

**Estudo *in-situ* de filmes ultrafinos de
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(100)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}(100)$ e
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$ por dicroísmo circular
magnético de raios-X**

Gustavo Fóscolo de Moura Gomes

Dezembro de 2014

**Estudo *in-situ* de filmes ultrafinos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(100)$,
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}(100)$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$ por dicroísmo circular
magnético de raios-X**

Gustavo Fóscolo de Moura Gomes

Orientador: Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago

Co-Orientador: Prof. Dr. Hans-Dieter Pfannes

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para a
obtenção do grau de Doutor em Física.

Dezembro de 2014

Agradecimento

Esse trabalho só foi possível devido ao apoio e a interação de curto e longo alcance de muitas pessoas. Dedico a todas elas essa tese, e em especial:

Ao orientador Roberto M. Paniago, pelo incentivo, apoio e amizade nesses últimos 10 anos que trabalhamos juntos. Ao orientador Hans-D. Pfannes, pela dedicação e paciência em responder todas as minhas dúvidas, sobretudo curiosidades sobre como as coisas funcionam.

Ao amigo Guila pelo suporte no LNLS e pelo apoio *online* em qualquer situação da vida, sempre. Ao amigo Daniel pelos anos de amizade, convívio, apoio e companhia nos tempos de linha. Ao amigo Vermy, vulgo Thiagão, pela sociedade nos momentos felizes e tristes, cumplicidade, amizade e apoio nos loucos tempos de linha!

Aos companheiros que fiz ao longo desses anos no departamento de Física que tunelaram para minha vida pessoal: Daniel Bretas, Brunão, Ara, Débora, Quaresma (Pedrim), Diogão, Fred, Wendell, Matheus, Emilson, Tati, Rafael, seu João, Tiago, Pádua, Higino, Marquim, Nivaldo, Juan, Edmar e Vagner. Ao familhão dos amigos mais pré-históricos e eternos: André, Manu, Mari, Lu, Nuba, Fê, Gê, Gui, Lê, Marina, Bodão, Hugão, Fontes e Mumu. Aos irmãos Nunes, Henrique, Vi e Xuxu, presentes em toda trajetória dos dois lados da fronteira! Aos eternos amigos do RPG por sempre me ajudarem a passar de nível: Yuri, Samir e Rodriguim.

A minha musa *Cristal*, fonte de inspiração para a maior beleza da vida... o amor! Você é um pedaço de mim na qual não me separo nunca mais! A toda família Arreguy e em especial a Maria do Carmo pelos "causos" e risos da vida.

A minha família cujo apoio é sempre primordial para meu sucesso pessoal: Papito William, Mamis Gorete, meus irmãos Gui e Biel, aos meus sobrinhos Érika, Paulinho e Bia pelo amor para que eu chegasse até aqui, amo vocês! A toda família Gomes e Fóscolo, sempre próximos e fraternos.

A biblioteca da Física por conseguir todos os livros e artigos via COMUT. Ao seu João e ao Tiago pela competência em construir todas as peças mecânicas desse trabalho, a amizade e a cada almoço muito especial. Aos funcionários da física e em especial a Shirley e a Juliana.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelos dois períodos de pesquisa financiados (SGM-10986 e SGM-12716), e as agências de fomento CNPq, FAPEMIG, FAPESP e CAPES.

Resumo

O momento magnético de spin (m_s) de filmes ultrafinos de magnetita (Fe_3O_4) determinado experimentalmente por vários grupos de pesquisa apresenta em geral valores muito abaixo do momento encontrado no monocristal (*bulk*), o que é muito intrigante. Outra questão em aberto é: qual é a menor espessura para um filme de magnetita manter a mesma ordem ferrimagnética do *bulk* a temperatura ambiente? Motivados por essas questões, foi realizado um estudo sistemático da evolução do momento magnético de spin com o aumento da espessura do filme (8 a 45Å) em duas direções cristalográficas ([100] e [111]) para magnetita e maghemita. Os filmes foram preparados *in-situ* por epitaxia de feixe molecular de Fe em ambiente de oxigênio, a caracterização química foi obtida por absorção de raios-X (XAS) e a direção de crescimento e a ordem cristalográfica dos filmes atestada pelos padrões de difração de elétrons de baixa energia (LEED). O comportamento magnético foi investigado via XMCD nas bordas $L_{2,3}$ de absorção do ferro. Ciclos de histerese para cada íon de ferro por sítio (Fe_{octa}^{2+} , Fe_{octa}^{3+} , Fe_{tetra}^{3+}) foram medidos e pela aplicação das regras de soma nos espectros dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) obtivemos os valores de m_s para uma série de filmes. Para as duas direções de crescimento investigadas o momento magnético de spin tem comportamento similar em função da espessura. Foi obtido $m_s = (3.6 \pm 0.2)\mu_B/f.u.$ para um filme de Fe_3O_4 de 35Å de espessura, valor este próximo ao momento de *bulk* ($4\mu_B/f.u.$). Nossos resultados evidenciam que a ordem ferrimagnética e o valor integral de m_s são preservados à temperatura ambiente para filmes de Fe_3O_4 com espessura em torno de duas células unitárias.

Neste trabalho é ainda descrita a construção de um magnetômetro Kerr (MOKE) em ambiente de ultra alto vácuo com o qual é possível o estudo vetorial da magnetização (magnetometria 3D). São detalhados os passos para se extrair as magnetizações m_x , m_y , m_z de filmes ultrafinos crescidos *in-situ* a partir de medidas em várias geometrias.

Abstract

The spin magnetic moment (m_s) for ultrathin magnetite films (Fe_3O_4) as determined experimentally by various groups presents much lower values than the moment for a single crystal (*bulk*), which is very intriguing. Another open question is: what is the smallest thickness required for a magnetite film to maintain the *bulk* ferrimagnetic order at room temperature? Motivated by these questions, we have performed a systematic study on the evolution of the magnetic spin moment with increasing film thickness (8 to 45 Å) in two crystallographic directions ([100] and [111]) for magnetite and maghemite. The films were prepared *in situ* by molecular beam epitaxy of Fe in oxygen environment, the chemical characterization was obtained by X-ray absorption spectroscopy (XAS) and the growth direction and the crystallographic order were attested by low energy electron diffraction (LEED). The magnetic behavior was investigated by XMCD at the $L_{2,3}$ iron absorption edges. Hysteresis loops for each iron ion per site (Fe_{oct}^{2+} , Fe_{oct}^{3+} , Fe_{tet}^{3+}) were measured, and the sum rules were applied on X-ray magnetic circular dichroism spectra (XMCD) in order to obtain the m_s values of a series of films. For both growth directions the magnetic spin moment has shown similar behavior as a function of thickness. We have obtained $m_s = (3.6 \pm 0.2) \mu_B/\text{f.u.}$ for a 35Å-thick Fe_3O_4 film, close to the *bulk* ($4\mu_B/\text{f.u.}$) value. Our results show that the ferrimagnetic order and the full m_s value are preserved at room temperature for Fe_3O_4 films around the thickness of two unit cells.

This work also describes the construction of a home made Kerr magnetometer (MOKE) in ultra-high-vacuum environment, for vectorial study of magnetization (3D magnetometry). The steps of how to extract the m_x , m_y , m_z magnetizations of ultrathin films from a set of measurements in various geometries, are explained in detail.

Sumário

Resumo	ii
1 Introdução	1
2 Métodos Experimentais	7
2.1 Dicroísmo circular magnético de raios-X	8
2.1.1 Raios-X e a matéria	8
2.1.2 Modelos para XMCD	13
2.1.3 O experimento de XMCD	20
2.2 Magnetometria Kerr	26
2.2.1 Efeito Kerr Magneto óptico	26
2.2.2 Transição de reorientação de spin	28
2.2.3 Magnetometria Vetorial	28
2.2.4 Construção do Magnetômetro Kerr	35
3 Resultados Experimentais	42
3.1 Filmes ultrafinos de $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]/\text{Pd}(100)$	43
3.1.1 Preparação	43
3.1.2 Caracterização química e estrutural	44
3.1.3 Caracterização magnética	50
3.2 Filmes ultrafinos de $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]/\text{Ag}(100)$	53
3.2.1 Preparação	53
3.2.2 Caracterização química e estrutural	53

3.2.3	Caracterização magnética	56
3.3	Filmes ultrafinos de γ -Fe ₂ O ₃ [111]/Pd(111)	61
3.3.1	Preparação	62
3.3.2	Caracterização química e estrutural	62
3.3.3	Caracterização magnética	67
3.4	Discussão dos momentos	71
4	Conclusão	75
A	Artigos	78
B	Projeto LNLS 1 - D08A-SGM-10986	86
C	Projeto LNLS 2 - D08A-SGM-12716	88
D	Desenhos mecânicos	91
	Bibliografia	101

Lista de Figuras

1.1	Célula unitária da magnetita. As esferas cinza representam os íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (A), as azuis os íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos (B), as vermelhas os íons de Fe^{2+} nos sítios octaédricos (B), e as verdes os íons de oxigênio [20].	3
2.1	Seção de choque em função da energia incidente para o cobre. As discontinuidades são as bordas de absorção do material e o <i>background</i> ocorre devido aos vários processos de absorção e espalhamento elástico e inelástico [52].	9
2.2	a) Espectro de absorção de raios-X nas bordas K, L e M do Fe na magnetita e borda K do O. b) XAS na borda K do Fe para Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com as regiões separadas por faixas de energia [55].	12
2.3	Geometria normal de medida para o experimento XMCD. O sinal dicróico vem da diferença de absorção da luz para o átomo com spin (magnetização) paralelo para o spin anti-paralelo. [56].	14
2.4	Diagrama de níveis de energia para um átomo contendo 8 elétrons. O princípio de exclusão de Pauli permite a ocupação de cada estado somente por 2 elétrons. As transições possíveis são limitadas pelas regras de seleção de dipolo ($\Delta l = \pm 1$) e pela helicidade da luz ($\Delta m = \pm 1$). A transição $\Delta m = -1$ não pode ocorrer pois os estados $ 1, -1\rangle$ estão preenchidos [56].	15
2.5	a) Representação do modelo de dois passos para os metais de transição $3d$ utilizando raios-X moles. b) Espectros XAS e XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe em um filme de 50\AA de Permalloy [57].	16

2.6	Possíveis transições $2p \rightarrow 3d$, que podem ser excitadas por luz circularmente polarizada para direita e as probabilidades de cada transição. As transições estão listadas de acordo com os números quânticos m_l e m_s . O resultado da polarização orbital e de spin são indicados [58].	17
2.7	XMCD e XAS na borda $L_{2,3}$ do ferro. Podemos ver que os valores de p , q e r podem ser obtidos a partir da integração direta dos espectros experimentais [64].	19
2.8	a) Desenho técnico 3D da câmara de XMCD; b) Foto do sistema composto pela câmara de preparação e pela câmara do XMCD. Um desenho técnico 3D do porta amostras com a grade de ouro está apresentado na inserção [65].	22
2.9	Geometria das medidas experimentais de XMCD [57].	23
2.10	a) Espectro dicróico com a sua integral, e os valores de p e q extraídos. b) Espectros de absorção para cada helicidade do fóton, normalizados pelo I_0 da folha de ouro.	24
2.11	Soma dos espectros de absorção, com a representação do <i>background</i> e da integral do espectro menos o <i>background</i> para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$	25
2.12	Configurações do efeito Kerr magneto-óptico [78].	29
2.13	Desenho esquemático da óptica externa.	31
2.14	Sistema de coordenadas para um sistema composto por um meio não magnético 0, um meio magnético 1 e um meio não magnético 2 [78].	32
2.15	Desenho técnico do primeiro magnetômetro Kerr construído e suas imperfeições.	36
2.16	a) Desenho técnico 3D da nova câmara MOKE com eletro-ímã montado. b) Foto da câmara montada no sistema de <i>UHV</i>	37
2.17	Desenho técnico do suporte para o laser centrado na janela e foto do suporte montado.	38
2.18	Desenho técnico do suporte para o analisador centrado na janela e foto do suporte para o analisador montado.	39
2.19	Configuração Polar 1 enfatizando as melhorias do projeto.	40
2.20	Configuração Longitudinal na posição 2 do porta amostra para estudo de sistemas com anisotropia magnética no plano da superfície da amostra. . .	41

