão, e os detectores utilizados para medir as intensidades incidente e transmitida foram câmaras de ionização operando sob atmosfera ambiente. As fendas foram ajustadas para definir sobre as amostras uma área iluminada de 1 mm na vertical por 5 mm na horizontal. A resolução do monocromador nessa situação fica definida pela divergência do feixe ($\sim 70 \mu\text{rad}$) em aproximadamente 2 eV. Os espectros foram tomados em torno da borda K do cobalto (7709 eV) no intervalo de 7600 a 8800 eV, com passo de 2 eV, contando 1 segundo por ponto. As amostras são texturizadas no sentido do comprimento da fita, sendo que em muitos pontos chegam a se formar orifícios na mesma. Assim, utilizando um câmara CCD para raios X, a posição da amostra foi

otimizada para que a área iluminada fosse a mais homogênea possível. Inhomogeneidades da espessura da amostra levam a erros, principalmente na redução sistemática no número de coordenação [61].

3- Descrição da análise de EXAFS

A análise de EXAFS foi feita procurando informações apenas da primeira esfera de coordenação. Assim, os resultados mostrados nesse trabalho são todos referentes aos primeiros vizinhos dos átomos de cobalto. Nos resultados que seguem, quando a corrente utilizada no tratamento térmico é nula, significa que a amostra não foi tratada termicamente.

Para a análise dos dados foi utilizado o programa WinXas [62, 63], que é um aplicativo específico para a análise de dados de EXAFS. Os espectros foram analisados conforme descrito na seção 3 do capítulo anterior.

3.1- Determinação dos parâmetros eletrônicos a partir da amostra padrão

Conforme mostrado na capítulo anterior, os parâmetros estruturais são obtidos através do ajuste da equação de EXAFS para cada esfera de coordenação. Para se proceder com esse ajuste é necessário o conhecimento dos parâmetros eletrônicos do sistema (amplitude de retro-espalhamento e defasagem na função de onda devido ao átomo absorvedor e vizinhos espalhadores). Esses parâmetros foram obtidos de uma amostra modelo (folha de cobalto, 99,99% puro, e 10 μ m de espessura) e os passos da análise bem como os resultados para a amplitude de retroespalhamento e defasagem são mostrados na ??.

Vale ressaltar que uma vez que utilizamos como padrão o cobalto puro, cometemos um erro ao aplicar essa amplitude de retroespalhamento e defasagem em nossas amostras, já que nelas temos além de pares absorvedor-espalhador do tipo cobalto-cobalto, teremos também pares do tipo cobalto-cobre (na superfície das partículas de cobalto). Todavia, dada a semelhança entre o cobalto e o cobre, esse erro não foi levado em conta nesse trabalho.

As medidas utilizadas nesse trabalho foram realizadas em duas etapas: um primeiro período de 02 a 04 de julho de 1997 e outro em 11 de julho de 1997. Para cada um desses períodos foi medido um espectro do padrão de cobalto. Devido a problemas de não repetibilidade de calibração do monocromador, medidas feitas em um período só podem ser ajustadas com o padrão medido no mesmo período.

3.2- Tratamento dos dados

Inicialmente extraímos a absorção atômica μ_0 ajustando uma reta na região anterior à borda de absorção dos espectros. Nos casos em que se havia medido mais de um espectro de cada amostra, esses espectros foram inicialmente deslocados de forma que o salto de absorção ocorresse na mesma energia (pequenas variações são possíveis de uma medida para outra devido a erros na calibração do monocromador) e calculado o espectro médio de todas as medidas. Em seguida o espectro passa por uma normalização. Para tanto dividimos todo o espectro de forma que a inflexão da descida da terceira oscilação (~ 7720 eV) dos espectros tivesse valor unitário. O ponto utilizado na normalização é arbitrário, e escolhemos esse por ser um ponto médio entre as oscilações dos espectros. Essa normalização deve ser levada em conta nos espectros que serão mostrados nesse trabalho, que não devem ser encarados como uma medida absoluta da absorção da amostra. A subtração da linha de pré-borda, a média dos espectros e sua normalização foram realizadas no programa Microcal Origin versão 4.1 .

De posse dos espectros já normalizados, utilizamos o programa WinXas para dar continuidade à análise. Inicialmente determinamos o valor E_0 da borda de absorção. Esse valor depende do critério utilizado na análise dos dados. No nosso caso adotamos como valor de energia da borda o primeiro ponto de inflexão do espectro de absorção após o início da subida no espectro. Esse ponto está ilustrado na figura 3.

No programa WinXas, foi mudada a dependência do espectro de energia para módulo do vetor de onda do foto-elétron, k . Após esse procedimento, o sinal de EXAFS, $\chi(k)$, foi extraído do espectro ajustando-se uma função do tipo *spline* à região acima da borda de absorção. No nosso caso utilizamos uma *spline* de 7 segmentos, onde cada segmento é uma função polinomial de grau 3.

A análise prosseguiu com a realização da transformada de Fourier, que foi calculada utilizando um intervalo de aproximadamente $2,7 \text{ \AA}^{-1}$ até 17 \AA^{-1} . Para diminuir a influência das extremidades do espectro, multiplicamos o mesmo por uma função Bessel que diminui o peso dos extremos do espectro na transformada. Além disso, a fim de ressaltar a região de mais alto valor de k , multiplicamos cada ponto do espectro pelo valor correspondente de k , o que significa aumentar o peso da região final do espectro. Este procedimento tende a compensar a diminuição da probabilidade de retroespalhamento com o aumento de k .

Para obtermos os parâmetros estruturais referentes à primeira esfera de coordenação, isolamos o primeiro pico da transformada de Fourier. Procuramos sempre utilizar intervalos equivalentes, tomando

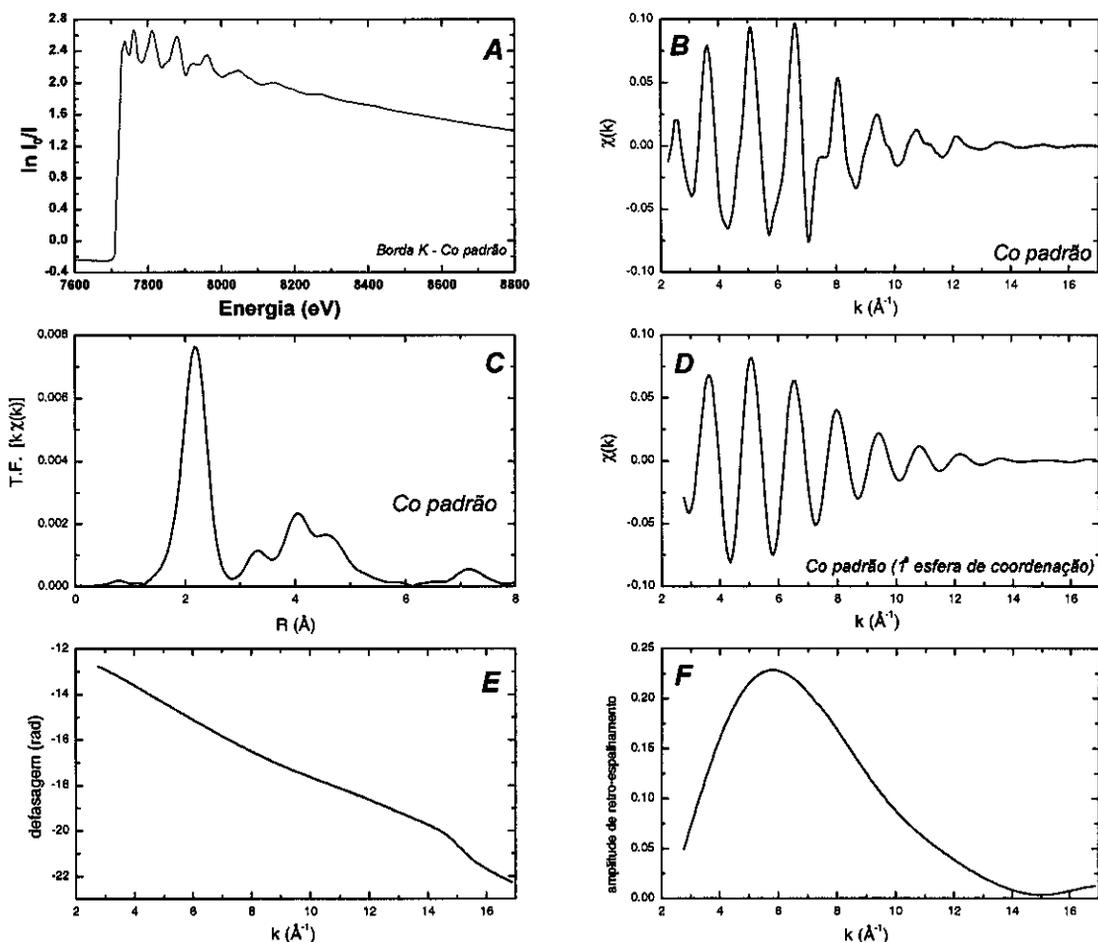


figura 2. Análise de EXAFS do padrão de cobalto a fim de extrair os parâmetros eletrônicos que serão utilizados no tratamento dos dados das amostras. Em A é mostrado o espectro de absorção do cobalto puro. O sinal de EXAFS foi isolado e mostrado em B. Em C temos a transformada de Fourier do sinal de EXAFS, da qual isolamos o primeiro pico e extraímos o sinal de EXAFS referente apenas à primeira esfera de coordenação, mostrado em D. Em E e F são mostradas a defasagem e a amplitude de retro-espalhamento obtidas.

os mesmos pontos em todos os espectros (aproximadamente 1,7 Å e 2,7 Å). A transformada de Fourier desse pico isolado resulta no sinal de EXAFS referente somente à primeira esfera de coordenação. Utilizando a equação de EXAFS e os parâmetros eletrônicos obtidos do padrão de cobalto, realizamos então um ajuste para a determinação dos parâmetros estruturais em que estamos interessados (número de vizinhos, distância entre primeiros vizinhos e fator de Debye Waller).

Na figura 4, mostramos o resultado de um ajuste realizado.

A

I (Å)	N	d (Å)	$\Delta\sigma^2$ ($\times 10^{-6}$ Å ²)
0	10,2 ± 0,9	2,552 ± 0,008	523
2	9,9	2,557	1728
4	9,2	2,555	677
4,5	9,0	2,563	320
5	9,2	2,556	1031
5,5	10,1	2,546	1722
6	11,6	2,543	2203

Tabela 1.a - Cu₉₇Co₃

I (Å)	N	d (Å)	$\Delta\sigma^2$ ($\times 10^{-6}$ Å ²)
0	10,8 ± 0,9	2,532 ± 0,008	739
7	11,7	2,521	649
8	11,3	2,522	663
10	11,4	2,519	892
11	11,3	2,517	234

Tabela 1.b - Cu₉₁Co₉

I (Å)	N	d (Å)	$\Delta\sigma^2$ ($\times 10^{-6}$ Å ²)
0	11,3 ± 0,9	2,533 ± 0,008	695
2	10,2	2,533	1185
3	10,8	2,529	1699
4	11,0	2,525	1650
5	10,8	2,522	951
6	11,2	2,523	1085
7	11,4	2,519	944
9	7,6	2,518	627

Tabela 1.c - Cu₉₀Co₁₀

Resultados obtidos da análise de EXAFS, para as séries de 3, 9 e 10% de cobalto. I é a corrente utilizada no tratamento térmico, N é o número de primeiros vizinhos, d é a distância entre primeiros vizinhos e $\Delta\sigma^2$ é a variação do valor de Debye-Waller em relação ao padrão. I igual a zero indica amostra não tratada termicamente.

I (Å)	N	d (Å)	$\Delta\sigma^2$ ($\times 10^{-6}$ Å ²)
0	12,0 ± 0,9	2,530 ± 0,008	1569
3,5	11,9	2,525	1134
4	11,4	2,529	867
4,5	11,7	2,526	1075
5	12,3	2,528	1680
6	12,4	2,525	1278

Tabela 1.d - Cu₈₈Co₁₂

I (Å)	N	d (Å)	$\Delta\sigma^2$ ($\times 10^{-6}$ Å ²)
0	8,2 ± 0,9	2,517 ± 0,008	442
5	8,2	2,519	757
6	8,6	2,518	487
7	8,0	2,517	465
8	6,4	2,521	542
9	8,7	2,519	639

Tabela 1.e - Cu₇₅Co₂₅

Resultados obtidos da análise de EXAFS, para as séries de 12 e 25% de cobalto. I é a corrente utilizada no tratamento térmico, N é o número de primeiros vizinhos, d é a distância entre primeiros vizinhos e $\Delta\sigma^2$ é a variação do valor de Debye-Waller em relação ao padrão. I igual a zero indica amostra não tratada termicamente.

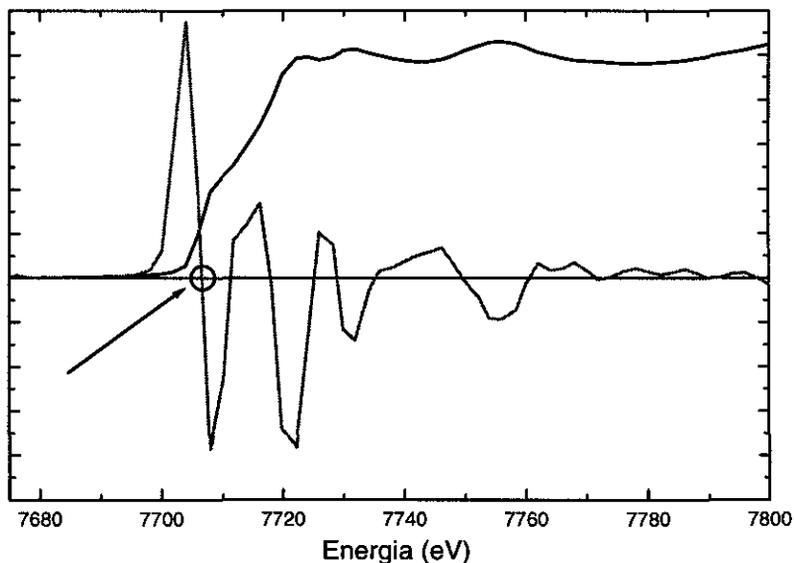


figura 3. Utilizamos como critério para determinar a energia da borda de absorção o primeiro ponto de inflexão do espectro de absorção (curva em preto). Para saber a energia em que ocorre a inflexão, tomamos a primeira raiz da segunda derivada do espectro (em cinza) que esteja dentro da região de subida da borda (ponto indicado pela seta).

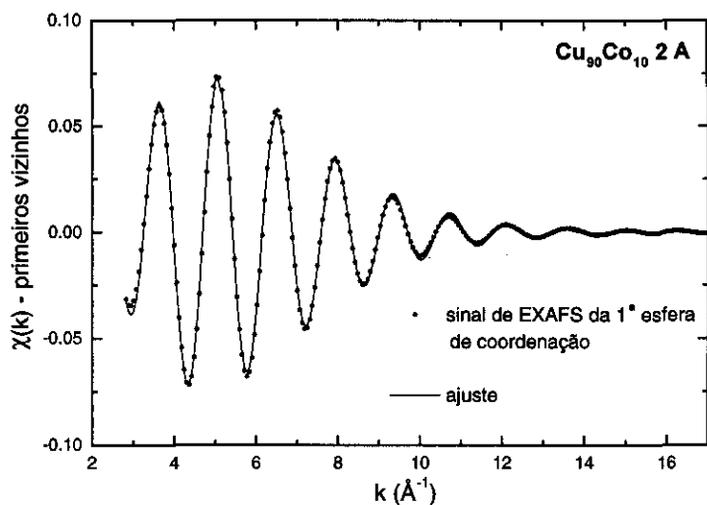


figura 4. Exemplo do resultado do ajuste do sinal de EXAFS da primeira esfera de coordenação. Os pontos representam o resultado da transformada de Fourier do primeiro pico da distribuição radial da amostra com 10% de cobalto, enquanto a linha contínua representa o ajuste da equação de EXAFS.

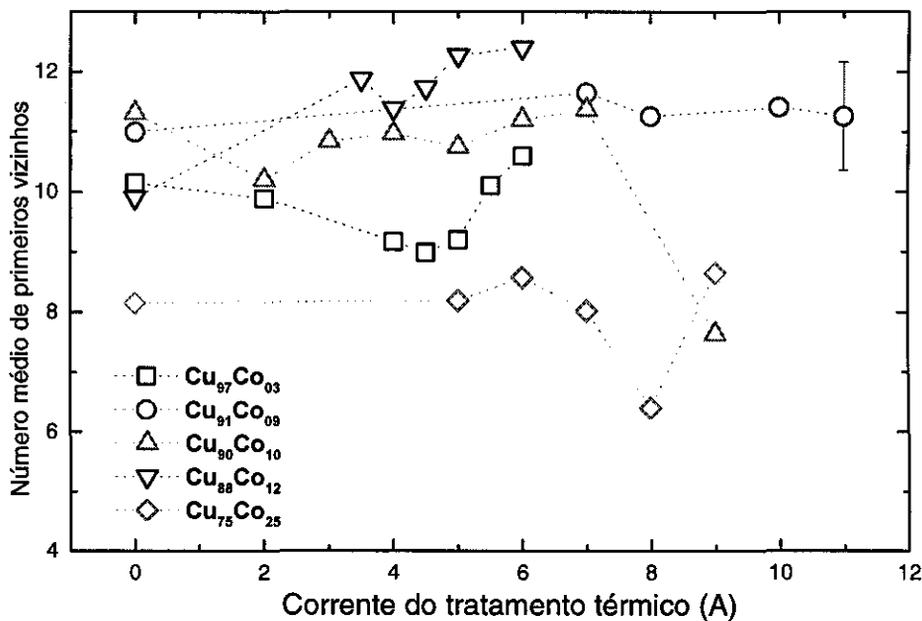


figura 5. Número médio de primeiros vizinhos dos átomos de cobalto. As linhas pontilhadas servem apenas de guia entre um ponto e outro. O erro de todos os pontos é o indicado ao final da série de 9%.

4- Resultados obtidos

Nas tabelas 1.a, 1.b, 1.c, 1.d e 1.e mostramos os resultados da análise de EXAFS para as amostras com 3, 9, 10, 12 e 25% de cobalto respectivamente. $I(A)$ é a corrente elétrica utilizada no tratamento térmico, N é o número de primeiros vizinhos dos átomos de cobalto, d é a distância aos primeiros vizinhos e $\Delta\sigma^2$ é a variação do parâmetro de Debye-Waller, ou seja, da desordem estrutural do sistema estudado. Os erros máximos no número de vizinhos e na distância entre primeiros vizinhos são de $\pm 0,9$ de $\pm 0,008 \text{ \AA}$, respectivamente. O modo como esses erros são calculados e seus valores para cada amostra são dados no apêndice A.

