

**Estudo da transição de reorientação de spin em filmes de cobalto
recobertos por grafeno e de ligas de FeCo**

Alexandre Alberto Chaves Cotta

Orientador: Prof. Dr. Edmar Avellar Soares

Coorientador: Prof. Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo
(CDTN)

Departamento de Física

Universidade Federal de Minas Gerais

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS, como requisito
para obtenção do grau de *Doutor em Física*.

Março 2015

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por tudo.

À minha mãe, por toda paciência, amor e confiança sempre acreditando em meu sucesso.

Ao meu irmão *in memoriam*.

Ao Edmar e ao Waldemar, por todo apoio, confiança, pelas várias oportunidades que me foram dadas, dedicação, ensinamentos durante todos esses anos e, principalmente, pela amizade.

Ao Andreas Schmid, pela oportunidade, pelos ensinamentos e todo o apoio durante o meu período nos EUA.

Ao Alpha N'Diaye e ao Gong Chen, pela amizade construída durante meu período nos EUA, por dividirem parte de seu próprio projeto, e pela paciência ao me ensinarem a trabalhar com o SPLEEM. Também ao Xiuguang Jin.

Ao Daniel, pela amizade e por aceitar o desafio de realizar os cálculos de DFT do monocristal estudado neste trabalho.

Ao Mário Sérgio, Guilherme Ribeiro, Rodrigo Capaz e George Valadares, pela colaboração com os cálculos de DFT.

Aos amigos do CDTN, principalmente, ao Éden, Pedro, José Domingos, Max, Adriana e Luis por toda amizade e apoio durante todos esses anos juntos.

Ao Roberto Paniago, pelo empréstimo do cristal de Cu_3Au .

Ao Burak Ozdol pelas tentativas de medidas HR-TEM e amizade, e aos colegas do NCEM/LBNL.

Aos colegas do lab. de física de superfícies / UFMG.

À minha família, por tudo.

Aos meus grandes amigos Adriano, Felipe, Carol, Mangos, Lígia, Longuinhos e a todos os outros que também fizeram parte dessa minha jornada, tornando-a muito mais leve e divertida.

Aos meus amigos do Kung Fu, especialmente ao Sifu Vânio. Sem o treino, esta caminhada teria sido muito mais difícil.

Aos amigos do EJC.

Agradeço a Shirley e toda a equipe da biblioteca, assim como toda a equipe da secretaria, por serem sempre atenciosos e prestativos.

Às agências de fomento CNPq, CAPES, FAPEMIG e ao US. Department of Energy.

Resumo

Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais e magnéticas de superfície de dois sistemas com alta anisotropia magnética perpendicular (PMA).

No primeiro sistema, a PMA em filmes finos de cobalto é induzida após sua intercalação em grafeno crescido sobre os substratos de Ru(0001), Ir(111) e Pt(111). Neles, a transição de reorientação de spin (SRT) em função da espessura de Co e da temperatura é estudada, principalmente, via microscopia de elétrons de baixa energia com polarização de spin. Em todos os casos, observamos um aumento da PMA devido a interface grafeno/Co. Obtemos uma suave SRT, onde os spins rotacionam continuamente de um estado inicial de magnetização perpendicular ao plano para um estado final com spins paralelos ao plano. Mais ainda, a evolução dos domínios magnéticos e das paredes de domínio são estudadas, onde é observado a presença da interação Dzyaloshinskii–Moriya (DMI), responsável pela quebra de simetria na estrutura de spin nas paredes de domínio.

No segundo sistema, estudamos a estrutura de superfície e a textura de spin de filmes finos de FeCo sujeitos a uma distorção tetragonal induzida pelo seu crescimento sobre um monocristal de Cu₃Au(001). Inicialmente, a superfície (001) do Cu₃Au foi completamente determinada via difração de elétrons de baixa energia. Já os filmes de FeCo, induzidos pela estrutura do substrato, apresentam textura de spins perpendicular ao plano da superfície somente quando obtidos a partir da deposição alternada de Fe e Co. Enquanto que, os filmes obtidos a partir de sua co-evaporação favorecem uma magnetização no plano.

Abstract

In this thesis, we have studied the structural and magnetic properties of two systems with strong perpendicular magnetic anisotropy (PMA).

First, PMA on cobalt thin films is induced after their intercalation under graphene grown on different substrates: Ru(0001), Ir(111) e Pt(111). The thickness and temperature driven spin reorientation transition (SRT) on cobalt films is studied, mainly, by spin polarized low energy electron microscopy. Regardless of the substrate, we have observed a PMA enhancement due to the graphene/Co interface. A smooth SRT is detected, where the spins continuously rotate from an out-of-plane magnetization to an in-plane state. Additionally, the evolution of magnetic domains and domain walls are studied. On that case, we have pointed out the presence of Dzyaloshinskii–Moriya interaction, responsible for symmetry breaking of the spin structure of domain walls.

On the second system, we have investigated the surface structure and the spin texture of FeCo thin films under a tetragonal distortion induced by its epitaxial grown on Cu₃Au(001) single crystal. Prior to the FeCo growth, we have fully characterized the (001) surface structure of Cu₃Au by low energy electron diffraction. Due to the substrate structure, FeCo showed a perpendicular spin texture only when deposited by a repeated stack of 1 ML Fe and 1 ML Co, whereas co-deposited films prefer an in-plane magnetization.

Keywords: Spin reorientation transition (SRT); perpendicular magnetic anisotropy (PMA); DMI; SPLEEM; LEED; graphene; FeCo; Cu₃Au.

Sumário

Sumário	v
Lista de Figuras	vii
1 Introdução	1
2 Fundamentos	5
2.1 Interações magnéticas	5
2.1.1 Interação dipolar	5
2.1.2 Interação de troca	6
2.1.3 Interação spin-órbita	7
2.2 Anisotropias magnéticas	8
2.2.1 Anisotropia magneto-cristalina	8
2.2.2 Anisotropia de forma	10
2.3 Transição de reorientação de spin (SRT)	11
3 Detalhes experimentais	14
3.1 Microscopia de elétrons de baixa energia com polarização de spin - SPLEEM	15
3.2 Difração de elétrons de baixa energia - LEED	20
3.3 Crescimento de grafeno e intercalação de cobalto sobre Ir(111), Pt(111) e Ru(0001)	22
3.4 Preparação do monocristal de Cu ₃ Au(001) e crescimento de filmes finos de FeCo	29

4 Propriedades magnéticas de filmes de cobalto intercalados sobre grafeno	33
4.1 Estrutura dos domínios magnéticos	35
4.2 Estrutura das paredes de domínio	42
4.3 Reorientação de spin induzida pela espessura	50
4.4 Efeitos térmicos e do processo de intercalação na SRT	59
5 Propriedades estruturais e magnéticas de ligas de FeCo crescidas sobre Cu₃Au(001)	65
5.1 Estrutura atômica de superfície do monocristal de Cu ₃ Au(001) . .	67
5.2 Estrutura de superfície de filmes de FeCo sobre Cu ₃ Au(001) . . .	72
5.3 Propriedades magnéticas de filmes de FeCo sobre Cu ₃ Au(001) . .	77
6 Conclusões	85
Bibliografia	89

Lista de Figuras

2.1	Diagrama representando diferentes fases durante a transição de reorientação de spin de acordo com eq. 2.21.	12
3.1	Esquema de um microscópio SPLEEM. Adaptado de [1].	16
3.2	Esquema do canhão de spin. Adaptado de [2].	17
3.3	a) e b): imagens LEEM com polarização I_+ e I_- , respectivamente. c) imagem SPLEEM dada por $(I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$. d) representação das cores utilizando a projeção de Lambert [3]. e)-g) imagens SPLEEM com diferentes orientações: no plano com $\phi = -17^\circ$, no plano com $\phi = 73^\circ$ e fora do plano, respectivamente. h) projeção representando a soma das três imagens SPLEEM.	19
3.4	Esquema de uma ótica LEED junto com o canhão de elétrons. O elétron após ser emitido pelo canhão atravessa um cilindro Wehnelt (W) e após ser difratado pela amostra ainda passa por 4 lentes eletrostáticas (A-D) até ser detectado pela tela fluorescente. Adaptado de [4].	21
3.5	a)-c) Imagens topográficas via LEEM dos monocristais para: rutênio (0001), irídio (111) e platina (111), respectivamente. Padrões de difração LEED para: d) grafeno/Ru(0001), e) grafeno/11MLCo/Ir(111) e f) grafeno/Pt(111). . . .	24
3.6	Imagens LEEM durante o crescimento do grafeno. Após 2 segundos, o carbono depositado pode ser identificado pelo escurecimento das bordas dos degraus presentes nas superfícies de cada monocristal. Já após cerca de 1 minuto, as imagens escurecem indicando a cobertura quase completa da superfície. . . .	25
3.7	Espectro AES após crescimento de grafeno sobre Pt(111) e antes e após a intercalação de 3 ML de cobalto. A pequena diferença na intensidade do pico de carbono sem o cobalto e após sua intercalação é devido a pequenos desvios no posicionamento da amostra.	26

LISTA DE FIGURAS

3.8	Curvas $I(V)$'s extraídas via SPLEEM para o sistema grafeno/Ru(0001) antes e após o processo de intercalação.	28
3.9	Figuras a) e b) mostram o padrão LEED, referente ao cristal de $Cu_3Au(001)$, em 137 eV e 187 eV, respectivamente, para o primeiro experimento, enquanto as figuras c) e d) mostram o padrão LEED nas mesmas energias, mas para o segundo conjunto de dados.	30
3.10	Espectro XPS para filme de 7 ML de FeCo co-evaporado crescido sobre $Cu_3Au(001)$	31
4.1	Estrutura de domínios para cada substrato. As figuras representam uma projeção em um plano de uma estrutura 3D. Estruturas preto (branco) representam domínios perpendiculares entrando (saindo) do plano, enquanto que as cores representam domínios no plano e seguem orientações como as indicadas na figura do canto inferior direito. As pequenas inserções ao lado de cada figura representa o histograma da distribuição da magnetização no plano (ângulo azimutal).	36
4.2	Método estereológico usado para medir o tamanho dos domínios. O tamanho é determinado a partir de 4.1 ao determinar o tamanho de cada linha 1, 2, ... juntamente com o número máximo de interseções das mesmas com os contornos dos domínios.	39
4.3	Largura dos domínios em função da espessura para: a) grafeno/Co/Ru e b) grafeno/Co/Ir e grafeno/Co/Pt. Em a) tentativas de ajuste seguindo diferentes modelos foram testados (vide texto). Em b) Somente um ajuste é mostrado, dado que nenhum dos modelos descrevem corretamente os resultados. Ao se utilizar o substrato de irídio, dois experimentos são mostrados, um começando com a intercalação direta de 5ML de cobalto e o outro (exp 02) começando por 1ML.	40
4.4	a) Parede de domínio de Néel, b) parede de domínio de Bloch, c) definição do ângulo α entre o vetor normal ao contorno dos domínios \vec{n} e o vetor magnetização nas paredes \vec{m} . d) e e) Representações das paredes de domínios quirais do tipo de Néel horária e anti-horária.	43

LISTA DE FIGURAS

4.5	Paredes de domínios para o sistema grafeno/x-ML Co/Ir(111). Para evidenciar as paredes, representadas pelas cores, o cinza representa domínios perpendiculares saindo do plano e o preto domínios entrando no plano. Setas brancas indicam direções da magnetização nas paredes.	44
4.6	Paredes de domínios para o sistema grafeno/x-ML Co/Ru(0001). Para evidenciar as paredes, representadas pelas cores, o cinza representa domínios perpendiculares saindo do plano e o preto domínios entrando no plano. Setas brancas indicam direções da magnetização nas paredes.	45
4.7	Paredes tipo <i>cross-tie</i> para o sistema grafeno/20ML-Co/Ru. Setas indicam as direções da magnetização. Em <i>b</i>) esquema representando as paredes tipo <i>cross-tie</i>	47
4.8	Variação da largura das paredes de domínio para o sistema: <i>a</i>) grafeno/Co/Ir(111), sendo o experimento B começando com a intercalação direta de 5ML de cobalto e o outro (experimento A) começando por 1ML.e <i>b</i>) grafeno/Co/Ru(0001).	48
4.9	Variação da largura e intensidade dos domínios perpendiculares (OOP)e paralelos (IP) ao plano em função da espessura do cobalto para os sistemas: <i>a</i>) grafeno/Co/Ru, <i>b</i>) grafeno/Co/Pt e <i>c</i>) grafeno/Co/Ir. A sequência de imagens mostra domínios OOP que decrescem de tamanho em função da espessura da camada de Co de forma contínua, enquanto que domínios IP surgem somente a partir de certa espessura crítica, de 12 ML para grafeno/Co/Ru, 15,5 ML para grafeno/Co/Pt e 17 ML para grafeno/Co/Ir. Abaixo dessas espessuras as imagens IP indicam somente a presença de paredes de domínios.	51
4.10	Histogramas representando a variação do ângulo polar θ da magnetização para diferentes espessuras de cobalto. <i>a</i>) grafeno/Co/Ru e <i>b</i>) grafeno/Co/Ir.	53
4.11	Ângulo polar θ do vetor da magnetização em função da espessura do cobalto.	56
4.12	Ajuste da variação do ângulo polar θ de acordo com a eq. 4.8.	58
4.13	Imagens dos domínios magnéticos no plano (ip) e perpendiculares (oop) antes e após a intercalação.	60

4.14	Evolução dos domínios perpendiculares durante o processo de intercalação de 2 ML de cobalto ao utilizar substrato Ir(111). <i>a)</i> Topografia do cristal via LEEM, <i>b)</i> $T = 503 K$, $t = 360 s$, <i>c)</i> $T = 423 K$, $t = 480 s$, <i>d)</i> $T = 359 K$, $t = 720 s$ e <i>e)</i> $T = 338 K$, $t = 900 s$. A linha e o X marcado nas figuras são para indicar uma mesma posição na superfície do cristal, logo acima de um degrau de superfície, como mostrado em a). Nas imagens SPLEEM seguintes, um contraste magnético é observado, indicando a formação de domínios a partir do degrau.	61
4.15	<i>a)</i> Medidas de XPS antes e após o processo de <i>annealing</i> no sistema Co/Ru. Também é mostrada medidas de XPS em amostra sem passar por nenhum tratamento térmico. <i>b)</i> Medidas AES antes e após o processo de intercalação de cobalto no sistema grafeno/Co/Pt(111).	62
4.16	Diagrama de fase para o sistema grafeno/Co/Pt(111).	63
5.1	Curvas I(V)'s experimentais e teóricas obtidas para ambos experimentos. . .	69
5.2	Estrutura da superfície (001) do Cu_3Au referente ao nosso melhor modelo mostrando uma falha de empilhamento entre a primeira e a terceira camada. Os valores das distâncias entre planos e de corrugação são indicados na tabela 5.2.	71
5.3	Padrões de difração LEED antes e após a deposição de 4 ML e 8 ML de $Fe_{47}Co_{53}$ co-evaporado sobre $Cu_3Au(001)$	72
5.4	Padrões de difração RHEED para: <i>a)</i> $Cu_3Au(001)$, <i>b)</i> 4 ML $Fe_{47}Co_{53}$ co-evaporado e <i>c)</i> 7 ML FeCo alternado. <i>d)</i> perfil de linha extraído do padrão RHEED para 4 ML $Fe_{47}Co_{53}$ co-evaporado e <i>e)</i> para 7 ML FeCo alternado.	73
5.5	Padrões de difração LEED antes e após a deposição de 6 ML e 14 ML de $FeCo$ alternado sobre $Cu_3Au(001)$	74
5.6	Parâmetros de rede dos filmes de FeCo alternados, sendo: <i>a)</i> parâmetro de rede vertical c via LEED, <i>b)</i> parâmetro de rede lateral a via RHEED e <i>c)</i> razão entre eixos c/a	75
5.7	Espectros Mössbauer <i>ex situ</i> em temperatura ambiente para: <i>a)</i> 7 ML $^{57}Fe_{47}Co_{53}$ co-evaporado e <i>b)</i> 7 ML $^{57}FeCo$ alternado, ambos recobertos por 15 ML de cobre.	78

LISTA DE FIGURAS

5.8	Curvas de magnetização paralela e perpendicular à superfície obtidas via VSM para filmes de FeCo a) e b) co-evaporados e c) e d) alternados.	79
5.9	Curvas de histereses obtidas via MOKE para diferentes espessuras de FeCo alternado.	82

Capítulo 1

Introdução

Em função da reduzida dimensionalidade, as interfaces entre os diferentes materiais combinados em uma dada nanoestrutura desempenham papéis extremamente relevantes na determinação das propriedades físicas desejadas para a mesma, o que é particularmente importante em filmes finos e ultrafinos, epitaxiais ou não, em estruturas multicamadas e em nanopartículas. As propriedades magnéticas de nanoestruturas podem ser modificadas por alterações de tamanho, de forma, tensões, etc. Portanto, muitos dos materiais de grande relevância para diferentes tecnologias portadoras de futuro exigem, via de regra, o domínio da síntese e da influência da estrutura, em escala atômica, nas propriedades físicas dos mesmos.

A anisotropia magnética de filmes ferromagnéticos (FM) é uma propriedade chave para o desenvolvimento de novas tecnologias em spintrônica. Dentre os diferentes tipos de anisotropia, a anisotropia magneto-cristalina é causada pelo acoplamento spin-órbita dos elétrons d [5, 6, 7]. Portanto, a manipulação da estrutura eletrônica de um material, que resulte em mudanças na densidade de estados ocupados e/ou desocupados próximos ao nível de Fermi, pode levar a alterações significativas na anisotropia magnética. Estudos recentes, teóricos e experimentais, tem mostrado que a densidade de elétrons d , e , conseqüentemente, a anisotropia magnética de camadas ultrafinas (Fe, Co e ligas de Fe-Co e de Fe-Ni, por exemplo), pode ser modificada por deformação tetragonal induzida por epitaxia, por interações na interface, pela formação de barreiras de potencial (formação de “*quantum well states*”), por exemplo [8, 9, 10, 11].

Em filmes ultrafinos e monocamadas, a anisotropia magnética perpendicu-

lar tem sido amplamente investigada tanto em trabalhos experimentais como teóricos, uma vez que seu domínio pode levar a uma maior compactação do armazenamento de informações, vencendo o limite imposto pelo superparamagnetismo. Camadas ultrafinas de metais de transição 3d apresentam transições de reorientação de spin (SRT), isto é, a mudança na direção da magnetização em função de parâmetros como espessura e temperatura do FM, que dependem das condições de crescimento dos filmes e, em muitos sistemas, ainda não estão suficientemente entendidas. Efeitos de interface podem representar efeitos predominantes sobre a anisotropia magnética perpendicular (PMA), sendo que até mesmo sistemas extensivamente investigados há muitos anos, como Fe/Cu(100), ainda são temas atuais na área [12]. Logo, o estudo da PMA e da SRT são de fundamental importância.

Basicamente, a orientação da magnetização espontânea é determinada pela energia de anisotropia magnética (MAE), composta pelas anisotropias magneto-cristalina, magneto-elástica, de superfície, de forma, etc [13]. Em filmes finos, embora a anisotropia de forma favoreça a uma magnetização paralela à superfície, as anisotropias magneto-cristalina e de superfície podem, por exemplo, favorecer a uma magnetização perpendicular [14]. Assim, esta competição entre diferentes anisotropias é responsável pela SRT [15].

A anisotropia perpendicular pode ser induzida por diferentes mecanismos. Por exemplo, a PMA pode ser induzida por uma forte hibridização entre os átomos nas interfaces dos filmes finos, como em sistemas de multicamadas de Co/Pt, Co/Pd, dentre outros [16, 17]. Outra forma de induzir a PMA é a partir de uma distorção na rede cristalina do filme FM, gerada devido ao descasamento entre os parâmetros de rede entre o substrato e a camada magnética [18].

Dentro do contexto acima citado, neste trabalho estudaremos a influência de uma folha de grafeno sobre as propriedades magnéticas de filmes finos de cobalto crescidos sobre os substratos de Ru(0001), Ir(111) e Pt(111). Estudaremos também as propriedades estruturais do monocristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ e sua influência na indução de uma distorção tetragonal em filmes finos de FeCo devido à epitaxia, os quais terão suas propriedades magnéticas investigadas. Ambos com o intuito de se obter filmes finos com alta anisotropia magnética perpendicular.

A escolha para o uso de grafeno vem do fato de tal material apresentar várias

propriedades peculiares, como: excelente condução de carga e térmica [19], alta estabilidade estrutural em diferentes condições de temperatura [20], longo comprimento de difusão de spin [21], quimicamente inerte [22], dentre várias outras. Propriedades que, combinadas com alguns efeitos dependentes de spin [23, 24], fazem do grafeno um material de grande potencial para aplicações na spintrônica.

Recentemente, foi reportado que a interface grafeno/cobalto induz um grande aumento na MAE, onde filmes de cobalto com espessuras até 15 monocamadas possuem magnetização perpendicular ao plano [25]. Estes resultados indicam que o grafeno pode influenciar fortemente as propriedades magnéticas de filmes finos. No entanto, o mecanismo responsável por tal aumento na MAE ainda não é bem compreendido.

Por outro lado, filmes finos metálicos de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ são sistemas modelo que apresentam uma forte anisotropia magneto-volumétrica perpendicular devido a um crescimento pseudomórfico sobre substratos fcc como, por exemplo, Pd(001), Ir(001) e Rh(001), induzindo assim, uma deformação tetragonal [26, 27, 28]. Dependendo da concentração de cobalto e do nível de distorção gerada na rede cristalina, tais sistemas podem ser de potencial interesse para indústria de gravação magnética, por apresentarem alta magnetização de saturação (M_S) e energia de anisotropia magnética [18], devido ao aumento da anisotropia magneto-cristalina.

Nesta tese, no capítulo 2, discutiremos alguns fundamentos teóricos necessários para melhor compreensão do restante da tese, onde introduziremos os diferentes tipos de interações e anisotropia magnéticas presentes em filmes finos.

No capítulo 3, apresentaremos uma introdução sobre as técnicas experimentais de microscopia de elétrons de baixa energia com polarização de spin (SPLEEM) e a difração de elétrons de baixa energia (LEED). Descreveremos também em detalhes os métodos de preparação *in situ* das amostras utilizadas.

No capítulo 4, discutiremos as propriedades magnéticas dos filmes de cobalto influenciados por sua interface com a folha de grafeno e com os diferentes substratos. Nesta etapa, guiados principalmente pelos resultados obtidos via SPLEEM, mostraremos a evolução dos domínios magnéticos, das paredes de domínios e da reorientação de spin em função da espessura do filme. A influência da temperatura também será discutida.

Já no capítulo 5, trataremos inicialmente sobre a estrutura atômica de su-

perfcie do monocristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ determinada via LEED. Com a superfccie caracterizada, apresentaremos as propriedades estruturais e magnéticas de ligas de FeCo crescidas por dois modos diferentes sobre o monocristal.

Finalmente, no capítulo 6 mostraremos as conclusões geradas neste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos

Introdução

Inicialmente, introduziremos alguns aspectos fundamentais dos fenômenos magnéticos que acreditamos serem relevantes para o estudo da transição de reorientação de spin em filmes finos. Primeiramente, serão tratados alguns dos diferentes tipos de interações magnéticas responsáveis pelo surgimento da ordem ferromagnética. Posteriormente, tais interações serão abordadas no contexto de anisotropias magnéticas, e finalmente, uma descrição fenomenológica para reorientação de spin será discutida.

2.1 Interações magnéticas

2.1.1 Interação dipolar

A interação magnética entre dois dipolos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância \vec{r} possui energia dada por:

$$E_D = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right]. \quad (2.1)$$

Sua ordem de grandeza pode ser facilmente estimada se assumirmos $\vec{\mu}_1 \uparrow \uparrow \vec{\mu}_2$, $\vec{\mu} \uparrow \uparrow \vec{r}$, $\mu = 1\mu_B$ e $r = 2 \text{ \AA}$. Nesta situação $E \approx 10^{-24} J$, energia muito baixa, equivalente a $\approx 0,1 \text{ K}$ ($E = k_B T$), e que, portanto, não deve ser responsável pelo

ordenamento ferromagnético, dado que a temperatura de ordenamento normalmente é superior a 100 K na maioria dos materiais.

No entanto, é importante destacar o caráter anisotrópico da interação dipolar. O segundo termo da eq. 2.1 mostra claramente a dependência da energia com a orientação de $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ em relação a \vec{r} . E_D será mínima caso a magnetização seja paralela a \vec{r} e custará maior energia para girar momentos de dipolos magnéticos perpendiculares a \vec{r} . Esta anisotropia será especialmente importante em sistemas de baixa dimensão, como em filmes finos, e dá origem a anisotropia de forma, como veremos nas próximas seções.

2.1.2 Interação de troca

A interação de troca é a base para o surgimento do comportamento ferromagnético nos materiais. Sua origem é basicamente eletrostática, porém, é governada pela mecânica quântica. Como consequência do princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons não podem ocupar um mesmo estado quântico simultaneamente. Assim, caso os elétrons ocupam um mesmo orbital, seus spins devem, necessariamente, ser anti-paralelos. Já se os spins estiverem alinhados paralelamente, estes deverão ocupar orbitas distintas, se mantendo afastados, o que diminui a interação repulsiva Coulombiana. Desda forma, vemos a tendência do vetor de magnetização se manter alinhado em uma dada direção, sendo que desvios desta situação causariam um gasto maior de energia.

A energia associada a esta interação pode ser expressada por:

$$E_T = -2J_T \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.2)$$

onde J_T é a integral de troca entre os spins \vec{S}_i e \vec{S}_j ; $J > 0$ para material ferromagnético e $J < 0$ para antiferromagnético. Porém, como as forças de troca decrescem rapidamente com a distância, normalmente a energia é expressada de acordo com o modelo de Heisenberg:

$$E_T = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.3)$$

onde a constante de troca J_{ij} será J_T para primeiros vizinhos e, caso contrário,

será nula. Além disso, em sistemas constituídos por domínios magnéticos, onde nem todos os spins serão colineares devido ao aparecimento de paredes de domínio, uma aproximação contínua para a energia é necessária [29, 30]:

$$E_T = A \int (\nabla m_x^2 + \nabla m_y^2 + \nabla m_z^2) dV, \quad (2.4)$$

onde A é a rigidez de troca, $A = nJS^2/a$, com n o número de átomos na célula unitária e parâmetro de rede a , e $m(\vec{r}) = M(\vec{r})/M_s$, sendo M_s a magnetização de saturação.

Devemos salientar ainda que, ao contrário da interação dipolar, a interação de troca é totalmente isotrópica, como pode ser observado facilmente pela eq. 2.2, dado que depende somente do ângulo entre momentos magnéticos vizinhos e não de sua orientação relativa.

Finalmente, apesar da interação de troca como descrita até aqui ser de curto alcance, conhecida como interação de troca direta, há ainda a interação de troca indireta. Neste caso, o momento magnético em um átomo induz uma polarização de spin na banda de elétrons de condução, que então será transmitida para átomos distantes.

2.1.3 Interação spin-órbita

A interação spin-órbita está relacionada com a interação entre o campo magnético interno do átomo, devido ao momento angular orbital do elétron, com seu momento de dipolo magnético do spin eletrônico. Considerando um elétron orbitando o núcleo, no referencial do elétron, este sentirá um campo magnético dado por:

$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c^2}, \quad (2.5)$$

onde

$$\vec{E} = -\nabla V(r) = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (2.6)$$

é o campo elétrico no elétron devido ao núcleo. Este campo magnético interage, portanto, com o spin do elétron, interação que pode ser descrita pelo Hamiltoni-

ano [31]:

$$H_{SO} = -\frac{1}{2}\vec{m} \cdot \vec{B} = \frac{e\hbar^2}{2m_e c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad (2.7)$$

sendo momento angular orbital dado por: $\hbar\vec{L} = m_e\vec{r} \times \vec{v}$ e o momento magnético $\vec{m} = (ge\hbar/2m)\vec{S}$. Para um campo de Coulomb em um átomo semelhante ao hidrogênio

$$\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.8)$$

e para estados eletrônicos com números quânticos l e n

$$\langle r^{-3} \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (2.9)$$

temos:

$$H_{SO} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2 \langle \vec{S} \cdot \vec{L} \rangle}{4\pi\epsilon_0 a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \quad (2.10)$$

Portanto, vemos que a interação spin-órbita é determinada pela carga do núcleo atômico, sendo praticamente negligenciável para átomos leves, mas aumentando rapidamente com o número atômico.

Como veremos a frente, a interação spin-órbita é especialmente importante para o surgimento da anisotropia magneto-cristalina e ainda para a interação Dzyaloshinsky-Moriya, contribuindo para a determinando da direção preferencial da magnetização em filmes finos.

2.2 Anisotropias magnéticas

2.2.1 Anisotropia magneto-cristalina

Os átomos dispostos em uma rede cristalina terão seus orbitais eletrônicos conectados à rede. Além disso, como vimos anteriormente, os spins do elétron interagem com o momento angular orbital via interação spin-órbita. Assim, os spins, e conseqüentemente o momento magnético, se alinham ao longo de certos

eixos cristalográficos, tornando-se eixos de fácil magnetização. Esta interação cria então uma anisotropia magnética, conhecida como anisotropia magneto-cristalina (MCA).

A energia magneto-cristalina é, normalmente, pequena quando comparada a energia de troca. Porém, dado o caráter simétrico da interação de troca, a direção da magnetização é determinada exclusivamente pelas anisotropias presentes no material. Metais de transição, como Fe, Co e Ni, mesmo com alta simetria cristalina, possuem MCA muito baixa, da ordem de 10^{-5} eV [32]. Fato este distinto do que ocorre em materiais pesados, como terras-raras, ou ainda em sistemas multicamadas.

Para o cálculo da energia magneto-cristalina, a interação deve ser avaliada a partir de cálculos por primeiros princípios, que nem sempre será uma tarefa fácil. No entanto, ela também pode ser avaliada a partir de expressões fenomenológicas, baseadas em expansões em séries de potências as quais terão coeficientes determinados experimentalmente [33]. Neste caso, a direção da magnetização $\vec{m} = \vec{M}/|\vec{M}|$ relativa aos eixos coordenados será dada em relação aos cossenos direcionais α_i , onde $\vec{m} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ e

$$\alpha_1 = \text{sen}\theta\text{cos}\phi \quad (2.11)$$

$$\alpha_2 = \text{sen}\theta\text{sen}\phi \quad (2.12)$$

$$\alpha_3 = \text{cos}\theta \quad (2.13)$$

Assim, a energia magneto-cristalina será dada por:

$$E_{MC} = E_0 + \sum_{ij} b_{ij}\alpha_i\alpha_j + \sum_{ijkl} b_{ijkl}\alpha_i\alpha_j\alpha_k\alpha_l + O(\alpha^6). \quad (2.14)$$

Para um sistema com simetria hexagonal, temos:

$$E_{MC} = K_0 + K_1\text{sen}^2\theta + K_2\text{sen}^4\theta + K_3\text{sen}^6\theta + \dots, \quad (2.15)$$

onde K_i são as constantes de anisotropia magneto-cristalina, funções dos coefi-

entes b_i .

Outras anisotropias magnéticas também possuem a mesma origem física devido a interação spin-órbita, como a anisotropia magneto-elástica e a anisotropia de superfície e interface, porém, normalmente, estas são tratadas separadamente. A anisotropia magneto-elástica surge devido a uma deformação ou uma tensão na rede cristalina do material. Já a anisotropia de superfície advém da quebra de simetria existente nos átomos de superfície. Neste caso, normalmente, a anisotropia magneto-cristalina é dividida em duas contribuições, uma devido à superfície (ou interface) e outra devido ao volume, dada por:

$$K_i = K_{iB} + \frac{K_{iS}}{d}, \quad (2.16)$$

onde d é a espessura da camada de superfície.

2.2.2 Anisotropia de forma

A anisotropia de forma, como dito anteriormente, surge devido a interação dipolar, sendo a forma de anisotropia mais comum em filmes finos que, devido a seu caráter bi-dimensional, tende a alinhar os momentos magnéticos no plano de superfície da amostra. O efeito de forma da interação dipolar em um ferromagnético elipsoidal pode ser descrito a partir do campo desmagnetizador (\vec{H}_D), dado por:

$$\vec{H}_D = -N\vec{M}, \quad (2.17)$$

onde N é o tensor desmagnetizador dependente da forma [17]. Para um filme fino, todos os elementos de tensor são zero, exceto na direção perpendicular à superfície onde $N^\perp = 1$. Com isso, dado que a energia magneto-estática pode ser expressada por:

$$E_F = -\frac{\mu_0}{2V} \int \vec{M} \cdot \vec{H}_D dv, \quad (2.18)$$

onde μ_0 é a constante de permeabilidade do vácuo e V o volume. Assim, teremos que:

$$E_F = \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 \cos^2 \theta, \quad (2.19)$$

que pode ser reescrita por:

$$E_F = K_0 + K_F^V \text{sen}^2 \theta. \quad (2.20)$$

Normalmente, $K_F^V > K_1$, fazendo que a anisotropia de forma domine a anisotropia magneto-cristalina em grande parte dos sistemas de filmes finos, o que favorece a um eixo de fácil magnetização no plano de superfície do filme.

2.3 Transição de reorientação de spin (SRT)

Normalmente, o estudo da reorientação de spin em filmes finos é abordado dentro de um contexto fenomenológico, ou a partir de simulações micromagnéticas, dado os diferentes graus de complexidade que cada sistema pode apresentar [34, 35, 36, 37]. No primeiro caso, considerando que a magnetização é uniforme em todo filme, a densidade total de energia magnética pode ser descrita pela densidade de energia livre, dada por [34]:

$$F = K_1^u \text{sen}^2(\theta) + K_2^u \text{sen}^4(\theta) - 2\pi M_S^2 \text{sen}^2(\theta) = K_1^{ef} \text{sen}^2(\theta) + K_2^u \text{sen}^4(\theta), \quad (2.21)$$

onde:

$$K_1^{ef} = K_1^u - 2\pi M_S^2, \quad (2.22)$$

e K_i^u representa as constantes de anisotropias uniaxiais de primeira e segunda ordem, $2\pi M_S^2$ a anisotropia de forma ($M_S =$ magnetização de saturação) e θ o ângulo entre o vetor da magnetização \vec{M} e o vetor normal a superfície \hat{n} . A dependência das constantes anisotrópicas com a espessura é dada pela eq. 4.3.