3.1	Padrões de difração LEED para energia de 71eV: a) FeO com 7Å, b) Fe ₃ O ₄ com 45Å.	45
3.2	a) XAS de 8 filmes de Fe ₃ O ₄ [111] com diferentes espessuras. b) XAS para Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ e γ-Fe ₂ O ₃ <i>bulk</i> [97].	46
3.3	Intensidade (área) das linhas de absorção L_3 e L_2 em função da espessura para Fe ₃ O ₄ [111]/Pd(100). O livre caminho médio foi obtido pelo ajuste da equação 3.1, nas integrais das bordas L_2 e L_3	47
3.4	a) XAS da borda K do oxigênio para os filmes de Fe ₃ O ₄ [111] (e FeO) com diferentes espessuras. As linhas pontilhadas vermelhas representam as posições típicas da magnetita para os picos A, B, C e D. As linhas pontilhadas em azul representam a posição do pico A e a ausência do pico C para o FeO. b) XAS de FeO, Fe ₃ O ₄ e α-Fe ₂ O ₃ <i>bulk</i> . Os espectros e as energias para os pontos A, B, C e D foram tirados de medidas experimentais da referência [99].	49
3.5	Sinal dicróico de um filme de 17Å de magnetita; ao lado direito está representada a ordem ferrimagnética devido aos momentos de spin de cada íon de ferro, assim como a soma dos momentos de spin.	50
3.6	a) XMCD de Fe ₃ O ₄ [111]/Pd(100) obtido por espessura de óxido depositado. b) Comparativo entre os espectros dicróicos na borda L_3 do Fe para as diferentes espessuras.	51
3.7	Momento orbital e de spin encontrado em função da espessura. A curva pontilhada é um guia para mostrar a tendência à saturação.	53
3.8	Padrão de difração LEED para energia de 90eV de Fe ₃ O ₄ [100]/Ag(100) com 16Å de espessura.	54
3.9	a) XAS de 9 filmes de Fe ₃ O ₄ [100]/Ag(100) com diferentes espessuras. b) XAS para Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ e γ-Fe ₂ O ₃ <i>bulk</i> [97].	55
3.10	Intensidade (área) das linhas de absorção L_3 e L_2 em função da espessura para Fe ₃ O ₄ [100] sobre Ag(100). O livre caminho médio foi obtido pelo ajuste da equação 3.1, nas integrais das bordas L_2 e L_3	56
3.11	a) XMCD de Fe ₃ O ₄ [100]/Ag(100) para diferentes espessuras. b) Espectros dicróicos na borda L_3 do Fe evidenciando as contribuições dos íons nos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico).	57

- 3.12 a) Ciclos de histereses dos sinais dicróticos dos íons Fe_{Td}^{3+} (azul), Fe_{Oh}^{3+} (verde) e Fe_{Oh}^{2+} (vermelho). b) Ciclo de histerese que representa a soma da contribuição dos 3 íons no sinal de XMCD na borda L_3 59
- 3.13 Momento orbital e de spin encontrado em função da espessura para $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]/\text{Ag}(100)$. A curva pontilhada é um guia para mostrar a tendência à saturação. 60
- 3.14 Padrão de difração LEED: a) 92eV para $\text{FeO}[111]$ com 5Å; b) 136eV para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]$ com 28Å. 62
- 3.15 a) XAS de filmes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]$ para diferentes espessuras. b) XAS para Fe, FeO, Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *bulk*[97]. 63
- 3.16 XAS de $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ indo de $\delta = 0$ (magnetita) até $\delta = 0,33$ (maghemita) da referência [118]. 64
- 3.17 Intensidade (área) das linhas de absorção L_3 e L_2 em função da espessura. O livre caminho médio foi obtido pelo ajuste da equação 3.1, nas integrais das bordas L_2 e L_3 65
- 3.18 a) XAS da borda K do oxigênio para os filmes de maghemita [111] sobre Pd(111) com diferentes espessuras. As linhas pontilhadas vermelhas representam as posições típicas da magnetita (maghemita) para os picos A, B, C e D. A linha pontilhada em azul representa a posição do pico D para o FeO. A linha pontilhada verde representa a posição dos picos em A_1 e A_2 para a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. b) XAS de FeO, Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *bulk*. Os espectros e as energias para os pontos A, B, C e D foram tirados de medidas experimentais da referência [99]. 66
- 3.19 Sinal dicrótico de um filme de 18Å de maghemita na orientação [111]; ao lado direito está representada a ordem ferrimagnética devido aos momentos de spin de cada íon de ferro, assim como a soma dos momentos de spin. . . 67
- 3.20 a) XMCD de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]$ para diferentes espessuras. b) Espectros dicróticos na borda L_3 do Fe. 68
- 3.21 Momento orbital e de spin encontrado em função da espessura para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]$ sobre Pd(111). 69
- 3.22 a) XAS e XMCD na borda K do oxigênio induzido pelos íons de Fe para filme de maghemita com 24Å. b) XAS da borda K do oxigênio (preto) medido a 80K e XMCD da borda K do oxigênio aumentado 20 vezes (vermelho) de um monocristal clivado de magnetita [120]. 70

3.23	Cálculo DFT na aproximação de LSDA da densidade de estado (DOS) para spins majoritários e minoritários por sítio para ferro, para oxigênio e total. [123].	71
3.24	Momento magnético de spin m_s (símbolos cheios) e orbital (símbolos vazios) para magnetita na direção [100] (círculos), [111] (quadrado) e para maghemita [111] (triângulos).	72
3.25	Análise separada das contribuições dos momentos para o sinal do XMCD. As setas indicam a contribuição ao momento magnético de spin e orbital para cada sítio [120].	74
D.1	Desenho do primeiro protótipo da câmara para resfriamento por nitrogênio líquido: a) tanque em cobre; b) tampa do tanque em inox.	91
D.2	Desenho da câmara de resfriamento por nitrogênio líquido.	92
D.3	Desenho do primeiro suporte da mesa XY.	93
D.4	Desenho do suporte do micrômetro da primeira parte da mesa XY.	93
D.5	Desenho do segundo suporte da mesa XY.	94
D.6	Desenho do suporte do micrômetro da segunda parte da mesa XY.	94
D.7	Desenho da mesa XY e foto da mesa montada no z-shift.	95
D.8	Desenho do suporte do rolamento e do micrômetro da mesa XY.	96
D.9	Desenho da tampa do suporte do micrômetro da mesa XY.	96
D.10	Desenho dos suportes de sustentação do eletro-ímã.	97
D.11	Desenho do suporte da sapata do eletro-ímã e da peça que a centraliza.	97
D.12	Desenho do segundo suporte da sapata do eletro-ímã.	98
D.13	Núcleo do eletro-ímã posicionado na parte externa da câmara MOKE.	98
D.14	Sapata do eletro-ímã (interna) da câmara MOKE.	99
D.15	Montagem da sapata do eletro-ímã com seus suportes.	99
D.16	Porta-amostras em cobre eletrolítico com duas posições de medida.	100

Lista de Tabelas

1.1	Momentos magnéticos (μ_B /f.u.) e campo coercivo (H_C) de Fe_3O_4 obtidos por XMCD ^a , VSM ^b , SQUID ^c e PNR ^d	5
3.1	Momentos magnéticos (μ_B /f.u.) para Fe_3O_4 [111].	52
3.2	Momentos magnéticos (μ_B /f.u.) para Fe_3O_4 [100]/Ag(100).	60
3.3	Momentos magnéticos (μ_B /f.u.) para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [111].	69

Capítulo 1

Introdução

Filmes finos magnéticos tem sido amplamente estudados motivado por potenciais aplicações em sensores magnéticos, armazenamento de informação e em spintrônica [1]. A miniaturização de dispositivos e sensores a uma escala nanométrica é um dos responsáveis pelo gigantesco aumento na capacidade de armazenamento de informação magnética em discos rígidos. A troca da bobina de cabeça de leitura por um dispositivo nanométrico, que se utiliza do efeito de magnetoresistência gigante [2], foi fundamental para os avanços observados e só foi possível com a redução da espessura e do tamanho lateral dos materiais magnéticos utilizados, sem prejuízo de suas funcionalidades.

A redução no volume necessário para se armazenar a informação em um domínio magnético traz a possibilidade de se aumentar a densidade de bits. Porém, a redução na espessura pode alterar o comportamento magnético do material, alterando o eixo fácil de magnetização [3], forçar uma transição de reorientação de spin [4], ou aumentar o campo necessário para sua magnetização [3]. Quando um material ferromagnético tem seu tamanho reduzido e os domínios magnéticos se tornam menores, a energia das flutuações térmicas pode superar a energia de anisotropia magnética, levando à sua desmagnetização. Este efeito conhecido como superparamagnetismo limita o tamanho (dimensão física) dos bits de informação. Desta forma, o material só pode ser utilizado abaixo de uma temperatura de bloqueio, onde a estabilidade da magnetização se mantém. Algumas formas utilizadas para se evitar os efeitos de superparamagnetismo são, o uso de materiais de alta anisotropia magnética [5], ou o uso combinado de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos levando ao efeito *exchange bias* [6].

Existe a necessidade de entender como estabilizar a ordem magnética em estrutura de dimensões reduzidas como em filmes ultra-finos, nanopartículas e nanoestruturas. Conhecer o limite da redução espacial sem alteração das propriedades do material utilizado

é de extrema importância. Os óxidos de ferro ferrimagnéticos (magnetita e maghemita) possuem uma boa estabilidade química em ambientes oxidantes e alta temperatura de Curie, o que os tornam candidatos promissores para aplicações em dispositivos envolvendo spintrônica [7]. O "forte magnetismo" da magnetita (Fe_3O_4) foi relatada por Thales de Mileto ainda na Grécia Antiga como um atrator de ferro. A magnetita é aplicada desde então de bússula para navegação à mídia de gravação magnética de alta densidade.

O estado da arte da pesquisa em memória magnética atual consiste em gerar, manipular e detectar elétrons spin-polarizados. Através do controle da polarização do spin eletrônico, podemos obter uma nova classe de sensores, memórias e lógica computacional [8]. A chave para esses dispositivos são materiais que polarizam os elétrons de condução. Um exemplo de injetor de spin polarizado é a magnetita que possui caráter meio-metálico [9, 10]. Por seu caráter multiferróico em baixa temperatura ela permite o controle elétrico de domínios magnéticos [11]. À temperatura ambiente a magnetita conduz elétrons somente pela banda minoritária (*spin down*) no nível de Fermi, sendo previsto 66,7% de polarização de spins dos elétrons condutores por cálculos teóricos usando teoria de multipletos [12] e de 100% por cálculos usando teoria de banda [13]. Experimentos de fotoemissão resolvida em spin em um monocristal de magnetita [14] tem boa concordância com o cálculo usando multipletos, enquanto que um filme fino de $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]/\text{W}(100)$ mostrou equivalência com os cálculos de bandas [15].

A estrutura cristalográfica da magnetita foi estabelecida através de difração de raios-X por Bragg e Nishikawa [16] como sendo cúbica espinélio invertido. Ela possui uma célula unitária cúbica de face centrada (FCC) formada por 32 íons de O^{-2} que forma uma camada hexagonal ao longo da direção [111], com 24 íons de ferro ocupando dois sítios distintos, um tetraédrico (A) e outro octaédrico (B) conforme mostrado na figura 1.1. Dois terços dos cátions de ferro são do tipo Fe^{3+} e um terço Fe^{2+} , na seguinte configuração $[\text{Fe}_\uparrow^{3+}]_A[\text{Fe}_\downarrow^{+2} + \text{Fe}_\downarrow^{+3}]_B[\text{O}^{-2}]_4$, onde no sítio octaédrico os íons de ferro estão em igual proporção, logo $n_{\text{Fe}_B^{2+}}/n_{\text{Fe}_{A+B}^{3+}}=0.5$. A magnetita *bulk* é ferrimagnética abaixo da temperatura de Curie (860K) [17] e possui eixo fácil de magnetização na direção [111] [16]. A sua ordem magnética, proposta no modelo de Néel para duas subredes, implica que os spins dos íons de ferro se acoplam ferromagneticamente dentro do mesmo sítio B (mesma subrede) e antiferromagneticamente com o sítio A (segunda subrede). Os momentos magnéticos de spin dos íons Fe_A^{3+} e Fe_B^{3+} se cancelam, sobrando somente a contribuição do íon Fe_B^{2+} , resultando em um momento total de spin de $(5\mu_B + 4\mu_B - 5\mu_B) = 4\mu_B$, confirmado experimentalmente [18, 19], sendo a primeira prova da validade do modelo ferrimagnético proposto por Néel.

