

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Física “Gleb Wataghin”**

*Departamento de Física Aplicada*

*Grupo de Física de Superfícies*

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Estudo das propriedades magnéticas de  
nanopartículas de AuPd**

José Jadsom Sampaio de Figueiredo

Prof. Dr. Abner de Siervo (Orientador)

Prof. Dr. Flavio Garcia (Co-orientador)

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno José Jadsom Sampaio de Figueiredo e aprovado pela Comissão Julgadora.

Campinas, 20 de dezembro de 2008

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Abner de Siervo

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

F469e	<p>Figueiredo, José Jadsom Sampaio de. Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de AuPd / José Jadsom Sampaio de Figueiredo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008.</p> <p style="text-align: center;">Orientadores: Abner de Siervo e Flavio Garcia. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Dicroísmo circular magnético. 2. Nanopartículas. 3. Nanomagnetismo. 4. Espectroscopia de raio X. 5. Radiação sincrotrônica. 6. Dispositivos supercondutores de interferência quântica. I. Siervo, Abner de. II. Garcia, Flavio. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Study of the magnetic properties of AuPd nanoparticles
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  - 1. Magnetic circular dichroism
  - 2. Nanoparticles
  - 3. Nanomagnetism
  - 4. X-ray spectroscopy
  - 5. Synchrotron radiation
  - 6. Superconducting quantum interference devices
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
  - Prof. Abner de Siervo
  - Prof. Varlei Rodrigues
  - Prof. Jonder Moraes
- **Data da Defesa:** 07/11/2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **JOSÉ JADSOM SAMPAIO DE FIGUEIREDO** – RA 066860 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 07 / 11 / 2008.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Abner de Siervo - Presidente da Comissão Julgadora  
DFA/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Jonder Morais – IF/UFRGS

---

Prof. Dr. Varlei Rodrigues - DFA/IFGW/UNICAMP



“Vou dizer algo que você já sabe: o mundo não é feito de arco-íris. É um lugar ruim e duro. E não importa o quão forte seja, vai colocá-lo de joelhos e vai deixá-lo lá. Ninguém vai bater mais forte que a vida. Não importa o quanto você bate, mas sim o quanto agüenta apanhar e continuar. O quanto pode suportar e seguir em frente. É assim que se ganha. Se tiver valor, busque o que é digno de você. Tem que estar disposto a apanhar, não levar dedo na cara, dizendo que não é o que deseja por causa de ninguém. Covardes fazem isso, você não é assim, é melhor que isso.”

Rocky Balboa - No Filme Rocky V

Dedico este trabalho  
aos meus pais, à minha tia  
Alice e à minha vovó Maria  
Moreira (in Memoriam).



# Agradecimentos

---

Agradeço ao Prof. Dr. Abner de Siervo (orientador) e ao Dr. Flávio Garcia (co-orientador) por terem me orientado atenciosamente nessa dissertação, pelos seus esforços e paciência na realização deste trabalho.

Professor Dr. Marcelo Knobel, Dr. Emilio de Biasi e ao Dr. Adelino pelas medidas de SQUID (LBT-IFGW-UNICAMP).

Agradeço aos colaboradores pelo fornecimento das amostras estudadas neste trabalho em particular, ao Prof. Dr Félix Requejo (Universidade Nacional de La Plata-Argentina) e Dr. Young S. Shon (Califórnia State University). Ao Dr. Lisandro J. Giovanetti (Universidade Nacional de La Plata) pelas medidas de SAXS. Ao Daniel Bretas (UFMG) pelo auxílio nas medidas de TEM.

Gostaria de agradecer também ao Dr. Carlos Peres pelo auxílio nas medidas de XRF, Paulo de Tarso pelo suporte nas medidas realizadas na linha SGM, Dr. Flávio Vicentin pelo suporte nas medidas realizadas na linha SXS e ao Dr. Edson Gomes pelo suporte nas medidas realizadas na linha DXAS.

Agradeço ao LNLS por toda a infra-estrutura e apoio para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial agradeço ao grupo de vácuo, grupo de projetos, oficina do LNLS e Grupo de Imãs. Em particular, Reginaldo, Alexandre, Costa, Giancarlo e Reinaldo pelo apoio durante a construção da instrumentação.

Gostaria de agradecer ao grupo de Física de Superfície pelo apoio durante estes dois anos. Em especial gostaria de agradecer ao Prof. Richard Landers por gentilmente nos ceder os magnetos da câmara de XMCD e pelas boas discussões em eletrônica e instrumentação.

Agradeço aos amigos que de alguma forma contribuíram nesse trabalho em especial, Letícia Coelho pelas boas discussões em magnetismo e Márcio Medeiros pela ajuda no sputtering.



Agradeço especialmente a minha família, meu pai Bosco Bernardo e minha mãe Célia Maria, ao primo José Moreira e aos amigos Bressan, Paier, Daniel Lanza, Maureen Lagos pelo apoio contínuo durante todo esse período.

Agradeço à FAPESP pela bolsa de mestrado. Agradeço ainda à UNICAMP, em especial aos funcionários da CPG.



# Resumo

---

Nanopartículas (NPs) metálicas, filmes ultrafinos e sistemas nano-estruturados têm motivado vários estudos teóricos e experimentais devido a novas propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas destes materiais. Nas NPs, tais propriedades estão diretamente relacionadas aos efeitos de tamanho (*size effect*) e superfície, os quais afetam suas estruturas eletrônica e cristalográfica, concentrando um maior número de átomos na superfície em relação ao seu volume. Estudos recentes têm sugerido que alguns metais nobres sem nenhum tipo de ordenamento ferromagnético espontâneo podem apresentá-lo, mesmo a temperatura ambiente, quando segmentados em forma de nanopartículas. Exemplos desses metais são Au e Pd. Apesar dos esforços para provar a existência de comportamento ferromagnético nestes materiais, não existem medidas que demonstrem de forma não ambígua a polarização ferromagnética nos átomos de Pd. Na maioria dos trabalhos mostrados na literatura, o ferromagnetismo é quantificado por magnetometria SQUID. Faz-se necessário, portanto, verificar a existência de ferromagnetismo nestes materiais utilizando-se de técnicas elemento específicas, tais como XMCD (dicroísmo circular magnético de raios X). Esta técnica é muito importante para determinação quantitativa e seletiva dos momentos magnéticos de spin e orbital para cada elemento separadamente. O nosso trabalho se diferencia em relação a estes, pois ao invés de estudarmos cada elemento individualmente trabalhamos com nanopartículas do composto bimetálico  $Au_xPd_{1-x}$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ ) passivadas por tiol. Medidas de SQUID indicaram claramente um sinal magnético nestas nanopartículas, inclusive à temperatura ambiente. Neste trabalho apresentaremos os resultados preliminares da caracterização destas nanopartículas por medidas de SQUID, XANES, XPS, bem como XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd e  $L_3$  do Au. Ressaltamos também, o desenvolvimento de uma instrumentação para medidas de XMCD em ambientes de UHV onde é possível submeter às amostras a altos campos magnéticos e condições de baixas temperaturas. Com base nos resultados obtidos discutiremos a possibilidade de ferromagnetismo nestas nanopartículas e sua origem.



# Abstract

---

Metallic Nanoparticles (NP's), ultra-thin films and nano-structured systems have motivated several theoretical and experimental works because of their new electronic optical and magnetic properties of these materials. In NP's, such properties are directly related to the size and surface effects, which affect its electronic and crystallographic structures, by concentrating a larger number of atoms on the surface in relation to their volume. Recent studies have suggested that some noble metals without any kind of spontaneous ferromagnetic order can exhibit it, even at room temperature, when segmented as nanoparticles. Examples of these metals are Au and Pd. Despite the efforts to prove the existence of a ferromagnetic behavior in such materials, there are no measurements that demonstrate unambiguously the ferromagnetic polarization in Pd atoms, for example. Most of the works shown in the literature have used SQUID measurements to characterize the ferromagnetism in these materials. It is therefore necessary to verify the existence of ferromagnetism in these materials by using element specific techniques, such as XMCD (X-ray magnetic circular dichroism). XMCD is a very important technique, which is element selective and performs quantitative determination of the spin and orbital magnetic contributions for each element separately. Our work has a particular difference when compared to others in literature because instead of studying each element individually we have worked with NP's of the bimetallic compound  $Au_xPd_{1-x}$  ( $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ ) capped by thiol. SQUID measurements clearly showed ferromagnetic behavior in these nanoparticles, even at room temperature. In this thesis we will present results of a systematic characterization of these nanoparticles by a multi-technique approach which involves measurements with SQUID, XANES, XPS and XMCD in the  $L_{2,3}$  edges of the Pd and Au  $L_3$  edge. We also emphasize the development of a new instrumentation for XMCD measurements at UHV where samples can be submitted to high magnetic fields and conditions of low temperatures. Based on these findings we discuss the possibility of ferromagnetism in these nanoparticles and its origin.



# Sumário

---

Agradecimentos .....	vii
Resumo .....	xi
Abstract.....	xiii
Sumário.....	xv
CAPÍTULO 1 .....	1
1. Tamanho é tudo .....	1
1.1 Um resumo sobre síntese de NP's metálicas .....	3
1.2 Ferromagnetismo anômalo no Au .....	4
1.3 Ferromagnetismo anômalo no Pd.....	5
1.4 Sistema de nanopartículas Au-Pd.....	7
CAPÍTULO 2 .....	11
2. Um pouco de magnetismo e nanomagnetismo .....	11
2.1 Alguns tipos de magnetismo .....	11
2.1.1 Diamagnetismo .....	12
2.1.2 Paramagnetismo .....	12
2.1.3 Ferromagnetismo .....	13
2.1.4 Modelo de Stoner para ferromagnetismo .....	14
2.2 Interações magnéticas e anisotropias.....	17
2.2.1 Interação de troca.....	17
2.2.2 Interação spin-órbita .....	18
2.2.3 Interação dipolar .....	19
2.2.4 Anisotropias magnéticas.....	19
2.2.5 Domínios e paredes .....	21
2.3 Magnetismo em dimensões reduzidas .....	24
2.3.1 Anisotropia e domínios magnéticos em partículas pequenas .....	24
2.3.2 Superparamagnetismo de nanopartículas .....	27
CAPÍTULO 3 .....	33
3. Uma visão geral de dicroísmo circular magnético de raios X.....	33
3.1 Espectroscopia de absorção de raios X - XANES.....	33
3.2 Dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) .....	36
3.2.1 Modelo de dois passos.....	38



3.2.2	Quantificação do XMCD - Regras de soma .....	40
3.2.3	Detecção do sinal de XMCD .....	44
CAPÍTULO 4 .....		49
4.	Desenvolvimento de uma instrumentação para XMCD.....	49
4.1	Descrição geral da configuração experimental.....	49
4.1.1	Sistema magnético e simulações .....	50
4.1.2	Projeto da câmara .....	52
4.2	Medidas de caracterização.....	56
CAPÍTULO 5 .....		65
5.	Resultados e discussões .....	65
5.1	Distribuição de tamanho do sistema AuPd.....	66
5.2	Resultados de XANES e XPS .....	69
5.2.1	XANES .....	69
5.2.2	XPS .....	73
5.3	Resultados de magnetização SQUID.....	77
5.3.1	Amostra Au <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub> .....	78
5.3.2	Amostra Au <sub>0,75</sub> Pd <sub>0,25</sub> .....	80
5.3.3	Amostra Au <sub>0,25</sub> Pd <sub>0,75</sub> .....	82
5.4	Resultados de XMCD do Pd.....	84
5.5	Resultado de XMCD do Au .....	88
5.6	Medidas de XRF.....	91
CAPÍTULO 6 .....		97
6.	Conclusões e perspectivas .....	97
APÊNDICE A .....		99
Estimativas do número de átomos por NP, número de NP's para cada amostra e porcentagem de átomos na superfície da NP's para cada amostra .....		99
APÊNDICE B .....		105
Medidas espectroscópicas no sistema AuPd .....		105
APÊNDICE C .....		109
Medida de magnetometria SQUID.....		109
REFERÊNCIAS .....		113



---

# CAPÍTULO 1

---

## 1. Tamanho é tudo

Em 1998 R. Stephen Barry publicou um trabalho na seção de *news and views* na revista *nature*, intitulado por, *Size is everything* (Tamanho é tudo)[1]. Neste trabalho, é descrito que sistemas que possuem uma redução no seu tamanho (aglomerados, ou do inglês *clusters*, de poucos átomos) podem exibir propriedades físicas como temperatura de ‘fusão e solidificação’ distintas da fase volumétrica (*bulk*). Ele afirma que o conceito de temperatura de fusão e solidificação desaparece no caso de aglomerados atômicos de tamanhos nanométricos. Nestes sistemas a coexistência de fases sólidas e líquidas é possível, ou seja, não existe um intervalo de temperatura fixo relacionado a cada estado físico (sólido ou líquido).

O intuito de falar sobre este exemplo é mostrar as interessantes propriedades exibidas por sistemas nano-estruturados tais como, pequenos aglomerados de átomos, nanopartículas e filmes ultrafinos metálicos, em situações nas quais estas propriedades são bastante distintas em relação ao material massivo (*bulk*). As peculiares propriedades eletrônicas, químicas, óticas e magnéticas observadas em sistemas de baixa dimensionalidade, quando comparada às propriedades do material na fase volumétrica, é convencionalmente atribuída ao chamado efeito de tamanho (*size effect*).

No regime nanométrico, a minimização da energia do sistema pode provocar mudanças significativas da estrutura eletrônica e configuração geométrica dos átomos da superfície do sistema. Quando o tamanho de uma partícula ou de um aglomerado é suficientemente pequeno, a razão entre o número de átomos na superfície em relação aos átomos do volume cresce com a diminuição do tamanho da nanopartícula. Em umas partículas com estrutura fcc, da ordem de 1 nm, esta razão é superior a 80%. Por este fato, os átomos da superfície determinam uma regra crucial na minimização da energia e, conseqüentemente, na estabilização do sistema. A minimização da energia inclui mudanças na estrutura atômica, rearranjo dos estados eletrônicos, distribuição de cargas que podem

distinguir da superfície para volume devido ao confinamento quântico dos elétrons, entre outros efeitos [3,33].

Nos últimos anos, o estudo de sistemas que apresentam dimensões nanométricas, tem despertado grande interesse do ponto de vista científico e de aplicações tecnológicas. Alcançar o maior entendimento sobre o mundo nanométrico é um dos pilares básicos para se compreender os complexos processos que estão relacionados às propriedades físicas exibidas pelos diversos tipos de materiais existentes na natureza.

Do ponto de vista do magnetismo, resultados experimentais obtidos por P.Gambardela *et al.* [2] mostraram que pequenos aglomerados de átomos de Co (cobalto) quando crescidos em superfícies vicinais de Pt, exibiam uma extraordinária anisotropia magnética, com o eixo fácil perpendicular à superfície. A anisotropia encontrada neste caso foi da ordem de 10 meV por átomo de Co, sendo muito maior do que a de magnetos duros (ímãs permanentes), por exemplo  $\text{SmCo}_5$  que apresenta uma anisotropia da ordem de 2 meV por átomo de Co. Materiais que exibem alta anisotropia magnética são amplamente estudados devido à enormes aplicações em sistemas de armazenamento de dados, uma vez que a demanda de estruturas cada vez menores permitirão desenvolver dispositivos de armazenamento e leitura de dados cada vez mais compactos, velozes, confiáveis e de grande capacidade de armazenamento.

No caso de materiais que apresentam o comportamento ferromagnético no volume (exemplo: Fe, Ni ou Co) quando reduzidos de tamanho exibem em muitos casos comportamento superparamagnético<sup>1</sup>. Neste caso, o qual veremos em mais detalhes no Capítulo 2, a energia térmica do sistema é maior que a barreira de potencial que separa os estados de magnetização *up* e *down*, fazendo com que ambos os estados sejam igualmente prováveis e conseqüentemente que a magnetização oscile entre estes dois estados. Do ponto de vista tecnológico, estas inversões “sem controle” da magnetização são indesejáveis para a criação de dispositivos de gravação ou chaveamento magnético. Apesar de grandes esforços dedicados a essa área de pesquisa, encontrar novos materiais, e aumentar a barreira de energia contra a reversão magnética em sistemas nanoestruturados, é ainda um grande desafio devido, principalmente, à falta de conhecimento sobre as propriedades magnéticas destes materiais no regime de baixas dimensionalidades.

---

<sup>1</sup> No Capítulo 2 será explicado o fenômeno de superparamagnetismo.

## 1.1 Um resumo sobre síntese de NP's metálicas

A dificuldade em preparar amostras com diâmetros bem definidos tem-se mostrado como um desafio experimental para pesquisadores desta área. A síntese de NP's com distribuição de tamanho controlada pode ser realizada, dentre as várias maneiras possíveis[3-12], utilizando-se alguns estabilizadores orgânicos (por exemplo n-alcanotiois<sup>2</sup>), o qual possui a função de ajustar o tamanho de NP's de metais nobres (por exemplo: Au e Pt) ou de metais de transição (por exemplo: Pd, Ru, Rh e Ag). Com esta técnica, uma vasta faixa de diâmetros pode ser alcançada com uma variância muito pequena. A capacidade deste método de ajustar o tamanho destes aglomerados<sup>3</sup> de átomos permite a investigação sistemática das propriedades físicas deste material na faixa de tamanho nanométrico [20,21,27,28].

Muitos esforços tem sido feitos para o desenvolvimento eficiente de rotas químicas de síntese de uma variedade de NP's [22-28,35] metálicas, tais como, Pd, Au, Ag, Cu, Ir, entre outros. Muitos dos métodos que são reportados na literatura são baseados em soluções coloidais, envolvendo redução de sais metálicos<sup>4</sup> misturados com agentes redutores (por exemplo, NaBH<sub>4</sub>) seguido pela cobertura de tióis [24]. Desta maneira, dentre os métodos existentes criados para síntese de NP's, faço ressalva a síntese por redução coloidal. Este método consiste basicamente em primeiro misturar um sal metálico (precursor) a uma solução redutora e moléculas orgânicas (tióis) em tolueno e após um tratamento térmico, o tolueno é evaporado, restando as nanopartículas. Estas reações químicas ocorrem na presença de gases inertes, a fim, de evitar contaminação principalmente por oxigênio. Através do controle da taxa de aquecimento é possível controlar o tamanho e a distribuição de tamanhos das nanopartículas, podendo-se obter NP's monodispersas com diâmetros da ordem de 1nm. Basicamente, estes tióis possuem o papel de evitar a coalescência (aglomeração) das NP's pelo processo de repulsão estéril (basicamente forças de Van der Waals).

---

<sup>2</sup> Alguns alcanotiois são: hexanotiól (-S-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>), octanotiól (-S-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), decanotiól (-S-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), dodecatiól (-S-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) etc.

<sup>3</sup> Aglomerados sempre vão se referir à tradução da palavra *cluster*. E em muitos casos nesta tese a palavra aglomerado também está sendo usada para NP's.

<sup>4</sup> Por exemplo: sal de Au (HAuCl<sub>4</sub>), sal de Pd (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>), sal de Pt etc.

Vale salientar que propriedades como morfologia e estado de superfície das partículas dependem da natureza da matriz metálica, bem como, em alguns casos, do modo de estabilização que é empregado no processo de síntese (tipo de cadeia orgânica líquidos iônicos (no caso de síntese eletroquímica).

## 1.2 Ferromagnetismo anômalo no Au

Estudos recentes têm mostrado que alguns metais nobres que não apresentam nenhum tipo de ordenamento magnético espontâneo podem apresentá-lo, mesmo a temperatura ambiente, quando segmentados em forma de nanopartículas. Um exemplo é o Au. O átomo de ouro no volume apresenta a configuração eletrônica  $[\text{Xe}] (4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^1$ , não sendo magnético. A estrutura cristalina do Au metálico é fcc (parâmetro de rede  $a = 4.076 \text{ \AA}$ ). No entanto, P. Crespo *et al.*[3] observaram que nanopartículas de Au quando passivadas por moléculas de tiol, passaram a apresentar comportamento ferromagnético. Este ferromagnetismo foi atribuído a buracos formados na camada 5d resultado da transferência de carga dos átomos de Au localizados na superfície das nanopartículas para o enxofre do tiol. Na Figura 1.1, pode ser observado curvas de magnetização em função do campo magnético que apresentam um evidente ciclo de histerese mesmo a temperatura ambiente [3].

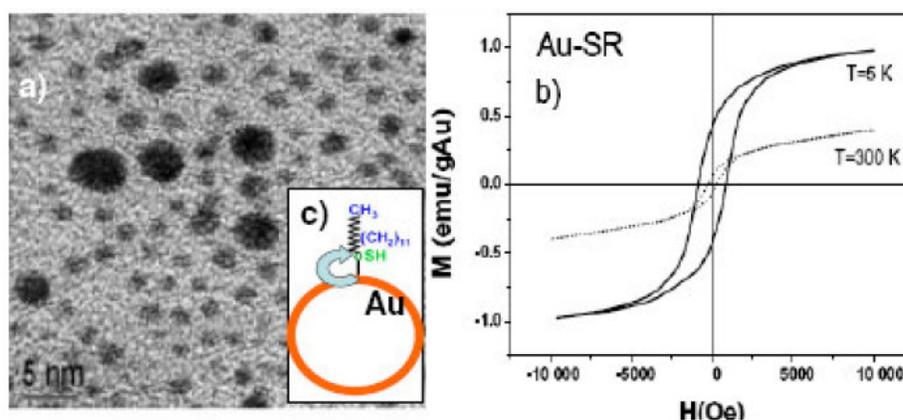


Figura 1.1: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de NP's de Au. (b) Curvas de magnetização em função do campo magnético de NP's de Au ligadas a moléculas orgânicas do tipo tiol SR, onde S é enxofre e R cadeia orgânica. (c) Ilustração de uma NP de Au recoberta por cadeias de dodecanotiol ( $\text{Au-S-C}_{12}\text{H}_{25}$ ). [figura compilada a partir da ref. 3].

### 1.3 Ferromagnetismo anômalo no Pd

O paládio é outro exemplo de um material bastante estudado do ponto de vista do magnetismo, particularmente em sistemas de multicamadas que apresentam exchange-bias e GMR. Como é conhecido na literatura, o Pd apresenta o comportamento de um paramagnético de Pauli aumentado (tipo de paramagnetismo que independe da temperatura). O átomo livre de Pd tem como configuração eletrônica  $[\text{Kr}] (4d)^{10}$ , não sendo magnético, portanto. No volume (estrutura cúbica de face centrada, fcc, com parâmetro de rede  $a = 3.889 \text{ \AA}$ ), o Pd possui a configuração eletrônica do tipo  $[\text{Kr}] (4d)^{10-e} (5s)^e$  onde, “e” é centesimal, ou seja, neste caso a banda  $4d$  não é totalmente preenchida. Este é um dos motivos que leva o Pd a ser tão estudado na área da catálise, sendo um importante componente em catalisadores para diferentes reações químicas. Do ponto de vista do magnetismo, apesar da banda  $4d$  neste caso ser incompleta, o caráter ferromagnético não é alcançado. Embora a densidade de estados,  $N(E)$ , deste metal apresentar um acentuado “pico” logo abaixo do nível de Fermi, o critério de Stoner [42,44] do ferromagnetismo não é satisfeito,  $N(E_F)U < 1$  (onde  $U$  está relacionado ao potencial eletrostático), logo este metal não apresenta ordenamento magnético. No entanto, por conta desta proximidade, fatores que afetem  $N(E_F)$  podem causar o surgimento de uma ordem ferromagnética de longo alcance. Alguns destes fatores são:

1. Efeitos de confinamento eletrônico associados à redução do número de coordenação<sup>5</sup> de átomos localizados na superfície de nanopartículas e filmes finos;
2. Mudanças na simetria local causadas por efeitos de vacâncias ou pelo aumento do percentual de átomos localizados em fronteiras de grãos ou superfícies;
3. Estreitamento da banda  $d$  induzido pela expansão do parâmetro de rede [14-16,31,32].

---

<sup>5</sup> **Camada de coordenação:** conjunto de átomos localizados, aproximadamente, à mesma distância de um átomo central. **Número de coordenação:** número de átomos em uma dada camada de coordenação.

No caso de nanofios de Pd, a redução do número de primeiros vizinhos, se comparado com a configuração de volume, causa um estreitamento da banda  $4d$ , e uma alteração no valor de  $N(E_F)$  é alcançado, e o surgimento de ordenamento ferromagnético permanente pode ser observado, segundo cálculos teóricos. O valor encontrado teoricamente para o momento magnético observado é da ordem de  $0.7 \mu_B/\text{átomo}$  [20].

Do ponto de vista de filmes ultrafinos, A. Siervo *et al.* [14], usando cálculos de aproximação local de densidade (local density approximation - LDA), mostraram que o Pd quando crescido com empacotamento HCP com parâmetro de rede expandido em valores maiores que 1% em relação ao volume apresenta comportamento ferromagnético. Mudando para FCC, notou-se que o comportamento ferromagnético começa a surgir para uma expansão do parâmetro de rede acima de 6%, saturando o momento magnético da ordem de  $0,47 \mu_B/\text{átomo}$  para expansões acima de 22%.

Shinohara *et al.* [4] evidenciaram que em nanopartículas facetadas apresentando simetria fcc, os átomos da superfície, sobretudo os localizados nas superfícies (100), apresentam um grande momento magnético. Independentemente e praticamente ao mesmo tempo, Sampedro *et al.* [7] reportaram um fraco ferromagnetismo em nanopartículas de 1.2 nm de Pd, e atribuíram sua origem a uma pequena fração de átomos localizados em defeitos (*twin boundareis* e *stacking faults*) na superfície das nanopartículas, sendo o valor experimental do momento estimado para os átomos da superfície da ordem de  $5 \times 10^{-3} \mu_B/\text{átomo}$ . Tendo em vista estes defeitos quebrarem a simetria cúbica da rede fcc, os dados experimentais obtidos por estes autores indicam que os átomos que se ordenam ferromagneticamente se apresentam em uma estrutura *hexagonal closed-packed* (HCP), caracterizando, portanto, uma quebra da simetria cúbica. Na Figura 1.2(a) e 1.2(b) temos uma representação pictórica de dois tipos de defeitos (*twin boundareis* e *stacking faults* [16]) e na Figura 1.2(c) temos uma micrografia da interface de uma NP de Pd onde pode ser observada a presença destes dois tipos de defeitos [7]. Uma característica marcante que pode ser observada nestas nanoestruturas formadas de Au e Pd, é a alta anisotropia magnética exibida por estes sistemas, considerando o tamanho destas partículas e o fato da temperatura de bloqueio ser maior que a temperatura ambiente, faz com que esta seja comparável à de ímãs permanentes, tais como o  $\text{SmCo}_5$ . De acordo com A. Hernando *et*

al.[6,19] esta alta anisotropia está relacionada a um forte acoplamento spin-órbita dos átomos de Pd e de Au que encontram-se nas superfícies das NP's.

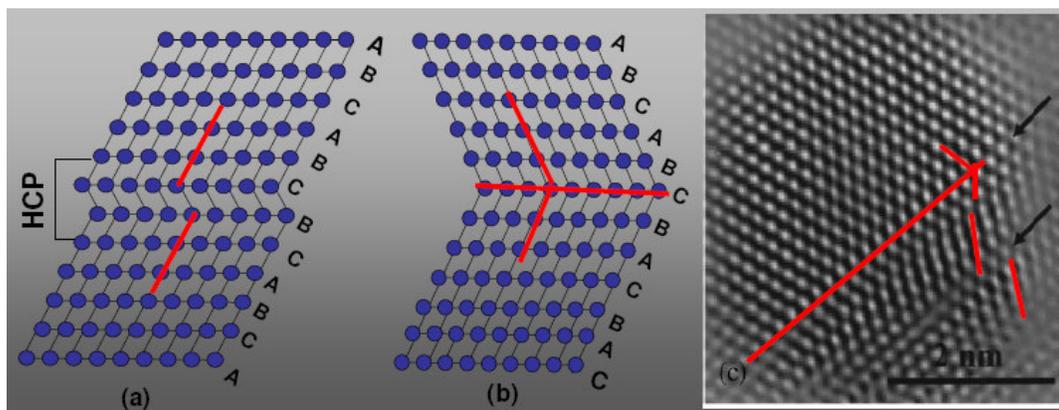


Figura 1.2: (a) Representação pictórica de um tipo de defeito, falha de empilhamento (stacking faults) em uma estrutura do tipo FCC. Podemos observar que localmente no defeito existe uma mudança no tipo de estrutura cristalográfica, ou seja, FCC  $\rightarrow$  HCP. (b) Representação pictórica de um defeito presente em contornos de grãos chamado de twin boundaries<sup>6</sup>. (c) Imagem de uma NP de Pd onde nota-se a presença dois tipos de defeitos mencionados em (a) e (b) [7].

## 1.4 Sistema de nanopartículas Au-Pd

As NP's bimetálicas têm atraído grande interesse devido as propriedades catalíticas, eletrônicas e óticas diferentes das propriedades exibidas pelos correspondentes elementos monometálicos [27,29]. Do ponto de vista da catálise, NP's bimetálicas são bastante estudadas por exibirem um aumento na atividade catalítica e maiores seletividade e estabilidade química, em relação as propriedades catalíticas dos metais puros [21].

Uns dos sistemas mais interessantes pesquisados na área da catálise são catalisadores bimetálicos Au-Pd, pois, além de serem bastante empregados na síntese de outros compostos (particularmente hidrocarbonetos), eles podem ser empregados como agentes efetivos na despoluição de lençóis de águas contaminados por produtos orgânicos e inorgânicos [21].

<sup>6</sup> *Twin* é traduzido na maioria das vezes como “gêmeos”, no entanto, em ciências dos materiais “*twin boundareis*” é conhecido como “macla”. No nosso caso, quando referirmos a contornos de grãos estamos tratando de falhas relacionadas à quebra de simetrias dos crescimentos de planos atômicos, por exemplo: ABCABC*BACBAC*.

O uso de moléculas orgânicas no processo de síntese de NP's possui o objetivo de evitar a coalescência das NP's e, conseqüentemente, controlar seus tamanhos. Como já dito, o efeito destas moléculas sobre as características morfológicas das NP's é a repulsão estéril entre as moléculas. Como mencionamos na seção 1.2, no caso de NP's de Au, o surgimento do caráter ferromagnético neste sistema é atribuído a transferência de carga do Au para o S do tiol, a molécula orgânica utilizada neste caso. No entanto, no caso do Pd, o uso destas moléculas orgânicas tioladas induz o processo de sulfetação do Pd, onde ocorre a formação de sulfeto de paládio. Neste caso, dizemos que o Pd encontra-se sulfetado. No caso da catálise este efeito é indesejável, tendo em vista que a reatividade do material é diminuída e o elemento, que em princípio deveria apenas acelerar a reação, acaba fazendo parte da mesma. Do ponto de vista do magnetismo, a sulfetação pode reduzir o comportamento ferromagnético, tendo em vista, que os átomos da superfície são os mais suscetíveis a mudanças estruturais, sendo, portanto, os principais responsáveis do comportamento ferromagnético.

Uma maneira de evitar sulfetação do Pd é criar um composto bimetálico formado por Pd e outro elemento metálico que não seja reativo a presença de tiol. A idéia é adicionar um segundo elemento que diminua o contato dos átomos de Pd com os átomos de S.

No contexto do magnetismo, existem muitas questões em aberto sobre o comportamento ferromagnético exibido por estes sistemas nanoestruturados. As medidas de caracterizações magnéticas que são feitas, na maioria dos casos listados na literatura [3,4,6-9], utilizam o SQUID<sup>7</sup>, uma técnica de magnetometria convencional. Embora, o SQUID seja uma técnica bastante sensível, não consegue diferenciar se o sinal magnético é oriundos do metal da NP, ou de possíveis impurezas magnéticas existentes na amostra ou mesmo de elétrons desemparelhados do elemento protetor (polímeros, tiois etc.). O XMCD<sup>8</sup> (dicroísmo circular magnético de raios X) é uma técnica magnetométrica bastante poderosa, pois permite diferenciar os momentos magnéticos de diferentes elementos químicos, visto que este está associado a uma borda de absorção de raios X. A seletividade ao elemento químico é uma importante vantagem desta técnica sobre as demais técnicas magnetométricas.

---

<sup>7</sup> SQUID-Superconducting Quantum Interference Device

<sup>8</sup> XMCD- X-ray Magnetic Circular Dichroism.

O estudo do comportamento magnético das NP's bimetálicas, juntamente com uma análise que poderia mostrar de forma definitiva que o Pd apresenta algum ordenamento magnético, são questões em aberto que necessitam ser mais bem compreendidas.

Neste contexto, foi realizada durante este trabalho de mestrado uma investigação sistemática do comportamento magnético em sistemas bimetálicos formados por Au-Pd. Investigamos três amostras bimetálicas de Au-Pd<sup>9</sup> (Au<sub>0,75</sub>Pd<sub>0,25</sub>, Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>, e Au<sub>0,25</sub>Pd<sub>0,75</sub>) além de NP's de Pd. Todas estas foram tioladas com dodecanotiól.

A escolha do sistema bimetálico mostrou-se interessante, pois além de ser um sistema inexplorado do ponto de vista do magnetismo, nos abre a possibilidade de encontrar novos comportamentos magnéticos, e estruturais, relacionadas às misturas de dois elementos químicos diferentes. Sabe-se que ao misturar dois elementos que apresentam parâmetros de redes distintos, o processo de expansão de rede pode acontecer, e como mencionamos anteriormente este é um dos “ingredientes” que pode proporcionar o caráter ferromagnético no Pd. Além disso, não existe nenhuma prova cabal de que o comportamento magnético observado em sistemas nanoestruturados de Pd tenha origem em um ordenamento ferromagnético dos íons de Pd.

Na maioria dos casos, os campo magnéticos necessários para saturar amostras de sistemas monometálico são da ordem de 1 T, ou seja, 10000 Oe. Neste caso, para a realização de medidas de XMCD nestes sistemas, é exigido estarmos munidos de uma instrumentação que proporcione condições para este tipo de medida. Em algumas circunstâncias além de altos campos magnéticos, ambiente de UHV (ultra lato-vácuo ~ 10<sup>-10</sup> mbar) e regime de baixa temperatura são indispensáveis. Uma outra parte importante desse trabalho de mestrado constitui-se no desenvolvimento de uma instrumentação específica para realizar medidas de XMCD o qual reuniu todas as características que foram citadas.

Neste trabalho, faremos uma breve revisão de alguns conceitos de magnetismo no Capítulo 2. No Capítulo 3 descreveremos de um modo geral a técnica de XMCD. No Capítulo 4 ressaltaremos o desenvolvimento de um sistema de medidas de XMCD em UHV, adaptado para estudos magnéticos em sistemas de baixa dimensionalidade, os quais

---

<sup>9</sup> Estas amostras foram sintetizadas por Young S. Shon na Califórnia State University.

exigem condições especiais. Na seqüência, no Capítulo 5 mostraremos de forma sistemática os principais resultados, discussões e conclusões a respeito do sistema investigado. Por fim, no Capítulo 6, apresentaremos as conclusões deste trabalho e discutimos as implicações e perspectivas.

---

## CAPÍTULO 2

---

### 2. Um pouco de magnetismo e nanomagnetismo

Neste capítulo serão discutidos, através de uma abordagem geral, os principais tópicos sobre alguns conceitos de magnetismo, os quais servirão de suporte para entender alguns comportamentos magnéticos em sistemas de baixa dimensionalidade, em particular o superparamagnetismo de nanopartículas magnéticas. Antes de descrevermos as particularidades destes sistemas magnéticos, faremos uma breve introdução sobre algumas classes de magnetismo, em particular diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo. Para uma descrição mais detalhada dos tópicos que serão abordados neste Capítulo, os livros do Culit *et al.* [39], Arahoni [40] e A.P.Guimarães [42] são boas referências para leitura.

#### 2.1 Alguns tipos de magnetismo

Na natureza existem várias classes de comportamentos magnéticos. Os que estão relacionados à ausência de “interação” entre os momentos magnéticos (orbital e de spin) vizinhos, diamagnetismo e paramagnetismo, e aqueles que estão associados a efeitos coletivos (ferromagnetismo, ferrimagnetismo e anti-ferromagnetismo). Estas distintas classes de comportamentos magnéticos do ponto de vista da lei de Curie estão relacionadas ao parâmetro físico adimensional (para o SI de unidades) denominado susceptibilidade magnética ( $\chi$ )<sup>10</sup>. Este parâmetro é usado para classificar o comportamento magnético segundo a resposta do material ao campo magnético aplicado. A seguir, descrevemos brevemente três classes de comportamentos magnéticos, que já foram citados no Capítulo 1 e serão abordados em Capítulos posteriores.

---

<sup>10</sup> A susceptibilidade é definida como  $\partial M/\partial H$ .