Neste contexto, a reorientação de spin é estudada a partir da minimização da eq. 2.21 em função do ângulo θ . Obtêm-se então três soluções possíveis: (i) $\theta = 0$, representando a magnetização totalmente perpendicular ao plano; (ii) $\theta = \pi/2$, com a magnetização no plano; e (iii) o estado de magnetização inclinada, com:

$$\theta = \text{sen}^{-1} \left(\sqrt{-\frac{K_1^{ef}}{2K_2^u}} \right), \quad (0 \leq -K_1^{ef}/2K_2^u \leq 1). \quad (2.23)$$

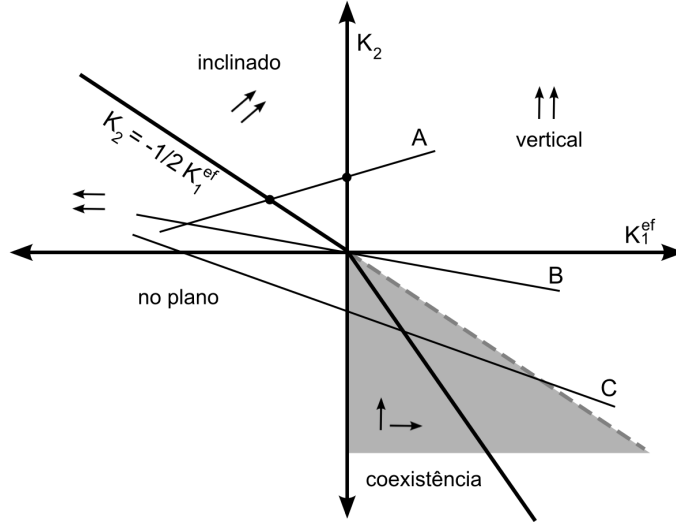


Figura 2.1: Diagrama representando diferentes fases durante a transição de reorientação de spin de acordo com eq. 2.21.

Um diagrama de fase representando todas as possíveis transições entre cada uma das soluções é mostrado na figura 2.1. Nele é possível identificar três tipos de transições, seguindo os caminhos A , B e C . Seguindo o caminho A , temos que a reorientação de spin a partir de um estado de magnetização perpendicular para um estado paralelo ao plano é contínua e passa pelo estado de magnetização inclinada com θ variando de acordo com uma função do tipo arco-seno (eq. 2.23). Nesse caminho, define-se duas espessuras críticas, as quais se relacionam com o início ($K_1^{ef} = 0$) e o término ($K_2^u = -1/2 K_1^{ef}$) do estado inclinado, dadas por:

$$d_{c1} = \frac{K_{1S}^u}{2\pi M_S^2 - K_{1B}^u}, \quad (2.24)$$

$$d_{c2} = \frac{(K_{1S}^u + 2K_{2S}^u)}{2\pi M_S^2 - (K_{1B}^u + 2K_{2B}^u)}. \quad (2.25)$$

Através do caminho B a transição é descontínua. Tal transição acontece quando as constantes anisotrópicas são nulas e é a única das transições que pode ser descrita com somente o termo de primeira ordem da anisotropia uniaxial. Já pelo caminho C , a transição passa por um estado metaestável, o qual é caracterizado pela coexistência de domínios com orientações perpendicular e paralela ao plano, porém em regiões distintas, sem se sobreporem. Vista através de medidas da magnetização média de todo o sistema, esta última reorientação pode ser

confundida com o primeiro caso, dado que ambas resultam numa magnetização média inclinada. Mais ainda, esta transição também deve ser contínua, como apontado por Vedmedenko e outros [37] a partir de simulações micromagnéticas, ao contrário do proposto por outros grupos [34, 35, 36]. Porém, as duas transições são distintas e fáceis de serem identificadas a partir da observação direta dos domínios.

Capítulo 3

Detalhes experimentais

Introdução

Neste capítulo, revisaremos duas técnicas experimentais de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho: o SPLEEM e o LEED. O SPLEEM terá um destaque maior, por ser uma técnica desenvolvida recentemente, em meados dos anos 90 [38], e também devido a sua raridade, onde até o momento somente 4 microscópios estão em funcionamento no mundo. Enquanto que uma breve revisão será apresentada para o LEED, e maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [39, 40]. No entanto, salientamos que diversas outras técnicas também são usadas para caracterização das amostras ao longo do trabalho, como: a difração de elétrons de alta energia por reflexão (RHEED) [41], espectroscopia de elétrons Auger (AES) [42], espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) [42], efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) [43], espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) [44] e magnetometria de amostra vibrante (VSM) [45].

Discutiremos ainda neste capítulo, o método de preparação das amostras, como: o crescimento de grafeno sobre os substratos de Ru(0001), Ir(111) e Pt(111) e a posterior deposição e intercalação de cobalto; e a preparação da superfície do monocristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ e o subsequente crescimento de filmes finos de FeCo.

3.1 Microscopia de elétrons de baixa energia com polarização de spin - SPLEEM

A grande maioria dos microscópios utilizados pela comunidade científica foca no estudo da estrutura geométrica e topografia dos materiais, enquanto que poucos deles trazem alguma informação sobre suas propriedades magnéticas. Dentre estes, temos, por exemplo, microscópios baseados na varredura de uma ponta de prova, como: SP-STM (microscópio de tunelamento por varredura com polarização de spin) [46, 47]; MFM (microscópio de força magnética) [48, 49]; e SEMPA (microscópio eletrônico de varredura com análise de polarização) [50]. Temos ainda microscópios baseados na imagem direta de um material, mas que são sensíveis ao seu estado de magnetização, como: microscópio MOKE (microscópio por efeito Kerr magneto-óptico) [51, 52, 53], XPEEM (microscópio de emissão de fotoelétrons excitados por raios X) [54], dentre outros, além do SPLEEM [2], que será descrito adiante.

Cada microscópio possui suas vantagens e limitações. Enquanto que o SP-STM possui resolução atômica e sensibilidade somente à superfície, SEMPA e XPEEM possuem resolução da ordem de poucas dezenas de nanômetros e detectam camadas mais profundas das amostras. Além disso, o XPEEM é o único com capacidade de distinguir o elemento químico. Já, por exemplo, o microscópio MOKE, possuem baixa resolução lateral (centenas de nanômetros), porém, é útil em estudos que necessitam da aplicação de campo magnético, como também é o caso do MFM.

O SPLEEM apresenta alta sensibilidade à superfície e significativa resolução lateral, da ordem de 10 nm, resolução necessária para a observação de domínios magnéticos e paredes de domínio. Ele é ainda caracterizado pela alta resolução angular na determinação da direção do vetor de magnetização.

O SPLEEM é uma variante do LEEM [55, 56]. Nele, os elétrons são gerados e manipulados pelo canhão de spin ou canhão de elétrons com polarização de spin, acelerados a altas energias, de aproximadamente 10 keV, passando pela coluna de iluminação e então projetados na superfície da amostra. Um esquema típico do microscópio é mostrado na fig. 3.1. Pouco antes de atingir a amostra, o feixe de elétrons é desacelerado até poucos elétrons-volts e incide com direção normal à

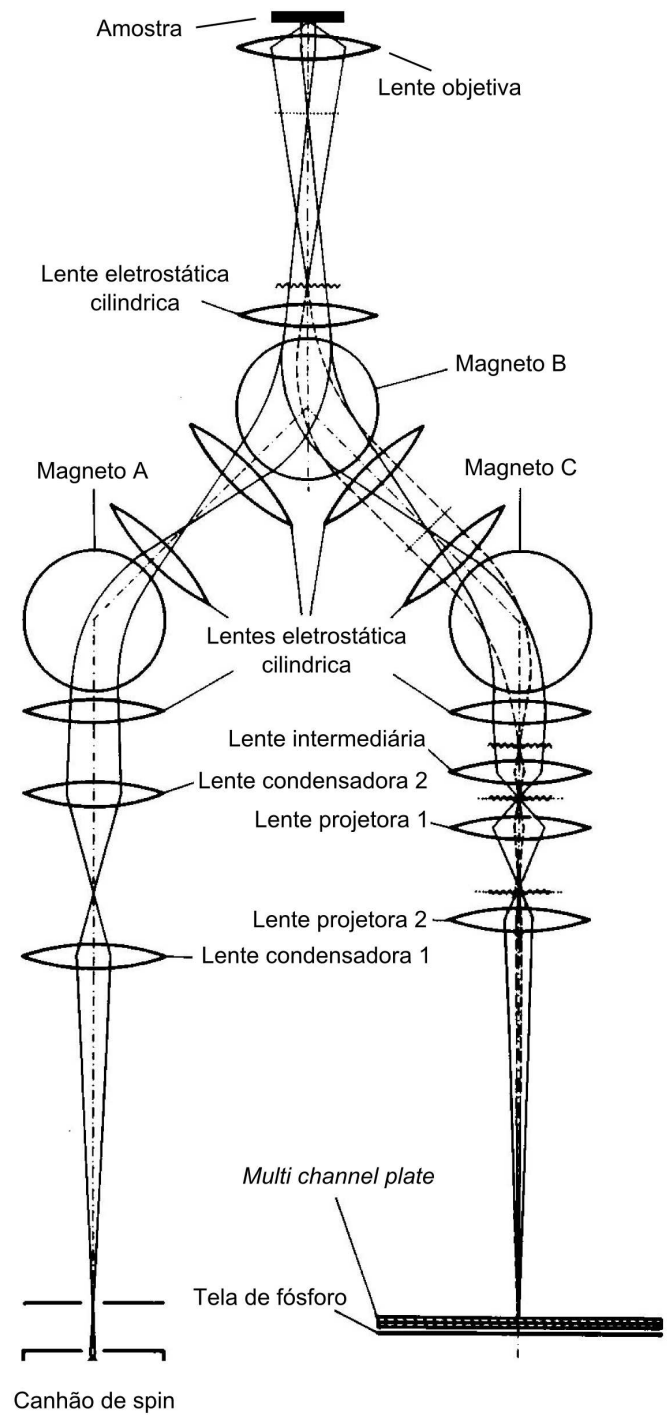


Figura 3.1: Esquema de um microscópio SPLEEM. Adaptado de [1].

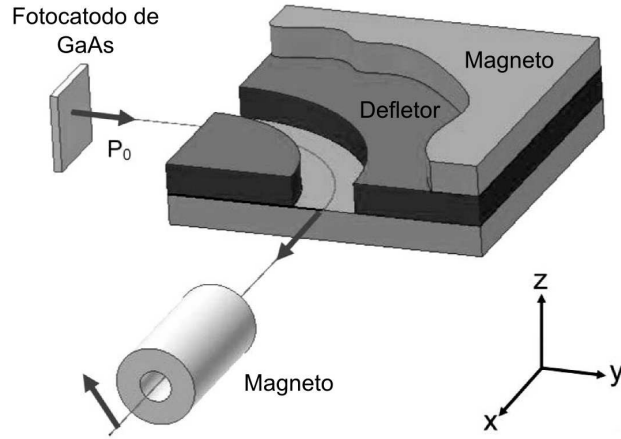


Figura 3.2: Esquema do canhão de spin. Adaptado de [2].

superfície. O feixe é então retro-espalhado e acelerado novamente, passando pela coluna de imagem, similar a de um microscópio eletrônico de transmissão. A alta energia dos elétrons nas colunas são usadas de forma a evitar uma alta dispersão em energia. Já a baixa energia ao atingir a superfície é necessária para aumentar o contraste magnético e a sensibilidade a superfície, como será descrito à frente. Contudo, as lentes responsáveis por gerar a drástica mudança na energia entre a coluna de iluminação e a amostra possuem, por sua vez, uma alta aberração esférica e cromática, limitando a resolução do microscópio [55].

O canhão de spin é composto basicamente por uma fonte de elétrons com polarização em spin e um manipulador de spins. A fonte de elétrons polarizados é gerada a partir da incidência de uma luz laser ($\lambda \approx 800$ nm) com polarização circular sobre um fotocátodo semiconductor com dopagem tipo p^+ [57]. Com substrato de GaAs, a polarização máxima obtida é de aproximadamente 25 %. Caso seja adotado abordagens mais recentes, utilizando substratos tensionados de GaAs ou GaAsP, por exemplo, a polarização pode chegar a valores próximos a 100 %. Os elétrons emitidos saem com polarização colinear à sua direção de propagação e normal à superfície do GaAs, que pode ser invertida ao se trocar a helicidade da polarização do laser.

No entanto, os elétrons não são emitidos espontaneamente pelo fotocátodo, dado que a banda de condução do GaAs fica da ordem de 2,5 eV abaixo da

energia de nível de vácuo para sua superfície limpa. Um meio de reduzir a função trabalho do GaAs, de forma a promover a emissão dos elétrons, é a partir da deposição de césio e oxigênio sobre sua superfície. Neste caso, primeiramente, o cristal de GaAs é limpo por um aquecimento a 500 °C, e então submetido ao processo conhecido como "yo-yo" para o crescimento de CsO. Neste processo, a deposição de césio é realizada enquanto se monitora a eficiência quântica de emissão (QE). Assim que QE atinge seu valor mínimo a deposição de césio é encerrada e imediatamente a atmosfera é enriquecida por uma pressão parcial de oxigênio de $\approx 10^{-9}$ mbar, aumentando novamente o valor de QE. Esse processo é então repetido várias vezes, até que QE atinja seu valor global máximo. Maiores detalhes sobre a preparação do fotocátodo, bem como possíveis otimizações desse processo, podem ser encontrados na referência [58].

Após ser emitido pelo fotocátodo, os elétrons passam pelo manipulador de spins que permite alinhar os spins em qualquer direção arbitrária. Para isso, os elétrons atravessam um campo elétrico estático, que redireciona o feixe para a amostra e também por uma série de campos magnéticos estáticos que rotacionam os spins no plano x-y e y-z, como mostrado na fig. 3.2. Nesta configuração, uma precisão angular da ordem de 1° pode ser obtida para a direção dos spins [2].

No processo de difração, o feixe de elétrons polarizados (\vec{P}_0), ao ser espalhado pela superfície ferromagnética em estudo, carregará informações sobre o estado de magnetização \vec{M} do material. Isto porque o espalhamento elástico é dependente de spin, devido ao acoplamento spin-órbita e interações de troca [59]. Assim, o feixe retro-espalhado com determinada polarização positiva I_+ pode ser diferenciado do feixe com polarização reversa I_- . Portanto, um contraste magnético pode ser observado a partir da assimetria destas intensidades, definida por:

$$\frac{(I_+ - I_-)}{(I_+ + I_-)}. \quad (3.1)$$

Neste caso, as imagens obtidas via SPLEEM será uma mera representação dessa assimetria e o contraste será proporcional a $\vec{P}_0 \cdot \vec{M}$ [2].

Notamos, assim, que a imagem SPLEEM é composta essencialmente por duas imagens obtidas com polarizações inversas (vide figs. 3.3 a-c), onde a escala de cinza representará o contraste magnético, sendo que tons puramente cinza repre-

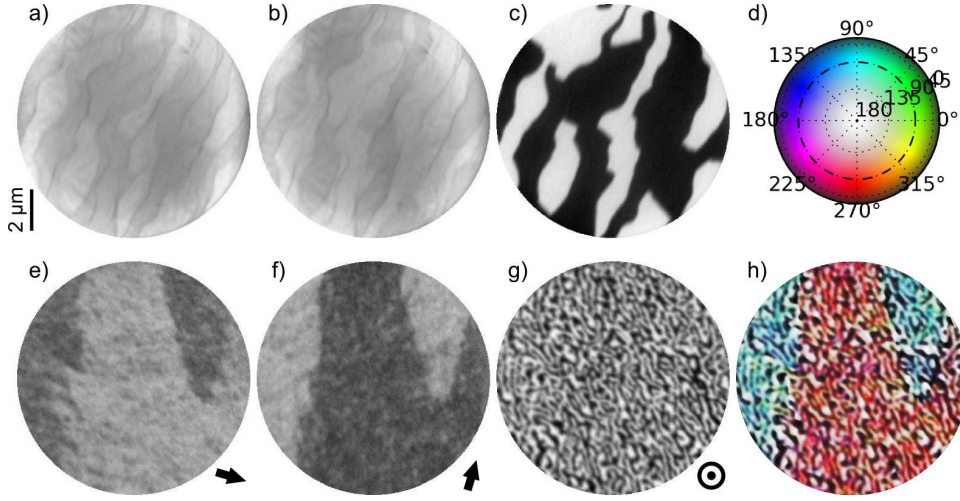


Figura 3.3: a) e b): imagens LEEM com polarização I_+ e I_- , respectivamente. c) imagem SPLEEM dada por $(I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$. d) representação das cores utilizando a projeção de Lambert [3]. e)-g) imagens SPLEEM com diferentes orientações: no plano com $\phi = -17^\circ$, no plano com $\phi = 73^\circ$ e fora do plano, respectivamente. h) projeção representando a soma das três imagens SPLEEM.

sentam regiões com $|\vec{M}| = 0$ e tons próximos ao preto ou branco representam regiões com alta magnetização mas em sentidos opostos. Além disso, devido ao baixo grau de polarização presente em \vec{P}_0 , temos que o contraste magnético obtido por um único conjunto de imagens é fraco. Assim, normalmente, o sinal detectado pelo microscópio deve ser integrado dentro de uma certa escala de tempo, aumentando o tempo de aquisição das imagens, tipicamente de 1s a vários segundos, e que ainda dependerá da intensidade de M . Salientamos ainda que cada imagem obtida com uma única polarização será denotada por imagem LEEM, pois, neste caso, não possuirá um contraste magnético, representando somente a estrutura de superfície.

Devemos destacar também que não só o espalhamento elástico é dependente de spin, como também o espalhamento inelástico [60, 61]. Além disso, ambos os espalhamentos terão os efeitos de spin acentuados em baixas energias. Por isso, a energia do feixe de elétrons incidente que atinge a superfície da amostra em um experimento SPLEEM é de poucos elétrons-volts. Portanto, trata-se de uma técnica eminentemente de superfície, exigindo um ambiente de ultra-alto vácuo (UHV).

Como dito anteriormente, cada imagem SPLEEM será uma representação em tons de cinza da magnetização da superfície em determinada direção. No entanto, uma nova representação é definida durante o mapeamento completo da orientação da magnetização do material. Normalmente, com o objetivo de se determinar a direção e sentido do vetor da magnetização, são coletadas 3 imagens SPLEEM (6 imagens LEEM no total), cada uma orientada em eixos ortogonais. Neste caso, as 3 imagens são combinadas de tal forma a representarem o vetor de magnetização em 3 dimensões por uma única imagem 2D, como mostrado nas figs. 3.3 e)-h). Nesta representação utilizamos a projeção de Lambert, que preserva a área, e adotamos a convenção de que tons de cinza representam direções de magnetização perpendicular ao plano (sendo que a cor branca possui sentido saindo do plano) e as cores representam direções de magnetização paralelas à superfície[62].

Finalmente, apesar de diferentes projeções gerarem distorções diversas nas imagens, estas não afetam os valores dos ângulos do vetor de magnetização a serem extraídos neste trabalho, com precisão da ordem de 1° . Isso porque, tais valores são obtidos a partir da soma dos vetores medidos em cada direção, que possuem coordenadas cartesianas e são convertidos em coordenadas esféricas, e não a partir da representação 2D.

3.2 Difração de elétrons de baixa energia - LEED

Dentro da área de física de superfície, diferentes técnicas são empregadas no estudo da caracterização estrutural da superfície. Além da microscopia, como o SPLEEM/LEEM mencionado anteriormente, técnicas baseadas na difração de elétrons são bastante comuns. A sensibilidade à superfície, de forma a mapear somente as primeiras camadas atômicas do material, pode ser controlada, por exemplo, tanto pela energia dos elétrons quanto pelo ângulo de incidência do feixe em relação a superfície. Neste contexto, duas técnicas emergem imediatamente deste cenário: o LEED [39] e o RHEED [41], sendo que descreveremos o LEED em detalhes a seguir.

O aparato experimental necessário para se realizar as medidas LEED é composto por um sistema de manipulação de amostra, um canhão e detector de elétrons e um sistema de aquisição de dados. O esquema de uma ótica LEED é

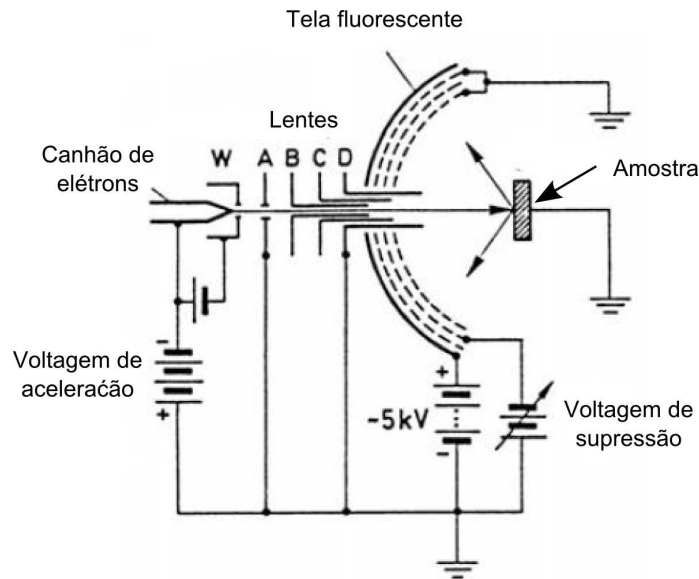


Figura 3.4: Esquema de uma ótica LEED junto com o canhão de elétrons. O elétrons após ser emitido pelo canhão atravessa um cilindro Wehnelt (W) e após ser difratado pela amostra ainda passa por 4 lentes eletrostáticas (A-D) até ser detectado pela tela fluorescente. Adaptado de [4].

mostrado na fig. 3.4.

Por um processo de emissão termoiônica, o canhão de elétrons gera um feixe monocromático de elétrons, com alcance tipicamente de até 1000 eV, e com resolução do feixe em energia da ordem de $\pm 0,3$ eV. Devido a esta resolução em energia, a dispersão angular do feixe ($\approx 10^{-2}$ rad) e ainda devido ao livre caminho médio percorrido pelos elétrons nessa faixa de energia, a técnica LEED mapeia a estrutura em longo alcance, com comprimento de coerência tipicamente da ordem de 100 Å (no plano e para energia incidente de 100 eV) [4]. Além disso, dada a baixa energia dos elétrons incidentes, o LEED também é uma técnica altamente sensível a superfície.

A detecção dos elétrons é feita através de uma tela fluorescente que é acoplada a uma série de lentes eletrostáticas (A-D) hemisféricas e concêntricas (vide fig. 3.4). O feixe é inicialmente colimado pelo cilindro Wehnelt, com uma voltagem de passagem negativa em relação ao filamento. Já as lentes A e D são normalmente aterradas junto à amostra, de forma a estabelecer uma região livre de campos elétricos externos. Enquanto que as lentes B e C são usadas para focar o feixe

de elétrons e reduzir efeitos de espalhamentos inelásticos. Finalmente, deve ser aplicado um potencial positivo na tela fluorescente, da ordem de 5 kV, para tornar o feixe de elétrons espalhado visível.

A caracterização estrutural da superfície via LEED é normalmente feita em duas etapas. A primeira parte consiste na determinação da periodicidade da superfície, no qual ainda pode-se inferir sobre a qualidade cristalográfica da mesma. Neste processo, uma simples análise qualitativa do padrão de difração obtido é necessária. Na segunda etapa, com o intuito de se determinar completamente a estrutura atômica de superfície do material, faz-se necessário uma análise detalhada do padrão de difração. Nela, as curvas de intensidade dos feixes espalhados em função de sua energia (curvas $I(V)$'s) são coletadas para cada ponto de difração observado. Neste método, as curvas $I(V)$'s são simuladas a partir de uma estrutura modelo ao se empregar cálculos de espalhamento múltiplos, e então comparadas com as curvas obtidas experimentalmente. Assim, a estrutura é determinada através de um método de tentativa e erro, onde a estrutura modelo é aprimorada até que as curvas $I(V)$'s experimentais e teóricas sejam as mais semelhantes possíveis. Uma descrição detalhada deste método pode ser encontrada nas referências [39, 40].

Finalmente, deve-se salientar que, em casos onde uma análise quantitativa completa dos padrões de difração não é possível, uma abordagem semi-qualitativa é realizada. Nesta abordagem, a curva $I(V)$ é coletada somente para o feixe especular (0,0) e os cálculos de espalhamento múltiplos não são utilizados. Neste caso, uma aproximação, conhecida como aproximação cinemática, é utilizada. A partir desta aproximação, a estrutura de superfície não pode ser completamente caracterizada, porém, pode-se inferir sobre a distância média entre os planos atômicos de superfície [39].

3.3 Crescimento de grafeno e intercalação de cobalto sobre Ir(111), Pt(111) e Ru(0001)

A preparação dos monocristais de Ir(111), Pt(111) e Ru(0001), bem como o crescimento de grafeno e deposição de cobalto foram realizadas no *National Center*

for Electron Microscopy, localizado no *Lawrence Berkeley National Laboratory* / EUA, utilizando um sistema de UHV (com pressão base melhor que $1,0 \times 10^{-10}$ mbar) equipado sistema de MBE, canhão de *sputtering*, LEED, AES, SPLEEM e sistema para aquecimento e resfriamento da amostra. Todos os cristais utilizados tinham formato circular, com diâmetro de 10 mm e 2 mm de altura.

Os cristais de Ir e Pt foram preparados a partir de ciclos de (*sputtering* / *annealing*), sendo usadas as temperaturas de 1520 e 1320 K para cada substrato, respectivamente. Devido às altas temperaturas utilizadas, todos os processos de *annealing* são mantidos sempre somente por um curto período de tempo, entre 1 a 2 minutos. Entre cada aquecimento, os ciclos de *sputtering* são intercalados e mantidos por cerca de 10 minutos. A fim de remover qualquer traço de contaminação das superfícies por carbono, todo processo de aquecimento é feito em uma atmosfera rica em oxigênio, com pressão parcial de $3,0 \times 10^{-8}$ mbar. Ao final de vários ciclos, um último *annealing* é então realizado em temperaturas inferiores, de ≈ 1170 K, em ambiente livre de oxigênio (UHV), de forma a remover possíveis resíduos de oxigênio. Já para limpeza do cristal de Ru, normalmente os ciclos de *sputtering* não são necessários. Sendo o carbono a contaminação mais comum nesta superfície, esta pode ser removida com ciclos de *annealing* à temperaturas de 1470 K em atmosfera de oxigênio, sendo que um último *annealing* sem oxigênio é feito.

A qualidade e limpeza da superfície é verificada a partir de imagens obtidas pelo microscópio SPLEEM, medidas de LEED e ainda por AES. Algumas imagens por LEEM e LEED são mostradas na fig. 3.5. Nem todos os materiais depositados sobre superfícies metálicas são observados a partir de uma imagem topográfica LEEM. Porém, aglomerados de carbono são facilmente identificados em tais imagens, por, normalmente, apresentarem função trabalho menor do que os outros metais aqui usados [63]. Neste caso, tais aglomerados apareceriam nas imagens como pontos negros. Como podemos observar em nossas imagens, as superfícies dos cristais não apresentam tais defeitos, o que indica a ausência de carbono, como posteriormente confirmado por AES.

A partir das imagens, é interessante notar ainda a morfologia de cada cristal. Devido ao modo de preparação empregado em cada cristal, observamos uma alta densidade de degraus na superfície do rutênio, separados por uma distância menor

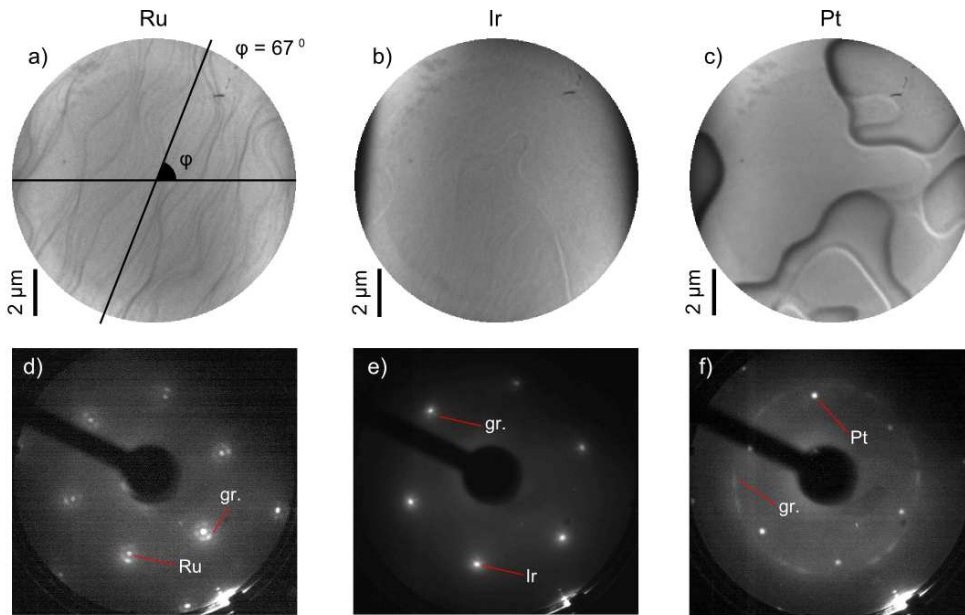


Figura 3.5: a)-c) Imagens topográficas via LEEM dos monocristais para: rutênio (0001), irídio (111) e platina (111), respectivamente. Padrões de difração LEED para: d) grafeno/Ru(0001), e) grafeno/11MLCo/Ir(111) e f) grafeno/Pt(111).

que $1 \mu m$, sendo que cristais tratados a temperaturas mais elevadas tendem a gerar degraus mais espaçados [64]. Além disso, os degraus tendem a se alinhar formando um ângulo de aproximadamente 67° com um eixo na horizontal, definido apenas como referência. Já os degraus no substrato de irídio são raramente visíveis e não se ordenam em uma direção específica. Enquanto que, terraços com cerca de $5 \mu m$ na superfície da platina são observados.

O tamanho dos terraços e a densidade dos degraus são fatores importantes no crescimentos de filmes finos, podendo determinar seu modo de crescimento [65] (a influência dos degraus será discutida no próximo capítulo).

Com a superfície dos diferentes substratos devidamente preparada, o grafeno é então crescido utilizando-se o método de deposição química de fase vapor (CVD). Neste método, o substrato é aquecido à 870 K e então exposto a uma atmosfera rica em etileno (C_2H_4), com pressão parcial de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, por cerca de 15 minutos. Nestas condições de temperatura e pressão, é conhecido que o grafeno cresce rico em defeitos [66], sendo que os defeitos são desejados e favorecem o processo de intercalação detalhado a seguir.

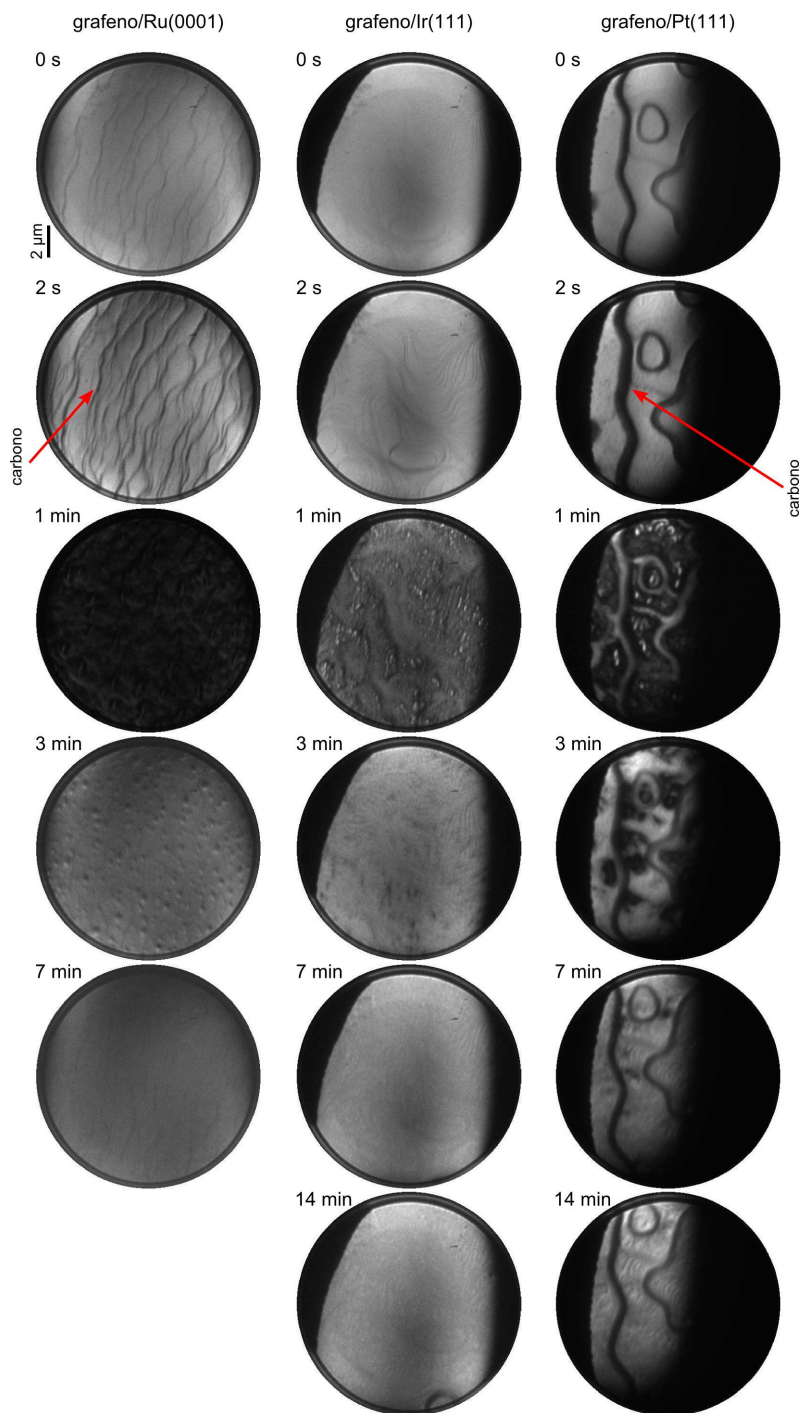


Figura 3.6: Imagens LEEM durante o crescimento do grafeno. Após 2 segundos, o carbono depositado pode ser identificado pelo escurecimento das bordas dos degraus presentes nas superfícies de cada monocristal. Já após cerca de 1 minuto, as imagens escurecem indicando a cobertura quase completa da superfície.