À temperatura ambiente a condutividade elétrica reportada para magnetita varia

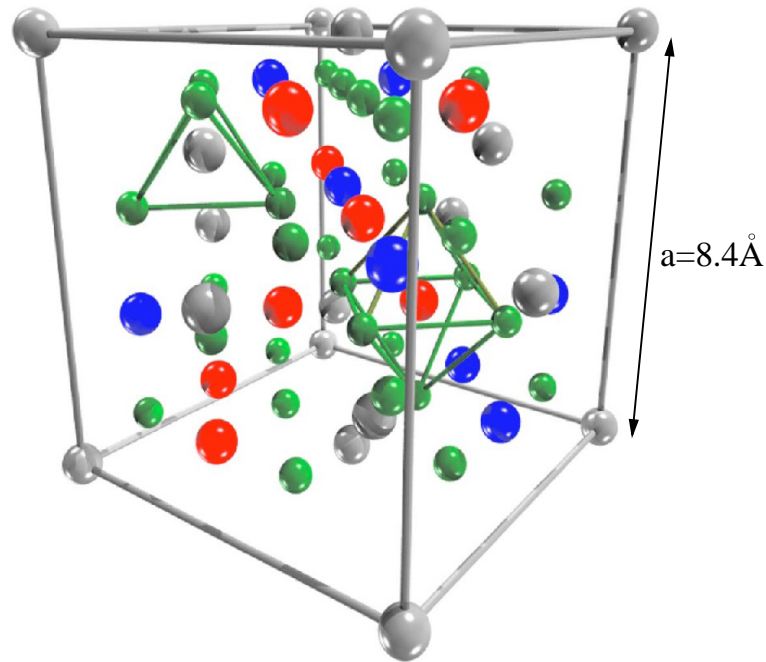


Figura 1.1: Célula unitária da magnetita. As esferas cinza representam os íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (A), as azuis os íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos (B), as vermelhas os íons de Fe^{2+} nos sítios octaédricos (B), e as verdes os íons de oxigênio [20].

de $10^3 < \sigma < 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. Sua condução elétrica é feita pelos elétrons localizados na banda 3d, no sítio octaédrico. Com a diminuição da temperatura ocorre uma redução na mobilidade eletrônica o que gera uma grande diminuição na condutividade. Abaixo de uma temperatura crítica ($T_V=125\text{K}$) ocorre uma transição metal-isolante (MIT) conhecida como transição de Verwey [21]. Observa-se um aumento de ordens de grandeza da resistividade abaixo da temperatura de transição [22] devido a uma distorção romboédrica ao longo da direção [111] [23]. Evidências de que a transição ocorre devido à distorção cristalográfica foram obtidas através de medidas de difração de Raios-X e espectroscopia Mössbauer [24], condutividade elétrica [25], dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) [26] e magnetorresistência [27] feitas em filmes de magnetita submetidos a altas pressões (12-16GPa). Mesmo com o intenso estudo sobre a origem da transição de Verwey, ela continua sendo um problema em aberto com informações conflitantes, como a correlação entre a distorção estrutural e a transição eletrônica [28].

Para filmes ultrafinos de magnetita crescidos sobre $\text{MgO}(100)$ foi reportado uma diminuição na magnetização com a diminuição da espessura do filme de magnetita devido a criação de fronteiras de antifase (APB - *antiphase boundaries*) [29]. Os APB's são observadas no sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$, devido à magnetita possuir simetria mais baixa e célula unitária maior que o substrato. Consequentemente, ilhas de magnetita podem

nuclear sobre MgO(100) de uma forma a impedir a formação de uma monocamada contínua, gerando falhas na rede. São chamadas de fronteiras de anti-fase pois essas ilhas possuem nucleação com diferentes orientações catiônicas relativas umas às outras. Orna *et al.* [29] realizaram um estudo da influência dos APB's na magnetização em função da espessura no sistema Fe₃O₄/MgO para filmes entre 80Å e 3500Å. Eles correlacionam o comportamento magnético com a formação dos APB's em baixas espessuras (t), onde o tamanho do domínio de antifase (D) é maior (menor) para filmes espessos (finos) de acordo com $D \propto \sqrt{t}$. A magnetização do filme é dependente do tamanho do domínio de acordo com a relação $M = M_S(1 - c/D)$, onde c é uma constante e M_S é a magnetização de saturação do monocristal (430.7 emu/cm³), o que explica a diminuição da magnetização à medida que os domínios de antifase se tornam menores.

A magnetita tem sido muito estudada em sua forma *bulk*, em filmes finos com espessura da ordem de 1000Å e em forma de nanopartículas. São poucos os estudos magnéticos no regime ultra-fino (20-50Å) [29–40] devido à dificuldade na preparação de filmes com poucas camadas atômicas sem a formação de ilhas, vacâncias de ferro ou oxigênio e a criação de fronteiras de antifase (APB - *antiphase boundaries*). Esses defeitos, em geral não desejáveis, alteram as propriedades magnéticas dos filmes ultrafinos como a diminuição da temperatura de Verwey e do momento magnético de spin [29–32, 41], assim como o aparecimento do efeito de superparamagnetismo [33–35].

No presente trabalho investigamos o comportamento ferrimagnético de filmes ultrafinos de magnetita, que apresentam resultados conflitantes na literatura. Enquanto alguns autores indicam ferrimagnetismo estável para filmes em torno de 30Å [29, 30, 32, 36, 39, 40], outros observam superparamagnetismo [33–35]. Por microscopia eletrônica de fotoemissão por raios-X (XPEEM), Monti *et al.* [36] mostraram que Fe₃O₄(111) na espessura de duas células unitárias preserva a ordem ferrimagnética até 520K. Babu *et al.* [30] investigaram Fe₃O₄ (12-25Å) sobre BaTiO₃(100) por XMCD e observaram um aumento do momento de spin e do sinal dicróico com o aumento da espessura. Eles encontraram $m_s = 1.45\mu_B/\text{f.u.}$ para o filme mais espesso, e argumentaram que o valor abaixo do m_s de *bulk* seria devido à formação de uma fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e também pela rugosidade da superfície. Entretanto o campo magnético aplicado não foi suficiente para saturar o filme o que também explicaria o valor bem abaixo. Liu *et al.* [41] estudaram um filme de 80Å de magnetita sobre MgO/GaAs(100) por XMCD e obtiveram $m_s = 2.84\mu_B/\text{f.u.}$. Orna *et al.* [29] investigaram magnetita em uma grande faixa de espessura e obtiveram $m_s = 1.83\mu_B/\text{f.u.}$ para um filme de 80Å e $m_s = 3.6\mu_B/\text{f.u.}$ para um filme de 580Å. Moussy *et al.* [31] por reflectometria de neutrons polarizados (PNR) observaram um aumento no momento magnético total ($m_{tot} = m_s + m_l$) com a espessura,

encontrando um valor de $m_s=3.2\mu_B/\text{f.u.}$ para o filme mais espesso (580Å). Um resumo dos resultados experimentais mais importantes com os valores de momento magnético determinados para a magnetita encontra-se na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Momentos magnéticos ($\mu_B/\text{f.u.}$) e campo coercivo (H_C) de Fe_3O_4 obtidos por XMCD^a, VSM^b, SQUID^c e PNR^d.

Substrato	Espessura	m_s	m_{tot}	$H_C(\text{Oe})$	Ref.
BaTiO ₃ (100)	25Å	1.45 ^a		140	[30]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	50Å		2.4 ^d	143	[31]
MgO(100)	80Å	1.83 ^a			[29]
MgO/GaAs(100)	80Å	2.84 ^a	3.3 ^a		[41]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	150Å		2.7 ^d	383	[31]
MgO(100)	580Å	3.6 ^a			[29]
MgO(001)	1000Å	2.97 ^a	4.08 ^b		[42]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	1000Å	2.61 ^a	3.6 ^b		[42]
monocristal	<i>Bulk</i>	3.68 ^a	3.5 ^c		[43]
monocristal	<i>Bulk</i> - polido	1.70 ^a			[44]
monocristal	<i>Bulk</i> - clivado	3.90 ^a	4.2 ^a		[19]

O fato de vários autores encontrarem momentos de spin diferentes do valor de *bulk* foi a motivação para a investigação da magnetita no limite ultrafino. Algumas questões ainda em aberto são:

i) Qual é o valor do momento magnético em torno da espessura de formação da magnetita?

ii) Qual a menor espessura necessária para que um filme de magnetita preserve seu comportamento ferrimagnético de *bulk*?

iii) Existem diferenças na evolução do comportamento momento magnético de spin para diferentes direções cristalográficas de crescimento?

Para tentar responder a essas perguntas foi proposto um estudo sistemático do comportamento magnético da magnetita e maghemita na faixa de espessura de 8Å a 45Å por XMCD.

No capítulo 2 são apresentadas a teoria e aplicação da técnica XMCD, assim como os detalhes experimentais usados para extrair os momentos a partir dos espectros dicróticos. No capítulo 3 são apresentados os resultados para os sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]/\text{Pd}(100)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]/\text{Ag}(100)$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]/\text{Pd}(111)$.

Para realizarmos o experimento XMCD é necessário a utilização da radiação

síncrotron. Através da variação da energia de raios-X, mede-se a absorção dos fótons pelos elétrons de caroço em função do campo magnético aplicado para duas polarizações (circular direita e circular esquerda) da radiação incidente. A diferença nas absorções é devida à interação magneto-óptica, semelhante ao processo que ocorre na magnetometria Kerr, com a mudança da absorção da luz incidente de acordo com o estado de magnetização da amostra ou da polarização da radiação incidente.

A vantagem do experimento MOKE é que ele não requer uso da radiação síncrotron, podendo ser feito em um laboratório padrão com luz visível produzida por um laser, detectando-se (com o auxílio de polarizadores) a mudança do estado de polarização da luz refletida de acordo com o estado de magnetização da amostra. Nesse caso são os elétrons de valência os responsáveis pela interação magneto-óptica.

Para estudarmos sistemas magnético de baixa dimensionalidade precisamos de técnicas capazes de medir pequenas variações de magnetização. A magnetometria Kerr possui a vantagem de ser de baixo custo, não destrutiva e ser sensível ao regime de sub-monocamadas. A aplicação usual da magnetometria Kerr consiste em se detectar os efeitos magneto-ópticos na luz refletida pela superfície em função do campo aplicado em uma curva chamada ciclo de histerese. As informações a serem retiradas são o campo de saturação, o campo de remanência e o eixo de fácil magnetização. Na curva de histerese padrão pode ocorrer a contribuição simultânea das três magnetizações (m_x , m_y e m_z). O uso de diferentes geometrias de medida pode privilegiar o estudo de alguma dessas componentes. Com o objetivo de estudarmos reorientação de spin em sistemas como $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$, foi desenvolvido e construído um magnetômetro Kerr que permite a realização de medidas em quatro geometrias. A partir de um conjunto de medidas é possível separar as 3 componentes da magnetização (m_z , m_y e m_x). A construção do magnetômetro e seus detalhes estão descritos no capítulo 2.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

O primeiro efeito magneto-ótico foi observado por Faraday em 1846 [45], quando ele percebeu uma rotação do vetor polarização de uma luz linearmente polarizada após ser transmitida através de um material que estava submetido a um campo magnético externo. Quase 30 anos depois J. Kerr [46, 47] observou uma mudança semelhante do estado de polarização da luz incidente mas na sua reflexão, chamado de efeito Kerr magneto óptico (MOKE). Atualmente a magnetometria Kerr é uma das técnicas convencionais no estudo de filmes magnéticos. A radiação eletromagnética padrão utilizada em MOKE é monocromática no visível (fótons com energia entre 1,9eV e 3,2eV). Devido à baixa energia dos fótons incidentes eles são capazes de excitar apenas elétrons nos estados de valência do meio absorvedor. Em materiais ferromagnéticos por exemplo, existe a contribuição dos elétrons de valência de todos os elementos que os compõem. A técnica MOKE não diferencia como cada elemento químico contribui para o comportamento magnético, mas a interação representará a média. Com essa técnica pode ser estudada a magnetização da amostra em função do campo magnético aplicado em diferentes geometrias de medida, o que permite a aplicação da magnetometria vetorial, que será descrita na seção 2.2.3.

Experimentos do início do século XX estenderam os efeitos magneto-óticos com luz visível para raios-X, com medidas de sua absorção em uma lâmina de ferro [48, 49]. A técnica que utiliza da interação de fótons de raios-X com um material ferromagnético magnetizado é conhecida como dicroísmo circular magnético de raios-x (XMCD). O efeito dicroico ocorre da diferença na absorção de raios-X circularmente polarizados à direita e à esquerda em uma amostra magnetizada. A primeira medida de XMCD do modo que usamos hoje, foi feita por Erskine e Stern em 1975 [50] na borda $M_{2,3}$ do Ni. Após 12 anos, Schütz *et al.* [51] mediram pela primeira vez a borda K do ferro em folha de Fe. Isso pode ser atribuído ao desenvolvimento das fontes de radiação síncrotron que

produzem um espectro contínuo de raios-X polarizados com um alto fluxo de fótons. A técnica XMCD é uma poderosa ferramenta no estudo de nanoestruturas magnéticas sendo elemento específica, onde os elétrons que ocupam os estados de caroço são promovidos para estados desocupados acima do nível de Fermi de acordo com a regra de seleção dipolar. Com ela podemos tirar informação dos momentos magnéticos orbital e de spin com a contribuição de cada elemento químico por sítio.