Na figura 5 estão representados os resultados do número de primeiros vizinhos dos átomos de cobalto. Dentro da margem de erro verifica-se que todas as séries, com exceção das amostras com 25% de cobalto, possuem entre dez e doze vizinhos. Não é possível identificar nenhuma tendência particular nos resultados. O fato de quase todas as séries apresentarem um número médio de vizinhos entre dez e doze, pode ser explicado da seguinte forma: tanto o cobre como o cobalto, no estado massivo, possuem empacotamento compacto, ambos com 12 primeiros vizinhos. Dessa forma, dada a semelhança entre

os dois átomos, independente do número de átomos de cobre ou cobalto que circundam o átomo de cobalto absorvedor, o foto-elétron terá sempre em torno de doze vizinhos espalhadores na primeira esfera de coordenação. Uma diminuição é esperada devido aos defeitos do material ocasionada pelo resfriamento ultra-rápido da mistura fundida dos metais.

Os valores reduzidos de primeiros vizinhos para a série de 25% de cobalto, poderiam ser atribuídos à oxidação do cobalto. É importante observar que essa série possui mais que o dobro da concentração de cobalto das demais, o que significa um aumento também dos átomos de cobalto expostos à oxidação. Os átomos de cobalto oxidados têm menor número de vizinhos e além disso, como o oxigênio é um elemento leve, sua amplitude de retro-espalhamento é menor, o que diminui a intensidade do sinal de EXAFS, refletindo-se diretamente no número de primeiros vizinhos ajustados com os parâmetros do cobalto metálico. A análise dos espectros de XANES mostra uma semelhança muito grande das amostras em relação ao padrão (ver figura 6). Todavia os espectros das amostras com 25% de cobalto apresentam um aumento anormal de intensidade na subida da borda. Esta anomalia indicaria que a hibridização pd é diferente, podendo ser devida à presença de oxigênio na amostra.

Outra explicação para os baixos valores encontrados para as amostras com 25% de cobalto, é que o conteúdo de cobalto nessa amostra seja elevado o suficiente para que efeitos de saturação nos espectros de transmissão sejam importantes. Esse efeito, devido à excessiva absorção do feixe de raios X pela amostra, e conseqüente contaminação por harmônicos, leva à diminuição da amplitude das oscilações de EXAFS, refletindo-se diretamente no número de vizinhos obtidos na análise dos dados.

Na figura 7 são mostrados os valores obtidos para a variação do valor de Debye-Waller em relação ao cobalto padrão. Neste caso, assim como para o número de vizinhos, não é possível detectar nenhuma tendência em função do tratamento térmico. Todos os valores relativos de Debye-Waller se encontram abaixo de $2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$, o que significa que o sistema não é muito desordenado.

Vale ressaltar que existe uma correlação entre os valores de N e $\Delta\sigma^2$. A barra de erro dada para N (0,9) leva em conta essa correlação e garante um intervalo de confiança de 68% para os resultados do ajuste. De qualquer maneira, não nos aprofundamos nesta parte da análise pois ela é irrelevante para a discussão dos resultados principais, ou seja, o comportamento da distância média a primeiros vizinhos dos átomos de cobalto.

O resultado experimental mais importante que obtivemos dessas medidas está relacionado ao comportamento das distâncias médias aos primeiros vizinhos de cobalto, representado na figura 8, as

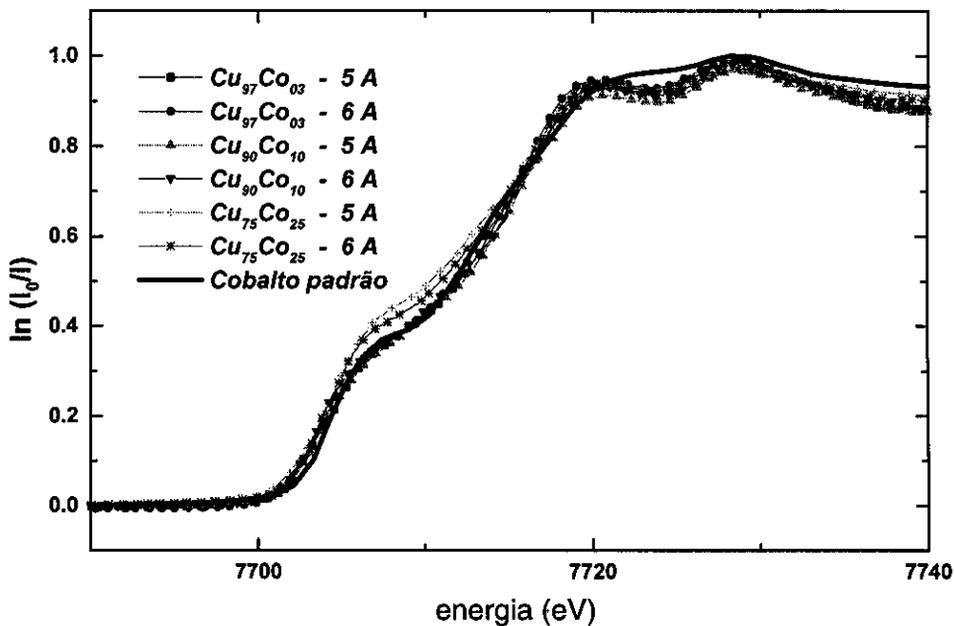


figura 6. Espectros de XANES para algumas amostras de cobre-cobalto e para o padrão de cobalto.

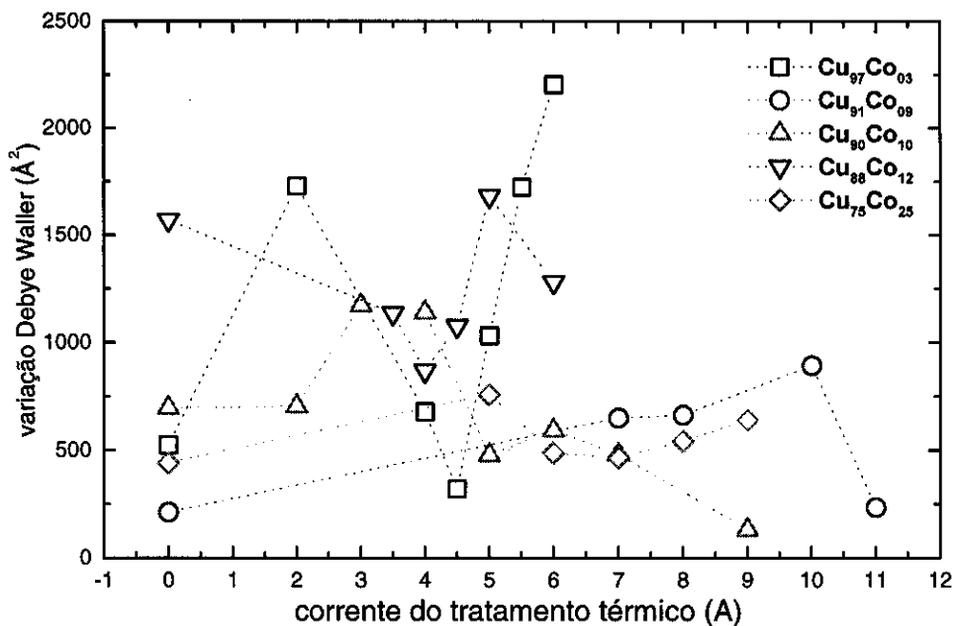


figura 7. Variação do Debye-Waller em relação ao cobalto padrão. As linhas são apenas um guia entre os pontos.

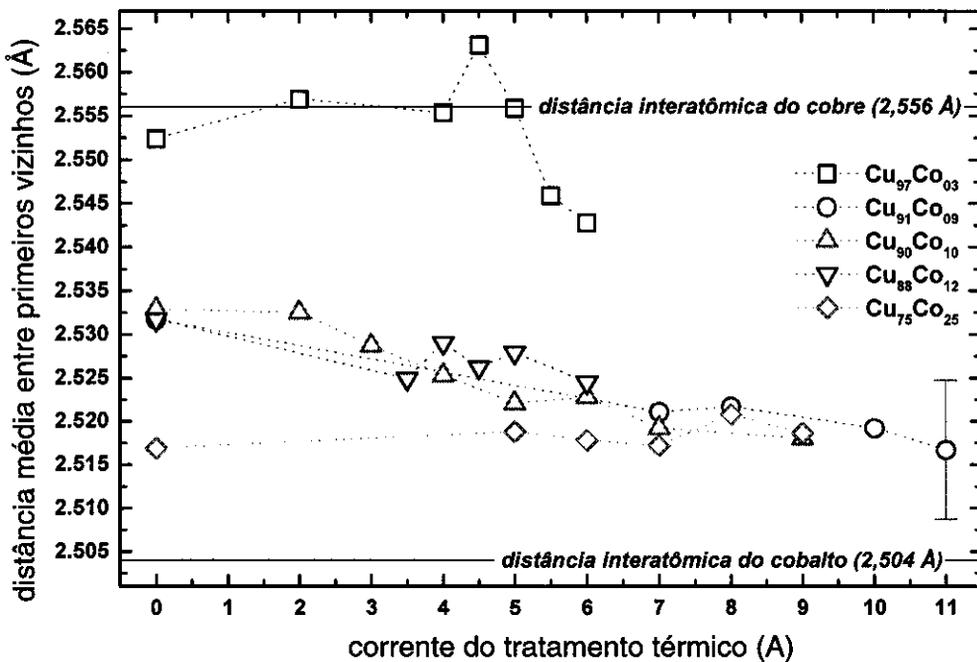


figura 8. Distância média entre primeiros vizinhos. As linhas pontilhadas servem apenas de guia entre os pontos. A margem de erro indicada no fim da série de 9% é válida para todos os pontos. Estão indicadas também as distâncias para o cobre e cobalto massivos.

quais dependem significativamente tanto da concentração de cobalto quanto do tratamento térmico.

Observamos que com o aumento da concentração, as distâncias tendem rapidamente a um valor próximo ao do cobalto massivo. Para a concentração de 3% a distância é praticamente a do cobre na matriz metálica. Outro comportamento observado é a tendência à diminuição da distância em função do aumento da corrente de tratamento térmico. Este comportamento é claramente identificado para as concentrações de 9, 10 e 12%, mas também pode ser observado para a concentração de 3%, a partir de correntes de 4 a 5 ampères. A série de 25% apresenta praticamente a mesma distância em função do tratamento térmico. Vale observar também que, dentro do erro da análise de dados, todas as distâncias indicadas estão entre os valores do cobalto e do cobre massivos, ou seja 2,504 Å e 2,556 Å respectivamente, conforme pode ser visto comparando com as duas retas que assinalam esses valores.

5- Discussão dos resultados

Um primeiro fato importante já pode ser observado para as amostras que não sofreram nenhum tratamento térmico posterior ao resfriamento rápido. O processo de preparação de nossas amostras,

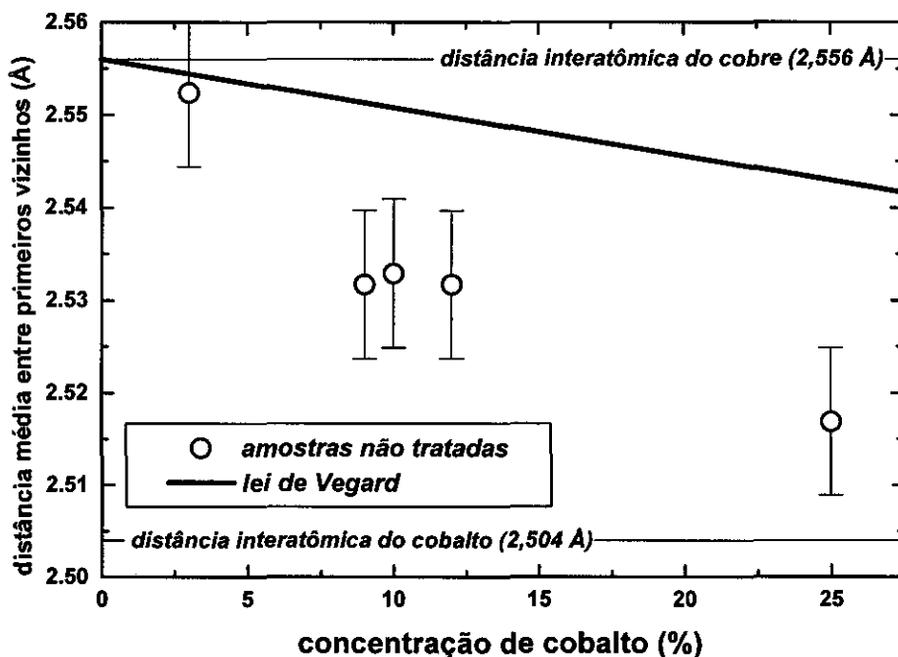


figura 9. Comparação entre os valores de distância entre primeiros vizinhos obtidos por EXAFS e os previstos pela lei de Vegard.

resfriamento rápido por *melt-spinning* a partir de uma solução sólida a alta temperatura, deve criar um sistema em uma condição fora do equilíbrio termodinâmico, onde os átomos de cobalto e cobre, imiscíveis à temperatura ambiente, formam uma solução sólida. A lei de Vegard [64, p. 376] prevê uma variação linear do parâmetro de rede de uma solução sólida em função da concentração dos componentes dessa solução. Na figura 9 representamos a variação da distância para as amostras não tratadas em função da concentração de cobalto, bem como o comportamento linear dado pela lei de Vegard. Observamos que a distância média em torno dos átomos de cobalto diminui muito mais rapidamente do que se esperaria para uma diluição do cobalto na matriz de cobre. Isto é uma indicação clara de que o cobalto não está disperso de maneira homogênea na matriz de cobre e que, mesmo para as amostras não tratadas, já existe a formação de pequenos aglomerados de átomos, com distâncias interatômicas próximas do cobalto massivo. Estes aglomerados devem crescer com o aumento da quantidade de cobalto, o que explicaria a tendência de diminuição com a concentração. Para concentrações de 25% já existem partículas suficientemente grandes desde a amostra não tratada de tal maneira que as distâncias medidas já são muito próximas das do cobalto massivo.

Como comentamos anteriormente, o comportamento mais claramente identificado é a diminuição

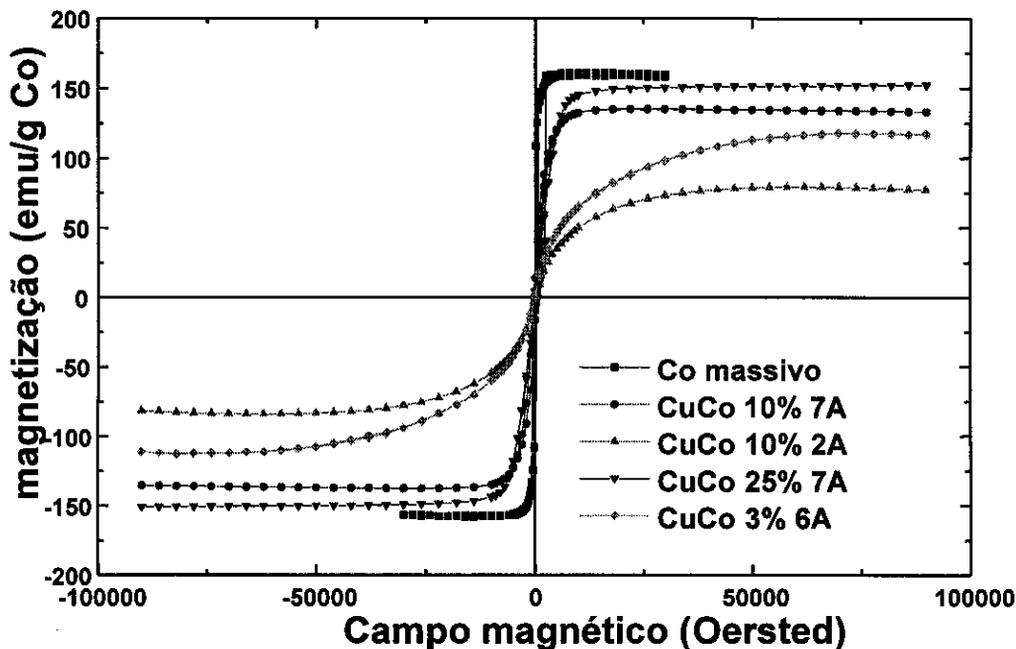


figura 10. Curvas de magnetização, normalizadas por átomo de cobalto, para algumas amostras de cobre-cobalto

da distância média em função do tratamento térmico para as séries de 9, 10 e 12%. Da mesma maneira que o comportamento em função da concentração, isto indica que o tratamento térmico induz um aumento do tamanho das partículas de cobalto. Essa coalescência com o aumento do tratamento térmico é devido ao aumento de mobilidade dos átomos de cobalto dentro da matriz, levando à segregação de partículas cada vez maiores.

As amostras da série de 3% – mesmo para tratamentos térmicos com correntes de até 5 ampères – se comportam, dentro da barra de erro, segundo a lei de Vegard, indicando que o cobalto está diluído na matriz na forma de átomos isolados, substituindo átomos de cobre. Somente para as correntes de 5,5 A e 6 A, o sistema começa a segregar e a distância tende a diminuir, com a formação de partículas.

Esta interpretação está totalmente de acordo com os resultados de medidas magnéticas. O magnetismo de átomos de cobalto isolados é suprimido em uma matriz de cobre. Quando pequenas partículas começam a se formar, o comportamento superparamagnético é observado. Para partículas suficientemente grandes observa-se uma curva de magnetização muito similar à do cobalto massivo.

Na figura 10 apresentamos medidas de magnetização, normalizadas por átomo de cobalto, realizadas nas nossas amostras, que confirmam essa tendência. É clara a evolução, relacionada ao

aumento do tamanho médio das partículas, do comportamento superparamagnético em função do tratamento térmico.

Para a amostra de 3% tratada a 6A e para a de 10% tratada a 2A, as partículas são pequenas e dispersas na matriz e é necessário um campo magnético externo muito mais alto para alinhar os momentos magnéticos. Para amostras de 25%, tratadas ou não, e para amostras de 10%, tratadas com corrente igual ou superior a 7A, é muito mais fácil alinhar os momentos pois esses devem ser maiores, proporcionais ao tamanho das partículas. Observa-se aí um comportamento próximo ao ferromagnético, típico do cobalto massivo.

As propriedades magnéticas de sistemas de partículas de cobalto dependem fundamentalmente do tamanho médio das partículas, de sua distribuição de tamanhos e da separação entre as mesmas. O comportamento superparamagnético requer que as partículas sejam suficientemente separadas para não acoplarem magneticamente e depende essencialmente do tamanho das partículas.

O valor observado para a distância média em torno do cobalto em função da concentração e do tratamento térmico e o comportamento superparamagnético, bem como a magneto-resistência gigante, em função dos mesmos parâmetros leva a crer que podemos relacionar diretamente a distância medida com um tamanho médio de partículas. Estenderemos um pouco mais esta análise na seção seguinte através de um modelo, puramente geométrico, que relaciona essas grandezas.