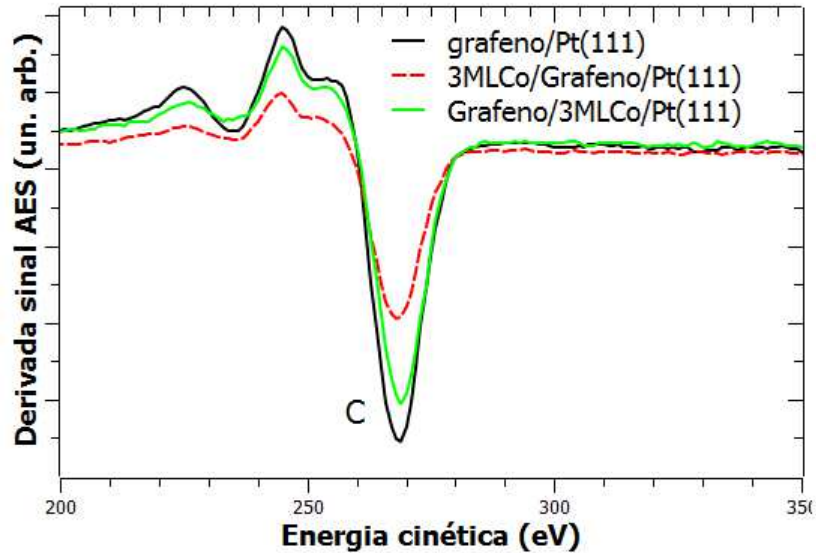


Figura 3.7: Espectro AES após crescimento de grafeno sobre Pt(111) e antes e após a intercalação de 3 ML de cobalto. A pequena diferença na intensidade do pico de carbono sem o cobalto e após sua intercalação é devido a pequenos desvios no posicionamento da amostra.

Devido a baixa pressão utilizada, um longo tempo é necessário para que o crescimento do grafeno seja completo e recubra toda a superfície, como mostrado na fig. 3.6. Como dito anteriormente, a formação de carbono sobre a superfície dos monocristais é facilmente detectada via SPLEEM. Pelas figuras, vemos que o início do crescimento de grafeno é praticamente instantâneo. Cerca de dois segundos após atingir a pressão desejada, percebemos claramente uma mudança nas imagens, mostrando que o crescimento inicia-se, principalmente, nas bordas dos terraços ou degraus presentes no monocristal.

Após aproximadamente 1 minuto, a imagem se escurece devido a menor função trabalho do carbono se comparada a dos metais de Ru, Ir e Pt e também devido a grande quantidade de defeitos, reduzindo a reflexão dos elétrons pela superfície. Porém, observando a formação de grafeno sobre a platina, ainda é possível detectar regiões não recobertas por carbono no centro dos terraços após 3 minutos. Somente após cerca de 15 minutos obtemos então uma superfície homogênea novamente, sem a presença de defeitos em escala observável. Lembre-se que a resolução lateral máxima do microscópio é de aproximadamente 10 nm, de forma que defeitos em escala atômica na superfície do grafeno não são visíveis.

Após o grafeno recobrir toda a superfície, o aquecimento é desligado e o substrato é resfriado até a temperatura ambiente ainda em atmosfera de C_2H_4 . Ao término do processo, confirmamos a formação de grafeno sobre os substratos a partir de medidas LEED (fig. 3.5 d-f) e AES (fig. 3.7 para grafeno/Pt(111)). Pelos padrões de difração, identificamos os picos referentes aos padrões de Moiré, comuns da formação do grafeno nos respectivos substratos, indicando um crescimento bem sucedido.

Finalmente, depositamos camadas de cobalto sobre o grafeno por epitaxia de feixe molecular (MBE), com o substrato mantido em temperatura ambiente, sendo que, devido a configuração da câmara de UHV, todas as deposições são feitas com a evaporadora formando um ângulo de aproximadamente 20° com a superfície. A calibração da taxa de evaporação normalmente é feita a partir de oscilações da reflectividade da superfície medidas via SPLEEM durante a deposição. Neste caso, a reflectividade é máxima quando uma camada de cobalto esta completa e reduz com coberturas parciais da superfície. Porém, como a maioria dos materiais crescidos sobre grafeno não seguem um crescimento camada por camada, e sim, favorecem a formação de ilhas [67], a calibração da evaporadora de cobalto é feita em um experimento a parte, sobre o substrato limpo. Além disso, no caso específico da deposição de cobalto sobre rutênio, é conhecido que a formação de 1 ou 2 monocamadas de cobalto pode ser facilmente identificada a partir de imagens via SPLEEM obtidas durante o crescimento de Co [68, 69]. Logo, a formação de uma camada pode ser confirmada diretamente.

Após a deposição de cada monocamada de cobalto sobre grafeno, este então é submetido ao processo de intercalação, no qual aquecemos o substrato até uma temperatura de 570 K por cerca de 3 minutos. Ao final deste procedimento, o grafeno volta recobrir toda a superfície, enquanto que a camada de cobalto se mantém sobre o substrato. Esta baixa temperatura pode ser utilizada, pois, como dito anteriormente, o grafeno é preparado de forma a conter certos defeitos, o que favorece a intercalação. Além disso, deve-se evitar temperaturas elevadas que, por sua vez, provocariam a interdifusão do cobalto sobre os substratos [25].

Comumente, o processo de intercalação pode ser verificado via AES ou por XPS, sendo que, neste trabalho, utilizamos as técnicas de AES e SPLEEM. Pelos espectros Auger, exemplificados na fig. 3.7 para o sistema grafeno/Co/Pt(111),

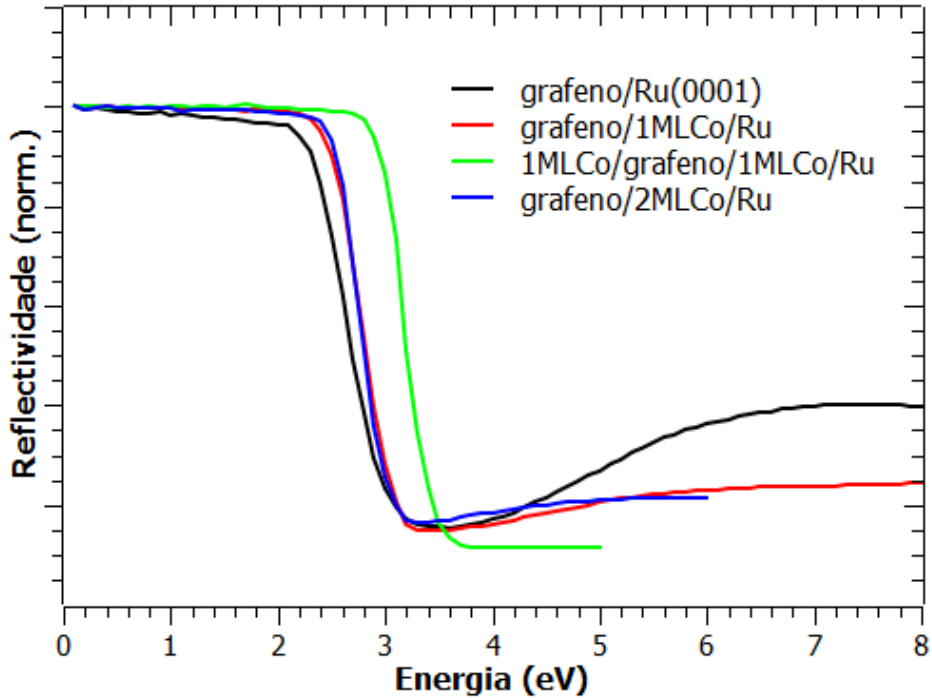


Figura 3.8: Curvas I(V)'s extraídas via SPLEEM para o sistema grafeno/Ru(0001) antes e após o processo de intercalação.

vemos que a intensidade do pico característico de grafeno em 268 eV é consideravelmente reduzida após a deposição de cobalto. Já após a intercalação, a intensidade do grafeno tende a voltar a seu valor anterior, indicando que este passa a ocupar novamente a superfície.

Pelo SPLEEM, a intercalação pode ser confirmada a partir das curvas de intensidade do feixe de elétrons refletidos pela superfície em função de sua energia (curvas I(V)'s). Delas, uma queda abrupta da reflectividade sempre é observada em baixas energias, quando os elétrons possuem energia suficiente para penetrar a barreira de potencial na superfície do cristal. Logo, esta energia será proporcional a função trabalho da superfície e deverá ser menor quando o grafeno estiver sobre o cobalto [25, 63]. Este fato pode ser observado em nosso experimento. Na fig. 3.8, vemos inicialmente que a curva I(V) referente ao grafeno puro, crescido diretamente sobre o substrato possui baixa função trabalho. Já logo após a deposição de cobalto, a curva se descola no eixo x, como é de se esperar, dado o valor mais elevado para função trabalho do cobalto. Porém, observamos ainda que, ao final

do processo de intercalação, a curva $I(V)$ volta a sua posição original, possuindo forma semelhante a do grafeno puro, portanto, indicando que o grafeno passa a ocupar a camada mais acima da superfície.

3.4 Preparação do monocristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ e crescimento de filmes finos de FeCo

A preparação da superfície (001) do cristal de Cu_3Au bem como a deposição dos filmes de FeCo foram realizadas em uma câmara de ultra-alto vácuo com pressão base de $1,5 \times 10^{-10}$ mbar, localizada no Laboratório de Física Aplicada no Centro do Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

Com o objetivo de estudar a influência da temperatura de *annealing* na estrutura atômica de superfície do monocristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$, utilizamos dois modos de preparação do cristal. No primeiro modo de preparo (Exp1), utilizamos um monocristal mais velho, que já havia sido usado em diversos outros estudos. Com ele, limpamos sua superfície *in situ* a partir de vários ciclos de *sputtering* com íons de Ar^+ com energia entre 1,0 keV a 1,5 keV por 30 minutos e *annealing* a temperaturas acima da temperatura crítica de ordenamento $T = 923$ K ($T_C = 663$ K) por 20 minutos. No segundo experimento (Exp2), utilizamos um cristal totalmente novo, fornecido pelo *Surface Preparation Laboratory, Holanda* [70]. Nele, também utilizamos ciclos de *sputtering* com íons de Ar^+ com energia entre 1,0 keV a 1,5 keV por 30 minutos, porém, com temperatura de *annealing* sempre mantida em $T = 595$ K, abaixo de T_C .

Com a superfície bem preparada e livre de contaminantes, verificada por medidas de AES e XPS, realizamos um estudo via LEED com o objetivo de determinar a estrutura atômica de sua superfície completamente. Assim, várias curvas $I(V)$'s (intensidade pela energia do feixe de elétrons) foram coletadas, uma para cada ponto de difração apresentado no padrão de difração obtido (fig. 3.9), com um sistema de aquisição automática. As medidas foram feitas em baixa temperatura, $T = 150$ K, a fim de reduzirmos efeitos de vibração térmica dos átomos e com feixe de elétrons em incidência normal. Para o primeiro experimento, foram coletados 8 feixes não equivalentes, correspondendo a um alcance total na energia de $\Delta E_1 =$

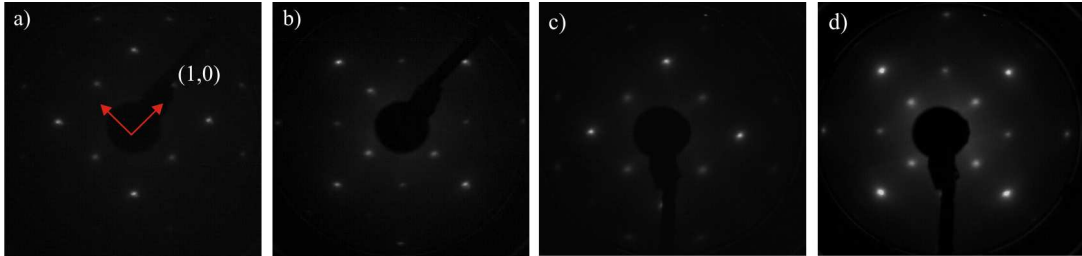


Figura 3.9: Figuras a) e b) mostram o padrão LEED, referente ao cristal de $Cu_3Au(001)$, em 137 eV e 187 eV, respectivamente, para o primeiro experimento, enquanto as figuras c) e d) mostram o padrão LEED nas mesmas energias, mas para o segundo conjunto de dados.

2660 eV, sendo eles: $[(1, 0); (1, 1); (2, 0); (2, 1); (2, 2); (3, 0); (3, 1); (4, 0)]$. Já para o segundo experimento, 9 feixes foram obtidos: $[(1, 0); (1, 1); (2, 0); (2, 1); (2, 2); (3, 0); (3, 1); (3, 2); (4, 0)]$, com $\Delta E_2 = 2830 eV$.

Como veremos na seção 5.1, o modo de preparo do substrato utilizado não influencia de forma significativa em sua estrutura atômica. Provavelmente, somente os tamanhos dos terraços em sua superfície são alterados, fato que não pode ser estudado via LEED. Assim, ambos experimentos podem ser usados a fim de se preparar o cristal de Cu_3Au para o crescimento de filmes finos epitaxiais de FeCo.

A deposição dos filmes de FeCo foram feitas em condições de MBE, em temperatura ambiente, utilizando fios de ferro e cobalto com diâmetro de 2 mm e grau pureza melhor que 99,99 %. A calibração da taxa de evaporação para ambos materiais foi obtida a partir de uma balança de quartzo montada na mesma posição do substrato. Neste trabalho, utilizamos dois modos de deposição diferentes, com o objetivo de obter filmes desordenados e ordenados quimicamente.

No primeiro modo, denotado por FeCo co-evaporado, as camadas de FeCo foram preparadas a partir da co-evaporação de ferro e cobalto, ou seja, depositados simultaneamente sobre a superfície do Cu_3Au mantido em temperatura ambiente. Calibramos a taxa de evaporação do ferro e cobalto de tal forma que a mesma quantidade de ambos materiais fosse depositado sobre o substrato, sendo que, ao final do experimento, obtivemos uma concentração média de 53 % de cobalto, verificada via XPS (fig. 3.10). Apesar de seguirmos o crescimento do filme via difração de elétrons rasantes de alta energia (RHEED), não foi possível identificar a ocorrência de um crescimento camada por camada caracterizado por

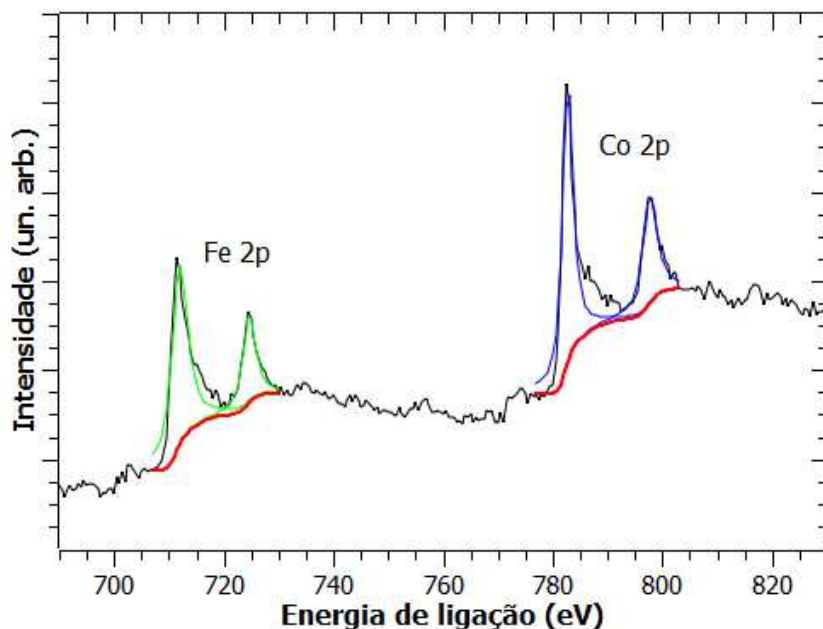


Figura 3.10: Espectro XPS para filme de 7 ML de FeCo co-evaporado crescido sobre Cu_3Au (001).

oscilações RHEED. De toda forma, foram preparados filmes com quantidades de FeCo equivalentes entre 4 a 14 monocamadas, sendo definido a espessura de 1 ML = 1,8 Å. Neste experimento, toda a caracterização magnética dos filmes foi feita fora do ambiente de UHV, por medidas CEMS e VSM. Para tanto, com o objetivo de proteger o filme ferromagnético contra oxidação ou alguma contaminação externa, uma camada com 15 ML de cobre foi depositada sobre o FeCo. Além disso, ^{57}Fe foi utilizado para preparação de uma amostra com 7 ML, amostra posteriormente submetida a medidas CEMS.

Já no segundo modo de preparo (FeCo alternado), monocamadas de ferro e de cobalto foram depositadas alternadamente, também com o substrato mantido em temperatura ambiente, de forma a induzir uma estrutura ordenada quimicamente (de Fe/Co/Fe/Co/...) até atingir a espessura total de 14 monocamadas, e começando sempre por 1 ML de ferro. Cada deposição foi seguida por medidas MOKE (efeito Kerr magneto-óptico) *in situ*, além de medidas RHEED e LEED (discutidas no capítulo 5). Ainda assim, uma camada protetora de 15 ML de cobre também foi crescida para medidas *ex situ*. Finalmente, como no caso ante-

rior, para amostras com espessura total de 7 ML, ^{57}Fe também foi utilizado para medidas CEMS.

Capítulo 4

Propriedades magnéticas de filmes de cobalto intercalados sobre grafeno

Introdução

O estudo da interação na interface entre grafeno e metais de transição é de grande interesse científico, dadas as propriedades peculiares presentes em folhas de grafeno, além de sua polarização de spin induzida pelo seu acoplamento com materiais magnéticos [71]. Sendo assim, neste capítulo discutiremos algumas das propriedades magnéticas de camadas de cobalto influenciadas pela interface com o grafeno e com metais pesados como irídio, rutênio e platina.

O grafeno interage de forma diferenciada com cada substrato, possuindo forte ligação química com Ru e fraca ligação com Ir e Pt [20, 72, 73, 74, 75, 76, 77]. Estas diferentes interações são responsáveis por mudanças estruturais e eletrônicas da folha de grafeno. O descasamento entre os parâmetros de rede do grafeno e dos substratos gera padrões de Moiré com periodicidades de 30 Å para Ru(0001); 22 Å, 20 Å e 5 Å para Pt(111) e de 9.32 parâmetros de rede do Ir(111). Já a distância mínima entre o grafeno e a superfície metálica é da ordem de 2,2 Å para Ru(0001) e de 3,3 Å para Pt(111) e Ir(111), tornando o grafeno quase livre nos dois últimos casos. Assim, cada sistema possuirá propriedades eletrônicas distintas na

superfície [20]. Além disso, o grafeno crescido sobre cobalto possui propriedades semelhantes as do g/Ru e g/Ni, também apresentando forte hibridização entre os orbitais π do grafeno e os elétrons d do cobalto [78, 79], porém com estrutura comensurável, sem presença de padrões de Moiré. Isto faz com que o processo de intercalação de cobalto no grafeno crescido sobre Ru, Ir e Pt, como feito neste trabalho, também altere a estrutura atômica e eletrônica na superfície.

Não só o grafeno interage de forma particular com cada substrato, mas também as camadas de cobalto. O cobalto quando crescido sobre Ru(0001) pode apresentar modos de crescimento em ilhas ou camada por camada [69]. Degraus na superfície do cristal, mesmo que em baixa densidade, favorecem a formação de ilhas, o que influencia nas propriedades magnéticas do Co. Estruturas de cobalto em ilhas apresentam magnetização no plano e só após *annealing* geram um estado de magnetização perpendicular, provavelmente devido a relaxação do parâmetro de rede das ilhas para seu valor de *bulk* e sua coalescência em camadas [80]. Já ao induzir o crescimento camada por camada, observa-se uma reorientação de spin anômala, na qual a magnetização do cobalto muda por duas vezes, se mantendo no plano para coberturas de 1 ML e 3 ML de cobalto, e mudando para uma orientação perpendicular para 2 ML de Co [64, 69]. Mais ainda, o recobrimento dos filmes de cobalto com Au e Ru induzem em um aumento da magnetização perpendicular até 6 monocamadas [64, 81]. Em todos os casos, a transição de reorientação de spin (SRT) é abrupta, girando a magnetização para o plano após a adição de somente uma nova camada de cobalto.

Para o cobalto crescido sobre Ir(111) a transição da magnetização perpendicular para o plano de superfície ocorre para espessuras mais altas, a partir de 6 ML, porém ainda com caráter abrupto, terminado após um intervalo máximo de 2 ML [25, 66]. Já sobre Pt(111), transições são obtidas a partir de 6 ML ou 10 ML de cobalto [82, 83, 84], mas perduram por cerca de 5 ML. Estas situações indicam o aumento da anisotropia magnética induzida pelas interfaces Co/Ir e Co/Pt quando comparadas com a interface Co/Ru, tornando o sistema Co/Pt o mais utilizado no estudo de sistemas com alta anisotropia perpendicular.

Sendo assim, somadas a forte interação da interface grafeno/Co com o alto desempenho de interfaces Co/metall para aumento da anisotropia magnética perpendicular (PMA), sistemas como grafeno/Co/metall se tornam um objeto de

estudo interessante. Nas seções seguintes, mostramos um estudo das propriedades magnéticas de tais sistemas. Dele identificamos que a camada de grafeno influencia fortemente nas propriedades magnéticas do cobalto, como já indicado em alguns trabalhos anteriores para o sistema grafeno/Co/Ir [25, 85, 86]. Após o processo de intercalação, todos os sistemas se comportam de forma similar, com alta anisotropia perpendicular e apresentando suave SRT. Ao final, uma breve discussão sobre as propriedades de filmes de cobalto antes da intercalação será apresentada.

4.1 Estrutura dos domínios magnéticos

Inicialmente, estudaremos as propriedades dos filmes de cobalto após o processo de intercalação, no qual o filme se encontra entre o grafeno e o substrato. Posteriormente, será discutido o comportamento do cobalto sobre grafeno. Com o cobalto intercalado, a ordem ferromagnética só é observada após o empilhamento de 2 monocamadas de cobalto, como pode ser observado na fig. 4.1. Abaixo de 2 ML, o filme não apresenta estado ferromagnético, uma vez que a temperatura de Curie (T_c) decresce com a redução da espessura [87]. Para o caso específico de 1 ML de cobalto crescido diretamente sobre Ru(0001) a temperatura de Curie é da ordem de 173 K e aumenta para 473 K quando o filme atinge 2 monocamadas [69].

Os domínios magnéticos são formados de forma a minimizar a energia magneto-estática armazenada no campo desmagnetizador. Um material uniformemente magnetizado, constituído por um único domínio, possui uma alta energia magneto-estática, resultado dos polos magnéticos formados nas bordas do material. Assim, quanto maior o número de domínios menor seria a energia magneto-estática do sistema. No entanto, junto com a formação dos domínios, são criados ainda as paredes de domínio, regiões entre cada domínio na qual o vetor de magnetização gira continuamente entre os diferentes estados. Como nas paredes de domínio a magnetização aponta em diferentes direções, estas terão um custo energético para sua formação devido a interação de troca. Portanto, a divisão em domínios só será favorável até que a redução na energia magneto-estática seja equivalente àquela necessária para formação das paredes, limitando seu tamanho e forma.

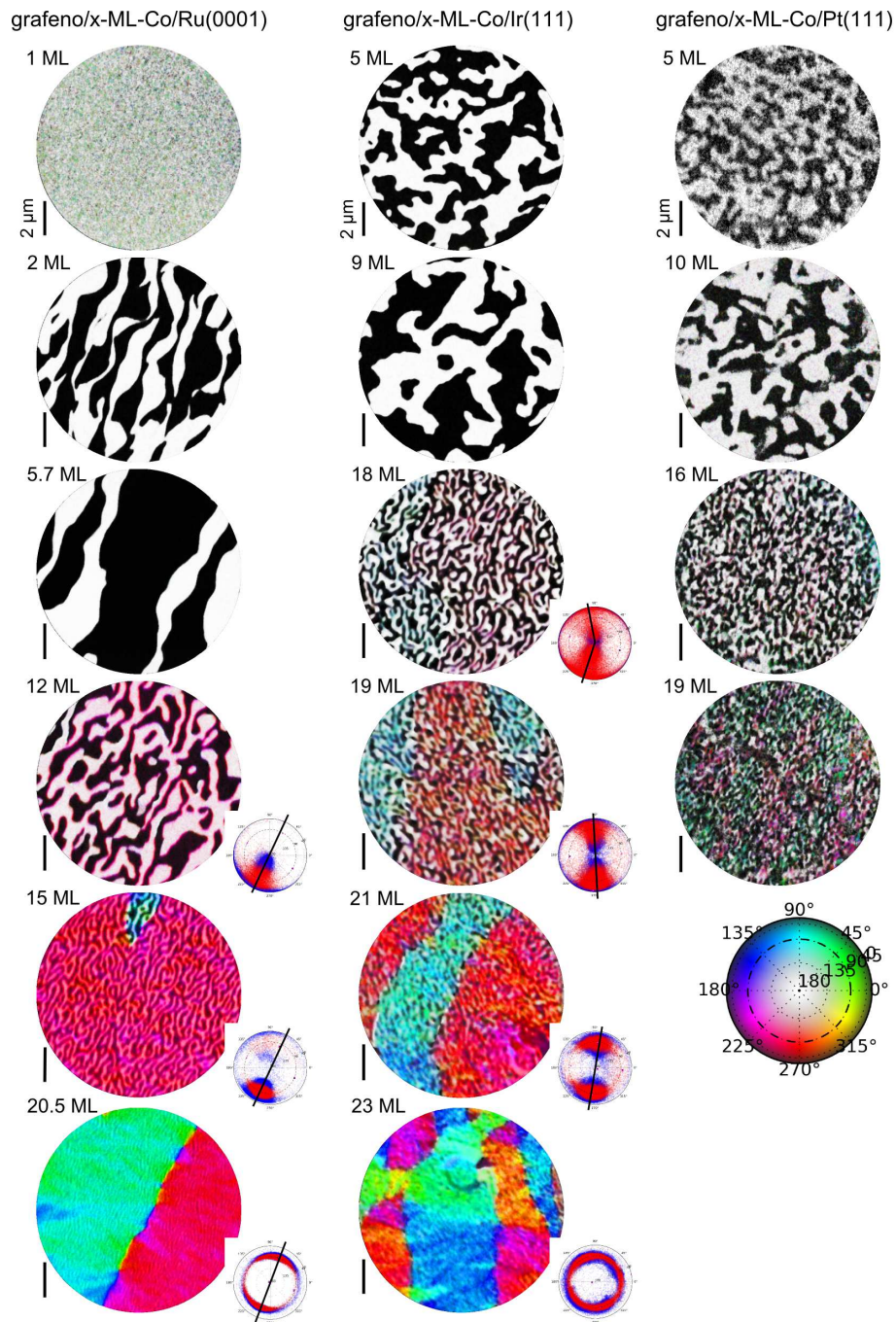


Figura 4.1: Estrutura de domínios para cada substrato. As figuras representam uma projeção em um plano de uma estrutura 3D. Estruturas preto (branco) representam domínios perpendiculares entrando (saindo) do plano, enquanto que as cores representam domínios no plano e seguem orientações como as indicadas na figura do canto inferior direito. As pequenas inserções ao lado de cada figura representa o histograma da distribuição da magnetização no plano (ângulo azimutal).

Para todos os substratos utilizados, os domínios magnéticos com orientação perpendicular ao plano são predominantes até uma grande espessura de cobalto (denotado como primeira espessura crítica d_{c1}), sendo essas aproximadamente: 12, 17 e 15.5 monocamadas sobre os substratos de Ru(0001), Ir(111) e Pt(111), respectivamente (fig. 4.1). Tal espessura é muito maior do que a normalmente observada para filmes de cobalto sobre os mesmos substratos, porém sem a cobertura por grafeno, no qual possui espessuras críticas de 2 ML [64], 6 ML [25] e 10 ML [84] sobre Ru, Ir e Pt, respectivamente. Sendo assim, atribuímos o favorecimento da anisotropia perpendicular até elevadas espessuras de cobalto a uma significativa contribuição da interface grafeno/cobalto somada a da interface cobalto/substrato. Para o caso do sistema com irídio, cálculos de primeiros princípios indicam uma forte transferência de carga entre o cobalto e o grafeno, de forma que a hibridização entre o grafeno e Co/Ir(111) é significativamente maior do que somente entre o grafeno e o substrato (Ir), fato esse responsável pelo aumento da energia de anisotropia magnética [85]. Mais ainda, após a intercalação da camada magnética, os resultados obtidos para os três sistemas são, de forma geral, semelhantes, algo que não é verdade para sistemas sem a presença do grafeno ou ainda antes do processo de intercalação [8, 88]. Isso indica uma grande influência da interface grafeno/Co nas propriedades magnéticas dos filmes sobre a interface Co/substrato.

Nessa faixa de espessura, os domínios possuem estrutura mista entre quadriculados (*checkerboard-domains*), labirintos (*maze-domains*) e listras (*stripe-domains*), sendo que os domínios tipo listras são mais evidentes somente no sistema Co/Ru. Dentre essas estruturas de domínios, é conhecido que domínios tipo listras são os mais comuns em filmes finos com presença de uma anisotropia de superfície perpendicular ao plano suficientemente alta, de modo a sobrepor a anisotropia de forma. Tais estados tipo listras surgem devido ao caráter de longo alcance da interação dipolar. Já estruturas tipo labirintos e quadriculados são encontrados em sistemas com alta anisotropia quando comparada com o acoplamento de troca ou quando não há nenhuma anisotropia no plano que favoreça o alinhamento das listras [89, 90, 91, 92, 93].

Observando atentamente as figuras 4.1 para o cobalto sobre rutênio, percebemos que os domínios em listras nesse sistema seguem uma orientação preferencial,

formando um ângulo de aproximadamente 65° com a horizontal. O mesmo acontece para os domínios gerados no plano, como determinado pelo histograma do ângulo azimutal (veja inserção na figura 4.1). Mais ainda, como será detalhado na próxima seção 4.2, a direção da magnetização das paredes de domínio também seguem uma orientação fixa após o filme atingir a espessura de 11 ML. Tal alinhamento é observado de forma clara somente com o substrato de rutênio. Utilizando o substrato de irídio, por exemplo, vemos que os domínios no plano não possuem uma direção preferencial ao final da reorientação de spin, de tal forma que podem ser observados em todos ângulos.

A existência desse alinhamento preferencial requer a presença de uma anisotropia adicional predominantemente no plano da amostra. Essa anisotropia pode ser originada por diferentes fatores, como: aplicação de um campo magnético, efeitos magneto-elásticos comuns em filmes finos epitaxiais, efeitos de forma, presença de degraus e deposição oblíqua da camada magnética [94]. A primeira possibilidade pode ser excluída, pois não houve aplicação de campo magnético durante a deposição. A anisotropia magneto-elástica é causada pelo descasamento dos parâmetros de rede entre o substrato e o material depositado, fazendo com que o filme cresça tensionado. De fato, o parâmetro de rede no plano do cobalto ($a_{\parallel}^{Co} = 2,51 \text{ \AA}$) é menor do que os dos substratos utilizados ($a_{\parallel}^{Ru} = 2,71 \text{ \AA}$, $a_{\parallel}^{Ir} = 2,72 \text{ \AA}$ e $a_{\parallel}^{Pt} = 2,77 \text{ \AA}$), gerando tal tensão. Porém, em sistemas hexagonais, o cobalto deve crescer em direção paralela ao substrato (com eixo c perpendicular a superfície), de forma que, apesar do grande descasamento de rede, maior que 7%, a tensão gerada não possui nenhuma direção preferencial na superfície que possa induzir uma anisotropia no plano, e sim somente paralela ao eixo c [81]. De forma semelhante, a anisotropia de forma também não favorece uma certa direção na superfície, lembrando que todos os cristais possuem formato circular e são cortados na face (111). Em relação a deposição oblíqua, apesar de nossos filmes serem depositados a um ângulo de incidência da ordem de 20° , tal efeito deveria ser observado em todos os sistemas, fato que não ocorre para os substratos de Ir e Pt. Finalmente, a anisotropia induzida por degraus na superfície do cristal deve ser analisada. Pelas imagens de LEEM da topografia dos cristais (fig. 3.5), observamos degraus formando um ângulo de 67° com a horizontal somente no cristal de Ru(0001), enquanto que nos outros cristais não



Figura 4.2: Método estereológico usado para medir o tamanho dos domínios. O tamanho é determinado a partir de 4.1 ao determinar o tamanho de cada linha 1, 2, ... juntamente com o número máximo de interseções das mesmas com os contornos dos domínios.

identificamos nenhuma direção preferencial. Este ângulo é o mesmo observado nos domínios e também na magnetização das paredes de domínio. Logo, vemos que a formação de domínios em listras com uma direção preferencial, bem como a magnetização no plano da amostra deve ser induzida pelos degraus da superfície do substrato.