O objetivo desse capítulo é descrever as duas técnicas magneto-ópticas abordadas, XMCD e MOKE. Discutiremos a teoria e a técnica de análise utilizada em XMCD para as medidas de magnetita e maghemita descritas nos capítulo 3. Em seguida será feita uma descrição detalhada do novo magnetômetro Kerr construído e sua importância no estudo da transição de reorientação de spin em filmes finos com uso da magnetometria 3D.

2.1 Dicroísmo circular magnético de raios-X

Nessa seção veremos como os fótons de raios-X interagem com a matéria para promover o efeito dicróico em materiais que possuam alguma magnetização líquida. Serão detalhados aspectos importantes nos modelos que descrevem a origem quântica do dicroísmo e como podemos obter informação do estado de magnetização do sistema.

2.1.1 Raios-X e a matéria

A fonte de luz utilizada em XMCD é a radiação síncrotron na faixa de energia dos raios-X. Ela é gerada quando elétrons ou pósitrons com velocidades relativísticas sofrem mudança na sua direção de propagação ao serem defletidos por dipolos magnéticos. Uma partícula carregada ao ser acelerada emite radiação em uma larga faixa de energia. Os fótons da luz síncrotron possuem grande intensidade, amplo espectro de energia, correlação temporal e polarização. Através de monocromatizadores é possível selecionar apenas fótons com energia próxima à borda de absorção de um elemento químico do material, o que torna a técnica elemento específico. Para raios-X moles a monocromatização é feita por grades de difração na faixa de energia de 300 a 2000eV e para energias superiores, os raios-X duros são selecionados por difração em cristais com excelente qualidade. Quando essa radiação eletromagnética (raios-X) incide na matéria, a sua intensidade inicial (I_0) diminui em função do limite de penetração (d) devido à interação dos fótons de energia (E) com o material segundo a lei de Beer-Lambert:

$$I(E) = I_0 e^{-\mu(E)d}, \quad (2.1)$$

onde μ é o coeficiente de absorção, que depende do material (número atômico) e da energia do fóton incidente. Esse processo pode desencadear uma série de fenômenos como espalhamento, absorção, decaimento e criação de pares conforme exemplifica a figura 2.1.

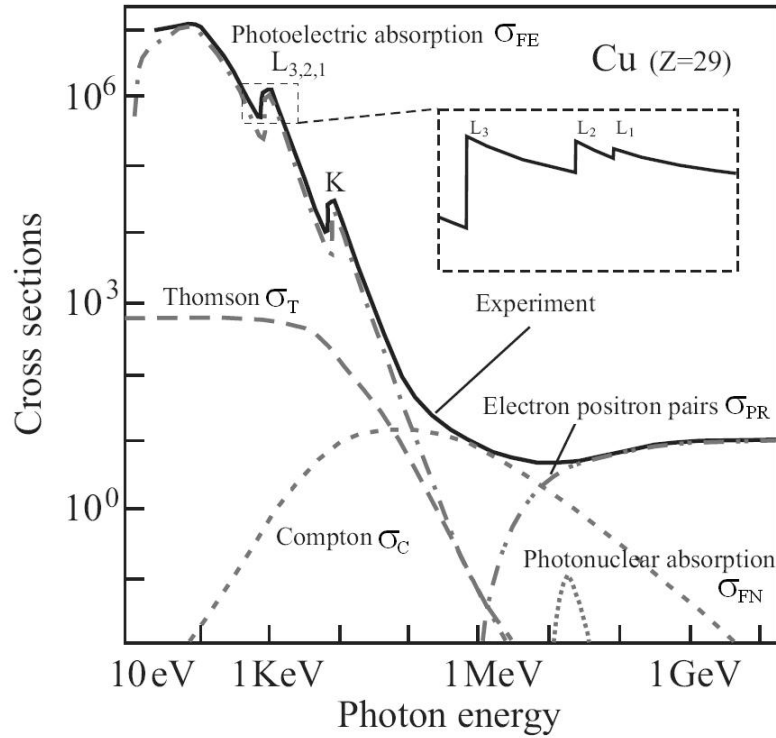


Figura 2.1: Seção de choque em função da energia incidente para o cobre. As discontinuidades são as bordas de absorção do material e o *background* ocorre devido aos vários processos de absorção e espalhamento elástico e inelástico [52].

Podemos relacionar o coeficiente de absorção com a seção de choque de absorção por $\sigma(E) = \frac{\mu(E)}{n}$ onde n é a densidade de átomos. A seção de choque total (σ) é definida como sendo a razão do número de elétrons excitados por unidade de tempo (Γ) pelo fluxo de fótons incidentes (I_{fot})

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{\Gamma}{I_{fot}}, \quad (2.2)$$

correspondendo à área abaixo da curva contínua da figura 2.1, onde os fótons incidentes de energia $\hbar\omega$ são completamente absorvidos. As seções de choque geradas pelos espalhamentos Thomson (σ_T), Compton (σ_C), efeito fotoelétrico (σ_{FE}), absorção fotonuclear (σ_{FN}) e produção de pares (σ_{PR}) compõem a seção de choque total. As discontinuidades observadas como saltos na seção de choque (quadro pontilhado), são

geradas devido às absorções nas bordas das camadas eletrônicas do caroço do átomo. Essas transições eletrônicas ocorrem para $K=1s$, $L_1=2s$, $L_2=2p_{1/2}$ e $L_3=2p_{3/2}$.

Vamos levar em conta os efeitos importantes para XMCD, a absorção de raios-X e os decaimentos eletrônicos. Quando um fóton de raio-X fornece energia a um elétron das camadas eletrônicas mais internas do átomo (níveis de caroço) este é excitado para estados previamente desocupados acima da Energia de Fermi. Para um elétron do nível de caroço ser promovido para níveis desocupados na camada de valência ele deve respeitar a regra de Ouro de Fermi que representa a probabilidade de se excitar um elétron do estado inicial $|i\rangle$ de energia E_i para um estado final $|f\rangle$ de energia E_f com densidade de energia $\rho(E_f)$:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.3)$$

onde H_{int} é o operador de interação usado na teoria de perturbação dependente do tempo com Hamiltoniano H_0 para o átomo e a função δ expressa a conservação de energia. O Hamiltoniano para um elétron de carga e e massa m dentro de um campo eletromagnético (gerado pela luz incidente) descrito pelo potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ e pelo potencial escalar $\varphi(\mathbf{r}, t)$ fica:

$$H = H_0 + H_{int} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + \varphi(\mathbf{r}, t) \quad (2.4)$$

$$= H_0 - \frac{e}{2mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t), \quad (2.5)$$

onde foi utilizado o calibre de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$). Descrevendo o potencial vetor como onda eletromagnética plana e ignorando o último termo da equação 2.5 que representa o processo de aniquilação de 2 fótons, o operador da interação pode ser escrito como:

$$H_{int} = -\frac{e\hbar}{i2mc} A_0 \epsilon e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \cdot \nabla, \quad (2.6)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda, ω é a frequência, ϵ é o vetor polarização e \mathbf{r} o vetor posição. Considerando a excitação na borda L do Fe, no regime de raios-X moles ($\hbar\omega \sim 700eV$), o comprimento de onda da luz é $\frac{1}{k} = \frac{\lambda}{2\pi} \sim 2.8\text{\AA}$. Como $\mathbf{r} \ll 1\text{\AA}$ é válido para excitações dos elétrons de caroço, podemos considerar $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \ll 1$ o que leva à expansão do termo exponencial no operador interação:

$$H_{int} = -\frac{e\hbar}{i2mc} A_0 \epsilon e^{-i\omega t} \cdot \left(1 - i\mathbf{k}\mathbf{r} + \frac{1}{2}(i\mathbf{k}\mathbf{r})^2 + \dots \right) \nabla, \quad (2.7)$$

onde os termos da expansão descrevem a transição de dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico respectivamente. Substituindo o segundo termo do operador interação

acima na equação 2.3 utilizando a aproximação dipolar elétrica, a seção de choque final para a absorção de raios-X fica:

$$\sigma_x(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega|\langle f|\epsilon \cdot \mathbf{r}|i\rangle|^2\rho(E_f)\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.8)$$

onde $\alpha = e^2/(\hbar c)$ é a constante de estrutura fina. Para avaliarmos os elementos de matriz acima, precisamos escrever o operador de dipolo em termos dos harmônicos esféricos e em seguida através da regra magneto-óptica de soma, aplicar uma aproximação para chegarmos nas regras de soma (Seção 2.1.2). Uma revisão sobre a dedução das regras de soma a partir da seção de choque pode ser encontrada nas referências [53, 54].

A vacância no caroço gerado pela absorção pode ser preenchida por um elétron de um nível energético superior. Com isso a diferença de energia será emitida como um fóton (fluorescência) ou como uma nova emissão de um elétron de uma camada intermediária (elétron Auger). Para materiais com número atômico alto a probabilidade maior é a de ocorrer a fluorescência, já para elementos leves ($Z < 30$) a emissão Auger é o processo dominante. Os raios-X moles excitam elétrons de caroço da borda L (nível eletrônico 2p) para a banda de valência dos metais de transição 3d (ex: Fe, Co e Ni), 4d (ex: Pd, Ru e Rh) ou 5d (ex: Au, Pt e W). Os fótons de raios-X duros excitam elétrons de caroço da borda K ($s \rightarrow p$) dos metais de transição.

O espectro de absorção de raios-X é conhecido como XAS (*X-ray absorption spectroscopy*). A absorção em geral diminui com o aumento de energia do fóton incidente. Somente em bordas de absorção específicas (ex: K, L e M), que correspondem às energias de ligação dos elétrons em certos orbitais, a absorção aumenta um pouco devido a essa promoção eletrônica acima do nível de Fermi. A figura 2.2.a exemplifica a absorção de raios-X nas bordas de absorção K, L e M do Fe e borda K do oxigênio para magnetita. Nas bordas de absorção a energia do fóton é suficiente para arrancar um elétron do caroço do átomo absorvedor, sendo possível a sua identificação química. Se os espectros XAS são realizados com alta resolução os estados químicos também podem ser diferenciados (por exemplo: Fe⁰, Fe²⁺ e Fe³⁺).