### 2.1.1 Diamagnetismo

Em alguns materiais, os átomos não possuem momento magnético permanente, ou melhor, todos os momentos magnéticos associados ao spin e ao movimento orbital são equilibrados, de tal maneira que um átomo isolado apresenta momento magnético médio igual à zero. Quanticamente isto está diretamente ligado ao fato de termos as camadas totalmente preenchidas nos átomos ou íons presentes nestas substâncias. Materiais que exibem este tipo de comportamento magnético são conhecidos como diamagnéticos.

Numa abordagem semi-clássica, quando submetido ao campo magnético externo, um material diamagnético exhibe pequenas correntes associadas ao movimento orbital, geradas de forma a se opor ao campo aplicado, ou seja, indução magnética. Desta maneira, costuma-se denotar que o diamagnetismo é uma consequência da Lei de Lenz<sup>11</sup>, tendo em vista que o momento magnético induzido nos átomos é oposto à direção do campo aplicado. Portanto, a susceptibilidade é negativa, ou seja,  $\chi^{\text{diamagnética}} = \text{constante} < 0$ .

Diamagnetismo é uma propriedade de todos os materiais. No entanto, ele é relevante apenas na ausência de paramagnetismo e ferromagnetismo, os quais serão discutidos a seguir.

### 2.1.2 Paramagnetismo

Alguns materiais que possuem elétrons não emparelhados apresentam momentos magnéticos de spin orientados aleatoriamente na ausência de um campo magnético (Figura 2.1(b)). Essa falta de ordem magnética se deve à desprezível interação entre os spins, se comparada à agitação térmica. No entanto, quando submetidos a um campo magnético, estes materiais têm seus *spins* alinhados, ou quase alinhados, ao longo do campo magnético externo e, quando este campo é removido, voltam a se desalinhar. Estes compostos

---

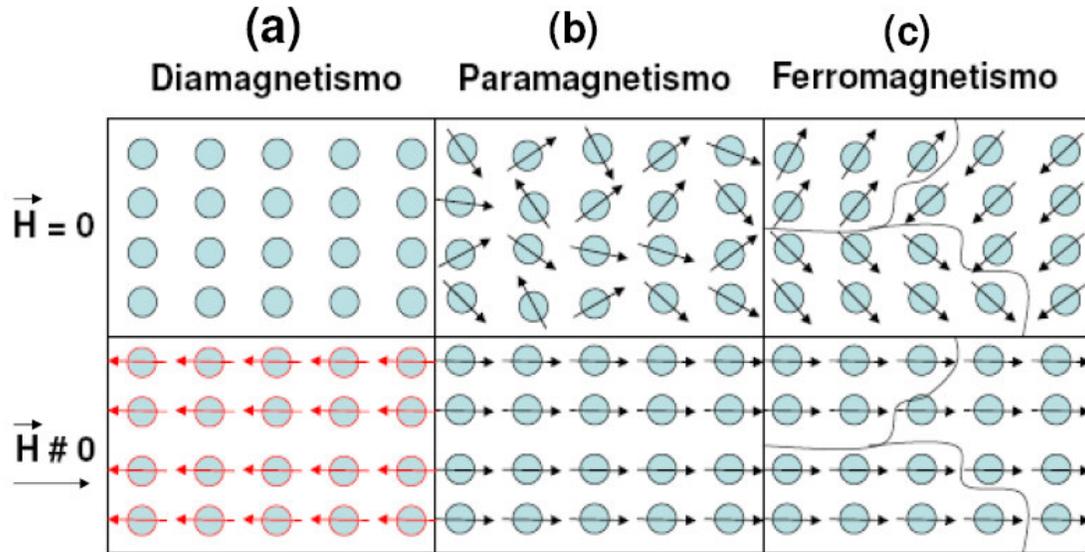
<sup>11</sup> A Lei de Lenz-Faraday nos diz que quando um fluxo magnético é variado sobre um circuito elétrico fechado, uma corrente é induzida de tal maneira que o campo magnético por ela gerado se opõe à variação do fluxo.

apresentam uma susceptibilidade magnética positiva embora pequena, e são denominados de paramagnéticos. Os materiais paramagnéticos são caracterizados por apresentar uma dependência na temperatura, ou seja,  $\chi^{\text{paramagnética}} = \chi^{\text{paramagnética}}(T) > 0$ .

Em um sólido, o momento magnético pode ser localizado ou de natureza itinerante: momentos localizados são causados por elétrons de camadas parcialmente preenchidas (Ex: materiais paramagnéticos com momentos localizados típicos são: elétrons  $4f$  em algumas terras-raras e elétrons  $5f$  em alguns actínídeos). Estas classes de materiais exibem um tipo de paramagnetismo conhecido como “*paramagnetismo de Langevin*”. A susceptibilidade de Langevin,  $\chi^{\text{Langevin}}$ , possui uma dependência com a temperatura onde, no limite de altas temperaturas a lei de Curie é válida, ou seja,  $\chi^{\text{Langevin}}(T) = CT$ , onde  $C$  é constante de Curie. Outro tipo de paramagnetismo que está associado ao comportamento itinerante dos elétrons (elétrons livres na banda de valência) é chamado de “*paramagnetismo de Pauli*”. Neste caso, a susceptibilidade é independente da temperatura, ou seja,  $\partial\chi^{\text{Pauli}}/\partial T \approx 0$ , sendo sua magnitude muito maior que  $\chi^{\text{Langevin}}$ . Um exemplo de material que exhibe este tipo de paramagnetismo é Pd.

### 2.1.3 Ferromagnetismo

Ao contrário do diamagnetismo e paramagnetismo, o ferromagnetismo é caracterizado como sendo um efeito coletivo, o qual exhibe uma magnetização espontânea mesmo na ausência de campo externo, sendo que para  $T = 0K$  todos os momentos magnéticos são alinhados paralelamente uns em relação aos outros. Este fato está diretamente relacionado ao termo de interação de troca e será discutido na próxima seção. O comportamento de um material ferromagnético é dependente da temperatura por causa do papel da energia térmica que afeta o alinhamento dos elétrons no estado ferromagnético [41]. Na Figura 2.1 (a), (b) e (c) temos uma representação pictórica das três classes de magnetismo mostradas nesta seção.



**Figura 2.1: Representação esquemática de um material diamagnético (a), um paramagnético (b) e um ferromagnético (c), na ausência e na presença de campo magnético externo.**

O ferromagnetismo está associado a uma transição de fase, com uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie ( $T_{Curie}$ ), acima da qual a energia térmica é suficiente para quebrar o alinhamento dos momentos magnéticos atômicos, e o material passa a exibir um comportamento paramagnético. Para valores iguais ou menores que  $T_{Curie}$ , as forças de alinhamento vencem a agitação térmica e os momentos magnéticos são alinhados, tornando o material um ferromagnético. Na Figura 2(c) temos a representação esquemática de um material ferromagnético, onde se podem observar estruturas denominadas de “domínios magnéticos”. Cada domínio possui uma direção de magnetização não necessariamente igual à direção do domínio próximo. Quando aplicado um campo magnético externo suficientemente intenso para alinhar todos os domínios, dizemos que o material ferromagnético encontra-se saturado. Em resumo, podemos concluir que o ferromagnetismo é um tipo de magnetismo coletivo sendo resultado da interação de troca entre momentos magnéticos que pode ser exclusivamente explicado pela mecânica quântica. O ferromagnetismo pode ter sua origem de elétrons localizados (Ex: Gd, EuO,...) ou itinerantes (Ex: Fe, Ni, Co).

#### 2.1.4 Modelo de Stoner para ferromagnetismo

Após o desenvolvimento da teoria de bandas, Mott, Slater e Stoner em 1935[44] aplicaram esta teoria para explicar os sistemas magnéticos. Três anos depois, Stoner propôs um modelo simples de banda para explicar o comportamento de materiais ferromagnéticos metálicos. Neste modelo, assume-se que os elétrons são completamente delocalizados, ou seja, é impossível distinguir entre interações intra-atômicas e inter-atômicas.

Os elétrons itinerantes ocupam estados com uma distribuição de energia quase contínua e a interação de troca entre estes elétrons pode ser representada por [41],

$$E_T = UN_{\downarrow}N_{\uparrow}, \quad (2.1)$$

onde  $N_{\downarrow}$  e  $N_{\uparrow}$  são os números de elétrons de cada sub-banda eletrônica, up e down (o número total de elétrons é  $N = (N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$ ) e  $U$  é a energia do potencial coulombiano. O surgimento do ferromagnetismo é obtido quando uma transferência infinitesimal de elétrons da banda minoritária para banda majoritária torna-se energeticamente estável. Ou seja,

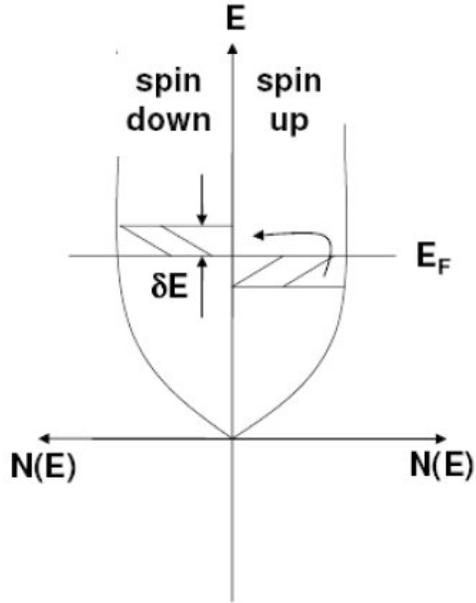
$$\Delta E_{troca} = UN_{\downarrow}N_{\uparrow} - \frac{1}{4}UN^2 = -\frac{1}{4}UN^2M^2 \quad (2.2)$$

onde  $M = \mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$  é a magnetização em magnetos de Bohr .

No caso do modelo de bandas para ferromagnetismo, a minimização da energia do sistema é alcançada sem a aplicação de um campo magnético externo. Isto pode ser obtido através do deslocamento de elétrons localizados próximos à superfície de Fermi da banda *up* para banda *down*. Isto significa que os elétrons de *spin up*, com energia entre  $E_f - \delta E$  e  $E_f$ , podem *sofrer uma inversão de spin* e serem subseqüentemente integrados a banda de *spin down* com energias entre  $E_f + \delta E$  e  $E_f$ . Uma representação esquemática desta situação pode ser observada na Figura 2.2.

O ganho de energia por elétron corresponde a  $\delta E$  e o número de elétrons deslocado para a outra banda é  $\frac{1}{2}N(E_F)\delta E$ , onde  $N(E_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi, para cada estado de spin em um estado não magnético. A diferença de energia cinética entre as duas bandas é dada por [42]:

$$\Delta E_K = \frac{1}{2}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\delta E = \frac{1}{2}NM(\delta E) \quad (2.3)$$



**Figura 2.2:** Surgimento de estabilidade ferromagnética no modelo de Stoner :  $\frac{1}{2}N(E_F)\delta E$  de elétrons de *spin up* são transferidos para banda de *spin down*.

A energia total do sistema é dada pela soma da energia de troca (equação 2.2) juntamente com a energia cinética (equação 2.3). Sendo assim, a variação de energia total envolvida neste processo, dada por:

$$\Delta E_T = \left[ \frac{N^2 M^2}{4N(E_F)} \right] [1 - UN(E_F)] \quad (2.4)$$

As condições para estabilidade de magnetismo podem ser derivadas das seguintes condições:

1-Se  $[1 - UN(E_F)] > 0$ ,  $\Delta E_T$  é mínima para magnetização  $\mathbf{M} = 0$ .

2-Se  $[1 - UN(E_F)] < 0$ ,  $\Delta E_T$  é mínima para magnetização  $\mathbf{M} \neq 0$ .

Isto significa que para existir ordenamento magnético espontaneamente ( $\mathbf{M} \neq 0$ ), temos que,

$$UN(E_F) > 1 \quad (2.5)$$

Esta condição é conhecida como *critério de Stoner* para ferromagnetismo.

A condição 1 que corresponde  $M = 0$  é conhecida como *paramagnetismo de Pauli* tendo, em vista que neste caso  $\chi = \chi_0 / [1 - UN(E_F)]$  é independente da temperatura e sempre positiva.

Apesar deste modelo utilizar várias aproximações, dentre elas adotar  $T = 0K$ , este pode ser expandido para temperatura  $T \neq 0K$ . Uma melhor descrição deste caso pode ser observada no livro de A.P.Guimarães [42].

## 2.2 Interações magnéticas e anisotropias

O magnetismo é um fenômeno puramente quântico. A compreensão das diversas classes de magnetismo está relacionada às combinações de interações físicas, as quais são a essências dos avanços tecnológicos alcançados até agora na área da matéria condensada. Nesta seção descreveremos alguns tipos de interações que são de fundamental importância para entender alguns conceitos mostrados nesta dissertação.

### 2.2.1 Interação de troca

Como foram mencionados anteriormente, alguns tipos de magnetismo como, o paramagnetismo e o diamagnetismo, podem ser compreendidos como resposta individual dos átomos ou íons. No entanto, nos casos de ferromagnetismo<sup>12</sup> existe uma ordem magnética espontânea que não é induzida por campo externo aplicado, mas pelo efeito coletivo entre os momentos magnéticos atômicos. Este alinhamento espontâneo dos *momentos magnéticos* é caracterizado por diferentes tipos de interação, sendo uma das mais importantes, a interação de troca (*exchange*). Esta é representada matematicamente pela *hamiltoniana de Heisenberg*:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.6)$$

---

<sup>12</sup> Isto também se aplica para ferrimagnetismo e antiferromagnetismo.

onde  $J_{ij}^{13}$  é a constante de troca entre os momentos magnéticos  $i^{th}$  e  $j^{th}$ , medida em unidade de energia.

Resumidamente, a interação de troca pode ser entendida como um produto da interação *coulombiana* entre os elétrons, juntamente com o postulado de simetrização da função de onda total (a função de onda total para um sistema de elétrons deve ser anti-simétrica - princípio de exclusão de Pauli). Destes postulados podemos entender e explicar de uma forma bastante natural (quanticamente) os alinhamentos paralelos dos spins ( $J > 0 \rightarrow$  ferromagnetismo) e antiparalelos ( $J < 0 \rightarrow$  antiferromagnetismo). Uma boa leitura referente à interação de troca pode ser feita no livro de J. Sthör e H.C. Siegmann[44].

### 2.2.2 Interação spin-órbita

A interação spin-órbita (SO), também conhecida como acoplamento spin-órbita, descreve o acoplamento do *spin*  $S$  de um determinado átomo com seu momento angular orbital  $L$ , levando ao momento angular total  $J = L + S$ . Esta interação, que no caso da banda *3d* está entre 10-100 meV, é consideravelmente menor que a interação de troca, que neste caso é entre 1-2 eV. Dessa maneira poderíamos esperar que esta interação não fosse tão importante para o magnetismo. No entanto, como é sabido, sem o acoplamento SO o magnetismo que estudamos nos metais de transição poderia não existir. Além disso, a SO nos sólidos metálicos determina a existência da anisotropia magnetocristalina (será discutida na próxima seção).

Na equação 2.7 temos a hamiltoniana que descreve a interação spin-órbita,

$$H_{SO} = \xi_{nl}(r) \vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{\xi_{nl}(r)}{2} [\vec{j} \cdot \vec{j} - \vec{l} \cdot \vec{l} - \vec{s} \cdot \vec{s}] \quad (2.7)$$

---

<sup>13</sup> No caso de uma molécula diatômica, o termo  $2J_{ij}$  é a diferença entre os estados de singleto e tripleto. Para  $J < 0$  temos um singleto (anti-ferromagnetismo) enquanto  $J > 0$  representa um tripleto (ferromagnetismo).

onde  $\xi_{nl}(r)$ , é chamado de parâmetro spin-órbita ou constante de acoplamento e possui dimensão de energia.

### 2.2.3 Interação dipolar

A interação de troca como descrita no início desta seção é muito grande, mas de curto alcance. À longa distância, o acoplamento entre os momentos é influenciado pela interação dipolar, interação de longo alcance, desprezível em escala atômica, mas dominante no caso de longa distância. Esta interação é descrita pela seguinte relação matemática,

$$E_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \quad (2.8)$$

onde  $\mu_0$  é a constante de permissividade magnética do vácuo e  $\vec{\mu}_i$ ,  $\vec{\mu}_j$  dipolos magnéticos separados pela distância  $\vec{r}_{ij}$ .

Em um material uniformemente magnetizado, a interação dipolar é a fonte do campo desmagnetizante. Além disso, esta interação é responsável pela anisotropia de forma (será discutida na próxima seção).

### 2.2.4 Anisotropias magnéticas

Em um material ferromagnético, a direção de magnetização tende a estar alinhada com uma dada direção preferencial. Para mudar a direção de magnetização desse eixo preferencial, também chamado de eixo de fácil magnetização, existe um custo energético. A anisotropia magnética, ou energia de anisotropia, é definida como sendo a energia necessária para girar a direção de magnetização do eixo de fácil magnetização em  $90^\circ$ , normalmente conhecido como eixo de difícil magnetização, ou simplesmente eixo difícil.

Existem vários tipos de anisotropias que podem, por exemplo, ser geradas pelo campo elétrico do sólido ou cristal (anisotropia magnetocristalina), pela forma do corpo

magnético (anisotropia de forma), pelo *strain* ou *stress* mecânico (anisotropia magnetoelástica – magnetoestrição), pela quebra de simetrias em superfícies e interfaces que frequentemente exibem propriedades magnéticas distintas comparadas ao volume (anisotropia de superfície). Existem outros tipos de anisotropia menos comuns, que não discutiremos nesta dissertação. Nesta seção, faremos ressalvas a três tipos de anisotropias: magnetocristalina, forma e superfície.

**Anisotropia magnetocristalina:** a energia de anisotropia magnetocristalina é oriunda da interação do momento angular orbital eletrônico com o campo cristalino (campo elétrico dos sítios dos íons magnéticos) [38]. Esta anisotropia induz uma interação do momento atômico orbital com cargas da rede cristalina e os momentos de *spins* dos átomos por sua vez, contribuem com um termo de interação spin-órbita. Devido à interação spin-órbita, os *spins* tendem a se alinhar ao longo de determinados eixos cristalográficos, sendo estas as direções no espaço que um material magnético é facilmente magnetizado [43]. Desta maneira, não é difícil acreditar que a energia de anisotropia ( $E_{ani}$ ) requer a condição de ser função do ângulo  $\theta$ , ângulo do eixo de fácil magnetização  $\mathbf{M}$ , e a direção do campo aplicado  $\mathbf{H}$ ,

$$E_{ani} = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + K_3 \text{sen}^6 \theta + \dots \quad (2.9)$$

onde os  $K'_i$  são as constantes de anisotropias com dimensão de [energia]/[volume] e a unidade é [J/m<sup>3</sup>] [44].

**Anisotropia de forma:** Amostras policristalinas sem uma orientação preferencial não possuem qualquer anisotropia magnetocristalina. Se o corpo possui um formato esférico devido ao comportamento isotrópico, o campo magnético externo pode magnetizar com mesmo módulo em qualquer direção. No entanto, se a amostra não é esférica, então uma ou mais direções podem representar eixos de fácil magnetização, que estão relacionados à forma do objeto. Este fenômeno é conhecido como anisotropia de forma [39].

A relação  $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$  é válida apenas dentro de um sistema infinito. Para amostras finitas, a presença de pólos magnéticos descompensados nas superfícies leva à formação de campos “estáticos” (*stray*) externos à amostra. A ocorrência destes campos estáticos resulta em um campo demagnetizante no interior da amostra [43]. Existe uma

energia associada a esse campo demagnetizante que está diretamente relacionado à geometria da amostra. Esta energia, por vezes é chamada de energia magnetoestática, ou energia de um magneto em seu próprio campo, sendo representada por:

$$E_{ms} = -\frac{1}{2} \int \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_{desmag} dV \quad (2.10)$$

onde  $\vec{H}_{desmag}$  é o campo demagnetizante no interior da amostra. O seu cálculo torna-se bastante complicado para formas gerais.

**Anisotropia de superfície:** Predito primeiramente por Néel em 1935 [43], a anisotropia magnética é substancialmente diferente na superfície de um ferromagneto em comparação ao volume, devido à quebra de simetria e à presença do “*quenched*” do momento orbital. Durante muito tempo, não era claro que alguns filmes ultrafinos de Fe poderiam ter uma anisotropia perpendicular na superfície que seria suficientemente forte para vencer a anisotropia de forma e produzir uma magnetização perpendicular à superfície [44]. Devido à quebra de simetria em interfaces ou superfícies, a energia de anisotropia contém termos proibidos em sistemas tridimensionais. Portanto, em um material magnético a anisotropia efetiva, ou constante de anisotropia efetiva  $K_{eff}$  está dividida em duas partes, uma que está relacionada ao volume e a outra à superfície:

$$K^{eff} = K^V + 2K^S / d, \quad (2.11)$$

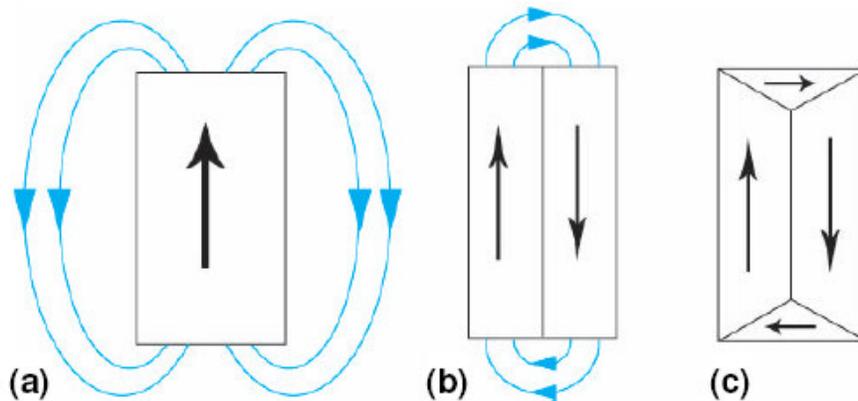
onde  $K^V$  é a constante de anisotropia magnetocristalina dependente do volume, e  $K^S$  é a constante de anisotropia magnetocristalina dependente da superfície. O fator 2 é devido à criação de duas interfaces em uma superfície. O segundo termo exibe uma dependência inversa com a espessura  $d$  do sistema. Desta maneira, o termo  $2\frac{K^S}{d}$  é relevante apenas no caso de filmes finos ou em outros sistemas de baixa dimensionalidade [43].

### 2.2.5 Domínios e paredes

Se a anisotropia magnética fosse a única energia determinante na direção da magnetização, uma amostra magnética podia tender a ser homogeneamente magnetizada ao

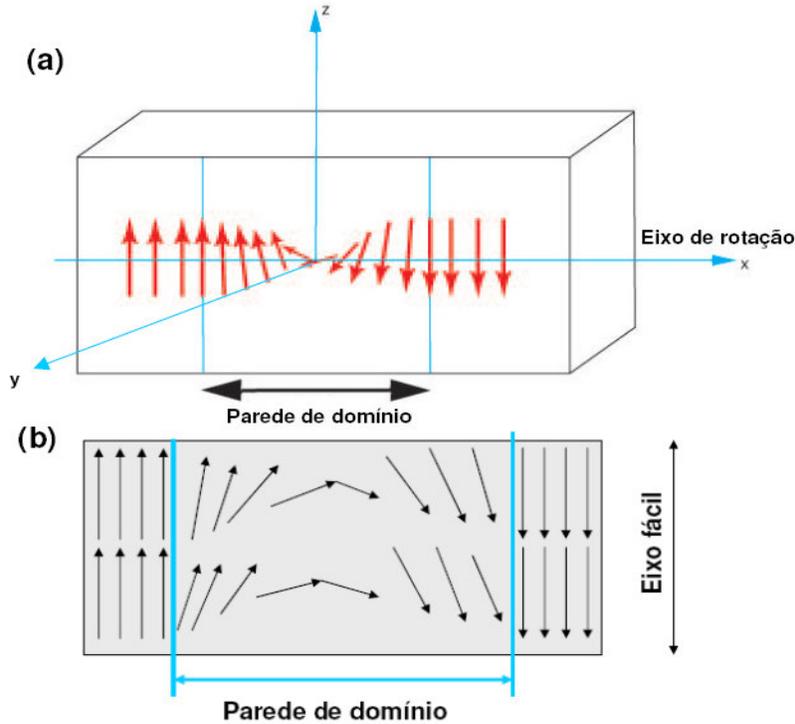
longo de sua direção do eixo fácil. Desta maneira, dependendo da sua forma geométrica, uma amostra magnetizada homogeneamente poderia gerar um campo magnético estático. A geração de um campo magnético externo ao material ferromagnético leva a um custo energético muito alto (energia magnetostática). Para reduzir esta energia, o material se divide em estruturas energeticamente favoráveis denominadas de “domínios magnéticos”. Cada domínio exibe um alinhamento próprio na direção de magnetização (determinado pela anisotropia) que é a configuração mais favorável alcançada com a minimização da energia magnetoestática [44].

Na Figura 2.3 (a) ilustramos um caso de uma amostra retangular exibindo um único domínio. Nota-se que a energia magnetoestática é reduzida a partir da divisão em configurações de dois domínios (Figura 2.3 (b)) e quatro domínios (Figura 2.3 (c)).



**Figura 2.3: Material ferromagnético exibindo inicialmente um único domínio (a). A minimização da energia magnetoestática pode ser notada para configurações (b) e (c).**

Entre domínios adjacentes existem interfaces chamadas de parede de domínio. A parede de domínio pode ser classificada de acordo com o ângulo entre a magnetização em dois domínios (pode ser de  $180^\circ$  e  $90^\circ$ ).



**Figura 2.4: Representação esquemática da rotação dos momentos magnéticos em parede de Bloch (a) e parede de Néel (b).**

O tipo mais comum de parede de  $180^\circ$  é a parede de Bloch (pode ser observado na Figura 2.4 (a)) em que a magnetização gira no plano paralelo ao plano da parede. Uma outra possível configuração de parede é aquela conhecida como parede de Néel (Figura 2.4 (b)). Neste tipo, a magnetização gira em um plano perpendicular ao plano da parede.

Nos materiais ferromagnéticos a interação de troca é responsável pelos alinhamentos paralelos dos momentos magnéticos, enquanto a interação dipolar (interação de longo alcance) é responsável pelo campo demagnetizante. A competição entre interação de troca e a anisotropia (está relacionada à interação dipolar) é responsável pela criação das paredes de domínios. E no caso da parede de domínio do tipo de Bloch, a largura da parede de domínio é definida como [39-40]:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (2.12)$$

onde  $A$  é um parâmetro associado a intensidade da interação de troca e  $K$  é a constante de anisotropia. Nota-se que a largura da parede de domínio aumenta com a energia de troca, mas decresce com aumento da energia de anisotropia.

Em resumo, podemos concluir que a competição entre a energia de anisotropia com a energia de troca determina a largura da parede de domínio. Uma parede de domínio do tipo de Bloch é favorável no volume (*bulk*) devido à pequena contribuição da energia dipolar de superfície, enquanto as paredes do tipo de Néel, normalmente estão presentes em filmes finos, onde a energia dipolar de superfície apresenta-se mais importante.

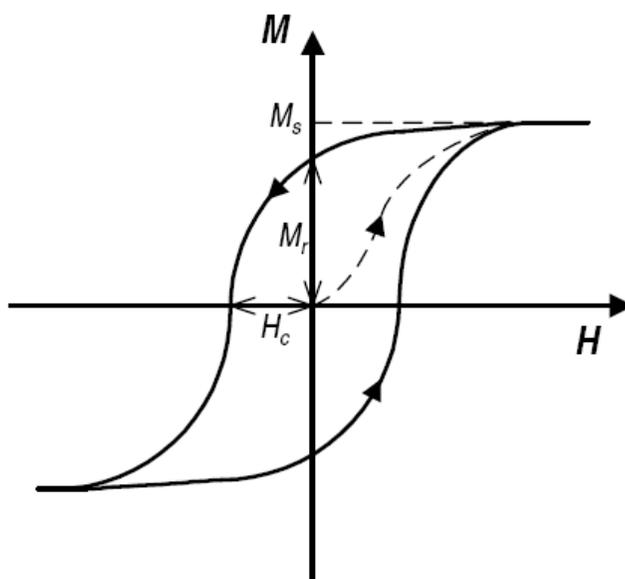
## **2.3 Magnetismo em dimensões reduzidas**

As propriedades magnéticas nas superfícies dos materiais ferromagnéticos, em particular, em sistemas itinerantes, são diferentes das exibidas pelo volume por algumas razões. Por exemplo, com a redução do número de primeiros vizinhos, os elétrons de valência tendem a passar mais tempo em cada sítio iônico devido à redução de coordenação comparada com o volume. A redução das ligações entre os vizinhos proporciona aos íons uma característica de átomos isolados [46], isto é, os elétrons, e conseqüentemente os momentos, são mais localizados do que no volume. Estas características são bem acentuadas no caso de pequenos aglomerados, filmes ultrafinos e nanopartículas. Nesta seção faremos ressalvas às propriedades exibidas por NP's no contexto do magnetismo.

### **2.3.1 Anisotropia e domínios magnéticos em partículas pequenas**

A teoria de partículas de um único domínio foi estudada primeiramente por Néel em 1947 e Stoner e Wohlfarth em 1948, com comprovação experimental realizada por Stoner-Wohlfarth em 1950. Em homenagem a estes cientistas, o modelo que descreve partículas de um único domínio é conhecido como modelo de “Stoner-Wohlfarth” [44].

Quando um material ferromagnético é magnetizado pelo aumento do campo aplicado e em seguida o campo é reduzido, a magnetização não segue a curva inicial. Esta irreversibilidade é chamada de histerese. Uma curva de histerese típica é obtida a partir da magnetização em função do campo magnético aplicado na direção positiva e negativa, isto é, a resposta do material segue duas trajetórias distintas na magnetização e desmagnetização [39]. A representação esquemática de uma curva de histerese pode ser observada na Figura 2.5. Em uma curva de histerese alguns parâmetros físicos, relacionados às propriedades magnéticas do material, em resposta a campo externo, podem ser obtidas. A magnetização de saturação ( $M_s$ ) que corresponde ao valor máximo da magnetização, magnetização de remanência ( $M_r$ ) relacionada à magnetização residual a campo externo nulo, e o campo coercivo ( $H_c$ ) que é caracterizado como sendo o campo reverso necessário para levar a magnetização à zero.



**Figura 2.5:** Curva de histerese de material ferromagnético onde se mostra parâmetros ( $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$ ) que podem ser quantificados a partir desta curva.

Como mencionado anteriormente, para minimizar a sua energia, os materiais ferromagnéticos são divididos em domínios magnéticos. No entanto, conforme o decréscimo do tamanho da partícula abaixo de certo valor crítico, a formação de paredes de domínios torna-se energeticamente desfavorável, e a partícula ferromagnética pode suportar apenas um único domínio. Este tamanho crítico depende do tipo de material e é usualmente da ordem de dezenas de nanômetros (Ex:  $\sim 14$  nm para Fe e  $\sim 170$  nm para  $Fe_2O_3$ )[45].

Considerando um caso de uma partícula com um único domínio e anisotropia uniaxial, se um campo  $\mathbf{H}$  é aplicado formando um ângulo  $\theta$  entre o eixo fácil e o vetor magnetização  $\mathbf{M}$ , este último pode girar de um ângulo  $(\theta - \phi)$  da direção de aplicação do campo, ou seja, neste caso a magnetização teria um ângulo  $\phi$  em relação ao eixo fácil (Figura 2.6 (a)). A energia total do sistema, associada com este alinhamento e o campo aplicado, pode ser descrita matematicamente por [39]:

$$E_T = KV \sin^2 \phi - V M H \cos(\theta - \phi) \quad (2.13)$$

onde  $K$  (inclui as contribuições das anisotropia de forma e cristalina) é a constante de anisotropia,  $V$  é o volume da partícula e  $M$  é a magnetização em relação ao eixo fácil. A direção de equilíbrio do momento magnético corresponde ao mínimo da energia total de alinhamento  $E_T$  em relação à  $\phi$ , ou seja,  $\frac{dE_T}{d\phi} = 0$ .

A curva de magnetização depende da orientação do campo externo relativo a eixo fácil, ou seja, ângulo  $\theta$ . Para um dado  $\phi$ , temos um gráfico da componente de magnetização ao longo da direção do campo aplicado como função  $f$  do campo aplicado de acordo com:

$$M \cos(\theta - \phi) = f[H(\theta)] \quad (2.14)$$

onde os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  são mostrados na Figura 2.6(a) e a curva de histerese é obtida pela solução da equação 2.13. Existe uma dependência característica da curva no ângulo  $\theta$ . Em particular, se  $\theta$  é aplicado a  $90^\circ$  (eixo difícil de magnetização) em relação ao eixo fácil (Figura 2.6(a)), corresponde à curva de histerese completamente fechada. Neste caso,  $\mathbf{M}$  gira gradualmente na direção do campo em relação ao aumento da intensidade. Para o campo aplicado na direção do eixo fácil ( $\theta = 0$ ), a magnetização “pula” abruptamente na direção oposta quando  $\mathbf{H}$  alcança o campo coercivo. Este comportamento leva a uma curva de histerese quadrada com campo coercivo  $H_c = \frac{2K}{M_s}$ , como está mostrado na Figura 2.6(b)[45].

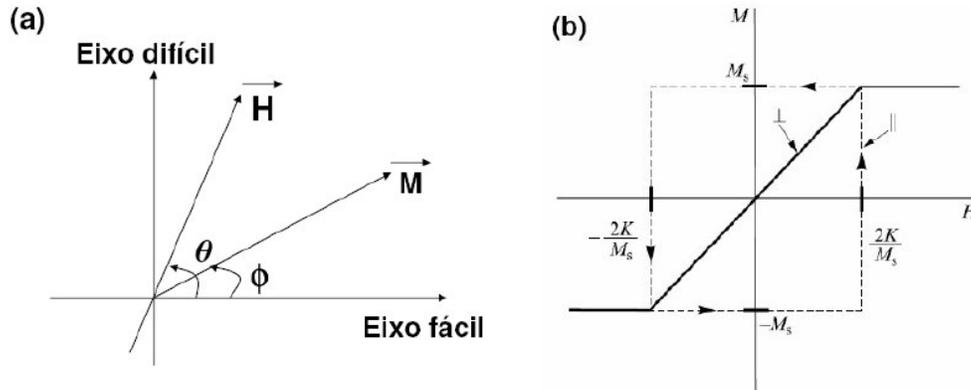
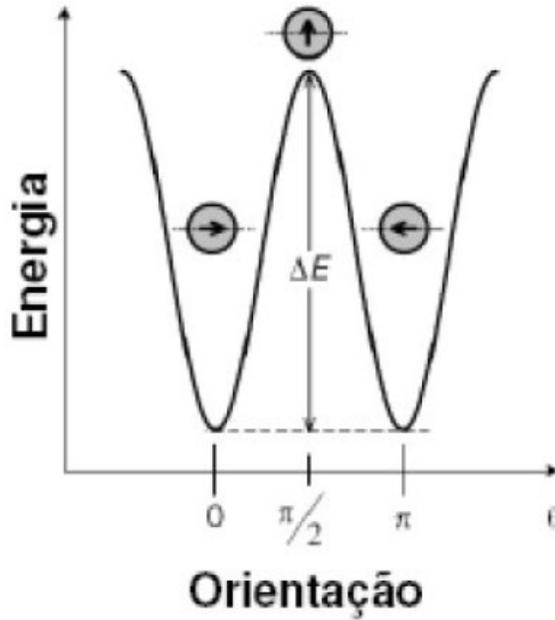


Figura 2.6: (a) Magnetização  $\mathbf{M}$  de uma partícula de domínio único exibindo uma anisotropia uniaxial em campo magnético externo  $\mathbf{H}$ . (b) Curva de histerese para campo aplicado paralelamente e perpendicularmente ao eixo fácil.

A principal aproximação tomada no modelo Stoner-Wohlfarth é que as partículas são bastante pequenas, e são suficientemente separadas umas das outras de tal modo que a interação entre elas é desprezível. Apesar das aproximações tomadas nesse modelo, a teoria de SW tem sido utilizada com êxito em trabalhos experimentais com sistemas de baixa dimensionalidade [43,44].

### 2.3.2 Superparamagnetismo de nanopartículas

Para o caso de NP's ferromagnéticas suficientemente pequenas cada uma destas é formada por apenas um único domínio magnético. A direção de magnetização  $\mathbf{M}$  é determinada por um campo magnético externo  $\mathbf{H}$  e por sua anisotropia. Com a redução do tamanho, efeitos associados às flutuações térmicas começam a ser relevantes. Na Figura 2.7 é mostrado que para inverter o sentido de magnetização, a barreira de energia  $\Delta E$  tem que ser superada. A altura desta barreira  $\Delta E = KV$  é proporcional ao volume da partícula, e, com decréscimo do tamanho da partícula, esta energia pode torna-se comparável à energia térmica ( $k_B T$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann). Neste caso, a barreira de energia, pode não mais fixar a direção de magnetização para a escala temporal de observação, e a rotação da direção de magnetização pode ocorrer devido às flutuações térmicas. Neste caso, a partícula é dita ser superparamagnética.