Definir o tamanho efetivo de domínios não regulares, como os observados, não é trivial. De maneira geral, a largura dos domínios pode ser definida como a razão entre a área da região medida e o comprimento total da parede de domínio dentro dessa área. Neste caso, uma forma de determinar tal largura é utilizando um método de estereologia, no qual será definido por:

$$\Delta_D = \frac{2}{\pi} \frac{\sum_i l_i}{\sum_i n_i}, \quad (4.1)$$

onde l_i representa o comprimento de cada linha teste e n_i o número de intercessões de cada linha com os domínios, como esquematizado na figura 4.2 [93].

Medindo a largura dos domínios, observamos em todos os casos um aumento aparentemente linear dos domínios até uma espessura limite de cobalto (fig. 4.3). Esse aumento já foi observado em outros trabalhos com filmes de cobalto crescidos sobre Au(111) [95]. Mais ainda, esse comportamento é previsto teoricamente para filmes com espessuras menores do que o alcance das interações de troca, de poucas camadas [89, 96].

Aumentando a espessura do filme de cobalto, após a primeira espessura crítica, observa-se em todos os sistemas o aparecimento gradual de domínios no plano da

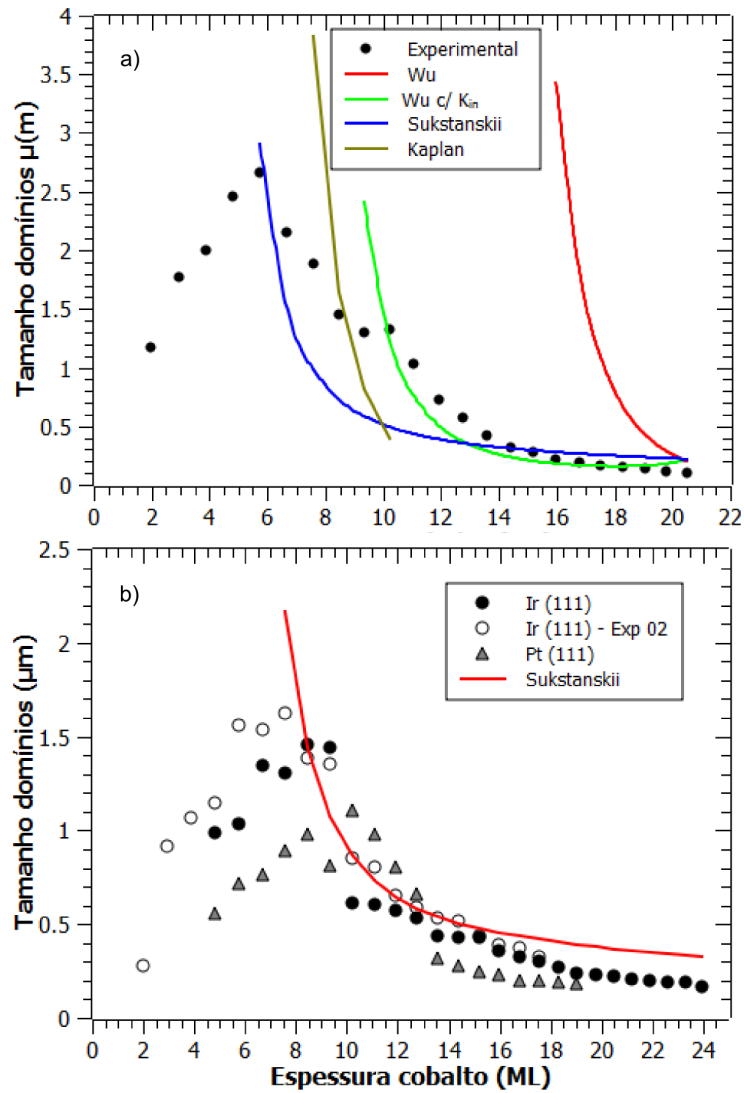


Figura 4.3: Largura dos domínios em função da espessura para: *a*) grafeno/Co/Ru e *b*) grafeno/Co/Ir e grafeno/Co/Pt. Em *a*) tentativas de ajuste seguindo diferentes modelos foram testados (vide texto). Em *b*) Somente um ajuste é mostrado, dado que nenhum dos modelos descrevem corretamente os resultados. Ao se utilizar o substrato de irídio, dois experimentos são mostrados, um começando com a intercalação direta de 5ML de cobalto e o outro (exp 02) começando por 1ML.

amostra. Enquanto que os domínios perpendiculares diminuem de tamanho seguindo um decaimento exponencial (fig. 4.3), os domínios no plano parecem não mudar de tamanho, aumentando gradativamente sua intensidade somente. Esse estágio, no qual há a presença de ambos domínios perpendiculares e no plano, representa uma magnetização total inclinada, já que as diferentes orientações da magnetização estão presentes numa mesma região, excluindo, portanto, a possibilidade da coexistência de estados. Além disso, quanto maior a intensidade dos domínios no plano, maior a inclinação, direcionando a magnetização para o plano da amostra. Porém, os domínios perpendiculares decrescem até um valor mínimo ao atingir a segunda espessura crítica (d_{c2}), a partir da qual a magnetização passa a ser exclusivamente no plano. Sendo elas: 19 ML e 23 ML, para os sistemas Co/Ru e Co/Ir, respectivamente, enquanto que não foi possível determinar a mesma para o caso Co/Pt. Já o tamanho mínimo para os domínios perpendiculares obtidos experimentalmente para os três sistemas (com substratos Ru, Ir e Pt) foram: $1.0 \times 10^{-7}m$, $1.6 \times 10^{-7}m$ e $1.7 \times 10^{-7}m$, respectivamente. O valor ligeiramente inferior obtido para o substrato de rutênio provavelmente está relacionado com o aparecimento da anisotropia no plano induzida pelos degraus, pois tal anisotropia pode reduzir o tamanho dos domínios [97].

Modelos que descrevem a variação dos tamanhos dos domínios perpendiculares em função da espessura do filme magnético, bem como seu valor mínimo, já são conhecidos há algum tempo, sendo os mais populares desenvolvidos por Kaplan e Gehring [89], Millev [98], Sukstanskii e Primak [99], e Yafet e Gyorgy [91], sendo o último aprimorado posteriormente por Wu e outros [97]. Todos os modelos descrevem a variação dos tamanhos dos domínios somente para transições abruptas da magnetização fora do plano para o plano da amostra, no qual só é considerado a primeira ordem no termo de anisotropia magnética. Neste caso, a transição é dita ser de primeira ordem e é caracterizada por uma transição descontínua da magnetização [34, 35, 36]. Assim, para uma descrição mais apurada de transições mais suaves, que passam por um estado de magnetização inclinada ou por um estado de coexistência, torna-se necessário a inclusão de termos de ordem superior na anisotropia.

Além dessas limitações, esses modelos descrevem somente dois tipos de transições: Kaplan e Millev utilizam modelos semelhantes, assumindo paredes de domínios

fixas e com espessuras desprezíveis, com a reorientação de spin devida à rotação da magnetização dentro dos domínios. Enquanto que Wu e Sukstanskii utilizam paredes de domínios de tamanho finito e de espessura variável. Neste caso, a reorientação é impulsionada pela expansão das paredes de domínio. Além disso, Kaplan é o único a comparar estruturas de domínios diferentes, tipo quadriculados e listras.

Como indicado na figura 4.3, nenhum dos modelos ajustam aos resultados aqui obtidos. Fato que é de se esperar, dado suas limitações. Em nossos experimentos, percebemos que a reorientação se dá através da rotação da magnetização dentro dos domínios, como previsto por Kaplan e Millev. Porém, como será descrito na próxima seção 4.2, as paredes de domínio possuem espessura variável, decaindo com a espessura do filme, tornando inviável a utilização dos modelos citados acima para uma descrição completa de nossos resultados. Finalmente, é importante salientar também que, nestes modelos, o vetor de magnetização é sempre considerado como colinear em todas as direções, o que nem sempre é verdade. Caso efeitos não-colineares sejam levados em conta, a dependência da largura dos domínios com a espessura da camada magnética deve ser diferente, o que poderia levar a uma redução mais lenta dos domínios perpendiculares (consequentemente a uma reorientação de spin mais lenta, vide seção 4.3).

4.2 Estrutura das paredes de domínio

Normalmente, filmes ultrafinos com magnetização predominantemente no plano apresentam estruturas de paredes de domínios do tipo de Néel (fig. 4.4 a) e evoluem para paredes tipo Bloch (fig. 4.4 b) a medida que a espessura do filme aumenta, podendo passar por uma região composta por paredes tipo *cross-tie* [13]. Já sistemas com magnetização perpendicular ao plano possuem paredes de domínios do tipo Bloch [91, 93]. Sendo que tais paredes, via de regra, são sempre aquirais, ou seja, o vetor de spin gira como uma espiral em sentido horário ou anti-horário com igual probabilidade, dado o caráter simétrico da interação de troca.

Porém, alguns sistemas com anisotropia perpendicular que possuam quebra da simetria de inversão (podendo ser induzida pela existência de duas interfaces

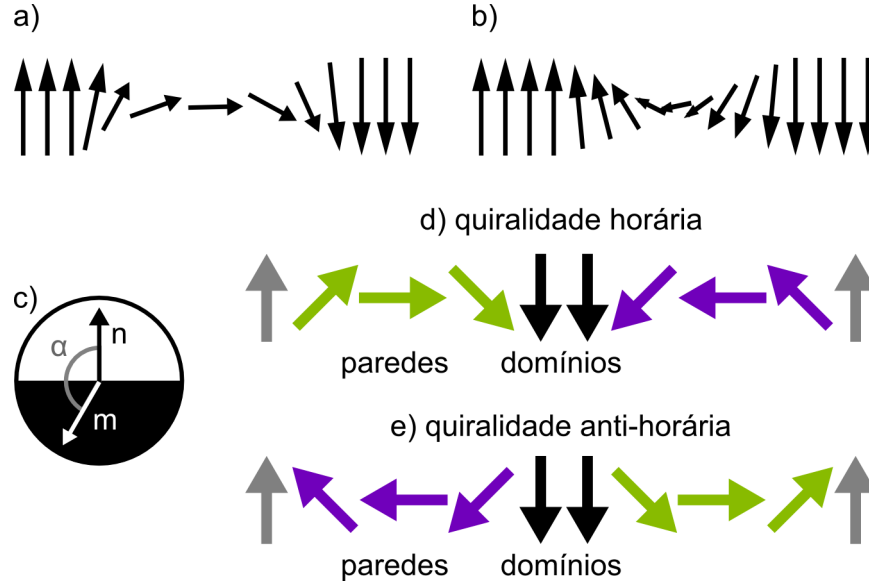


Figura 4.4: a) Parede de domínio de Néel, b) parede de domínio de Bloch, c) definição do ângulo α entre o vetor normal ao contorno dos domínios \vec{n} e o vetor magnetização nas paredes \vec{m} . d) e e) Representações das paredes de domínios quirais do tipo de Néel horária e anti-horária.

diferentes) e com forte acoplamento spin-órbita apresentam a interação Dzyaloshinskii–Moriya (DMI) [100]. O termo de correção na energia livre pela DMI é dado por: $E_{DM} = D_{ij} \cdot (S_i \times S_j)$, onde D_{ij} é o vetor DMI, S_i e S_j os momentos magnéticos de spin nos sítios vizinhos i e j . Assim, a DMI favorece que os spins em sítios vizinhos se alinhem ortogonalmente, e sua competição com a interação de troca poderá contribuir para formação de estruturas de spin não-colineares e com quiralidade definida [101]. Logo, para valores suficientemente fortes de D_{ij} , a DMI quebra a degenerescência entre o sentido horário e anti-horário de rotação dos spins nas paredes, favorecendo um único sentido. Mais ainda, o vetor D_{ij} sempre se alinha perpendicularmente ao vetor r_{ij} que conecta os sítios i e j , enquanto que o vetor $S_i \times S_j$ representa o eixo de rotação do spin na parede e será paralelo a r_{ij} para paredes de Bloch e perpendicular para paredes de Néel. Logo, $E_{DM} = 0$ para paredes de Bloch e possui uma contribuição não nula caso as paredes sejam do tipo de Néel. Neste caso, filmes ultrafinos com a presença da DMI devem apresentar paredes de domínio quirais e do tipo Néel, e não do tipo Bloch, como é o caso de sistemas cuja camada não magnética é composta por metais pesados como: Ir, W, Pt e Ta.

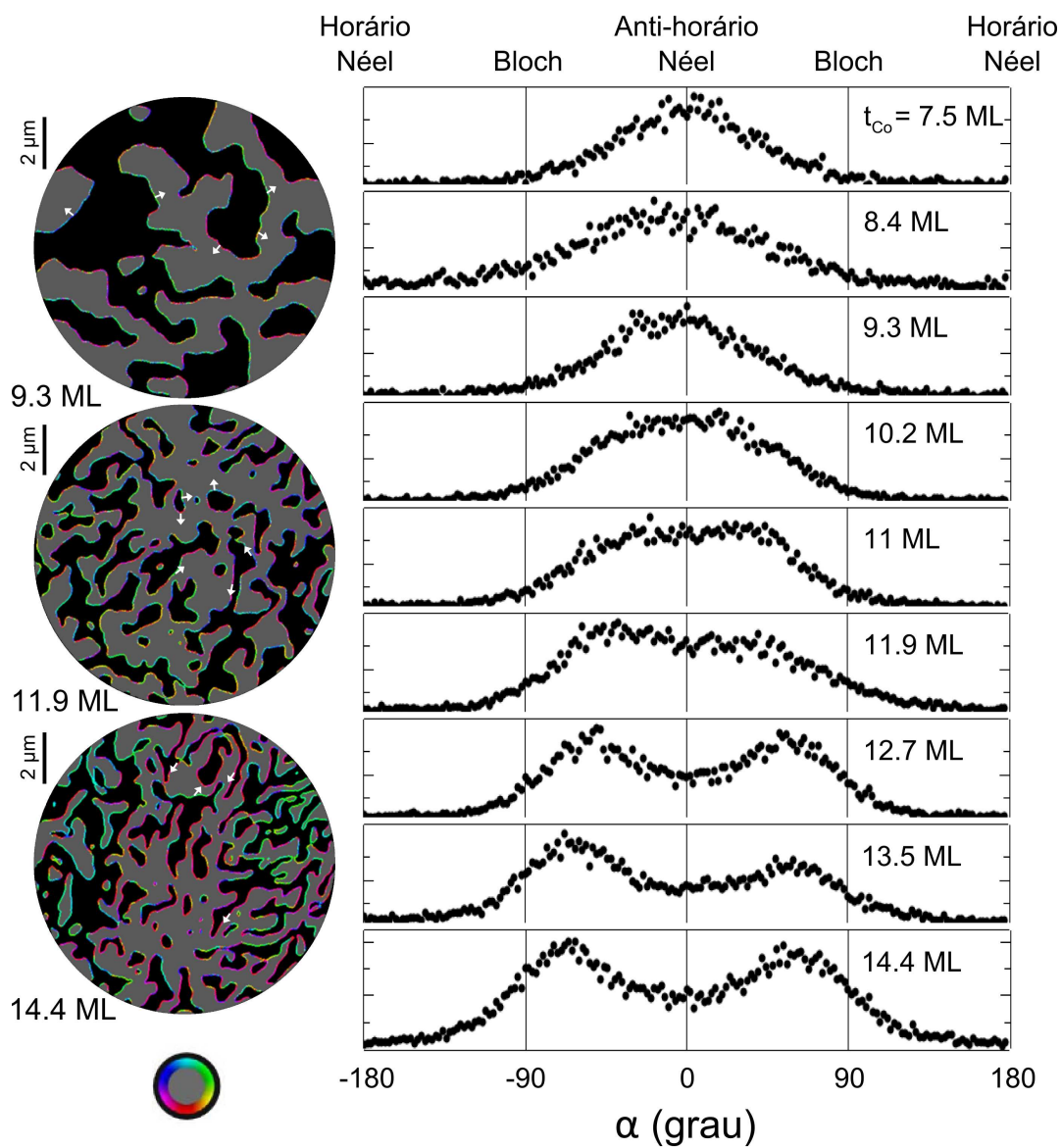


Figura 4.5: Paredes de domínios para o sistema grafeno/x-ML Co/Ir(111). Para evidenciar as paredes, representadas pelas cores, o cinza representa domínios perpendiculares saindo do plano e o preto domínios entrando no plano. Setas brancas indicam direções da magnetização nas paredes.

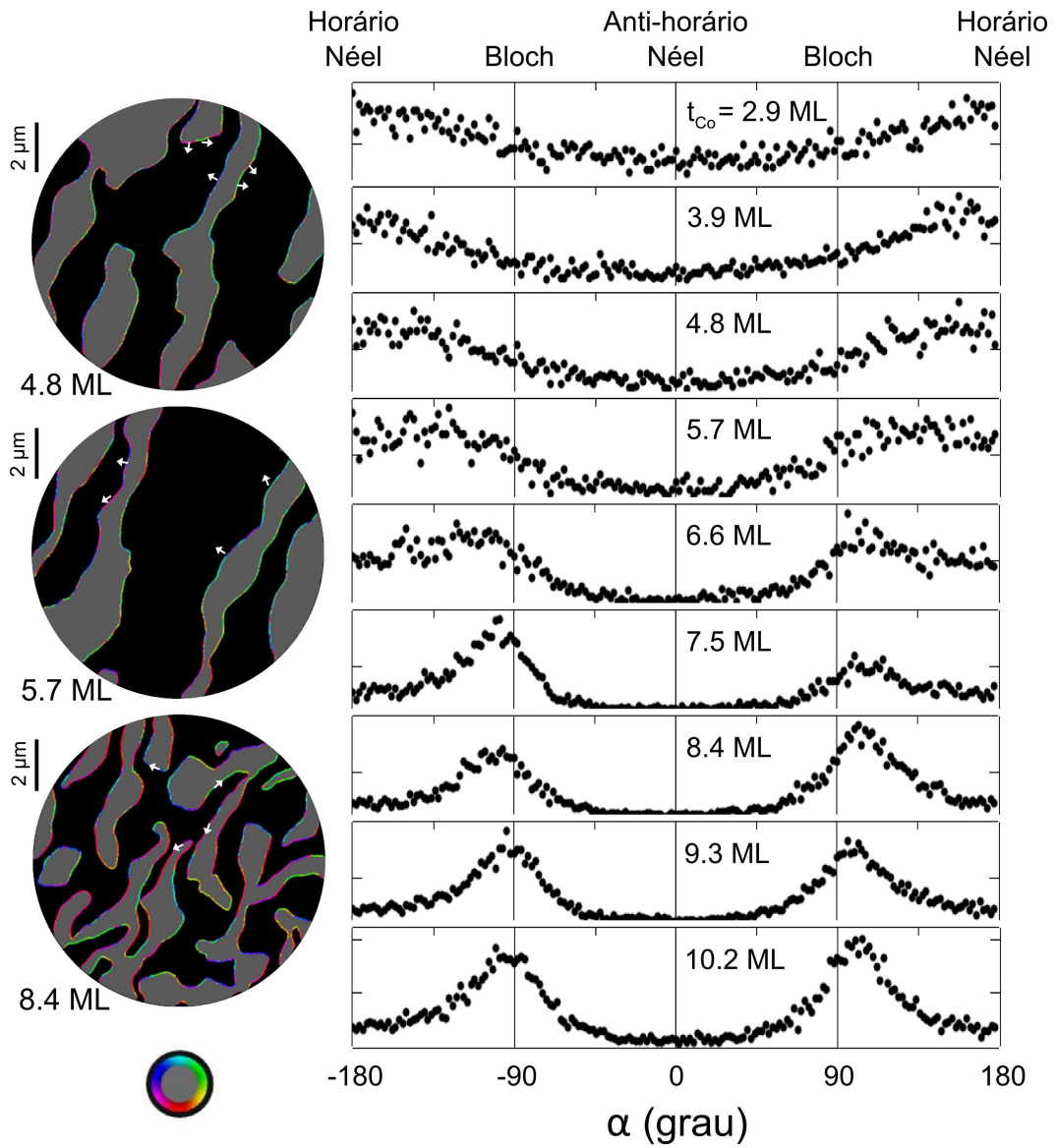


Figura 4.6: Paredes de domínios para o sistema grafeno/ x -ML Co/Ru(0001). Para evidenciar as paredes, representadas pelas cores, o cinza representa domínios perpendiculares saindo do plano e o preto domínios entrando no plano. Setas brancas indicam direções da magnetização nas paredes.

Para facilitar a visualização dos tipos de paredes presentes, bem como sua transição, além das imagens reais das paredes, representamos através de histogramas a distribuição da magnetização das paredes em função do ângulo α , definido como o ângulo entre o vetor normal ao contorno dos domínios (sempre

apontando do preto para o cinza) e a direção da magnetização no plano dentro das paredes (fig. 4.4 c). Desta forma, $\alpha = 180$ e -180 referem-se a paredes tipo Néel girando com sentido horário, enquanto que em $\alpha = 0$ as paredes giram em sentido anti-horário, e $\alpha = 90$ e -90 são paredes tipo Bloch aquirais (figs. 4.4 d e e). Salientamos ainda que somente os resultados para os sistemas com base no irídio e rutênio serão mostrados, dado que não foi possível observar paredes de domínio quando o substrato de platina foi utilizado. Neste sistema, o número total de imagens coletadas foi menor, o que reduz a resolução final obtida.

Dentre os sistemas estudados, as interfaces Co/Ir e Co/Ru são conhecidas por apresentarem quiralidade com sentido anti-horário [102, 103], enquanto que na interface Co/Pt o vetor de spin na parede gira no sentido horário [102, 104, 105]. No sistema grafeno/Co/Ir, ao observar as paredes de domínio, é possível identificar que, até cerca de 10 ML de Co, as paredes são exclusivamente do tipo de Néel e quirais, girando no sentido anti-horário (fig. 4.5). Já ao expandir a camada magnética por mais 2 ML, os tipos de paredes se misturam, no qual é possível identificar paredes do tipo Bloch, até que então as paredes tipo Néel se extinguem totalmente após 13 ML. Como a quiralidade apresentada é semelhante a observada para outros sistemas não recobertos por grafeno, é provável que a interface Co/Ir seja a principal responsável pelo resultado. Neste caso, não é possível observar nenhuma real contribuição da interface grafeno/Co para a DMI, que deveríamos esperar ser muito fraca, já que o acoplamento spin-órbita entre cobalto e grafeno deve ser muito pequeno.

Já para o sistema grafeno/Co/Ru, é observado paredes quirais do tipo de Néel somente até cerca de 5 ML de Co, enquanto que paredes tipo Bloch são exclusivas a partir de 8 ML (fig. 4.5). No entanto, diferentemente da interface Co/Ir e Co/Ru, o vetor de spin na parede gira no sentido horário, o contrário do da interface sem grafeno. Esta inversão da quiralidade sugere que a interface grafeno/Co pode contribuir para a DMI, apesar de fracamente, com uma componente horária no vetor de spin. Assim, mesmo que a interface Co/Ru seja responsável por gerar uma componente anti-horária ao vetor de spin, a contribuição do grafeno é suficiente para invertê-la.

A indução da DMI em interfaces envolvendo grafeno é surpreendente, dado que o acoplamento spin-órbita intrínseco em folhas de grafeno perfeitas deve ser

muito pequeno [106, 107, 108, 109]. No entanto, como observado anteriormente, a forte ligação formada entre o grafeno e o cobalto gera uma grande transferência de carga na interface induzindo o aumento da PMA [85]. Mais que isso, alguns autores sugerem que essa grande assimetria da distribuição de carga na interface, formando um grande campo elétrico efetivo, pode atuar de forma semelhante a um acoplamento spin-órbita [110]. Tal efeito pode, por exemplo, ser responsável pela quebra da degenerescência em spin dos orbitais π do grafeno dando origem ao efeito *Rashba* [71, 107, 110]. Sendo assim, acreditamos que, de forma semelhante, a distribuição de carga criada pela hibridização do orbital π do grafeno com o nível d do cobalto pode ser responsável pela indução da DMI, além de aumentar a PMA. Porém, a fim de se esclarecer a origem de tal efeito, um detalhado estudo da estrutura de banda desse sistema deve ser realizado, algo que foge ao escopo do presente trabalho. Finalmente, vale salientar ainda que o aparecimento do efeito Rashba na interface grafeno/Ni ainda é controverso e encontra-se um problema em aberto. Alguns autores defendem que tal efeito não deveria existir nesse sistema, só se tornando relevante após intercalação de metais pesados, como ouro [111, 112].

Como explicitado na seção anterior, é importante notar também que, no sistema utilizando o substrato de rutênio, as paredes de Bloch tendem a se alinhar

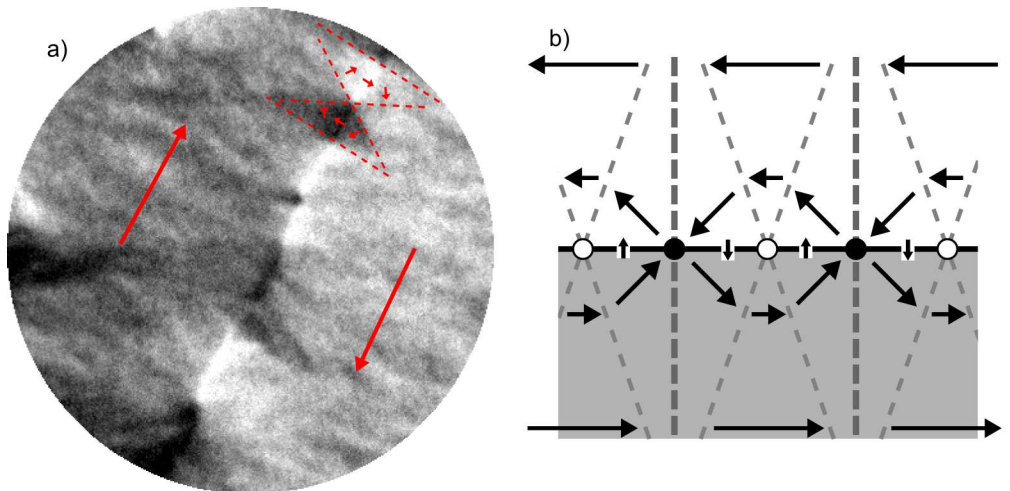


Figura 4.7: Paredes tipo *cross-tie* para o sistema grafeno/20ML-Co/Ru. Setas indicam as direções da magnetização. Em b) esquema representando as paredes tipo *cross-tie*.

sempre numa mesma direção, em torno de 67° . Direção que coincide com a dos degraus formados na superfície do cristal (vide fig. 3.5). Acreditamos, portanto, que tal alinhamento seja criado pela presença de uma anisotropia induzida pelos degraus.

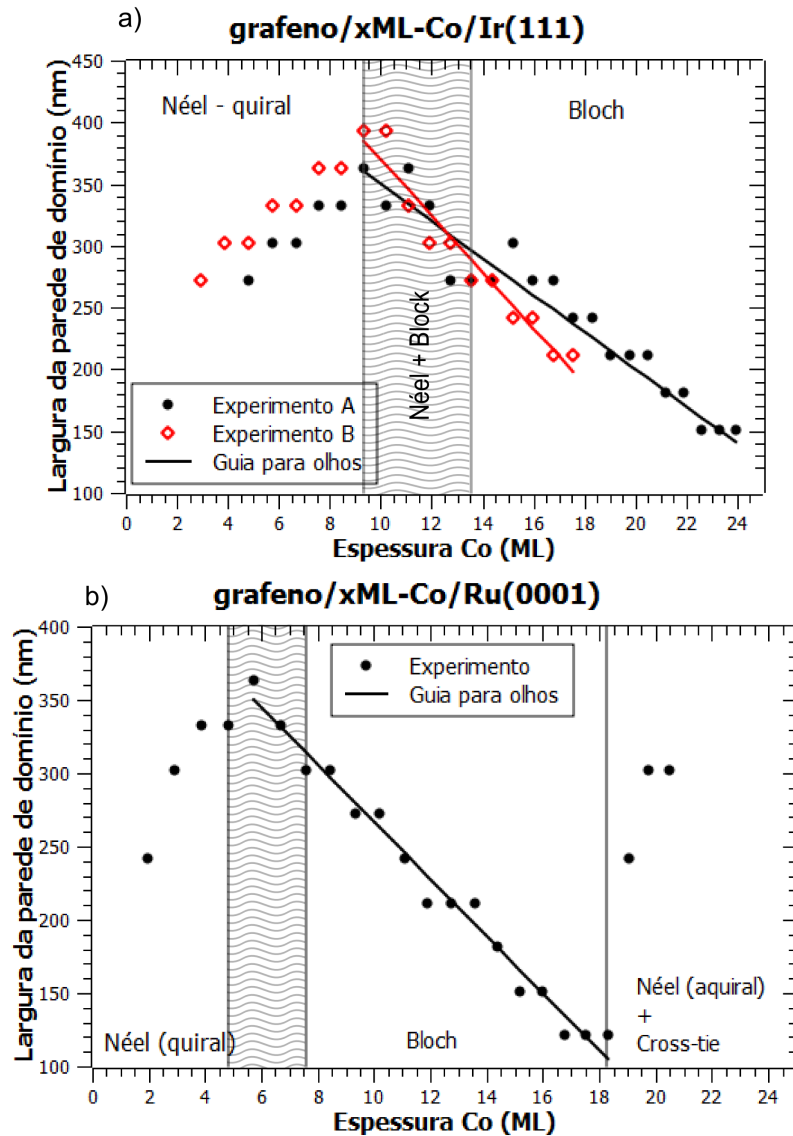


Figura 4.8: Variação da largura das paredes de domínio para o sistema: *a)* grafeno/Co/Ir(111), sendo o experimento B começando com a intercalação direta de 5ML de cobalto e o outro (experimento A) começando por 1ML.e *b)* grafeno/Co/Ru(0001).

Ainda para o sistema grafeno/Co/Ru, após a magnetização se tornar predomi-

nantemente no plano da superfície, obtemos uma nova transição da estrutura das paredes. A partir de 19 ML, observando atentamente a figura 4.7, é possível identificar regiões com paredes aquirais de Néel e regiões com paredes tipo *cross-tie*, como esperado.

A variação da espessura das paredes de domínio também foi medida. A fim de melhorar a confiabilidade dos resultados, usamos dois métodos de se medir a espessura das paredes. O primeiro deles consiste em medir o perfil de intensidade nas bordas dos domínios fora do plano. Neste caso, a espessura da parede é definida como o intervalo entre o valor mínimo e o máximo da magnetização, de forma semelhante a definida por *Lilley* [93]. Tal método é especialmente útil quando não se observa as paredes de domínios diretamente. No segundo método, extraímos a largura das paredes a partir de uma medida direta nas imagens com a componente da magnetização no plano. Após as duas medidas, utilizamos o valor médio como resultado.

Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 4.8. Percebemos que, em ambos os casos, há um crescimento praticamente linear da largura das paredes em função da espessura da camada de cobalto para as paredes tipo Néel. No entanto, assim que as paredes adquirem uma componente aquiral do tipo Bloch, a largura média das paredes tende a reduzir, também com comportamento aparentemente linear, até que a densidade dos domínios aumente de tal forma a não tornar possível a detecção das paredes.

A largura δ_p das paredes de domínio segue um comportamento do tipo [29]:

$$\delta_p(d) \propto \sqrt{\frac{A}{|K_1^{ef}(d)|}}, \quad (4.2)$$

onde A representa a rigidez de troca e $K_1^{ef}(d) = K_1^u(d) - E_F$ a constante de anisotropia efetiva de primeira ordem em função da espessura d da camada ferromagnética. Vemos assim, duas contribuições para largura da parede, dados pelo termo da anisotropia de forma E_F e o termo da anisotropia uniaxial:

$$K_i^u = K_{iB}^u + \frac{K_{iS}^u}{d}, \quad (4.3)$$

onde K_{iB}^u representa a contribuição de volume e K_{iS}^u a de superfície para a ani-

sotropia. Vale lembrar ainda que ambas as constantes dependem implicitamente da temperatura T , na qual uma dependência explícita não é conhecida.

Como será descrito na próxima seção, durante a reorientação de spin, a anisotropia efetiva deve ser máxima para baixas espessuras e reduz com o aumento de d até uma certa espessura crítica, portanto, favorecendo o aumento da largura da parede. Após passar pela espessura crítica, a anisotropia efetiva tende a crescer em módulo, o que levaria a um decréscimo da largura da parede, exatamente como é observado em nosso experimento.

4.3 Reorientação de spin induzida pela espessura

Como já dito anteriormente e pode ser observado através da figura 4.9, em todos os nossos sistemas estudados obtemos uma reorientação de spin saindo de um estado de magnetização perpendicular ao plano para um estado paralelo contínua e passando por uma magnetização com momentos inclinados. Caso semelhante ao esperado seguindo o caminho A no diagrama de fase da fig. 2.1 apresentado no Cap. 2.

Note que a reorientação de spin obtida nos filmes com grafeno são bem diferentes das observadas para filmes de cobalto descobertos. Sem o grafeno, os sistemas apresentam magnetização totalmente paralela a superfície para baixas espessuras de cobalto. Mais ainda, cada sistema se comporta de uma forma peculiar, com reorientações de spin diferenciadas. Ao introduzir a interface grafeno/cobalto, as propriedades magnéticas dos filmes de cobalto se tornam similares (apesar de algumas diferenças na estrutura dos domínios), favorecendo uma alta anisotropia magnética perpendicular. Isto indica que a interface grafeno/cobalto prevalece sobre a interface Co/substrato influenciando fortemente as propriedades magnéticas das camadas de cobalto.