6- Distância média e tamanho de partícula

Apresentamos aqui a argumentação e o modelo para a determinação do tamanho médio das partículas em função da distância média entre primeiros vizinhos do cobalto na matriz de cobre.

A diminuição da distância média em torno dos átomos de cobalto para partículas cada vez maiores pode ser entendida observando que as ligações no interior da partícula são sempre entre átomos de cobalto (e portanto com distâncias próximas do cobalto massivo), enquanto que átomos da superfície da partícula possuem ligações com átomos de cobalto e de cobre — e provavelmente com distâncias a primeiros vizinhos maiores que a do cobalto massivo. Como a relação superfície/volume diminui com o aumento do tamanho da partícula, o átomo de cobalto numa partícula maior teria, na média, mais vizinhos cobalto do que cobre, gerando uma distância média mais próxima da distância cobalto massivo.

Essa imagem está representada para uma cadeia linear na figura 11. Um átomo isolado de cobalto

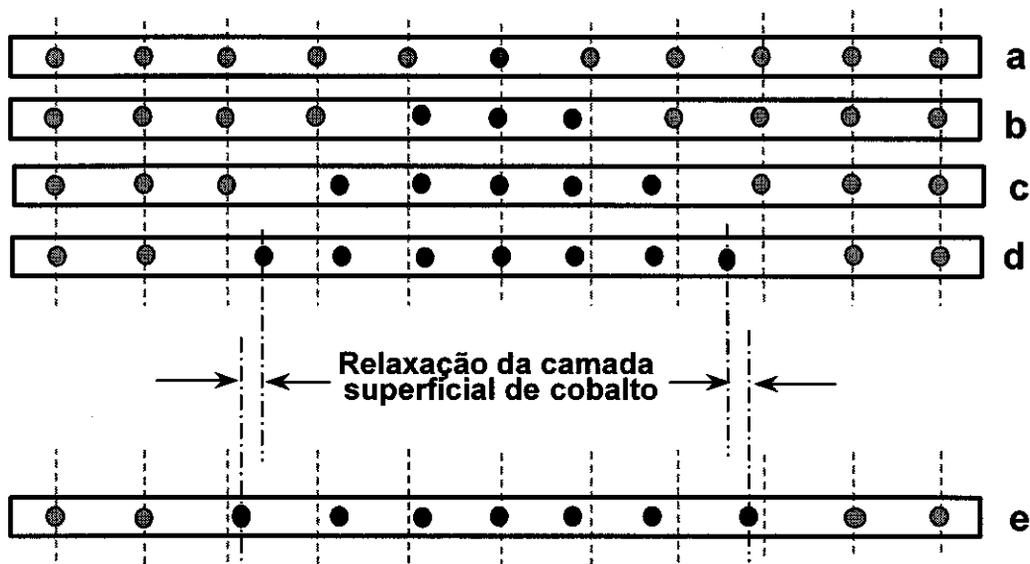


figura 11. Representação de uma cadeia linear de átomos de cobalto (círculos escuros) em uma matriz de cobre (círculos claros). Em a, b, c e d estão representados “partículas” com 1, 3, 5 e 7 átomos de cobalto, respectivamente. Em e representamos a relaxação da camada superficial de cobalto.

deve entrar na rede simplesmente substituindo o átomo de cobre, logo a distância deve permanecer praticamente a do cobre. Quando mais átomos de cobalto começam a formar aglomerados (Fig. 11a, b, c, d), o peso da distância mais curta aumenta pois existem proporcionalmente mais ligações Co-Co por átomo de Co. Esta imagem simplista pode ser melhorada permitindo que haja uma relaxação dos átomos de cobalto superficiais (fig.11-e). Esta é a base do modelo que descreveremos a seguir, o qual relaciona a distância média do cobalto aos seus primeiros vizinhos e o tamanho da partícula em questão.

Em primeiro lugar veremos como construir um aglomerado de átomos de camadas fechadas sucessivas e como variam a relação superfície/volume e o diâmetro em função dessa seqüência.

Na Tabela 2 representamos uma seqüência de aglomerados de átomos [65, p. 313], construída para as estruturas icosaédrica e cubo-octaédrica, muito similares à estrutura fcc. Para os parâmetros em que estamos interessados as diferenças são irrelevantes. A geometria para esses aglomerados mantém-se muito próxima de esferas com diferentes diâmetros. Esse diâmetro é facilmente calculável a partir do parâmetro de rede do cobalto massivo. É interessante observar a evolução da relação superfície/volume: mesmo para um número muito grande de átomos - e diâmetros acima de 6 nm - uma fração próxima a 20% ainda são de átomos superficiais.

A suposição básica de nosso modelo é de que a pequena diferença entre os parâmetros de rede do

cobre ($d_{Cu} = 2,556 \text{ \AA}$) e do cobalto ($d_{Co} = 2,504 \text{ \AA}$), 2%, é totalmente absorvida pela camada superficial de cobalto. Ou seja, os átomos internos à partícula permanecem como no cobalto massivo e apenas os átomos superficiais relaxam. Suporemos aqui que a relaxação dessa camada superficial é de 1% do parâmetro de rede, metade do valor total da diferença. Conseqüentemente, devemos diferenciar três tipos de distâncias médias para os átomos que compõem a partícula :

- (i) átomos superficiais possuem distância média igual à do cobre (d_{Cu}), mesmo que a posição desses átomos não seja simétrica. A diferença entre as distâncias ($\Delta = d_{Cu} - d_{Co} = 0,052 \text{ \AA}$) é acomodada de maneira que a distância ao Co do lado interno seja mais curta ($d_{Cu} - \Delta/2 = d_{Co} + \Delta/2$) que ao Cu do lado externo ($d_{Cu} + \Delta/2$) (ver figura 11-d e 11-e);
- (ii) átomos de volume possuem distância média igual à do cobalto (d_{Co});
- (iii) átomos intermediários, que compõem a camada imediatamente anterior à camada superficial, possuem distância intermediária d_{int} ($d_{Co} + \Delta/4$), que é a média entre d_{Co} e ($d_{Co} + \Delta/2$);

camadas	nº de átomos	diâmetro (nm)	porcentagem de átomos internos
0	1	0,25	0
1	13	0,7	7,7
2	55	1,1	23,6
3	147	1,5	37,4
4	309	1,9	47,6
5	561	2,3	55,1
6	923	2,7	60,8
7	1415	3,2	65,2
8	2057	3,6	68,8
9	2869	4,0	71,7
10	3871	4,4	74,1
11	5083	4,9	76,2
12	6525	5,3	77,9
13	8217	5,7	79,4
14	10179	6,1	80,7
15	12431	6,5	81,9

tabela 2 - parâmetros para estrutura icosaédrica e cubo-octaédrica, com camadas fechadas de átomos

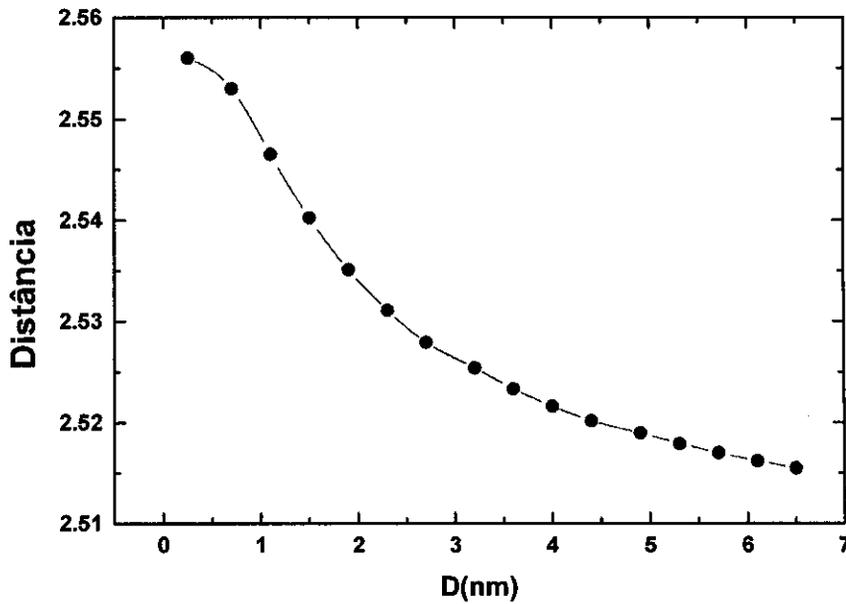


figura 12. figura 12 - distância média entre primeiros vizinhos calculada em função do diâmetro da partícula de cobalto.

Logo, a distância média esperada será dada por

$$d_{calc} = \frac{N_s \cdot d_{Cu} + N_v \cdot d_{Co} + N_i \cdot d_{int}}{N_s + N_v + N_i} \quad (1)$$

onde N_s , N_v e N_i , são o número de átomos na superfície, no volume e intermediários, respectivamente.

De posse da relação entre átomos superficiais em relação aos de volume, apresentados na Tabela 2, podemos calcular o valor esperado da distância média. Este resultado está apresentado na figura 12, em função do diâmetro das partículas.

Comparando esses valores de distância calculados a partir do modelo, com os valores que obtivemos com nossas medidas (Tabela 1), podemos estimar o tamanho das partículas em função das concentrações e dos tratamentos térmicos. Esses resultados estão apresentados na figura 13 e nas tabelas 3a, b, c, e d, para as concentrações de 3, 9, 10 e 12%.

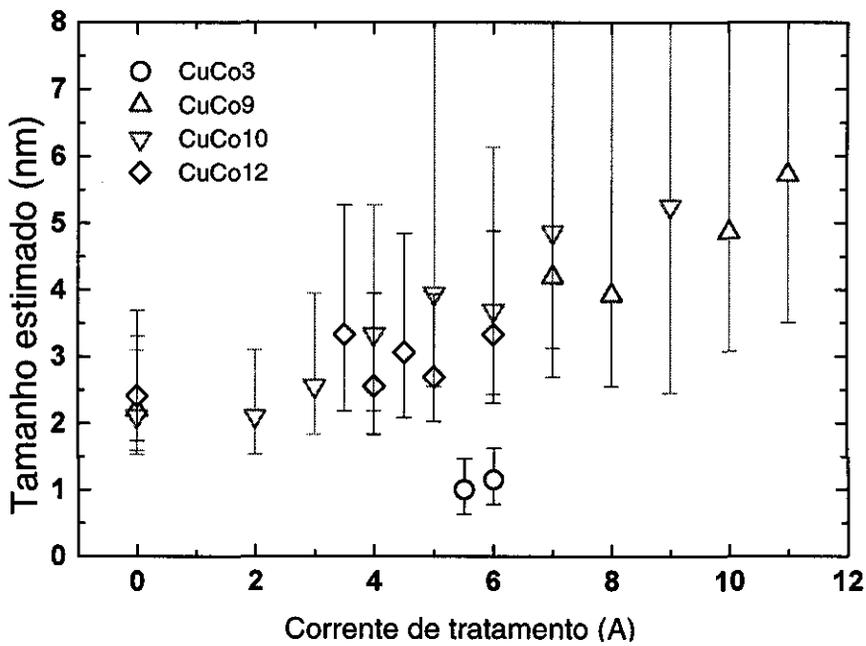


figura 13. Estimativa do tamanho médio das partículas de cobalto, a partir do modelo proposto.

7- Discussão dos resultados do modelo

A diminuição da distância em função do tratamento térmico (figura 8) se manifesta, de acordo com esse modelo, como um aumento gradual no tamanho das partículas (figura 13). Os valores obtidos estão entre 2 e 6 nm e seguem um comportamento aproximadamente linear com a corrente de tratamento. No entanto, as barras de erro obtidas a partir do erro nas distâncias ($0,008 \text{ \AA}$), tornam-se excessivamente grandes a partir de tamanhos da ordem de 4 nm. Este fato pode ser compreendido observando-se o resultado apresentado na figura 12. A distância média converge rapidamente para um valor próximo ao do cobalto massivo (para 4 nm, a diferença já é de apenas $0,017 \text{ \AA}$) e um aumento adicional no diâmetro da partícula leva a uma diminuição pequena na distância média (de 4 para 7 nm a diminuição é de apenas $0,005 \text{ \AA}$, menor do que o erro em nossas medidas). Por esta razão, consideraremos válida nossa análise até valores de 4 nm. Isto elimina de nosso tratamento toda a série de 25% e as de 9, 10 e 12% tratadas com correntes superiores a 8 A.

Esta limitação no tamanho máximo de partículas que podem ser estudadas pela técnica, não descarta o nosso modelo pois a região de interesse para as propriedades magnéticas está abaixo de 4 nm [5, 6, 3]. As amostras que apresentam propriedades interessantes de magnetoresistência são justamente as que possuem concentrações em torno de 10% e são tratadas com correntes inferiores a 8 A. As

partículas nessas amostras encontram-se na faixa de tamanhos entre 2 e 4 nm (fig. 13), apresentando um crescimento de acordo com a corrente de tratamento térmico.

Os valores para os tamanhos encontrados no nosso estudo são compatíveis com valores estimados por medidas magnéticas.

Cabe observar que a limitação em determinar diâmetros de partículas relativamente grandes (neste caso acima de 4 nm), é intrínseca à técnica de EXAFS e está relacionada à característica fundamental de sonda local em torno do átomo de interesse e ao erro na medida da distância. Sofisticações no modelo proposto não levariam a melhorias significativas nos resultados obtidos, pois a limitação vem da própria técnica.

8- Sumário

Mostramos neste capítulo os resultados da análise dos espectros de absorção de raios X para as amostras de cobre-cobalto. Obtivemos como resultado para os átomos de cobalto, o número médio de primeiros vizinhos, a distância média entre primeiros vizinhos e a variação do valor de Debye-Waller.

Nos resultados para o número de vizinhos e para o valor de Debye-Waller, não conseguimos identificar variações dependentes da corrente utilizada no tratamento térmico.

Observamos uma diminuição da distância média entre primeiros vizinhos à medida que se aumenta o tratamento térmico. Essa variação conseguimos associar com o diâmetro da partícula, através de um modelo bastante simples. Os resultados que obtivemos estão de acordo com resultados anteriores, obtidos por outras técnicas em sistemas similares de cobre e cobalto.

		I (Å)	d (Å)	Diâmetro da partícula (nm)
<i>tabela 3.a</i>	3%	5,5	2,546	1,1
		6	2,543	1,3

		I (Å)	d (Å)	Diâmetro da partícula (nm)
<i>tabela 3.b</i>	9%	0	2,532	2,2
		7	2,521	4,2
		8	2,522	3,9
		10	2,519	4,9
		11	2,517	4,7

		I (Å)	d (Å)	Diâmetro da partícula (nm)
<i>tabela 3.c</i>	10%	0	2,533	2,1
		2	2,533	2,1
		3	2,529	2,6
		4	2,525	3,3
		5	2,522	3,9
		6	2,523	3,7
		7	2,519	4,9
		9	2,518	5,3

		I (Å)	d (Å)	Diâmetro da partícula (nm)
<i>tabela 3.d</i>	12%	0	2,530	2,4
		3,5	2,525	3,3
		4	2,529	2,6
		4,5	2,526	3,1
		5	2,528	2,7
		6	2,525	3,3

tabela 3 - valores do diâmetro das partículas a partir dos resultados das medidas de EXAFS. Na tabela 3.a não estão representadas as amostras que apresentaram distância média entre primeiros vizinhos próximas do valor do cobre metálico.

4 Conclusões

Nesta dissertação apresentamos os resultados que foram obtidos através da técnica de EXAFS em um sistema nanogranular de cobre e cobalto, produzido por *melt-spinning* e tratado termicamente por efeito Joule. Esse sistema apresenta magnetoresistência gigante, com potencial aplicação em cabeçotes leitores magnéticos e sensores magnéticos. Nosso objetivo foi obter parâmetros estruturais sobre o sistema e correlacioná-los com as medidas magnéticas.

A técnica utilizada é completamente adequada para se obter informações de curto alcance dos parâmetros estruturais desse sistema. Obtivemos valores para a distância média entre vizinhos, número de coordenação e fator de Debye-Waller relativo ao cobalto padrão.

Encontramos uma dependência da distância entre primeiros vizinhos de cobalto tanto em função da concentração quanto em função da corrente elétrica utilizada no tratamento térmico. Interpretamos essa dependência em função do tamanho das partículas formadas. Cobre e cobalto são materiais imiscíveis, e a coalescência das partículas de cobalto é favorecida pelo aumento da concentração desse elemento e pelo tratamento térmico, que aumenta a mobilidade dos átomos na matriz.

Utilizando argumentos bastante simples, chegamos a um modelo que associa o diâmetro da partícula de cobalto, com o valor obtido para a distância média entre primeiros vizinhos.

Alguns pontos devem ser ressaltados aqui.

Através desse modelo chegamos à conclusão que as amostras com concentrações em torno de 10% de cobalto e tratadas entre 2 e 6 ampéres, e que possuem as propriedades magnéticas interessantes, estão na faixa entre 2 e 4 nm, ou seja possuem algo entre 4 a 8 camadas atômicas.

As limitações relativas a erros nos valores encontrados estão mais ligados à própria técnica de EXAFS que ao modelo proposto. Sofisticações no modelo proposto não levariam a melhorias significativas nos resultados.

Uma possibilidade de melhorar a qualidade dos resultados seria a de realizar todas as medidas a baixa temperatura. Isto, além fornecer resultados mais precisos no que tange a primeira esfera de coordenação, permitiria a análise de outras esferas de coordenação mais distantes.

Outra possibilidade é determinar o tamanho das partículas por uma outra técnica (microscopia eletrônica ou espalhamento a baixo ângulo, por exemplo) em algumas das amostras, a fim de obter

pontos de calibração que confirmem nosso modelo.

No capítulo 1 mostramos teorias da magnetoresistência gigante que ressaltam a importância da determinação de outros parâmetros estruturais além do tamanho médio das partículas, especialmente a distribuição de tamanhos das mesmas. Até aqui não temos como encontrar essa distribuição através da técnica de EXAFS. Como qualquer problema complexo em ciências dos materiais, nos sistemas granulares de cobre e cobalto são necessárias diversas técnicas de caracterização estrutural, não somente para obtermos informações complementares, mas também a fim confirmar as mesmas medidas através de técnicas diferentes.

Nesse sentido, a técnica de EXAFS está longe de esgotar as questões que se fazem sobre o sistema cobre-cobalto, tendo todavia a grande vantagem de ser facilmente aplicada sobre um grande conjunto de amostras. Além disso, por se tratar de um sistema com dois materiais muito similares eletronicamente, os sólidos granulares de cobre e cobalto são um dos mais adequados para a aplicação da técnica de EXAFS. A análise dos dados não apresenta maiores complicadores, permitindo obter informações estruturais importantes de um grande conjunto de amostras em tempos curtos, o que poderia ser útil para uma primeira caracterização de uma série de amostras, permitindo escolher aquelas que apresentam maior interesse, para em seguida continuarmos com outras técnicas de caracterização estrutural.