**Figura 2.7:** Exemplo de partícula que apresenta uma anisotropia magnética uniaxial, a configuração de mínima energia é alcançada para estados de magnetizações opostas.

Este nome é devido a analogia com o sistema paramagnético convencional onde as flutuações térmicas superam o acoplamento de troca desalinhando os momentos atômicos, no caso do superparamagnetismo a idéia é a mesma, porém neste caso os momentos atômicos são os momentos das nano-partículas, portanto são “momentos magnéticos maiores”.

Supondo que o sistema formado por um conjunto de NP's que apresenta uma anisotropia uniaxial  $M_i$  devido ao campo magnético aplicado, em  $T \neq 0$  K, esse campo é levado a zero em um instante  $t = 0$ , a magnetização pode variar com o tempo, desde que esta transição entre os dois mínimos seja termicamente ativada. A taxa de variação da magnetização no tempo com uma dependência exponencial é representada por [39,40]:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{KV}{k_B T}} = -\frac{M}{\tau} \quad (2.15)$$

onde fator  $f_0 = \frac{1}{\tau_0}$  é o fator de frequência, com valor que está usualmente no intervalo de

$10^9 \text{ s}^{-1}$  [39, p.413] e  $\tau$  é conhecido como tempo de relaxação, ou inverso da frequência de chaveamento.

Considerando que o sistema inicialmente encontra-se saturado, usando a equação 2.15:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-\frac{KV}{\kappa_B T}} \quad (2.16)$$

Também conhecida como lei de Néel-Arrhenius, a equação (2.15) descreve a dependência exponencial de  $\tau$  na razão  $\frac{KV}{\kappa_B T}$  que correspondente à altura da barreira de energia de anisotropia  $KV$  sobre a energia térmica. No regime superparamagnético o comportamento magnético das partículas magnéticas depende do tempo de escala da medida, ou da janela de tempo da medida. Através de técnicas macroscópicas de magnetometria típica D.C., o tempo de medida é aproximadamente 100 segundos [39, p. 413]. Colocando o valor de  $f_0$  e  $\tau$  na equação (2.16) podemos determinar um volume crítico, abaixo do qual a partícula tem comportamento superparamagnético:

$$V_C^{SPM} \cong 25 \frac{k_B T}{K} \quad (2.17)$$

Supondo que a partícula seja aproximadamente esférica, temos que o diâmetro crítico, que na Figura 2.7 corresponde ao diâmetro de bloqueio ( $D_B$ ) é dado por:

$$D_B^{SPM} = \left( \frac{6}{\pi} V_C^{SPM} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.18)$$

O volume crítico  $V_C^{SPM}$ , é diretamente proporcional à temperatura. Se a temperatura aumenta, o volume crítico (acima do qual as partículas não são mais superparamagnéticas) também aumenta.

A coercividade de uma partícula superparamagnética é zero ( $H_C = 0$ ), devido às flutuações térmicas evitarem a existência de magnetização estável. O resfriamento de uma partícula superparamagnética reduz as flutuações térmicas, e, em certa temperatura, o movimento livre da magnetização torna-se bloqueada pela anisotropia (comportamento superparamagnético). A temperatura de transição de superparamagnético para estado ferromagnético é chamada de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). A temperatura de bloqueio está relacionada ao volume da partícula e a constante de anisotropia. Por convenção, tomando

um volume específico  $V$ , a temperatura de bloqueio  $T_B$ , pode ser derivada da equação 2.17, onde obtemos a seguinte relação matemática:

$$T_B \cong \frac{KV}{25k_B} \quad (2.19)$$

Se partículas de certo volume  $V$  são resfriadas até temperatura  $T_B$ , onde a energia térmica do sistema não é suficiente para vencer a barreira de potencial criada pela energia anisotrópica, os momentos magnéticos destas partículas permanecem bloqueados e, podemos entender que abaixo da temperatura de bloqueio o sistema de domínio único encontra-se no estado ferromagnético (bloqueado), e acima desta temperatura o sistema encontra-se no estado superparamagnético (desbloqueado). Uma representação esquemática da transição ferromagnética para superparamagnética pode ser observada na Figura 2.8.

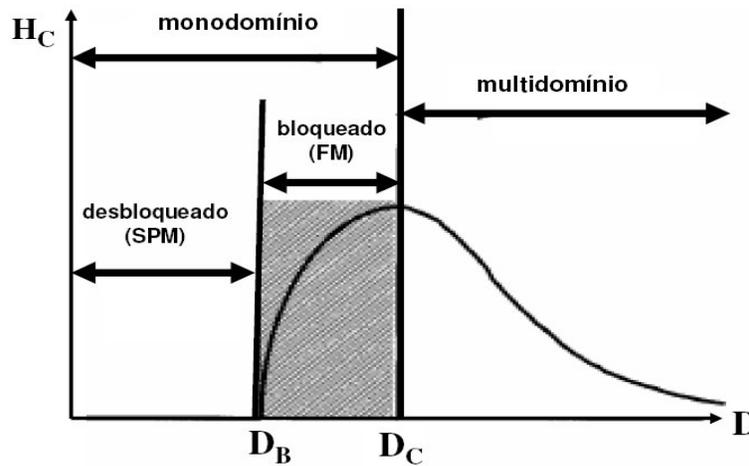


Figura 2.8: Representação esquemática do campo coercivo em função do tamanho das partículas. O  $D_C$ , corresponde ao diâmetro crítico da transição de monodomínio - multidomínio enquanto  $D_B$  corresponde ao diâmetro crítico referentes à transição de estado bloqueado para estado desbloqueado. A nomenclatura SPM e FM correspondem ao superparamagnetismo e ao ferromagnetismo. Esta figura foi adaptada da literatura [56].

Vale ressaltar que a definição de superparamagnetismo está diretamente relacionada ao tempo de medida. Uma medida que leva alguns minutos utilizando a técnica de magnetometria convencional, quando feita por Mössbauer, a medida pode ser obtida no tempo da ordem de  $\sim 10^{-8}$  s. Portanto, uma partícula que parece ser bloqueada em medidas de Mössbauer pode ser superparamagnética em medidas feitas por SQUID, por exemplo.

Desta maneira, é de fundamental importância adequar o valor de  $f_0$  para cada tipo de técnica magnetométrica a ser utilizada. As considerações teóricas relacionadas ao magnetismo que foram abordadas neste capítulo serão aplicadas aos sistemas magnéticos que estudamos ao longo dessa dissertação, e servirá de suporte para entender, por exemplo, o comportamento magnético das amostras do sistema AuPd.



---

## CAPÍTULO 3

---

### 3. Uma visão geral de dicroísmo circular magnético de raios X

Existem várias técnicas para medir as propriedades magnéticas dos materiais, mas poucas delas conseguem separar as contribuições magnéticas de diferentes tipos de átomos presentes em multicamadas ou ligas. Uma poderosa técnica magnetométrica, denominada dicroísmo circular magnético de raios X (do inglês, XMCD), é uma técnica seletiva ao elemento e estado químico e permite determinar e separar quantitativamente os momentos magnéticos de spin e orbital de diferentes materiais. O principal objetivo deste capítulo é passar uma visão geral sobre o XMCD, tendo em vista que o uso desta técnica foi crucial para desenvolvimento desta dissertação.

#### 3.1 Espectroscopia de absorção de raios X - XANES

No processo de interação de raios X com a matéria, uma série de processos podem estar presentes, dentre estes temos: espalhamento (Compton, Thomson e Raman), absorção (efeito fotoelétrico), processos de decaimento (fluorescência e Auger) e criação de pares. No nosso caso em particular, apenas a absorção de raios X e decaimentos eletrônicos, os quais geram recombinação Auger ou fluorescência serão considerados.

Dois tipos de espectroscopia de absorção são comumente assinalados. O primeiro é relacionado às estruturas do espectro de absorção próximas às bordas de absorção (em torno de 50 eV da borda de absorção), freqüentemente chamada “espectroscopia de absorção de raios X próximo da borda” (*X-ray absorption near edge spectroscopy* – XANES). Um segundo tipo, gerada pelo espalhamento de elétrons arrancados dos íons é tipicamente chamada de “estrutura fina de absorção estendida de raios X” (*Extended X-ray Absorption Fine Structure* – EXAFS). O XANES juntamente com EXAFS constituem o



O espectro de XANES é bastante sensível às informações químicas locais (estado de oxidação, espécie química dos vizinhos, efeitos de hibridização e geometria das ligações químicas). Essa sensibilidade advém do fato das regiões próximas à borda serem sensíveis às pequenas variações na estrutura eletrônica devido à ordem química local e ao estado de oxidação do elemento absorvedor. A determinação do número de oxidação de um determinado elemento da amostra, normalmente é feita pela energia da borda de absorção, ou seja, quanto menos elétrons o íon tiver, maior será a energia de Fermi e, portanto maior será a energia da borda. Além da posição da borda, a forma do espectro e estrutura de multipletos pode ser extremamente influenciada pelo ambiente químico local (informação estrutural e eletrônica). Podemos então concluir que os fatores que controlam a estrutura eletrônica refletem-se diretamente no espectro XANES, e estes são: ângulo de ligações, simetria local, tipos de ligantes, número de oxidação, efeitos de hibridização e distribuição de cargas em torno do átomo absorvedor.

O estado de oxidação pode ser obtido através da comparação com energias das bordas de absorção de padrões já conhecidos. Outras informações quantitativas como a estrutura atômica local, também pode ser obtida qualitativamente através de comparações com padrões ou por cálculos *ab-initio*. Estes cálculos são, na maior parte dos casos, complexos e apresentam grande limitação dependendo da abordagem teórica aplicada (espalhamento múltiplos, cálculo de multipletos, inclusão ou não de campo cristalino etc.). Cálculos de XANES podem ser feitos computacionalmente pelos programas FEF (potencial efetivo), IFEFFIT (potencial muffin-tin) e TTMult (cálculo de multipletos com inclusão de campo cristalino).

Outra informação importante que pode ser obtida através de simples comparação entre espectros de XANES e a “*intensidade da linha branca*”. A intensidade de uma transição depende fortemente dos elementos da *matriz de transição* que está diretamente relacionada aos estados inicial e final da transição. Os elementos dessa matriz dependem da superposição das funções de onda do estado final com as do estado inicial. Como transições para orbitais preenchidos são proibidas (conseqüência do princípio de exclusão de Pauli), quanto menor a intensidade da linha branca, menor a densidade de estados desocupados em torno do nível de Fermi. Além da linha branca, existem outros parâmetros tais como, energia da *borda de absorção* e *salto de absorção* que estão presentes na região de XANES

e são extremamente úteis em uma análise mais criteriosa do XANES. A borda de absorção é definida como sendo a posição máxima da derivada do espectro de XAS enquanto, o salto de absorção é a diferença entre a absorção medida antes e depois da linha branca. O salto de absorção é de grande relevância, pois em geral, este é usado para normalizar espectros de XANES. Como está mostrado na Figura 2.1 temos um espectro de XANES que foi normalizado pelo valor do salto de absorção. A seguir faremos uma descrição do processo de XMCD nos metais de transição, em particular falaremos do XMCD nas bordas  $L_{2,3}$ .

### 3.2 Dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD)

O dicroísmo circular magnético de raios X<sup>14</sup> está associado à diferença entre as seções de choque de absorção de raios X (XANES), cada qual obtido com polarização circular oposta, ou seja, um com polarização direita e o outro esquerda. Usualmente esta diferença é zero, contudo em materiais com magnetização líquida apontando na direção de propagação do feixe de raios X, essa diferença passa a ter um valor finito e relacionado a intensidade desta magnetização. Nem sempre, a inversão do sentido da polarização é simples. Nesse caso, o que se costuma fazer é fixar o sentido da polarização e inverter o sentido do campo magnético aplicado paralelo ou antiparalelo ao vetor momento angular (helicidade)<sup>15</sup> dos fótons incidentes. Por uma questão de simetria [63], a inversão do campo magnético mantendo-se a polarização fixa é equivalente a inverter a polarização e manter fixa o sentido da magnetização. Na Figura 3.2 (b) temos espectros de XMCD das bordas  $L_{2,3}$  do Fe metálico.

---

<sup>14</sup> A primeira evidência experimental do sinal XMCD foi observada 1985 por G. Schutz *et. al.* [48] na borda K do Fe metálico.

<sup>15</sup> Por convenção,  $+\hbar$  corresponde ao momento angular dos fótons com helicidade direita (sentido horário) e  $-\hbar$  ao momento angular dos fótons com helicidade esquerda (sentido anti-horário).

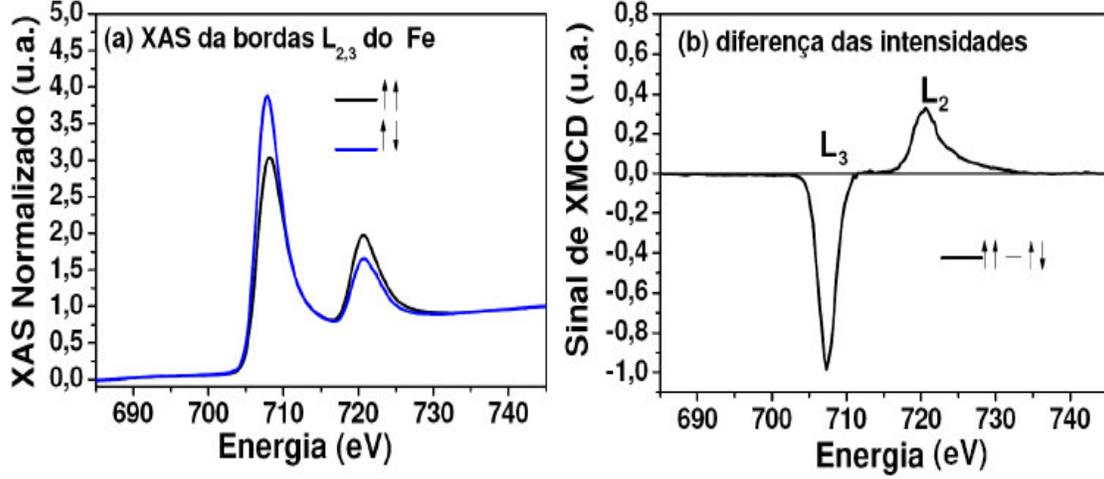


Figura 3.2: (a) Espectros de absorção de raios X normalizados pelo salto da absorção. Estes foram obtidos com polarização circular fixa e campo magnético externo aplicado paralelamente e anti-paralelamente ao sentido do momento angular (helicidade) dos fótons incidentes. (b) Espectro de XMCD que é denotado como a diferença dos espectros de absorção em (a).

A promoção de um elétron do nível de caroço para níveis desocupados na camada de valência é regida pela regra de ouro de Fermi. Nesse caso, pela aproximação dipolar elétrica ( $|\vec{k} \cdot \vec{r}| \ll 1$ ), a seção de choque de absorção de raios X é dada por:

$$\sigma^{abs} = 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \hbar\omega \left| \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) \quad (3.1)$$

onde  $\vec{\epsilon}$  é o vetor campo elétrico do fóton incidente e  $\rho(E_f)$  é densidade de estado final por unidade de energia, a qual depende das funções de ondas eletrônicas dos estados inicial  $|i\rangle$  e final  $\langle f|$ . A função delta expressa a conservação de energia.

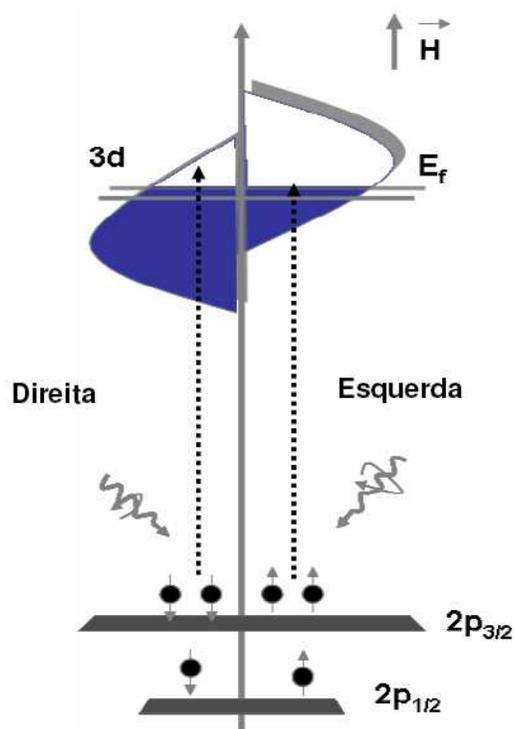
No caso de fótons circularmente polarizados, a matriz de transição  $\left| \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2$  leva à regra de seleção dipolar:

$$\begin{aligned} \Delta l &= l_f - l_i = \pm 1 \\ \Delta m &= m_f - m_i = q = 0, \pm 1 \\ \Delta s &= s_f - s_i = 0 \\ \Delta m_s &= m_f - m_i = 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde  $q \hbar = 0, \pm 1$  é o momento angular do raio X incidente (0 linear, +1 helicidade direita e -1 helicidade esquerda).  $\Delta s = 0$ , significa que durante o processo de transição do elétron, não é permitida a inversão do spin do elétron, pois o operador de dipolo elétrico não atua sobre spin.

### 3.2.1 Modelo de dois passos

J. Stöhr e Wu [49] propuseram um modelo para explicar de forma simplificada o fenômeno de dicroísmo circular magnético. Este, conhecido como modelo de dois passos pode ser observado pictoricamente na Figura 3.3, onde mostramos uma representação esquemática para o caso as bordas  $L_2$  e  $L_3$  de um metal de transição  $3d$  ferromagnético (Fe, Co ou Ni, por exemplo).



**Figura 3.3:** Representação esquemática do modelo de dois passos. Um fóton circularmente polarizado excita e spin-polariza um foto-elétron, que subsequente é absorvido por uma banda de valência que atua como um detector de elétrons spin-polarizados.

O primeiro passo consiste na incidência de fótons circularmente polarizados para direita (esquerda) ao nível de caroço. Ao serem absorvidos, estes fótons transferem o seu momento angular  $\hbar$  ( $-\hbar$ ) para os fotoelétrons. Vale salientar que a participação da interação spin-órbita é crucial neste passo, tendo em vista que o momento angular do fóton é transferido em parte para spin através desta interação. Como o fóton possui spin nulo, é a interação spin-órbita tanto do estado inicial quanto final, que indiretamente acopla o momento angular do fóton aos spins dos elétrons do caroço (esse efeito é conhecido por efeito Fano [63]). Portanto, o grau de spin-polarização depende da helicidade do fóton incidente e da interação spin-órbita. Por exemplo, para a borda  $L_2$  ( $j = l - s$ ) dos metais de transição  $3d$ , luz circularmente polarizada para esquerda (LCPE) pode excitar  $1/4$  dos elétrons *spin up* e  $3/4$  de elétrons *spin down*, com valores opostos para luz circularmente polarizada para direita (LCPD). No caso da borda  $L_3$  ( $j = l + s$ ), LCPE pode excitar  $5/8$  de elétrons de *spin-up* e  $3/8$  de elétrons de *spin-down*, da mesma forma esses valores são opostos para LCPD<sup>16</sup>.

As propriedades magnéticas entram no segundo passo. A banda de valência  $d$  pode ser considerada como detector de fotoelétrons spin-polarizados. Isto significa que os fotoelétrons *spin-down* são excitados para estados desocupados acima do nível de Fermi na sub-banda *spin-down*, enquanto os fotoelétrons *spin-up* são excitados para estados desocupados na sub-banda *spin-up*. Se o material possui uma magnetização líquida, existe uma assimetria no número de ocupação nas sub-bandas *spin-up* e *spin-down*, portanto seções de choques diferentes para XANES realizados com LCPD e LCPE.

Em resumo, no caso dos metais de transição ferromagnéticos a existência do efeito dicróico nas bordas  $L_{2,3}$  é principalmente devido a interação spin-órbita no nível de caroço e desbalanço no número de elétrons *up* e *down* (relacionado à interação de troca) na banda de valência.

Este modelo, apesar de não ser válido para todos os materiais, mostra-se qualitativamente didático para ajudar a compreender os processos envolvidos pela absorção de raios X circularmente polarizados por materiais magnéticos.

---

<sup>16</sup> A possibilidade de fotoelétrons spin polarizados foi estudada primeiramente por Fano em 1969. Os cálculos sobre os valores das taxas de spin-polarização para bordas  $L_2$  e  $L_3$  podem ser observados na Ref. 63 (pags. 204-213).

### 3.2.2 Quantificação do XMCD - Regras de soma

As principais vantagens da técnica de XMCD em relação às demais técnicas magnetométricas são: a seletividade ao elemento químico (associada à borda de absorção de cada elemento) e a possibilidade de separação das contribuições de momentos magnéticos associados à parte orbital e de spin. A análise quantitativa destas contribuições pode ser feita através de “regras de soma”. Em muitos casos, especialmente para os metais de transição, o uso destas regras tem se provado bastante útil.

Em 1992, B. T. Thole *et al.*[51] desenvolveram uma regra de soma que podia medir diretamente o valor esperado do momento angular orbital  $\langle L_z \rangle$  da camada de valência do material ferromagnético. Um ano depois P. Carra *et al.*[52] derivaram uma segunda regra de soma que determinava o valor esperado do momento magnético de *spin*  $\langle S_z \rangle$  e momento de dipolo magnético  $\langle T_z \rangle$  agindo na camada que recebe os fotoelétrons spin polarizados. A partir destas regras de soma os momentos magnéticos de spin e orbital são dados por:

$$m_{spin} = - \frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} * (10 - n_{3d}) * \left( 1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle} \right) \quad (3.3)$$

$$m_{orb} = - \frac{4 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE}{3 \int_{L_2+L_3} (\mu_+ + \mu_-) dE} * (10 - n_{3d}) \quad (3.4)$$

onde  $\mu_+$  corresponde ao espectro de absorção medido com feixe de raios X de helicidade  $+\hbar$ , e  $\mu_-$  medido com feixe de raios X de helicidade  $-\hbar$ . O parâmetro  $(10 - n_{3d})$  corresponde ao número de estados desocupados na banda de valência, que no caso do Fe metálico, por exemplo, é a banda  $3d$ .

O termo  $\langle T_z \rangle$  corresponde ao valor esperado do operador dipolo magnético, o qual está relacionado a uma distribuição de carga anisotrópica em torno do átomo, que

corresponde ao momento quadrupolar (distribuição não esfericamente simétricas das cargas), e obviamente está relacionada à interação spin-órbita, visto que, em distribuições esfericamente simétrica de cargas,  $L = 0$  e conseqüentemente a interação spin-órbita é zero.

Para obtenção das regras de soma algumas aproximações foram feitas e dentre elas temos:

- 1 As transições  $2p \rightarrow 4s$  foram desprezadas. Tendo em vista que as transições  $2p \rightarrow 3d$  são cerca de 98% maior do que as transições  $2p \rightarrow 4s$ , que basicamente acaba contribuindo para o “background”.
- 2 As regras de soma são aplicadas ao único canal de transição, ou seja, a composição de muitos corpos não foi levada em conta.
- 3 Uma possível mistura entre as duas bordas de absorção ( $L_2$  e  $L_3$ ) também é desprezada. No entanto, isso só é apropriado quando a interação spin-órbita no buraco de caroço é considerada grande o bastante para não misturar o efeito de interação Colombiana nem outro tipo de interação no estado final (multipletos, interação de configurações, etc).

Em alguns materiais ferromagnéticos da série  $3d$  (Fe, Co e Ni) [55,59] ,  $4d$  (Pd)<sup>17</sup> [62] e  $5d$  (Pt)<sup>18</sup> [61] as regras de soma foram aplicadas com sucesso, fornecendo valores razoáveis dos momentos magnéticos orbital e de spin razoáveis. No entanto, para os primeiros elementos desta série (Ti, V, Cr e Mn)<sup>19</sup>, estas regras são difíceis de serem aplicadas, pois nestes casos a interação spin-órbita é superada pela interação Coulombiana, haja visto que as bordas de absorção estão muito próximas[50].

### **Intensidade do sinal de XMCD**

O tamanho do efeito dicróico depende de três parâmetros importantes [44,49]:

- 1- Grau de polarização circular ( $P_c$ ) dos fótons incidentes.
- 2- O valor esperado do momento magnético  $\langle m \rangle$  (momento magnético total).

---

<sup>17</sup> <sup>2,3,4</sup> O ferromagnetismo nestes materiais são induzidos normalmente por metais de transição magnéticos (Fe, Co ou Ni).

<sup>18</sup>

<sup>19</sup>

- 3- O ângulo  $\theta$  entre a direção do momento angular dos fótons ( $\vec{L}_f$ ) e a projeção do momento magnético da amostra, ou seja, direção de magnetização ( $\vec{M}$ ).

Matematicamente estes três fatores são mostrados na equação abaixo:

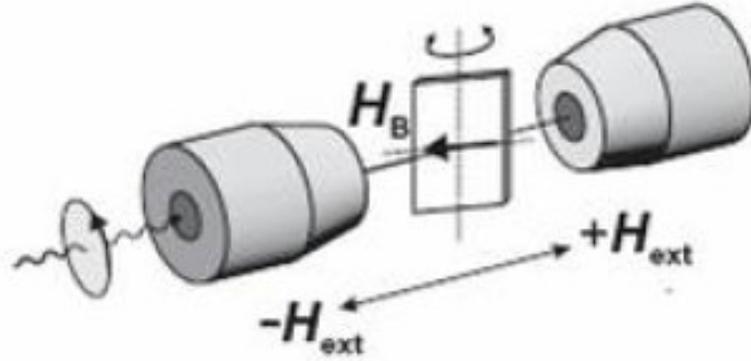
$$I_{XMCD} \propto P_c \vec{L}_f \cdot \vec{m} \propto P_c \langle m \rangle \cos \theta \quad (3.5)$$

$$\langle m \rangle \propto \frac{I_{XMCD}}{P_c \cos \theta} \quad (3.6)$$

onde  $\langle m \rangle = m_{spin} + 2m_{orb}$  e  $I_{XMCD} = I^{\uparrow\downarrow} - I^{\uparrow\uparrow} = \mu_+ - \mu_-$ .

O modelo de dois passos juntamente com as regras de soma, foi desenvolvido para o caso em que a taxa de polarização do feixe de raios X é de 100% ( $P_C = 1$ ), no entanto, experimentalmente isso não é sempre possível. De acordo com equação 3.5 pode-se observar que o sinal dicróico é diretamente proporcional ao grau de polarização do feixe de raios X e ao ângulo entre a magnetização de saturação e a direção de propagação dos fótons incidentes.

Isto se deve a dois fatores, primeiro que o XMCD somente é sensível à componente da magnetização paralela à direção de propagação dos fótons; o segundo é que, como na maioria dos casos, a anisotropia de filmes finos (como discutido na secção 2.2) é planar. Logo, para se magnetizar um filme fino na direção de propagação dos fótons, ou aplica-se um campo suficientemente intenso, a fim de saturar o filme na direção perpendicular (eixo de difícil magnetização), ou satura-se a amostra no plano (com campos relativamente baixos) e realiza-se a medida em incidência rasante. Neste último caso, o XMCD será proporcional somente à projeção da magnetização da amostra na direção de propagação do feixe, e por isso surge o cosseno nas regras de soma. Esta configuração pode ser observada esquematicamente na Figura 3.4.



**Figura 3.4 :** Configuração básica da medida de XMCD usada para reduzir o campo necessário para saturar amostra na direção dos fótons incidentes.

Existe um trabalho muito interessante e didático na literatura realizado por C. T. Chen *et al.* [55]. Esse associa as integrais que estão mostradas nas equações 3.3 e 3.4 a parâmetros,  $r = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE$ ,  $p = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE$  e  $q = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE$ , que podem ser obtidos graficamente, direto dos espectros de absorção (Figura 3.2(a)) e XMCD (Figura 3.2(b)). Aplicando esta nova notação podemos escrever as regras de soma da seguinte forma:

$$m_{orb} = -\frac{1}{P_c \cos(\theta)} \frac{4q}{3r} * (10 - n_{3d}) \quad (3.7)$$

$$m_{spin} = -\frac{1}{P_c \cos(\theta)} \frac{(6p - 4q)}{r} * (10 - n_{3d}) \quad (3.8)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção do campo magnético externo aplicado e a direção da componente normal da amostra,  $P_c$  é taxa de polarização circular,  $\cos(\theta)$  (fator de normalização) está relacionado com a projeção da magnetização em relação ao vetor de propagação da luz.

A seguir, falaremos sobre dois modos de medidas de XAS em particular, sinal de XMCD.

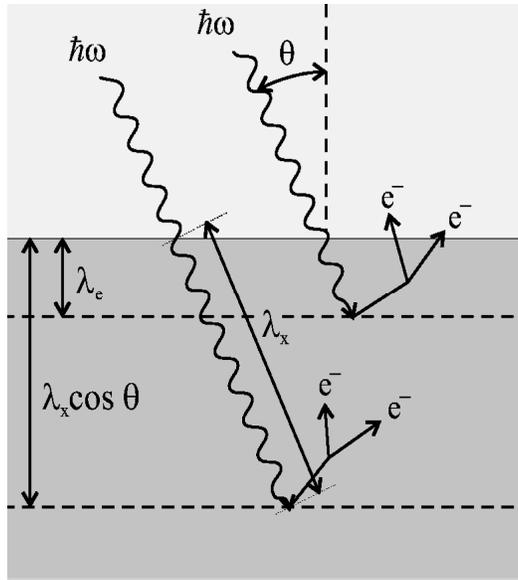
### 3.2.3 Detecção do sinal de XMCD

O sinal de XMCD é essencialmente uma medida relativa do coeficiente de absorção do material. Basicamente os três modos mais importantes são: rendimento total de elétrons (Total Electron Yield-TEY), transmissão e fluorescência. A seguir, falaremos de dois destes métodos de medidas, o rendimento total de elétrons e transmissão.

#### **Rendimento total de elétrons**

Em um processo de absorção de um fóton por um elétron de caroço, os buracos criados nos níveis de caroço,  $2p$ , por exemplo, são subseqüentemente preenchidos por elétrons de níveis menos ligados, os quais emitem fótons por processo de fluorescência e/ou de elétrons por decaimento Auger. Em particular, os elétrons Auger podem ser emitidos para o vácuo (expelidos da amostra) diretamente ou, na sua maior parte perde sua energia em colisões com outros elétrons, provocando uma cascata de elétrons secundários com energias menores. Estes, ao serem ejetados, polarizam positivamente a amostra. Então, aterrando a amostra, uma corrente elétrica de reposição dos elétrons ejetados, e a conseqüente neutralização da amostra, será gerada a partir do terra. Portanto, medindo-se esta corrente, temos uma medida do número de elétrons ejetados, e conseqüentemente uma medida indireta da seção de choque de absorção. A esta medida damos o nome de TEY (Total Electron Yield), medida de rendimento total. Na Figura 3.5 temos uma descrição qualitativa do modo TEY de detecção.

Na equação 3.9 temos a medida do sinal TEY. A medida de absorção é diretamente proporcional à razão da intensidade de elétrons emitidos por intensidade de fótons absorvidos.



**Figura 3.5:** Representação pictórica do modo de medida TEY (esta figura foi adaptada da referência [60]).

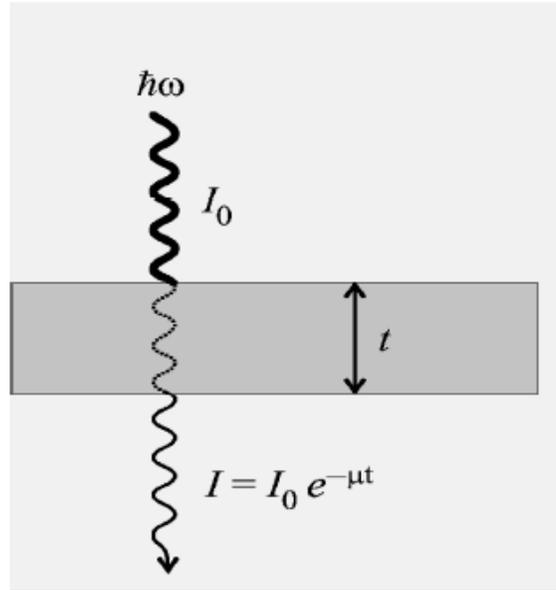
$$Abs = \mu L = \left( \frac{I_e}{I_0} \right) \quad (3.9)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atenuação dos raios X,  $L$  a espessura da amostra  $I_e$  a corrente de elétrons medida e  $I_0$  a intensidade de fótons incidentes na amostra (que também pode ser medida por um processo semelhante). O eletrômetro faz uma medida direta da corrente que sai do terra para a amostra. No caso em que a amostra é submetida a altos campos magnéticos, coloca-se uma tela de ouro polarizada com dada tensão ( $\sim 100$  eV) em frente à amostra. Este procedimento evita que os elétrons emitidos da amostra sejam reabsorvidos pela mesma, melhorando a relação sinal/ruído.

O modo de medida TEY, não é indicado para, amostras isolantes (pode ocorrer efeito de carregamento da amostra).

### Transmissão

O processo de transmissão de raios X está ilustrado na Figura 3.6, a qual mostra, esquematicamente, a atenuação da radiação (que inicialmente possui intensidade  $I_0$ ) quando transmitida através de uma amostra.



**Figura 3.6:** Visão esquemática de absorção de raios X pelo modo de transmissão.  $I_0$  é intensidade de incidência de raios X em uma amostra de largura “ $t$ ” (esta figura foi adaptada da referência [60]).

A medida por transmissão nos fornece informações diretas sobre a seção de choque de absorção da amostra [53,60], sendo interessante no caso de medidas que envolvam campo magnético, pois ao contrário de TEY, este modo de medida só envolve fótons, que são inessíveis ao campo magnético. No modo de transmissão, a intensidade inicial de fótons incidentes,  $I_0$ , decai exponencialmente em função da espessura da amostra “ $t$ ” com uma constante de decaimento  $\mu$ , que é coeficiente de absorção da amostra. Esse coeficiente é obtido diretamente a partir da medida de absorção e transmissão sendo descrito pela equação:

$$Abs = -\mu t = \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (3.10)$$

onde  $I_t$  é a intensidade de fótons transmitidos,  $I_0$  intensidade de fótons incidentes. No entanto, para medir fótons transmitidos é necessário que a amostra possua uma espessura menor ou igual a  $\mu_{max}/2$ , onde  $\mu_{max}$  corresponde ao máximo valor do coeficiente de absorção na faixa de energia desejada [60]. Essas condições exigem o uso de substratos que absorvam pouco.

A principal vantagem do modo de transmissão em relação ao método anterior (TEY), é que efeitos de carregamento não influenciam ou simplesmente não existem neste

modo de medida. Para bordas de absorção de baixa energia também existe um natural atenuamento do sinal proveniente do volume quando medido por TEY, enquanto este efeito não ocorre nas medidas por transmissão. Embora a técnica de XMCD exija condições especiais de medidas, tais como raios X circularmente polarizados e em alguns casos (principalmente para materiais nanoestruturados) altos campos magnéticos. Após o advento da radiação síncrotron o uso desta técnica tem se tornado cada vez mais usual.



# 4. Desenvolvimento de uma instrumentação para XMCD

Este trabalho de mestrado está dividido em duas etapas:

1- A primeira, consistiu no desenvolvimento de uma instrumentação específica até então não existente no país, que permitiu as condições para realizarmos medidas de XMCD nas amostras do sistema AuPd.

2- A segunda, envolveu uma investigação sistemática do comportamento magnético do sistema AuPd. Nesta etapa, fizemos uma série de caracterizações estruturais e magnéticas, as quais não teriam sido realizadas inteiramente sem o desenvolvimento dessa instrumentação.

Neste Capítulo descrevemos o desenvolvimento de uma câmara de XMCD que pode ser operada em regime de ultra-alto vácuo (UHV) ( $\sim 10^{-10}$  mbar) (necessário no caso de algumas amostras e particularmente devido às restrições impostas pelas linhas de luz de UV e raios X moles), onde é possível submeter às amostras a altos campos magnéticos variáveis (no momento até 1.5 T) e condições de baixas temperaturas.

### 4.1 Descrição geral da configuração experimental

Análise de XMCD em sistema do tipo, filmes ultrafinos e nano-estruturados, na maioria dos casos exige condições experimentais específicas, como ultra alto vácuo, baixas temperaturas e altos campos magnéticos. Por este motivo, decidimos construir uma nova instrumentação para que pudesse ser usada nas linhas de luz de UHV no LNLS: SXS (Soft X-ray Spectroscopy) (1000-4000 eV), SGM (Spherical Grating Monochromator) e linha de ondulator PGM (Planar Grating monochromator) (encontra-se em construção). Dessa maneira, tivemos que pensar como seria a geometria da câmara para ser acomodada na região entre as bobinas do sistema magnético de tal maneira que atingisse um vácuo da

ordem de  $10^{-10}$  mbar. A idéia de alojar o sistema magnético na parte externa à câmara de vácuo foi crucial para se alcançar esta condição.