Revisando o que foi dito nas seções anteriores, antes da reorientação de spin é observado um aumento dos domínios magnéticos fora do plano acompanhado do aumento da largura das paredes de Néel. Já num segundo estágio, quando domínios com orientações paralelas ao plano passam a ser observados, ambas as

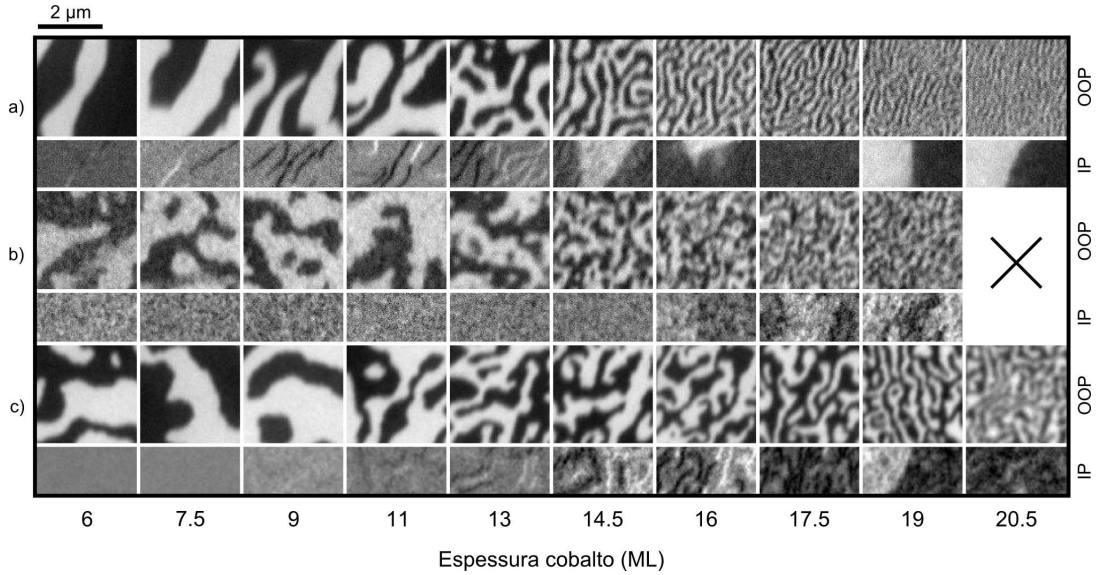


Figura 4.9: Variação da largura e intensidade dos domínios perpendiculares (OOP) e paralelos (IP) ao plano em função da espessura do cobalto para os sistemas: *a*) grafeno/Co/Ru, *b*) grafeno/Co/Pt e *c*) grafeno/Co/Ir. A sequência de imagens mostra domínios OOP que decrescem de tamanho em função da espessura da camada de Co de forma contínua, enquanto que domínios IP surgem somente a partir de certa espessura crítica, de 12 ML para grafeno/Co/Ru, 15,5 ML para grafeno/Co/Pt e 17 ML para grafeno/Co/Ir. Abaixo dessas espessuras as imagens IP indicam somente a presença de paredes de domínios.

Tabela 4.1: Espessuras críticas da camada de Co durante a transição de reorientação de spin, onde OOP representa os domínios perpendiculares ao plano e IP os domínios no plano.

	OOP (d_{c1})	OOP + IP	IP (d_{c2})
grafeno/Co/Ru	12 ML	entre 12 ML a 19 ML	19 ML
grafeno/Co/Ir	17 ML	entre 17 ML a 23 ML	23 ML
grafeno/Co/Pt	15,5 ML	-	> 21 ML

espessuras dos domínios e das paredes de Bloch decrescem até um ponto que se tornam indistinguíveis. Tal transição é larga, se mantendo por cerca de 7 ML e 6 ML para o rutênio e irídio, respectivamente, e acima de 5 ML para a platina, dados mostrados na tab. 4.1 (note que não foi possível obter a transição completa para a platina). Durante a reorientação, observando a orientação do ângulo azimutal da magnetização, vemos que os domínios no plano tendem a uma simetria uniaxial, formando um ângulo de 67° para Ru (mesmo ângulo formado

pelos terraços), em relação a um eixo de referência definido na horizontal, como mostrado na fig. 3.5, e variando de 83° até 55° para o Ir. No último estágio, no qual a magnetização se mantém completamente no plano, os dois sistemas (Ru e Ir) se tornam distinguíveis. Enquanto os domínios no caso com Ru tendem a manterem o mesmo alinhamento com direção dos degraus da superfície (67°), com Ir, os domínios se distribuem uniformemente em todas as direções (veja a inserção na fig. 4.1), de forma semelhante a obtida por Allenspach [113].

Tais comportamentos não são previstos a partir de simulações micromagnéticas reportadas por Vedmedenko e outros [37]. Por elas, não se observa o primeiro estágio, caracterizado pelo aumento dos domínios com orientação perpendicular ao plano. Através de suas simulações, a reorientação de spin tem início a partir da expansão das paredes, que se transformam gradualmente nos domínios. Em nosso caso, não observamos um aumento óbvio dos domínios no plano. Estes parecem aumentar somente sua intensidade. Além disso, Vedmedenko propõem que, durante a transição, os domínios no plano deveriam seguir as direções dos eixos principais dos cristais devido a interação magneto-cristalina. Já ao término da reorientação, os domínios deveriam formar vórtex. Portanto, no caso do Ru, acreditamos que os domínios no plano são alinhados devido a grande densidade de terraços na superfície e tal anisotropia induzida pelos terraços é suficiente para sobrepor a anisotropia magneto-cristalina. Já no caso do Ir, uma possível explicação para o fato dos domínios no plano mudarem seu eixo fácil durante a reorientação seria de que, os terraços e degraus na superfície do Ir não seguem linhas bem definidas. Neste caso, os domínios tenderiam a se alinharem a tais degraus, porém apareceriam com orientações diferentes em cada região da amostra.

A partir das imagens dos domínios magnéticos podemos medir também a variação do ângulo polar θ do vetor de magnetização média das amostras em função da espessura do filme. Porém, uma medida puntual da magnetização poderia levar a resultados errôneos, que não condizem com a amostra como um todo. Sendo assim, extraímos histogramas do ângulo polar para cada espessura do filme de cobalto, de forma a medirmos a distribuição de θ em toda a superfície. Os histogramas são mostrados nas figuras 4.10. Deles, é possível perceber claramente como é suave a reorientação de spin em nossos sistemas, e sem a formação da coexistência de domínios.

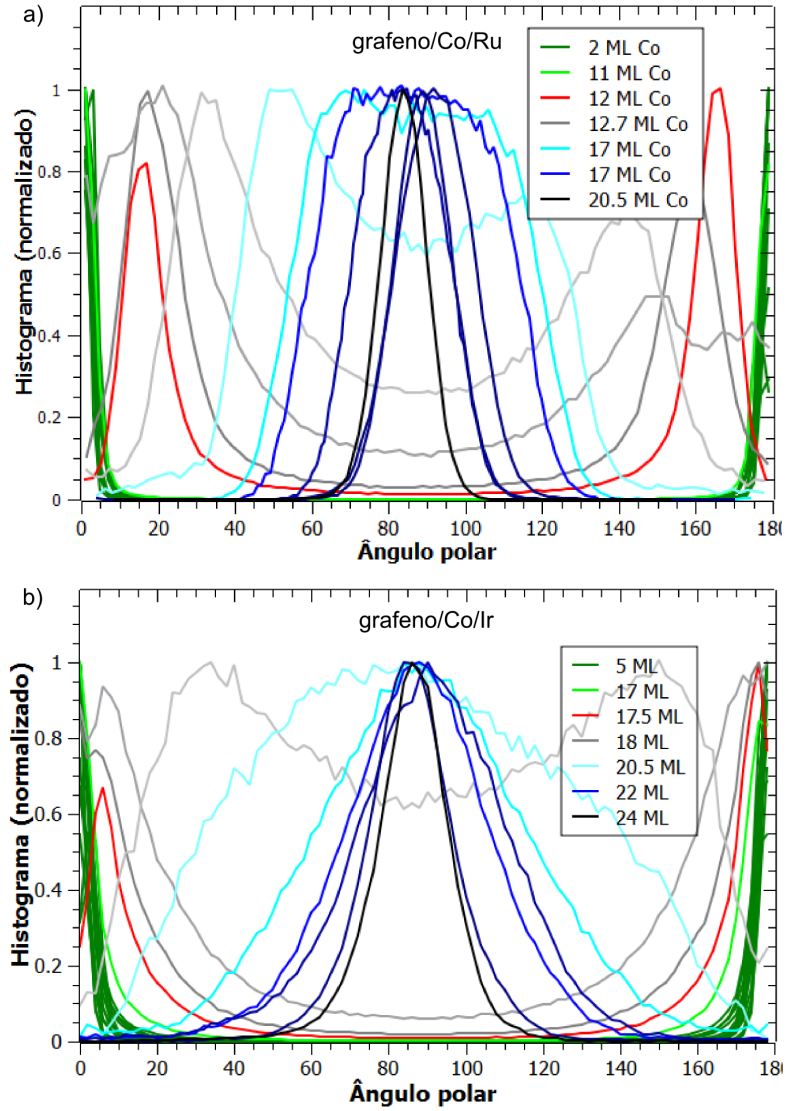


Figura 4.10: Histogramas representando a variação do ângulo polar θ da magnetização para diferentes espessuras de cobalto. a) grafeno/Co/Ru e b) grafeno/Co/Ir.

Com os histogramas em mão, medimos o ângulo θ mais provável a partir de um ajuste por gaussianas de cada pico. Conseguimos, assim, traçar as curvas de θ em função da espessura, como mostrado nas figuras 4.11. Dessas curvas, algumas informações relacionadas a natureza da reorientação de spin podem ser extraídas, bem como uma estimativa da constante de anisotropia de superfície de primeira ordem.

Tabela 4.2: Valores para a anisotropia uniaxial de superfície de primeira ordem calculada a partir de modelos colineares (eq. 2.24 e 2.25) e não colineares (eq. 4.6 e 4.7). Foram utilizados os seguintes valores de *bulk* para o cobalto [25, 36, 95, 114, 115]: $M_S = 1422 \text{ emu/cm}^3$, $K_B^u = 4,12 \text{ erg/cm}^3$, $A = 1,3 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$, $K_{1\text{Co}/\text{Ru}}^u = 0,5 \text{ erg/cm}^2$, $K_{1\text{Co}/\text{Ir}}^u = 0,8 \text{ erg/cm}^2$ e $K_{1\text{Co}/\text{Pt}}^u = 0,58 \text{ erg/cm}^2$. Valores em erg/cm^2 .

	magnetização colinear		magnetização não-colinear	
	K_{1S}^u	$K_{1g/\text{Co}}^u$	K_{1S}^u	$K_{1g/\text{Co}}^u$
grafeno/Co/Ru	2,06	1,56	2,51	2,01
grafeno/Co/Ir	2,92	2,12	2,76	1,96
grafeno/Co/Pt	2,66	2,08		

A partir das espessuras críticas para os sistemas estudados, dadas por: $d_{c1} = 12 \text{ ML}$ e $d_{c2} = 19 \text{ ML}$ para o Ru, $d_{c1} = 17 \text{ ML}$ e $d_{c2} = 23 \text{ ML}$ para o Ir e $d_{c1} = 15,5 \text{ ML}$ para a Pt, estimamos o valor para a K_{1S}^u . Os valores obtidos estão listados na tabela 4.2. Considerando que as duas interfaces grafeno/Co e Co/substrato contribuem para constante de anisotropia de superfície, podemos escrever: $K_{1S}^u = K_{1g/\text{Co}}^u + K_{1\text{Co}/\text{sub}}^u$. Sabendo que: $K_{1\text{Co}/\text{Ru}}^u = 0,5 \text{ erg/cm}^2$ [114], $K_{1\text{Co}/\text{Pt}}^u = 0,58 \text{ erg/cm}^2$ [16] e $K_{1\text{Co}/\text{Ir}}^u = 0,8 \text{ erg/cm}^2$ [16], determinamos então que a interface grafeno/Co deve contribuir com uma anisotropia entre $1,6 \text{ erg/cm}^2$ a $2,1 \text{ erg/cm}^2$, caso a magnetização seja uniforme e não haja nenhuma outra anisotropia presente. Este valor é maior do que o estimado inicialmente por Rougemaille e outros [25], e ainda maior do que a contribuição de interfaces de cobalto com metais pesados como Au, Ir, Pt, Ru, que possuem acoplamento spin-órbita elevado, sugerindo uma forte contribuição dessa interface para o favorecimento de uma magnetização perpendicular ao plano. Porém, um cálculo direto das anisotropias usando 2.24 deve ser feito com cuidado, nem sempre levando a resultados corretos. Isso porque a energia expressa pela equação 2.21 pode não descrever totalmente o sistema estudado.

Como apontado por Miyawaki e outros [81] e discutido na seção 4.1, o descasamento do parâmetro de rede entre a camada de cobalto e o substrato pode gerar uma anisotropia magneto-elástica K^{ME} adicional ao sistema. Neste caso,

a anisotropia efetiva K_1^{ef} expressa pela equação 2.22 deve ser substituída por:

$$K_1^{ef} = K^{ME} + K_1^u - 2\pi M_s^2. \quad (4.4)$$

Para o caso específico de filmes de cobalto depositados sobre rutênio, $K^{ME} = 3,38 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, sendo que esse valor aumenta a medida que a espessura de Co diminui [81]. Desconsiderando a dependência com espessura de K^{ME} , estimamos então que $K_{1g/Co}^u = 0,63 \text{ erg/cm}^2$, valor significativamente menor do que o obtido anteriormente, sugerindo que o grafeno contribui para o aumento da PMA de forma semelhante ao substrato.

No entanto, mesmo após a adição da anisotropia magneto-elástica, independentemente do K_1^{ef} utilizado, a partir da eq. 2.23 é impossível obter um ajuste adequado para descrever os resultados experimentais, como podemos notar pela fig. 4.11. Isso porque nosso resultado não parece seguir o comportamento em d de acordo com uma função tipo arco-seno. Observe que, principalmente no extremo onde $d = d_{c2}$, θ varia continuamente em função de d , ao contrário do previsto pela eq. 2.23. Inicialmente, poderia se pensar que esta distorção é provocada pela magnetização das paredes de domínio que se alinham paralelas a superfície. Porém, como também é mostrado na fig. 4.11, mesmo se removermos a contribuição das paredes para o ângulo polar ainda sim percebemos uma discrepância entre os resultados experimentais e o previsto teoricamente.

Uma possível explicação para tal divergência seria o aparecimento de não-uniformidades no vetor de magnetização lateralmente e/ou em função da espessura. No formalismo adotado para o estudo da reorientação de spin descrito pela eq. 2.21, válido somente quando o vetor de magnetização é uniforme em todas as direções, o estado de magnetização inclinada só existe devido à contribuição de termos de segunda ordem (K_2^u) na anisotropia magnética (vide eq. 2.23). Porém, isto não será verdade caso o vetor de spin seja não-colinear [116], onde o vetor pode assumir diferentes orientações para diferentes sítios na rede cristalina ou camadas atômicas. Neste caso, termos de primeira ordem seriam suficientes para descrever uma transição de reorientação de spin através de estados inclinados, já os termos de ordem superior sendo responsáveis pela extensão da transição.

O magnetismo não-colinear pode surgir a partir de diversos efeitos. A ru-

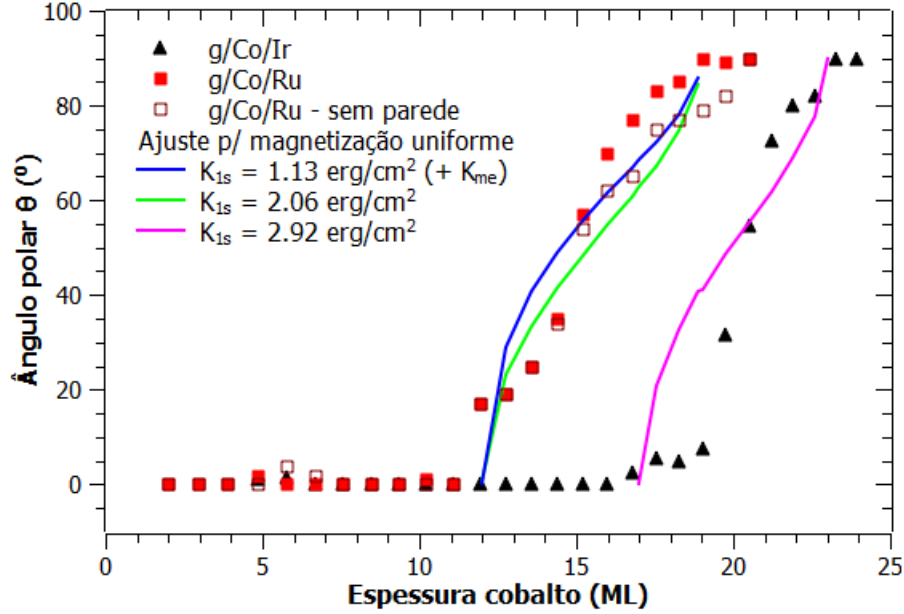


Figura 4.11: Ângulo polar θ do vetor da magnetização em função da espessura do cobalto.

gosidade da superfície, degraus ou a mera existência da superfície ou interface podem gerar não-colinearidades no vetor de magnetização [90]. Por exemplo, como apontado por Stupakiewicz e outros [117], uma anisotropia adicional induzida por degraus na superfície de filmes de cobalto faz com que a variação do ângulo polar θ em função da espessura se comporte de forma diferente da esperada (eq. 2.23), gerando uma transição muito mais suave semelhante a observada em nossos experimentos. Porém, como descrito nas seções anteriores, somente no sistema grafeno/Co/Ru observamos uma influência clara de tais degraus na orientação dos domínios magnéticos. Logo, mesmo que uma não-colinearidade seja induzida pelos degraus neste sistema, esta não deve ser a dominante no sistema, já que o sistema com substrato de irídio também apresenta uma discrepância entre teoria e experimento.

Como apontado por Decker e outros [85], em sistemas como grafeno/Co/Ir com alta corrugação do grafeno, formando os padrões de Moiré devido ao desca-
 samento do parâmetro de rede com o substrato, calcula-se um momento magnético total induzido no grafeno dependente do sítio no qual o cobalto se localiza. Isto resulta então numa magnetização não-colinear variando lateralmente na superfície.

Tal fenômeno não é detectável através de medidas via SPLEEM, dado que o padrão de Moiré exibe periodicidade da ordem de $\approx 25 \text{ \AA}$, valor muito abaixo da resolução do microscópio, de $\approx 10nm$. De qualquer forma, esta não uniformidade deve ser isotrópica na superfície. Assim, acreditamos que a magnetização média de superfície não deveria ser fortemente afetada por este efeito.

Devemos considerar também a possibilidade do vetor de magnetização variar de forma não linear dentro do filme de cobalto. Na maioria dos casos, mesmo que a superfície favoreça que a magnetização se alinhe perpendicularmente ao plano e a interação dipolar force a um alinhamento paralelo ao plano, a direção magnética prefere um arranjo colinear. Porém, em alguns casos isso não é verdade e o estado de magnetização seguirá um arranjo não-colinear entre esses dois estados extremos [90]. Normalmente, comportamentos não-uniformes da magnetização são visíveis quando o sistema possui dimensão (no caso a espessura de Co) maior do que o comprimento de troca [118], definido por:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{2\pi M_S^2 - K_B^u}}, \quad (4.5)$$

onde A é a constante de rigidez de troca (*exchange stiffness*).

Utilizando valores referente ao cobalto em volume: $M_S = 1422 \text{ emu/cm}^3$, $A = 1,3 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$ e $K_B^u = 4,12 \text{ erg/cm}^3$, estimamos $l_{ex} = 39 \text{ \AA} \approx 19 ML$. Valor muito próximo da espessura de nossos filmes.

Uma descrição detalhada de sistemas não-colineares normalmente é feita a partir de simulações, dado que, na maioria dos casos, não é possível obter expressões analíticas que descrevem, por exemplo, a variação de θ em função da espessura. Mesmo assim, é possível estimar a constante de anisotropia de superfície de primeira ordem a partir da definição de duas espessuras críticas delimitando a transição, de forma semelhante a feita para o caso colinear, dadas por [119]

$$a_{c1} = \sqrt{\frac{A}{2\pi M_S^2 - K_B^u}} \tan^{-1} \left(\frac{K_{1S}^u}{\sqrt{A(2\pi M_S^2 - K_B^u)}} \right), \quad (4.6)$$

$$a_{c2} = \sqrt{\frac{A}{2\pi M_S^2 - K_B^u}} \tanh^{-1} \left(\frac{K_{1S}^u}{\sqrt{A(2\pi M_S^2 - K_B^u)}} \right). \quad (4.7)$$

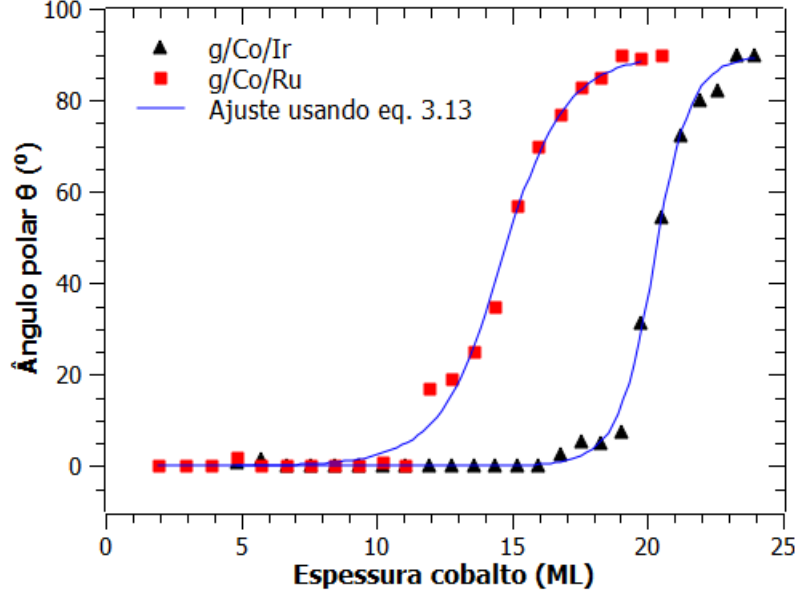


Figura 4.12: Ajuste da variação do ângulo polar θ de acordo com a eq. 4.8.

Calculando K_{1S}^u a partir de a_{c2} e então determinando a_{c1} a fim de compará-lo com o valor medido, temos que $K_{1g/Co}^u \approx 1,95 \text{ erg/cm}^2$, valor próximo ao obtido anteriormente para o caso colinear e desconsiderando efeitos magneto-elásticos e ainda $a_{c1-Ru} = 12,5 \text{ ML}$ e $a_{c1-Ir} = 13,5 \text{ ML}$, valor subestimado para o caso do irídio. É interessante destacar ainda que a partir de uma aproximação ainda mais restrita, a qual considera a existência de somente uma interface, uma expressão para θ pode ser derivada [118]:

$$\theta(z) = \tan^{-1} \left[\sinh \left(\frac{a_0 + z}{l_{ex}} \right) \right] + \frac{\pi}{2}. \quad (4.8)$$

Ajustando nossos dados experimentais a partir da eq. 4.8 (vide fig. 4.12), percebemos um acordo muito maior do que o obtido anteriormente ao se utilizar funções do tipo arco-seno, o que fortalece a evidência de estados não-colineares.

Finalmente, como mencionado na seção anterior, os sistemas aqui estudados apresentam ainda a interação Dzyaloshinskii–Moriya induzida pela interface Co/substrato e possivelmente também pela interface grafeno/Co, contribuindo para uma mudança na energia total do sistema. Tal interação também pode influenciar na reorientação de spin, tornando-a mais suave, como pode ser inferido a

partir de resultados de simulações de Monte Carlo feitas por Chen e outros [102]. No entanto, a real influência da DMI no estudo da transição de reorientação de spin ainda é um problema em aberto e foge do escopo do presente trabalho.

4.4 Efeitos térmicos e do processo de intercalação na SRT

Até o momento, discutimos algumas das propriedades magnéticas presentes nos filmes de cobalto intercalados sobre grafeno, porém nada ainda foi dito sobre o comportamento do cobalto antes do processo de intercalação, bem como possíveis efeitos de interdifusão e da temperatura.

Como apontando em trabalhos recentes por Donati e outros [8, 88], a magnetização de ilhas de cobalto crescidas sobre o grafeno antes do processo de intercalação possui comportamento diferenciado entre cada substrato. Enquanto o cobalto sobre grafeno/Ir e grafeno/Pt possui eixo fácil de magnetização paralelo ao plano, somente para Co/grafeno/Ru se observa uma indução de uma magnetização perpendicular a superfície. Mais ainda, os momentos magnéticos calculados para Co/grafeno/Ir são mais fracos dos que para Co/grafeno/Pt. Tais resultados indicam que, neste caso, a interface grafeno/substrato possui um papel muito mais relevante nas propriedades magnéticas do cobalto, dado que a hibridização é mais forte entre grafeno/Ru e mais fraca entre grafeno/Pt.

Esse efeito também é observado em nossos experimentos. Após a deposição de somente uma camada de cobalto não há nenhum contraste magnético antes ou após a intercalação. Porém, ao crescermos uma segunda camada de cobalto, com a primeira já intercalada (tendo assim 1ML-Co/grafeno/1ML-Co/substrato), domínios perpendiculares ao plano são observados somente ao utilizarmos o rutênio, como indicado na fig. 4.13. Já ao utilizar os outros substratos, o contraste magnético só é visível após a intercalação (para a platina, os domínios só se tornam evidentes após a deposição e intercalação de 5 ML de cobalto).

É importante destacar também que, até o presente momento, a maioria dos materiais crescidos sobre o grafeno, independentemente do substrato utilizado, crescem em forma de ilhas [67]. O mesmo acontece para o caso da deposição

de Co. Porém, após a intercalação estas ilhas tendem a se coalescer formando camadas uniformes entre o grafeno e o substrato. Tal propriedade induzida pelo grafeno é memorável, dado que o crescimento epitaxial camada por camada é exclusiva de alguns sistemas.

Podemos determinar ainda como os domínios magnéticos surgem na superfície durante o processo de intercalação. Para isso, coletamos uma série de imagens durante o processo de intercalação, logo após o aquecimento ser desligado. Observamos que, inicialmente, os domínios crescem formando faixas somente em algumas regiões (fig. 4.14) enquanto que o restante da amostra ainda é paramagnética. Provavelmente, a direção das faixas seguem as bordas dos terraços na superfície do cristal, e então crescem seguindo uma direção perpendicular aos degraus, como pode ser visto na sequência de imagens. Isto sugere então que em nossos experimentos o processo de intercalação se dá através de defeitos do grafeno nas bordas dos terraços, como também observado por Decker, Xia e outros [85, 120].

Durante os vários processos de intercalação, os quais submetemos a amostra a vários ciclos de *annealing*, pode-se perguntar se este aquecimento poderia cau-

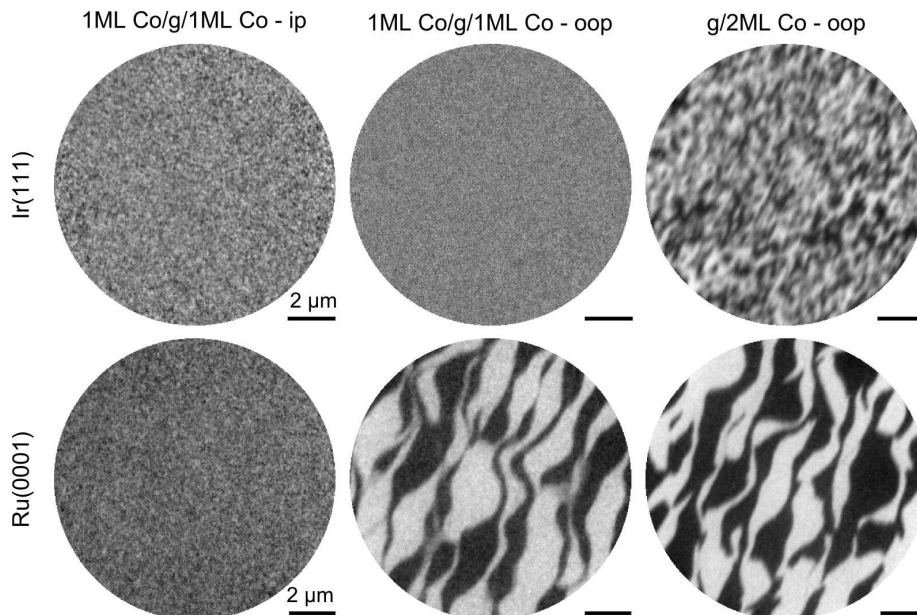


Figura 4.13: Imagens dos domínios magnéticos no plano (ip) e perpendiculares (oop) antes e após a intercalação.

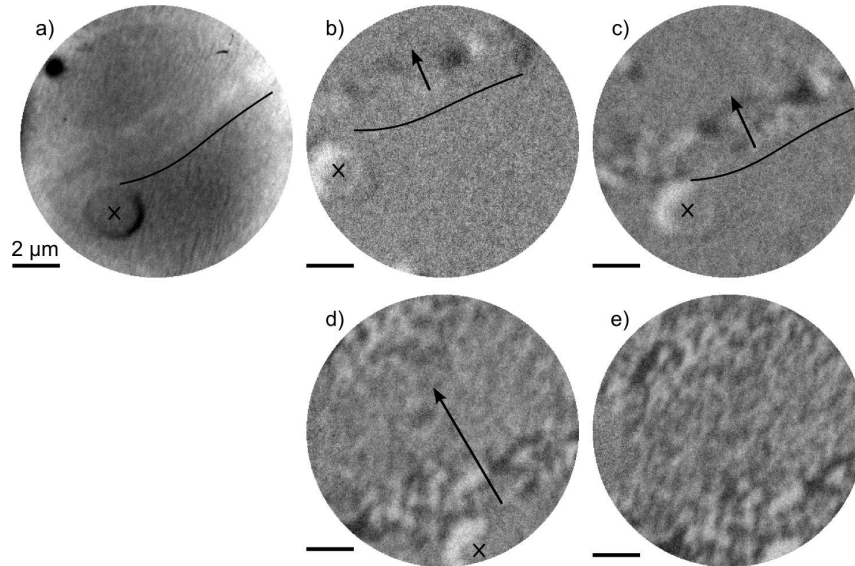


Figura 4.14: Evolução dos domínios perpendiculares durante o processo de intercalação de 2 ML de cobalto ao utilizar substrato Ir(111). *a)* Topografia do cristal via LEEM, *b)* $T = 503 K$, $t = 360 s$, *c)* $T = 423 K$, $t = 480 s$, *d)* $T = 359 K$, $t = 720 s$ e *e)* $T = 338 K$, $t = 900 s$. A linha e o X marcado nas figuras são para indicar uma mesma posição na superfície do cristal, logo acima de um degrau de superfície, como mostrado em *a)*. Nas imagens SPLEEM seguintes, um contraste magnético é observado, indicando a formação de domínios a partir do degrau.

sar um processo de interdifusão do cobalto nos substratos utilizados. De fato, possíveis processos de interdifusão devem ser investigados com cuidado, pois poderia induzir a uma estimativa errada da espessura final dos filmes de cobalto, superestimando então o efeito do grafeno na reorientação de spin da camada magnética.