Se forem utilizados raios-X duros podemos dividir o espectro XAS em sub-regiões por faixas de energia conforme mostrado na figura 2.2.b para a borda de absorção K do Fe para magnetita e maghemita. Na região pré-borda ocorrem transições eletrônicas abaixo da energia de ligação atômica, somente se o átomo absorvedor possuir estados desocupados ou parcialmente ocupados. Próximo à borda de absorção são observadas estruturas configurando a região XANES (*X-ray absorption near edge structure*), onde o livre caminho médio do fotoelétron só é suficiente para que ele sofra espalhamentos

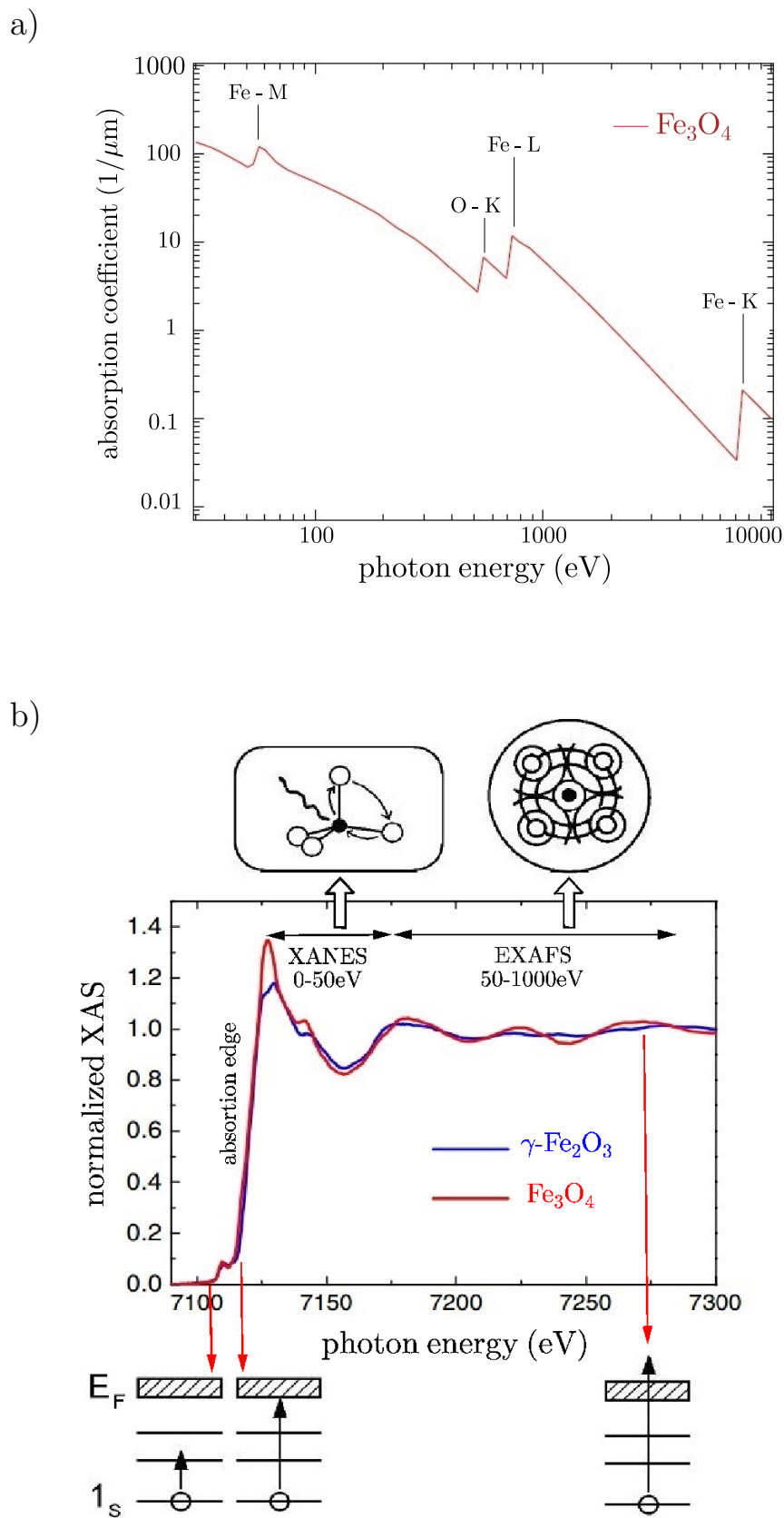


Figura 2.2: a) Espectro de absorção de raios-X nas bordas K, L e M do Fe na magnetita e borda K do O. b) XAS na borda K do Fe para Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com as regiões separadas por faixas de energia [55].

múltiplos sem retornar para o átomo absorvedor. Essa região traz informação do estado de oxidação, espécie química dos vizinhos, densidade de estados desocupados e da geometria das ligações químicas. Acima de 50 eV está a região de EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*), onde pela interferência da função de onda do fotoelétron arrancado dos níveis de caroço com uma porção dessa mesma função de onda retroespalhada pelos vizinhos do átomo absorvedor, obtém-se informação a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. A região que engloba o XANES e o EXAFS é chamada de estrutura fina do espectro de absorção. Cada fóton absorvido pelos átomos constituintes do material respeita a regra de seleção para transição eletrônica.

2.1.2 Modelos para XMCD

O dicroísmo óptico ocorre quando um material absorve fótons com dependência do estado de polarização da luz incidente. O dicroísmo magnético é gerado pelo estado de magnetização da amostra que faz com que as seções de choque de absorção para luz com diferentes polarizações sejam diferentes, conforme veremos detalhadamente a seguir. O espectro XMCD é obtido pela diferença dos espectros de absorção (XAS) para fótons com polarização circular para direita (RCP) e esquerda (LCP).

A técnica XMCD além de elemento sensível, agrega informações da magnetização atômica, ou seja do momento magnético orbital e de spin do átomo absorvedor e a localização desses momentos nos sítios da estrutura cristalográfica através da sua posição em energia no espectro dicroico. É uma importante técnica na investigação de nanoestruturas por ser muito sensível à variação do momento magnético ($0.01\mu_B/\text{átomo}$), sendo usada para o estudo de multicamadas e filmes ultra-finos, que são a base dos dispositivos de armazenamento de memória magnética.

A absorção de luz nas faixas de energia usadas em XMCD (até 1MeV) é dominada pela seção de choque dada pela absorção fotoelétrica, ou seja, transições eletrônicas para estados acima do nível de Fermi. Veremos a seguir porque um fóton com polarização circular para esquerda provoca mais transições eletrônicas de elétrons com *spin up* do que *spin down* na borda L_3 e como esses elétrons proporcionam informação do estado magnético do material. Para entendermos como podemos obter a direção de magnetização a partir das medidas das transições eletrônicas, precisamos entender quais são as regras de seleção envolvidas e qual informação há nelas.

As regras de seleção para transições eletrônicas são determinadas pelos números quânticos que descrevem os estados inicial e final dos elétrons do sistema (equação 2.8). A transição ocorre devida à interação entre o campo elétrico do fóton incidente e o operador

do momento de dipolo elétrico ($|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}|$). Como o operador é ímpar, por paridade com os estados inicial e final dado pelo número quântico orbital l , obtemos elementos de matriz não nulos somente se:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (2.9)$$

Essa é a regra de seleção para transições de dipolo elétrico. Se o fóton é aniquilado nesse processo, significa que sua energia e momento angular (J_z) devem ser transferidas ao elétron. Se a luz for circularmente polarizada para direita (RCP) ou esquerda (LCP) as regras de seleção são:

$$\Delta m = \begin{cases} +1, & \text{fótons RCP} \\ -1, & \text{fótons LCP} \end{cases} \quad (2.10)$$

A conservação de momento na absorção no XMCD de acordo com as regras de seleção acima ocorre se a direção (\mathbf{k}) de propagação de onda da luz incidente possuir componente paralela ou antiparalela com a direção de magnetização atômica, o que ocorre na geometria de medida chamada normal, conforme figura 2.3.

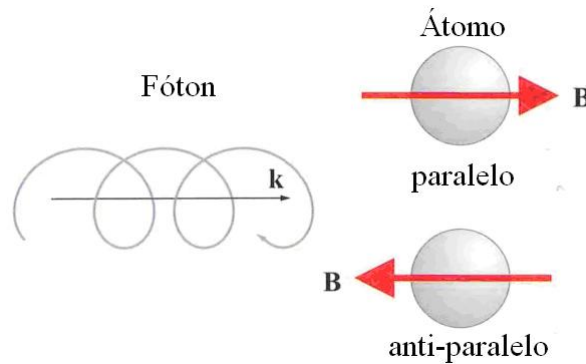


Figura 2.3: Geometria normal de medida para o experimento XMCD. O sinal dicróico vem da diferença de absorção da luz para o átomo com spin (magnetização) paralelo para o spin anti-paralelo. [56].

Para exemplificarmos como as regras de seleção funcionam, vamos imaginar um átomo com 8 elétrons distribuídos nos seus estados eletrônicos respeitando o princípio de exclusão de Pauli no diagrama de níveis de energia da figura 2.4. O átomo possui 2 elétrons no estado $1s$, 2 elétrons no estado $2s$ e 4 elétrons no estado $2p$ que ainda fica com dois estados desocupados. Um campo magnético é então aplicado paralelo à direção \mathbf{k} de propagação do fóton conforme figura 2.3 ocorrendo o efeito Zeeman, onde o campo magnético abre as degenerescências no orbital do estado $2p$ nos estados $|l, m\rangle = |1, -1\rangle, |1, 0\rangle$ e $|1, 1\rangle$.

Para simplificarmos, negligenciamos a interação spin-órbita e usamos somente o número quântico do momento orbital. A origem do XMCD pelas regras de seleção fica fácil de ser percebida, quando iluminamos a amostra com radiação RCP. Neste caso a transição eletrônica que satisfaz as regras de seleção da polarização da luz e de transição de dipolo ocorre na transição do estado $|0,0\rangle$ para o estado desocupado $|1,1\rangle$. O mesmo não ocorre para LCP nesse exemplo, pois os estados permitidos já estão preenchidos. Para materiais ferromagnéticos o campo interno gerado pelo momento magnético atômico é muito maior que o campo externo aplicado, servindo esse somente para definir a direção da magnetização. O efeito dicróico também ocorre se mantivermos fixa a polarização da luz (RCP ou LCP) e invertermos o sentido da magnetização.

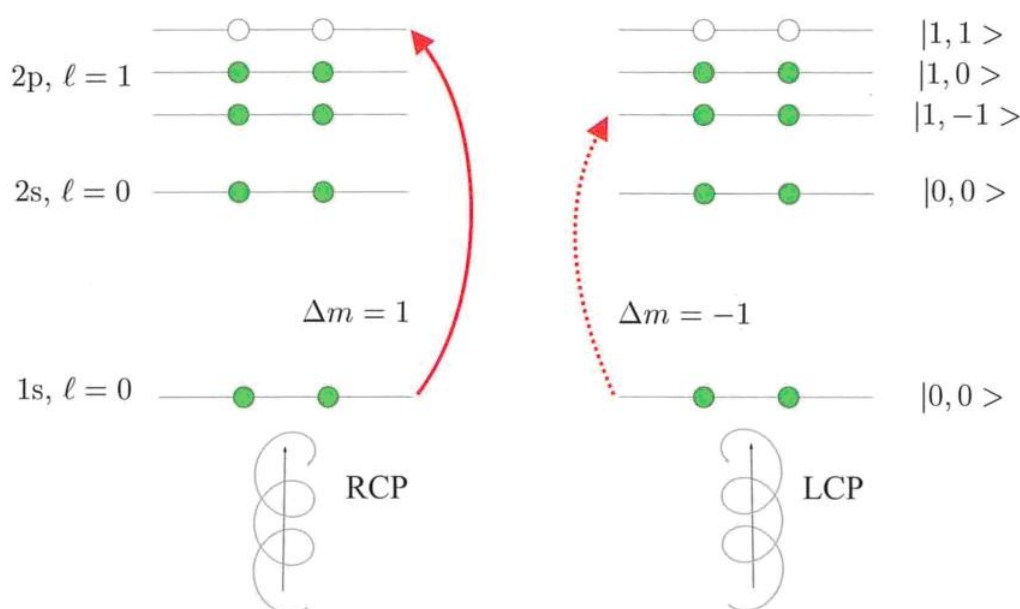


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para um átomo contendo 8 elétrons. O princípio de exclusão de Pauli permite a ocupação de cada estado somente por 2 elétrons. As transições possíveis são limitadas pelas regras de seleção de dipolo ($\Delta l = \pm 1$) e pela helicidade da luz ($\Delta m = \pm 1$). A transição $\Delta m = -1$ não pode ocorrer pois os estados $|1, -1\rangle$ estão preenchidos [56].

É comum se tratar a transição em um modelo de dois passos proposto por G. Schutz [51] ilustrado na figura 2.5. No primeiro passo um fóton LCP (ou RCP) possui valor de energia suficiente para excitar um elétron do estado de caroço (ex: $2p_{3/2}$, borda L_3). O momento angular $-\hbar$ (ou \hbar) do fóton absorvido é transferido como momento orbital ao elétron do estado inicial.