#### 4.1.1 Sistema magnético e simulações

A montagem inicial do nosso sistema começou exatamente em montar um sistema magnético que fosse adaptável para ultra–alto vácuo e controlável em certo intervalo de campo. A configuração inicial do eletroímã (composto de duas bobinas refrigeradas por água) não atendia a condição de alto campo. Para alcançarmos essa condição juntamente com homogeneidade, projetamos uma configuração para expansão dos pólos das bobinas. Para tanto, realizamos uma série de simulações magnéticas a fim de conciliar alto campo e homogeneidade. Utilizamos dois simuladores eletromagnéticos, *Poisson/Superfish*<sup>20</sup> e o *Magnet*<sup>21</sup> 3D. O primeiro, por meio da simetria cilíndrica, calcula o campo resultante em um quadrante da seção transversal (Figura 4.1 (a)). Enquanto o segundo refina os cálculos feitos pelo Poisson, além de proporcionar a geometria real do magneto que se deseja estudar (Figura 4.1(c)).

Após algumas simulações levando em conta que as peças polares deveriam ser furadas, pois deveria permitir a entrada e saída da radiação síncrotron na câmara. As melhores simulações foram alcançadas para peças polares cônicas que produzem um campo uniforme numa região de 40 mm de diâmetro com distância interpolar de 26 mm (Figura 4.1(b) e Figura 4.1(c)). O furo máximo que conseguimos sem que a homogeneidade fosse relevantemente alterada é de aproximadamente 18 mm. Suficiente para passar a radiação síncrotron nas linhas SXS e SGM as quais possui feixes com largura de poucos milímetros. As peças polares são feitas de ferro doce (ferro puro) que possui a propriedade de imantar-se (magnetizar-se) enquanto estiver passando corrente elétrica pela bobinas. Do ponto de vista magnético, isto significa que material é considerado um “ferromagnético mole”. Isso permite inverter facilmente o sentido do campo sem ter grande campo de remanência. Além

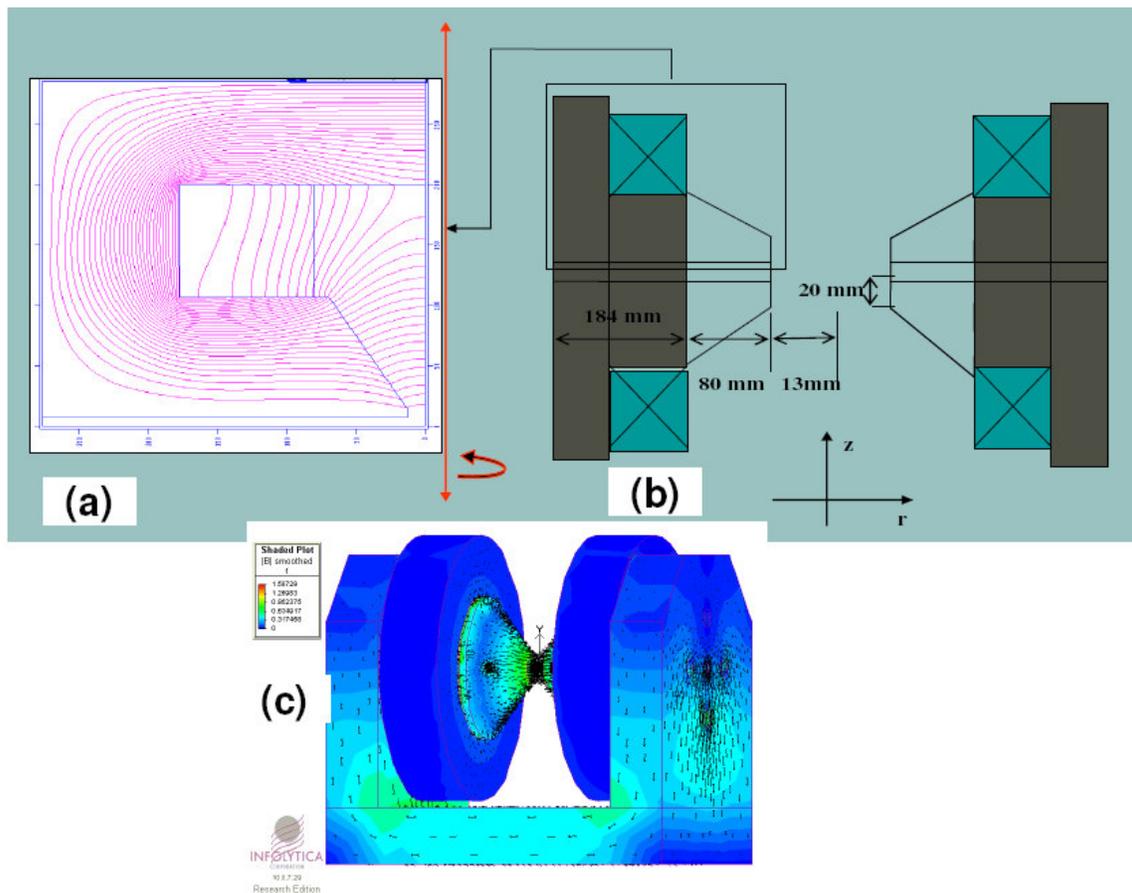
---

<sup>20</sup> *Poisson/Superfish* é um software livre desenvolvido pelo grupo de física de aceleradores de Los Alamos.

<sup>21</sup> *Magnet 3D* é um software licenciado pelo grupo de Imãs-LNLS.

disso, este tipo de ferro permite que as linhas de campo concentrem-se em boa parte nas peças permitindo aumentar a magnitude do campo na região onde será colocada a amostra.

Na Figura 4.2 mostramos a homogeneidade do campo em função da distância  $z$ . Podemos observar que na região entre  $z=-5\text{mm}$  e  $z=+5\text{mm}$ , correspondendo a um comprimento de  $20\text{mm}$  total, o campo possui praticamente 99% de homogeneidade por  $\text{mm}$ , satisfazendo a nossa necessidade na região da amostra que pode variar entre  $8$  a  $10$   $\text{mm}$  de diâmetro.



**Figura 4.1 :** (a) Linhas de contorno do campo magnético. A distância entre os pólos é  $26\text{ mm}$  e o diâmetro dos pólos é  $40\text{ mm}$ . A figura rotaciona no eixo vertical com abscissa nula, neste caso o campo total pode ser calculado considerando apenas  $1/4$  do magneto. (b) Corte transversal do eletroímã. O eixo  $z$  é horizontal e o eixo  $r$  vertical. (c) Geometria real e cálculo das linhas de campo do magneto usando o *Magneto 3D*.

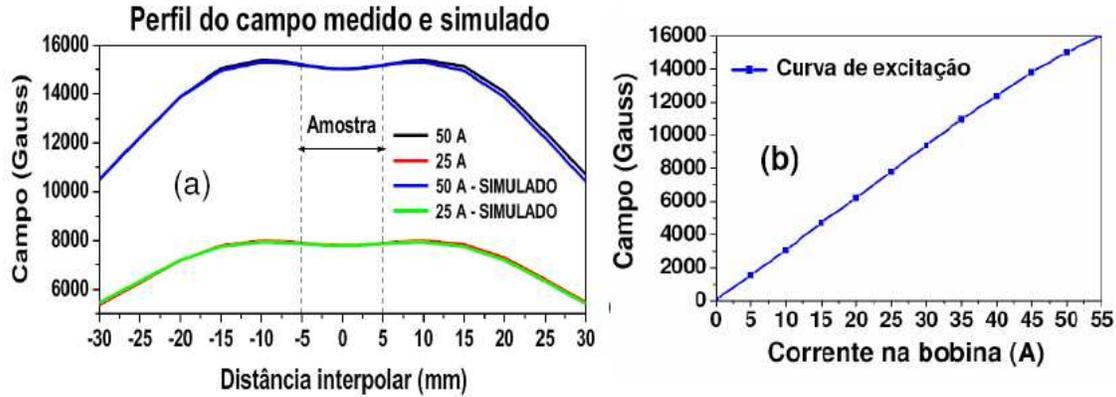


Figura 4.2: Neste gráfico mostramos (a) a homogeneidade do campo na região da amostra ( $z = -5$  mm a  $z = 5$  mm) onde podemos observar a compatibilidade entre valores medidos e simulados. (b) Curva de excitação (valores experimentais) do campo em função da corrente aplicada nas bobinas.

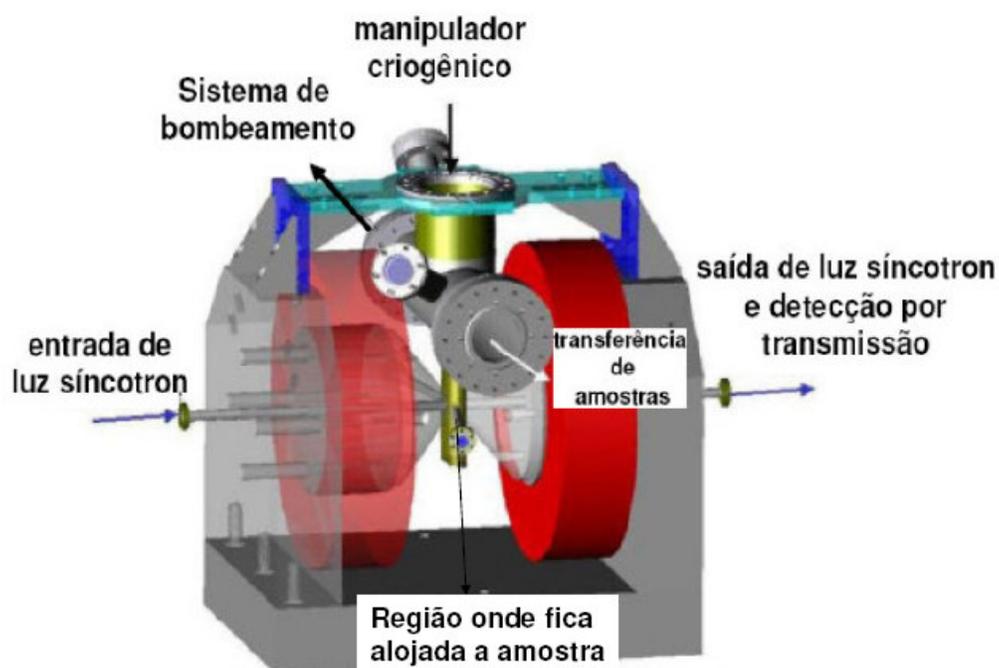
A compatibilidade entre os valores simulados pelos dois programas e os valores medidos, mostra que para uma de corrente de 50 A o campo é de 1,5 T, isto baseado nas nossas otimizações. Esse campo é razoavelmente intenso visto que, o magneto não utiliza bobinas supercondutoras. Acreditamos que correntes maiores podem nos proporcionar campos até a ordem de 2.0 T. Com campos desta ordem de magnitude, é possível investigarmos espectroscopicamente através do XMCD, a maioria dos sistemas nanoestruturados que apresentam comportamento ferromagnético.

#### 4.1.2 Projeto da câmara

A configuração experimental dessa instrumentação consiste em uma câmara de UHV compacta, que permite atingir pressões em torno de  $5 \times 10^{-10}$  depois de um degase por aquecimento. A parte superior da câmara permite a instalação de um manipulador de amostras, entrada para transferência de amostra a partir de uma câmara secundária, e contém o sistema de bombeamento formado pela combinação de bombas mecânica, turbo molecular e iônica. Toda a câmara é feita de aço inox 316L, o qual possui uma alta permeabilidade para campo magnético. Portanto, não há distorção das linhas de campo proveniente dos pólos. Devido o pequeno espaço entre os pólos, a configuração padrão da amostra permite medir com maior facilidade amostra que apresentam anisotropia perpendicular. No entanto, através da rotação do manipulador a medida do sinal de XMCD

pode ser feita em outra configuração, por exemplo, permitindo medidas em amostras que apresentam anisotropia magnética paralela à superfície. Na Figura 4.3 temos uma descrição do sistema magnético e câmara de vácuo.

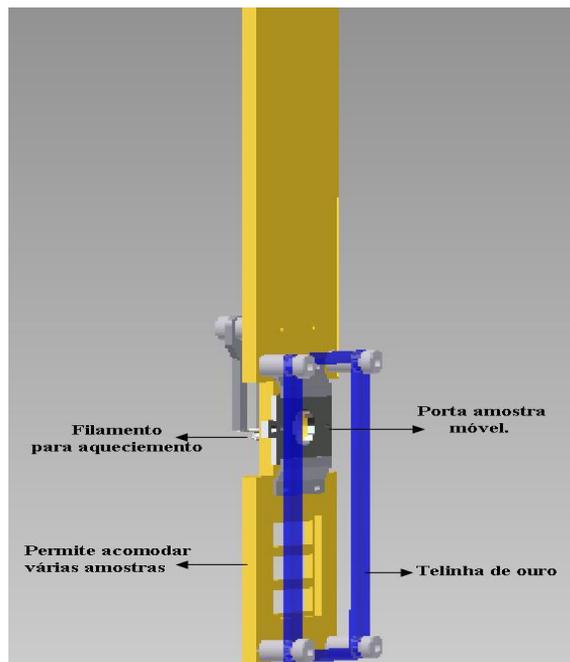
O nosso manipulador atual permite resfriar a amostra a 120K (onde a temperatura é continuamente monitorada por termopares) através de um criostato de dedo frio mantido em nitrogênio líquido. Acreditamos que poderemos realizar medidas no intervalo de (~6 K a 450 K) através de um criostato de circuito fechado de He, que será instalado no início de 2009.



**Figura 4.3:** Representação esquemática da câmara de XMCD. Na parte superior encontra-se o sistema de bombeamento de vácuo, manipulador criogênico, sistema de transferência de amostras que permite acoplamento com outra câmara, por exemplo, para crescimento de amostras. Na região de baixo temos um cano metálico que atravessa todo o sistema magnético e permite a passagem de fótons até incidir na região da amostra. Nota-se que é possível medir o sinal de absorção pelo modo de transmissão.

A detecção do sinal XMCD pode ser feita de duas maneiras: rendimento total de elétrons (Total Electron Yield - TEY) ou transmissão. Para modo TEY, o sinal de absorção pode ser detectado por um eletrômetro até o limite de pico-amperes. Através de tela de ouro (que permite 90% de transmissão) polarizada na frente da amostra é possível evitar que os

elétrons emitidos pela amostra sejam re-absorvidos. Desta maneira é possível melhorar a qualidade do sinal de absorção. A tela de ouro é especialmente importante no regime de altos campos magnéticos. A detecção pelo modo de transmissão é especialmente interessante porquê naturalmente não é afetado pelo efeito de reabsorção de elétrons ou por carregamento em amostras isolantes. Os fótons transmitidos são detectados por um fotodiodo, SX100 da IRD-Internacional Radiation Detection que possuem aproximadamente 100% de eficiência quântica. Para normalizar o sinal e remover efeitos de variações criados pelo tempo de vida do feixe síncrotron, é usado nos modos de detecção TEY ou transmissão, uma tela de ouro ou filme de alumínio de  $5\mu\text{m}$ , posicionado na entrada da câmara. Na Figura 4.4 temos um desenho técnico do porta-amostra utilizado.

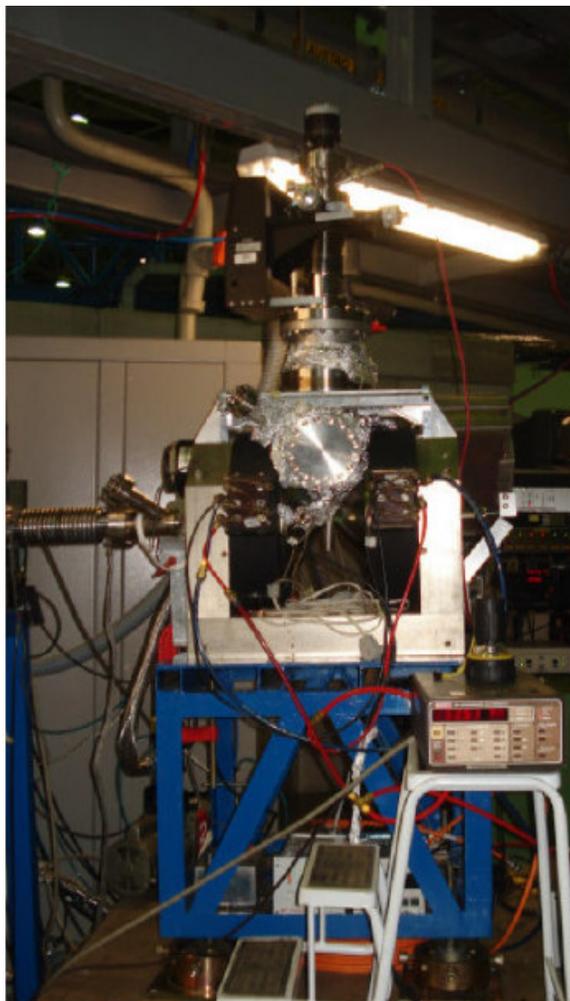


**Figura 4.4:** Descrição do porta-amostra usado na nossa instrumentação. A sua geometria permite medidas tanto pelo modo de transmissão, pois possui uma seção vazada no local da amostra, quanto por rendimento total de elétrons.

Além de medidas de XMCD em materiais (filmes finos, nanopartículas etc) fabricado em condições externas. Esta câmara também poderá permitir transferência de amostras de outra estação experimental, por exemplo, uma câmara de física de superfície. Com uso de uma câmara auxiliar é possível preparar filmes ultrafinos ou nanofios em

superfícies vicinais onde poder ser caracterizados (XPS, XPD e LEED) e em seguida transferidos *in-situ* para o manipulador XYZ $\theta$  da câmara de XMCD. Além disso, devido à presença de dois *view-port* na parte inferior da câmara, existe a possibilidade de medir efeito Kerr magneto ótico de superfície através de uma configuração polar, que pode ser usado sem radiação síncrotron. Porém, e restrição é que a amostra deve apresentar uma anisotropia perpendicular à superfície.

Na Figura 4.5 temos uma foto da câmara instalada e em operação na linha SXS.



**Figura 4.5:**Foto da câmara em operação na linha SXS.

A seguir mostraremos medidas de caracterização magnéticas em sistemas que apresentam ferromagnetismo naturalmente (Fe, Co e Ni) ou ferromagnetismo induzido (Pd), a fim de testarmos a confiabilidade do nosso instrumento.

## 4.2 Medidas de caracterização

Nesta seção são mostrados resultados da caracterização da câmara obtidos em duas diferentes linhas de luz. Uma destas é a linha SGM (Spherical Grating Monochromator – Monocromador de Grade Esférica. Esta linha opera no intervalo de ultra-violeta de vácuo (250-1000)eV) e nesta etapa de caracterização medimos amostras padrões de elementos de transição ferromagnéticos, mais especificamente Fe, Co e Ni. A outra linha é a SXS (*Soft X-ray Absorption Spectroscopy*)- Espectroscopia de raios X moles, que opera no intervalo de (1000-4000eV). Nesta linha de luz, ainda visando caracterizar e comissionar a câmara, medimos filmes de multicamadas Pd/Fe nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd.

Em todas as medidas de XMCD, ao invés de mudarmos o sentido da polarização (direita e esquerda), mantivemos a polarização fixa e alternamos o sentido da magnetização através da inversão do campo magnético aplicado na amostra. Convencionamos que a direção da corrente  $I_+$  corresponderia ao campo positivo  $B_+$ , enquanto  $I_-$  corresponderia ao campo negativo  $B_-$ . Consequentemente,  $\mu_+$  representa o espectro de absorção com campo  $B_+$  aplicado sobre a amostra e  $\mu_-$  com campo  $B_-$ . Todas as medidas foram executadas à temperatura ambiente e em um vácuo de  $9 \times 10^{-9}$  mbar. No caso da linha SGM a taxa de polarização circular dos fótons, quando selecionada uma porção do feixe de raios X acima do plano da órbita dos elétrons no anel, é aproximadamente  $(75 \pm 5)\%$ . Neste caso, a intensidade é um 1/3 da máxima, ou seja, do plano da órbita. Já para linha SXS, essa taxa é de aproximadamente  $(55 \pm 5)\%$ , para mesma redução de intensidade (1/3) em relação ao plano da órbita.

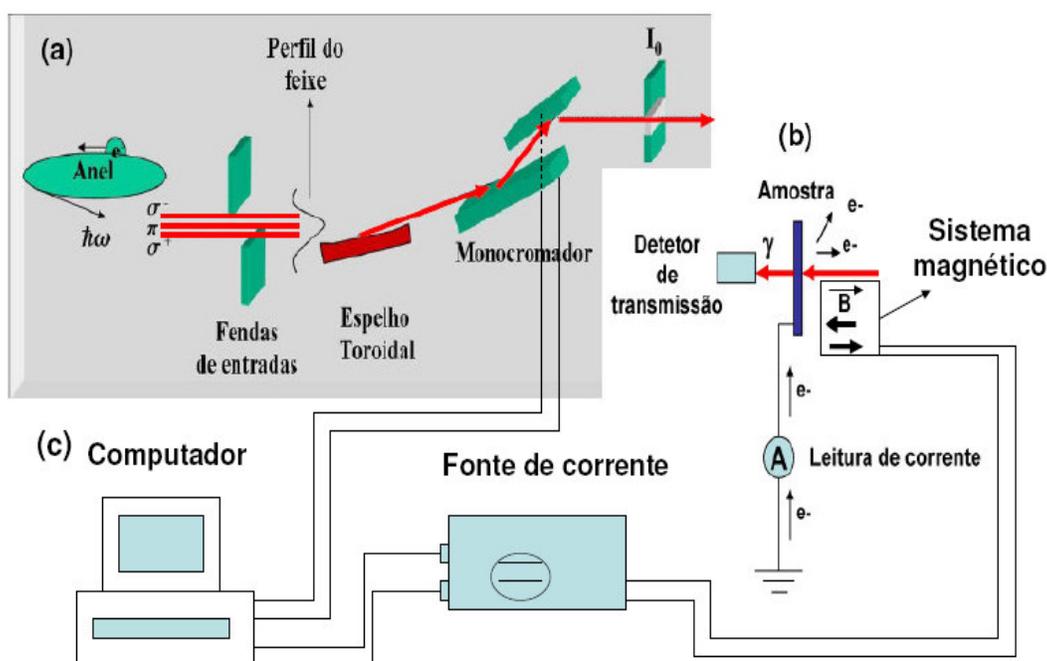
Via computador é possível sincronizar a energia do fóton incidente que é selecionada pelo monocromador e o campo magnético aplicado. A direção do campo é invertida através da inversão do sentido da corrente nas bobinas para cada energia dos fótons. Neste caso, temos dois espectros de absorção referentes aos acoplamentos paralelo e anti-paralelo da direção de magnetização e direção do momento angular dos fótons incidentes. A medida do espectro de XMCD, dependendo da qualidade do sinal que se deseja obter pode levar questões de horas<sup>22</sup>.

---

<sup>22</sup> Essa mesma configuração de medida também pode ser feita na linha SXS.

Na Figura 4.6 temos uma representação esquemática da configuração das medidas dos espectros de absorção nas linhas de luz, em particular o caso da linha SXS.

Para obtermos um sinal máximo de XMCD é necessário que a magnetização da amostra esteja saturada na direção de propagação do feixe de raios X. Utilizamos em nossas medidas um ângulo  $\theta = 45^\circ$ , tendo em vista que nesta configuração com um campo de 1.1 T é possível remover a magnetização do plano de tal maneira que ela fique projetada na mesma direção do vetor momento angular dos fótons circularmente polarizados.



**Figura 4.6:** (a) Descrição básica da linha SXS. Movendo as fendas de entrada para cima ou para baixo pode se obter luz circularmente polarizada para direita ou esquerda. (b) Descrição qualitativa dos modos de medidas de absorção de raios-X utilizados na câmara na câmara de XMCD. No nosso caso a direção do campo aplicado faz um ângulo aproximado de  $45^\circ$  ou  $135^\circ$  com a direção normal da amostra. (c) Através de sincronização via computador, é possível inverter a direção do campo magnético aplicado em relação à energia dos fótons que saem do monocromador.

### Medidas em filmes finos Fe, Co e Ni

Para a aplicação das regras de soma é necessário remover a contribuição de excitações fotoelétricas no estado contínuo da seção de choque de absorção. Para esta remoção de *background* costuma-se usar uma função degrau *ad hoc* [64], mostrada na equação abaixo:

$$\mu_{back} = \frac{2}{3} \left( \frac{h}{1 + e^{-\sigma_3(x-x_3)}} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{h}{1 + e^{-\sigma_2(x-x_2)}} \right) \quad (4.1)$$

onde  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  correspondem as larguras a meia altura dos picos correspondentes as bordas  $L_2$  e  $L_3$ , enquanto  $x_2$  e  $x_3$  corresponde as energias destas bordas. O parâmetro  $h$  corresponde à altura total do degrau da soma ( $\mu_+ + \mu_-$ ), o que corresponde aos últimos 10 a 15 eV do espectro (região de absorção isotrópica). Nas Figuras 4.7 , 4.8 e 4.9 estão mostrados espectros de absorção e sinal dicróico destas amostras padrões de Fe, Co e Ni. Estes padrões, são filmes finos de 10 nm crescidos no *sputtering DC* sobre substratos de Si(111).

Substituindo os valores  $p$ ,  $q$  e  $r$  obtidos das medidas dos nossos filmes finos de Fe, Co e Ni nas equações (3.8) e (3.9), obtivemos os valores de momentos de spin e orbital, os quais estão mostrados na Tabela 4.1.

Elemento	$N_{3d}^d = (10 - n_{3d})$	Nosso resultado		Literatura	
		$m_s (\mu_B)$	$m_L (\mu_B)$	$m_s (\mu_B)$	$m_L (\mu_B)$
Fe	3.5 [56]	$2.075 \pm 0.006$	$0.087 \pm 0.006$	1.98 [55]	0.086 [55]
Co	2.8 [56]	$1.146 \pm 0.006$	$0.148 \pm 0.006$	1.55 [55]	0.153 [55]
Ni	1.78 [56]	$0.606 \pm 0.006$	$0.063 \pm 0.006$	0.58 [59]	0.06 [59]

**Tabela 4.1: Medidas  $m_{orb}$  e  $m_{spin}$  do Fe, Co e Ni a partir dos parâmetros  $p$ ,  $q$  e  $r$  mostrados nos espectros de XMCD.**

Resultados obtidos para  $m_{orb}$  e  $m_{spin}$  estão de acordo com os valores experimentais obtidos por *C. T. Chen et al.*[55] no caso do Fe e Co e *Jan Vogel and Maurizio Sacchi* [59] no caso do Ni. O número de estados desocupados na camada  $3d$  ( $10 - n_{3d}$ ) são obtidos através de cálculos de estrutura de bandas[56]. O termo  $\frac{7\langle T_z \rangle}{2\langle S_z \rangle}$  da equação 3.3 foi desprezado na regra de soma de spin, pois além do filme não ser ultrafino, e neste caso a simetria cúbica é preservada, o ângulo de medida (que foi  $45^\circ$ ) aproxima-se do ângulo mágico  $54,7^\circ$  [57] de medida no qual o termo  $\langle T_z \rangle$  aproxima-se de zero.

- Ferro (Fe)

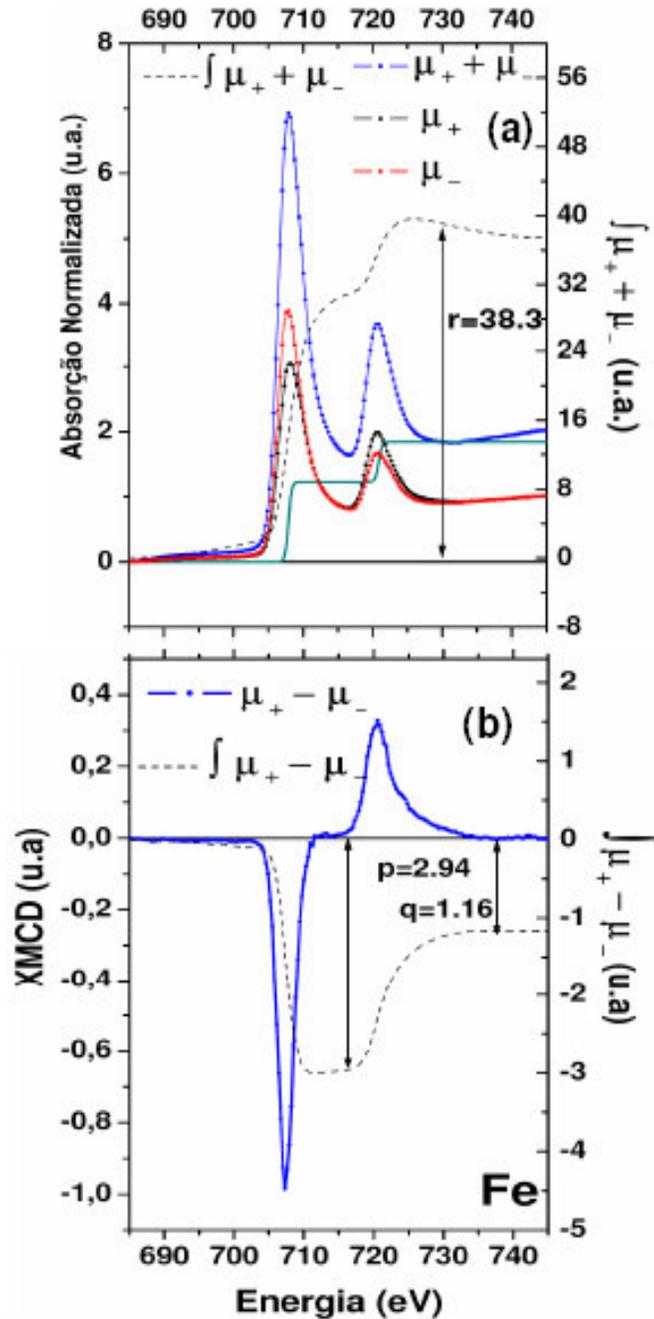


Figura 4.7: (a) Espectros de absorção das bordas  $L_3$  e  $L_2$  do Fe.  $\mu_+$  (paralelos) e  $\mu_-$  (anti-paralelos) se referem à orientação relativa à direção de propagação dos fótons e o campo magnético. A linha tracejada corresponde à integral da soma da absorção total. A função degrau é usada para remover o sinal de *background* da absorção total ( $\mu_+ + \mu_-$ ) (b) Espectro de XMCD. A linha pontilhada corresponde a integral do sinal de XMCD.

- Cobalto (Co)

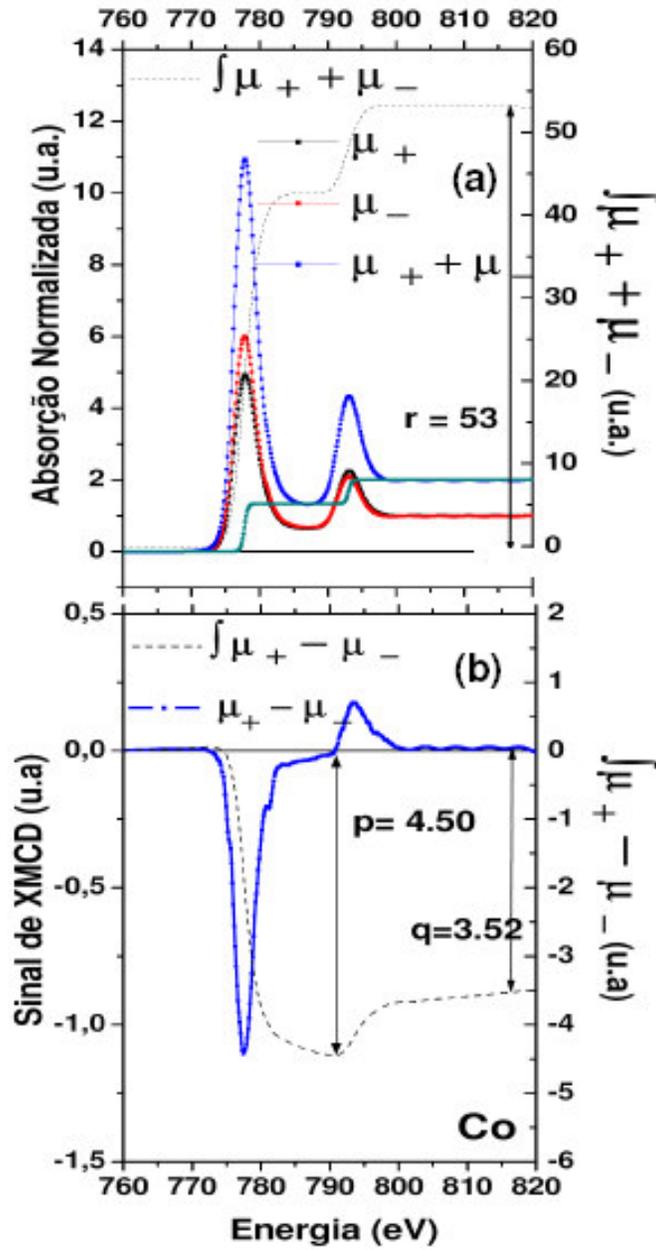


Figura 4.8:(a) Espectros de absorção das bordas  $L_3$  e  $L_2$  do Co.  $\mu_+$  (paralelos) e  $\mu_-$  (anti-paralelos) se referem à orientação relativa à direção de propagação dos fótons e o campo magnético. A linha tracejada corresponde à integral da soma da absorção total. A função degrau é usada para remover o sinal de *background* da absorção total ( $\mu_+ + \mu_-$ ). (b) Espectro de XMCD. A linha tracejada corresponde a integral do sinal de XMCD.

- Níquel

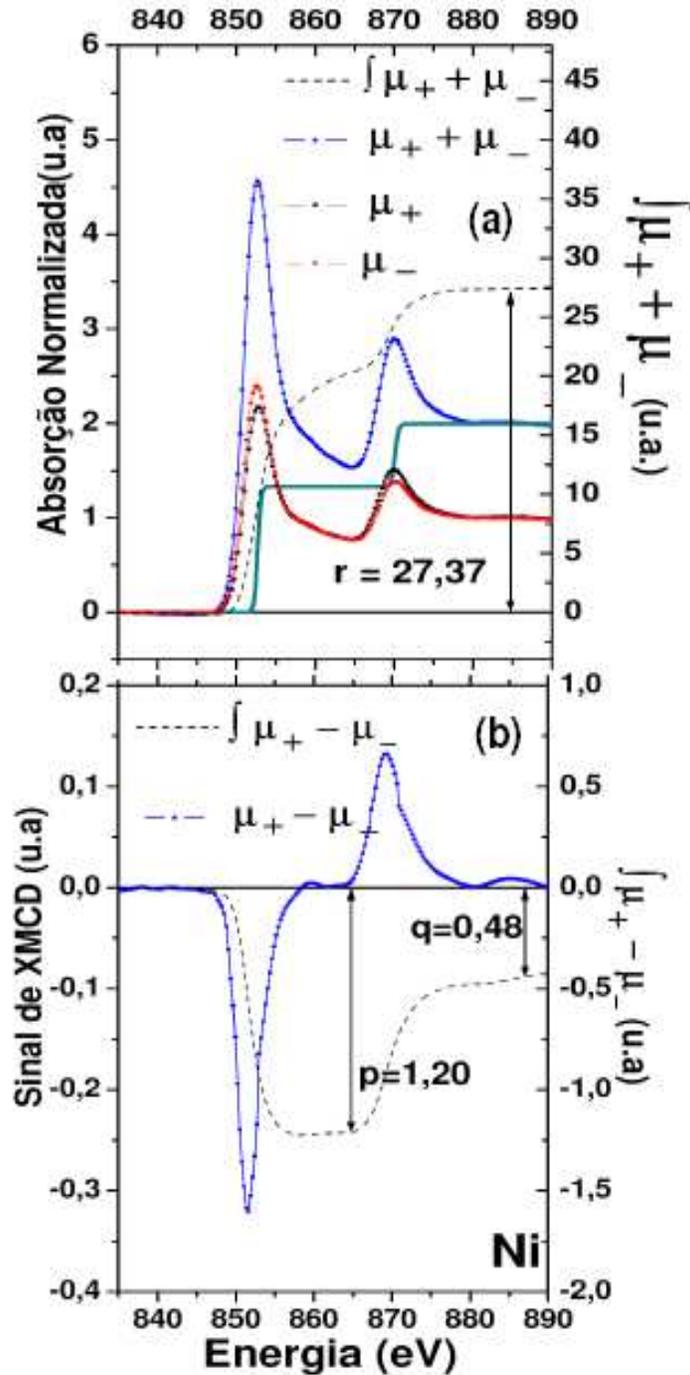


Figura 4.9: (a) Espectros de absorção das bordas  $L_3$  e  $L_2$  do Ni.  $\mu_+$  paralelos e  $\mu_-$  (anti-paralelos) se referem à orientação relativa a direção de propagação dos fótons e o campo magnético. A linha tracejada corresponde a integral da soma da absorção total. A função degrau é usada para remover o sinal de *background* da absorção total ( $\mu_+ + \mu_-$ ). (b) Espectro de XMCD. A linha tracejada corresponde a integral do sinal de XMCD.