Apêndice A- Resultados intermediários da análise de EXAFS

Neste apêndice iremos relacionar todo o material necessário para se seguir passo-a-passo a análise dos dados de EXAFS que realizamos. Serão mostrados os gráficos de cada passagem da análise para cada amostra, bem como os dados obtidos. Para cada amostra são dados quatro gráficos, identificados pelas letras A, B, C e D, e uma tabela.

No gráfico A é mostrado o espectro de absorção semi-tratado. Este espectro é o resultado da média dos espectros de absorção medidos para a mesma amostra. Em alguns casos, antes de se efetuar a média, os espectros foram deslocados em energia para que as bordas de absorção coincidissem. Esse tipo de ajuste é necessário para compensar variações da calibração em energia do monocromador. Após feita a média dos espectros, foi subtraída uma reta ajustada na região anterior à borda de absorção. Essa reta tem o papel de μ_0 na equação do capítulo 2. Além disso o espectro foi normalizado de forma que as oscilações ocorressem em torno de um valor aproximadamente igual a 1. Para isso todo o espectro foi dividido pelo valor que o espectro apresenta em aproximadamente 7720 eV. O valor utilizado na normalização e a energia na qual o espectro foi normalizado são dados nas duas primeiras linhas da tabela que acompanha cada espectro. Essa normalização é efetuada principalmente para que possamos comparar os espectros entre si, não sendo um passo imprescindível para a análise dos dados.

Em B é mostrado o sinal de EXAFS, $\chi(k)$. Esse é o sinal descrito pela equação de EXAFS (equação do capítulo 2).

Em C é mostrada a amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS. A transformada é calculada utilizando uma janela para diminuir a influência das extremidades do espectro. No nosso caso utilizamos um função Bessel com parâmetro igual a 4. Além disso a transformada é calculada sobre o sinal $\chi(k)$ multiplicado por k , a fim de aumentar o peso da região de maiores valores de k . Dessa transformada isolamos o pico referente aos primeiros vizinhos (intervalo indicado pelas setas) e realizamos a transformada de Fourier inversa. O resultado dessa última operação é mostrado no gráfico D (círculos), junto com o melhor ajuste da equação de EXAFS para $i = 1$ (linha cheia).

Nas duas primeira linhas da tabela são dados a energia na qual o espectro foi normalizado. O espectro antes da normalização, na energia indicado por $E_{normaliz.}$, apresentava o valor indicado por $Valor_{normaliza.}$.

E_0 indica o valor adotado como borda de absorção do espectro. É o primeiro ponto de inflexão da curva de absorção na região da borda.

N é o valor do número de vizinhos encontrado no ajuste do sinal de EXAFS para os primeiros vizinhos.

d é a distância encontrada para a primeira esfera de coordenação com o ajuste do sinal de EXAFS para os primeiros vizinhos.

$\Delta\sigma^2$ é a variação do valor de Debye-Waller em relação ao cobalto padrão.

$E_{0deslocado}$ é o deslocamento no valor de E_0 necessário para o melhor ajuste do sinal de EXAFS.

χ^2 é o parâmetro que indica a qualidade do ajuste realizado. Não deve ser confundido com a função de EXAFS $\chi(k)$. O valor de χ^2 é dado por

$$\chi^2 = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \sum_{i=1}^N (y_{\text{exp}}(i) - y_{\text{teo}}(i))^2 \quad (1)$$

onde σ é uma estimativa do erro experimental na medida do espectro de absorção (ruído); N é o número de pontos que compõem o espectro; $y_{\text{exp}}(i)$ é o valor do i -ésimo ponto, da função de EXAFS referente aos primeiros vizinhos ; $y_{\text{teo}}(i)$ é o valor do i -ésimo ponto, calculado pelo ajuste para a função de EXAFS referente aos primeiros vizinhos.

resíduo também é um parâmetro que mede a qualidade do ajuste realizado, dado por

$$\text{resíduo} = \frac{\sum_{j=1}^N |y_{\text{exp}}(i) - y_{\text{teo}}(i)|}{\sum_{j=1}^N |y_{\text{exp}}(i)|} \cdot 100 \quad (2)$$

k_i e k_f são os extremos do intervalo de $\chi(k)$ utilizado para realizar a transformada de Fourier.

R_i e R_f são os extremos do intervalo da tranformada de Fourier utilizada para isolar a contribuição da primeira esfera de coordenação.

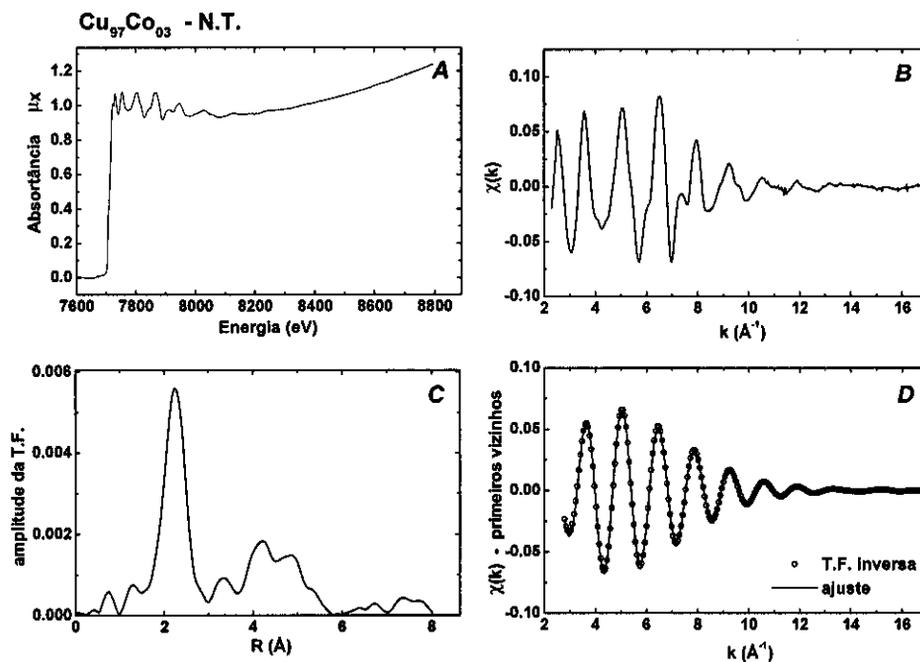
O erro dado em N e d é obtido através dos valores dos elementos da diagonal da matriz de covariância, V , definida por

$$V = 2 \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial W^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial W \partial X} & \frac{\partial^2 F}{\partial W \partial Y} & \frac{\partial^2 F}{\partial W \partial Z} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial X \partial W} & \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial X \partial Y} & \frac{\partial^2 F}{\partial X \partial Z} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial Y \partial W} & \frac{\partial^2 F}{\partial Y \partial X} & \frac{\partial^2 F}{\partial Y^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial Y \partial Z} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial Z \partial W} & \frac{\partial^2 F}{\partial Z \partial X} & \frac{\partial^2 F}{\partial Z \partial Y} & \frac{\partial^2 F}{\partial Z^2} \end{pmatrix}^{-1}, \quad (3)$$

onde F é a expressão para χ^2 dada em (1); W , X , Y e Z são os parâmetros ajustados na fórmula de EXAFS, N , d , $\Delta\sigma^2$ e E_0 , respectivamente. As derivadas são calculadas para os valores dos parâmetros que tornam χ^2 mínimo. Os valores de erro obtidos dessa maneira, correspondem a um intervalo de confiança de 68,4% [66].

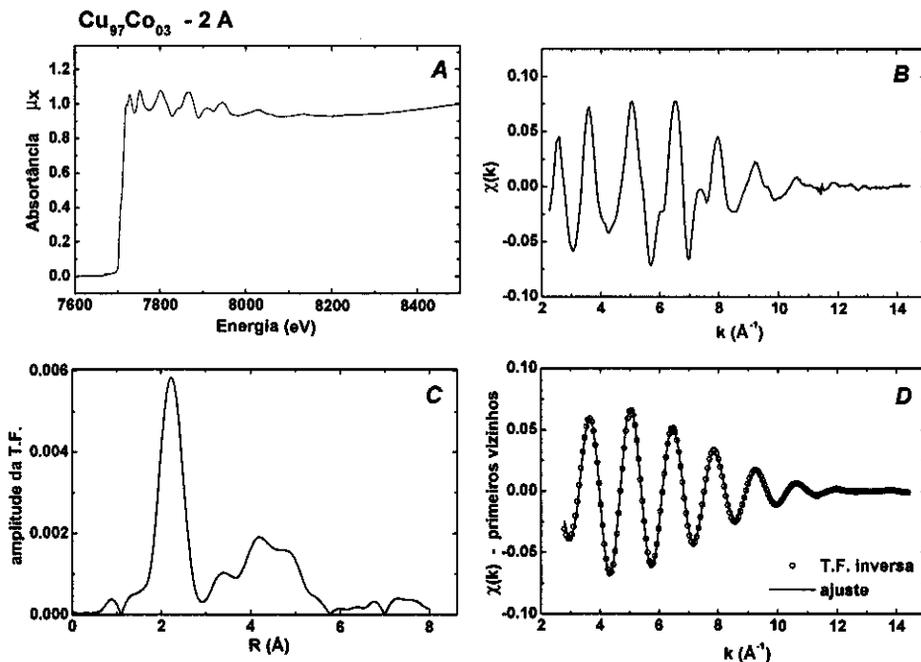
1- Resultados para a série $\text{Cu}_{97}\text{Co}_{03}$

1.1- $\text{Cu}_{97}\text{Co}_{03}$ - não tratado



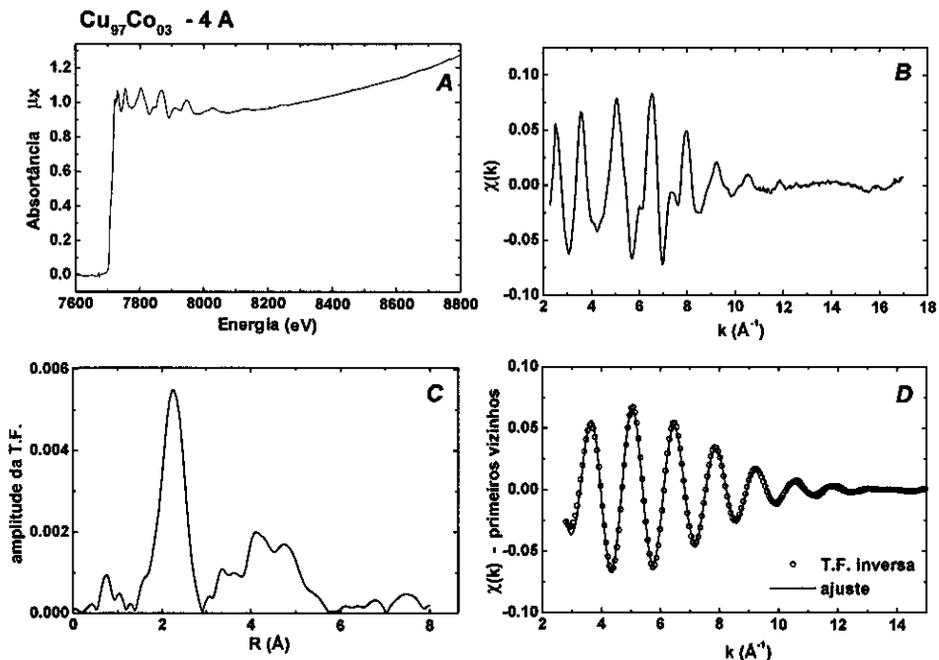
$E_{\text{normaliz.}}$	7818,08	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,2768	
E_0	7705,7	eV
N	$10,2 \pm 0,8$	átomos
d	$2,552 \pm 0,008$	\AA
$\Delta\sigma^2$	253,1	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	2,4	eV
χ^2	0,87	
resíduo	5,10	%
k_i	2,77	\AA^{-1}
k_f	16,90	\AA^{-1}
R_i	1,69	\AA
R_f	2,68	\AA

1.2- Cu₉₇Co₀₃ - 2 A



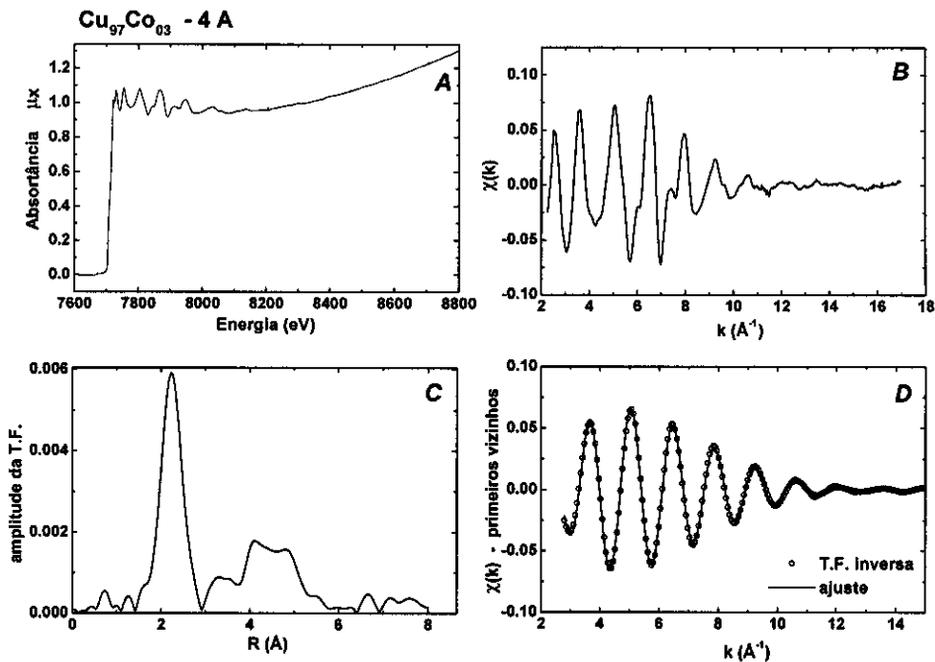
$E_{\text{normaliz.}}$	7816,13	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,2770	
E_0	7704,6	eV
N	$9,9 \pm 0,7$	átomos
d	$2,557 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1728	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	2,2	eV
χ^2	1,98	
resíduo	6,23	%
k_i	2,75	\AA^{-1}
k_f	14,45	\AA^{-1}
R_i	1,72	\AA
R_f	2,74	\AA

1.3- Cu₉₇Co₀₃ - 4 A



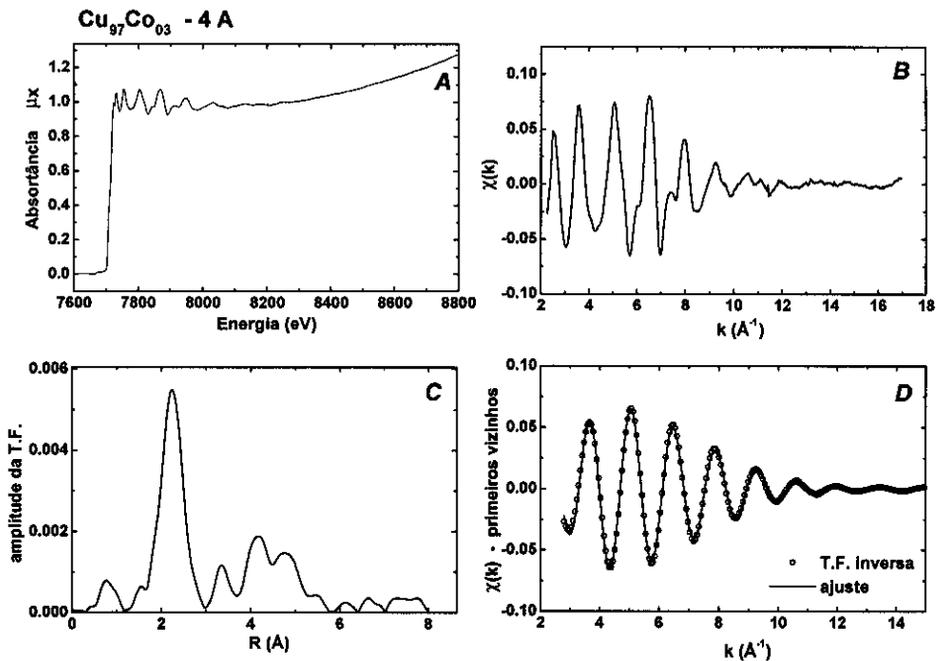
$E_{normaliz.}$	7818,08	eV
$Valor_{normaliz.}$	0,2592	
E_0	7706,0	eV
N	$9,2 \pm 0,6$	átomos
d	$2,555 \pm 0,006$	Å
$\Delta\sigma^2$	677	10^{-6} Å^2
$E_{0_{deslocado}}$	2,1	eV
χ^2	3,02	
$resíduo$	8,03	%
k_i	2,78	Å ⁻¹
k_f	16,95	Å ⁻¹
R_i	1,72	Å
R_f	2,70	Å

1.4- Cu₉₇Co₀₃ - 4,5 A



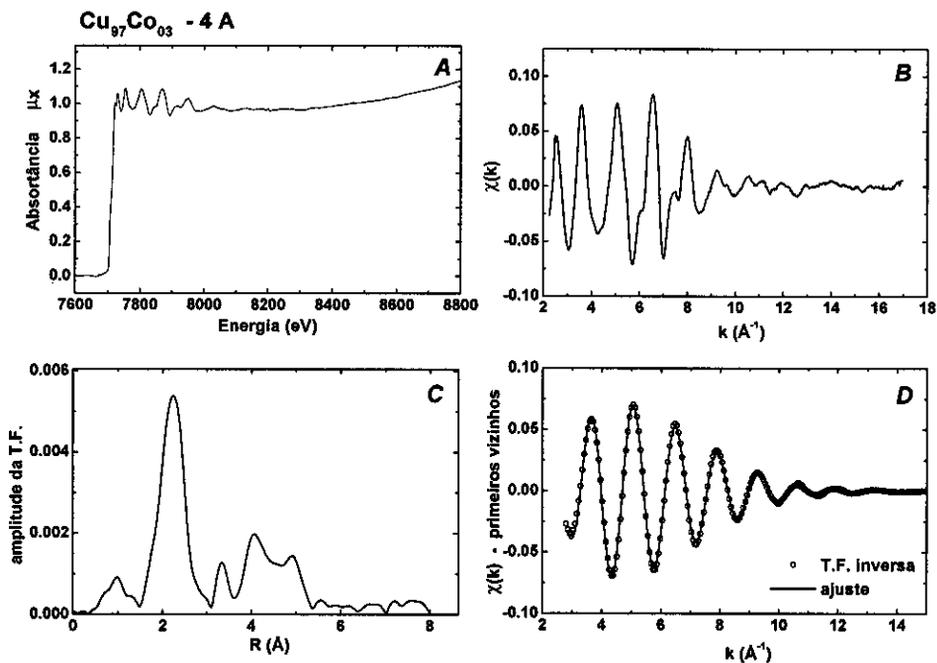
$E_{\text{normaliz.}}$	7817,93	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,2628	
E_0	7706,1	eV
N	$9,0 \pm 0,6$	átomos
d	$2,563 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	320	10^{-6} \AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	2,8	eV
χ^2	2,10	
resíduo	6,51	%
k_i	2,78	\AA^{-1}
k_f	16,94	\AA^{-1}
R_i	1,76	\AA
R_f	2,72	\AA