A partir de cálculos da energia de segregação de superfície realizado por Ruban e outros [121], que sintetizam o possível comportamento do Co sobre Ru, Ir e Pt, vemos que dos três substratos, o rutênio é o que menos favorece a difusão do cobalto. Sobre Ru, Co tende a segregar. Já para o Ir e Pt, é determinado que o cobalto possui uma leve tendência a se difundir sobre o irídio, enquanto que sobre a platina essa tendência é acentuada. Ferrer e outros [122] mostram também a formação de ligas de superfície de CoPt após *annealing* à $553 K$. Porém, em nossos experimentos não observamos nenhuma evidência clara da interdifusão do cobalto nos substratos, a partir de análises via XPS (espectroscopia de fotoelétrons de raios X) e AES (espectroscopia de elétrons Auger). Como indicado na fig. 4.15,

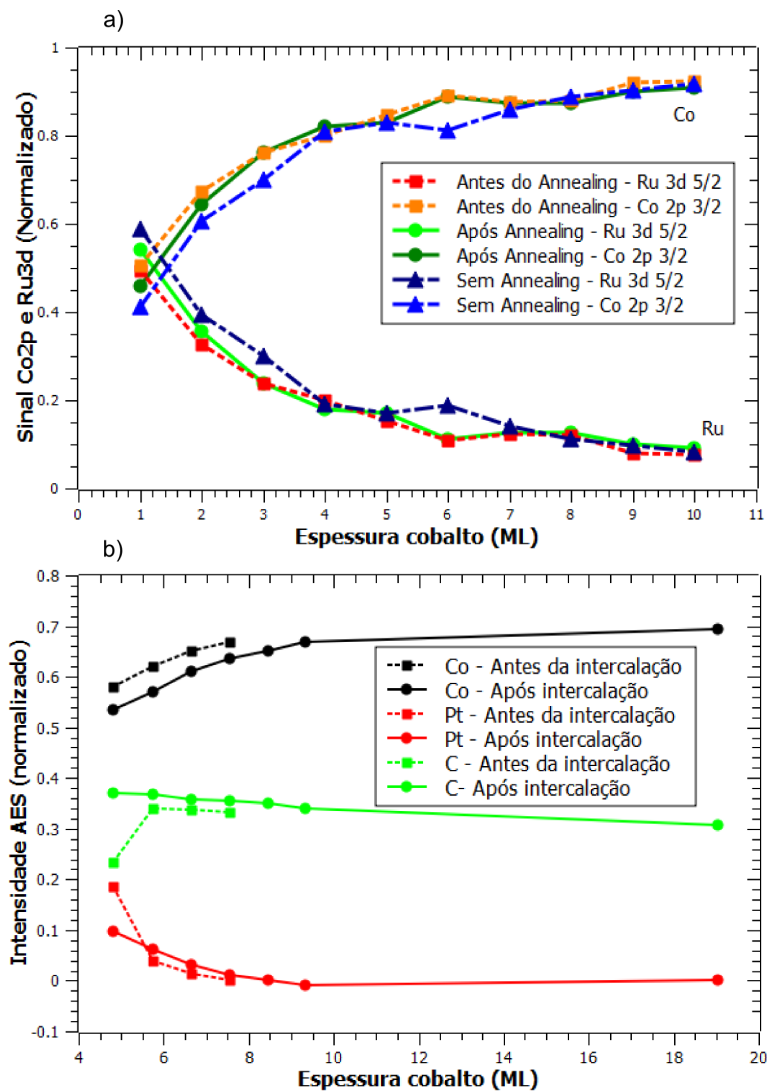


Figura 4.15: *a)* Medidas de XPS antes e após o processo de *annealing* no sistema Co/Ru. Também é mostrada medidas de XPS em amostra sem passar por nenhum tratamento térmico. *b)* Medidas AES antes e após o processo de intercalação de cobalto no sistema grafeno/Co/Pt(111).

vemos que a intensidade do pico de cobalto (substrato) segue um crescimento (decaimento) exponencial, como o esperado para o crescimento camada por camada. Mais ainda, as intensidades dos mesmos picos se mantem praticamente inalteradas antes e após o aquecimento no caso do Co/Ru. Para o sistema Co/Pt, a intensidade do pico de Co se mantem estável, porém, observa-se ainda uma pequena queda da intensidade do pico de carbono. Esta queda pode indicar um

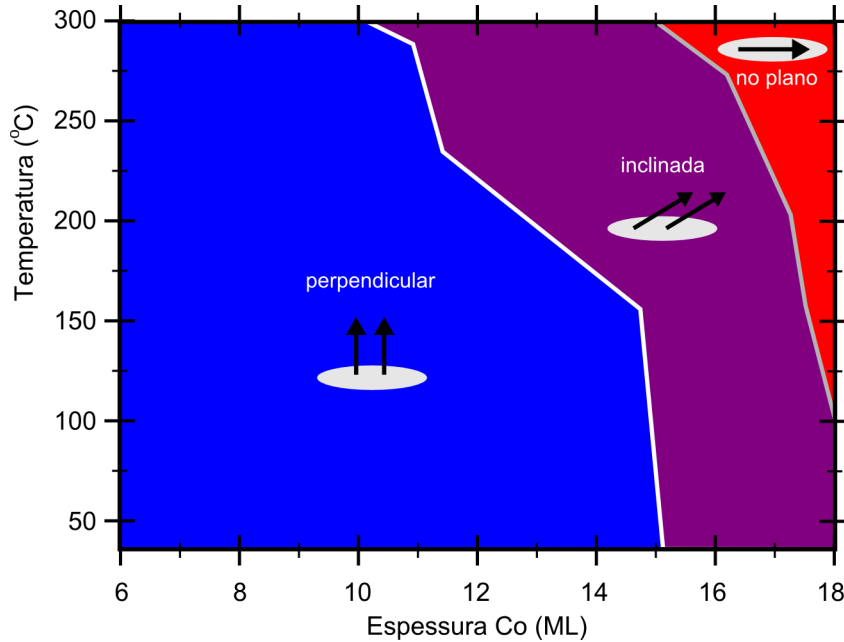


Figura 4.16: Diagrama de fase para o sistema grafeno/Co/Pt(111).

deslocamento do pico de carbono devido a uma mudança estrutural que ocorre no grafeno após a intercalação, de forma semelhante a indicada por Pacilé e outros [79], já que a interação entre grafeno/Co e grafeno/Pt são diferentes. Este efeito pode indicar ainda que ao final do processo nem todo cobalto é intercalado, fato que não é observado nos outros sistemas. Já o sistema Co/Ir, cujos resultados não são mostrados no presente trabalho, seguem o mesmo comportamento, e a difusão do cobalto só é observada após *annealing* à 1173 K [25]. Portanto, acreditamos que as espessuras estimadas para os filmes de cobalto usadas neste trabalho são reais, mas medidas direta das mesmas ainda são necessárias.

Finalmente, discutiremos o efeito da temperatura na reorientação de spin. Como vimos até o momento, uma magnetização perpendicular ao plano é observada em todos os sistemas até uma larga faixa de espessura. Porém, também é de grande interesse determinarmos a estabilidade da magnetização em função da temperatura. Para tal, obtemos um diagrama de fase para o sistema grafeno/Co/Pt com a variação da temperatura até 573 K (fig. 4.16). Dele percebemos que a magnetização perpendicular a superfície é estável mesmo para altas temperaturas. Em 573 K estados de magnetização inclinada surgem somente a

partir de 11, ML de cobalto, e se torna exclusivamente no plano ao atingir 15 ML. Fato semelhante a este ocorre também ao se utilizar o substrato de irídio [123] e acreditamos que o mesmo acontece para o rutênio.

Capítulo 5

Propriedades estruturais e magnéticas de ligas de FeCo crescidas sobre $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$

Introdução

Filmes finos de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ são conhecidos pela alta magnetização de saturação e energia de anisotropia magnética. De acordo com Burkert e outros [18], sua M_S e a MAE podem ultrapassar em até 50 % os valores obtidos para ligas normalmente utilizadas, como FePt, atingindo valores para a anisotropia uniaxial K_u de aproximadamente $1,0 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ e $M_S \approx 1600 \text{ emu/cm}^3$ para razão entre eixos $c/a = 1,20 - 1,25$ e concentração de 60 % de cobalto.

Neste contexto, alguns grupos cresceram com sucesso filmes epitaxiais de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ quimicamente desordenados sobre diferentes substratos FCC como: Ir(001), Rh(001) e Pd(001) [26, 27, 28, 124, 125]. Como tais substratos possuem um parâmetro de rede maior do que o do Co e Fe, os filmes de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ têm seus parâmetros de rede expandidos ao longo do plano, resultando em uma contração na direção do eixo c , e razão c/a menor do que $\sqrt{2}$. Seus resultados mostram a indução de uma anisotropia magnética perpendicular (PMA) para filmes com distorções entre $1,13 \leq c/a \leq 1,24$. Os melhores resultados são obtidos ao se utilizar o substrato de Rh ($c/a = 1,24$), onde a PMA é obtida

para concentrações de cobalto entre 35 % a 65 % e com espessura máxima de 15 monocamadas em temperatura ambiente. Já para distorções na rede cristalina menores, a PMA é encontrada somente para faixas mais restritas da concentração de cobalto, próximas a 50 % e para menores espessuras.

No entanto, mesmo com distorções tetragonais e concentrações dentro dos limites previstos, os valores determinados experimentalmente para K_u ainda estão abaixo dos esperados teoricamente, da ordem de $108 \mu\text{eV}/\text{atomo}$ para FeCo/Pd (001), a metade do previsto [27]. Recentemente, uma possível explicação para esta discrepância foi dada. Estudos teóricos indicam que, além da ordem estrutural, o ordenamento químico de tais filmes também é de fundamental importância, onde valores 3 a 4 vezes maiores para a anisotropia uniaxial podem ser encontrados quando comparados com ligas aleatórias (ou soluções sólidas) de FeCo [126, 127, 128]. Para isso, as camadas de FeCo deveriam possuir uma estrutura $L1_0$, além do empacotamento tipo FCT. Nesta estrutura, para $Fe_{50}Co_{50}$, os átomos de ferro e cobalto ocupam camadas distintas, podendo então ser produzidos a partir da deposição alternada de Fe e Co. Mais ainda, idealmente, esta liga deveria possuir parâmetro de rede lateral de aproximadamente $a \approx 2,64 \text{ \AA}$, porém, com razão entre eixos de $c/a \approx 1,25$.

Uma forma de produzir filmes de FeCo com este parâmetro de rede, seria a partir de seu crescimento epitaxial sobre substratos de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$. De fato, é conhecido que esta superfície possui estrutura $L1_2$ em *bulk* com parâmetro de rede lateral $a = 2,65 \text{ \AA}$ [129, 130, 131]. Porém, apesar deste substrato ser largamente utilizado como base para crescimento de filmes epitaxiais, sua estrutura atômica de superfície ainda não é totalmente conhecida, sendo que, fenômenos como relaxação, corrugação e segregação presentes nesta superfície podem alterar de forma significativa as propriedades magnéticas na interface em contato com camada ferromagnética. Por exemplo, a segregação de ouro nas primeiras camadas atômicas desta superfície podem favorecer ao aumento da PMA [132, 133]. Logo, parte deste trabalho será dedicado à caracterização estrutural de superfície de monocristais de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$, via difração de elétrons de baixa energia.

Partindo de tal idéia, Ohtsuki e outros [134] investigaram o crescimento de ferro e cobalto sobre Cu_3Au (com $a = 2,66 \text{ \AA}$) a partir da deposição alternada de até 11 monocamadas. Seus resultados indicam uma transição estrutural nos

filmes de FeCo entre 2 e 9 ML, que provavelmente apresentam estrutura $L1_0$, como desejado. Porém, o parâmetro de rede vertical não é investigado. Além disso, medidas magnéticas são apresentadas somente para filmes com 11 monocamadas, possuindo magnetização completamente no plano de superfície. Portanto, é de interesse estudar o comportamento desses filmes para espessuras menores, no qual uma magnetização perpendicular à superfície pode se tornar evidente, como será demonstrado neste trabalho.

5.1 Estrutura atômica de superfície do monocristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$

A estrutura das primeiras camadas atômicas do cristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ foi determinada via LEED para a superfície preparada por dois métodos diferentes, com o objetivo de testar possíveis influências do método de preparação da superfície ou da história do monocristal na estrutura, como descrito na seção 3.4.

O cálculo das curvas $I(V)$'s foi realizado utilizando o pacote SATLEED [135]. Foram testados diversos modelos, todos eles compatíveis com a simetria apresentada pelo padrão LEED. Dentre eles, os principais foram: *modelo A* - primeira camada com terminação de 50 % de átomos de cobre e de ouro em sítios substitucionais e segunda camada com 100 % de cobre; *modelo B* - semelhante ao modelo A, porém apresentando uma falha de empilhamento entre a primeira e a terceira camada; *modelo C* - primeira camada com terminação em cobre; *modelo D* - semelhante ao modelo C, porém apresentando uma falha de empilhamento entre a segunda e a quarta camada; *modelo E* - primeira camada com 50 % de átomos de ouro em sítios tipo *hollow*; *modelo F* - primeira camada com 50 % de átomos de ouro em sítios tipo *top*; *modelo G* - primeira camada com 100 % de átomos de ouro. O fator de confiabilidade de Pendry (R_P) de todos os modelos são apresentados na tabela 5.1 (quanto menor R_P maior o acordo entre teoria e experimento).

A partir da tabela 5.1, podemos perceber que ambos experimentos apresentaram resultados muito semelhantes e geraram uma mesma estrutura final. Isso indica que a estrutura atômica de superfície desse cristal independe da temperatura

Tabela 5.1: Fator-R de Pendry para os principais modelos testados para a superfície de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$.

Modelos estruturais	R_P final - Exp 1	R_P final - Exp 2
Modelo A - subs.	$0,56 \pm 0,08$	$0,49 \pm 0,07$
Modelo B - subs. c/ falha	$0,33 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,04$
Modelo C - term. em Cu	$0,57 \pm 0,08$	$0,58 \pm 0,08$
Modelo D - term. em Cu c/ falha	$0,54 \pm 0,08$	$0,56 \pm 0,08$
Modelo E - hollow	$0,55 \pm 0,08$	$0,58 \pm 0,08$
Modelo F - top	$0,62 \pm 0,09$	$0,65 \pm 0,09$
Modelo G - term. em Au	$0,66 \pm 0,09$	$0,7 \pm 0,1$
Modelo B - Refinamento final	$0,24 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,03$

de *annealing* atingida e também independe da história do cristal. Vemos também que o *modelo A*, representando o modelo mais óbvio e normalmente reportado pela literatura [136], não descreve nossos experimentos de forma satisfatória. A partir dessa primeira otimização da estrutura, o *modelo B* é claramente mais promissor, com a falha de empilhamento entre a primeira e terceira camada. Modelo que nunca foi reportado até o momento.

No segundo passo de otimização da estrutura, utilizando o *modelo B*, determinamos a temperatura de Debye de superfície para o ouro e o cobre. Sendo elas: $\Theta_{Au} = (180 \pm 60) K$ e $\Theta_{Cu} = (340 \pm 70) K$, que podem ser obtidos a partir do cálculo das amplitudes das matrizes de espalhamento [40]. Valores muito próximos dos esperados para *bulk*: $\Theta_{Au-bulk} = 165K$ e $\Theta_{Cu-bulk} = 343K$ [145].

No último processo de otimização, utilizamos a aproximação ATA (*Average t-matrix approximation*) [146] para determinamos a concentração de ouro nas primeiras camadas de superfície. Nesta aproximação, a desordem química é incorporada indiretamente em cada camada modelando a liga com camadas ordenadas, mas com o espalhamento atômico descrito por uma matriz-*t* de espalhamento efetiva, calculada a partir de uma média ponderada das matrizes-*t* de cada elemento presente na liga. Dela, observamos um pequeno enriquecimento da superfície por ouro na primeira camada, onde há cerca de 60 % de átomos de ouro na superfície, ao invés dos esperados 50 %.

Os parâmetros estruturais obtidos para o melhor modelo são indicados na

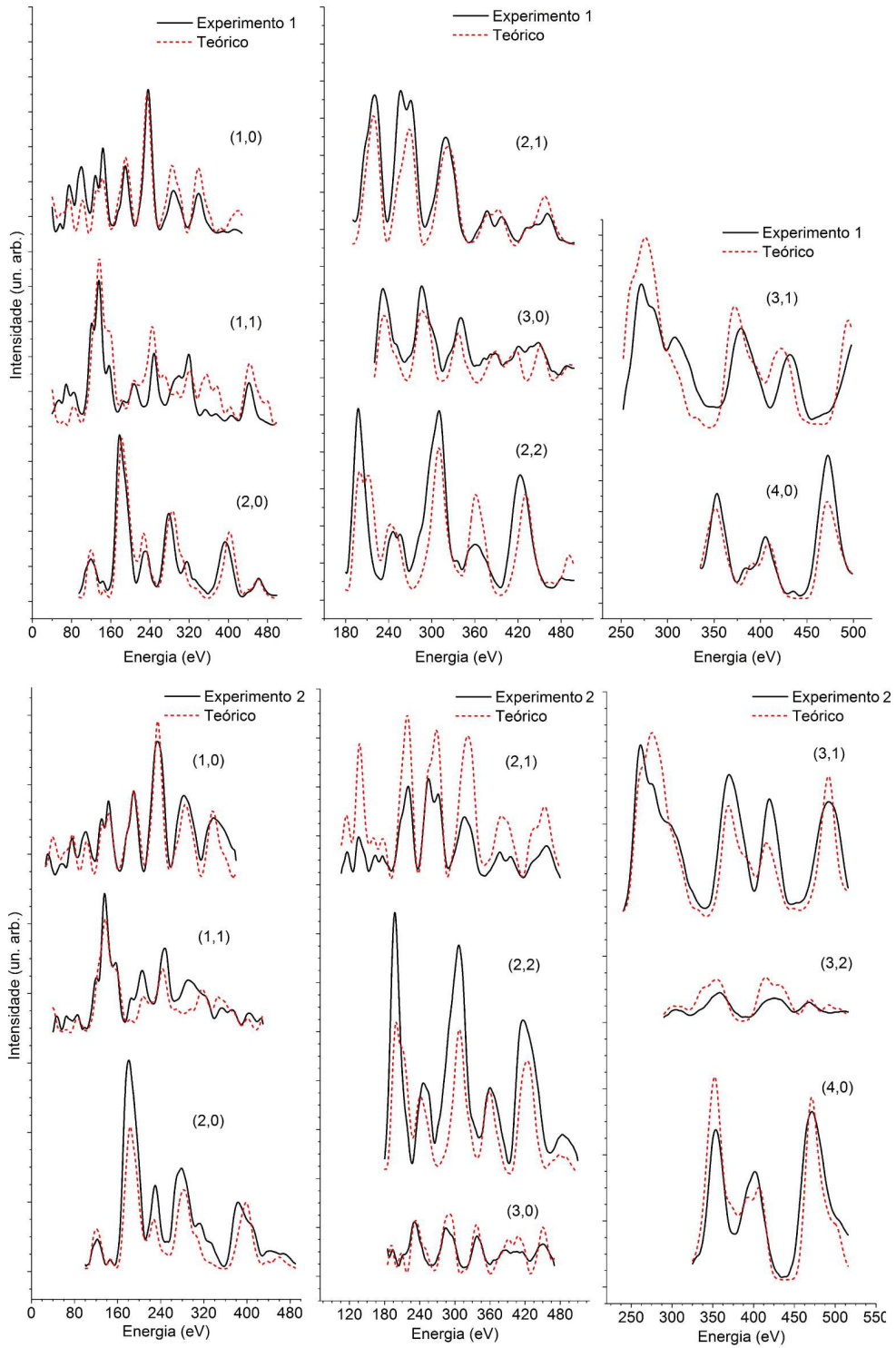


Figura 5.1: Curvas I(V)'s experimentais e teóricas obtidas para ambos experimentos.

Tabela 5.2: Comparação das distância entre planos e de corrugação em Å obtidas nesse trabalho para o modelo B via LEED e DFT com outros resultados teóricos e experimentais referente a superfície do Cu₃Au(001). Os deslocamentos são definidos como mostrado na fig. 5.2.

	Δ_{\perp}^1	Δ_{\perp}^3	d_{12}	d_{23}
LEED (este trab.) ¹	0,09 ± 0,03	0,02 ± 0,03	1,85 ± 0,02	1,86 ± 0,02
LEED (este trab.) ²	0,09 ± 0,02	0,03 ± 0,03	1,84 ± 0,02	1,85 ± 0,02
DFT (este trab.) ³	0,19 ± 0,03	0,02 ± 0,01	1,89 ± 0,02	1,96 ± 0,02
DFT (este trab.) ⁴	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,05	1,87 ± 0,03	1,94 ± 0,02
Teórico	0,122[136], 0,149[137], 0,13[138] ⁵ , 0,18[139], 0,18[140], 0,25[141]	0,018[138] ⁵	1,866[138] ⁵ , 1,811[139], 1,814[141], 1,909[137], 1,945[140]	1,87[140], 1,937[138] ⁵
Experimental	0,12 ± 0,01[142], 0,04 ± 0,04[143], 0,1[144]	-	-	-
	d_{34}	d_{45}	d_{56}	
LEED (este trab.) ¹	1,89 ± 0,02	1,86 ± 0,03	1,87 ± 0,05	
LEED (este trab.) ²	1,89 ± 0,03	1,85 ± 0,05	1,89 ± 0,09	
DFT (este trab.) ³	1,95 ± 0,02	1,96 ± 0,02	1,95 ± 0,02	
DFT (este trab.) ⁴	1,94 ± 0,01	1,94 ± 0,03	1,93 ± 0,03	
Teórico	-	-	-	
Experimental	-	-	-	

tabela 5.2, bem como as curvas I(V)'s para ambos experimentos são mostradas nas figs. 5.1. Já um esquema da estrutura tipo $L1_2$ esperada é mostrado na fig. 5.2. Observamos uma corrugação no primeiro plano, onde os átomos de ouro ficam 0,09 Å acima dos átomos de cobre, e uma pequena corrugação no terceiro plano, de 0,02 Å. Nas distâncias entre planos, há uma contração de 0,035 Å entre a primeira e segunda camada e uma contração de 0,025 Å entre a segunda e a terceira camada. Já entre camadas inferiores, a distância entre planos permanece próxima ao valor de *bulk* ($d_{bulk} = 1,875$ Å). Lateralmente, o parâmetro de rede não apresentou alterações, se mantendo com seu valor de *bulk* ($c_{bulk} = 3,75$ Å,

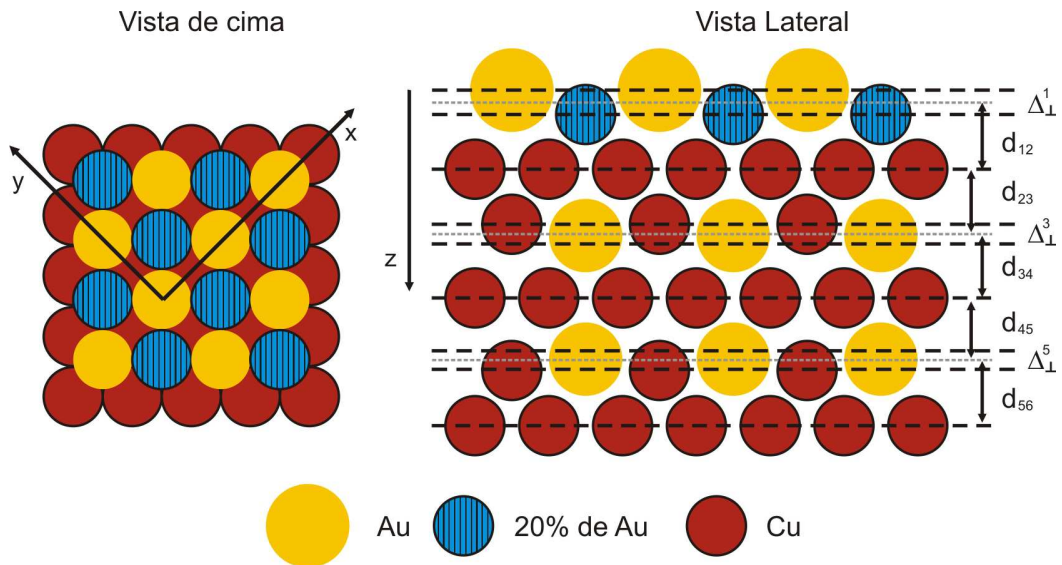


Figura 5.2: Estrutura da superfície (001) do Cu_3Au referente ao nosso melhor modelo mostrando uma falha de empilhamento entre a primeira e a terceira camada. Os valores das distâncias entre planos e de corrugação são indicados na tabela 5.2.

ou o parâmetro de rede lateral $a = 2,65 \text{ \AA}$).

Finalmente, através de uma colaboração com grupos teóricos de cálculos de estrutura eletrônica da UFMG e da UFRJ, fomos capazes ainda de comparar nossos resultados experimentais com cálculos por primeiros princípios, como também indicado na tab. 5.2. Maiores detalhes sobre os cálculos são obtidos em [147]. De uma forma geral, obtivemos um ótimo acordo entre experimento e teoria, no qual o mesmo comportamento de corrugação e relaxação nas primeiras camadas foi obtido e também a tendência de segregação de ouro na primeira camada. Mais ainda, observamos que a estrutura com a mesma falha de empilhamento entre a primeira e a terceira camada possui energia de formação ligeiramente inferior ao modelo padrão. Isto indica que esta falha deve estar sempre presente na face (001) do cristal de Cu_3Au , não dependendo do modo de preparação nem da história do mesmo.

¹para o primeiro experimento

²para o segundo experimento

³utilizando o SIESTA ($d_{\text{bulk}} = 1,90 \text{ \AA}$)

⁴utilizando o Quantum Espresso

⁵com $d_{\text{bulk}} = 1,868 \text{ \AA}$

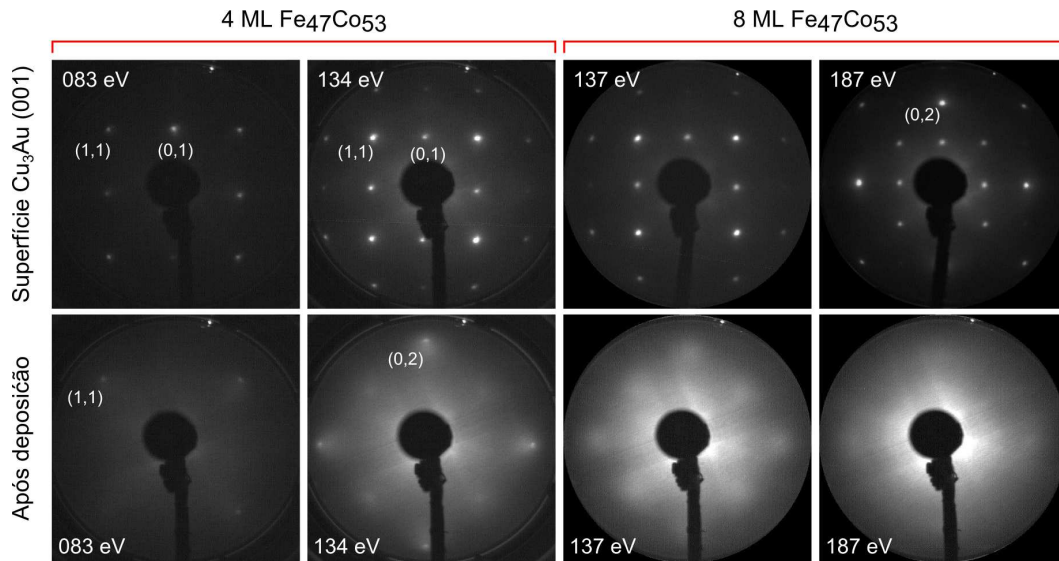


Figura 5.3: Padrões de difração LEED antes e após a deposição de 4 ML e 8 ML de $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{53}$ co-evaporado sobre $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$.

5.2 Estrutura de superfície de filmes de FeCo sobre $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$

Como explicado em detalhes na seção 3.4, crescemos filmes de FeCo sobre a superfície (001) do monocristal de Cu_3Au em temperatura ambiente por dois modos diferentes. No primeiro modo, o FeCo foi obtido a partir da co-evaporação de ferro e cobalto em uma mesma taxa, de forma que, ao final do crescimento obtivemos a estequiometria de $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{53}$. Neste modo, como os átomos de ferro e cobalto se organizam de forma aleatória em cada camada (mas mantendo uma estrutura ordenada) denotamos tal filme por FeCo co-evaporado. No segundo modo, cada camada de Fe e Co foi depositada separadamente, sendo que, iniciamos sempre o recobrimento do cristal por uma camada completa de ferro, pois filmes finos de ferro sobre $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ induzem anisotropia magnética perpendicular [133, 148, 149]. Esta série de amostras é denotada por FeCo alternado.

Ambos os experimentos foram seguidos por medidas de LEED e RHEED. Analisando inicialmente o filme de FeCo co-evaporado, como podemos observar na fig. 5.3, o padrão de difração LEED se torna difuso rapidamente a medida que a espessura do filme aumenta. Isto impossibilita qualquer análise quantitativa

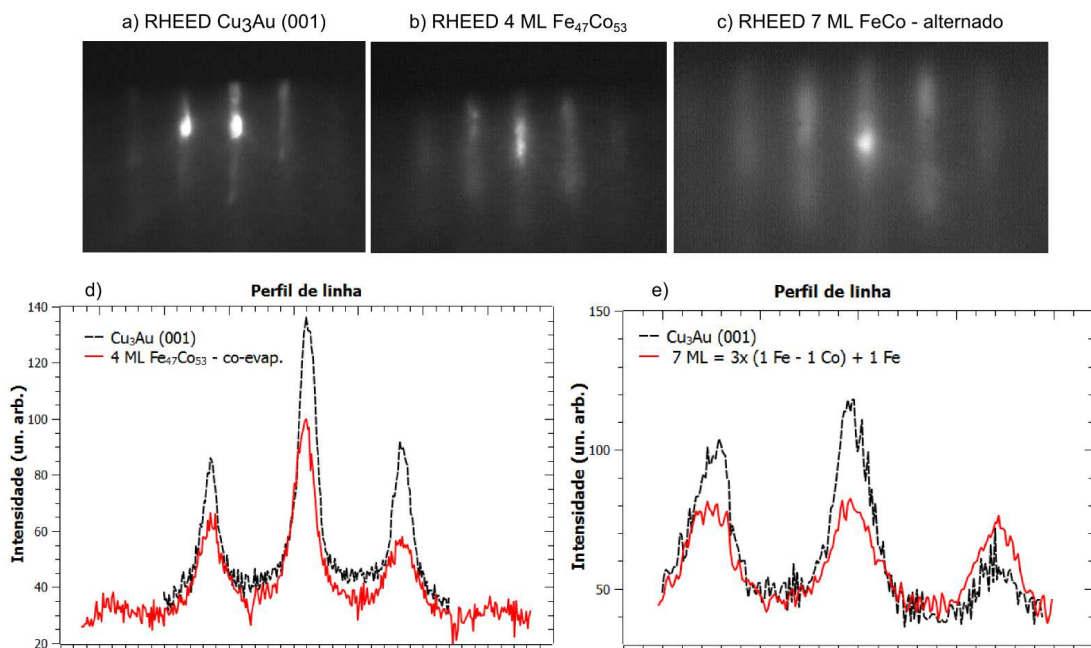


Figura 5.4: Padrões de difração RHEED para: a) $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$, b) 4 ML $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{53}$ co-evaporado e c) 7 ML FeCo alternado. d) perfil de linha extraído do padrão RHEED para 4 ML $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{53}$ co-evaporado e e) para 7 ML FeCo alternado.

a partir da extração das curvas $I(V)$'s. Este deterioramento nos sugere uma superfície altamente corrugada ou que a camada de FeCo cresce com certo grau de desordem estrutural.

Logo após a deposição de 4 monocamadas de FeCo, via RHEED (fig. 5.4), também percebemos uma redução na qualidade cristalográfica da superfície. Porém, não há evidência de nenhum desvio do parâmetro de rede lateral, ou seja, o crescimento tende a um crescimento epitaxial tensionado, mantendo a mesma estrutura induzida pelo substrato, como desejado. Este modo crescimento se assemelha ao obtido quando outros substratos são utilizados, como Rh(001), Ir(001) e Pd(001) [28, 125], no qual é observado um crescimento pseudomórfico, onde o filme de FeCo segue o mesmo registro do substrato, porém, apresentando uma distorção tetragonal no eixo normal a superfície.

Já pelo padrão de difração LEED, percebe-se que os feixes indexados como (1,0) e (0,1), que se referem à reconstrução ou ordenamento formado pelos átomos de cobre o ouro na superfície, desaparecem após a deposição de FeCo. Isto so-

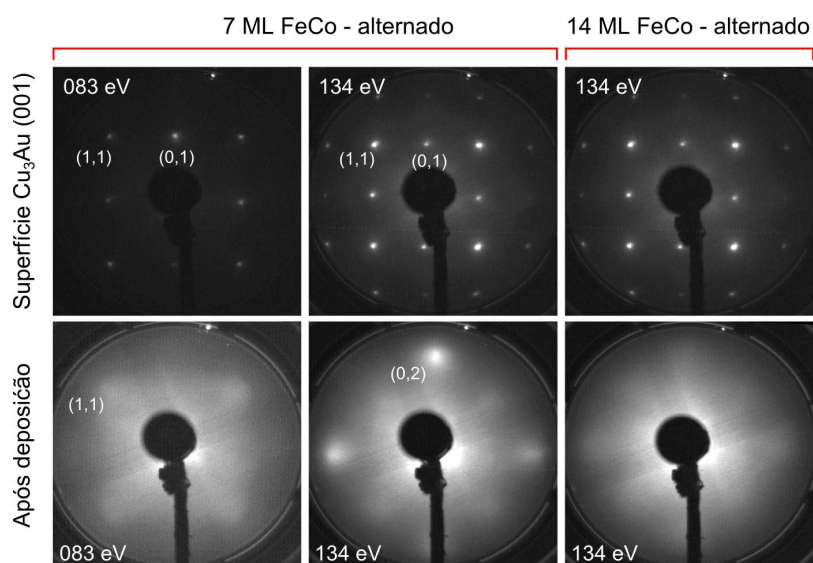


Figura 5.5: Padrões de difração LEED antes e após a deposição de 6 ML e 14 ML de $FeCo$ alternado sobre Cu_3Au (001).

mado ao fato de que não se observa nenhuma outra forma de reconstrução, nos sugere então que esta liga cresce sem apresentar nenhum ordenamento químico, ou seja, correspondendo a uma liga aleatória ou solução sólida, mas mantendo uma estrutura cristalina cúbica. Observa-se ainda que os feixes (2,0) e (0,2), são mais intensos quando atingem a energia de 134 eV após a deposição de FeCo do que os referentes a superfície limpa do cristal, com pico de intensidade em torno de 123 eV. Logo, os picos estão deslocados no sentido de maiores energias, correspondendo a uma expansão no espaço recíproco ao longo do eixo normal à superfície. Esta expansão se traduz como uma contração no espaço real, reduzindo a distância entre planos das camadas de FeCo. Portanto, a manutenção do parâmetro de rede lateral em $2,65 \text{ \AA}$ juntamente com uma contração da distância entre planos nos sugere que o filme de FeCo cresce com uma rede cristalina tetragonalmente distorcida, de forma semelhante a desejada. Porém, devido a baixa qualidade nos padrões de difração obtidos, quantificar tal distorção não é possível.