## Multicamadas Fe/Pd

“Multicamadas magnéticas” constituem uma classe de materiais que exibem novos fenômenos de interesse para ciência básica e aplicada. Estas podem ser produzidas pela repetição periódica de monocamadas de um elemento ferromagnético e outro elemento não necessariamente ferromagnético.

No caso de multicamadas de Pd/X (X=Fe, Co ou Ni) ocorrem processos de interação entre as interfaces das multicamadas que conduz a efeitos de hibridização das bandas de valência (3d do Fe, Co ou Ni e 4d do Pd) e mudanças no número de coordenação (redução). Essas modificações eletrônicas e estruturais do material podem alterar o comportamento magnético com relação ao volume (*bulk*) induzindo momento magnético em elementos que não são ferromagnéticos, que é o caso do Pd [62].

Crescemos por sputtering várias amostras de Fe/Pd com diferentes espessuras. Os melhores sinais de XMCD foram obtidos para a composição Si(100)[Fe(40Å)/Pd(20Å)]<sub>20</sub>C(20Å). Nesta composição depositamos 20 vezes os pares de filmes com 40Å de Fe e 20Å de Pd, seguido por uma camada de proteção de 20Å de C.

As multicamadas foram crescidas com *sputtering DC* sobre o substrato de Si (100). A espessura das camadas foi controlada através de uma balança de quartzo. As multicamadas possuem eixo fácil de magnetização confinado ao plano do substrato, e campo de saturação em torno de 600 Oe. As amostras foram acomodadas sobre o porta-amostras fazendo um ângulo de 45° em relação às direções do campo magnético aplicado e feixe de fótons circularmente polarizados. Na Figura 4.10 temos os espectros de absorção e sinal de XMCD das bordas L<sub>2,3</sub> do Pd obtidos pelo modo TEY de detecção.

Como não sabíamos o número de estados desocupados na camada de valência, calculamos a razão entre os momentos, ou seja,  $\frac{m_{orb}}{m_{spin}}$ . Dividindo a equação 3.8 por 3.9

obtemos a seguinte relação para esta taxa,

$$\frac{m_{orb}}{m_{spin}} = \frac{2q}{(9p - 6q)} \quad (4.2)$$

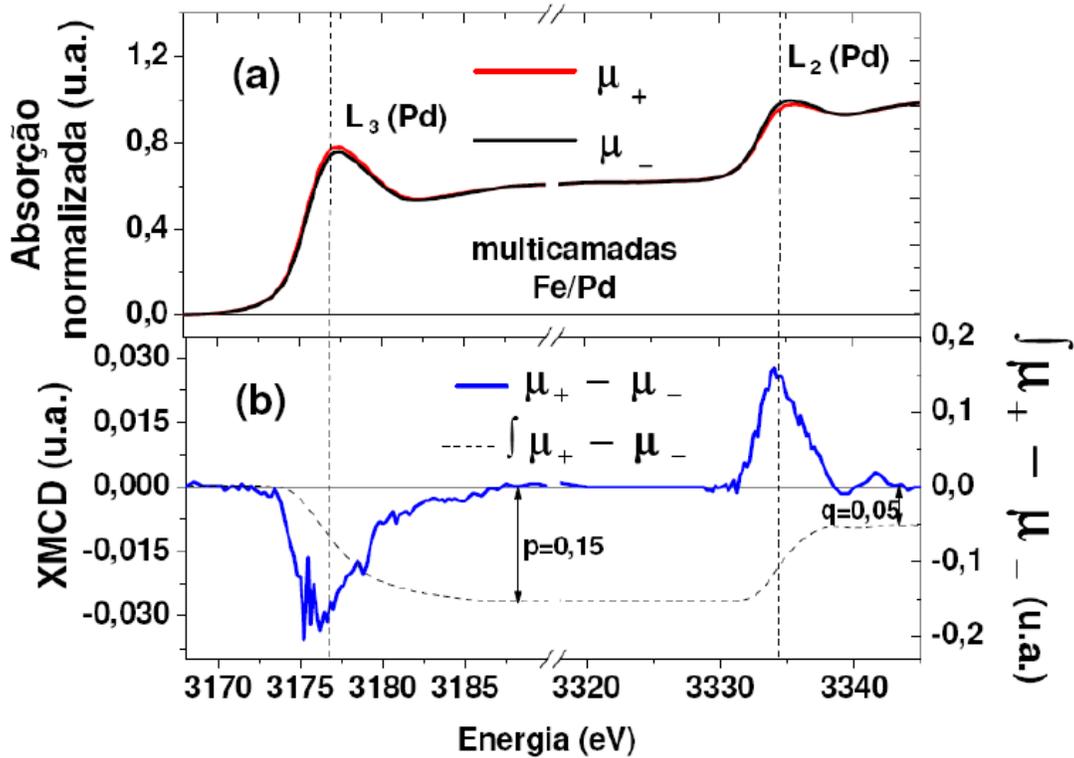


Figura 4.10: (a) Espectros de absorção das bordas  $L_3$  e  $L_2$  do Pd em multicamadas Fe/Pd.  $\mu_+$  (paralelos) e  $\mu_-$  (anti-paralelos) se referem à orientação relativa a direção de propagação dos fótons e o campo magnético. A função degrau é usada para remover o sinal de *background* da absorção total ( $\mu_+ + \mu_-$ ). (b) Espectro de XMCD. A linha tracejada em função da energia corresponde a integral do sinal de XMCD.

Substituindo os valores  $p$  e  $q$  mostrados na Figura 4.10 (b) obtemos que  $\frac{m_{orb}}{m_{spin}}$  é

0,095. Este valor é aproximadamente igual a valores obtidos por *Jan Vogel et al.* para uma amostra de composição semelhante [62]. Por uma análise comparativa [62], acreditamos que o valor esperado do momento magnético total, é da ordem de  $0.15 \mu_B/\text{átomo}$ . Isto significa que  $\langle L_z \rangle \sim 0,01 \mu_B$  e  $\langle S_z \rangle \sim 0,07 \mu_B$ . Com estes resultados assumimos que nossa câmara é capaz de detectar, no limite, contribuições magnéticas de  $10^{-2} \mu_B/\text{átomo}$ . A qualidade de sinal/ruído depende da taxa de fluxo de fótons incidente na amostra. No futuro próximo, após a mudança da parte ótica da linha SXS, esperamos um aumento de um fator de 4 no fluxo de fótons.

Com a disponibilidade de um fluxo maior de fótons juntamente com *chopping* (é equipamento que permite uma otimização sistemática da intensidade de fótons na linha de luz) e um sistema de sincronização de detecção do sinal de XMCD, acreditamos, que será possível diminuir o limite detectável da nossa instrumentação para momentos magnéticos da ordem de  $10^{-3} \mu_B/\text{átomo}$ .

Comparada com outras instrumentações de medidas de XMCD que apresentam campos altíssimos, como o caso de bobinas supercondutoras ( $\sim 10$  T) [65], a câmara descrita neste capítulo fornece a possibilidade de atingirmos um campo de 2 T, que é uma das condições necessárias para estudar materiais nanoestruturados (aglomerados, nanofios e filmes ultrafinos). Diferentes modos de detecção e versatilidades para transferências de amostras e possibilidade de SMOKE polar são outras vantagens apresentadas por essa instrumentação. Além disso, a possibilidade de medirmos sinal de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd nos filmes finos Pd/Fe, fornece-nos a informação de que somos capazes de investigar o Pd em nossas amostras  $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$  ( $x = 0,0, 0,25, 0,50$  e  $0,75$ ). Resultados e discussões das medidas de XMCD no caso das nossas NP's além de outros resultados obtidos com outras técnicas, são mostrados no Capítulo 5.

---

## CAPÍTULO 5

---

### 5. Resultados e discussões

Conforme mencionamos no Capítulo 1, o surgimento do ferromagnetismo anômalo observado em NP's tanto de Au quanto de Pd, de acordo com uma vasta literatura listada anteriormente, foi atribuída a efeitos, como: transferência de cargas (no caso do Au) e mudanças estruturais (no caso do Pd).

Neste Capítulo, mostraremos resultados obtidos por várias técnicas experimentais que podem fornecer uma melhor compreensão da importância destes efeitos. O principal objetivo deste trabalho consiste na investigação sistemática da origem do ferromagnetismo em um sistema mais gerais, que são NP's bimetalicas e monometalicas de  $Au_xPd_{1-x}$  ( $x = 0,75, 0,5, 0,25$  e  $0$ )<sup>23</sup>.

Nossa investigação teve início com medidas de XANES da borda K do S (enxofre) e nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd, onde obtivemos informações sobre ligações químicas do S e estados desocupados na banda de valência do Pd.

O estudo das propriedades eletrônicas, vizinhança química, deslocamento químico e prováveis efeitos de transferências de carga dos átomos de Au e do Pd localizados na superfície e na parte interna das nanopartícula foi possível através da técnica de XPS utilizando radiação síncrotron de diferentes energias.

Na seqüência, medidas de magnetização através do magnetômetro SQUID foram realizadas. Posteriormente outras caracterizações magnéticas foram feita por uma técnica seletiva ao elemento químico, XMCD, nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd. As medidas de XMCD nestes casos foram obtidas utilizando a instrumentação que foi descrita no Capítulo anterior. Também foram feitas medidas de XMCD na borda  $L_3$  do Au. Um conjunto de medidas de (SAXS<sup>24</sup>) e (TEM<sup>25</sup>) realizadas por colaboradores mostram a conformação morfológica e a distribuição de tamanhos das amostras.

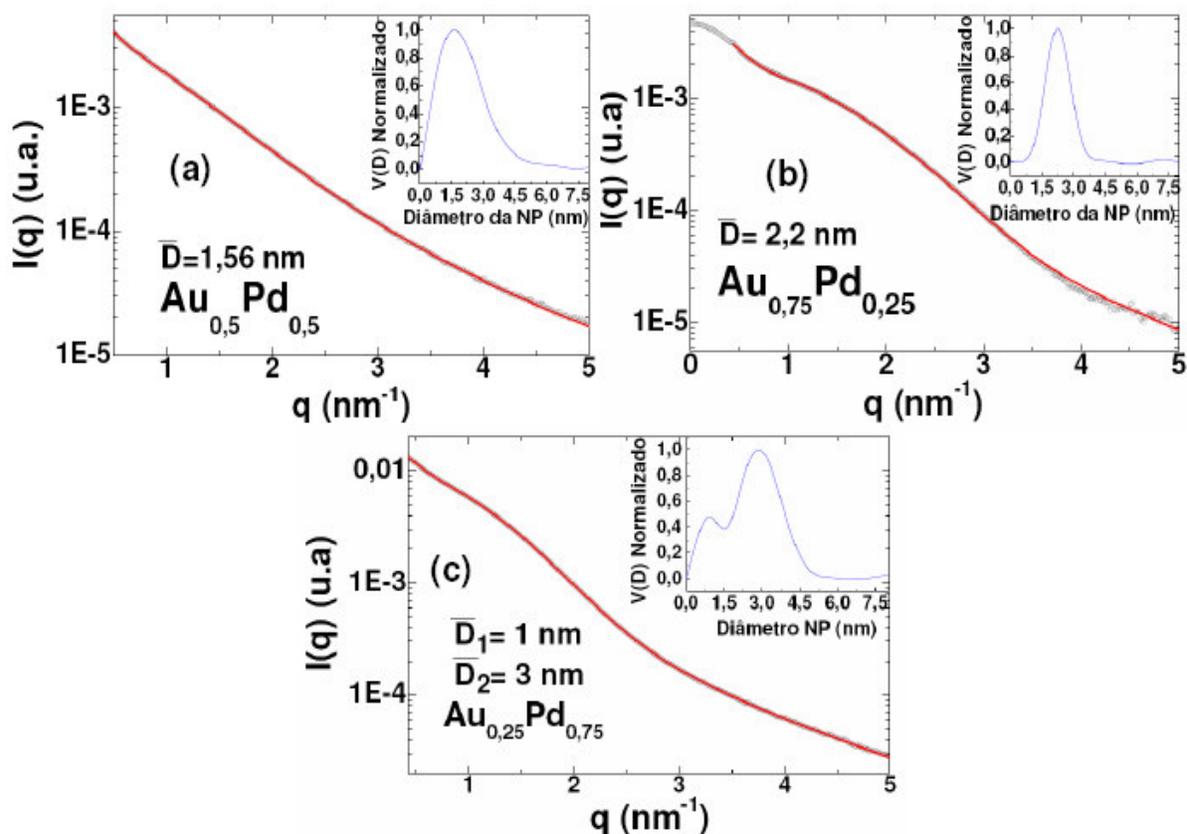
---

<sup>23</sup> A amostra Pd-monometalico que corresponde a  $x = 0$  será denotada por Pd<sub>0</sub>.

<sup>24</sup> SAXS- Small Angle X- Ray Scattering-( As medidas de SAXS foram realizadas pelo Grupo do Prof. Felix Requejo (UNLP-Argentina), colaborador neste projeto.

## 5.1 Distribuição de tamanho do sistema AuPd

Antes de começarmos a discutir as medidas de XANES e XPS, descreveremos brevemente as medidas de distribuição de tamanho das amostras obtidas através da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A Figura 5.1 mostra medidas de SAXS das amostras  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ ,  $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$  e  $\text{Au}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$ .



**Figura 5.1:** A distribuição de tamanho das amostras (a)  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ , (b)  $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$  e (c)  $\text{Au}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$  são estimadas através de medidas de SAXS. Podemos observar que estas partículas apresentam dimensões nanométricas, cujo tamanho médio são distintos para as diferentes estequiometrias.

Conforme indicado na Figura 5.1 (a) podemos observar que a amostra  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  apresenta uma distribuição monodispersa com tamanho médio em torno de 1.56 nm e dispersão  $s = (0,65 \pm 0,040) \text{ nm}$ . A amostra  $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$  (Figura 5.1 (b)) possui uma

<sup>25</sup> TEM- Transmission Electronic Macroscopy-(As medidas de TEM foram feitas por Daniel Brottas Roa (UFMG) utilizando o microscópio de alta resolução do LME-LNLS).

distribuição também monodispersa com tamanho médio em torno de 2.2 nm e dispersão  $s=(0,48 \pm 0,007)$ . Por outro lado, conforme mostrado na Figura 5.1 (c) pode-se observar que a amostra  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  apresenta uma distribuição bimodal correspondente a duas distribuições médias, uma em torno de 1 nm e a outra em torno de 3 nm com dispersões  $s_1=(0,21 \pm 0,006)nm$  e  $s_2=(0,67 \pm 0,08)nm$ . Uma possível explicação para a formação bimodal nesta estequiometria pode estar relacionado à influência do potencial químico na forma da nanopartícula que no processo de auto-organização procura a configuração de mínima energia [68]. Neste caso, é possível imaginar que cada distribuição corresponda a composições monometálicas de Au ou Pd separadas (segregadas). Isto nos leva a acreditar que a maior distribuição de tamanho provavelmente seja de Pd enquanto a menor provavelmente de Au, visto que a proporção estequiométrica dessa amostra é 3:1 (Pd:Au). A partir de parâmetros como a massa e a distribuição média de tamanho de cada amostra, podemos fazer uma estimativa do número de átomos em cada nanopartícula e número de nanopartículas para cada concentração<sup>26</sup> (Tabela 5.1). A Tabela 5.2 mostra a proporção de átomos nas superfícies das NP's. Este é um parâmetro importante para descrever o ferromagnetismo nestes sistemas como discutiremos em subseções posteriores. Detalhes dos cálculos para obter estas estimativas são mostrados no Apêndice A.

Amostra	Massa (mg)	Nº de átomos/NP	Nº de NP's
$Au_{0,5}Pd_{0,5}$	$(3,5 \pm 0,1)$	120	$6 \times 10^{16}$
$Au_{0,25}Pd_{0,75}$	$(2,7 \pm 0,1)$	970	$3,2 \times 10^{15}$
$Au_{0,75}Pd_{0,25}$	$(35,7 \pm 0,1)$	330	$3 \times 10^{17}$
$Pd_0$	$(16 \pm 0,1)$	468	$2 \times 10^{17}$

**Tabela 5.1: Resultados estimados para o número de átomos por NP e número de NP's para cada amostra.**

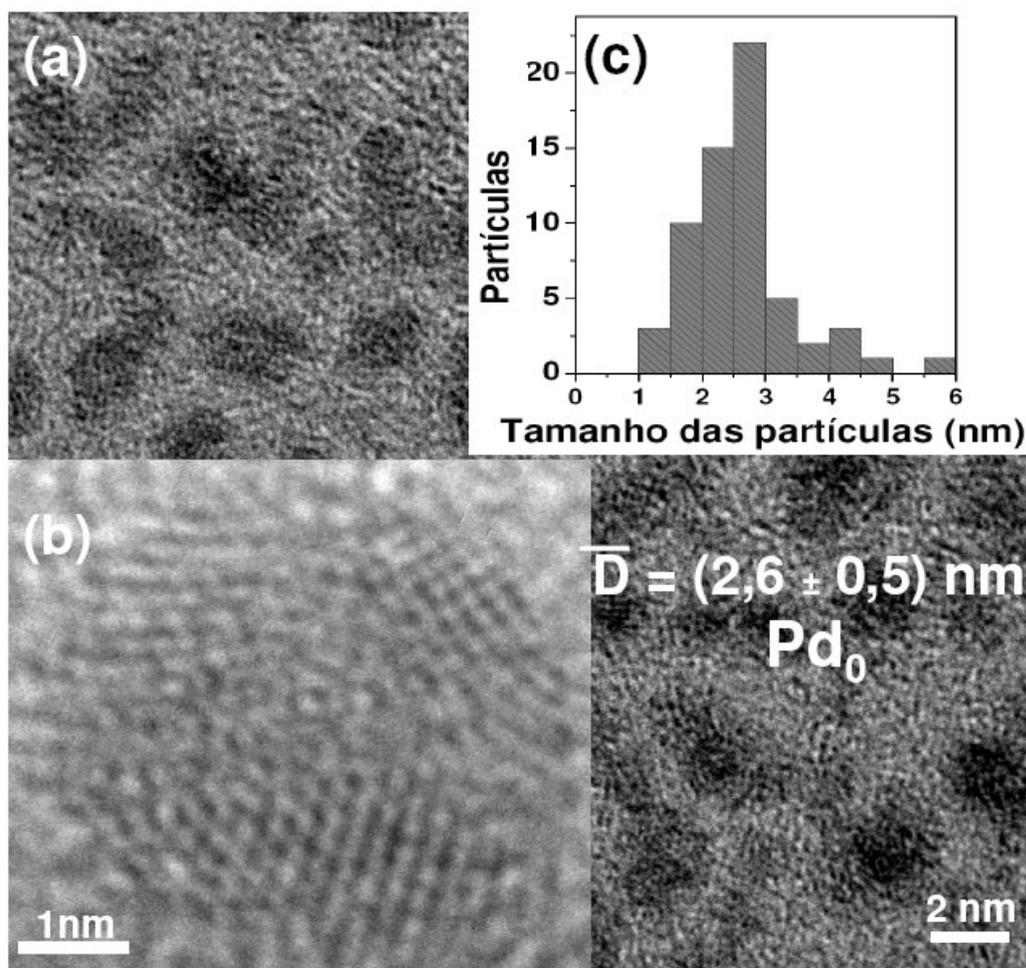
Amostra	Raio médio das NP's (nm)	Nº de átomos na superfície da NP
$Au_{0,5}Pd_{0,5}$	1,56	70%
$Au_{0,25}Pd_{0,75}$	$D_1=1$ e $D_2=3$	$(r_1) 73\%$ e $(r_2) 43\%$
$Au_{0,75}Pd_{0,25}$	2,2	58%

**Tabela 5.2: Resultados estimados para número de átomo na superfície das NP's das amostras bimetalicas .**

<sup>26</sup>Para não se tornar tão repetitivo a palavra amostra uma vez por outra será substituída por concentração ou proporção estequiométrica.

Para a estimativa do número de átomos na amostra  $\text{Au}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}$  foi tomado uma média entre as duas distribuições de tamanho (cada distribuição formada tanto por Au e Pd) e outra estimativa supondo que a distribuição média de 1nm fosse formada apenas de Au e distribuição média de 3nm fosse formada apenas de Pd. A diferença entre estas duas estimativas foi de 30 átomos (960-990 átomos). Com base nesta estimativa, assumimos que está concentração teria em média 970 átomos por NP.

Na Figura 5.2 observa-se uma micrografia TEM da amostra Pd-m suspensas sobre um filme de carbono amorfo.



**Figura 5.2:** (a) Micrografia TEM da amostra de  $\text{Pd}_0$  suspensas sobre substrato de carbono amorfo. (b) Imagem de alta resolução de uma nanopartícula, observar-se que existe a formação de faces da partícula (c) mostra a distribuição de tamanho médio de 2,6nm. Através de uma análise FFT das imagens de alta resolução foi possível identificar que o parâmetro de rede era exatamente aquele do Pd com um erro menor que 5%.

O  $N^{\circ}$  de átomos/NP,  $N^{\circ}$  de NP's total na amostra e a razão de átomos da superfície em relação ao volume da NP foram calculados e podem ser observados no Apêndice A. Estes valores são dados na ordem: 468 átomos,  $2 \times 10^{17}$  NP's e 50% dos átomos da NP estão na superfície. O conhecimento destes parâmetros juntamente com os mostrados nas Tabelas 5.1 e 5.2 para amostras bimetálicas são importantes como veremos nas seções 5.4 e 5.5 para fazermos uma estimativa de momento magnético por átomo de cada amostra.

Pode-se observar a existência de defeitos como *twin boundareis* ou *stacking faults* não são nítidos. No entanto, a formação de facetas é observável. Isto satisfaz um dos pré-requisitos para induzir o ordenamento ferromagnético no Pd [4,7,8]. Além disso, o efeito de tamanho está presente na maioria das amostras, tendo em vista que grande concentração de átomos na superfície em relação ao volume também é verificada.

## 5.2 Resultados de XANES e XPS

Conforme mencionado no Capítulo 1, a origem do ferromagnetismo em NP's monometálicas de Au [3,5,11,14] é atribuído a transferência de carga do Au para S do tiol. Esta suposta transferência de cargas do Au para S induz a criação de buracos na camada de valência *5d* do Au, que conseqüentemente proporciona o surgimento do caráter ferromagnético neste elemento. Já no caso de NP's monometálicas de Pd [4,7,8] a presença de tiol na superfície da NP pode ocasionar o efeito indesejável da sulfetação. Para verificar a presença destes efeitos, realizamos um estudo eletrônico e químico através de XANES e XPS. Detalhes sobre as medidas de XANES e XPS estão no Apêndice B.

### 5.2.1 XANES

Como mencionamos no Capítulo 3, existem alguns fatores que influenciam o XANES (coordenação química, estados desocupados na banda de valência, etc). A partir destes fatores, podemos investigar uma provável existência de ligação Au-S e conseqüentemente uma provável transferência de carga do Au para o S. Na Figura 5.3 temos os espectros de XANES da borda K do S-DT<sup>27</sup> (2472 eV) das amostras Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>,

---

<sup>27</sup>N-Alcanotióis refere-se a vasta famílias de tiois (por exemplo hexanotiól, dodecatiól (DT) e etc.)

$Au_{0,25}Pd_{0,75}$ ,  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$  e Pd-m. As estruturas que aparecem nestes espectros nas energias  $E_a=2473,1$  eV ,  $E_b = 2476$  eV,  $E_c = 2478,4$  eV e  $E_d =2484,2$  eV podem corresponder a prováveis energias de ligações do S com compostos metálicos (Au e Pd), orgânicos ( C ) ou oxidação com O.

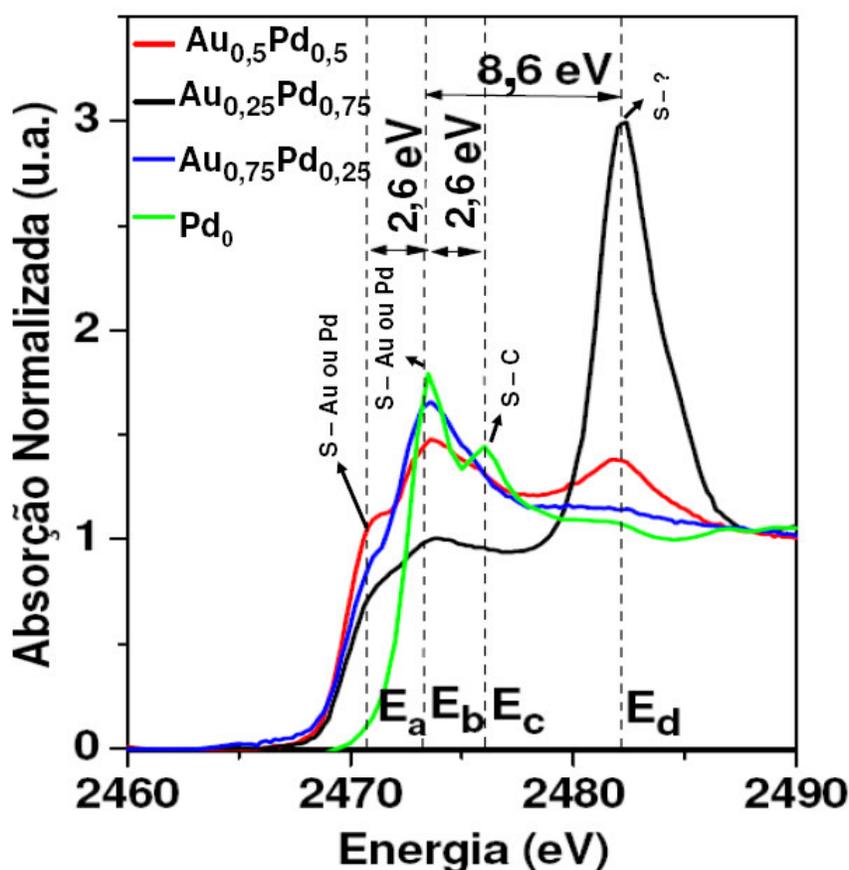


Figura 5.3: Espectros de XANES da borda K do enxofre para as quatro amostras encapsadas com dodecanotiol. As estruturas referentes às energias  $E_a$ ,  $E_b$ ,  $E_c$  e  $E_d$  podem corresponder a prováveis energias de ligação do S - (Au ou Pd), S - (Au ou Pd), S - C e S-? (onde ?, pode ser O ou C).

Fazendo uma análise qualitativa por comparação com referências dos espectros de XANES mostrados na Figura 5.3, podemos observar que no espectro da amostra de Pd<sub>0</sub> existem duas estruturas identificadas como  $E_b$  e  $E_c$ . A partir de uma análise comparativa [29,72] é possível dizer que a energia  $E_c$  pode corresponder a uma estrutura envolvendo à ligação de S-C enquanto a  $E_b$  corresponde a ligação de S-Pd. Em sistemas monometálicos de Pd, S. C. Cook *et al.* [72] observaram que um pico localizado em uma energia de valor aproximado  $E_b$  (no nosso caso) desaparecia quando medidas de XANES eram realizadas em

DT's (dodecatióis) livres. Neste mesmo trabalho observou-se que ao adicionar DT's a NP's de Pd, a energia correspondente a possível ligação do S-C deslocava-se para altas energias e sua intensidade decrescia em relação ao pico correspondente a provável energia de ligação Pd-S. Efeito similar também foi observado no caso de NP's de Au passivadas com outros alcanotióis [27,28].

No XANES da borda K do S mostrado na Figura 5.3 para amostras bimetálicas  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  e  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$  existem três estruturas correspondentes as energias  $E_a$ ,  $E_b$  e  $E_d$ . Pela nossa interpretação, estas energias podem indicar ligações do S com elementos presentes na NP's ( Au, Pd e C). No entanto, de acordo com resultados obtidos por J. Christopher Love *et al.* [71], estados de oxidação com O (oxigênio) proporcionado por quebra de ligações pela radiação (síncrotron), pode induzir o surgimento de estruturas que estejam relacionadas a ligações de S-O. J. M. Ramalho-López *et al.* [80] observaram que no caso de NP's de Au ligadas a diversos tipos de alcanotióis, os picos que corresponderiam às energias de ligações S-Au e S-C estavam separados por 7 eV. Eles assumiram que o pico de menor energia correspondia à ligação S-Au enquanto que o pico de maior energia seria de S-C. No nosso caso, as amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$  e  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  apresentam uma diferença entre as energias  $E_d - E_b = 8,6$  eV, enquanto que a diferença entre as energias  $E_b - E_a = 2,6$  eV. Logo, partindo de uma análise comparativa com os resultados existentes na literatura [36, 71, 77, 79] correspondentes ao XANES da borda K do S com partículas monometálicas de Au e Pd, é provável que as estruturas  $E_a$ ,  $E_b$  e  $E_d$  correspondam a ligações S-Pd ou Au, S-Au ou Pd, S-? (onde, ? pode ser C,  $O_2^-$  ou  $O_3^-$ ) [78].

Pode-se observar também na Figura 5.3 que o pico correspondente à energia  $E_a$  é menor em todas as amostras bimetálicas, isto pode ser um indicio que  $E_a$  corresponde à energia de ligação S-Pd, e neste caso pode ser argumentado que existe pouco Pd ligado ao DT's, ou seja, boa parte do Pd pode encontra-se mais interno a NP. Na amostra  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$ , onde a energia de ligação  $E_d$  é relacionada a ligação do S-C/O, nota-se que este pico é mais acentuado do que os demais ( $E_a$  e  $E_b$ ). Isto leva a um forte indicio que temos muitos DT's livres (correspondente a  $E_d$ ) e poucos DT's ligados ao Au e Pd.

Na Figura 5.4 temos a região de XANES da borda  $L_3$  do Pd nas amostras Pd (padrão),  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  e Pd<sub>0</sub>. Pode-se observar que os picos de ressonância

correspondentes as linhas brancas estão diretamente associados às transições  $2p_{3/2} \rightarrow 4d$  ( $L_3$ ). Dessa maneira temos que quanto, mais intenso o pico, mais estados desocupados existem acima do nível de Fermi na camada  $4d$ . S.C. Cook *et al.* [100] observaram que a intensidade da linha branca das bordas  $L_{2,3}$  de NP's de Pd ligadas a tiol e NP's de Pd pura (sem ligação com tiol) apresentavam uma mudança insignificante na intensidade da linha branca, nestas bordas. Por outro lado, as intensidades dos picos aumentavam de acordo com a diminuição dos diâmetros das nanopartículas. No nosso caso, uma análise baseada no tamanho das nanopartículas não é muito simples, pois a maioria das nossas amostras são bimetalicas e apresentam estequiometrias distintas, além disso, apresentam tamanhos distintos.

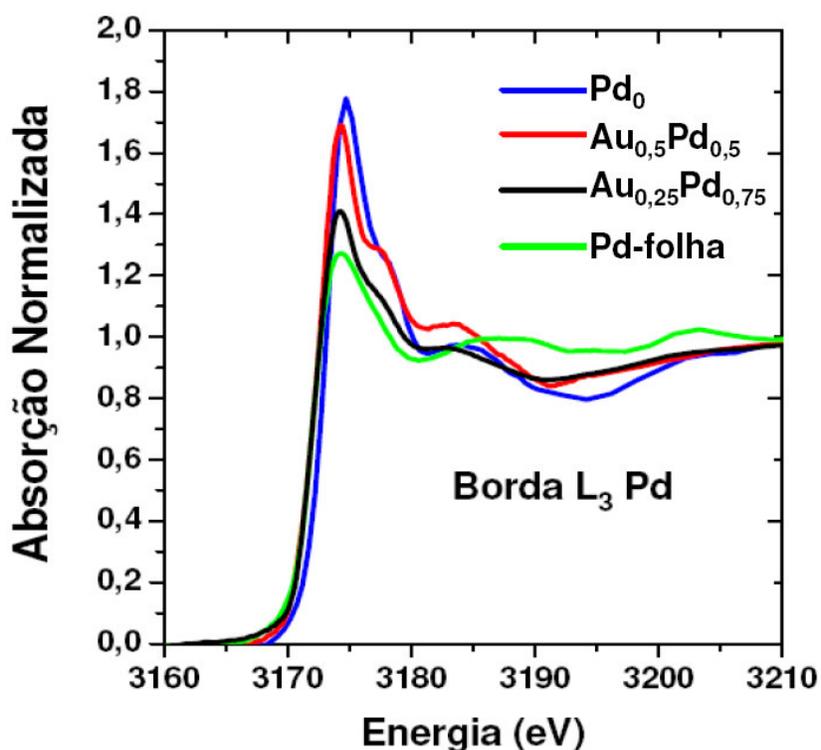


Figura 5.4: Medidas de XANES das bordas  $L_3$  do Pd para Pd-padrão (bulk) e as amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  e  $Pd_0$ .

O deslocamento na posição da borda de absorção da amostra  $Pd_0$  em relação ao Pd-padrão pode representar uma provável ligação do Pd-S, mas também pode ser consequência de re-hibridização  $d \rightarrow sp$  ( $4d$ ,  $5s$  e  $5p$ ), a qual cria um blindagem em torno do caroço do átomo, que por consequência pode provocar um deslocamento da energia da borda

( $2p \rightarrow 4d$ ) [37]. Se considerarmos que a intensidade da linha branca corresponde ao aumento de estados desocupados na banda  $4d$  do Pd [36,69,72], temos que a seqüência, Pd-padrão < Au<sub>0,25</sub>Pd<sub>0,75</sub> < Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> < Pd<sub>0</sub> mostrado na Figura 5.4, corresponde a um aumento de estados desocupados na banda  $4d$ . Neste caso teríamos que as amostras Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> e Pd-S(m) apresentariam um número maior de estados desocupados na camada  $4d$  em relação Pd-padrão

O XANES na borda K do S mostra que existe a ligação S com Au e Pd, porém não podemos precisar neste estudo, se está havendo uma possível transferência de carga do Au para o S. Uma maneira de investigar uma possível transferência de carga é através do XPS. A seguir mostraremos medidas de XPS das amostras bimetálicas.

## 5.2.2 XPS

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) pode ser usada como técnica complementar ao XANES no estudo das propriedades eletrônicas dos materiais. Efeitos de distribuição de carga nas nanopartículas e sua dependência em relação às proporções estequiométricas podem ser estudados através dessa técnica.

Nas Figuras 5.5(a) e 5.5(b) temos espectros de foto-emissão do nível de caroço do Pd- $3p_{3/2}$  para incidência de fótons com energias de 1840 eV e 2880 eV. Comparando os espectros de XPS para todas as amostras bimetálicas com Pd-padrão temos que apenas as amostras Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> e Au<sub>0,25</sub>Pd<sub>0,75</sub> apresentam duas energias de ligação, uma em 532eV e outra em 534eV. Isto pode evidenciar que o Pd além de estar ligado a ele mesmo deve estar ligado a outro elemento. No entanto, é difícil assumir este argumento tendo em vista que o O (oxigênio) apresenta uma energia de ligação em 531 eV (O  $1s$ ). Não é possível descartar, a priori, a existência de oxigênio nas amostras. Devido a exposição das amostras ao ar, é difícil descartar a presença de O e é plausível esperar que pico de energia 534 eV seja o pico deslocado do O  $1s$ . Pode-se observar que não há diferença notável entre as medidas com fótons de 1840 eV e com 2880 eV, com exceção da medida da amostra Au<sub>0,25</sub>Pd<sub>0,75</sub>, onde o pico correspondente a energia de ligação 534 eV tem a sua intensidade reduzida. Provavelmente isso significa que Pd da superfície apresenta a mesma característica eletrônica daqueles em camadas mais internas.

Nota-se também que a o XPS da amostra  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  (Figura 5.5 (a)) apresenta um pequeno deslocamento da energia de ligação (0,6 eV), para energias de ligações maiores, quando excitada com fótons de energia 1840 eV. No entanto, este deslocamento não é perceptível para excitação de fótons com energia de 2880 eV. Isto pode estar relacionado a uma pequena transferência de cargas do Pd para outro elemento, provavelmente Au ou S. No caso de ligas formadas por Au/Pd (*bulk*), P. A. P. Nascente *et al.* [74] observaram uma pequena transferência de carga do Pd para Au. Somente com este resultado não se pode afirmar que o Pd está transferindo carga ou é apenas um simples artefato (por exemplo, carregamento local) de configuração final após a excitação.