1.5- Cu₉₇Co₀₃ - 5 A



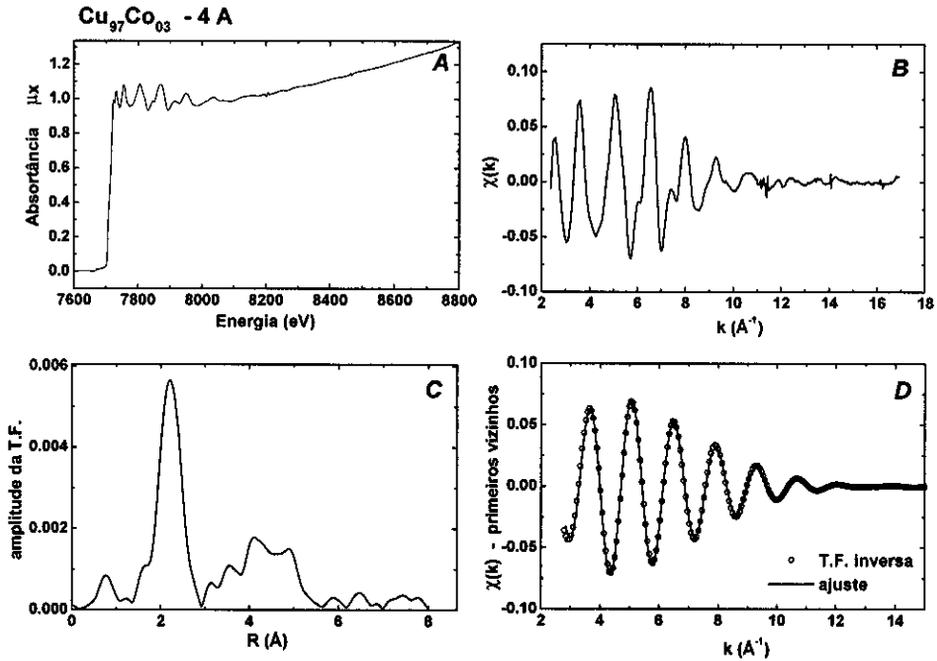
$E_{normaliz.}$	7817,78	eV
$Valor_{normaliz.}$	0,2908	
E_0	7706,3	eV
N	$9,2 \pm 0,6$	átomos
d	$2,556 \pm 0,006$	Å
$\Delta\sigma^2$	1031	10^{-6} Å^2
$E_{0_{deslocado}}$	2,5	eV
χ^2	1,25	
$resíduo$	5,26	%
k_i	2,77	Å ⁻¹
k_f	16,94	Å ⁻¹
R_i	1,72	Å
R_f	2,73	Å

1.6- Cu₉₇Co₀₃ - 5,5 A



$E_{\text{normaliz.}}$	7819,87	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,2598	
E_0	7706,4	eV
N	$10,1 \pm 0,7$	átomos
d	$2,546 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1722	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	1,8	eV
χ^2	1,68	
resíduo	5,65	%
k_i	2,75	\AA^{-1}
k_f	16,94	\AA^{-1}
R_i	1,71	\AA
R_f	2,71	\AA

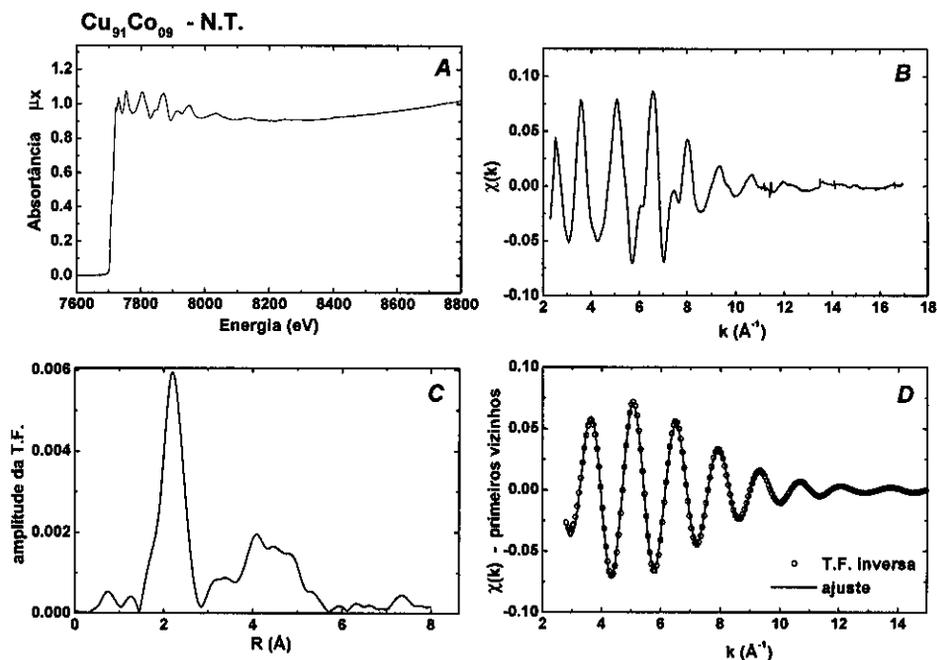
1.7- Cu₉₇Co₀₃ - 6 A



$E_{\text{normaliz.}}$	7820,02	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,2805	
E_0	7706,5	eV
N	$10,6 \pm 0,7$	átomos
d	$2,543 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	2203	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	1,9	eV
χ^2	2,98	
$\text{res\acute{a}duo}$	6,77	%
k_i	2,76	\AA^{-1}
k_f	16,94	\AA^{-1}
R_i	1,76	\AA
R_f	2,69	\AA

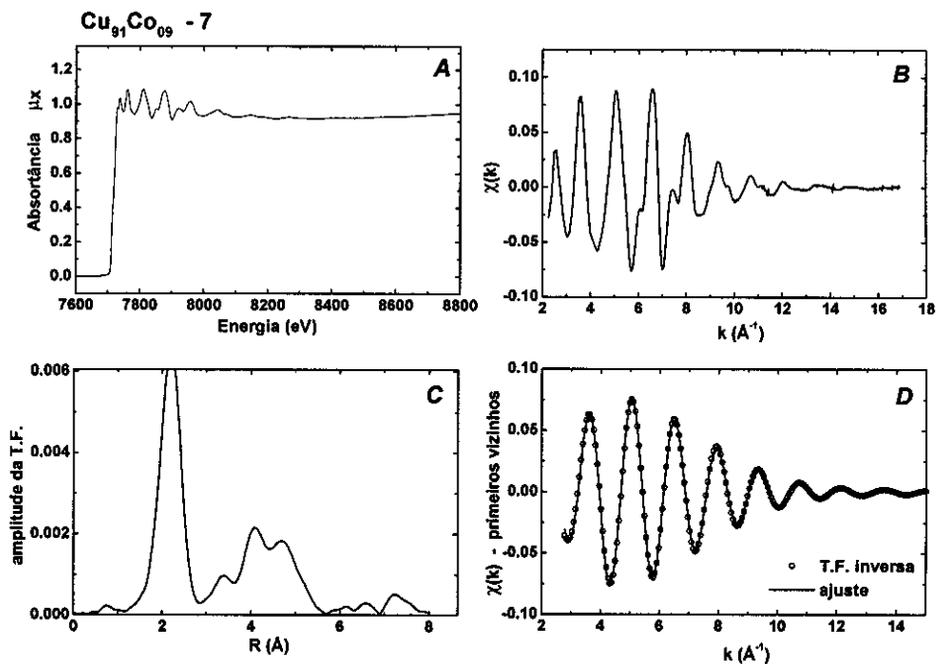
2- Resultados para a série $\text{Cu}_{91}\text{Co}_{09}$

2.1- $\text{Cu}_{91}\text{Co}_{09}$ - não tratado



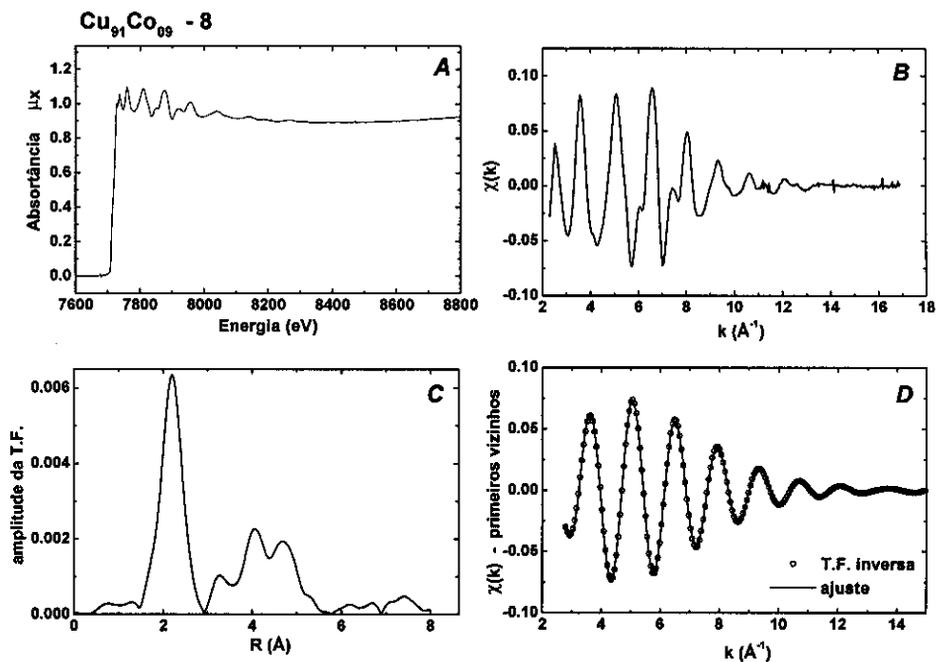
$E_{\text{normaliz.}}$	7815,98	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,8331	
E_0	7705,7	eV
N	$9,9 \pm 0,7$	átomos
d	$2,532 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1206	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	0,9	eV
χ^2	1,31	
resíduo	4,87	%
k_i	2,76	\AA^{-1}
k_f	16,95	\AA^{-1}
R_i	1,63	\AA
R_f	2,69	\AA

2.2- $\text{Cu}_{91}\text{Co}_9$ - 7 A



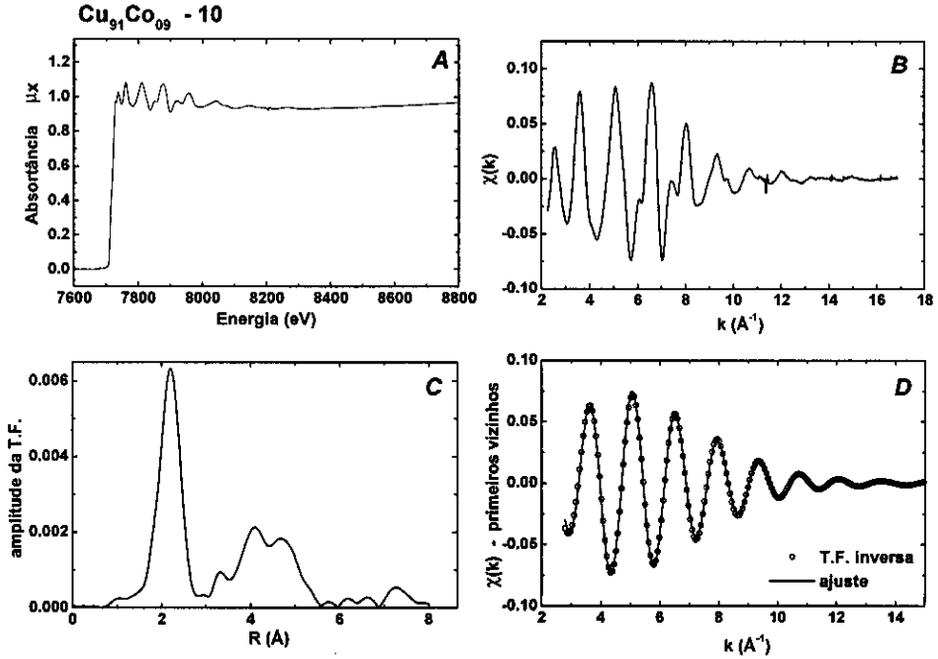
$E_{\text{normaliz.}}$	7824,06	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	1,2697	
E_0	7712,6	eV
N	$11,7 \pm 0,8$	átomos
d	$2,521 \pm 0,007$	\AA
$\Delta\sigma^2$	649	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{destacado}}}$	0,5	eV
χ^2	1,36	
resíduo	5,19	%
k_i	2,74	\AA^{-1}
k_f	16,89	\AA^{-1}
R_i	1,66	\AA
R_f	2,70	\AA

2.3- Cu₉₁Co₉ - 8 A



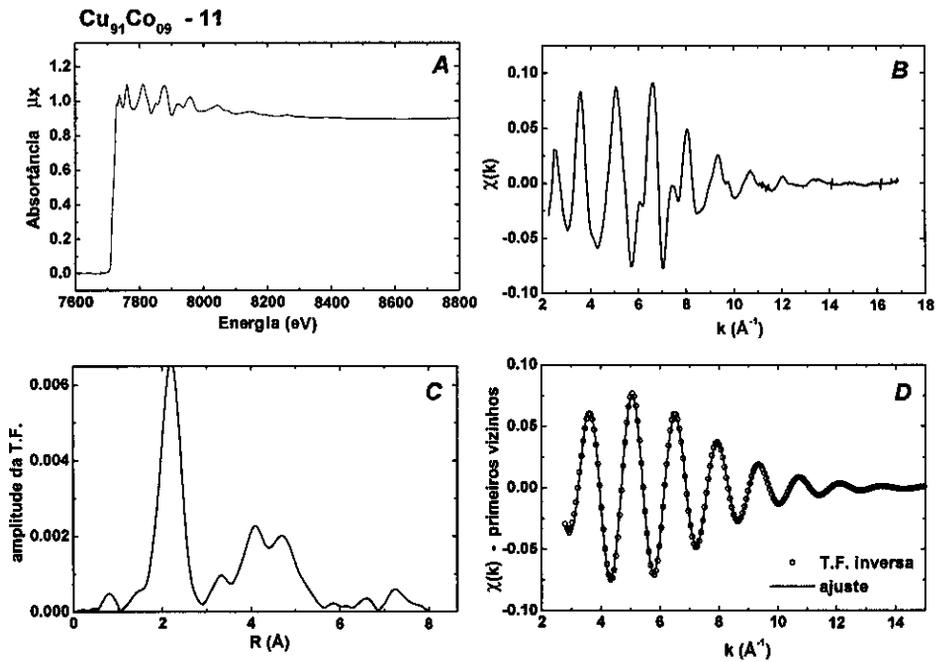
$E_{\text{normaliz.}}$	7824,21	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,92636	
E_0	7711,7	eV
N	$11,3 \pm 0,8$	átomos
d	$2,522 \pm 0,007$	\AA
$\Delta\sigma^2$	663	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	0,7	eV
χ^2	0,83	
resíduo	4,47	%
k_i	2,73	\AA^{-1}
k_f	16,85	\AA^{-1}
R_i	1,64	\AA
R_f	2,64	\AA

2.4- $\text{Cu}_{91}\text{Co}_{9}$ - 10 A



$E_{\text{normaliz.}}$	7824,21	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,9264	
E_0	7712,4	eV
N	$11,4 \pm 0,9$	átomos
d	$2,519 \pm 0,007$	\AA
$\Delta\sigma^2$	892	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	0,7	eV
χ^2	1,29	
resíduo	5,05	%
k_i	2,75	\AA^{-1}
k_f	16,89	\AA^{-1}
R_i	1,68	\AA
R_f	2,66	\AA

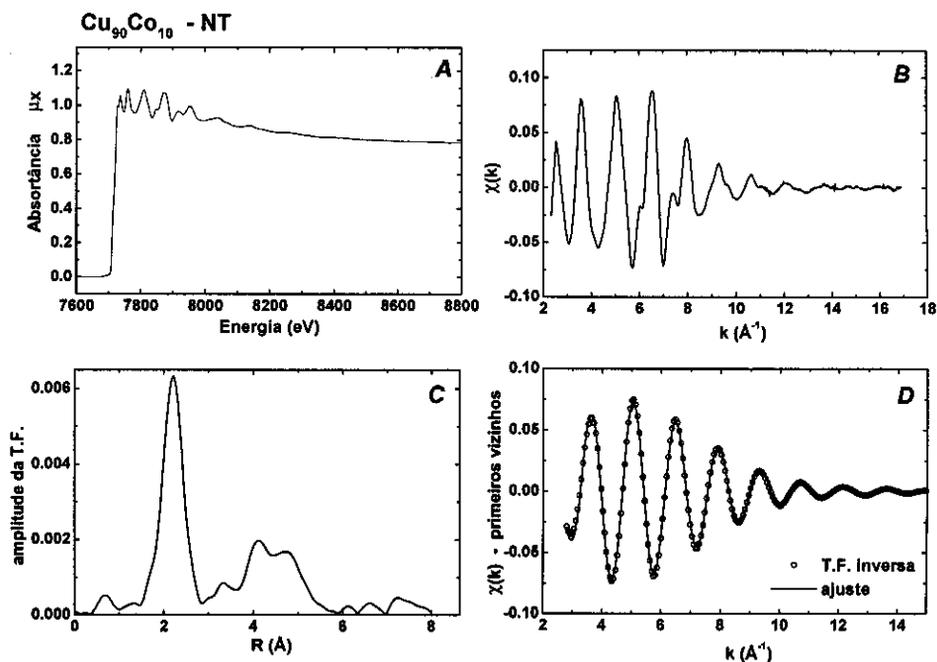
2.5- Cu₉₁Co₉ - 11 A



$E_{normaliz.}$	7826,01	eV
$Valor_{normaliz.}$	1,0383	
E_0	7712,4	eV
N	$11,3 \pm 0,8$	átomos
d	$2,517 \pm 0,007$	Å
$\Delta\sigma^2$	234	10^{-6} Å^2
$E_{0_{deslocado}}$	0,4	eV
χ^2	1,59	
$resíduo$	5,41	%
k_i	2,75	Å ⁻¹
k_f	16,90	Å ⁻¹
R_i	1,57	Å
R_f	2,68	Å