No segundo passo o estado final do elétron é determinado pelas regras de seleção fazendo com que as sub-bandas $3d$ atuem como detectores de spin. De acordo com a polarização do spin (*up* ou *down*) do elétron excitado ele vai popular os estados vazios

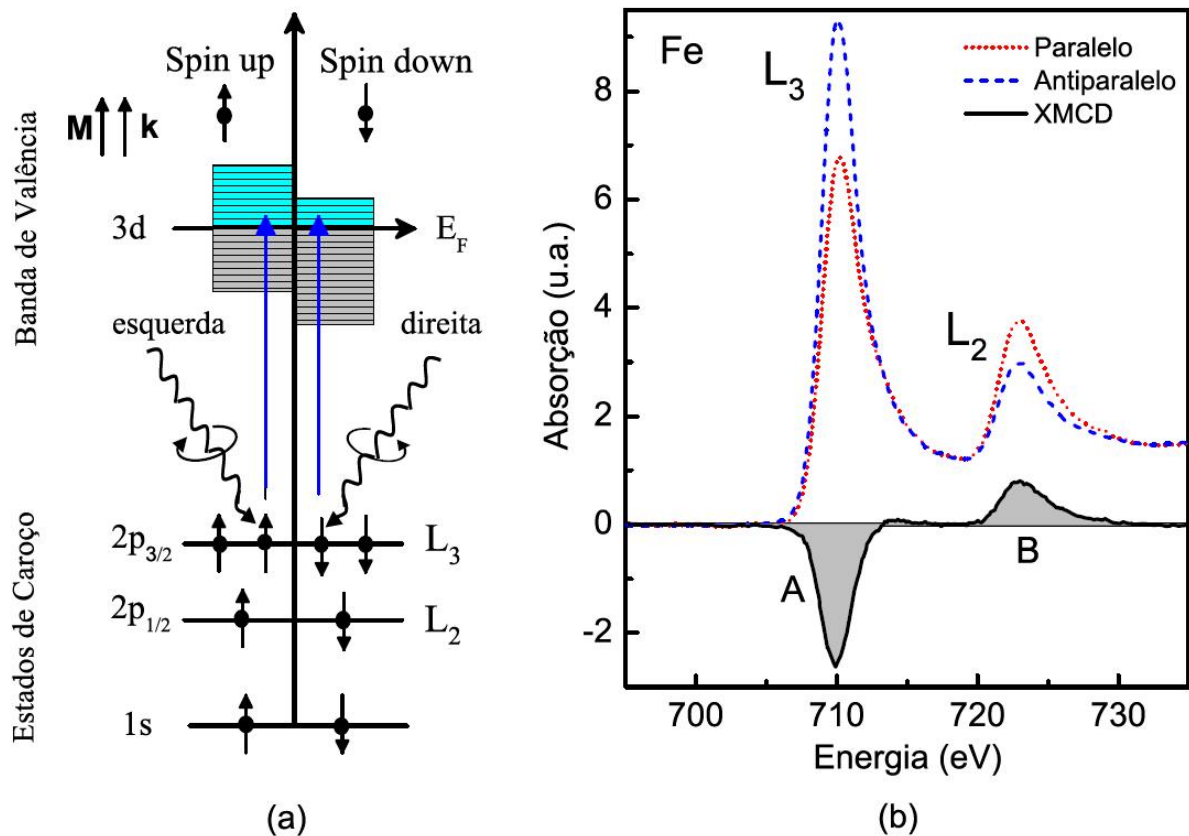


Figura 2.5: a) Representação do modelo de dois passos para os metais de transição $3d$ utilizando raios-X moles. b) Espectros XAS e XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe em um filme de 50\AA de Permalloy [57].

acima do nível de Fermi das sub-bandas d de *spin up* ou *spin down*. O elétron no estado final torna-se um elétron com polarização de spin. O grau de spin-polarização depende da helicidade do fóton incidente (e seu grau de polarização) e dos níveis de energia das transições.

Para calcularmos as probabilidades de cada transição, deve ser resolvida a equação 2.8 escrevendo o operador dipolar elétrico em termos dos harmônicos esféricos e calcular a integral com os elementos de matriz do estado inicial com o do estado final ocupado com a sua promoção ao absorver um fóton.

A figura 2.6 ilustra as possibilidades de transição para uma luz circularmente polarizada para direita. Os estados iniciais são determinados pelo momento angular total (m_j), momento angular (m_l) e de spin (m_s). A probabilidade da transição pode ser vista pela espessura das setas com suas respectivas porcentagens para as bordas L_3 e L_2 . Para o estado final $3d$, $m_s = -1/2$ e $m_s = +1/2$ são diferenciados por um retângulo e uma elipse, respectivamente. Podemos ver que as regras de seleção $\Delta m_l = +1$ e $\Delta m_s = 0$

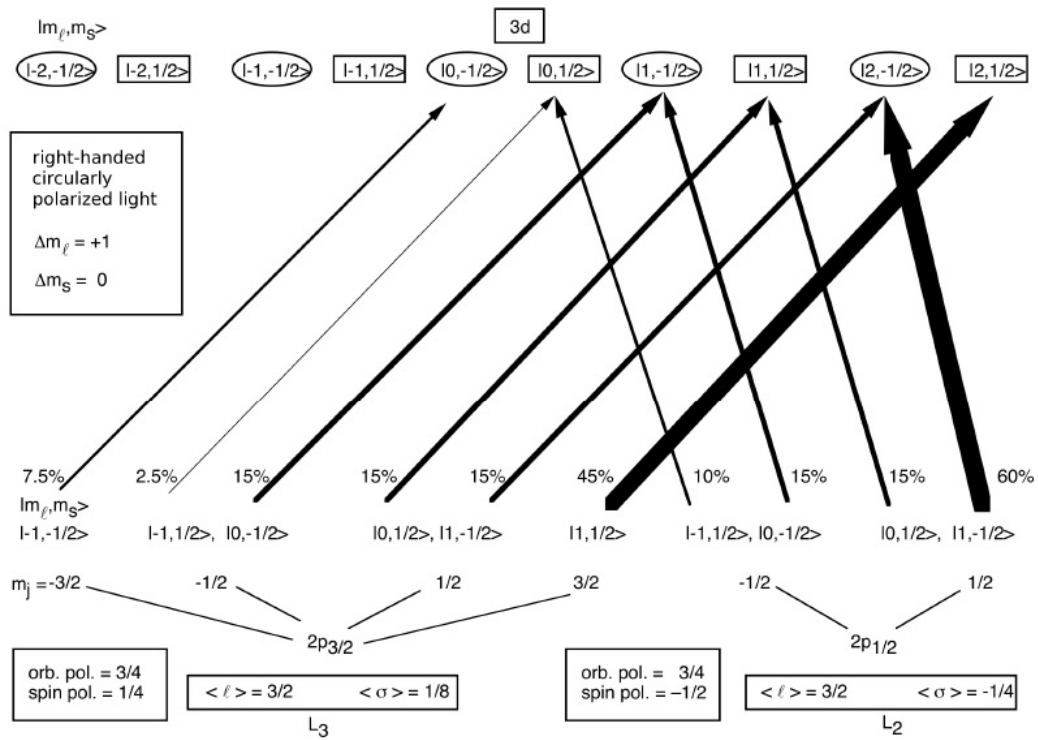


Figura 2.6: Possíveis transições $2p \rightarrow 3d$, que podem ser excitadas por luz circularmente polarizada para direita e as probabilidades de cada transição. As transições estão listadas de acordo com os números quânticos m_l e m_s . O resultado da polarização orbital e de spin são indicados [58].

são respeitadas. Para a borda L_2 ($j=1-s=1/2$ onde j é o momento angular total) dos metais de transição $3d$, 100% de luz RCP excita $\frac{1}{4}$ de elétrons *spin up* e $\frac{3}{4}$ de elétrons *spin down*, com valores opostos para luz LCP. No caso da borda L_3 ($j=1+s=3/2$), RCP excita $\frac{5}{8}$ de elétrons *spin up* e $\frac{3}{8}$ de elétrons *spin down*, sendo esses valores também opostos para luz LCP [54, 59]. Isso pode ser percebido pelas intensidades dos picos L_3 e L_2 na figura 2.5.b, onde a intensidade de absorção com luz LCP para o vetor de onda (\vec{k}) em paralelo (*spin-up*) com a magnetização (\vec{m}) é maior na borda L_2 e menor na borda L_3 comparado com o caso antiparalelo (*spin down*). O elétron despolarizado no caroço de acordo com a helicidade do fóton que o promoveu para um estado antes desocupado, ganha polarização de spin e momento orbital.

Em materiais magnetizados existe uma assimetria no número de ocupação nas subbandas *spin up* e *spin down* de acordo com o modelo de Stoner [60], o que muda a seção de choque fazendo com que o XAS tenha intensidades diferentes na mesma energia para luz LCP e RCP. Através da subtração dos dois espectros de absorção obtidos (para os dois sentidos de magnetização ou helicidade) obtemos o espectro XMCD que é a diferença da população das bandas com spin majoritário e minoritário informando assim

a magnetização líquida. Podemos ver pela figura 2.5.b que a região de área A (borda L₃) possui sinal oposto à região de área B (borda L₂), refletindo o acoplamento spin-órbita dos sub-níveis 2p_{3/2} e 2p_{1/2}. Através das regras de soma [61, 62] podemos obter o estado de magnetização do sistema. A média dos dois espectros de absorção contém a informação do número de vacâncias (n_h) na banda 3d. O momento magnético de spin é diretamente proporcional à área dada por A-2B e o momento orbital da banda de valência é proporcional a A+B dado pelas relações [63]

$$\frac{A - 2B}{A_{iso}} = \frac{2}{3n_h} \langle S_z \rangle + \frac{7}{3n_h} \langle T_z \rangle \quad (2.11)$$

$$\frac{A + B}{A_{iso}} = \frac{\langle L_z \rangle}{2n_h}, \quad (2.12)$$

onde A_{iso} é a área do XAS isotrópica após a remoção do contínuo (veja seção 2.1.3), o número de buracos é n_h=10-n onde n é o número de ocupação na banda 3d, <L_z>, <S_z> e <T_z> são os valores esperado dos operadores momento angular orbital, momento magnético de spin e momento de dipolo magnético, respectivamente.

As regras de soma

As regras de soma foram desenvolvidas inicialmente por B. T. Thole *et al.* [61, 62] tornando possível se medir diretamente o valor esperado do operador momento angular orbital <L_z>, do operador momento magnético de spin <S_z> e do operador momento de dipolo magnético <T_z> agindo na camada que recebe os fotoelétrons com polarização de spin. Podemos obter os momentos magnéticos orbital (m_l) e de spin (m_s) pelas equações abaixo:

$$m_s = -\frac{(6p - 4q)(10 - n_{3d})}{r} \left(1 + \frac{7\langle T_z \rangle}{2\langle S_z \rangle} \right) \quad m_l = -\frac{4q(10 - n_{3d})}{3r} \quad (2.13)$$

onde

$$p = \int_{L_3} (\mu^+ - \mu^-) d\varepsilon, \quad q = \int_{L_2+L_3} (\mu^+ - \mu^-) d\varepsilon \quad e \quad r = \int_{L_2+L_3} (\mu^+ + \mu^-) d\varepsilon \quad (2.14)$$

sendo μ⁺ e μ⁻ os espectros XAS medidos com feixe de raios-X com polarização RCP e LCP, respectivamente. <T_z> geralmente é desprezado para metais de transição; pois a atuação do operador momento de dipolo magnético neste é fraca. Podemos ver na figura 2.7 quais são as áreas correspondentes às integrais feitas nas equações 2.14 para a borda L_{2,3} do Fe.

Parte dos problemas encontrados na aplicação das regras de soma, como a faixa de

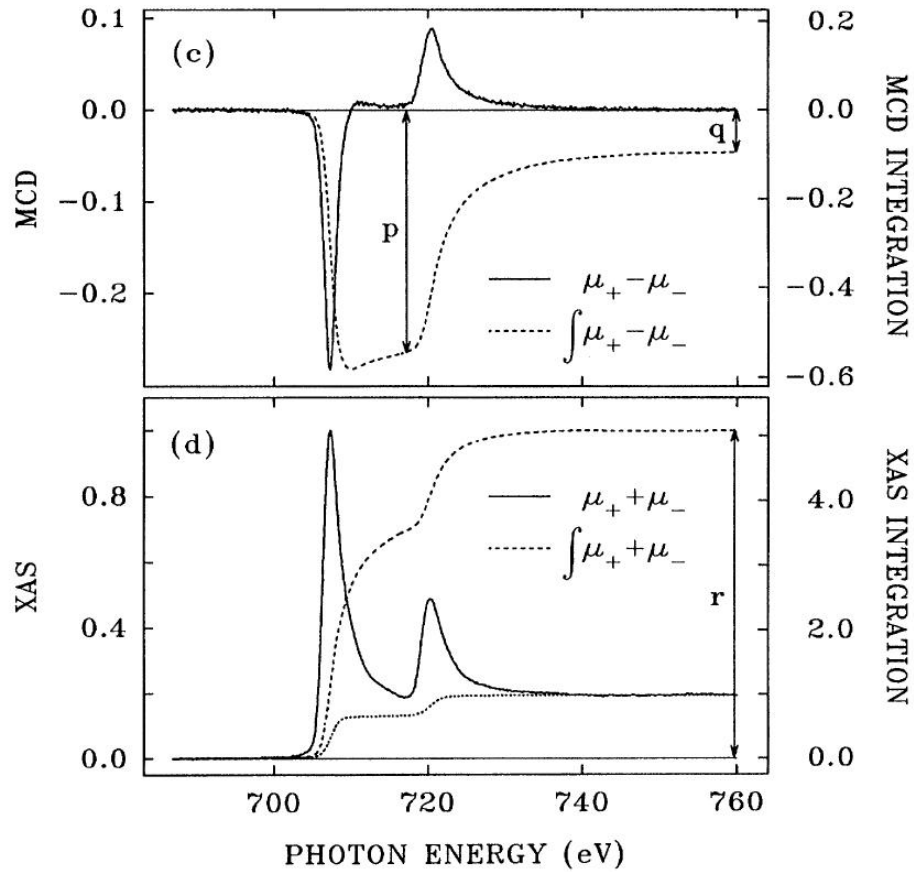


Figura 2.7: XMCD e XAS na borda $L_{2,3}$ do ferro. Podemos ver que os valores de p , q e r podem ser obtidos a partir da integração direta dos espectros experimentais [64].