Após atingir a espessura de 8 ML de FeCo, os mesmos comportamentos são observados. Porém, como podemos observar pela fig. 5.3, a qualidade cristalográfica de superfície é ainda pior, com padrões de difração ainda mais difusos e praticamente inexistentes. Este comportamento se traduz na possível formação

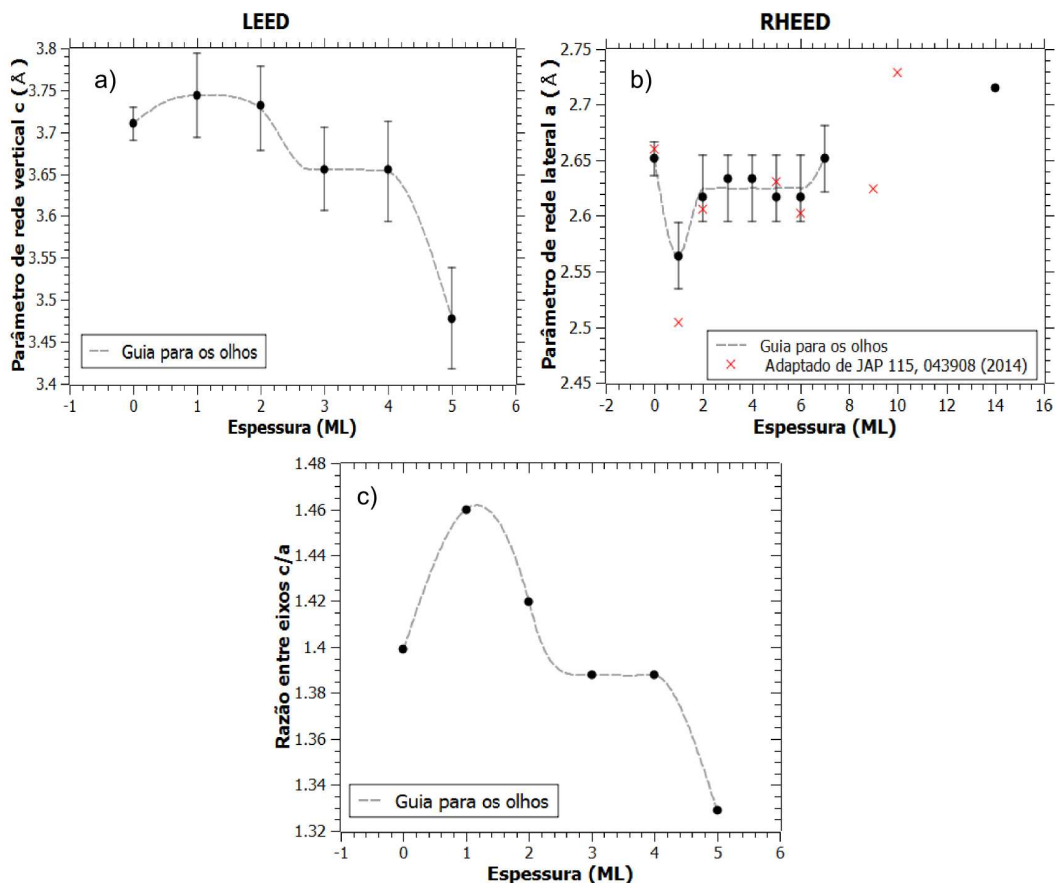


Figura 5.6: Parâmetros de rede dos filmes de FeCo alternados, sendo: a) parâmetro de rede vertical c via LEED, b) parâmetro de rede lateral a via RHEED e c) razão entre eixos c/a .

de uma superfície rugosa ou crescimento em ilhas. De fato, em nenhum de nossos experimentos foi observado o crescimento camada por camada ao seguir a deposição via RHEED. Fato contrário ao observado no sistema FeCo/Pd(001), o qual apresenta um crescimento camada por camada durante as primeiras monocamadas [26].

Os resultados para os filmes de FeCo alternados não são muito diferentes. A qualidade cristalográfica dos filmes obtidos pela deposição alternada de ferro e cobalto é praticamente a mesma a obtida pelo processo de co-evaporação. Como é possível notar pela fig. 5.5, após a deposição total de 14 ML de FeCo, os padrões de difração são totalmente difusos.

Deve-se salientar que o modo de crescimento das primeiras camadas de ferro

sobre a superfície de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ depende fortemente da temperatura e da espessura, na qual a estrutura sofre uma transição contínua de uma fase FCC para uma fase BCC, passando por uma fase FCT [150, 151, 152]. Mais ainda, quando depositado em temperatura ambiente, como feito neste trabalho, o crescimento pode ser não pseudomórfico, apresentando certa desordem e a formação de dois domínios com diferentes orientações no plano [152, 153]. Acreditamos que esta competição entre diferentes fases estruturais deve refletir na qualidade cristalográfica dos filmes de ferro, deixando, assim, os padrões de difração ligeiramente mais difusos, como observamos. Porém, obtemos um crescimento epitaxial nas primeiras camadas atômicas. De qualquer forma, esta complexa transição de fase também está presente em nossos resultados a partir da deposição de filmes alternados de ferro e cobalto. Este fato pode ser observado a partir de uma análise semi-qualitativa, utilizando a aproximação cinemática das curvas $I(V)$'s do feixe especular (0,0) do padrão de difração LEED.

A partir das distâncias entre planos obtidas pelo LEED (fig. 5.6 a), percebemos que inicialmente a camada de ferro cresce contraída, contração semelhante a que ocorre na superfície do substrato (vide tab. 5.2). Ao atingir espessuras entre 2 e 3 monocamadas de FeCo, há uma expansão do parâmetro de rede vertical c , atingindo valores próximos a $c = 3,75 \text{ \AA}$, valor referente ao cristal de Cu_3Au em *bulk*, indicando que as primeiras camadas tendem a seguir um empilhamento FCC, formando uma estrutura tipo $L1_0$. Após 3 ML a distância entre planos se contrai novamente, até o valor mínimo obtido de $3,47 \text{ \AA}$ para 5 ML de FeCo, indicando uma transição para uma fase mais compacta, tipo FCT ou BCC, de forma semelhante a sugerida por Ohtsuki e outros [134]. Porém, o parâmetro de rede no plano também deve ser analisado.

Seguindo a deposição alternada via RHEED (fig. 5.6 b), observamos um comportamento quase idêntico ao obtido por Ohtsuki. Logo após a deposição da primeira camada de ferro, o parâmetro de rede no plano se contrai para $2,55 \text{ \AA}$, valor próximo ao esperado para o ferro FCC ($a = c/\sqrt{2} = 2,51 \text{ \AA}$ [154]). Em seguida, o parâmetro de rede se estabiliza em torno de $2,63 \text{ \AA}$ até a espessura de 7 monocamadas, valor muito próximo ao requerido para se obter uma estrutura FCT e com alta anisotropia magnética perpendicular [126]. Finalmente, para altas espessuras, da ordem de 14 monocamadas, a rede se expande para valores

próximos a 2,72 Å, tendendo a uma estrutura menos tensionada.

Sendo assim, somados os resultados obtidos via LEED e RHEED, determinamos então a razão c/a , como mostrada na fig. 5.6 c), para diferentes espessuras. Como sugerido, confirmamos que inicialmente as camadas de FeCo produzidas pela deposição alternada tendem a se empilhar formando uma estrutura FCC, com $c/a \approx \sqrt{2}$. Já entre 3 e 5 monocamadas os filmes se compactam e $c/a \approx 1,33$ de acordo com uma estrutura tetragonalmente distorcida, tipo FCT, provavelmente formando uma estrutura $L1_0$. Porém, este valor ainda está acima do almejado ($c/a \approx 1,25$). No entanto, como em nossos experimentos não foi possível determinar o parâmetro de rede vertical c para espessuras maiores, devido à baixa qualidade dos padrões de difração obtidos, não sabemos se esta razão continua a cair até espessuras próximas a 10 ML. Já para filmes ainda mais espessos, da ordem de 14 monocamadas, uma nova transição de fase é obtida, a qual $a = 2,71$ Å, e provavelmente refere-se a uma estrutura menos tensionada e mais estável, seguindo um empilhamento tipo BCC.

Finalmente, é importante evidenciar que a aproximação cinemática, método usado para se determinar a distância entre planos, descreve somente o comportamento médio de toda superfície, o que reflete em imprecisões nos parâmetros de rede aqui determinados. Aqui obtivemos somente a tendência do comportamento dos filmes de FeCo crescidos sobre Cu_3Au em função da espessura.

5.3 Propriedades magnéticas de filmes de FeCo sobre $Cu_3Au(001)$

Espectros Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) *ex situ* e em temperatura ambiente são mostrados nas figs. 5.7 para filmes com 7 monocamadas de $^{57}FeCo$ co-evaporados e alternados e recobertos por 15 ML de cobre. Mantendo a incidência do raio γ com direção sempre normal à superfície podemos então investigar a configuração de spin dos filmes a partir da análise da razão R_{23} entre as áreas sob os picos 2 e 3 indicados no espectro. Para magnetização com orientação perpendicular ao plano as razões esperadas entre as intensidades são 3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3, ou seja $R_{23} = 0$. Já para uma magnetização completamente

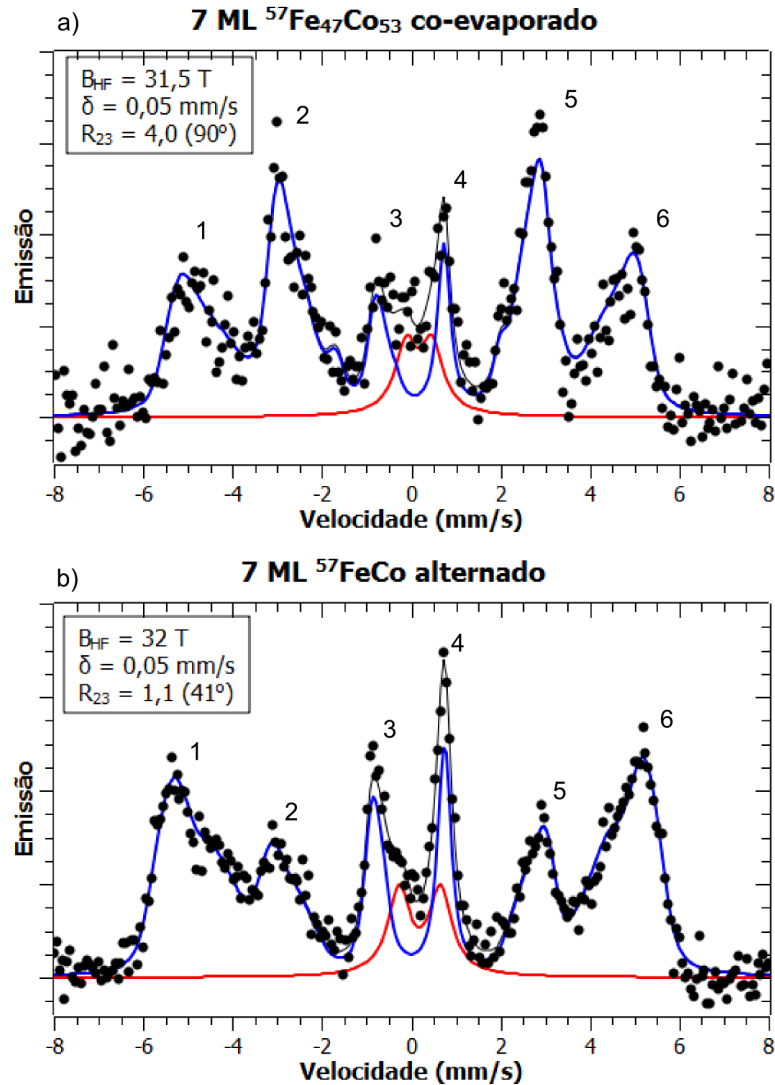


Figura 5.7: Espectros Mössbauer *ex situ* em temperatura ambiente para: a) 7 ML $^{57}\text{Fe}_{47}\text{Co}_{53}$ co-evaporado e b) 7 ML $^{57}\text{FeCo}$ alternado, ambos recobertos por 15 ML de cobre.

no plano temos 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3 onde $R_{23} = 4$, e para uma configuração na qual os momentos magnéticos se distribuem de forma aleatória temos que $R_{23} = 2$.

Pelos espectros, notamos que a amostra obtida a partir da co-evaporação com 7 monocamadas apresenta spins alinhados no plano, com $R_{23} = 4,0$. Por medidas a partir de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) o mesmo resultado é observado, como indicado na fig. 5.8 b), na qual vemos claramente uma histerese com eixo difícil de magnetização em direção perpendicular ao plano. Este

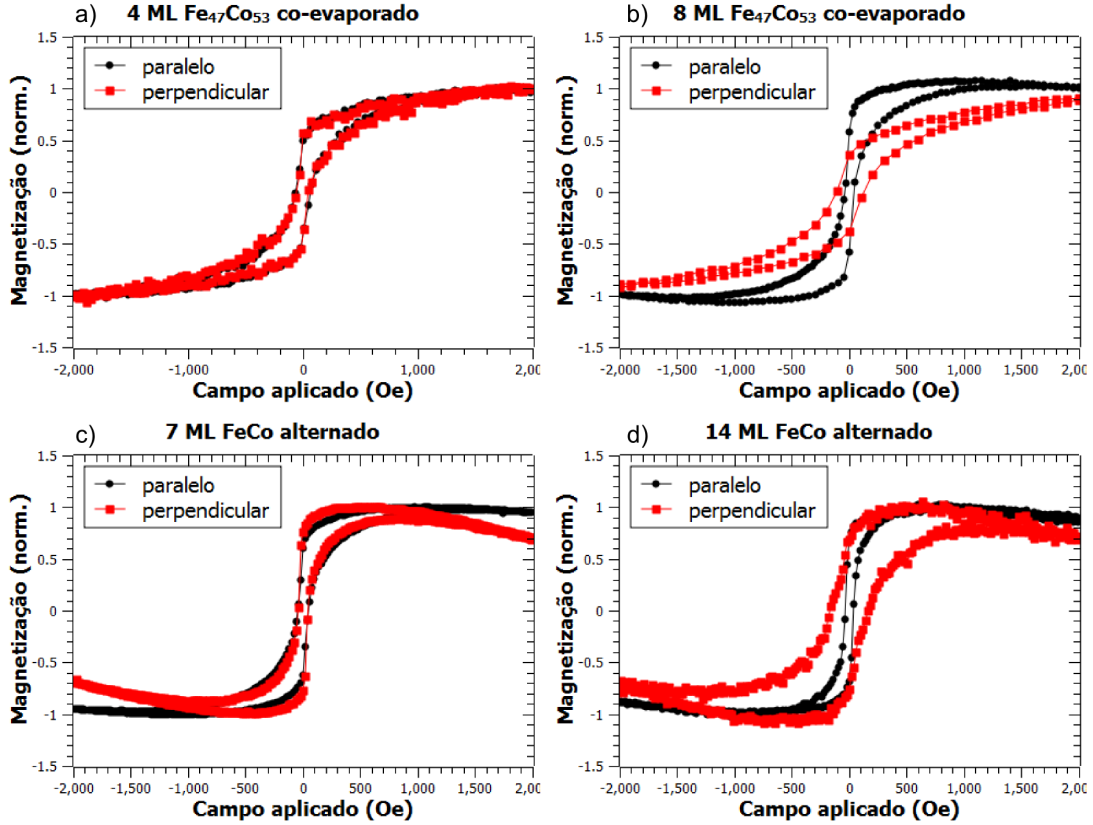


Figura 5.8: Curvas de magnetização paralela e perpendicular à superfície obtidas via VSM para filmes de FeCo a) e b) co-evaporados e c) e d) alternados.

resultado difere do observado em filmes com espessuras semelhantes quando crescidos sobre Rh(001) [27, 28, 44, 125] e Ir(001) [28, 125]. Sobre esses substratos a distorção tetragonal atinge os valores $c/a = 1,24$ e $c/a = 1,18$, os quais se encontram dentro da faixa onde se espera uma alta PMA. Em nossos experimentos, acreditamos que a tensão gerada nos filmes co-evaporados segue o mesmo comportamento dos filmes alternados, para os quais obtivemos uma distorção de $c/a = 1,33$, o que pode ser responsável pela redução da anisotropia perpendicular, favorecendo uma magnetização no plano. Além disto, como apontado por Neise e outros [126], nesses sistemas a ordem química pode ser de fundamental importância, no qual a PMA pode ser reduzida drasticamente em sistemas desordenados, e que ainda não possuem uma concentração de cobalto em torno de 75%.

A partir das medidas CEMS observamos ainda uma grande desordem estrutural, dado a larga distribuição dos campos hiperfinos, o que também pode ser a causa da ausência de uma anisotropia perpendicular. Esta baixa qualidade cristalográfica também foi observada pelas medidas estruturais, via LEED, como detalhado na seção 5.2, e podem se relacionar com uma alta rugosidade dos filmes. Neste sistema, o campo hiperfino médio (B_{HF}) é da ordem de 31 T, valor ligeiramente abaixo do esperado para ligas de FeCo com estruturas BCC ordenadas ou desordenadas quimicamente, $B_{HF} \approx 34$ T [44, 155, 156],

Ainda para os filmes co-evaporados, enquanto que as medidas por VSM indicam uma magnetização no plano para filmes com espessuras de 7 ML, para filmes com espessuras de 4 monocamadas o cenário é diferente. Como podemos observar na fig. 5.8 a), as histereses obtidas com campo magnético perpendicular e paralelo ao plano da amostra são muito semelhantes. Delas não é possível identificar o eixo fácil de magnetização. Portanto, nesta espessura, a magnetização encontra-se em um estado inclinado, na qual a camada de FeCo passa por um processo de reorientação de spin.

Nas amostras preparadas pela deposição alternada de ^{57}Fe e Co com estrutura ordenada tipo $L1_0$ temos um espectro CEMS diferente do obtido para o filme co-evaporado. Pela fig. 5.7 b), extraímos uma razão entre as intensidades dos picos 2 e 3 de $R_{23} = 1,1$. Considerando que:

$$R_{23} = \frac{I_2}{I_3} = \frac{4\text{sen}^2\theta}{1 + \text{cos}^2\theta}, \quad (5.1)$$

onde θ representa o ângulo entre o raio γ e o campo hiperfino dos átomos de ferro [157], temos então $\theta \approx 41^\circ$. Logo, filmes de FeCo alternados com até 7 ML possuem magnetização média parcialmente fora do plano. Novamente, medidas por VSM concordam com os resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer (vide fig. 5.8 c)). Para esta espessura, não é possível identificar um eixo difícil de magnetização pelas curvas de histerese, indicando que a magnetização média encontra-se em um estado misto entre o eixo perpendicular e o paralelo a superfície.

Porém, esses resultados só concordam parcialmente com os esperados teoricamente. Como proposto por Neise, Turek e outros [126, 127], espera-se uma

larga anisotropia magnética perpendicular em filmes de FeCo alternados de até 10 monocamadas e com parâmetro de rede no plano próximo a 2,64 Å, porém, com razão entre eixos próximo a $c/a \approx 1,25$. Em nossos resultados, atingimos uma distorção máxima de $c/a \approx 1,33$, fato que pode reduzir consideravelmente a energia de anisotropia magnética [127]. Mais ainda, nossos filmes também apresentam um elevado grau de desordem estrutural, fato que pode ser deduzido dada a larga distribuição dos campos hiperfinos e também pelos padrões de difração. Finalmente, para estas amostras $B_{HF} = 32T$, valor próximo ao obtido para os filmes co-evaporados e também inferior ao esperado para ligas aleatórias BCC de FeCo, porém, maior do que o esperado para filmes de ferro com estrutura FCC (γ -Fe) [158].

Para filmes alternados de FeCo mais espessos, com 14 monocamadas, a magnetização se estabiliza no plano da amostra (fig. 5.8 d)). Como vimos na seção anterior, nesta espessura, o filme deve sofrer uma transição estrutural, com um empacotamento mais provável tipo BCC, formando uma estrutura B2. Este resultado está em acordo com o obtido por Ohtsuki, que obteve uma magnetização paralela à superfície a partir de 11 monocamadas de FeCo.

Até o momento, todas as propriedades magnéticas descritas foram obtidas a partir de medidas *ex situ*, portanto, sujeitas à influências do ambiente, bem como da camada protetora de cobre depositada sobre os filmes de FeCo. Logo, é interessante estudar também o magnetismo da camada de FeCo *in situ* terminada em ferro ou cobalto. Para isso, acompanhamos a deposição alternada camada por camada de ferro e cobalto por medidas MOKE (efeito Kerr magneto-óptico) em sua configuração longitudinal, onde o campo magnético é aplicado no plano da amostra e paralelo ao plano de incidência do feixe de luz. Nesta configuração, ambas as componentes do vetor de magnetização paralelo e perpendicular ao plano são provadas. Isto somado a pequenos desalinhamentos que podem existir entre o campo magnético aplicado e o plano da amostra fazem com que as histereses obtidas via MOKE longitudinal sejam de difícil interpretação [159, 160].

Curvas de histerese são observadas somente a partir da deposição da terceira monocamada de FeCo (terminada em ferro). Abaixo dessa espessura, provavelmente a temperatura de Curie encontra-se abaixo da temperatura ambiente, ou não é aplicado um campo magnético suficiente, sendo o experimento limitado a

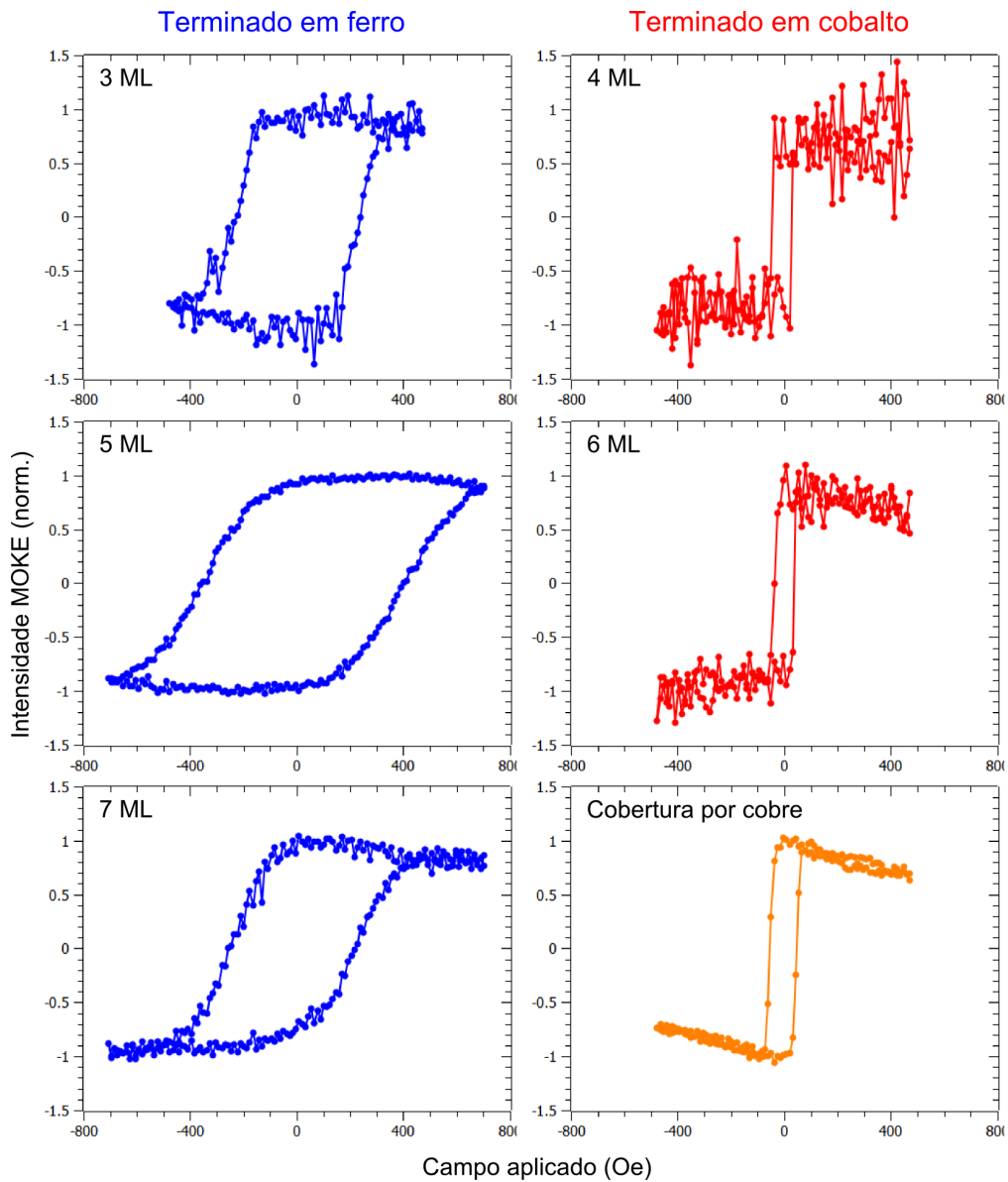


Figura 5.9: Curvas de histereses obtidas via MOKE para diferentes espessuras de FeCo alternado.

um campo de ≈ 800 Oe. Na fig. 5.9, percebemos um comportamento distinto entre as camadas terminadas em ferro e cobalto. Filmes terminados em ferro (FeCo com espessura final de 3, 5 e 7 ML) geram histereses largas, com coercividade mínima de ≈ 240 Oe. Note que o campo máximo aplicado não é suficiente para saturar a amostra com 5 monocamadas. Já os filmes terminados em cobalto

apresentam histereses quadradas, com coercividades baixas ≈ 50 Oe. O mesmo ocorre após a cobertura da camada de ferro por 15 ML de cobre. Apesar das curvas de histereses retangulares serem um indício de uma magnetização no plano da amostra, como vimos anteriormente, medidas *ex situ* indicam um resultado diferente, com uma magnetização resultante que também apresenta uma componente perpendicular. Portanto, estas oscilações nas curvas de histerese sugerem uma transição de reorientação de spin.

De fato, é conhecido que, em volume, o ferro puro possui coercividade menor do que o cobalto [161], enquanto que em filmes finos com estrutura FCC, ambos possuem coercividade baixas [162, 163, 164]. Logo, caso a mudança nas curvas de histerese fossem provocadas somente por uma mudança entre as propriedades magnéticas da camada de ferro e cobalto, deveríamos esperar que os filmes terminados em cobalto resultassem em um maior campo coercivo ou que fossem semelhantes aos terminados em ferro, fato que não observamos. Notamos ainda que medidas por MOKE longitudinal de sistemas com anisotropia perpendicular produzem curvas de magnetização muito semelhantes as obtidas neste trabalho [159, 160, 165, 166], com histereses largas e com forma não totalmente quadrada. Como indicado por Qiu [159], tais curvas de histereses são dominadas pela componente perpendicular da magnetização. Portanto, nossos filmes terminados por uma monocamada de ferro também devem apresentar uma magnetização perpendicular à superfície, ao menos até a sétima camada de FeCo. Já as camadas de cobalto, e também a camada protetora de cobre induzem uma magnetização paralela ao plano. Estas suposições estão de acordo com as medidas realizadas *ex situ*, pois, por medidas Mössbauer, sondamos as camadas de ferro e suas vizinhanças, enquanto que o VSM sonda toda amostra. Logo, ambas as técnicas resultam numa magnetização média inclinada. Porém, devido as nossas limitações experimentais, não foi possível comprovar se, de fato, as camadas de ferro são as responsáveis pela magnetização perpendicular e se ainda os spins se ordenam de forma colinear ou não-colinear. Neste caso, medidas *in situ* por MOKE em sua configuração polar, ou medidas sensíveis ao elemento químico, como o dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) seriam suficientes para comprovar tais resultados.

Em resumo, vimos que filmes co-evaporados possuem magnetização exclusiva-

mente no plano para 7 monocamadas, enquanto que filmes alternados apresentam uma magnetização parcialmente perpendicular. Neste caso, nossos resultados sugerem que as camadas de ferro induzem a um alinhamento dos spins perpendicular à superfície, enquanto que as camadas de cobalto mantêm os spins no plano. Observamos também que os filmes alternados sofrem duas transições estruturais, apresentando um empilhamento mais provável FCC até 3 ML e uma estrutura $L1_0$ com uma distorção tetragonal com razão entre eixos $c/a = 1,33$ para 7 ML. Já para filmes com 14 ML, os filmes provavelmente seguem uma estrutura tipo $B2$

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, estudamos as propriedades magnéticas de dois sistemas distintos, porém, ambos com alta anisotropia magnética perpendicular. No primeiro sistema, estudamos a influência do grafeno sobre filmes finos de cobalto em diversas espessuras e ainda sobre os substratos de irídio, rutênio e platina. Com o objetivo de determinar a evolução dos domínios magnéticos, das paredes de domínio, bem como da magnetização de tais amostras em função da espessura e da temperatura da camada de cobalto, a técnica de microscopia de elétrons de baixa energia com polarização de spin foi usada.

Na ausência do grafeno, as interfaces Co/Ru(0001), Co/Ir(111) e Co/Pt(111) apresentam características distintas e com baixa PMA, onde se observa uma transição de reorientação de spin em baixas espessuras, em 2 ML, 6 ML e de 6 a 10 ML, respectivamente. Porém, como vimos, produzindo filmes de cobaltos a partir de sua intercalação sobre o grafeno, de forma a gerar as estruturas grafeno/Co/Ru(0001), grafeno/Co/Ir(111) e grafeno/Co/Pt(111), conseguimos aumentar significativamente a PMA. Nestas estruturas, a SRT é observada somente a partir de 12 ML, 17 ML e 15,5 ML, respectivamente, fato que indica uma forte influência do grafeno sobre as propriedades magnéticas da camada ferromagnética, favorecendo a PMA. Além disso, independentemente do substrato utilizado, observamos sempre uma lenta reorientação de spin. Nesta transição, os domínios magnéticos formados por spins com direções perpendiculares ao plano reduzem de tamanho em função da espessura de Co e se misturam com domínios com estado de magnetização no plano da amostra. Assim, determinamos que a

SRT nestes sistemas é caracterizada pela rotação contínua do vetor de magnetização e que passa por um estado inclinado. Mais ainda, durante a transição, as paredes de domínio não se expandem, como pode ocorrer em algumas transições, mas sim, tem sua espessura levemente contraída.

Tentativas de modelagem da SRT, bem como da evolução dos domínios magnéticos em função da espessura, a partir de modelos fenomenológicos existentes na literatura não foram bem sucedidos. Nossos resultados indicam que modelos mais detalhados são necessários, provavelmente que possam incluir termos de ordem superior nas anisotropias uniaxiais, ou ainda que descrevam efeitos causados por magnetismo não-colinear. De fato, um melhor acordo com nossos dados experimentais é obtido a partir de uma descrição simplificada, na qual considera-se que os spins em cada camada do filme de Co possa se orientar de forma independente. Porém, a possível existência de não-colinearidades nestes filmes não foi confirmada e ainda carece de um estudo mais aprofundado.

Finalmente, vimos ainda que o grafeno influencia não só na magnetização das camadas de cobalto, como também nas estruturas das paredes de domínio. Sem o grafeno, todas as interfaces Co/Ir, Co/Pt e Co/Ru são conhecidas por apresentarem a interação Dzyaloshinskii–Moriya, que é responsável pela quebra de simetria do vetor de magnetização nas paredes de domínio, passando a girar somente em um único sentido. Esta interação é prevista em filmes FM de baixa dimensionalidade e que ainda estejam em contato com metais pesados. Porém, neste trabalho, observamos que após a cobertura por grafeno, no sistema grafeno/Co/Ru(0001), as paredes giram no sentido horário, o contrário do esperado. Portanto, esta inversão sugere que o grafeno também possa induzir efeito semelhante a DMI, desde que esteja em contato outro metal formando uma forte ligação química.

Em relação ao segundo sistema investigado, focamos no estudo das propriedades magnéticas e estruturais de filmes finos formados por ligas FeCo sujeitos a uma distorção tetragonal induzida pelo seu crescimento sobre um monocristal de $Cu_3Au(001)$. Neste caso, todas as amostras foram preparadas no Centro do Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - Belo Horizonte/Brasil, e acompanhadas por medidas a partir de diferentes técnicas, como: LEED, RHEED, MOKE, VSM e CEMS.

Inicialmente, determinamos completamente a estrutura atômica de superfície

do $Cu_3Au(001)$ via LEED. Observamos uma estrutura de superfície na qual há uma falha de empilhamento entre a primeira e a terceira camada. Determinamos ainda que o parâmetro de rede lateral se mantém igual a seu valor esperado em *bulk*, de $a = 2,65 \text{ \AA}$, porém, com diferentes relaxações das distâncias entre planos, dada por uma expansão de 1,3 % no primeiro plano e de 0,8 % no segundo. Uma corrugação de $0,09 \text{ \AA}$ na primeira camada, onde há um pequeno enriquecimento por ouro recobrando 60 % da superfície, e de $0,02 \text{ \AA}$ na terceira camada foram observadas.

Após a caracterização do substrato, crescemos filmes de FeCo por dois modos diferentes. No primeiro modo, o ferro e cobalto foram evaporados simultaneamente sobre a superfície, de tal forma a obtermos uma camada com estrutura desordenada quimicamente. Já no segundo modo, o ferro e o cobalto foram depositados de forma alternada, induzindo assim uma estrutura ordenada quimicamente.

Na primeira série de amostras, observamos que para filmes com 4 ML a magnetização prefere um estado misto, com eixo fácil de magnetização inclinado. Já para 7 ML, os spins se alinham totalmente no plano da amostra.

Porém, para os filmes de FeCo ordenados, determinamos que, até 7 ML, o estado de magnetização global é inclinado, formando um ângulo de aproximadamente 41° com o eixo normal a superfície. Como nesta faixa de espessura os filmes apresentam uma distorção tetragonal, com razão entre eixos de $c/a \approx 1,33$ (com empacotamento tipo FCT), induzindo a anisotropia perpendicular, contudo ainda abaixo do desejado, onde era esperado uma magnetização completamente perpendicular. Além disso, por medidas de MOKE após o crescimento de cada camada de ferro e cobalto, detectamos um comportamento oscilatório da magnetização. Tal comportamento sugere que filmes terminados em ferro possuem magnetização majoritária perpendicular ao plano, enquanto que os terminados em cobalto se alinham no plano. No entanto, estes resultados ainda não estão confirmados, sendo que medidas utilizando técnicas sensíveis ao elemento químico, como XMCD, poderiam elucidar tal fenômeno ao se medir separadamente as contribuições da camada de Fe e Co. Finalmente, para filmes espessos, com 14 ML, após sofrerem uma transição estrutural, uma reorientação de spin e observada, e a magnetização se alinha paralelamente a superfície da amostra.

Sendo assim, determinamos que nos sistemas formados por filmes finos de FeCo, não só a distorção tetragonal é importante para indução de uma anisotropia magnética perpendicular, como também seu ordenamento químico. Resultado em acordo com previsões teóricas recentes [126, 127, 128].