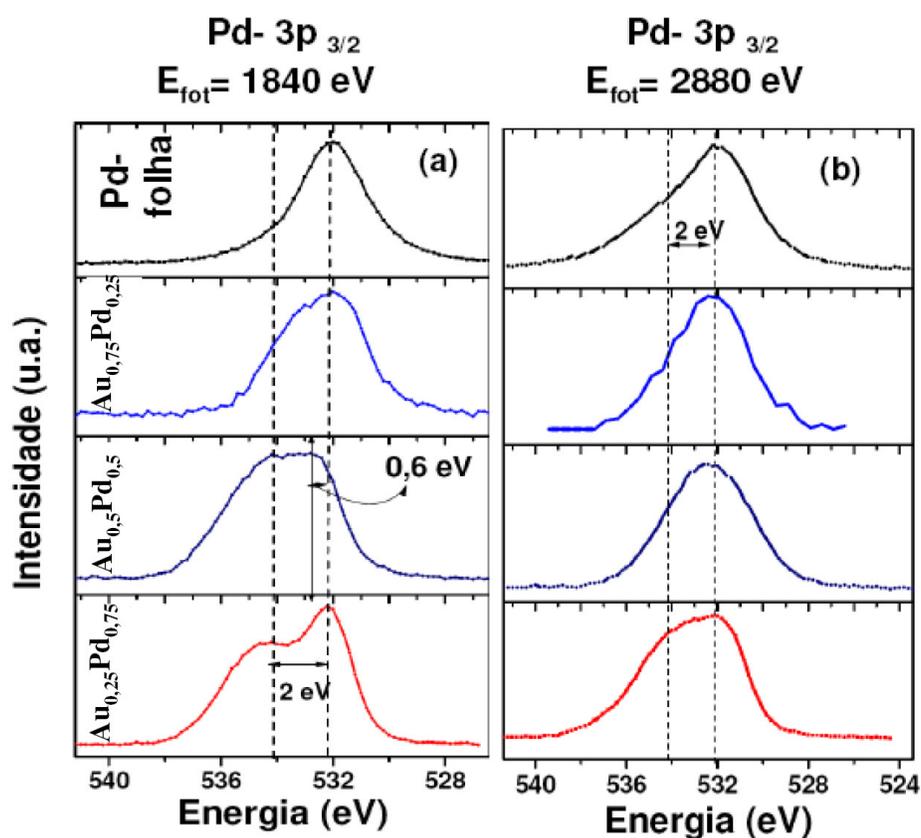


Figura 5.5: Espectro de XPS do Pd  $3p_{3/2}$  com fótons de energia (a)  $h\nu = 1840$  eV e (b)  $h\nu = 2880$  eV para as três amostras bimetálicas e a referência do Pd padrão (folha).

Nas Figuras 5.6 (a) e 5.6 (b) temos os espectro de foto-emissão no nível de caroço do Au  $4f$ , usando fótons incidentes com energias de  $h\nu = 1840$  e  $2880$  eV. Podemos observar que as amostras  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  e  $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$  apresentam um deslocamento químico

em relação às energias de ligações do Au metálico (*bulk*), o qual possui energias de ligações  $4f_{5/2}=88$  eV e  $4f_{7/2}=84$  eV.

Este deslocamento para energias de ligação maiores pode estar ligado a esperada transferência de carga do Au para S, assim como foi observado por Peng Zang *et al.* [79] no caso de NP's monometálicas de Au. Como apresentado na Figura 5.6(b), para o caso de excitações com fótons de energia maior o deslocamento químico não é perceptível, isto pode significar que o Au interno a NP's não está transferindo carga para outro elemento, em particular o Pd. Isto indicaria que o S está ligado apenas aos átomos mais externos da partícula. À primeira vista, esta transferência de carga pode não estar associada a uma ligação Pd-Au, se partirmos do pressuposto que os dois tiveram o deslocamento para energias de ligações maiores. Isso posto que no caso de transferência de cargas de um átomo a outro, o que perde elétrons apresenta energia de ligação maior, enquanto o que recebe fica com energia de ligação menor [20,78,79].

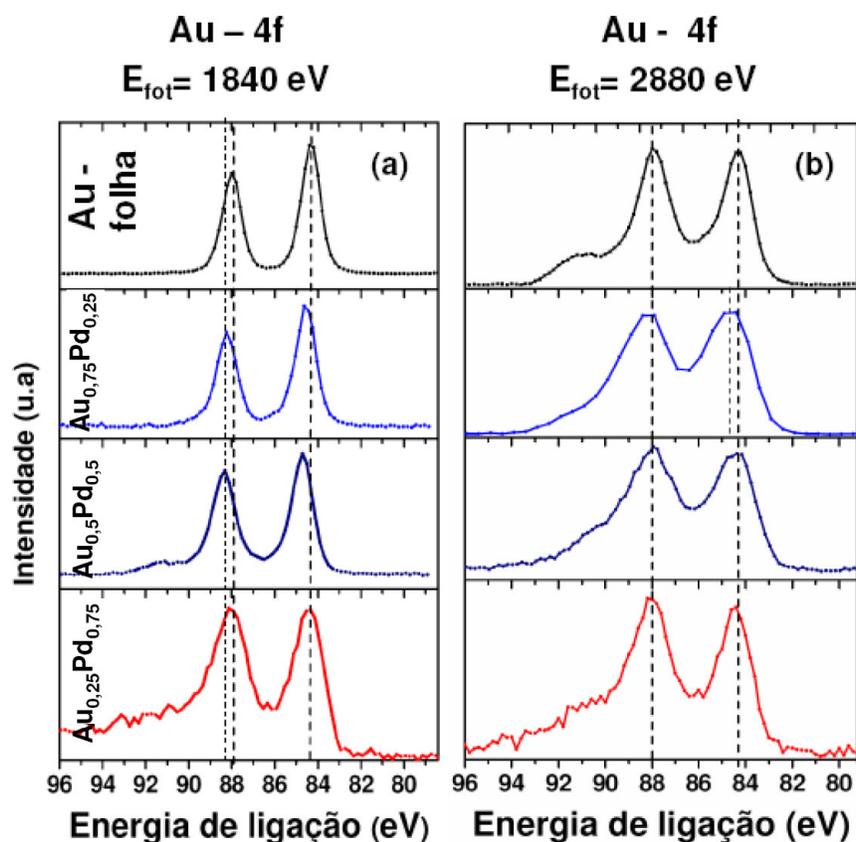


Figura 5.6: Espectros de XPS do Au 4f das três amostras e Au padrão (folha) medidos com fótons de energia (a)  $h\nu = 1840$  e (b)  $h\nu = 2880$  eV .

Nas Figuras 5.7(a), 5.7(b) e 5.7(c) temos os espectros de foto-emissão do nível de caroço S 2s com excitações de fótons com energias de 1840 e 2880 eV e S 1s com fótons de 2880eV. A energia de ligação do S 2s atômico é 227 eV, enquanto que S 1s é 2272 eV. Pode ser observado em todos os espectros, que as energias de ligação do S 2s são deslocadas para energias menores do que S 2s atômico 227 eV. Esse deslocamento também é observável no caso do S 1s em relação ao S 1s atômico. Em particular a amostra Au<sub>0,75</sub>Pd<sub>0,25</sub>, apresenta duas energias, 228 eV e 234 eV para S 2s na Figura 5.7(a) e Figura 5.7(b) e 2469,8 e 2475,8 eV na Figura 5.7 (c) para S 1s. A presença de dois picos em sub-níveis diferentes do S é um forte indício que o mesmo está ligado a dois elementos diferentes.

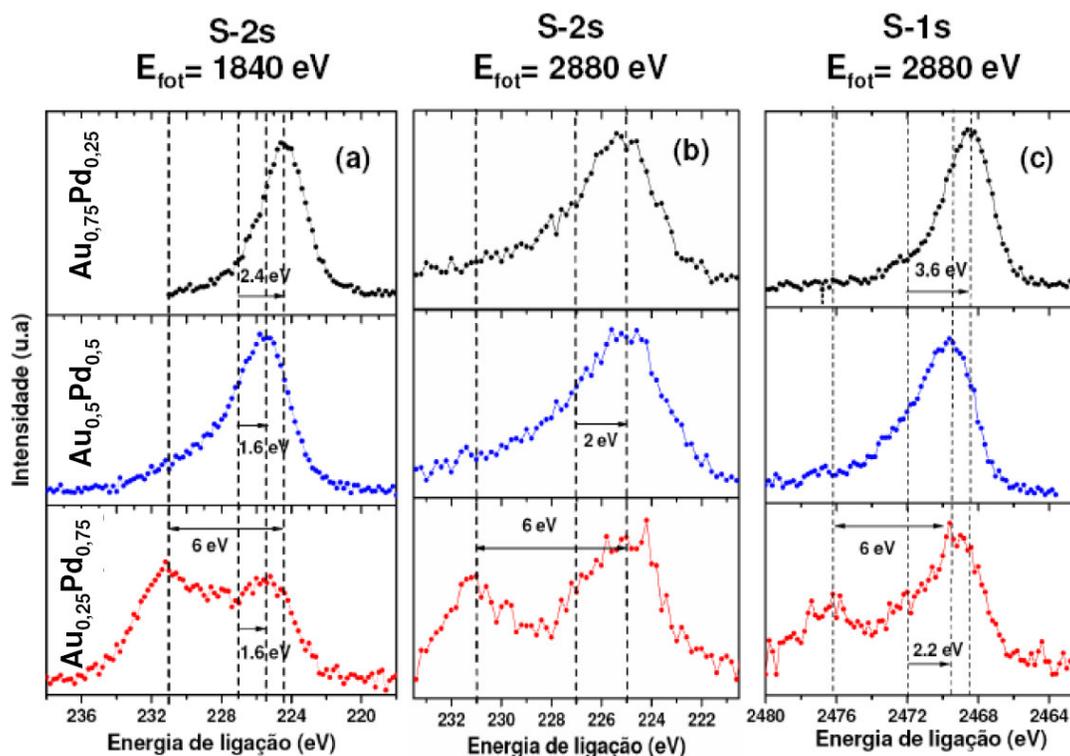


Figura 5.7: Espectro de XPS do S<sub>2s</sub> com fótons de energia (a)  $h\nu = 1840$  eV e (b)  $h\nu = 2880$  eV e do (c) S<sub>1s</sub> com fótons de energia 2880 eV para as três amostras de nanopartículas.

Observando o espectro de XANES na Figura 5.4, no espectro de energia referente à amostra Au<sub>0,25</sub>Pd<sub>0,75</sub> nota-se que uma estrutura com energia E<sub>d</sub> apresenta-se mais intensa que as demais estruturas referentes as energia E<sub>a</sub> e E<sub>c</sub>. Juntamente com resultados mostrados na Figura 5.5 (XPS do Pd) acreditamos que este segundo pico observado nesta

amostra fortalece a idéia que essa energia de ligação corresponda a provável ligação de  $S-O^{-2}$ ,  $S-O^{-3}$ .

Os deslocamento das energias de ligações do Au 4*f* ( $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$ ) nas Figuras 5.6(a) e 5.6(b) para energias maiores e do S 1*s*, 2*s* para energias menores, pode indicar uma provável transferência de carga entre Au e S. No entanto, considerar estes deslocamentos como efeitos de transferência de carga do Au ou Pd para S não é trivial. Efeitos de estado inicial que aparece no estado de caroço do íon (quando um átomo perde elétron) e efeitos do estado final do íon que surge devido ao rearranjo das cargas em resposta ao buraco criado no estado de caroço também podem contribuir com deslocamentos na energia de ligação.

Desta maneira podemos concluir que é experimentalmente difícil medir transferência de carga quantitativamente considerando os possíveis efeitos de estado inicial e final [67].

Apesar de não ser possível, a partir dos resultados de XPS, afirmar de forma inequívoca que existe transferência de carga entre S-Au e S-Pd, o XANES indica a existência de possíveis ligações S-Pd e S-Au sendo esta corroborada pelo XPS.

Resumindo o que foi visto até agora temos que, de acordo com resultados de SAXS e TEM mostrados na seção 5.1 as amostras do nosso sistema ( $Au_xPd_{1-x}$ ) apresentam dimensões nanométricas e a existência de efeito de tamanho e superfície é observável. Resultados de XANES e XPS mostram-nos que Au está ligado com S e existe uma forte evidência de transferência de cargas do Au-S e uma não provável sulfetação do Pd. Dessa maneira, pode-se observar que temos os ingredientes fundamentais para o surgimento do ordenamento ferromagnético nas amostras  $Au_xPd_{1-x}$ . O próximo passo é realizar caracterização magnética das mesmas.

### **5.3 Resultados de magnetização SQUID**

Para melhor entender o comportamento magnético do nosso sistema, ou seja, tentar identificar se é ferromagnético, diamagnético ou super-paramagnético, a técnica mais indicada a ser usada é o SQUID, devido a sensibilidade. Desta maneira, realizamos medidas de magnetização para observar esses efeitos previstos (comportamento ferromagnético).

Os resultados de magnetização em função do campo ( $M \times H$ ) foram realizadas no intervalo de 4 a 300 K.

A seguir, são mostradas medidas de magnetização para as amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$ ,  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  e Pd-m. Alguns detalhes sobre as medidas de SQUID estão no Apêndice C.

### 5.3.1 Amostra $Au_{0,5}Pd_{0,5}$

A Figura 5.8 mostra medidas de magnetização em função do campo da amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ . Estas medidas foram realizadas a 4, 60, 120 e 300 K. Na Figura 5.8(c), são apresentadas em detalhes as curvas de magnetização em torno da origem. Pôde-se observar uma histerese magnética em todas as temperaturas.

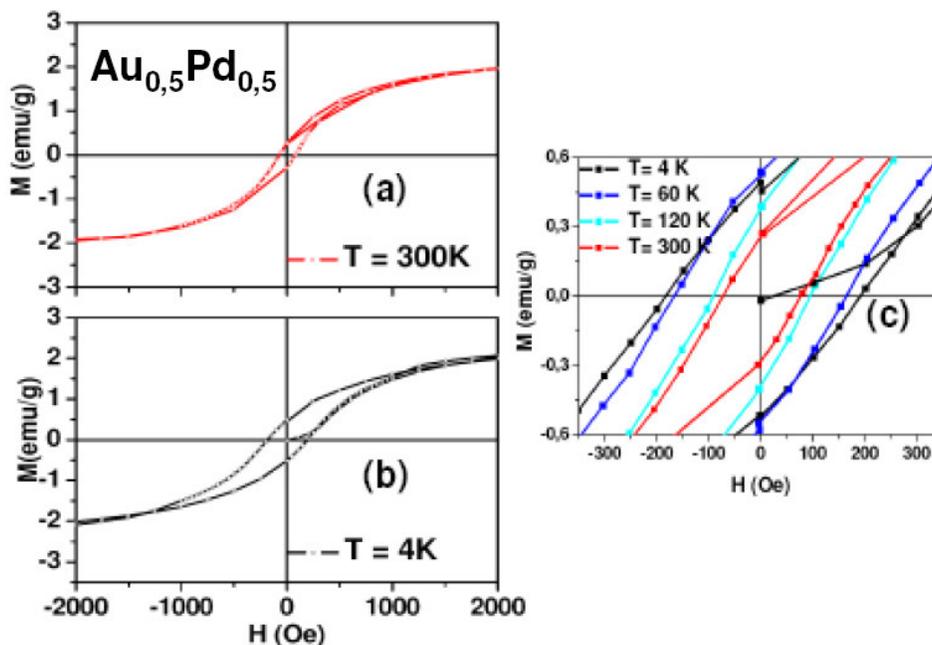
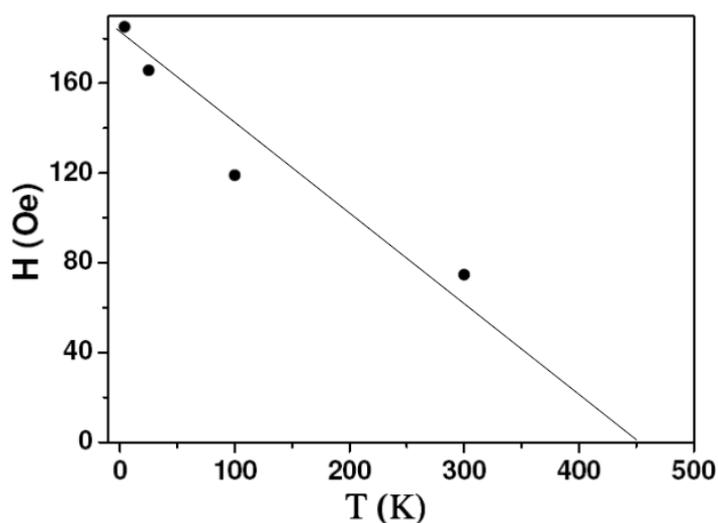


Figura 5.8: Curvas de magnetização obtidas a (a) 300K e a (b) 4K para amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ . Em (c) mostramos detalhes das curvas de magnetização obtidas para 4, 60, 120 e 300K, pode-se observar que o campo coercivo é diferente de zero em todas as temperaturas.

Baseado nestas medidas, pode-se concluir que a amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  deve apresentar um comportamento superparamagnético acima de 300K, ou seja, uma temperatura de bloqueamento maior que a temperatura ambiente, pois conforme observa-se na Figura 5.9(c) a 300K o campo coercivo está em torno de 70 Oe. Este campo coercivo ( $H_c$ ) é

relativamente alto em comparação a resultados obtidos por B. Sampedro *et al.*[7] em nanopartículas de Pd com 2.4 nm de diâmetro e por T. Shinohara *et al.* [4] no caso de nanopartículas de Pd com 7.9 nm de diâmetro. Fazendo uma análise a partir dos dados experimentais referentes aos campos coercivos para distintas temperaturas, podemos estimar que, a temperatura de bloqueio total do sistema esteja entre 400 e 500 K. B. Sampedro *et al.* [7] estimaram que seu sistema apresentava uma temperatura de bloqueio acima 340K, via uma extrapolação linear da coercividade em função da temperatura para coercividade nula. Em uma análise análoga, (Figura 5.9) podemos estimar que a temperatura de bloqueio desta amostra seja da ordem de 400K.



**Figura 5.9:**Dependência do campo coercivo com a temperatura. A partir destes dados fica claro que a temperatura de bloqueio está acima de 300 K. A reta é apenas uma guia.

A temperatura de bloqueio é diretamente relacionada à anisotropia, e esta relação pode ser observada a partir da equação 5.1, que foi deduzida no Capítulo 2 é dada por:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (5.1)$$

onde  $V$  é volume da nanopartícula,  $K$  constante de anisotropia e  $k_B$  é constante de Boltzmann.

No caso de B. Sampedro *et al.* [7] a temperatura de bloqueio era em torno de 340K. Eles estimaram que a constante anisotrópica seria aproximadamente  $2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ . No nosso, é razoável admitirmos que nossa amostra encontre-se bloqueado a temperatura de 450 K,

que segundo a equação 5.1 teríamos uma anisotropia aproximadamente de  $7 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ . Essa anisotropia é comparável a de ímãs permanentes (por exemplo, no  $\text{SmCo}_5$   $k = 7.4 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ).

Segundo P Crespo *et al.* [3] esta anisotropia extremamente alta é justificada para o caso de NP's de Au, por apresentarem um acoplamento spin-órbita da ordem de 1.5 eV [79]. E neste caso, a anisotropia magnética seria oriunda da competição entre a interação spin-órbita e a presença de uma distribuição simétrica de cargas elétricas em torno dos átomos da superfície das NP's que estão contribuindo com ferromagnetismo.

A anisotropia magnética em nanopartículas pode estar associada aos seguintes efeitos: efeito da simetria do cristal, efeito de forma e efeitos de superfície (depende dos contornos e quebra de simetrias na superfície das nanopartículas).

No caso dessa amostra a anisotropia de forma pode ser desprezada, pois temos partículas aproximadamente esféricas, logo o campo desmagnetizante é o mesmo em todas as direções. Já a anisotropia magnetocristalina, independe da forma da NP e está diretamente relacionada à simetria cristalina da rede. No caso da amostra  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  a razão de átomos superfície/volume é aproximadamente de 70% (ver Tabela 4.2), isso indica que pequena parte dos átomos se concentram no caroço (*core*) da NP, logo a influência da parte cristalina é muito pequena, ou seja, a energia de anisotropia magnetocristalina certamente não estaria associada a essa constante anisotrópica tão alta encontrada para esta amostra. Certamente a anisotropia responsável pela alta constante anisotrópica encontrada seria associada à energia de superfície, que está diretamente ligada ao tamanho da nanopartícula, juntamente com o movimento orbital dos elétrons da superfície ligados aos defeitos (no caso do Pd) ou ao tiol (no caso do Au).

### 5.3.2 Amostra $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$

A Figura 5.10 mostra uma curva de magnetização ( $M \times H$ ) para a amostra  $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$  obtidas a 4 e 300 K. Para ambas as temperaturas, a magnetização de saturação é da ordem de  $10^{-3} \text{ emu/g}$ . Este valor de magnetização é relativamente pequeno se comparado com o resultado obtido para a amostra  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ . A partir de medidas de XRF (X-Ray Fluorescence) que serão mostradas posteriormente, estima-se que a estequiometria desta amostra é  $\text{Au}_{0,875}\text{Pd}_{0,125}$  e não seu valor nominal do processo de síntese ( $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$ ).

A partir desta proporção estequiométrica (87,5% de Au e 12,5% Pd) é presumível que a magnetização observada no SQUID seja em sua maior parte associada ao Au. Levando em conta que apenas os átomos de Pd localizados em contornos de grão apresentam ferromagnetismo, o número de átomos de Pd contribuindo com ferromagnetismo diminuem ainda mais. Na Tabela 5.3 que está mostrada na seção 5.4, pode-se observar que o momento magnético induzido por átomo de Au da superfície é por volta de  $4.16 \times 10^{-4} \mu_B$ / átomo Au-R (radical dodecanotiól), menor do que o encontrado no caso de nanopartículas monometálicas de Au-R [6, 19].

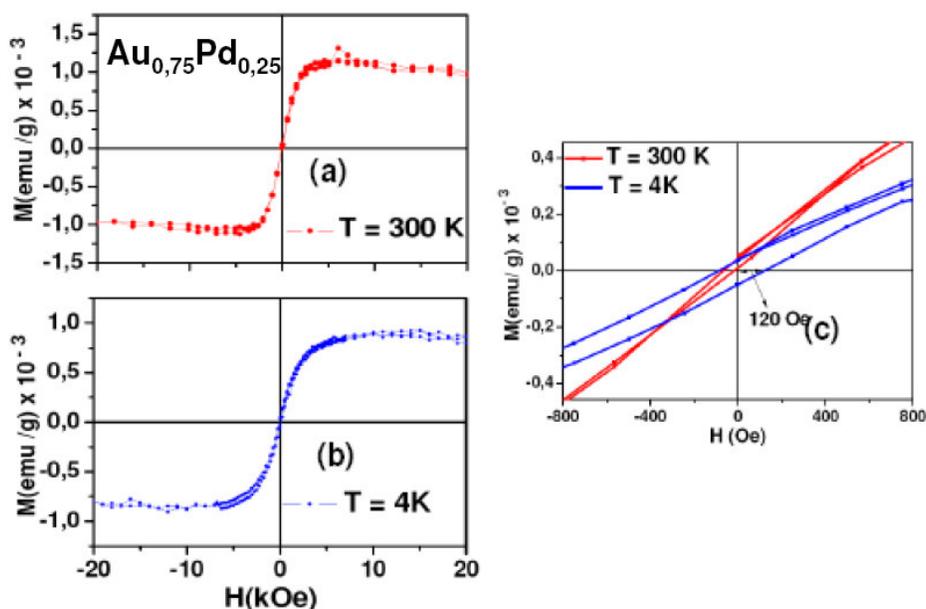


Figura 5.10: Curvas de  $M \times H$  para amostra  $\text{Au}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$  a (a) 300 K e a (b) 4 K. (c) Mostramos uma ampliação em torno da origem a fim de destacar a presença de histerese a 4 K.

Uma provável explicação para este momento magnético relativamente pequeno seria o número reduzido de moléculas de S (DT) que estão ligadas ao Au [12]. Acredita-se que a deficiência no número de átomos de Au ligado ao S (DT) diminui expressivamente o momento magnético induzido no Au, pois como dissemos no Capítulo 1 a provável existência do ferromagnetismo no caso do Au é devido à transferência de carga do S para Au[3,5].

Conforme se observa na Figura 5.10 (c) a 300 K o campo coercivo ( $H_c$ ) é nulo, isto é um forte indício que esta amostra encontra-se bloqueado a essa temperatura.

O sinal magnético desta amostra é menor comparado com o sinal obtido para as amostras de  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  e  $\text{Au}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$ , mas é da mesma ordem de medidas realizadas por P. Dutta. *et. al.*[12] e P. Crespo *et al.* [3] no caso de nanopartículas monometálicas de Au.

### 5.3.3 Amostra $\text{Au}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$

A Figura 5.11 mostra curvas de magnetização para a amostra  $\text{Au}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$  a 4 e 300 K. Esta amostra em particular apresenta uma distribuição de tamanho bimodal, pode ser observado um aparente comportamento superparamagnético a temperaturas muito baixas, tendo em vista que a 4 K o campo coercivo mostra-se ser nulo.

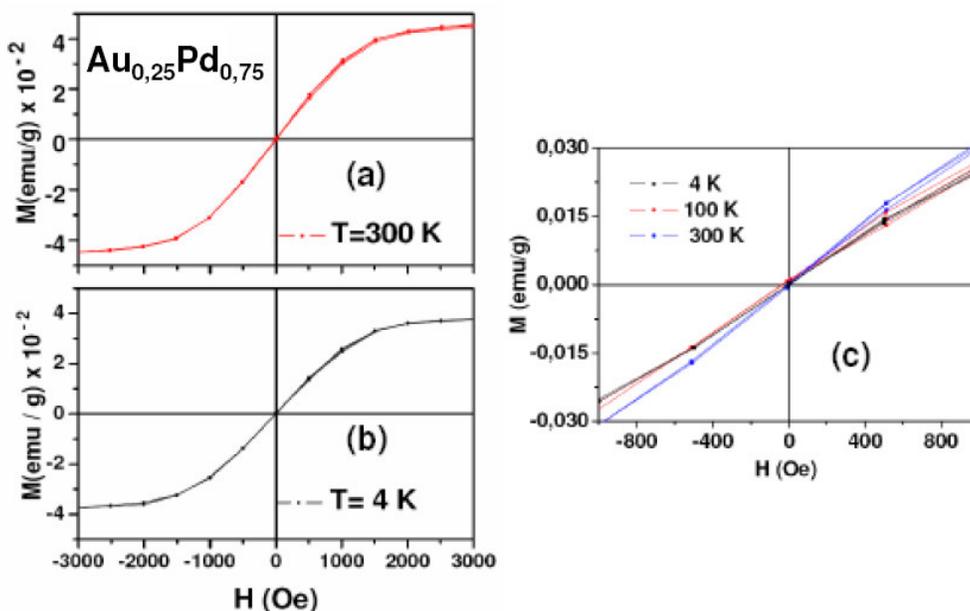


Figura 5.11: Curvas de  $M \times H$  da amostra  $\text{Au}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$  obtidas a (a) 4 K e a (b) 300 K. (c) mostramos uma ampliação em torno da origem a fim de destacar a ausência de campo coercivo em todas as temperaturas.

Conforme mostrado na Figura 5.11 a magnetização de saturação é da ordem de  $4 \times 10^{-2}$  emu/g para ambas as temperaturas. A existência de campo coercivo nulo a 4 K indica a forte evidência de superparamagnetismo, com temperatura de bloqueio abaixo de 4 K. Considerando a temperatura de bloqueio abaixo de 4 K, volume da amostra  $\text{Au}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$  ( $V=1,46 \times 10^{-26}$  m<sup>3</sup>) e constante de Boltzmann ( $k_B=1,38 \times 10^{-23}$  m<sup>3</sup>) podemos estimar que a constante anisotrópica é muito menor que apresentada pela amostra  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ . Pela equação (5.1), nota-se que a constante anisotrópica é diretamente proporcional a  $T_B$  e

inversamente proporcional ao volume das nanopartículas, desta forma quanto maior for o volume da nanopartícula e quanto menor for a temperatura de bloqueio  $T_B$  menor será a anisotropia do sistema. Isto é aceitável, pois quanto maior o tamanho das nanopartículas menor é a razão átomos da superfície/átomo do volume, neste caso o efeito de tamanho perde importância.

### 5.3.4 Amostra $Pd_0$

A Figura 5.12 mostra curvas de magnetização em função do campo para amostra de  $Pd_0$ . A magnetização de saturação a 300 K é  $0,12 \times 10^{-2}$  emu/g e a 4 K é  $1,0 \times 10^{-2}$  emu/g. Conforme mostrado na Figura 5.12 (c) o campo coercivo a 300 K é diferente de zero ( $\sim 70$  Oe), primeira evidência que o sistema encontra-se bloqueado até esta temperatura.

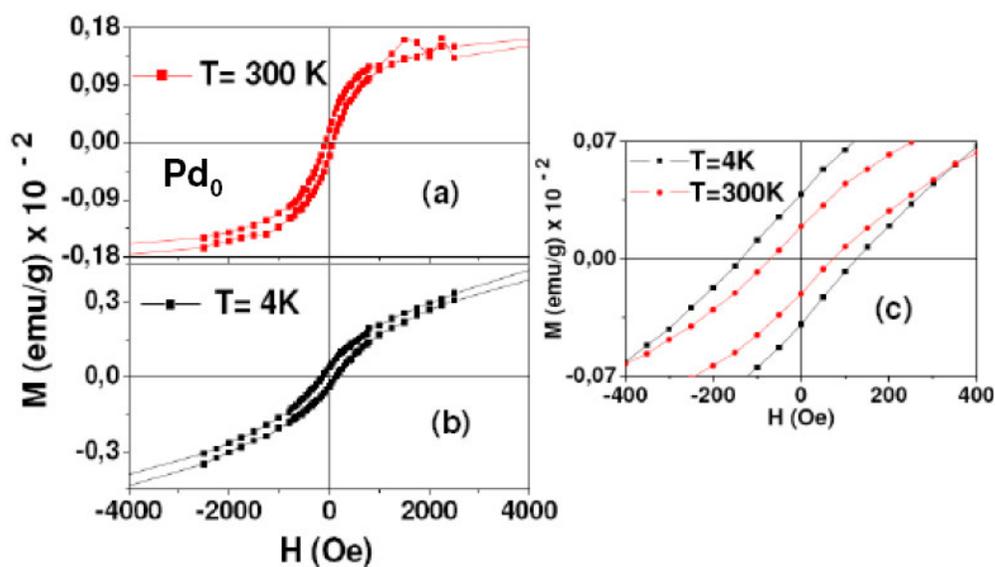


Figura 5.12: Curvas de  $M \times H$  para amostra Pd-m a (a) 300 K e a (b) 4 K. (c) Ampliação em torno da origem a fim de destacar a presença de histerese em todas as temperaturas.

Novamente com base na estimativa feita para a amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  podemos imaginar que a constante  $K$  anisotrópica que está associada a anisotropia do sistema seja da ordem de  $10^7$  J/m<sup>3</sup> tendo em vista que a 300 K o campo coercivo é diferente de zero. Isto significa que esta amostra semelhantemente a amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  apresenta uma forte

anisotropia magnética que também poderia ser associada a grande energia de superfície presente nestas amostras.

As curvas de  $M \times H$  nos mostraram que todas as amostras apresentam um certo caráter magnético (ferromagnético ou superparamagnético) distinto do apresentado pelo volume (Au - diamagnético e Pd - paramagnético). No entanto, o nosso sistema é composto por dois metais de transição, Au e Pd. A medida de magnetização fornecida pelo SQUID leva em conta qualquer contribuição magnética existente na amostra, seja ela, ferromagnética, diamagnética ou paramagnética, provenientes tanto do Pd ou Au, quanto de outras origens, como por exemplo, do porta-amostra ou mesmo de impurezas indesejáveis. É importante ressaltar, no entanto, que as medidas de SQUID foram feitas com extremo cuidado e repetidas algumas vezes. Por exemplo, sempre foi feito o “branco” com o canudo (porta-amostras) que suportava as NP's e este sempre apresentou um comportamento típico diamagnético, como esperado. Podemos dizer com grande segurança que nas medidas de SQUID não existem artefatos provenientes do equipamento, e o sinal obtido e mostrado nas figuras anteriores é oriundo da amostra.

## 5.4 Resultados de XMCD do Pd

Para sabermos a origem do sinal magnético nestas amostras é conveniente usarmos uma técnica magnetométrica seletiva ao elemento químico, proporcionando uma análise mais detalhada do comportamento magnético das amostras. O dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) é uma técnica bastante poderosa, é a mais indicada nestes casos. No nosso caso, é possível presumir que a contribuição magnética é proveniente do Au, Pd ou dos dois. Nestas medidas, foi usado um campo magnético de +1T e -1T, campo capaz de saturar as amostras segundo os resultados obtidos com SQUID. A taxa de polarização circular da linha SXS-LNLS foi de aproximadamente 50%. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, visto que todas as amostras apresentaram, segundo as medidas SQUID, um comportamento ferromagnético a essa temperatura. Na Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 mostramos medidas de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd obtidas para amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  e  $Pd_0$ .

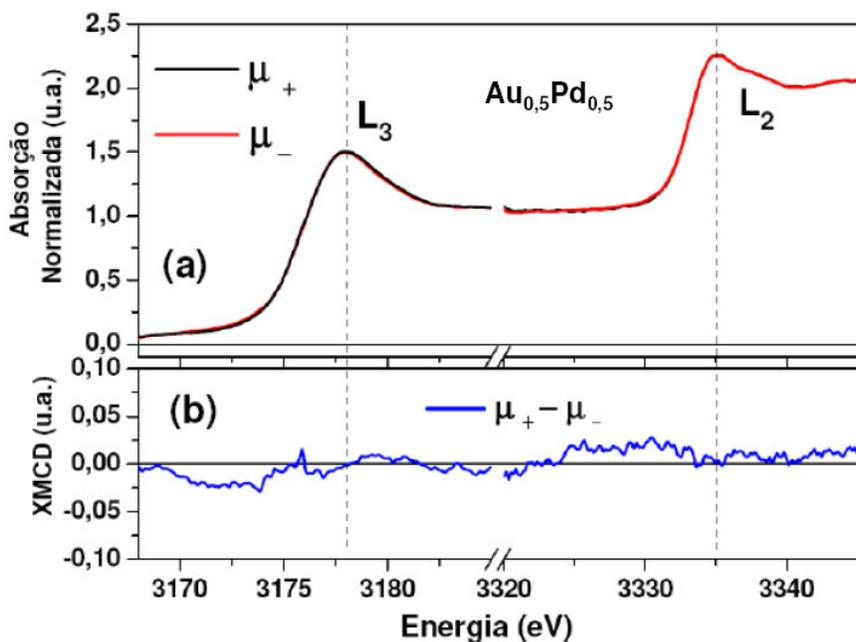


Figura 5.13: (a) Espectros de absorção das bordas  $L_3$  e  $L_2$  da amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ . ( $\mu_+$  = paralelos) e ( $\mu_-$  = anti-paralelos) se referem à orientação relativa a direção de propagação dos fótons e o campo magnético. (b) Espectro de XMCD, que é a diferença entre os espectros paralelos e anti-paralelos ( $\mu_+ - \mu_-$ ).

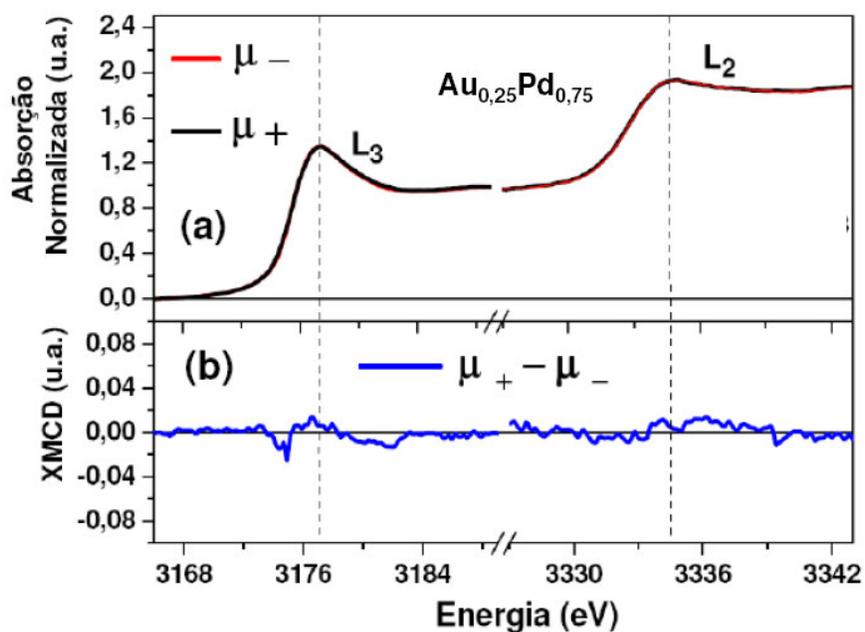


Figura 5.14: (a) Espectros de absorção das bordas  $L_3$  e  $L_2$  da amostra  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$ . ( $\mu_+$  = paralelos) e ( $\mu_-$  = anti-paralelos) se referem à orientação relativa a direção de propagação dos fótons e o campo magnético. (b) Espectro de XMCD, que é a diferença entre os espectros paralelos e anti-paralelos ( $\mu_+ - \mu_-$ ).