integração do sinal dicrótico e o número de buracos usados para a banda de valência pode ser eliminada se dividirmos o momento orbital pelo momento de spin, pois n_h e r cancelam, ficando

$$\frac{m_l}{m_s} = -\frac{9p - 6q}{2q} \quad (2.15)$$

e ainda podemos determinar se o momento orbital é paralelo, antiparalelo ou se anula com o momento de spin, pela relação

$$\frac{m_l}{m_s} = \frac{2(1+R)}{3(1-2R)} \begin{cases} -\infty < R < -1 & m_l/m_s < 0 & m_l, m_s \text{ anti paralelos} \\ R = -1 & m_l/m_s = 0 & m_l, m_s \text{ iguais} \\ -1 < R < 0 & m_l/m_s > 0 & m_l, m_s \text{ paralelos} \end{cases} \quad (2.16)$$

As regras de soma possuem algumas considerações, a saber:

- As transições $2p$ para $4s$ são desprezadas por representarem apenas 2% das transições eletrônicas pois 98% são transições $2p$ para $3d$;
- Uma mistura entre as bordas L_2 e L_3 é desprezada, pois os exatos limites de cada borda podem variar (dependendo dos tipos de interação envolvidos como multipletos ou a interação Coulombiana superar a interação spin-órbita, para casos onde as bordas de absorção são próximas).
- Considera 100% de polarização circular (P_c) dos fótons incidente.
- A magnetização da amostra deve ser paralela ao vetor de onda da luz incidente ou uma correção deve ser aplicada (veja equação 2.17).

Como o grau de polarização depende das características experimentais da estação (linha) de luz síncrotron utilizada, uma correção deve ser feita nas equações usadas nas regras de soma. Outra correção das equações torna-se necessária se a geometria de medida não for a normal. Isso se deve ao fato da intensidade do sinal dicróico ser diretamente proporcional ao grau de polarização do feixe incidente e ao ângulo entre a magnetização na saturação e a direção de propagação dos fótons incidentes. Chen *et al.* [64] realizaram essas correções nas equações 2.13 que ficam

$$m_s = -\frac{1}{P_c \cos\theta} \frac{(6p - 4q)}{r} (10 - n_{3d}), \quad m_l = -\frac{1}{P_c \cos\theta} \frac{4q}{3r} (10 - n_{3d}) \quad (2.17)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor de onda da luz incidente e a magnetização na amostra, $\cos\theta$ é a projeção da magnetização na direção de propagação da luz (pois o XMCD só é sensível nessa direção). P_c é o grau de polarização do fóton incidente valendo $P_c=0.8$ em nossos experimentos onde possuíamos 80% de polarização circular direita (ou esquerda)[65].

As regras de soma foram testadas com sucesso na série 3d (Fe, Co e Ni) [64, 66], 4d (Pd)[67] e 5d(Pt) [68], fornecendo seus respectivos valores de momento orbital e de spin.

2.1.3 O experimento de XMCD

Os experimentos de XMCD foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em dois tempos de pesquisa (Apêndice B e C). O LNLS é composto por um anel de armazenamento de 1,37 GeV com 12 dipólos que garantem a órbita fechada do anel, tendo capacidade para 24 linhas de luz. As estações experimentais ficam localizadas nas saídas das linhas de luz, sendo sub-divididas pelo tipo de monocromador utilizado. Utilizamos o

monocromador de grades planares (PGM) que possui alta resolução na faixa de energia de 100eV até 1400eV. A fonte de luz passa por um ondulator do tipo APPLE II que é capaz de proporcionar a polarização linear em qualquer ângulo, e uma polarização circular com diferentes helicidades.

As características técnicas da estação PGM são [69]:

- Monocromador com elemento dispersivo de grade plana com espaçamento em linha variável (VLS PGM – $k = 15000 \text{ cm}^{-1}$);
- Resolução em energia: $E/\Delta E = 25000$ para $E = 100 \text{ eV}$;
- Elemento de focalização: 4 espelhos de sílicio cobertos com ouro. Área do feixe (Horiz. \times Vert.) $500\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ (com $20\mu\text{m}$ de abertura da fenda);
- Detectores: *Total electron yield* (modo TEY), faz uso do eletrômetro Keitlhey modelo 6514.

A estação experimental (veja figura 2.8) possui duas câmaras de *UHV* acopladas, uma de preparação e outra de dicroísmo [65, 70]. A câmara de preparação com pressão base $p=2 \times 10^{-10}$ mbar, possui uma evaporadora de epitaxia molecular (*e-Beam*), uma ótica de difração de elétrons de baixa energia (LEED) e um canhão de *sputtering*. A amostra pode ser aquecida por um filamento que passa atrás do porta amostras. A transferência é feita *in-situ* para a câmara de dicroísmo através de uma haste de transferência.

Na câmara de dicroísmo com pressão base $p=2 \times 10^{-11}$ mbar, o eletroímã é fixado externamente produzindo um campo magnético paralelo ao feixe de raios-X na região da amostra de 9kOe. O porta amostra possui um goniômetro e possibilidade de resfriamento por um ciclo fechado no experimento XMCD. A geometria de medida utilizada nas medidas XMCD pode ser vista esquematicamente na figura 2.9, onde a amostra foi posicionada com ângulo de 45° (e a 30°) entre a normal do plano do filme e a direção do vetor de onda \vec{k} dos fótons.

Os três modos usuais de detecção da absorção dos raios-X moles são transmissão (*TM-transmission mode*), fluorescência (*FY - fluorescence yield*) e corrente de elétrons (*TEY - total electron yield*). O método de detecção utilizado foi o modo *TEY*, que é o mais sensível à superfície da amostra ($\sim 20\text{Å}$). A absorção dos fótons pelos foto-elétrons gera buracos no nível de caroço que são preenchidos por decaimentos de níveis eletrônicos superiores, emitindo elétrons e em consequência criando buracos na camada de valência. Esses buracos são preenchidos por uma corrente de aterramento que passa pelo eletrômetro Keitlhey. O espectro de absorção é obtido pela intensidade da corrente medida em função da energia dos raios-X.

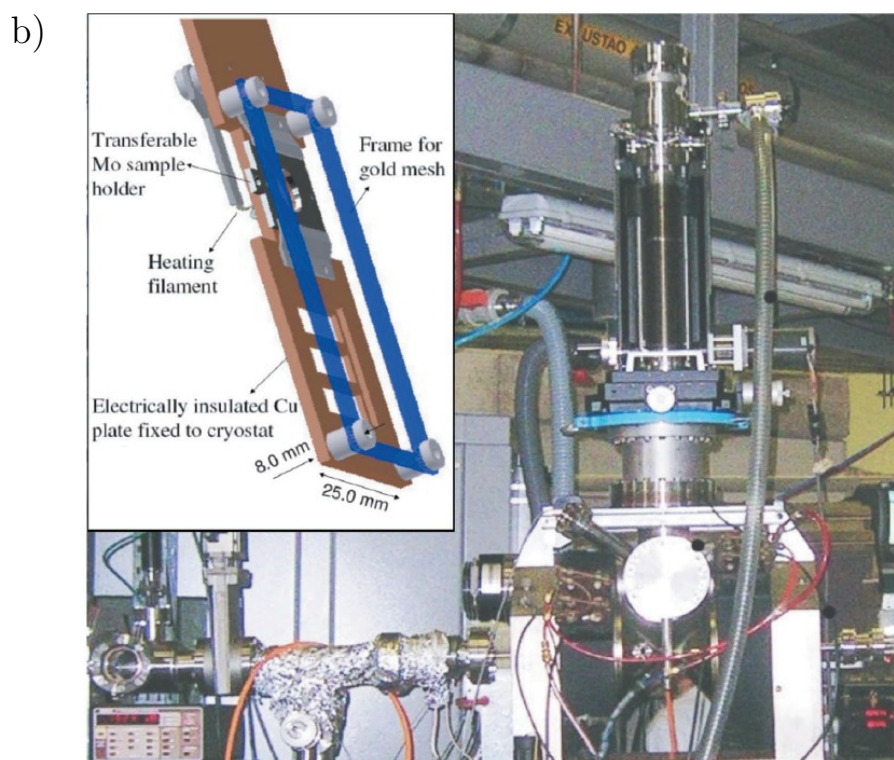
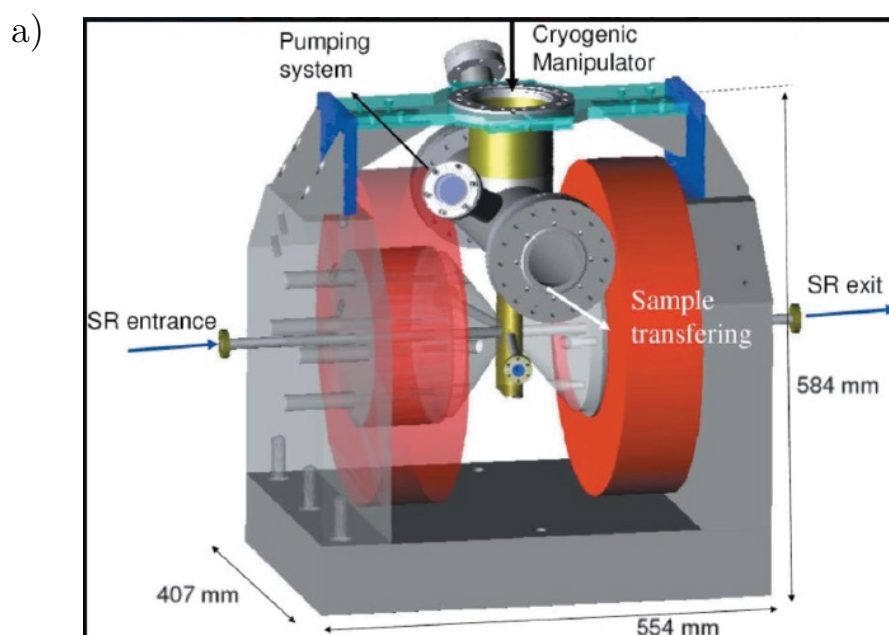


Figura 2.8: a) Desenho técnico 3D da câmara de XMCD; b) Foto do sistema composto pela câmara de preparação e pela câmara do XMCD. Um desenho técnico 3D do porta amostras com a grade de ouro está apresentado na inserção [65].

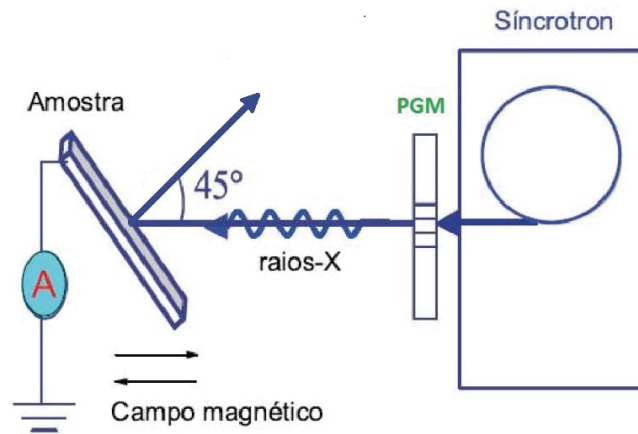


Figura 2.9: Geometria das medidas experimentais de XMCD [57].

Os espectros de absorção coletados foram normalizados e tiveram a subtração do contínuo antes de serem aplicadas as regras de soma, conforme será descrito a seguir. A normalização é feita pela divisão do sinal de absorção da amostra pela absorção medida em uma tela fina de ouro localizada antes dela. Ela é extremamente necessária pois a corrente do anel tem um decaimento temporal (com tempo de vida $\cong 26$ horas) que gera uma diminuição do fluxo de fótons durante cada medida. A corrente I_0 gerada na tela de ouro acompanha qualquer oscilação do anel, sendo quase transparente à energia da radiação utilizada. Após a normalização, obtemos o sinal dicróico (fig. 2.10.a) pela subtração dos espectros de absorção obtidos (fig 2.10.b), onde a helicidade foi mantida a mesma e o campo magnético aplicado que foi invertido, de acordo com a equação:

$$\Delta\mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E). \quad (2.18)$$

Podemos verificar na figura 2.10.a a integral do sinal dicróico com a posição de energia onde foram extraídos p e q das equações 2.14. A integral da borda L_3 foi extraída na energia de 718eV e a integral das bordas L_3+L_2 foi extraída em 740eV.