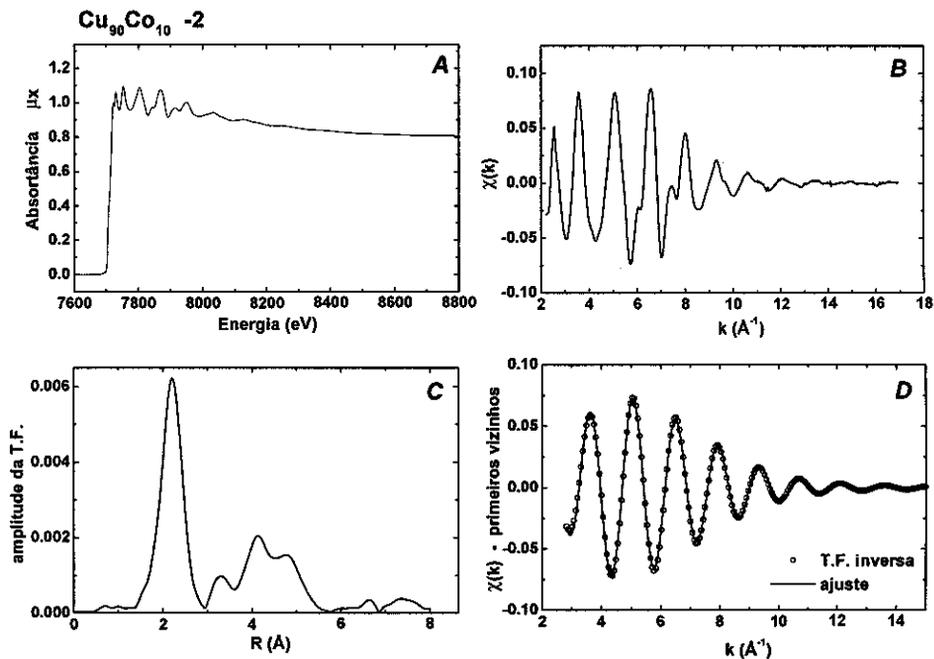
3- Resultados para a série $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$

3.1- $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ - não tratado



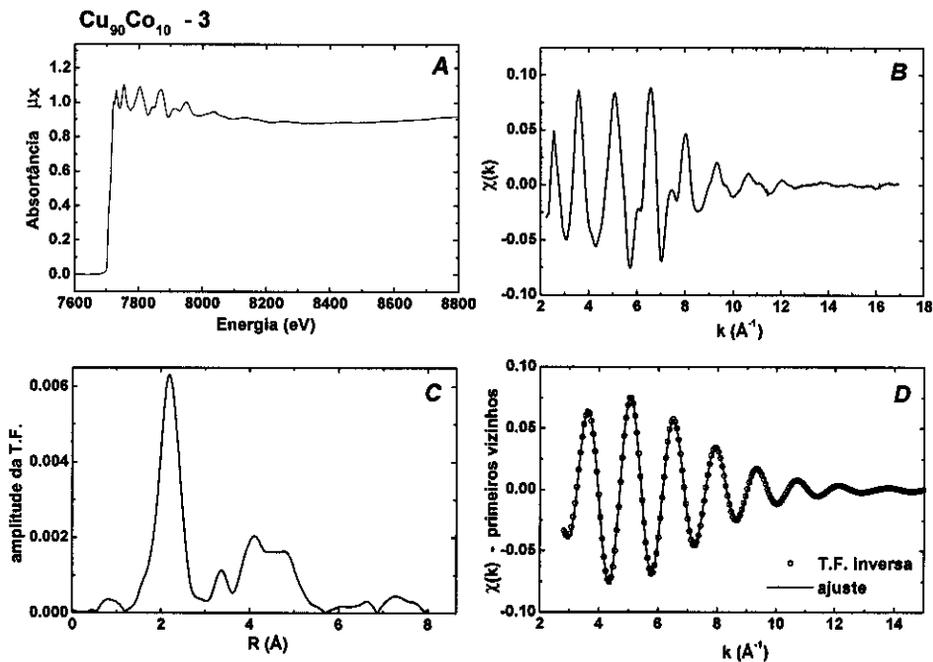
$E_{normaliz.}$	7818,08	eV
$Valor_{normaliz.}$	0,6061	
E_0	7704,4	eV
N	$11,3 \pm 0,9$	átomos
d	$2,533 \pm 0,007$	Å
$\Delta\sigma^2$	695	10^{-6} Å^2
$E_{0_{deslocado}}$	1,4	eV
χ^2	1,51	
$resíduo$	7,79	%
k_i	2,78	Å ⁻¹
k_f	16,90	Å ⁻¹
R_i	1,65	Å
R_f	2,73	Å

3.2- Cu₉₀Co₁₀ - 2 A



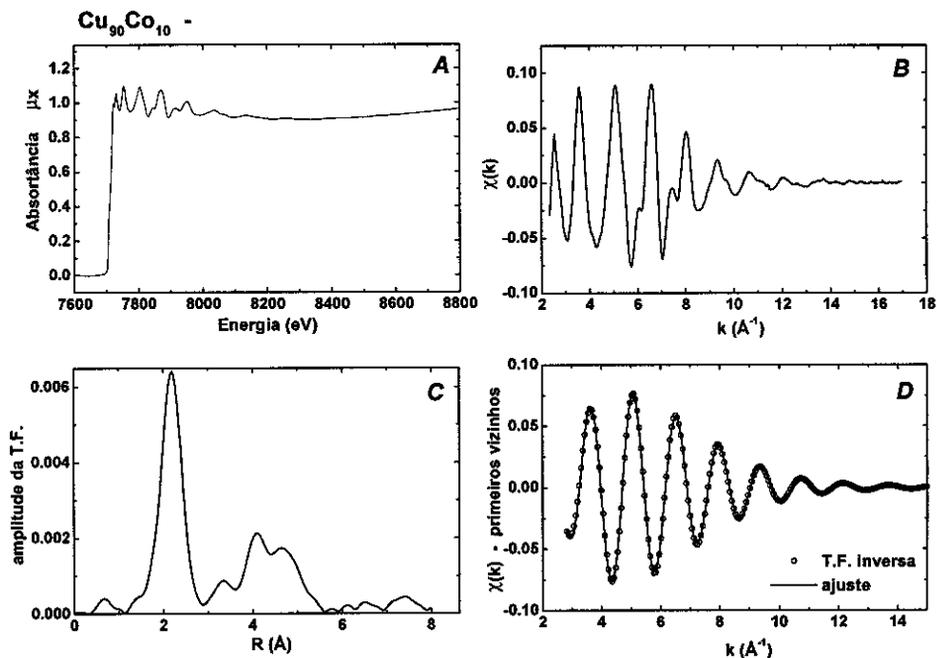
$E_{normaliz.}$	7817,93	eV
$Valor_{normaliz.}$	0,6648	
E_0	7711,5	eV
N	$10,2 \pm 0,9$	átomos
d	$2,533 \pm 0,007$	Å
$\Delta\sigma^2$	1185	10^{-6} Å^2
$E_{0deslocado}$	0,9	eV
χ^2	0,29	
$resíduo$	2,76	%
k_i	2,78	Å ⁻¹
k_f	16,90	Å ⁻¹
R_i	1,65	Å
R_f	2,73	Å

3.3- Cu₉₀Co₁₀ - 3 A



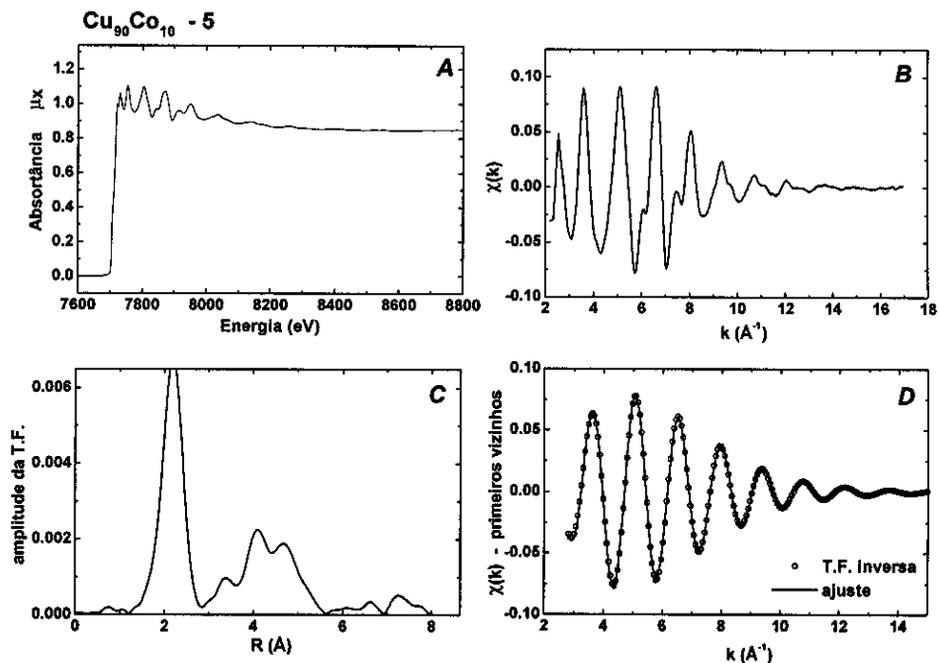
$E_{normaliz.}$	7818,08	eV
$Valor_{normaliz.}$	0,6225	
E_0	7705,23	eV
N	$10,8 \pm 0,9$	átomos
d	$2,529 \pm 0,007$	Å
$\Delta\sigma^2$	1699	10^{-6} Å^2
$E_{0_{deslocado}}$	0,6	eV
χ^2	0,21	
$resíduo$	1,87	%
k_i	2,76	Å ⁻¹
k_f	16,95	Å ⁻¹
R_i	1,61	Å
R_f	2,67	Å

3.4- Cu₉₀Co₁₀ - 4 A



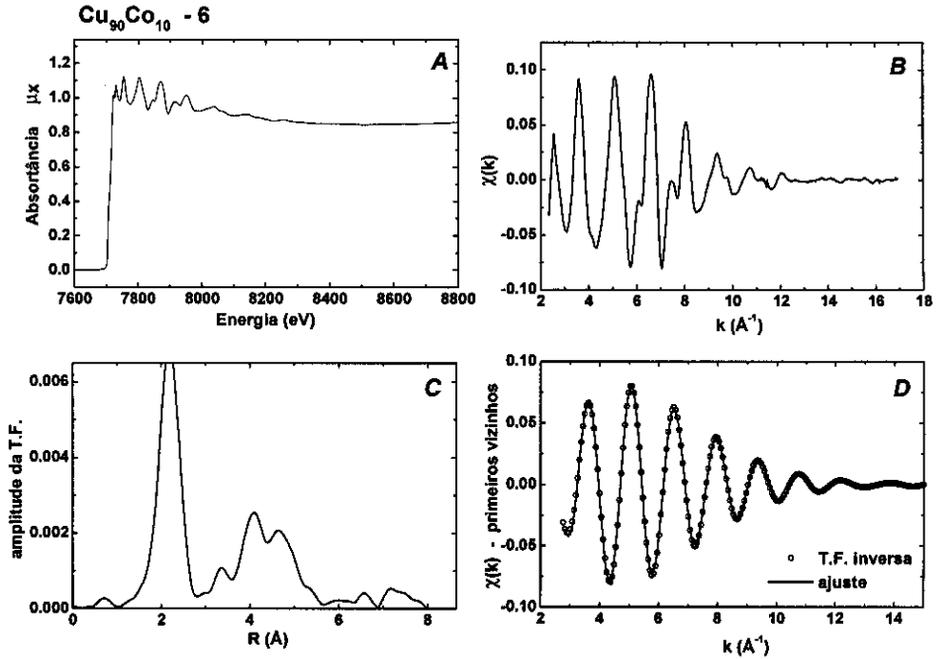
$E_{\text{normaliz.}}$	7818,08	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,6325	
E_0	7705,2	eV
N	$11,0 \pm 0,8$	átomos
d	$2,525 \pm 0,007$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1650	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	0,7	eV
χ^2	0,18	
resíduo	2,00	%
k_i	2,77	\AA^{-1}
k_f	16,95	\AA^{-1}
R_i	1,60	\AA
R_f	2,67	\AA

3.5- Cu₉₀Co₁₀ - 5 A



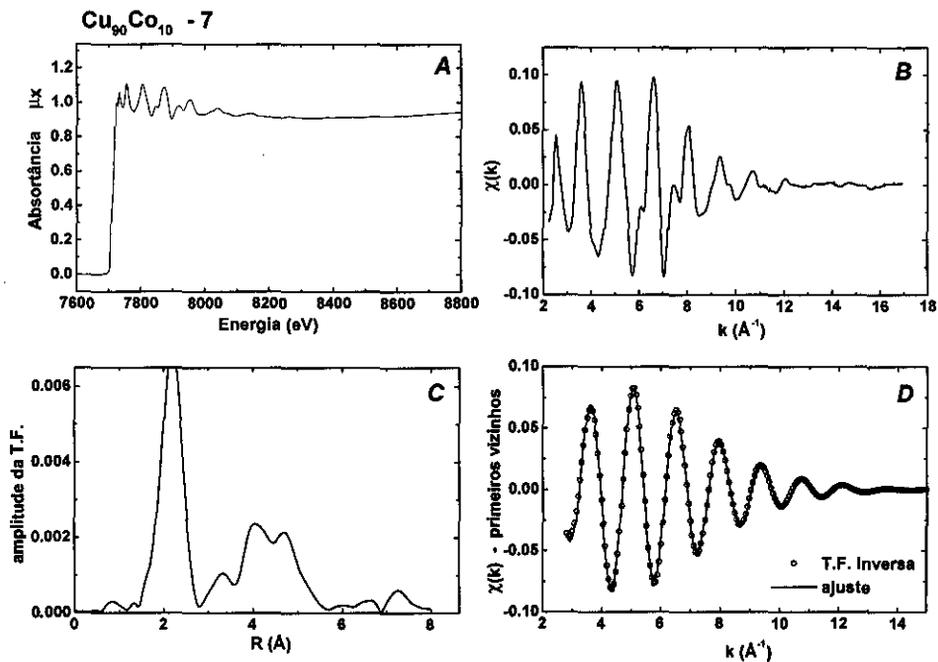
$E_{normaliz.}$	7818,08	eV
$Valor_{normaliz.}$	0,6245	
E_0	7705,3	eV
N	$10,8 \pm 0,8$	átomos
d	$2,522 \pm 0,006$	Å
$\Delta\sigma^2$	951	10^{-6} Å^2
$E_{0destacado}$	0,3	eV
χ^2	0,22	
$resíduo$	2,20	%
k_i	2,76	Å ⁻¹
k_f	16,95	Å ⁻¹
R_i	1,60	Å
R_f	2,68	Å

3.6- Cu₉₀Co₁₀ - 6 A



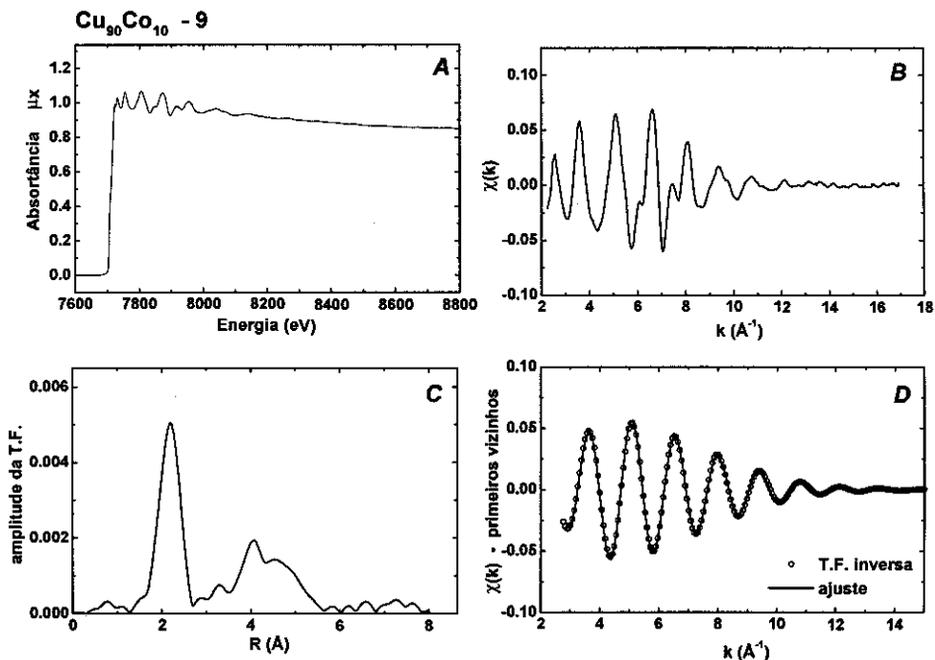
$E_{\text{normaliz.}}$	7819,87	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,6320	
E_0	7705,1	eV
N	$11,2 \pm 0,8$	átomos
d	$2,523 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1085	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	0,4	eV
χ^2	0,42	
resíduo	2,87	%
k_i	2,75	\AA^{-1}
k_f	16,95	\AA^{-1}
R_i	1,58	\AA
R_f	2,67	\AA

3.7- Cu₉₀Co₁₀ - 7 A



$E_{\text{normaliz.}}$	7819,87	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,6463	
E_0	7706,7	eV
N	$11,4 \pm 0,8$	átomos
d	$2,519 \pm 0,006$	Å
$\Delta\sigma^2$	943,5	10^{-6} Å^2
$E_{0\text{deslocado}}$	0,2	eV
χ^2	0,24	
resíduo	2,22	%
k_i	2,76	Å ⁻¹
k_f	16,94	Å ⁻¹
R_i	1,70	Å
R_f	2,63	Å