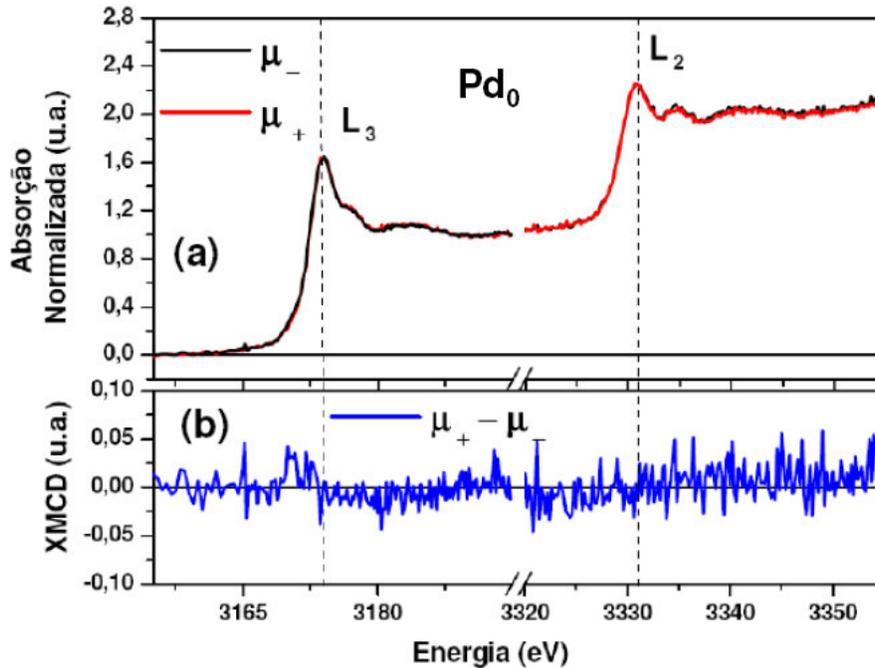


Figura 5.15: (a) Espectros de absorção das bordas  $L_3$  e  $L_2$  da amostra  $Pd_0$ . ( $\mu_+$  = paralelos) e ( $\mu_-$  = anti-paralelos) se referem à orientação relativa a direção de propagação dos fótons e o campo magnético. (b) Espectro de XMCD, que é a diferença entre os espectros paralelos e anti-paralelos ( $\mu_+ - \mu_-$ ).

Conforme mostrado nas Figuras 5.13(b) ( $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ), 5.14(b) ( $Au_{0,25}Pd_{0,75}$ ) e 5.15(b) ( $Pd_0$ ) nota-se que não há evidência clara de um sinal dicróico associado ao Pd. Para termos certeza que existe sinal dicróico associado ao Pd nestas três amostras, deveríamos observar dois picos com sinais opostos associados às bordas  $L_2$  e  $L_3$  próxima à linha branca dos espectros de absorção ( $\mu_+$  e  $\mu_-$ ) como observado no filme de Pd/Fe (Figura 4.10).

Uma provável explicação para não conseguirmos medir XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd no caso destas amostras, seria que o sinal magnético induzido pelo Pd estaria abaixo da sensibilidade da linha SXS. Para tirarmos esta dúvida resolvemos realizar alguns cálculos simples para estimar qual seria o momento magnético por átomo de Pd a partir de parâmetros fornecidos pelas medidas magnéticas (magnetização de saturação e campo de saturação).

Na Tabela 5.3 estão colocados os valores dos momentos magnéticos estimados, considerando a concentração de Pd em cada amostra. Detalhes dos cálculos para chegar às estimativas podem ser observados no Apêndice A.

Amostra	momento por átomo de Pd
Au <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub>	0,16 $\mu_B$ /átomo
Au <sub>0,25</sub> Pd <sub>0,75</sub>	$2,3 \times 10^{-3}$ $\mu_B$ /átomo
Au <sub>0,75</sub> Pd <sub>0,5</sub>	$2,7 \times 10^{-4}$ $\mu_B$ /átomo
Pd <sub>0</sub>	$3,7 \times 10^{-4}$ $\mu_B$ /átomo

**Tabela 5.3: Resultados estimados do momento magnético por átomo de Pd para diferentes proporções estequiométrica supondo que todas as proporções fossem formadas apenas por átomos de Pd .**

Logo, se considerarmos o caso de cada proporção, o valor estimado do momento magnético por átomo de Pd , é 0,16 ( $\mu_B$ / átomo de Pd) para Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> e  $2,30 \times 10^{-3}$  ( $\mu_B$ / átomo de Pd) para Au<sub>0,25</sub>Pd<sub>0,75</sub> e  $3,7 \times 10^{-4}$   $\mu_B$ /átomo para Pd<sub>0</sub> . No caso da amostra Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> este momento é comparável com os valores de 0,12 ( $\mu_B$ / átomo de Pd) calculados para aglomerados (clusters) de Pd [31] e para bicamadas 0,17 ( $\mu_B$ / átomo de Pd) de Pd [32]. T. Shinohara *et. al.* [2] encontrou experimentalmente um momento magnético de 0,75 ( $\mu_B$ / átomo de Pd) em amostras formadas por nanopartículas facetadas de Pd com 7,9 nm de diâmetro. Porém, estes autores concluíram que, neste caso, apenas os átomos localizados nas superfícies das NP's, e especificamente aquelas com orientação cristalográfica (100), contribuía para ferromagnetismo.

A dúvida sobre a linha SXS em ter ou não sensibilidade suficiente para medirmos momentos magnéticos tão pequenos quanto os apresentados na Tabela 5.3, é tirada após a realização de medidas de XMCD nas bordas L<sub>2</sub> e L<sub>3</sub> do Pd em sistemas nanoestruturados constituídos por nanopartículas de CoPd encapsuladas com nanotubos de carbono<sup>28</sup> e nos filmes finos de Fe/Pd mostrados no Capítulo anterior. Para o filme Fe/Pd, a razão das contribuições orbital e de spin ao momento magnético total ( $m_l/m_s$ ) obtidas nestas amostras foi da ordem 0,1. Se tomarmos este parâmetro como referência, a amostra Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> caso existisse algum sinal dicróico associado seria possível observa-lo. No entanto, segundo Jens Als-Nielsen and Des McMorrow( *página* 227) [47] a sensibilidade de detecção de XMCD

<sup>28</sup>Estas medidas foram realizadas pelo grupo do Prof. Rodrigo Gribel Lacerda da UFMG na linha SXS em colaboração usando a instrumentação desenvolvida neste trabalho de mestrado. É particularmente importante notar que naquele caso o sinal dicróico é pequeno, mas muito claro. De forma similar ao caso das NP's deste trabalho, naquele, a quantidade de amostra também era pequena senão menor do que no nosso caso.

pode ser estimada em  $0,001 (\mu_B/\text{átomo})$ . Logo, dentre as amostras medidas no SQUID a única que não seríamos capazes de medir dicróismo seria a  $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$  que está bem abaixo da sensibilidade da técnica.

Embora tivéssemos campo magnético suficiente para saturar todas as proporções estequiométricas, luz circularmente polarizada (LCP) (no nosso caso aproximadamente 50% PC), expressiva interação spin-órbita em todas as amostras (pode ser observada pela alta constante de anisotropia), medidas nas bordas  $L_{2,3}$  (interação spin-órbita é predominante), não conseguimos associar ao Pd o sinal magnético observado no SQUID nas amostras  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ ,  $\text{Au}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$  e Pd-m.

## 5.5 Resultado de XMCD do Au

As amostras  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  e  $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$  apresentaram sinal ferromagnético que foi detectado através das medidas de SQUID. O resultado experimental (sinal de SQUID), juntamente com a provável transferência de cargas S-Au e S-Pd verificadas por XANES e XPS, forneceram toda indicação que o Au seria um forte candidato ao sinal ferromagnético observado no SQUID. Desta maneira, o uso da técnica de XMCD nas borda  $L_{2,3}$  do Au é a melhor maneira, se a não única, de certificarmos se este sinal ferromagnético está associado ao Au. O XMCD permite-nos monitorar o comportamento magnético associado ao Au de acordo com a regra de transição dipolar, a qual coloca a prova a existência de estados desocupados spin polarizados na camada de valência  $5d$  acima do nível de Fermi.

Na Figura 5.16 mostramos os espectros de absorção de raios X (XAS) e espectro de XMCD do Au para borda  $L_3$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}, 6s_{1/2}$  regras de dipolo permitidas) a temperatura de 300 K. O sinal de XMCD foi obtido a partir da diferença entre absorção de raios X circularmente polarizados para direita ( $\mu_+$ ) e esquerda ( $\mu_-$ ) sob um campo magnético de  $\pm 1$  T (10000 Oe).

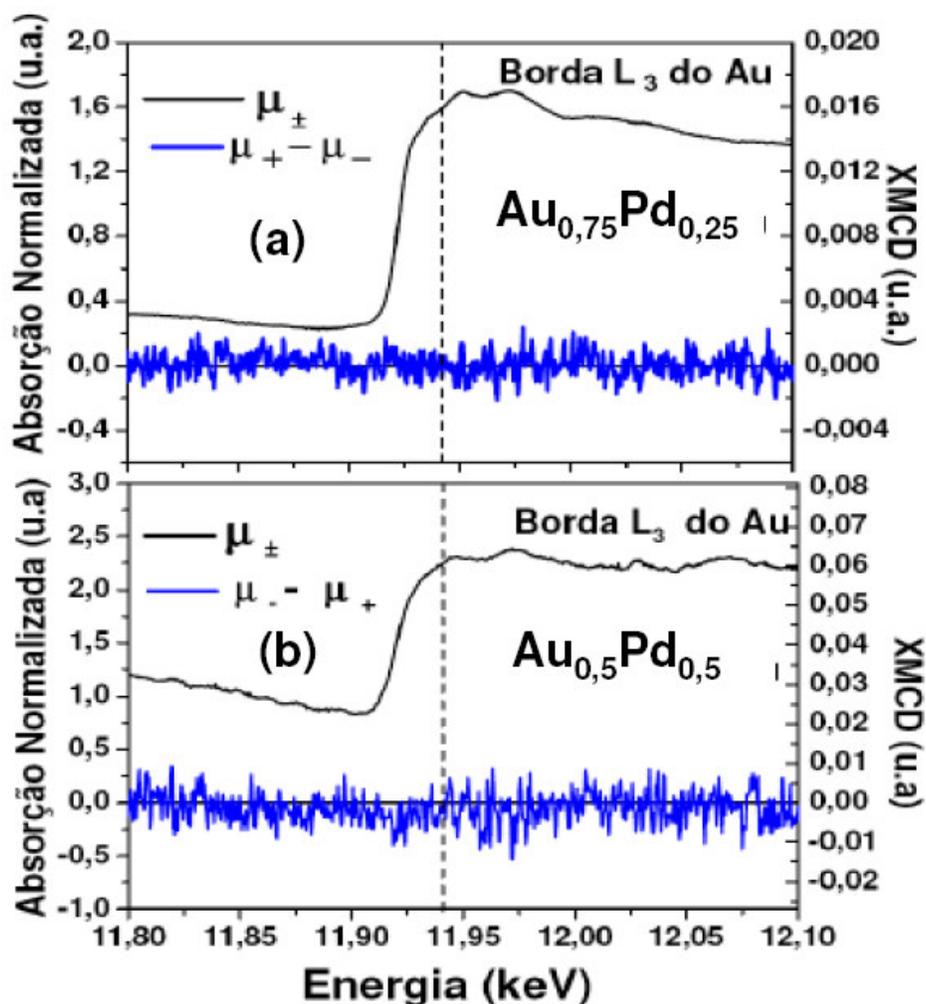


Figura 5.16: Espectro de XAS e XMCD na borda  $L_3$  do Au com campo de 1T aplicado. Os espectros de XMCD e XAS possuem o mesmo fator de escala. Os espectros de XAS estão normalizados pelo salto. Podemos observar a partir dos espectros dicróicos relativos às amostras (a)  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  e (b)  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$  nenhuma evidência de ferromagnetismo associado ao Au pode ser concluída.

De acordo com Figuras 5.16(a) e 5.16(b) pode-se observar que o sinal negativo associado ao XMCD na borda  $L_3$  do Au (11,917 keV)[5] não foi observado. A amplitude do sinal da diferença de  $(\mu_+ - \mu_-)$  mostra-se ser um ruído que no caso das amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  é da ordem  $10^{-2}$  em relação à altura do salto do sinal de XAS e  $10^{-3}$  para amostra  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$ . Medidas na borda  $L_2$  não foram realizadas, pois achamos desnecessárias tendo em vista que nenhum sinal da borda  $L_3$  (bem mais intensa) não foi encontrado.

Não conseguimos associar o sinal do SQUID ao Au. Então surge a pergunta: não conseguimos medir porque não existe dicroísmo associado ao Au ou por que não somos capazes de medir dicroísmo na borda  $L_{2,3}$  do Au na linha DXAS?

Várias medidas de dicroísmo já foram feitas na linha DXAS dentre elas temos medidas nas bordas  $L_3$  (10,540 keV) e  $L_2$  (11,960 keV) do Re (Rênio) em uma liga  $Ba_2FeReO_6$  [73], pelo modo de transmissão (modo de medida usado nas nossas amostras) e pelo modo de refletividade na borda K do Co (cobalto) em filme finos de CoPt [70]. No caso do Re, o momento magnético total foi 0,45(5) ( $\mu_B$ / átomo de Re).

Fazendo algumas estimativas juntamente com algumas aproximações que também foram usadas no caso do Pd, calculamos o momento magnético aproximado por átomo de Au que supostamente estaria contribuindo ferromagneticamente nas amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  e  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$ . Os resultados destes cálculos são mostrados na Tabela 5.4 e detalhes dos cálculos para chegar a estas estimativas são mostrados no Apêndice A.

amostra	momento magnético por átomo de Au
$Au_{0,5}Pd_{0,5}$	0,16 $\mu_B$ /átomo
$Au_{0,25}Pd_{0,75}$	$4,0 \times 10^{-3}$ $\mu_B$ /átomo
$Au_{0,75}Pd_{0,25}$	$1,27 \times 10^{-4}$ $\mu_B$ /átomo

**Tabela 5.4:** Estimativa para o momento magnético induzido por átomo de ouro tomando várias quantidades de Au nas amostras.

Calculamos qual seria o momento magnético por átomo de Au nos casos das composições estequiométricas estimadas pelo processo de síntese. Estes valores foram calculados sem levar em conta que apenas os átomos da superfície, que estão ligados ao dodecanotiol (DT), contribuem para o magnetismo. Se esta suposição for levada em conta o momento será um pouco maior do que o mostrado na Tabela 5.4.

Podemos observar que o momento estimado para todas as amostras é menor que o momento calculado para caso do Re (Rênio) [73], mas isto não significa o limiar para medidas de XMCD na linha DXAS, isto pode ser considerado como uma referência que é possível medir e quantificar um sinal de XMCD referente a esta linha.

Excluindo as amostras  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  e  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$ , as quais um momento magnético por átomo de Au estimado na ordem de  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$ , não haveria justificativa para não medirmos sinal de XMCD na amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  tendo em vista que o sinal estimado seria

aproximadamente  $0,16 \mu_B/\text{átomo}$  de Au, se consideramos que apenas os átomos ligados ao DT contribui para ferromagnetismo este número sobe para  $0,26 \mu_B/\text{átomo}$  de Au.

Podemos observar que o ruído nas medidas de XMCD mostrados nas Figuras 5.16(a) e 5.16(b) é da ordem de  $10^{-3}$  em relação aos espectros de absorção normalizados. Isto significa que se tivéssemos o sinal de XMCD na ordem de  $10^{-2}$  conseguiríamos identificar.

Nestas duas últimas seções mostramos resultados de medidas de XMCD na borda  $L_3$  do Au (amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  e  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$ ) e nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd (amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ ,  $Au_{0,25}Pd_{0,75}$  e Pd-m) e não conseguimos identificar nenhuma evidência clara que o ferromagnetismo observado no SQUID estaria associado ao Au ou Pd.

## 5.6 Medidas de XRF

As medidas de XPS feitas pelos nossos colaboradores não identificaram nenhuma evidência de impureza ferromagnética. Também fizemos medidas de XPS e não encontramos nenhum possível sinal de impureza. Então o que estaria por trás do sinal ferromagnético observado no SQUID, já que nenhuma medida de XMCD conseguiu associar esse ferromagnetismo ao Au ou Pd?

A técnica de XPS é particularmente sensível à superfície dos materiais. Os fótons de alguns centenas de eV penetram até alguns microns, no entanto os fotoelétrons são provenientes de uma região de alguns poucos Angstroms. No caso de existir alguma impureza ferromagnética incrustado no interior da nanopartícula ou em regiões encobertas por moléculas de DT's, fica muito difícil observá-la através desta técnica. Na tentativa de acessar regiões mais profundas, foi utilizado fótons de mais alta energia de forma a aumentar o livre caminho médio dos elétrons. Por outro lado, a seção de choque para os níveis de interesse de elementos como Co, Fe e Ni, diminui drasticamente com o aumento da energia tornando a tarefa quase que impossível de ser feita em tempo exequível. Desta maneira, resolvemos utilizar uma outra técnica que fosse mais sensível que o XPS, em particular sensível ao volume.

XRF (Fluorescência de raios X), é uma técnica espectroscópica bem estabelecida capaz de detectar elementos químicos com concentração na ordem de poucos ppm's (parte

por milhão). Fluorescência de raios X é um método analítico que permite determinar qualitativa e quantitativamente a existência de elementos químicos em amostras com diversos compostos.

No caso do XRF, a amostra é irradiada com raios X energéticos de diversos comprimentos de onda e os elétrons excitados emitem raios X correspondentes às linhas de emissões características (Lei de Moseley), fluorescência do elemento químico ao decaírem para estados de menor energia. Para a detecção do sinal de fluorescência utiliza-se um detector de estado sólido que discrimina em energia a radiação [76].

As medidas de XRF foram realizadas na linha XRF-LNLS<sup>29</sup>, usando feixe branco (feixe de raios X com comprimentos de onda no intervalo de energia de 3 a 12 keV) para excitar os prováveis elementos que estivessem na amostra. Os espectros de fluorescência para as amostras Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>, Au<sub>0,75</sub>Pd<sub>0,25</sub>, Au<sub>0,25</sub>Pd<sub>0,75</sub> e Pd-m podem ser observados na Figura 5.17.

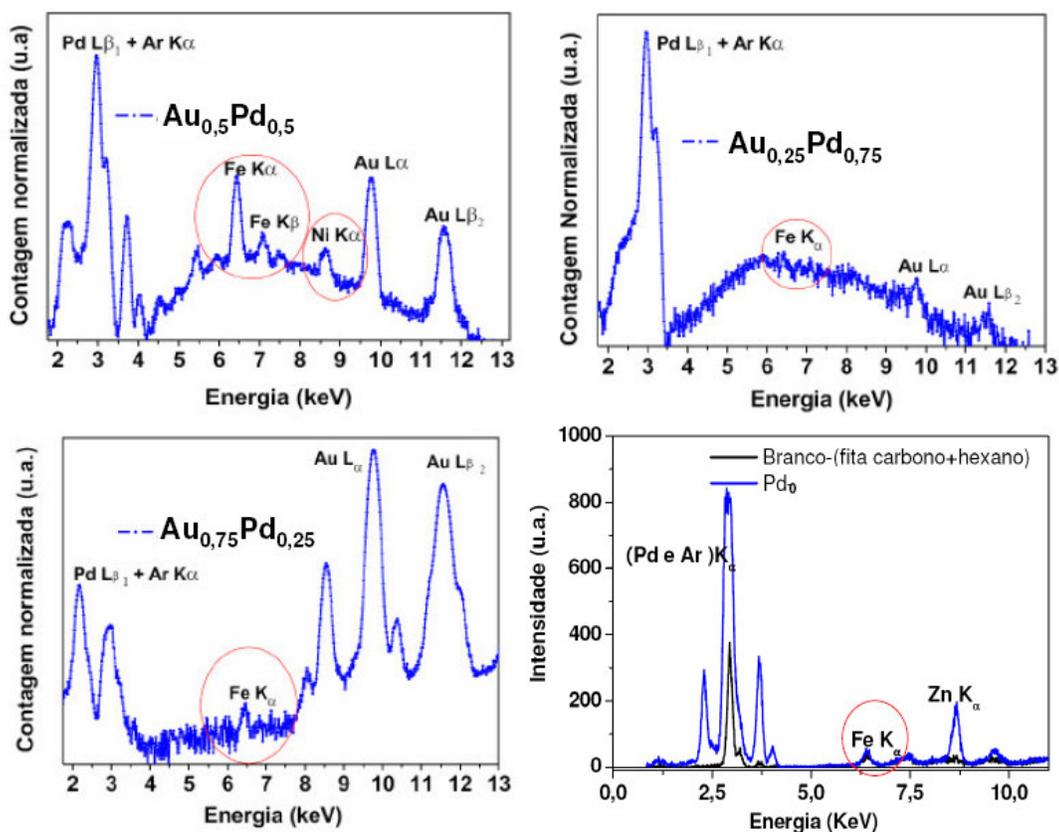


Figura 5.17: Medidas de XRF para todas as amostras estudadas.

<sup>29</sup>Linha D09B – XRF- FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Podemos observar a presença de ferro em todas as amostras. Em particular, na amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  pode ser observado até a presença de Ni. A questão é, será que este sinal de ferro observado nas medidas de XRF é suficiente para induzir o momento magnético observado no SQUID? Para tentar responder esta pergunta, resolvemos fazer um cálculo simples partindo de alguns parâmetros conhecidos: magnetização de saturação (emu) de todas as amostras detectadas no SQUID e o momento magnético de saturação do Fe a 300K (210 emu/g). Fazendo uma simples regras de três para as três amostras conseguimos estimar qual seria a massa de ferro suficiente para reproduzir o momento observado em cada estequiometria. E a partir da razão entre a massa de ferro suficiente e massa de cada amostra (massa de Fe/ massa de cada amostra), chegamos a uma relação percentual que pode ser transformada para ppm. Os resultados estimados podem ser observados na Tabela 4.5.

Amostra	massa de Fe(suficiente) [(mg) $\rightarrow$ (ppm)]
$Au_{0,5}Pd_{0,5}$	[0,034 $\rightarrow$ 10000ppm]
$Au_{0,25}Pd_{0,75}$	[7,57 x 10 <sup>-4</sup> $\rightarrow$ 270 ppm]
$Au_{0,75}Pd_{0,25}$	[7,8 x 10 <sup>-7</sup> $\rightarrow$ 2,4 ppm]

**Tabela 5.5: Valores estimados para quantidades de Fe, que seria suficiente para produzir o momento observado no SQUID.**

Através de uma análise quantitativa usando o programa de análise de dados PyMCA (Python multichannel analyzer) [75,76] conseguimos calcular aproximadamente a quantidade de Fe existente nas amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  e  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$ . Esses resultados podem ser observados na Tabela 5.6.

Amostra	massa de Fe(observado)
$Au_{0,5}Pd_{0,5}$	[6% = 60000 ppm]
$Au_{0,75}Pd_{0,25}$	[0,024% = 240 ppm]

**Tabela 5.6: Quantidade aproximada de Fe observado nas amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  e  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$ .**

Se compararmos os valores determinados a partir dos resultados de XRF (Tabela 5.6) com os valores estimados (Tabela 5.5), o valor observado para as amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  é 6 vezes maior do que o valor suficiente, enquanto que, para NP's  $Au_{0,75}Pd_{0,25}$  é 100 vezes

maior que valor suficiente. No caso da amostra  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  conforme pode ser observado na Figura 5.17 (a) além do Fe existe Ni com quantidade da ordem de 0.4 % (4000 ppm), e este não foi levado em conta na nossa estimativa tendo em vista que o sinal de Fe seria suficiente.

Uma outra questão pode ser levantada em relação ao estado químico do Fe. Sabe-se que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  segmentados na forma de NP são ferrimagnético [84,85] (ambos não deixam de ter um momento magnético diferente de zero) a temperatura ambiente e o FeO (Wustita) é um antiferromagnético. Uma maneira de tentarmos observar o estado químico do Fe é através de uma análise comparativa com espectro de absorção (XAS) nas bordas  $L_2$  e  $L_3$  do Fe.

Conseguimos obter um espectro de XAS para NP's  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  onde o sinal do ferro era razoavelmente maior em relação aos sinais de Fe encontrados nas outras amostras. Foi muito difícil medir o espectro de XAS desta amostra, tendo em vista que esta quantidade de material está no limiar de detecção da linha SGM. O espectro de XAS da impureza de Fe na amostra  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  pode ser observado na Figura 5.18.

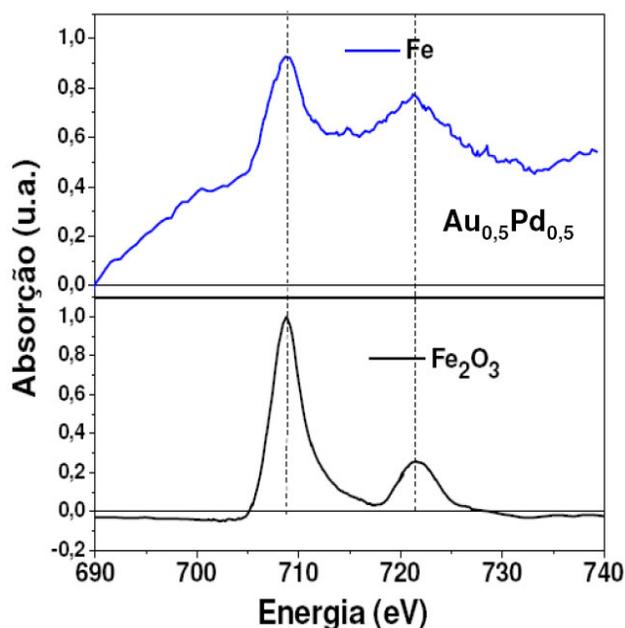


Figura 5.18: Espectro de absorção do Fe presente na amostra  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  em comparação ao espectro de uma amostra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

A partir de uma análise comparativa dos espectros de XAS obtidos para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>30</sup>(hematita) e para Fe da contaminação, é difícil concluir qual é o estado químico desse Fe. A outra valência possível para o ferro é Fe<sup>3+</sup> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), e esse independente da temperatura se comporta também como ferrimagnético, e observando o espectro de XAS [83,85] para o caso ferrimagnético iremos perceber que também é difícil assemelha-lo. Desta forma, usando os argumentos citados e devido a qualidade do sinal de absorção do Fe presente na amostra Au<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> não ser muito boa, não foi possível dizer, com absoluta certeza qual é o estado químico do Fe nesta amostra.

Apesar dos indícios mostrarem que a presença destas impurezas ferromagnéticas é a provável responsável pelos momentos magnéticos detectados no SQUID, existe um artigo de P. Crespo *et al.* [83] mostrando que a presença de impurezas de Fe em NP's de Au enfraquecem o comportamento ferromagnético de nanopartículas de Au. Eles realizaram uma série de medidas de SQUID na qual se aumentava a quantidade de Fe em relação ao Au e percebia-se que a anisotropia magnética decrescia de  $4 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup> no caso de 100% Au para  $2 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup> no caso Au<sub>95</sub>Fe<sub>5</sub>. A justificativa deles para diminuição do momento magnético era o fato de que impurezas de Fe reduziam a alta anisotropia local apresentadas pelas NP's de Au. Ao acrescentar Fe nas NP's de Au, ocorria uma diminuição do número de Au ligados ao S-tiol, que conseqüentemente causava uma redução no número de estados desocupados na camada 5d, levando a uma diminuição do momento magnético.

No entanto, recentemente F. Wilhelm *et al.* [81] mostraram medidas de XMCD nas bordas L<sub>3</sub> e L<sub>2</sub> do Au em ligas de Fe/Au com diferentes proporções de Fe e Au na liga Au/Fe. Através de cálculos de primeiros princípios eles estimaram que átomos de Au com três primeiros vizinhos de Fe tornam-se polarizados com um momento magnético em torno de 0,1 ( $\mu_B$ / átomo de Au) enquanto que se cada átomo de Au for cercado por 6 primeiros vizinho de Fe o momento magnético induzido no Au é em torno de 0.2  $\mu_B$ / átomo. Experimentalmente ele encontrou um momento de 0,33 ( $\mu_B$ /átomo Au) para proporção Au<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>. Esta concentração de Fe é bem maior que no caso Au<sub>95</sub>Fe<sub>5</sub> (P. Crespo *et al.* [82]). O momento obtido por P. Crespo *et al.* [82] foi da ordem de 0,003 ( $\mu_B$ /átomo Au), ou seja, quase 100 vezes menor do que encontrado por F. Wilhelm *et al.* [81] para Au<sub>95</sub>Fe<sub>5</sub>. Estes

---

<sup>30</sup> Medidas de XAS de nanopartícula de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizadas na linha SGM e cedidas pelo Paulo de Tarso.

observaram que à medida que se aumentava a concentração de Fe o momento magnético induzido no Au também aumentava. Isto está contrapondo-se aos resultados obtidos por P. Crespo *et al.* [82], nos quais mostram que o aumento de impureza ferromagnética reduzia o momento magnético no Au. Pode ser argumentado que o caso de P. Crespo *et al.* [82] (NP's) não pode ser comparado com o caso de F. Wilhelm *et al.* [81] (aglomerado). A questão é que processos de hibridizações (dois materiais distintos juntos) podem induzir a existência de buracos em camadas de valência que se encontram totalmente preenchidos, é o caso do Au.

No nosso caso o momento magnético observado no SQUID é diretamente proporcional a concentração de ferro nas nossas amostras, ou seja, quanto maior a concentração de ferro maior o momento medido no SQUID.

Todos os artigos existentes na literatura sobre NP's de Au ou Pd afirmam que quantidade de impurezas ferromagnéticas encontradas nas NP's não é responsável pelo ferromagnetismo detectado pelas medidas de SQUID. No entanto, como mostramos nesta última seção, a quantidade de Fe necessária para induzir ferromagnetismo nestes sistemas é muito pequena e às vezes podem não serem detectadas pelo XPS, apenas por XRF ou ICP-MS<sup>31</sup>, que são técnicas que conseguem detectar sinais de impurezas na ordem de poucos ppm's.

Excluir contaminação do tipo Fe, Co ou Ni é tarefa muito difícil nestes sistemas, pois os sais utilizados para sintetizar estas nanopartículas possuem certa quantidade de Fe, e esse Fe é intrínseco ao sal. A pureza do sal que pode ser dada em ordem de ppb's ou poucos ppm depende do quanto deseja-se fabricar nanopartículas isentas deste elemento. Em alguns casos o Fe funciona como centro de nucleação para crescimentos de NP's metálicas.

---

<sup>31</sup> ICP-MS-Inductively coupled plasma mass spectroscopy

---

## CAPÍTULO 6

---

### 6. Conclusões e perspectivas

O principal objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sistemático sobre as propriedades magnéticas de nanopartículas do sistema AuPd e analisar a origem do sinal ferromagnético. Apresentamos resultados obtidos por várias técnicas experimentais. Dentre estas, o XMCD foi a principal técnica de caracterização ferromagnética utilizada.

Devido às características do sistema de interesse neste trabalho e das linhas de luz onde necessitávamos medir XMCD, foi necessário o desenvolvimento de uma instrumentação dedicada para medidas de XMCD em UHV com altos campos, sendo esta uma parte fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. A vantagem de acomodarmos o sistema magnético na parte externa da câmara foi um passo importante para obtermos campos magnéticos razoavelmente altos e variáveis e ainda permitir UHV na câmara. Medidas de XMCD realizadas por colaboradores em sistemas nanoestruturados (nanopartículas inseridas em nanotubos de carbono) têm mostrado que essa instrumentação abre novos caminhos para estudos importantes na área de nanomagnetismo no LNLs.

O uso de XMCD juntamente com outras técnicas auxiliares tais como SQUID, XANES, XPS e XRF serviram de suporte para investigarmos a origem do possível ordenamento ferromagnético em sistemas não convencionais. Não conseguimos associar a nenhum elemento (Au e Pd) das amostras  $Au_xPd_{1-x}$  o comportamento magnético observado no SQUID.

Uma característica importante dos metais de transição é a forte presença da interação spin-órbita e como dissemos anteriormente o XMCD está diretamente associado à interação spin-órbita. Como foi mencionada na seção 4.3 a partir das medidas de SQUID, uma alta constante anisotrópica foi encontrada, que está diretamente associada ao grande acoplamento spin-órbita exibido, em particular, pelas amostras  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$  e Pd-m.

Em relação à presença de impurezas tentou-se ao máximo, evitar qualquer tipo de contato indesejável, tendo em vista que mesmo antes do processo de síntese, já se desejava estudar o comportamento ferromagnético destas amostras, pois estas poderiam apresentar

um comportamento diferente das demais publicadas na literatura, visto que nossas amostras são formadas por um composto bimetálico (AuPd) .

Outra questão é a intensidade do sinal de XMCD exibido pelas amostras, serem bem menor do que sinal medido nos filmes finos de Fe/Pd e neste caso estaríamos bem abaixo da nossa sensibilidade de medida. Ou no caso mais radical, talvez não exista nenhum comportamento ferromagnético puramente associado ao Au e ao Pd.

Outro ponto fundamental levantado neste trabalho é que até o momento não existe evidências claras e uma demonstração experimental inequívoca da possibilidade de ordenamento ferromagnético em amostras bimetálicas do sistema AuPd e de Pd<sub>0</sub>. Parece-nos muito mais plausível dizer que o sinal ferromagnético é efetivamente devido à contaminação intrínseca de elementos ferromagnéticos presentes no processo de síntese.

Certamente o nosso trabalho virá a contribuir de forma fundamental à comunidade científica, indicando que trabalhos futuros que relacionam ferromagnetismo em sistemas não convencionais, devem primordialmente trazer verificação confiáveis a respeito de possíveis contaminações presentes nas amostras e, demonstrar de forma inequívoca, a real origem dos sinais observados por outras técnicas além do SQUID. Além disso, ressaltamos que o uso da técnica XPS, não é indicado para averiguar a presença de elementos ferromagnéticos nestes tipos de sistemas, em particular devido a baixa concentração dos elementos contaminantes e por eventualmente estarem presentes no interior das nanopartículas. Como observamos nos resultados de XRF pequenas contrações de Fe podem proporcionar um sinal proporcional aos sinais magnéticos apresentados por estes sistemas. Dessa forma, é primordial o uso de técnicas mais sensíveis (por exemplo, XRF) no caso de detecções de impurezas ferromagnéticas.

Complementações na câmara de XMCD estão sendo realizadas. A fabricação de uma câmara auxiliar para deposição *in-situ* de filmes ultrafinos e nanoestruturas em superfícies vicinais, por exemplo, está em fase de projeto. Além disso, condições de baixas temperaturas também serão alcançadas com o criostato de He líquido.

---

## APÊNDICE A

---

### Estimativas do número de átomos por NP, número de NP's para cada amostra e porcentagem de átomos na superfície da NP's para cada amostra

Os cálculos estimados para obtenção do N<sup>o</sup> de átomos por NP, número de NP's para cada amostra e razão de átomos superfície/volume foram obtidos a partir de alguns parâmetros físicos relativos ao Au, Pd e ao sistema Au<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> (x= 0,0, 0,25, 0,50, 0,75).