Bibliografia

- [1] Grzelakowski, K. and Bauer, E. A flange on type low energy electron microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 742 (1996). [vii](#), [16](#)
- [2] Rougemaille, N. and Schmid, A. K. Magnetic imaging with spin-polarized low-energy electron microscopy. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **50**, 20101 (2010). [vii](#), [15](#), [17](#), [18](#)
- [3] Hooijberg, M. *Practical Geodesy: using computers*. Springer verlag, (1997). [vii](#), [19](#)
- [4] Lüth, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag (Berlin), , Maio (2010). [vii](#), [21](#)
- [5] Bruno, P. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Phys. Rev. B* **39**, 865 (1989). [1](#)
- [6] Moos, T. H., Hübner, W., and Bennemann, K. H. Magnetocrystalline anisotropy energy of a transition metal monolayer: A non-perturbative theory. *Solid State Commun.* **98**, 639 (1996). [1](#)
- [7] van der Laan, G. Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films. *J. Phys. Cond. Matt.* **10**, 3239 (1998). [1](#)
- [8] Donati, F., Dubout, Q., Autès, G., Patthey, F., Calleja, F., Gambardella, P., Yazyev, O. V., and Brune, H. Magnetic Moment and Anisotropy of Individual Co Atoms on Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 236801 (2012). [1](#), [37](#), [59](#)

-
- [9] Yildiz, F., Przybylski, M., and Kirschner, J. Direct Evidence of a Nonorthogonal Magnetization Configuration in Single Crystalline $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x/\text{Rh}/\text{Fe}/\text{Rh}(001)$ System. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 147203 (2009). [1](#)
- [10] Tonnerre, J. M., Przybylski, M., Ragheb, M., Yildiz, F., Tolentino, H. C. N., Ortega, L., and Kirschner, J. Direct in-depth determination of a complex magnetic configuration in an exchange-coupled bilayer with perpendicular and in-plane anisotropy. *Phys. Rev. B* **84**, 100407 (2011). [1](#)
- [11] Manna, S., Gastelois, P. L., Dabrowski, M., Kuświk, P., Cinal, M., Przybylski, M., and Kirschner, J. Effect of quantum well states in Cu overlayer on magnetic anisotropy of Fe and Co films revisited. *Phys. Rev. B* **87**, 134401 (2013). [1](#)
- [12] Meyerheim, H. L., et al. New Model for Magnetism in Ultrathin fcc Fe on Cu(001). *Phys. Rev. Lett.* **103**, 267202 (2009). [2](#)
- [13] Cullity, B. D. and Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, (2009). [2](#), [42](#)
- [14] Moschel, A. and Usadel, K. D. Influence of the dipole interaction on the direction of the magnetization in thin ferromagnetic films. *Phys. Rev. B* **49**, 12868 (1994). [2](#)
- [15] Millev, Y. and Kirschner, J. Reorientation transitions in ultrathin ferromagnetic films by thickness- and temperature-driven anisotropy flows. *Phys. Rev. B* **54**, 4137 (1996). [2](#)
- [16] Den Broeder, F. J. A., Hoving, W., and Bloemen, P. J. H. Magnetic anisotropy of multilayers. *J. Mag. Mag. Matt.* **93**, 562 (1991). [2](#), [54](#)
- [17] Johnson, M. T., Bloemen, P. J. H., Broeder, F. J. A. d., and Vries, J. J. d. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1409 (1996). [2](#), [10](#)

-
- [18] Burkert, T., Nordström, L., Eriksson, O., and Heinonen, O. Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 027203 (2004). [2](#), [3](#), [65](#)
- [19] Geim, A. K. and Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007). [3](#)
- [20] Wintterlin, J. and Bocquet, M. L. Graphene on metal surfaces. *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009). [3](#), [33](#), [34](#)
- [21] Maassen, T., van den Berg, J. J., IJbema, N., Fromm, F., Seyller, T., Yakimova, R., and van Wees, B. J. Long Spin Relaxation Times in Wafer Scale Epitaxial Graphene on SiC(0001). *Nano Lett.* **12**, 1498 (2012). [3](#)
- [22] Dedkov, Y. S., Fonin, M., Rüdiger, U., and Laubschat, C. Graphene-protected iron layer on Ni(111). *Appl. Phys. Lett.* **93**, 022509 (2008). [3](#)
- [23] Karpan, V. M., et al. Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 176602 (2007). [3](#)
- [24] Tombros, N., Jozsa, C., Popinciuc, M., Jonkman, H. T., and van Wees, B. J. Long Spin Relaxation Times in Wafer Scale Epitaxial Graphene on SiC(0001). *Nature* **448**, 571 (2007). [3](#)
- [25] Rougemaille, N., N'Diaye, A. T., Coraux, J., Vo-Van, C., Fruchart, O., and Schmid, A. K. Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene. *App. Phys. Lett.* **101**, 142403 (2012). [3](#), [27](#), [28](#), [34](#), [35](#), [37](#), [54](#), [63](#)
- [26] Winkelmann, A., Przybylski, M., Luo, F., Shi, Y., and Barthel, J. Perpendicular Magnetic Anisotropy Induced by Tetragonal Distortion of FeCo Alloy Films Grown on Pd(001). *Phys. Rev. Lett.* **96**, 257205 (2006). [3](#), [65](#), [75](#)
- [27] Luo, F., Fu, X. L., Winkelmann, A., and Przybylski, M. Tuning the perpendicular magnetic anisotropy in tetragonally distorted FeCo alloy films on Rh (001) by varying the alloy composition. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 262512 (2007). [3](#), [65](#), [66](#), [79](#)

-
- [28] Yildiz, F., Przybylski, M., Ma, X. D., and Kirschner, J. Strong perpendicular anisotropy in FeCo alloy films epitaxially grown on mismatching Pd(001), Ir(001), and Rh(001) substrates. *Phys. Rev. B* **80**, 064415 (2009). [3](#), [65](#), [73](#), [79](#)
- [29] Porrati, F. *Spatially varying magnetic anisotropies in ultrathin films*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, , Julho (2002). [7](#), [49](#)
- [30] Kyselov, M. *Phenomenological theories of magnetic multilayers and related systems*. PhD thesis, Dresden University of Technology, Dresden, (2010). [7](#)
- [31] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, , February (2001). [8](#)
- [32] Stohr, J. and Siegmann, H. C. *Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics*. Springer, (2006). [9](#)
- [33] Getzlaff, M. *Fundamentals of Magnetism*. Springer, (2008). [9](#)
- [34] Millev, Y. and Kirschner, J. Reorientation transitions in ultrathin ferromagnetic films by thickness- and temperature-driven anisotropy flows. *Phys. Rev. B* **54**, 4137 (1996). [11](#), [13](#), [41](#)
- [35] Oepen, H. P., Speckmann, M., Millev, Y., and Kirschner, J. Unified approach to thickness-driven magnetic reorientation transitions. *Phys. Rev. B* **55**, 2752 (1997). [11](#), [13](#), [41](#)
- [36] Miao, B., Millev, Y., Sun, L., You, B., Zhang, W., and Martins, H. Thickness-driven spin reorientation transition in ultrathin films. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **56**, 70 (1994). [11](#), [13](#), [41](#), [54](#)
- [37] Vedmedenko, E. Y., Oepen, H. P., and Kirschner, J. Microstructure of the spin reorientation transition in second-order approximation of magnetic anisotropy. *Phys. Rev. B* **66**, 214401 (2002). [11](#), [13](#), [52](#)

- [38] Grzelakowski, K., Duden, T., Bauer, E., Poppa, H., and Chiang, S. A new surface microscope for magnetic imaging. *IEEE Trans. Mag.* **30**, 4500 (1994). [14](#)
- [39] VanHove, M. A., Weinberg, W. H., and Chan, C. M. *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination*. Springer Series in Surface Sciences, Vol. 6. Springer, (1986). [14](#), [20](#), [22](#)
- [40] Cotta, A. A. C. Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, , Agosto (2010). [14](#), [22](#), [68](#)
- [41] Mahan, J. E., Geib, K. M., Robinson, G. Y., and Long, R. G. A review of the geometrical fundamentals of reflection high energy electron diffraction with application to silicon surfaces. *J. Vac. Sci. Tech. A* **8**, 3692 (1990). [14](#), [20](#)
- [42] Briggs, D. and Seah, P. *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Practical Surface Analysis. Wiley, (1990). [14](#)
- [43] Qiu, Z. Q. and Bader, S. D. Surface magneto-optic Kerr effect. *Rev. Sci. Inst.* **71**, 1243 (2000). [14](#)
- [44] Macedo, W. A. A. Depth-resolved studies of layered magnetic nanostructures using ^{57}Fe probe layers and Mössbauer spectroscopy. *J. Mag. Mag. Matt.* **368**, 402 (2014). [14](#), [79](#), [80](#)
- [45] Foner, S. Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Inst.* **30**, 548 (1959). [14](#)
- [46] M., B. Spin-polarized scanning tunnelling microscopy. *Rep. Prog. Phys.* **66**, 523 (2003). [15](#)
- [47] Wortmann, D., Heinze, S., Kurz, P., Bihlmayer, G., and Blügel, S. Resolving Complex Atomic-Scale Spin Structures by Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4132 (2001). [15](#)

- [48] Rugar, D., Mamin, H. J., Guethner, P., Lambert, S. E., Stern, J. E., McFadyen, I., and Yogi, T. Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media. *J. Appl. Phys.* **68**, 1169 (1990). [15](#)
- [49] Proksch, R. Recent advances in magnetic force microscopy. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4**, 231 (1999). [15](#)
- [50] Scheinfein, M. R., Unguris, J., Kelley, M. H., Pierce, D. T., and Celotta, R. J. Scanning electron microscopy with polarization analysis (SEMPA). *Rev. Sci. Inst.* **61**, 2501 (1990). [15](#)
- [51] Betzig, E., Trautman, J. K., Wolfe, R., Gyorgy, E. M., Finn, P. L., Kryder, M. H., and Chang, C. H. Near field magneto optics and high density data storage. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 142 (1992). [15](#)
- [52] Petersen, B. L., Bauer, A., Meyer, G., Crecelius, T., and Kaindl, G. Kerr-rotation imaging in scanning near-field optical microscopy using a modified Sagnac interferometer. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 538 (2000). [15](#)
- [53] Argyle, B. E. and McCord, J. G. New laser illumination method for Kerr microscopy. *J. Appl. Phys.* **87**, 6487 (2000). [15](#)
- [54] Anders, S., et al. Photoemission electron microscope for the study of magnetic materials. *Rev. Sci. Inst.* **70**, 3973 (1999). [15](#)
- [55] Bauer, E. Low energy electron microscopy. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 895 (1994). [15](#), [17](#)
- [56] Altman, M. S. Trends in low energy electron microscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 084017 (2010). [15](#)
- [57] Pierce, D. T. and Meier, F. Photoemission of spin-polarized electrons from GaAs. *Phys. Rev. B* **13**, 5484 (1976). [17](#)
- [58] Jin, X., Cotta, A. A. C., Chen, G., N'Diaye, A. T., Schmid, A. K., and Yamamoto, N. Low energy electron microscopy and Auger electron spec-

- troscopy studies of Cs-O activation layer on p-type GaAs photocathod. *J. Appl. Phys.* **116**, 174509 (2014). [18](#)
- [59] Kirschner, J. *Polarized electrons at surfaces*. Springer Tracts in Modern Physics. Springer-Verlag, (1985). [18](#)
- [60] Pappas, D. P., Kämper, K. P., Miller, B. P., Hopster, H., Fowler, D. E., Brundle, C. R., Luntz, A. C., and Shen, Z. X. Spin-dependent electron attenuation by transmission through thin ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 504 (1991). [19](#)
- [61] Getzlaff, M., Bansmann, J., and Schönhense, G. Spin-polarization effects for electrons passing through thin iron and cobalt films. *Solid State Commun.* **87**, 467 (1993). [19](#)
- [62] N'Diaye, A. T. Nova abordagem para tratamento de imagens desenvolvido por alpha n'diaye em python. comunicação privada. [20](#)
- [63] Tontegode, A. Y. Carbon on transition metal surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991). [23](#), [28](#)
- [64] El Gabaly, F., McCarty, K. F., Schmid, A. K., de la Figuera, J., Carmen Muñoz, M., Szunyogh, L., Weinberger, P., and Gallego, S. Noble metal capping effects on the spin-reorientation transitions of Co/Ru(0001). *New J. Phys.* **10**, 073024 (2008). [24](#), [34](#), [37](#)
- [65] Ling, W. L., Giessel, T., Thürmer, K., Hwang, R. Q., Bartelt, N. C., and McCarty, K. F. Crucial role of substrate steps in de-wetting of crystalline thin films. *Surf. Sci.* **570**, L297 (2004). [24](#)
- [66] Coraux, J., et al. Air-Protected Epitaxial Graphene/Ferromagnet Hybrids Prepared by Chemical Vapor Deposition and Intercalation. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2059 (2012). [24](#), [34](#)
- [67] N'Diaye, A. T., Gerber, T., Busse, C., Mysliveček, J., Coraux, J., and Michely, T. A versatile fabrication method for cluster superlattices. *New J. Phys.* **11**, 103045 (2009). [27](#), [59](#)

-
- [68] El Gabaly, F., Puerta, J. M., Klein, C., Saa, A., Schmid, A. K., McCarty, K. F., Cerda, J. I., and de la Figuera, J. Structure and morphology of ultrathinCo/Ru(0001) films. *New J. Phys.* **9**, 80 (2007). 27
- [69] El Gabaly, F., et al. Imaging Spin-Reorientation Transitions in Consecutive Atomic Co Layers on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.* **96**, 147202 (2006). 27, 34, 35
- [70] <http://www.spl.eu/>. 29
- [71] Dedkov, Y. S. and Fonin, M. Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet interface. *New J. Phys.* **12**, 125004 (2010). 33, 47
- [72] Wang, B., Caffio, M., Bromley, C., Früchtl, H., and Schaub, R. Coupling Epitaxy, Chemical Bonding, and Work Function at the Local Scale in Transition Metal-Supported Graphene. *ACS Nano* **4**, 5773 (2010). 33
- [73] Giovannetti, G., Khomyakov, P. A., Brocks, G., Karpan, V. M., van den Brink, J., and Kelly, P. J. Doping Graphene with Metal Contacts. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008). 33
- [74] Sutter, P. W., Flege, J. I., and Sutter, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat. Mater.* **7**, 406 (2008). 33
- [75] Wang, B., Bocquet, M. L., Marchini, S., Günther, S., and Wintterlin, J. Chemical origin of a graphene moiré overlayer on Ru(0001). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3550 (2008). 33
- [76] Sutter, P., Sadowski, J. T., and Sutter, E. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction. *Phys. Rev. B* **80**, 245411 (2009). 33
- [77] Pacilé, D., et al. Artificially lattice-mismatched graphene/metal interface: Graphene/Ni/Ir(111). *Phys. Rev. B* **87**, 035420 (2013). 33
- [78] Karpan, V. M., et al. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene. *Phys. Rev. B* **78**, 195419 (2008). 34

- [79] Pacilé, D., et al. Electronic structure of graphene/Co interfaces. *Phys. Rev. B* **90**, 95446 (2014). [34](#), [63](#)
- [80] Liu, C. and Bader, S. D. Magnetism and growth of ultrathin Co films grown epitaxially on Ru(0001). *J. Mag. Mag. Matt.* **119**, 81 (1993). [34](#)
- [81] Miyawaki, J., Matsumura, D., Abe, H., Ohtsuki, T., Sakai, E., Amemiya, K., and Ohta, T. Perpendicular magnetic anisotropy associated with strain relaxation in Ru/Co/Ru(0001): Anomalous relation of atomic and magnetic structures. *Phys. Rev. B* **80**, 020408 (2009). [34](#), [38](#), [54](#), [55](#)
- [82] Valvidares, S., Dorantes-Dávila, J., Isern, H., Ferrer, S., and Pastor, G. Interface-driven manipulation of the magnetic anisotropy of ultrathin Co films on Pt(111): Substrate deposition of hydrogen and model calculations. *Phys. Rev. B* **81**, 024415 (2010). [34](#)
- [83] Quirós, C., Valvidares, S. M., Robach, O., and Ferrer, S. Low-temperature growth favours hcp structure, flatness and perpendicular magnetic anisotropy of thin (1–5 nm) Co films on Pt(111). *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5551 (2005). [34](#)
- [84] Lee, J.-W., Jeong, J.-R., Shin, S.-C., Kim, J., and Kim, S.-K. Spin-reorientation transitions in ultrathin Co films on Pt(111) and Pd(111) single-crystal substrates. *Phys. Rev. B* **66**, 172409 (2002). [34](#), [37](#)
- [85] Decker, R., Brede, J., Atodiresei, N., Caciuc, V., Blügel, S., and Wiesendanger, R. Atomic-scale magnetism of cobalt-intercalated graphene. *Phys. Rev. B* **87**, 041403 (2013). [35](#), [37](#), [47](#), [56](#), [60](#)
- [86] Vita, H., Böttcher, S., Leicht, P., Horn, K., Shick, A. B., and Mácá, F. Electronic structure and magnetic properties of cobalt intercalated in graphene on Ir(111). *Phys. Rev. B* **90**, 165432 (2014). [35](#)
- [87] Rausch, R. and Nolting, W. The Curie temperature of thin ferromagnetic films. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 376002 (2009). [35](#)

-
- [88] Donati, F., et al. Tailoring the Magnetism of Co Atoms on Graphene through Substrate Hybridization. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 177201 (2014). [37](#), [59](#)
- [89] Kaplan, B. and Gehring, G. A. The domain structure in ultrathin magnetic films. *J. Mag. Mag. Matt.* **128**, 111 (1993). [37](#), [39](#), [41](#)
- [90] Jensen, P. J. and Bennemann, K. H. Magnetic structure of films: Dependence on anisotropy and atomic morphology. *Surf. Sci. Rep.* **61**, 129 (2006). [37](#), [56](#), [57](#)
- [91] Yafet, Y. and Gyorgy, E. M. Ferromagnetic strip domains in an atomic monolayer. *Phys. Rev. B* **38**, 9145 (1988). [37](#), [41](#), [42](#)
- [92] Taylor, M. B. and Gyorffy, B. L. A ferromagnetic monolayer with model spin-orbit and dipole-dipole interactions. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 4527 (1993). [37](#)
- [93] Hubert, A. and Schäfer, R. *Magnetic Domains: the Analysis of Magnetic Microstructures*. Springer-Berlin, (2009). [37](#), [39](#), [42](#), [49](#)
- [94] van Dijken, S., Di Santo, G., and Poelsema, B. Growth-induced uniaxial anisotropy in grazing-incidence deposited magnetic films. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2030 (2000). [38](#)
- [95] Allenspach, R., Stampanoni, M., and Bischof, A. Magnetic domains in thin epitaxial Co/Au(111) films. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3344 (1996). [39](#), [54](#)
- [96] Turek, I., Kudrnovský, J., Drchal, V., Bruno, P., and Blügel, S. Ab initio theory of exchange interactions in itinerant magnets. *Phys. Stat. Sol.* **236**, 318 (2003). [39](#)
- [97] Wu, Y. Z., Won, C., Scholl, A., Doran, A., Zhao, H. W., Jin, X. F., and Qiu, Z. Q. Magnetic Stripe Domains in Coupled Magnetic Sandwiches. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117205 (2004). [41](#)

- [98] Millev, Y. Bose - Einstein integrals and domain morphology in ultrathin ferromagnetic films with perpendicular magnetization. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 3671 (1996). [41](#)
- [99] Sukstanskii, A. L. and Primak, K. I. Domain structure in an ultrathin ferromagnetic film. *J. Mag. Mag. Matt.* **169**, 31 (1997). [41](#)
- [100] Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960). [43](#)
- [101] Chen, G., et al. Novel Chiral Magnetic Domain Wall Structure in Fe/Ni/Cu(001) Films. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 177204 (2013). [43](#)
- [102] Chen, G., Ma, T., N'Diaye, A. T., Kwon, H., Won, C., Wu, Y., and Schmid, A. K. Tailoring the chirality of magnetic domain walls by interface engineering. *Nat. Commun.* **4**, 2671 (2013). [46](#), [59](#)
- [103] Chen, G. Comunicação privada. [46](#)
- [104] Franken, J. H., Herps, M., Swagten, H. J. M., and Koopmans, B. Tunable chiral spin texture in magnetic domain-walls. *Sci. Rep.* **4**, 5248 (2014). [46](#)
- [105] Ryu, K. S., Thomas, L., Yang, S. H., and Parkin, S. Chiral spin torque at magnetic domain walls. *Nat. Nano* **8**, 527 (2013). [46](#)
- [106] Huertas-Hernando, D., Guinea, F., and Brataas, A. Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps. *Phys. Rev. B* **74**, 155426 (2006). [47](#)
- [107] Min, H., Hill, J., Sinitsyn, N., Sahu, B., Kleinman, L., and MacDonald, A. Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets. *Phys. Rev. B* **74**, 165310 (2006). [47](#)
- [108] Dedkov, Y. S., Fonin, M., and Laubschat, C. A possible source of spin-polarized electrons: The inert graphene/Ni(111) system. *App. Phys. Lett.* **92**, 052506 (2008). [47](#)

-
- [109] Tuan, D. V., Ortmann, F., Soriano, D., Valenzuela, S. O., and Roche, S. Pseudospin-driven spin relaxation mechanism in graphene. *Nat. Phys.* **10**, 857 (2014). [47](#)
- [110] Dedkov, Y. S., Fonin, M., Rüdiger, U., and Laubschat, C. Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107602 (2008). [47](#)
- [111] Rader, O., Varykhalov, A., Sánchez-Barriga, J., Marchenko, D., Rybkin, A., and Shikin, A. M. Is There a Rashba Effect in Graphene on 3d Ferromagnets? *Phys. Rev. Lett.* **102**, 057602 (2009). [47](#)
- [112] Marchenko, D., Varykhalov, A., Scholz, M. R., Bihlmayer, G., Rashba, E. I., Rybkin, A., Shikin, A. M., and Rader, O. Giant Rashba splitting in graphene due to hybridization with gold. *Nat. Commun.* **3**, 1232 (2012). [47](#)
- [113] Allenspach, R. Ultrathin films: magnetism on the microscopic scale. *J. Mag. Mag. Matt.* **129**, 165 (1994). [52](#)
- [114] Dinia, A., Ounadjela, K., Arbaoui, A., Suran, G., Muller, D., and Panissod, P. Perpendicular anisotropy in Co/Ru epitaxial superlattices. *J. Mag. Mag. Matt.* **104-107**, 1871 (1992). [54](#)
- [115] Itoh, H., Yanagihara, H., Suzuki, K., and Kita, E. Coexistence of the uniaxial anisotropy and the antiferromagnetic coupling in Co/Ir(1 1 1) superlattices. *J. Mag. Mag. Matt.* **257**, 184 (2003). [54](#)
- [116] Udvardi, L., Király, R., Szunyogh, L., Denat, F., Taylor, M. B., Györffy, B. L., Újfalussy, B., and Uiberacker, C. On tilted magnetization in thin films. *J. Mag. Mag. Matt.* **183**, 283 (1998). [55](#)
- [117] Stupakiewicz, A., Maziewski, A., Matlak, K., Spiridis, N., Ślęzak, M., Ślęzak, T., Zajac, M., and Korecki, J. Tailoring of the Perpendicular Magnetization Component in Ferromagnetic Films on a Vicinal Substrate. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 217202 (2008). [56](#)
- [118] O’Handley, R. C. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, (1999). [57](#), [58](#)

-
- [119] Hu, X. and Kawazoe, Y. Mean-field theory for spin-reorientation phase transitions in magnetic thin films. *Phys. Rev. B* **51**, 311 (1995). [57](#)
- [120] Xia, C., Watcharinyanon, S., Zakharov, A., Yakimova, R., Hultman, L., Johansson, L., and Virojanadara, C. Si intercalation/deintercalation of graphene on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B* **85**, 045418 (2012). [60](#)
- [121] Ruban, A., Skriver, H., and Norskov, J. Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B* **59**, 15990 (1999). [61](#)
- [122] Ferrer, S., Alvarez, J., Lundgren, E., Torrelles, X., Fajardo, P., and Boscherini, F. Surface x-ray diffraction from Co/Pt(111) ultrathin films and alloys: Structure and magnetism. *Phys. Rev. B* **56**, 9848 (1997). [61](#)
- [123] Cotta, A. A. C., N'Diaye, A. T., and Outros. A ser publicado. [64](#)
- [124] Yildiz, F., Luo, F., Tieg, C., Abrudan, R. M., Fu, X. L., Winkelmann, A., Przybylski, M., and Kirschner, J. Strongly Enhanced Orbital Moment by Reduced Lattice Symmetry and Varying Composition of Fe_{1-x}Co_x Alloy Films. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 037205 (2008). [65](#)
- [125] Yildiz, F., Przybylski, M., and Kirschner, J. Volume contribution to perpendicular anisotropy in Fe_{0.5}Co_{0.5} alloy films on Pd(001), Ir(001), and Rh(001). *J. Appl. Phys.* **105**, 07E129 (2009). [65](#), [73](#), [79](#)
- [126] Neise, C., Schönecker, S., Richter, M., Koepernik, K., and Eschrig, H. The effect of chemical disorder on the magnetic anisotropy of strained Fe–Co films. *Phys. Stat. Sol. B* **248**, 2398 (2011). [66](#), [76](#), [79](#), [80](#), [88](#)
- [127] Turek, I., Kudrnovský, J., and Carva, K. Magnetic anisotropy energy of disordered tetragonal Fe-Co systems from ab initio alloy theory. *Phys. Rev. B* **86**, 174430 (2012). [66](#), [80](#), [81](#), [88](#)
- [128] Kota, Y. and Sakuma, A. Degree of Order Dependence on Magnetocrystalline Anisotropy in Body-Centered Tetragonal FeCo Alloys. *Appl. Phys. Express* **5**, 113002 (2012). [66](#), [88](#)

-
- [129] Buck, T. M., Wheatley, G. H., and Marchut, L. Order-Disorder and Segregation Behavior at the $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ Surface. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 43 (1983). [66](#)
- [130] Dosch, H., Mailänder, L., Reichert, H., Peisl, J., and Johnson, R. L. Long-range order near the $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ surface by evanescent x-ray scattering. *Phys. Rev. B* **43**, 13172 (1991). [66](#)
- [131] Bardi, U. The atomic structure of alloy surfaces and surface alloys. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 939 (1994). [66](#)
- [132] Reichert, H. and Dosch, H. Surface segregation in $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$. *Surf. Sci.* **345**, 27 (1996). [66](#)
- [133] Gallego, S., Szunyogh, L., Weinberger, P., and Muñoz, M. C. Origin of the magnetic reorientation transition in $\text{Fe-Cu}_3\text{Au}(001)$. *Phys. Rev. B* **69**, 224408 (2004). [66](#), [72](#)
- [134] Ohtsuki, T., Kojima, T., Kotsugi, M., Ohkochi, T., Mizuguchi, M., and Takanashi, K. Magnetic domain observation of FeCo thin films fabricated by alternate monoatomic layer deposition. *J. Appl. Phys.* **115**, 043908 (2014). [66](#), [76](#)
- [135] Barbieri, A. and Van Hove, M. A. Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED). http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.htm. [67](#)
- [136] Dias, L. G., Leitão, A. A., Achete, C. A., Blum, R. P., Niehus, H., and Capaz, R. B. Chemical identification in the $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ surface using scanning tunneling microscopy and first-principles calculations. *Surf. Sci.* **601**, 5540 (2007). [68](#), [70](#)
- [137] Kobisteka, R., Bozzolo, G., Ferrante, J., and Schlosser, H. Multilayer relaxation and surface structure of ordered alloys. *Surf. Sci.* **307-309**(part A), 390 (1994). [70](#)

- [138] Wang, F., Zhang, J.-M., Zhang, Y., and Ji, V. Structural properties and diffusion processes of the Cu₃Au (001) surface. *Appl. Surf. Sci.* **256**(23), 7083 (2010). [70](#)
- [139] Wallace, W. and Ackland, G. Calculated energies and relaxations of the low-index planes of ordered Cu₃Au. *Surf. Sci.* **275**(1-2), L685 (1992). [70](#)
- [140] Foiles, S. M. Ordered surface phases of Au on Cu. *Surf. Sci.* **191**(3), 329 (1987). [70](#)
- [141] Lekka, C. E., Papanicolaou, N. I., and Evangelakis, G. A. Molecular Dynamics of Cu₃Au. *Surf. Sci.* **479**, 287 (2001). [70](#)
- [142] Houssiau, L. and Bertrand, P. Direct observation of the rippling and the order-disorder transition at the Cu₃Au(100) surface by TOF-ion scattering. *Surf. Sci.* **352-354**, 978 (1996). [70](#)
- [143] Terreni, S., Canepa, M., Mattera, L., and Esaulov, V. A. The structure of the Cu₃Au(001) surface studied by impact collision of low energy Ne ions. *Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B* **193**, 550 (2002). [70](#)
- [144] Wang, Z., Li, Y., Lok, C., Quinn, J., Jona, F., and Marcus, P. Atomic and electronic structure of a surface alloy - comparison with the bulk alloy. *Solid State Commun.* **62**, 181 (1987). [70](#)
- [145] Ibach, H. and Lüth, H. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. Advanced texts in physics. Springer, (2003). [68](#)
- [146] Crampin, S. and Rous, P. J. The validity of the average t-matrix approximation for low-energy electron diffraction from random alloys. *Surf. Sci. Lett.* **244**(3), L137 (1991). [68](#)
- [147] Cotta, A. A. C., Massote, D. V. P., Ribeiro, G. A. S., Valadares, G. C. S., Capaz, R. B., Soares, E. A., and Macedo, W. A. A. A combined LEED and DFT surface structure determination of Cu₃Au(001): Evidence of a surface stacking fault. *Surf. Sci.* **618**, 167 (2013). [71](#)

-
- [148] Lin, M. T., Shen, J., Kuch, W., Jenniches, H., Klaua, M., Schneider, C. M., and Kirschner, J. Structural transformation and spin-reorientation transition in epitaxial Fe/Cu₃Au(100) ultrathin films. *Phys. Rev. B* **55**, 5886 (1997). [72](#)
- [149] Feldmann, B., Schirmer, B., Sokoll, A., and Wuttig, M. Magnetism, structure, and morphology of ultrathin Fe films on Cu₃Au(100). *Phys. Rev. B* **57**, 1014 (1998). [72](#)
- [150] Bruno, F., et al. Pseudomorphic to orthomorphic growth of Fe films on Cu₃Au(001). *Phys. Rev. B* **66**, 045402 (2002). [76](#)
- [151] Bisio, F., Terreni, S., Canepa, M., and Mattera, L. Correlation between magnetism and structure in ultrathin Fe-Cu₃Au(001) films. *Phys. Rev. B* **72**, 174413 (2002). [76](#)
- [152] Roldan Cuenya, B., Doi, M., Löbus, S., Courths, R., and Keune, W. Observation of the fcc-to-bcc Bain transformation in epitaxial Fe ultrathin films on Cu₃Au(001). *Surf. Sci.* **493**, 338 (2001). [76](#)
- [153] Bisio, F., Terreni, S., Gonella, G., Floreano, L., Morgante, A., Canepa, M., and Mattera, L. Temperature Driven Reversible Breakdown of Pseudomorphism in Ultrathin Fe-Cu₃Au Films. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 106103 (2004). [76](#)
- [154] Zhong, W., Overney, G., and Toma'nek, D. Structural properties of Fe crystals. *Phys. Rev. B* **47**, 95 (1993). [76](#)
- [155] Vincze, I., Campbell, I. A., and Meyer, A. J. Hyperfine field and magnetic moments in b.c.c. Fe-Co and Fe-Ni. *Solid State Commun.* **15**, 1495 (1974). [80](#)
- [156] Hamdeh, H. H., Fultz, B., and Pearson, D. H. Mössbauer spectrometry study of the hyperfine fields and electronic structure of Fe-Co alloys. *Phys. Rev. B* **39**, 11233 (1989). [80](#)

-
- [157] Heinrich, B. and Bland, J. A. C. *Ultrathin Magnetic Structures II: Measurement Techniques and Novel Magnetic Properties*. Ultrathin Magnetic Structures. Springer Berlin Heidelberg, (2006). [80](#)
- [158] Macedo, W. A. A., Keune, W., and Ellerbrock, E. D. Magnetic properties of ultrathin epitaxial fcc-Fe(001) films on Cu(001) and Cu₃Au(001). *J. Mag. Mag. Matt.* **93**, 552 (1991). [81](#)
- [159] Qiu, Z. Q., Pearson, J., and Bader, S. D. Asymmetry of the spin reorientation transition in ultrathin Fe films and wedges grown on Ag(100). *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1006 (1993). [81](#), [83](#)
- [160] Ding, H. F., Pütter, S., Oepen, H. P., and Kirschner, J. Experimental method for separating longitudinal and polar Kerr signals. *J. Mag. Mag. Matt.* **212**, 5 (2000). [81](#), [83](#)
- [161] Bolz, R. E. *CRC Handbook of Tables for Applied Engineering Science*. Crc Handbook Series. Taylor & Francis, (1973). [83](#)
- [162] van Dijken, S., Di Santo, G., and Poelsema, B. Influence of the deposition angle on the magnetic anisotropy in thin Co films on Cu(001). *Phys. Rev. B* **63**, 104431 (2001). [83](#)
- [163] Pan, W., Lin, W. C., Jih, N. Y., Chuang, C. H., Chen, Y. C., Kuo, C. C., Huang, P. C., and Lin, M. T. Structural phase diagram, magnetism, and exchange-biased behavior of Fe films on Fe_xMn_{1-x}/Cu(001). *Phys. Rev. B* **74**, 224430 (2006). [83](#)
- [164] Kang, S. S., Kuch, W., and Kirschner, J. Structural and magnetic properties of Fe thin films on Cu₉₀Au₁₀(001). *Phys. Rev. B* **63**, 024401 (2000). [83](#)
- [165] Ding, H. F., Pütter, S., Oepen, H. P., and Kirschner, J. Spin-reorientation transition in thin films studied by the component-resolved Kerr effect. *Phys. Rev. B* **63**, 134425 (2001). [83](#)
- [166] Martins, M. D. and Macedo, W. A. A. Structural and Magnetic Properties of Fe on Cu₈₄Al₁₆(100). *Phys. Stat. Sol. A* **189**, 269 (2001). [83](#)