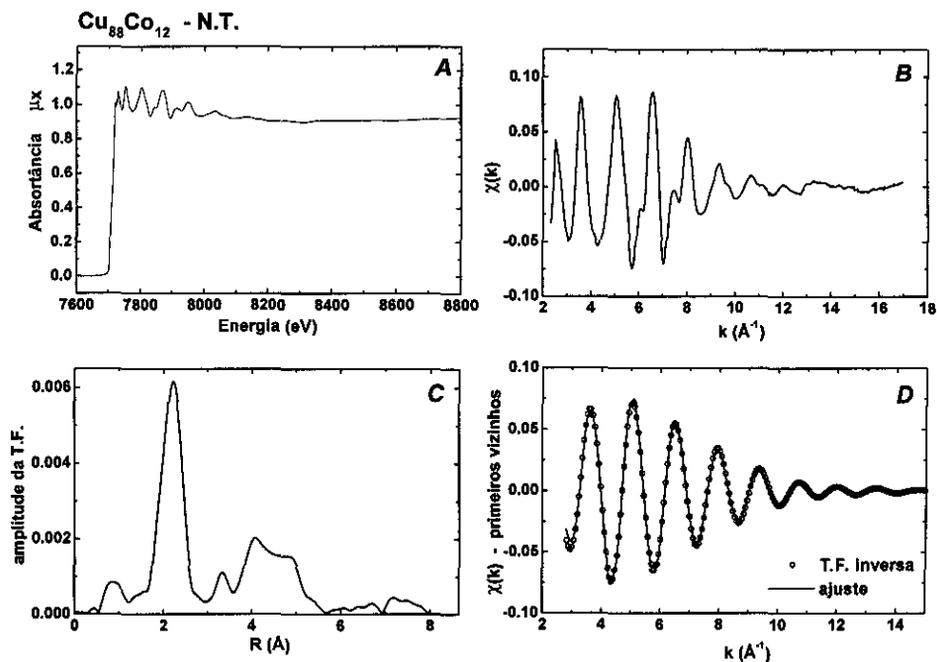
3.8- Cu₉₀Co₁₀ - 9 A



$E_{\text{normaliz.}}$	7819,87	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	2,1979	
E_0	7706,6	eV
N	$7,64 \pm 0,7$	átomos
d	$2,518 \pm 0,009$	\AA
$\Delta\sigma^2$	627	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	0,6	eV
χ^2	1,14	
resíduo	6,17	%
k_i	2,76	\AA^{-1}
k_f	16,94	\AA^{-1}
R_i	1,70	\AA
R_f	2,63	\AA

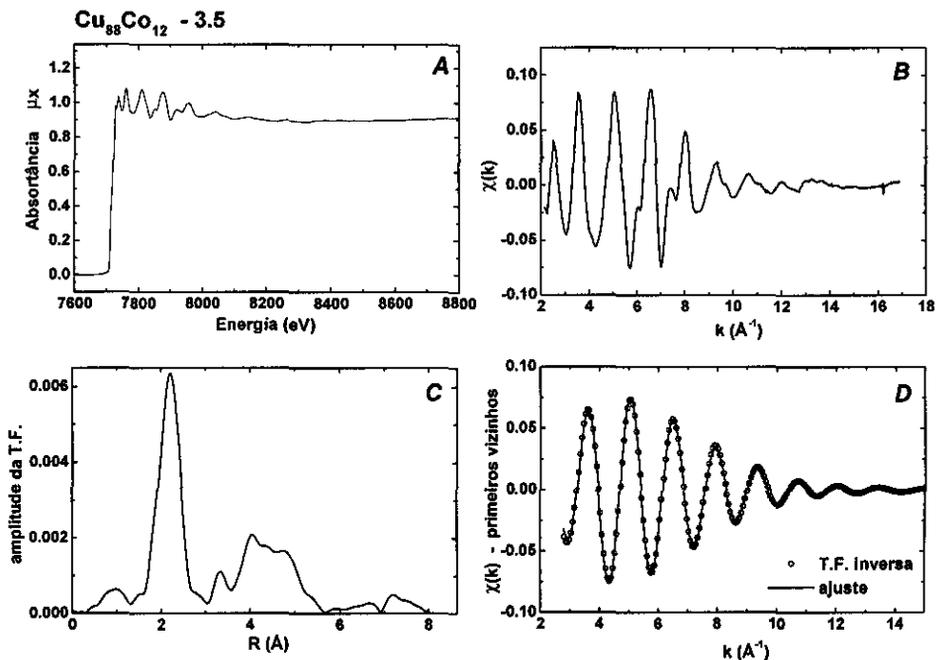
4- Resultados para a série $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$

4.1- $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ – não tratado



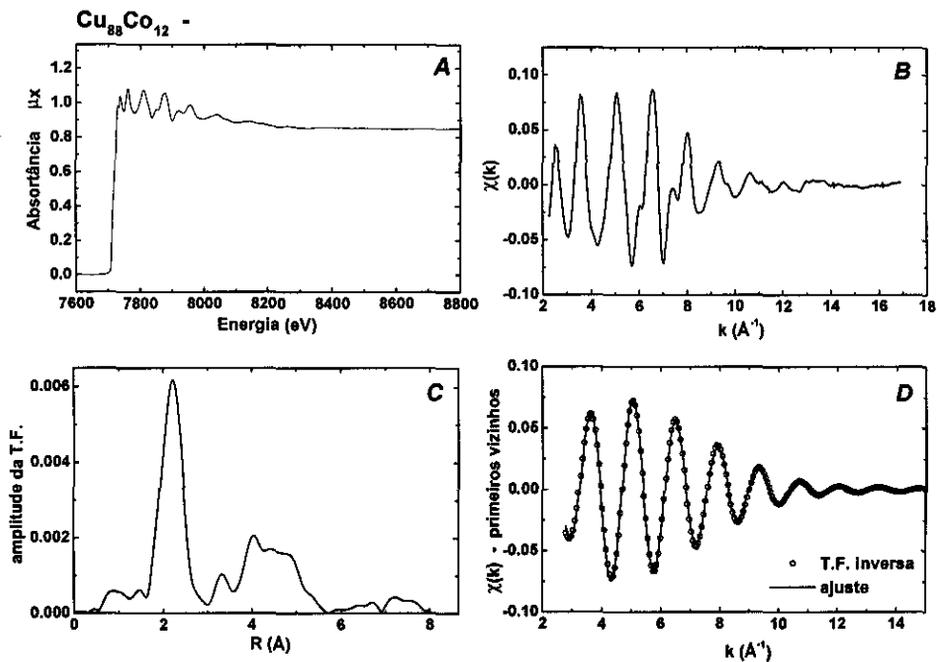
$E_{\text{normaliz.}}$	7820,02	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	1,0470	
E_0	7705,5	eV
N	$11,0 \pm 0,7$	átomos
d	$2,530 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	212	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{destocado}}$	1,1	eV
χ^2	4,71	
resíduo	7,45	%
k_i	2,77	\AA^{-1}
k_f	16,95	\AA^{-1}
R_i	1,67	\AA
R_f	2,61	\AA

4.2- Cu₈₈Co₁₂ – 3,5 A



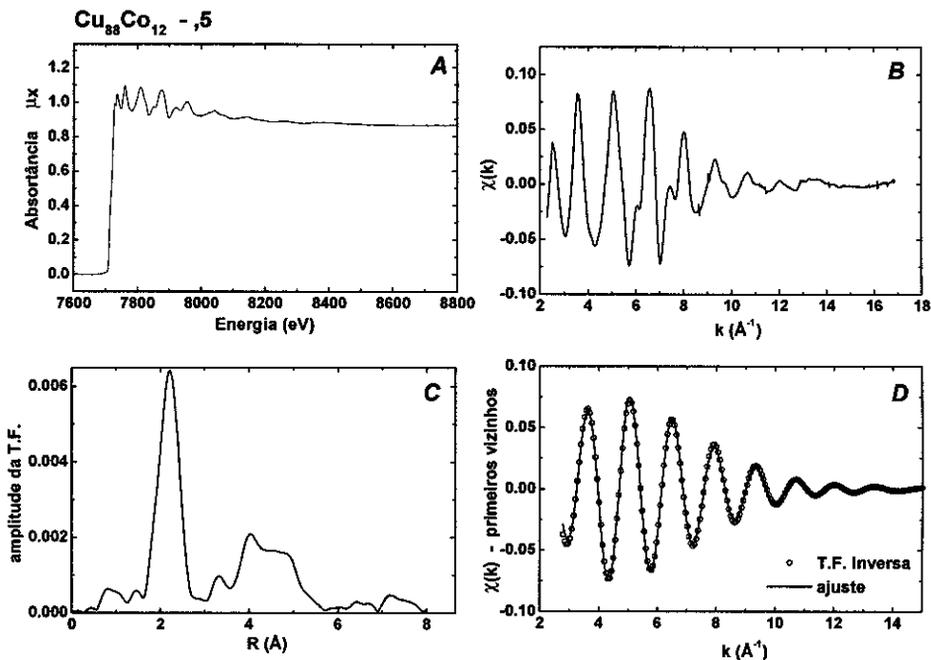
$E_{\text{normaliz.}}$	7821,97	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,9924	
E_0	7712,1	eV
N	$11,9 \pm 0,8$	átomos
d	$2,525 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1134	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{destacado}}}$	0,7	eV
χ^2	1,46	
resíduo	5,04	%
k_i	2,77	\AA^{-1}
k_f	16,90	\AA^{-1}
R_i	1,69	\AA
R_f	2,66	\AA

4.3- Cu₈₈Co₁₂ - 4 A



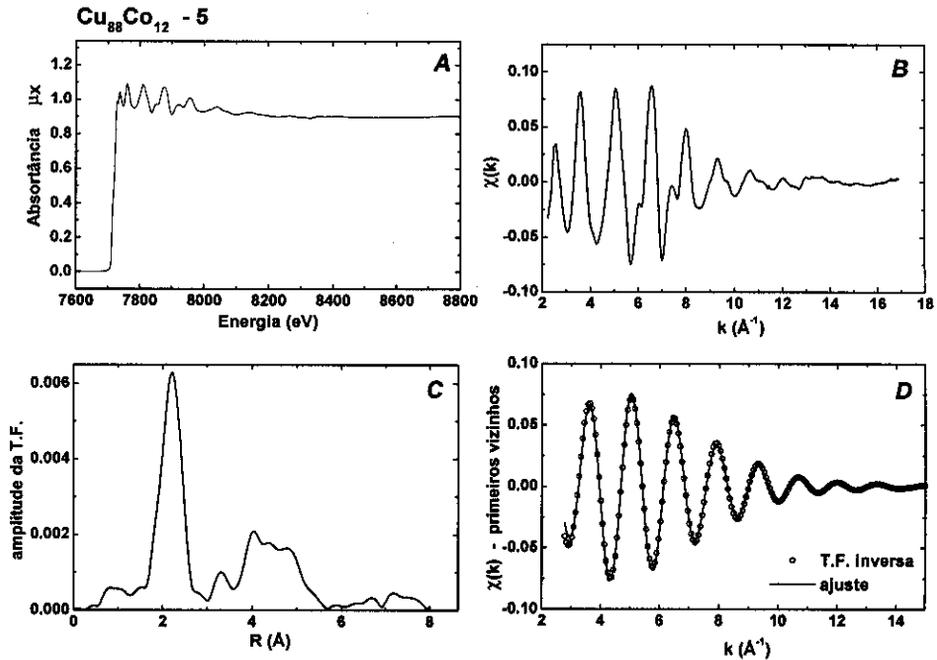
$E_{\text{normaliz.}}$	7821,97	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,9812	
E_0	7712,2	eV
N	$11,4 \pm 0,8$	átomos
d	$2,529 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	867	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	1,0	eV
χ^2	1,83	
resíduo	5,71	%
k_i	2,79	\AA^{-1}
k_f	16,85	\AA^{-1}
R_i	1,69	\AA
R_f	2,71	\AA

4.4- $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ - 4,5 A



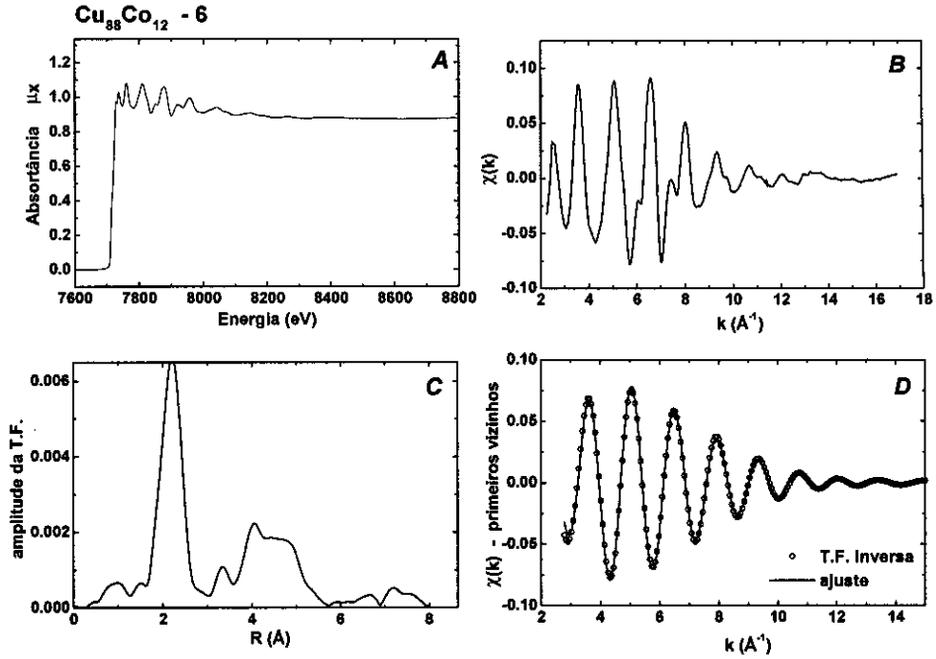
$E_{\text{normaliz.}}$	7824,06	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	1,0325	
E_0	7712,0	eV
N	$11,7 \pm 0,8$	átomos
d	$2,526 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1075	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	1,0	eV
χ^2	4,71	
resíduo	5,63	%
k_i	2,74	\AA^{-1}
k_f	16,90	\AA^{-1}
R_i	1,69	\AA
R_f	2,64	\AA

4.5- Cu₈₈Co₁₂ - 5 A



$E_{\text{normaliz.}}$	7824,06	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	0,9783	
E_0	7712,7	eV
N	$12,3 \pm 0,8$	átomos
d	$2,528 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1680	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	0,94,7	eV
χ^2	3,37	
resíduo	6,61	%
k_i	2,77	\AA^{-1}
k_f	16,83	\AA^{-1}
R_i	1,70	\AA
R_f	2,65	\AA

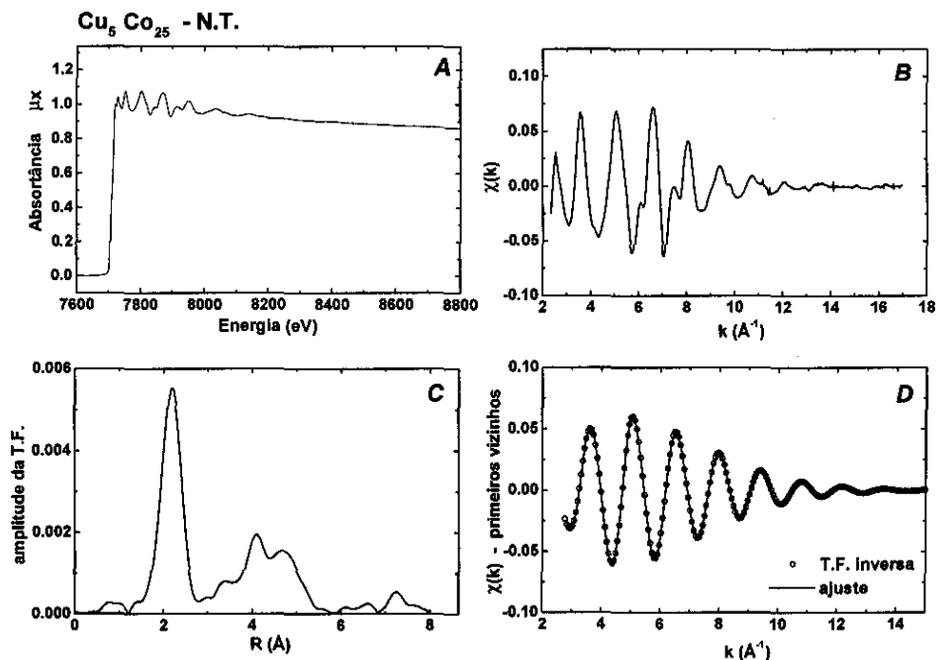
4.6- Cu₈₈Co₁₂ - 6 A



$E_{\text{normaliz.}}$	7821,97	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	1,0787	
E_0	7712,5	eV
N	$12,4 \pm 0,7$	átomos
d	$2,525 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	1278	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	0,8	eV
χ^2	4,71	
resíduo	6,30	%
k_i	2,75	\AA^{-1}
k_f	16,89	\AA^{-1}
R_i	1,70	\AA
R_f	2,66	\AA

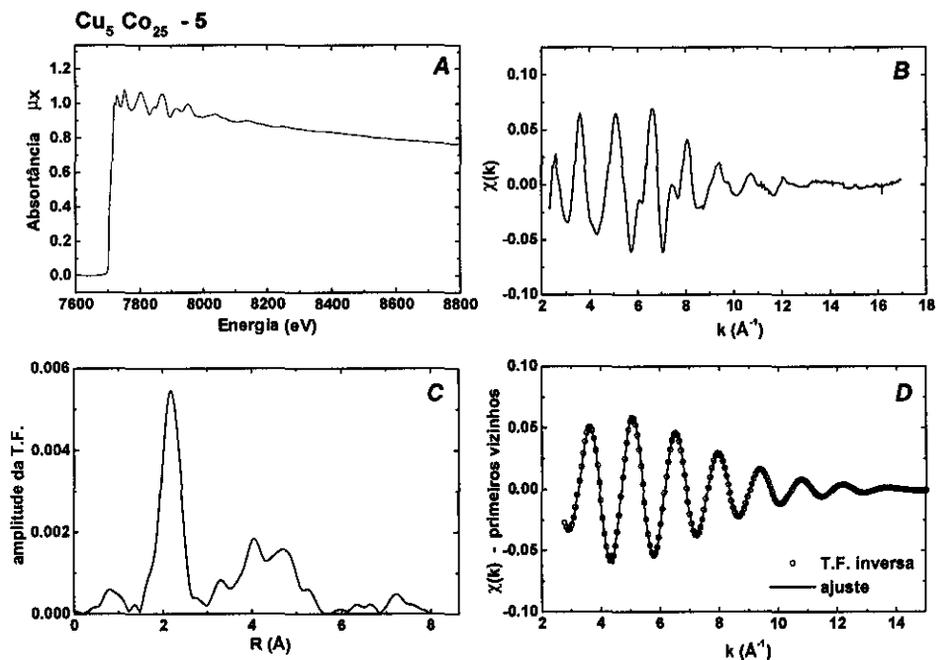
5- Resultados para a série $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$