Estes parâmetros são:

- Parâmetros relativos ao Au e ao Pd.
  - a) parâmetro de rede do Au:  $a_{Au} = 4,07 \text{ \AA}$
  - b) parâmetro de rede do Pd:  $a_{Pd} = 3,8 \text{ \AA}$
  - c) massa molar do Au:  $mm_{Au} = 196,96 \text{ g/mol}$
  - d) massa molar do Pd:  $mm_{Pd} = 106,42 \text{ g/mol}$
  
- Parâmetros relativos a cada amostra
  - 1) Diâmetro médio das proporções
    - a)  $D_{Au0,5Pd0,5} = 1,56 \text{ nm}$
    - b)  $D_{Au0,75Pd0,25} = 2,2 \text{ nm}$
    - c)  $D^1_{Au0,25Pd0,75} = 3,00 \text{ nm}$
    - d)  $D^2_{Au0,25Pd0,75} = 1,00 \text{ nm}$
    - e)  $D_{Pd0} = 2,56 \text{ nm}$
  
  - 2) Massa de cada amostra
    - a)  $m_{Au0,5 Pd0,5} = (3,5 \pm 0,1) \text{ mg}$
    - b)  $m_{Au0,25 Pd0,75} = (2,7 \pm 0,1) \text{ mg}$
    - c)  $m_{Au0,75 Pd0,25} = (35,7 \pm 0,1) \text{ mg}$
    - d)  $m_{Pd0} = (16 \pm 0,1) \text{ mg}$

3) Magnetização de saturação de cada amostra medida pelo SQUID (T=300K)

a)  $Ms_{Au0,5Pd0,5} = 2,14$  emu/g

b)  $Ms_{Au0,75Pd0,25} = 0,00106$  emu/g

c)  $Ms_{Au0,25Pd0,75} = 0,0455$  emu/g

d)  $Ms_{Pd0} = 0,002$  emu/g

Para o calculo do número de átomo em cada NP, calculamos o volume das NP's de cada amostra. Considerando que as NP's são aproximadamente esféricas, temos que o volume das NP's é dado:

$$V_{AuxPd1-x} = \frac{4}{3} \pi (R_{AuxPd1-x})^3 \quad (a.1)$$

onde  $R_{AuxPd1-x} = \frac{D_{AuxPd1-x}}{2}$  é raio médio de cada amostra e  $x = 0,0, 0,25, 0,50, 0,75$ .

O parâmetro de rede de cada amostra segue a Lei de Vegard (parâmetro de rede de uma liga é a média ponderada dos parâmetros de rede dos elementos que formam a liga) fazendo uma suposição que as amostras bimetálicas se comportam como ligas. Esta hipótese é bastante razoável, pois o sistema AuPd forma liga homogênea para todas as concentrações no volume.

$$a_{AuxPd1-x} = x \cdot a_{Au} + (1 - x) \cdot a_{Pd} \quad (a.2)$$

Volume da célula unitária em cada liga é dado por:

$$V^{CU}_{AuxPd1-x} = (a_{AuxPd1-x})^3 \quad (a.3)$$

O número de células unitárias para cada amostra é:

$$N_{AuxPd1-x} = \frac{V_{AuxPd1-x}}{V_{AuxPd1-x}^{CU}} \quad (a.4)$$

No caso de elementos que apresentam simetria FCC( é o caso do Au e Pd) o número de átomos em cada célula unitária é 4. Desta maneira temos que o valor estimado do número de átomo por NP em cada estequiometria é dado por:

$$N_{átomos}^{AuxPd1-x} = 4.N_{AuxPd1-x} \quad (a.5)$$

Amostra	Nº de átomos/NP
Au <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub>	120
Au <sub>0,25</sub> Pd <sub>0,75</sub>	970
Au <sub>0,75</sub> Pd <sub>0,25</sub>	330
Pd <sub>0</sub>	468

**Tabela A.1: Resultados estimados para o número de átomos por NP em cada amostra número de NP's para cada proporção.**

Segue abaixo os cálculos estequiométricos para estimar o número de átomos em cada proporção. Sabendo que cada 1 mol do composto contem o equivale a  $6,02 \times 10^{23}$  átomos. A massa molar de cada amostra é dada por:

$$MM_{AuxPd1-x} = x.mm_{Au} + (1-x).mm_{Pd} \quad (a.6)$$

Através de algumas de duas regras de três obtemos o número total de átomos em cada amostra:

$$\begin{aligned} 1mol &\rightarrow MM_{AuxPd1-x} \\ z &\rightarrow m_{AuxPd1-x} \\ \Rightarrow z &= \frac{m_{AuxPd1-x}}{MM_{AuxPd1-x}} mol \end{aligned}$$

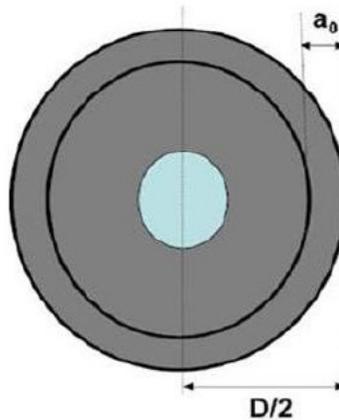
$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol} &\rightarrow 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos} \\
 z \text{ mol} &\rightarrow y \\
 \Rightarrow y &= \frac{z \cdot 6,02 \times 10^{23}}{1} \text{ átomos}
 \end{aligned}$$

Temos que o número de NP's para cada amostra é dado pela razão do número total de átomo em cada amostra /número de átomo em cada NP em cada amostra.

Amostra	Nº de NP's
Au <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub>	6 x 10 <sup>16</sup>
Au <sub>0,25</sub> Pd <sub>0,75</sub>	3,2 x 10 <sup>15</sup>
Au <sub>0,75</sub> Pd <sub>0,25</sub>	3x10 <sup>17</sup>
Pd <sub>0</sub>	2x10 <sup>17</sup>

**Tabela A.2: Resultados estimados para o número de NP's para cada amostra.**

Na Figura A.1 temos uma ilustração pictórica de uma NP aproximadamente esférica onde supusemos que a fração de átomos na superfície da nanopartícula pode ser estimada pela equação a.7.



**Figura A.1: Ilustração pictórica de uma nanopartícula aproximadamente esférica. Para calcular o número aproximado de átomo na superfície, usamos os parâmetros,  $a_0 = a_{0(AuPd1-x)}$  que é distância entre primeiros vizinho e  $D_{(AuPd1-x)}/2$  é o raio da NP.**

$$q = \frac{DAuPd1-x}{2} \int_{a_0(AuPd1-x)}^{\frac{D}{2}} 4\pi r dr = \frac{6a_0(AuPd1-x)}{D} \left( 1 - 2 \frac{a_0(AuPd1-x)}{D} \right) \quad (a.7)$$

onde  $a_{0(AuxPd1-x)} = \frac{a_{(AuxPd1-x)}}{\sqrt{2}}$ , é distância entre os primeiros vizinhos.

Usando a *lei de Vegard* para  $a_{0(AuxPd1-x)}$  (médias ponderadas para cada mostra) e usando o raio médio de acordo com distribuição média mostrada no início deste apêndice. Temos que a razão do número de átomos na superfície das NP's para cada proporção é dado por:

Amostra	Nº de átomos na superfície da NP
Au <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub>	70%
Au <sub>0,25</sub> Pd <sub>0,75</sub>	(r <sub>1</sub> ) 73% e (r <sub>2</sub> ) 43%
Au <sub>0,75</sub> Pd <sub>0,25</sub>	58%
Pd <sub>0</sub>	50%

Tabela A.3: Resultados estimados para número de átomo na superfície das NP's de cada amostra .

## Estimativa do momento magnético por átomo de Pd e Au em cada amostra

Como descrevemos na Seção 5.4 e 5.5, precisávamos conhecer os limites de sensibilidades nas linhas SXS e DAXS para realizar medidas de XMCD, nas amostras estudadas. Fizemos alguns cálculo a partir de cada proporção estequiométrica de Au e Pd nas amostra. No caso do Pd temos as seguintes proporções: Pd , 1/2 Pd, 1/3 Pd e 3/4Pd . Já para o Au temos: 1/2 Au, 1/3 Au e 3/4Au.

Transformando a magnetização de saturação ( $M_{SAuxPd1-x}$ )(à 300K) medida no SQUID (emu/g) para  $\mu_B$ /átomo temos a seguinte equação:

$$m(\mu_B) = \frac{Ms_{AuxPd1-x}(emu) \cdot 1,7 \times 10^{20} \left( \frac{\mu_B}{emu} \right) \cdot MM_{AuxPd1-x} \left( \frac{g}{mol} \right)}{m_{AuxPd1-x} \left( \frac{g}{mol} \right) \cdot N_A} \quad (a.8)$$

onde o fator  $1,7 \times 10^{20} \left( \frac{\mu_B}{emu} \right)$  é um fator de convenção de emu/g  $\rightarrow \mu_B$ /átomo e  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  átomos ( é número de Avogadro).

Substituindo os valores de  $M_{SAuxPd1-x}$  e  $m_{AuxPd1-x}$  (massa de cada amostras) mostrados no início deste apêndice, juntamente com a massa molar de cada amostra

( $MM_{Au_xPd_{1-x}}$ ) representado pela equação a.6 temos as seguintes tabelas para momentos magnéticos estimados para átomos de Au e Pd em cada amostra.

Amostra	momento por átomo de Pd
Au <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub>	0,16 $\mu_B$ /átomo
Au <sub>0,25</sub> Pd <sub>0,75</sub>	$2,3 \times 10^{-3}$ $\mu_B$ /átomo
Au <sub>0,75</sub> Pd <sub>0,5</sub>	$2,7 \times 10^{-4}$ $\mu_B$ /átomo
Pd <sub>0</sub>	$3,7 \times 10^{-4}$ $\mu_B$ /átomo

**Tabela A.4: Resultados estimados do momento magnético por átomo de Pd para diferentes proporções estequiométrica supondo que todas as proporções fossem formadas apenas por átomos de Pd .**

Amostra	momento magnético por átomo de Au
Au <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub>	0,16 $\mu_B$ /átomo
Au <sub>0,25</sub> Pd <sub>0,75</sub>	$4,0 \times 10^{-3}$ $\mu_B$ /átomo
Au <sub>0,75</sub> Pd <sub>0,25</sub>	$1,27 \times 10^{-4}$ $\mu_B$ /átomo

**Tabela A.5: Estimativa para o momento magnético induzido por átomo de ouro tomando várias quantidades de Au nas amostras.**

É importante ressaltar que em cada amostra supomos que tanto átomos de Au quanto de Pd estavam contribuindo com momento magnético. Essa estimativa foi usada apenas para tirar possível dúvida a respeito da medida nas linhas SXS e DXAS.

---

## APÊNDICE B

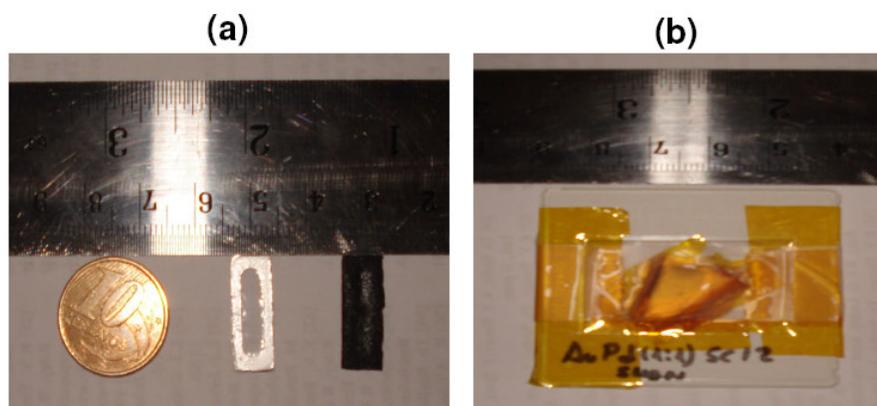
---

### Medidas espectroscópicas no sistema AuPd

#### XANES e XMCD

As medidas de XANES e XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Pd nas amostras  $Au_xPd_{1-x}$  ( $x=0,0, 0,25, 0,50$ ) foram realizadas na linha D04A-SXS, enquanto o XMCD na borda  $L_3$  (11.234,00 eV) do Au foi realizada na linha D06A-DXAS (Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersivos) para as amostras  $Au_xPd_{1-x}$  ( $x= 0,50, 0,75$ ).

As medidas de XANES na borda K do S (2472 eV), bordas  $L_{2,3}$  do Pd juntamente com medidas de XMCD no Pd foram realizadas utilizando a instrumentação descrita no Capítulo 4. Os experimentos foram realizados em um vácuo de  $10^{-9}$  mbar, e a temperatura ambiente. No caso da linha SXS os espectros de absorção foram obtidos através do modo de detecção do rendimento total de elétrons (TEY) enquanto que na linha DXAS pelo modo de transmissão. Na Figura B.1 (a) temos o esquema do substrato de fita carbono onde foram depositadas as amostras  $Au_xPd_{1-x}$  ( $x=0,0, 0,25, 0,50, 0,75$ ) enquanto que na Figura B.1 (b) temos o porta amostra onde foram colocadas as amostras  $Au_xPd_{1-x}$  (0,50, 0,75) que foram dissolvidas em hexano (solvente inerte sem contaminação ferromagnética) e assentadas sobre uma membrana polimérica (medida na DXAS).



**Figura B.1:** (a) Substrato de fita carbono sobre *frame* de alumínio. Todas as amostras foram depositadas sobre este tipo de substrato e em seguida foram colados sobre o porta-amostra mostrado na Figura 3.9 na seção anterior. (b) Configuração do substrato (membrana) que foi utilizado para medir os espectros de XMCD na linha DXAS.

Na Figura B.3 temos representação esquemática de medida de XMCD na linha DXAS. Os raios X circularmente polarizados foram obtidos a partir de 0.3 mrad acima do plano da órbita. Os espectros de XMCD foram obtidos pelo “*flipping*” do campo magnético de 1T, aplicado ao longo da direção do feixe para as amostras bimetálicas,  $\text{Au}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  e  $\text{Au}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$ .

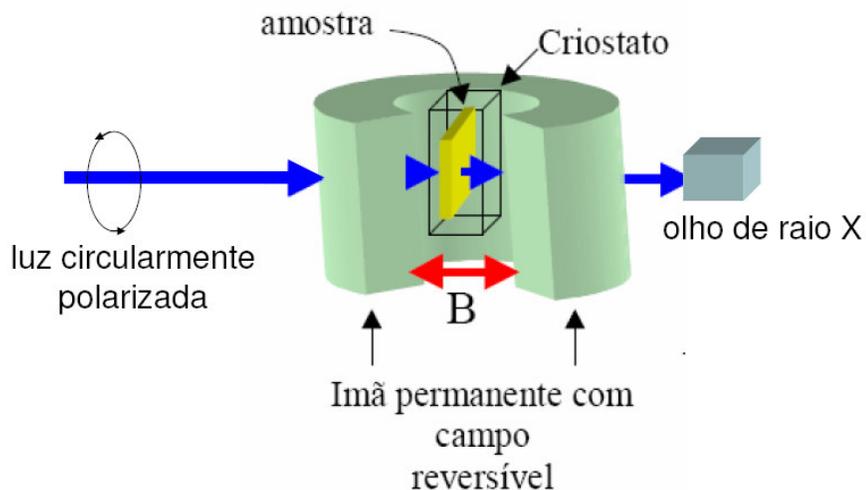


Figura B.2: Esquema da montagem da medida de XMCD na linha DXAS. O grau de polarização circular desta linha é de ~ 60 graus.

No caso da linha DXAS, os espectros de XMCD foram obtidos por câmara uma CCD. Nesse caso, o uso de CCD exige o uso de uma tela fluorescente sensível aos raios X que converte esses raios em fótons de luz visível. Detalhes sobre medidas de XMCD na linha DXAS pode ser obtida na Ref. [53] (págs. 145-166).

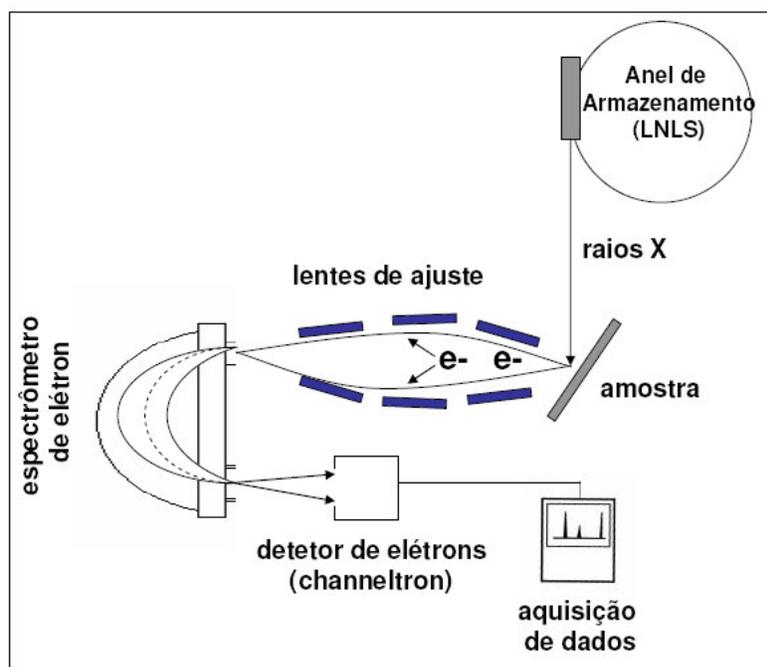
### XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

A princípio, XPS é um processo particularmente simples. Um fóton de energia  $h\nu$  penetra na superfície do material, e é absorvido por um elétron com energia de ligação  $E_B$  (*binding energy*). Este elétron é então emitido para o vácuo com energia cinética [67]:

$$E_C = h\nu - E_B - (E_{vac} - E_{Fermi}) \quad (b.1)$$

onde  $(E_{vac} - E_{Fermi})$  é chamada de função trabalho do espectrômetro  $\Phi_{esp}$ , que corresponde a mínima energia para arrancar um elétron do átomo.

As energias de ligação em XPS são medidas com respeito ao nível de Fermi do espectrômetro de elétron. As fontes de fótons mais usuais em medidas de XPS são tubos de raios X de Al  $K_{\alpha}$  e Mg  $K_{\alpha}$ , os quais emitem raios X com energias 1486,6 eV (Al  $K_{\alpha}$ ) e 1253,6 eV (Mg  $K_{\alpha}$ ). No nosso caso, a fonte de raios X utilizada foi luz síncrotron. Esta fonte ao contrário das fontes convencionais fornece fótons num faixa contínua de energia. No caso do LNLS é possível medir XPS com energias de fótons na faixa de 200 até 1000eV na linha SGM e de 1000 até 4000eV na linha SXS. Na Figura B.3 temos uma representação básica de um equipamento de XPS que foi utilizado para medir as amostras  $Au_xPd_{1-x}$  ( $x= 0,25, 0,50, 0,75$ ). A fonte de raios X mostrada neste esquema é a radiação síncrotron. As medidas foram feitas no modo de energia de passagem constante. Com isto, temos que a resolução do equipamento é a mesma para todo o intervalo de energia cinética dos elétrons medidos. Este processo é feito através de um sistema de lentes eletrostáticas que retardam os elétrons. Os elétrons após terem passado pelo espectrômetro de elétrons (analisador hemisférico concêntrico) são detectados por eletromultiplicadoras (*channeltrons*) e o sinal é digitalizado para o computador.



**Figura B.3:** Representação esquemática de um equipamento de XPS.

Um dos mais importantes aspectos do XPS é o fato dos níveis de caroço depender do estado químico dos átomos, de mudanças na distribuição de carga e no potencial de um

átomo que podem causar deslocamentos nas energias de ligação destes níveis. Estes deslocamentos são chamados de deslocamentos químicos (*chemical shifts*). Através dos deslocamentos químicos podemos obter informação de como os átomos estão ligados quimicamente. Largura de linha (tempo de vida do foto-buraco) e intensidade de pico também são parâmetros que podem nos fornecer informações das propriedades eletrônicas (ligação eletrônica, efeito estrutural, tamanho) em diversos compostos químicos.

---

## APÊNDICE C

---

### Medida de magnetometria SQUID

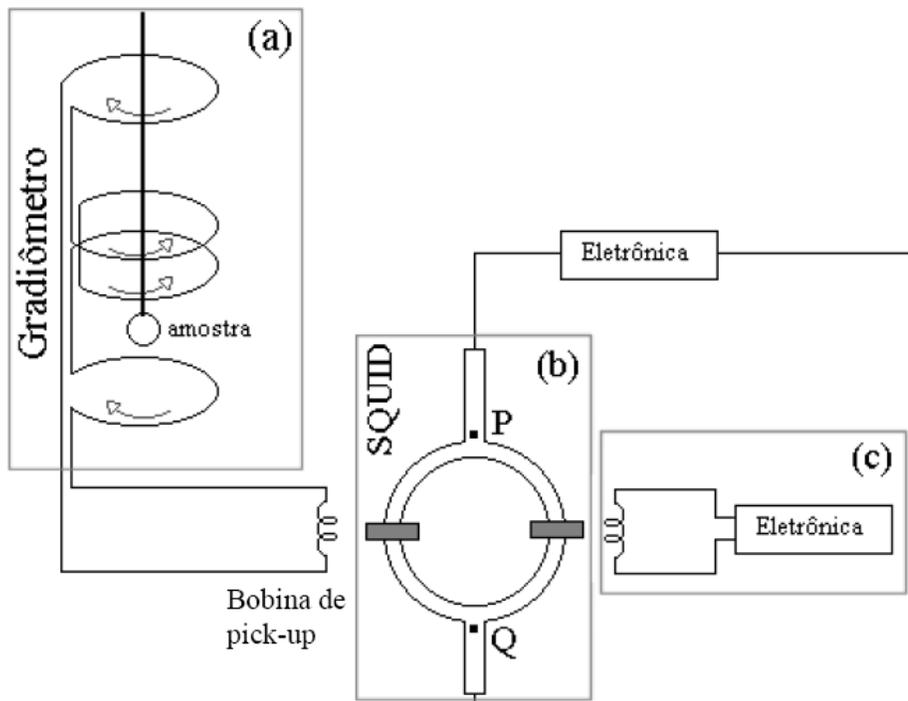
A caracterização magnética inicial das amostras  $Au_xPd_{1-x}$  foram realizadas no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, do Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp. As medidas foram realizadas em um MPMS (*Magnetic Properties Measurements System*) da empresa Quantum Desing, equipado com magnetômetro do tipo SQUID (*Superconducting Quantum Inteference Divice*). As amostras (em pó) foram pesadas, empacotadas com ultralene (mebrana ultra-limpa sem qualquer tipo de contaminação ferromagnética) e fixadas em canudos de plásticos com fita de kapton. A contribuição diamagnética correspondente ao sistema porta amostra foi previamente medida e subtraída da magnetização total. Na Figura C.1 mostramos uma foto do porta amostra juntamente com amostra  $Au_{0,5}Pd_{0,5}$ .



**Figura C.1:** Nesta foto pode-se observar a amostra em pó presa ao porta amostra por fita de kapton.

O elemento básico de um magnetômetro SQUID é um anel supercondutor metálico contendo uma ou duas junções Josephson. A grande sensibilidade do SQUID está agregada com a medida na variação do campo magnético associado a quantização do fluxo

magnético que atravessa o anel supercondutor, ou seja,  $\frac{h}{2e}$  [66], onde  $h$  é constante de Plank e “ $e$ ” é a carga do elétron. Em particular *MPMS-Quantum-design* possui uma sensibilidade de medir amostras com sinal magnético na faixa de  $10^{-9}$  emu. Além disso, esse tipo de equipamento fornece um controle de temperatura com a possibilidade de variação desde  $2K$  [65] até  $400 K$ , podendo estabilizar em qualquer temperatura deste intervalo, com boa estabilidade. Na Figura C.2 temos uma ilustração básica de SQUID do tipo DC<sup>32</sup>.



**Figura C.2:** Representação esquemática de SQUID do tipo DC. (a) Gradiômetro de segunda ordem em configuração do tipo bobina de Helmholtz. (b) Sensor SQUID. Este mede pequenas variações de fluxo de tensão induzidas na bobina de entrada (*pick-up*). (c) Uma bobina de modulação, que permite incorporar as vantagens técnicas da realimentação (feedback) e da detecção síncrona (lock-in). (Esta Figura pertence à referência [63], pág 81).

<sup>32</sup> SQUID é dito do tipo DC (Direct Current) é interrompido por duas junções de Josephson. No caso de única junção o SQUID é dito com RF (Radio Frequency).

As medidas de SQUID foram realizadas nas amostras  $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$  ( $x=0,0, 0,25, 0,50, 0,75$ ) e os resultados obtidos podem ser observados na seção 5.2 do Capítulo 5. Vale salientar que o uso deste tipo de magnetometria, permitiu-nos conhecer a magnetização de saturação a temperatura ambiente e conseqüentemente o campo de saturação que é parâmetro importante e necessário para que realizássemos as medidas de XMCD de forma confiável.



---

## REFERÊNCIAS

---

- [1]- R. Stephen Berry, *Nature*, 393, 212-213(1998).
- [2]- P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, *Science*, 300,1130 – 1133(2003).
- [3]-P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, J.M. de La Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, and A. Fernández, *Phys. Rev. Lett.* 93, 087204 (2004).
- [4]-T. Shinohara and T. Sato, *Phys. Rev. Lett.* 91, 197201 (2003).
- [5]-Y. Yamamoto, T.Miura, M.Suzuki, N.Kawamura, H.Miyagawa, T.Nakamura, K.Kobayashi, T. Teranishi and H.Hori, *Phys. Rev. Lett*, Vol. 93, 116801-1 (2004).
- [6]-A. Hernando, P. Crespo, and M. A. García , *Physical Review Letters*, 96 ,057206, (2006).
- [7]-B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. Sánchez López, C. López Cartes, A. Fernandez, J. Ramírez, J. González Calbet, and M. Vallet, *Phys. Rev. Lett.* 91, 237203 (2003).
- [8]-A Hernando, B Sampedro, R Litrán, T C Rojas, J C Sánchez-López, A Fernández, *Nanotechnology* 17, 1449 (2006).
- [9]- T. Taniyama, E. Ohta, and T. Sato, *Europhys. Lett.* 38, 195 (1997).
- [10]-F. Aguilera-Granja, J.M. Montejano-Carrizales, E.O. Berlanga-Ramírez and A. Veja, *Phys. Letts. A* , 330,126-130(2004).
- [11]- H. Hori, Y. Yamamoto, T. Iwamoto, T. Miura, T. Teranishi, and M. Miyake, *Phys. Rev. B* 69, 174411, (2004).

- [12]- P.Dutta, S. Pal, and M. S. Seehraa, M. Anand and C. B. Roberts, Appl. Phys. Lett. 90, 213102 (2007).
- [13]-Goldoni, A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, and G. Paolucci, Phys. Rev. Lett. 82, 3156 - 3159 (1999).
- [14]-A. de Siervo, E. De Biasi, F. Garcia, R. Landers, M. D. Martins, and W. A. Macedo, Phys. Rev. B 76 075432 (2007).
- [15]-Soon Cheol Hong, Jae Il Lee, and Ruqian Wu, Physical Review B 75 172402 (2007).
- [16]-Simone S. Alexandre, Eduardo Anglada, José M. Soler, and Félix Yndurain Phys. Rev. B 74 054405 (2006).
- [17]- José S. Garitaonandia, Maite Insausti, Elder Goikoela, Motohiro Suzuki, John D. Cashion, Naomi Kawamura, Hitoshi Ohsawa, Izaskun Gil de Muro, Kiyonori Suzuki, Fernando Plazaola and Teófilo Rojo, NANOLETTERS, 8, 661-667(2008).
- [18]- Yoon Tae Jeon and Gang Ho Lee, Jour. of Appl. Phys 103, 094313(2008).
- [19]- A. Hernando, P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, J. de la Venta, A. Fernández, S. Penadés, Phys. Rev. B 74, 052403 (2006).
- [20]-A.Delin, E. Tosatti, R. Weth., Phys. Rev. Letts., 92, 057201-1(2004).
- [21]-José S. Garitaonandia, Maite Insausti, Eider Goikolea, Motohiro Suzuki, Jonh D. Cashion, Naomi Kawamura, Histoshi Ohsawa, Izaskun Gil de Muro, Kiyonori Suzuki, Fernando Plazaola and Teofilo Rojo, Nano Letters, Vol 8, 661-667(2008).
- [22]- Naoki Toshima, and Tetsu Yonezawa, New J. Chem., 1179-1201(1998).
- [23]-Marie-Christine Daniel and Didier Astruc, Chem. Rev., 104, 2933346(2004).

- [24]-Yvonne Joseph, Isabelle Besnard, Miriam Rosenberger, Berit Guse, Heinz-Georg Nothofer, Jurina M. Wessels, Ute Wild, Axel Knop-Gericke, Dangsheng Su, Robert Schlogl, Akio Yasuda, and Tobias Vossmeier, *J. Phys. Chem. B*, 107, 7406-7413 (2003).
- [25]- J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 105, 11031169 (2005).
- [26]-J. Penuelas, P. Andrezza, C. Andrezza-Vignolle, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, and C. Mottet, *Phys. Rev. Letts.*, 100, 115502 (2008).
- [27]- P. Zhang and T. K. Sham, *Appd. Phys. Lett.*, 81, 736(2002).
- [28]-Mariano H. Fonticelli, Gastón Corthey, Guillermo A. Benitez, and Roberto C. Salvarezza, Lisandro J. Giovanetti and Félix G. Requejo, Young S. Shon, *J. Phys. Chem. C*, 111, 9359-9364(2007).
- [29]- P. Zhang and T. K. Sham, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1778(2003).
- [30]-Hongjian Liu, Bongjin Simon Mun, Geoff Thornton, Steven R. Isaacs, Young-Seok Shon, D. Frank Ogletree, and Miquel Salmeron, *Phys. Rev. B* 72, 155430 (2005).
- [31]- B.V. Reddy, S. N. Khanna, and B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3323 (1993).
- [32]- S. Blügel, *Phys. Rev. B* 51, 2025 (1995).
- [33]- E. ARZT, *Acta mater.*, 46, 5611- 5626( 1998).
- [34]- E. Hüger and K. Osuch, *Europhys. Lett.*, 63,90–96 (2003).
- [35]- V. Kumar and Y. Kawazoe, *Eur. Phys. J. D* 24, 81–84 (2003).
- [36]- P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A.G. Roca, O. Iglesias, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Labartaa, X. Batlle, *J. of Mag. and Mag. Mat.* 316, 756 (2007).

- [37]- A. I. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister, L. Soussan, and T. Harris, Y. Sun and M. H. Rafailovich, *J. of Chem. Phys.* 123, 184701 (2005).
- [38]- J.L. Rodríguez, J. M. Montejano-Carrizales, U. Pal, J. F. Sánchez-Ramirez and M. José-Yacamán, *Phys. Rev. Letts.*, 92, 196102-1(2004).
- [39]-B. D. Cullity and Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley (1972).
- [40]- Amikam Aharoni, *Introduction to the theory of ferromagnetism*, Oxford University Press, 2000.
- [41]-Eric Beaurepaire, Hervé Bulou, Fabrice Scheurer and Jean-Paul Kappler, *Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach*, *Lect. Notes Phys.* 697 (Springer, Berlin Heidelberg 2006).
- [42]- A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, 1998.
- [43]-Mathias Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.
- [44]- J. Stohr H.C. Siegmann., *Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg(2006).
- [45]-Kenneth J. Klabunde, *NANOSCALE MATERIALS IN CHEMISTRY*, John Wiley & Sons (2001).
- [46]-Zhong Lin Wang, *Characterization of Nanophase Materials*, John Wiley-VCH Verlag GmbH(2000).
- [47]- Jens Als-Nielsen and Des McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, John Wiley & Sons, Ltda (2001).
- [48]- G. Shütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G.Materlik, *Phys. Rev. Lett.* 58, 737(1987).

- [49]- J. Stöhr, *J. of Magn. and Mag. Mat.* 200, 470-497(1997).
- [50]-A.Scherz,H.Wende,C.Sorg,K.Baberchke, J.Minar, D.Benea and H.Ebert., *Physica Scripta T115* ,2003.
- [51]- B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1943 (1992).
- [52]- P. Carra, B. P. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. *Phys. Rev. Lett.* 70, 694 (1993).
- [53]- Júlio Criginsk Cezar, Unicamp, junho de 2003.
- [54]- S. Pau, C. S. Pai, Y. L. Low, J. Moxom, P. T. A. Reilly, W. B. Whitten, and J. M. Ramsey, *Phys. Rev. B* 73, 120801 (2006).
- [55]-C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette., *Phys. Rev. Lett.* 75, 152 - 155 (1995).
- [56]- Olle Eriksson, Börje Johansson, R. C. Albers, and A. M. Boring and M. S. S. Brooks. *Phys. Rev. B* 42, 2707 - 2710 (1990).
- [57]-J. Sthor and Koning, *Phys. Rev. Lett.*, Vol 75, 3748 (1995).
- [58]- Claudia Sorg, *Magnetic Properties of 3d and 4f Ferromagnets Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy*, Thesis, Berlin : dissertation.de – Verlag im Internet GmbH (2006).
- [59]- Jan Vogel and Maurizio Sacchi, *Phys. Rev. B*, 53, 3409(1996).
- [60]-Reiko Nakajima,J. Stohr and Y. U. Idzerda. *Phys. Rev. B*, 59, 9(1999).
- [61]- H. Sakurai, F. Itoh, Y. Okabe, H. Oike, H. Hashimoto, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 198-199 (1999) 662-664.
- [62]- Jan Vogel and Alain Fontaine, Vincent Cros and Frédéric Petroff, Jean-Paul Kappler, Gérard Krill, *Phys. Rev. B* VOL 55, 3665(1997).

- [63]- Flávio Garcia, Tese de doutorado, CBPF, maio de 2000.
- [64]- Valberto Pedruzzi Nascimento, CBPF, maio de 2005.
- [65]- A. Morello, W. G. J. Angenent, G. Frossati, and L. J. de Jongh, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS 76, 023902 (2005).
- [66]-K.H.J. Buschow and F.R. De Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2004.
- [67]-D. P. Woodruff and T.A.Delchar, Modern Techniques of Surface Science-Second Edition, Cambridge Solid State Science Series, 1994.
- [68]- F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 80, 984 - 987 (1998).
- [69]-V. Kapaklis, P. Pouloupoulos, F. Wilhelm, N. Jaouen, and A. Rogalev, C. Politis, Jour. of Appd. PHYS 98, 044319(2005).
- [70]-Narcizo M. Souza-Neto, Aline Y. Ramos, Hélio C. N. Tolentino, Alessandro Martins, Antonio D. Santos, Appl. Phys. Letts. 89, 111910 (2006).
- [71]- J. Christopher Love, Daniel B. Wolfe, Richard Haasch,Michael L. Chabinye, Kateri E. Paul, George M. Whitesides,and Ralph G. Nuzzo, J. AM. CHEM. SOC., 125, 2597-2609(2003).
- [72]- S. C. Cook, J. D. Padmos, and P. Zhang, J. of Chem. Phys. 128, 154705 (2008).
- [73]- C. Azimonte,J. C. Cezar, E. Granado, Q. Huang, J. W. Lynn, J. C. P. Campoy,J. Gopalakrishnan,and K. Ramesha , Phys. Rev. Lett. 98, 017204 (2007).
- [74]- P. A. P. Nascente, S. G. C. de Castro, R. Landers, and G. G. Kleiman, Phys. Rev. B 43, 4659 - 4666 (1991).

- [75]- E. Selin Lindgren, Encyclopedia of Analytical Chemistry, pag 1-12, Edited by Robert A. Meyers. Ó John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1999).
- [76]- V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, Spectrochimica Acta Part B 62, 63–68(2007).
- [77]- Akinori Tanaka, Masaki Imamura and Hidehiro Yasuda, Phys. Rev. B, 74, 113402 (2006).
- [78]- J. Christopher Love, Daniel B. Wolfe, Richard Haasch, Michael L. Chabiny, Kateri E. Paul, George M. Whitesides, and Ralph G. Nuzzo J. Am. Chem. Soc., 125 (9), 2597 - 2609, 2003.
- [79]- Peng Zhang and T. K. Sham, Phys. Rev. Lett. 90, 245502 (2003).
- [80]-J. M. Ramallo-López,L. J. Giovanetti,1 F. G. Requejo, S. R. Isaacs, Y. S. Shon, and M. Salmeron, Phys. Rev. B, **74**, 073410 (2006).
- [81]- F. Wilhelm, P. Pouloupoulos, V. Kapaklis, J.-P. Kappler, N. Jaouen, A. Rogalev, A. N. Yaresko, and C. Politis , Phys. Rev. B 77, 224414 (2008).
- [82]-P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, M. Multigner, D. Alcántara, J. M. de La Fuente, S. Penadés, and A. Hernando , Phys. Rev. Lett., 97 ,177203 (2006).
- [83]- S. Brice-Profeta ,M. A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès C. Chanéac, J.P. Jolivet, Ph. Saintavrit , Journal of Magnetism and Magnetic Materials 288 , 354–365 (2005).
- [84]-A. R. B. de Castro, P. T. Fonseca, J. G. Pacheco, J. C. V. da Silva, E. G. L. da Silva, M. H. A. Santana, J. of Magn. and Magn. Mat., 233, 69-73(2001).
- [85]-E.P. Domashevskaya , S.A. Storozhilov , S.Yu Turishchev , V.M. Kashkarov V.A. Terekhov , O.V. Stognej, Yu E. Kalinin, S.L. Molodtsov, J. of Elec. Spec. and Rel. Phen., 156–158 180–185(2007).