5.1- $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ – não tratado



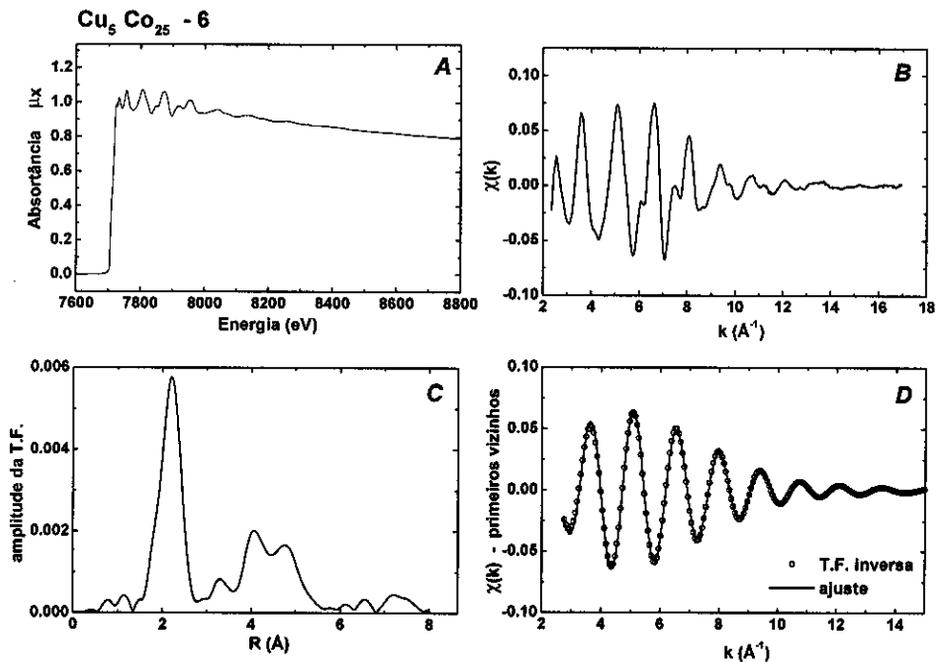
$E_{\text{normaliz.}}$	7820,02	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	2,4872	
E_0	7705,2	eV
N	$8,2 \pm 0,6$	átomos
d	$2,517 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	442	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	0,4	eV
χ^2	0,52	
resíduo	3,16	%
k_i	2,74	\AA^{-1}
k_f	16,95	\AA^{-1}
R_i	1,61	\AA
R_f	2,65	\AA

5.2- Cu₇₅Co₂₅ - 5 A



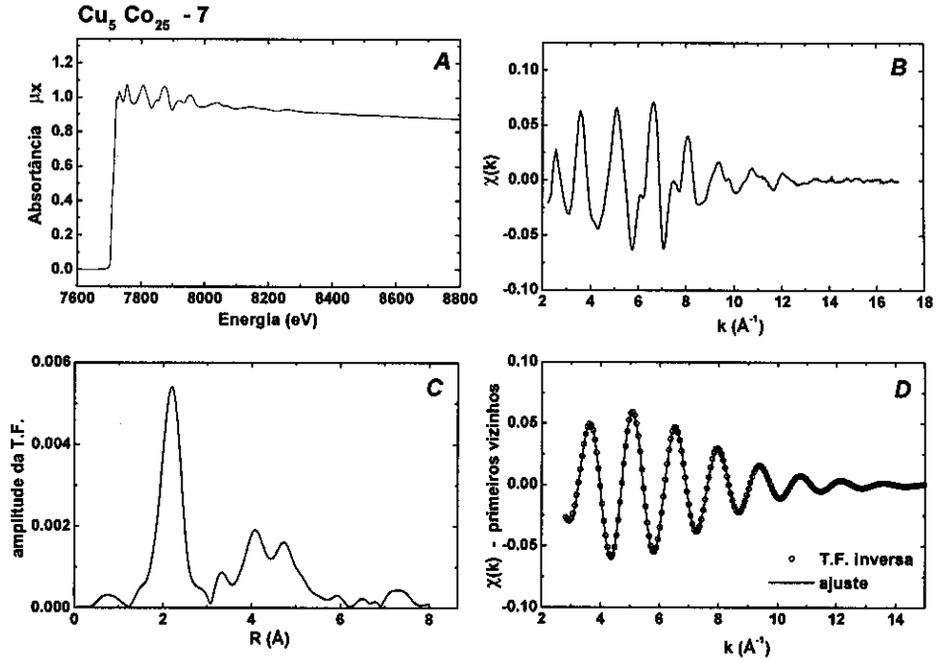
$E_{\text{normaliz.}}$	7819,87	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	1,9966	
E_0	7704,9	eV
N	$8,2 \pm 0,6$	átomos
d	$2,519 \pm 0,007$	\AA
$\Delta\sigma^2$	757	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	0,2	eV
χ^2	1,84	
resíduo	6,31	%
k_i	2,78	\AA^{-1}
k_f	16,90	\AA^{-1}
R_i	1,65	\AA
R_f	2,62	\AA

5.3- $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ - 6 A



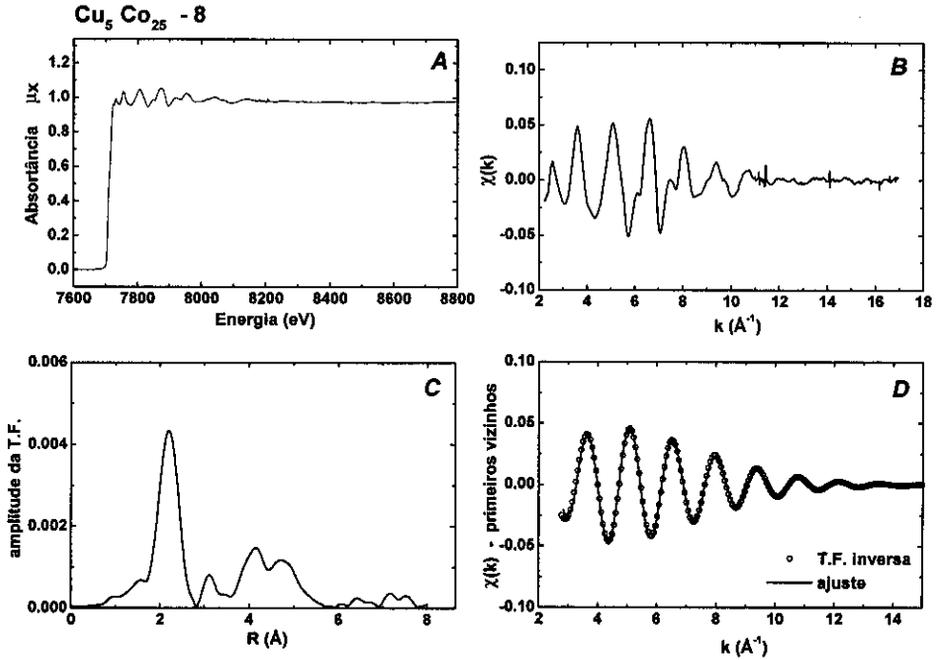
$E_{\text{normaliz.}}$	7819,87	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	2,9606	
E_0	7705,0	eV
N	$8,6 \pm 0,6$	átomos
d	$2,518 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	487	10^{-6}\AA^2
$E_{0_{\text{deslocado}}}$	0,4	eV
χ^2	0,55	
resíduo	3,60	%
k_i	2,75	\AA^{-1}
k_f	16,94	\AA^{-1}
R_i	1,65	\AA
R_f	2,65	\AA

5.4- Cu₇₅Co₂₅ - 7 A



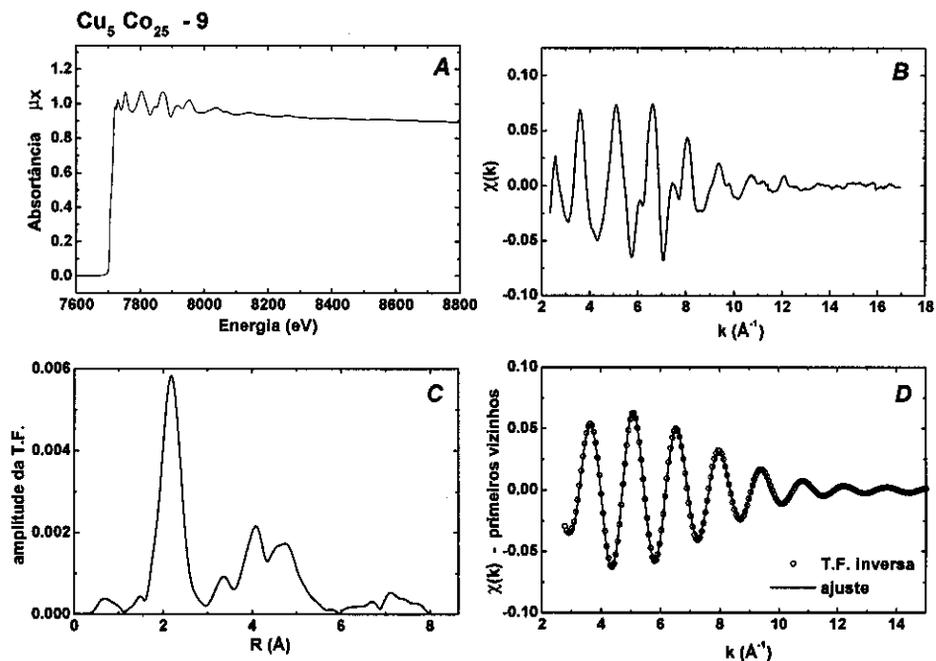
$E_{\text{normaliz.}}$	7819,87	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	2,5049	
E_0	7706,9	eV
N	$8,0 \pm 0,6$	átomos
d	$2,517 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	465	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{deslocado}}$	0,4	eV
χ^2	0,26	
resíduo	2,50	%
k_i	2,79	\AA^{-1}
k_f	16,94	\AA^{-1}
R_i	1,63	\AA
R_f	2,65	\AA

5.5- Cu₇₅Co₂₅ - 8 A



$E_{normaliz.}$	7818,08	eV
$Valor_{normaliz.}$	1,8819	
E_0	7706,8	eV
N	$6,4 \pm 0,7$	átomos
d	$2,521 \pm 0,009$	Å
$\Delta\sigma^2$	542	10^{-6} Å^2
$E_{0_{destacado}}$	0,9	eV
χ^2	1,90	
$resíduo$	6,48	%
k_i	2,74	Å ⁻¹
k_f	16,94	Å ⁻¹
R_i	1,70	Å
R_f	2,67	Å

5.6- Cu₇₅Co₂₅ - 9 A



$E_{\text{normaliz.}}$	7818,08	eV
$\text{Valor}_{\text{normaliz.}}$	2,3582	
E_0	7704,8	eV
N	$8,65 \pm 0,6$	átomos
d	$2,519 \pm 0,006$	\AA
$\Delta\sigma^2$	640	10^{-6}\AA^2
$E_{0\text{destocado}}$	0,8	eV
χ^2	1,65	
resíduo	6,01	%
k_i	2,75	\AA^{-1}
k_f	16,95	\AA^{-1}
R_i	1,68	\AA
R_f	2,68	\AA

5 Referências Bibliográficas

- [1] C. L. Chien. Granular magnetic solids. *J. Appl. Phys.*, 69(8):5267–5272, 1991.
- [2] 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.
- [3] 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(10):6817–6819, 1994.
- [4] P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai. Giant magnetoresistance in Joule heated Cu-Co ribbons. *J. Mag. Mag. Mater.*, (140-144):617–618, 1995.
- [5] 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(25):3745–3748, 1992.
- [6] 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(10):5320–5325, 1993.
- [7] J. Bernardi, A. Hutten, and G. Thomas. Electron Microscopy of Giant Magnetoresistive Granular Au-Co Alloys. *J. Mag. Mag. Mater.*, 158:153–155, 1996.
- [8] B. Dieny, S. Sankar, M. R. McCartney, D. J. Smith, P. Bayle-Guillemaud, and A. E. Berkowitz. Spin-dependent tunneling in discontinuous metal/insulator multilayers. *J. Mag. Mag. Mater.*, 185:283–292, 1998.
- [9] J. S. Moodera and L. R. Kinder. Ferromagnetic-insulator-ferromagnetic tunneling: Spin-dependent tunneling and large magnetoresistance in trilayer junctions. *J. Appl. Phys.*, 79(8):4724–4729, 1996.
- [10] C. L. Chien, J. Q. Xiao, and J. S. Jiang. Giant negative magnetoresistance in granular ferromagnetic systems. *J. Appl. Phys.*, 73(10):5309–5314, 1993.
- [11] J. Q. Xiao, J. Samuel Jiang, and C. L. Chien. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 68(25):3749–3752, 1992.
- [12] 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.
- [13] Y. Ueda, S. Ikeda, and S. Chikazawa. Magnettransport and magnetic properties of mechanically alloyed $\text{Co}_x\text{Cu}_{(100-x)}$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35:3414–3418, 1996.
- [14] L. Dimesso and H. Hahn. Structure and magnetoresistance effect in granular Ag-Ni alloys prepared by gas flow condensation technique. *J. Appl. Phys.*, 84(2):953–957, 1998.
- [15] C. Peng and D. Dai. Magnetic properties and magnetoresistance in granular Fe-Cu alloys. *J. Appl. Phys.*, 76(5):2986–2990, 1994.
- [16] 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.
- [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(6):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.
- 9] P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, and F. Vinai. DC Joule heating of amorphous metallic ribbons: Experimental aspects and model. *Rev. Sci. Instrum.*, 64(4):1053–1060, 1993.
 - 0] B. D. Cullity. *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
 - 1] 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(8):5288–5291, 1996.
 - 2] A. E. Clark. Magnetoresistive materials. In D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings, and S. Mahajan, editors, *The Encyclopedia of Advanced Materials*, pages 1444–1448. Pergamon, 1994.
 - 3] M. Knobel, M. L. Sartorelli, and J. P. Sinnecker. Magnetoimpedance aftereffect in a soft magnetic amorphous wire. *Phys. Rev B*, 55(6):R3362–R3365, 1997.
 - 4] M. Knobel, J. Schoenmaker, J. P. Sinnecker, R. Sato Turtelli, R. Grossinger, W. Hofstetter, and H. Sassik. Giant magneto-impedance in nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ and $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ribbons. *Mat. Sci. Eng. A*, 226-228:546–549, 1997.
 - 5] F. L. A. Machado, C. S. Martins, and S. M. Rezende. Giant magnetoimpedance in ferromagnetic alloy $\text{Co}_{(75-x)}\text{Fe}_x\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. *Phys. Rev B*, 51(6):3926–3929, 1995.
 - 6] H. Sato, K. Honda, Y. Aoki, N. Kataoka, I. J. Kim, and K. Fukamichi. Transport properties in Co-Cu granular alloy. *J. Mag. Mag. Mater.*, 152:109–115, 1996.
 - 7] J. Shi, K. Pettit, E. Kita, S. S. P. Parkin, R. Nakatani, and M. B. Salamon. Field-dependent thermoelectric power and thermal conductivity in multilayered and granular giant magnetoresistive systems. *Phys. Rev B*, 54(21):15273–15283, 1996.
 - 8] 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(21):2472–2475, 1988.
 - 9] R. E. Camley and J. Barnas. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling. *Phys. Rev Lett.*, 63(6):664–667, 1989.
 - 0] 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.
 - 1] 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(8):5282–5287, 1996.
 - 2] P. M. Levy, S. Zhang, and A. Fert. Electrical conductivity of magnetic multilayered structures. *Phys. Rev Lett.*, 65(13):1643–1646, 1990.
 - 3] S. Zhang and P. Levy. Conductivity perpendicular to the plane of multilayered structures. *J. Appl. Phys.*, 69(8):4786–4788, 1991.
 - 4] S. Zhang and P. M. Levy. Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films. *J. Appl. Phys.*, 73(10):5315–5319, 1993.
 - 5] J. P. Bucher, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield. Magnetic properties of free cobalt clusters. *Phys. Rev Lett.*, 66(23):3052–3055, 1991.
 - 6] M. R. Parker, J. A. Barnard, D. Seale, and A. Waknis. Modeling field dependence of giant magnetoresistance in granular and quasi-granular magnetic films. *J. Appl. Phys.*, 73(10):5512–5514, 1993.
 - 7] 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 B*, 56(10):6086–6093, 1997.
 - 8] 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(1):392–397, 1995.

- [39] 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(9):3467–3475, 1995.
- [40] A. Hutten and G. Thomas. Investigation of heterogeneous $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x$ alloys with giant magnetoresistance. *Ultramicroscopy*, 52:581–590, 1993.
- [41] 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(8):5602–5604, 1996.
- [42] 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(6):2567–2579, 1996.
- [43] 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(10):6546–6547, 1994.
- [44] 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. B*, 48(22):16810–16813, 1993.
- [45] 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.
- [46] 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 A*, 66(4):591–596, 1992.
- [47] 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.
- [48] X. Chuanyun, Y. Jinlong, D. Kaiming, and W. Kelin. Magnetic properties of cobalt clusters embedded in a copper matrix. *Phys. Rev. B*, 55(6):3677–3682, 1997.
- [49] W. M. Mularie and M. P. Sharrock. The physics of particulate magnetic recording media: Areas for exploration. *J. Appl. Phys.*, 69(8):4938–4941, 1991.
- [50] K. E. Johnson. Thin-film recording media: Challenges for physics and magnetism in the 1990s. *J. Appl. Phys.*, 69(8):4932–4937, 1991.
- [51] J. A. Brug, L. Tran, M. Bhattacharyya, J. H. Nickel, T. C. Anthony, and A. Jander. Impact of new magnetoresistive materials on magnetic recording heads. *J. Appl. Phys.*, 79(8):4491–4495, 1996.
- [52] G. F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, 1989.
- [53] R. Eisberg and R. Resnick. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Editora Campus, 1979.
- [54] E. A. Stern. Theory of EXAFS. In D. C. Koningsberger, editor, *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, pages 3–52. John Wiley & Sons, 1988.
- [55] B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*.
- [56] D. C. Koningsberger. Laboratory EXAFS facilities. In D. C. Koningsberger and R. Prins, editors, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, pages 163–210, 1988.
- [57] E.-E. Kock, editor. *Handbook on Synchrotron Radiation*, volume v1b. North Holland Publishing Company, 1988.
- [58] G. Margaritondo. *Introduction do Synchrotron Radiation*. Oxford University Press, 1988.
- [59] 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.
- [60] 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 beamline. *J. Synchrotron Rad.*, 5:521–523, 1998.
- [61] S. M. Heald. Thickness Effects in X-Ray absorption measurements. In A. Bianconi, L. Incoccia, and

S. Stipcich, editors, *EXAFS and Near Edge Structure*, pages 98–99. Springer-Verlag, 1983.

- 2] T. Ressler. WinXas: a program for X-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows. *J. Synchrotron Rad.*, 5:118–122, 1998.
- 3] T. Ressler. *Manual WinXas 97 - version 1.0*, 1997.
- 4] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- 5] D. Reinhard. *Croissance et stabilité d'agregats d'argent et de cuivre, études en jets moléculaires par diffraction d'électrons à haute énergie*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1996.
- 6] A. Michalowicz. Analyse des spectres EXAFS. Méthodes et standardisation. notas de aula.