A soma dos dois espectros de absorção, vai gerar um espectro de absorção μ^0 , sendo dado por:

$$\mu^0(E) = \mu^+(E) + \mu^-(E), \quad (2.19)$$

onde a integral da sua área (r) subtraída do *background* vai ser utilizada para normalizar os momentos magnéticos. A área preta da figura 2.11 corresponde ao *background* que

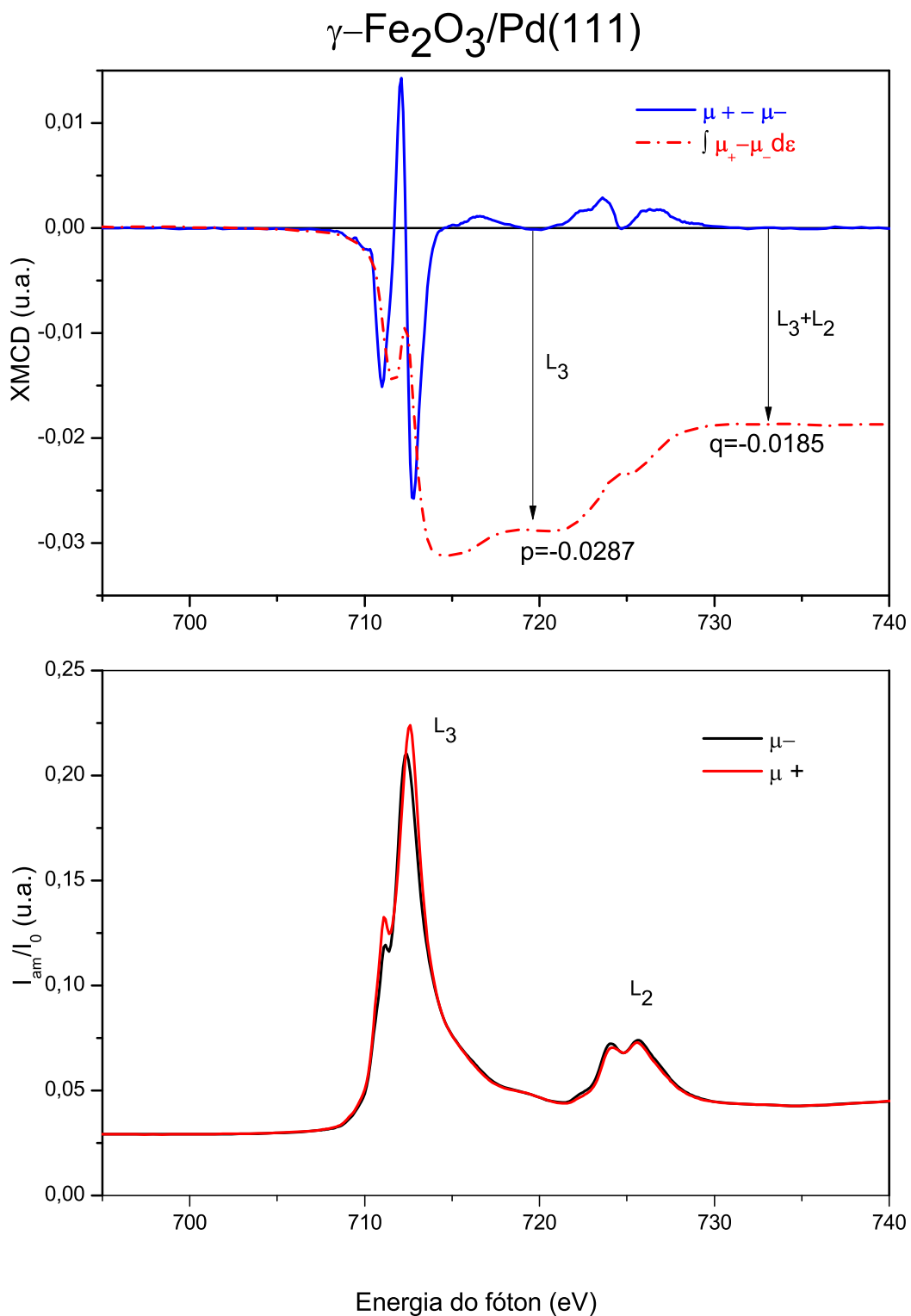


Figura 2.10: a) Espectro dicróico com a sua integral, e os valores de p e q extraídos. b) Espectros de absorção para cada helicidade do fóton, normalizados pelo I_0 da folha de ouro.

pode ser modelado por uma função de dois degraus dada por:

$$\mu^{back} = \frac{2}{3} \left[\frac{h}{1 + e^{-k_3(x-x_3)}} \right] + \frac{1}{3} \left[\frac{h}{1 + e^{-k_2(x-x_2)}} \right], \quad (2.20)$$

onde h é a altura total do degrau (0.027eV) que corresponde à intensidade média dos últimos 15eV do espectro XAS, $x_2 = 723.3eV$ e $x_3 = 710.7$ são os picos de absorção das linhas L_2 e L_3 , respectivamente, e $k_2 = 3.9eV$ e $k_3 = 2.1eV$ são as larguras de linha a meia altura das linhas L_2 e L_3 , respectivamente.

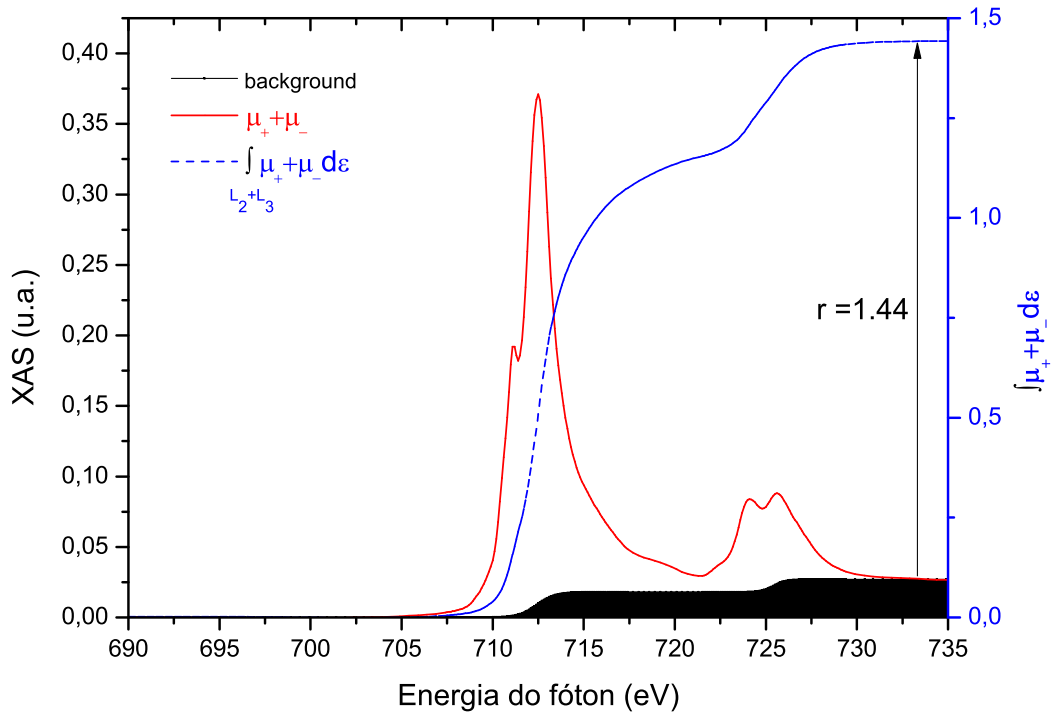


Figura 2.11: Soma dos espectros de absorção, com a representação do *background* e da integral do espectro menos o *background* para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$.

Com os valores das integrais p , q e r , podemos calcular os momentos magnéticos orbital e de spin dados pelas equações 2.17, assim como a razão entre eles dada pela equação 2.15. Os valores encontrados para a maghemita das figuras 2.10 e 2.11 são $m_s = 1.1\mu_B/\text{f.u.}$, $m_l = 0.1\mu_B/\text{f.u.}$ e $\frac{m_l}{m_s} = 0.09\mu_B/\text{f.u.}$, onde foram utilizados os valores de $P_c = 0.8$, $\theta = 45^\circ$ e $n_h = 13.5$. Todos os resultados apresentados no capítulo 3 foram obtidos utilizando os parâmetros citados nesse exemplo.

2.2 Magnetometria Kerr

A magnetometria Kerr é uma técnica muito utilizada para o estudo das propriedades magnéticas de filmes finos. O emprego de diversas geometrias de medida permite a investigação detalhada da anisotropia magnética do filme. Nesta seção discutiremos a origem do efeito Kerr magneto óptico (MOKE) e como podemos extrair o estado de magnetização da amostra. Foi desenvolvida uma nova instrumentação para realização da magnetometria Kerr, pois o antigo magnetômetro [71] apresentava alguns problemas operacionais, que dificultavam o alinhamento da mesa óptica e do posicionamento da amostra. O novo magnetômetro, como será demonstrado, possui nova opção de configuração de medida (geometria polar 2) que vai permitir o estudo da transição de reorientação de spin (SRT) em filmes anisotrópicos através da magnetometria vetorial nas três dimensões (3D) da magnetização (m_x , m_y e m_z).

2.2.1 Efeito Kerr Magneto óptico

O efeito Kerr magneto óptico (MOKE) ocorre quando há mudança no estado de polarização da luz refletida proporcional à magnetização da amostra. Ao incidir em um metal sem magnetização líquida, uma luz linearmente polarizada (LP) torna-se elipticamente polarizada após a reflexão devido ao índice de refração complexo do meio. À medida que aumentamos o campo magnético aplicado ocorre uma mudança na elipticidade da luz refletida e uma rotação no eixo maior da elipse, proporcionais à magnetização da amostra. A mudança da polarização pode ser detectada pela variação da intensidade da luz refletida em um fotodetector (fotodiodo, fotomultiplicadora, etc).

A variação na intensidade da luz refletida ocorre devido à mudança no índice de refração do material de acordo com seu estado de magnetização. A luz LP incidente é formada pela soma de uma luz RCP com LCP. De acordo com a direção e intensidade da magnetização, a seção de choque de absorção da luz RCP vai ser diferente da luz LCP incidente, gerando uma elipticidade e rotação na sua reflexão. A mudança do índice de refração está ligada à resposta eletrônica do meio a uma perturbação externa através do tensor permissividade elétrica. A matriz do tensor permissividade elétrica com os termos magneto-ópticos é dada por:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & -im_z Q_z & im_y Q_y \\ im_z Q_z & 1 & -im_x Q_x \\ -im_y Q_y & im_x Q_x & 1 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

onde $m_{x,y,z} = \frac{M_{x,y,z}}{M_s}$ é a magnetização numa dada direção dividida pelo seu valor de saturação, ε é a permissividade elétrica isotrópica, e Q é a constante magneto-óptica, que é específica para cada material e se ele for anisotrópico, apresentará valores diferentes para cada direção de magnetização. A constante de Voigt é definida como $Q = -\frac{iKM_s}{\varepsilon}$ [72] onde K é a parte imaginária do índice de refração.

Na descrição clássica os elétrons do material sofrem efeito da força de Lorentz alterando o tensor permissividade elétrica (ε) de acordo com a direção e intensidade dos campos eletromagnéticos incidentes. A soma da força elétrica gerada pelo campo elétrico (\vec{E}) da luz incidente e da força magnética gerada pelo campo magnético (\vec{B}) da magnetização, atuando simultaneamente sobre os elétrons (carga q) ligados a amostra durante seu movimento (velocidade \vec{v}) é dada por:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot \vec{v} \times \vec{B}. \quad (2.22)$$

A componente elétrica da força está sempre paralela ao campo elétrico \vec{E} da luz incidente (direção de polarização) enquanto que a componente magnética da força está sempre simultaneamente perpendicular à velocidade \vec{v} da partícula e ao campo magnético \vec{B} (devido ao produto vetorial entre essas grandezas). Percebemos que para cada direção do campo magnético externo aplicado e do campo elétrico da luz incidente, teremos uma resposta diferente do meio. Como deve ser feita a escolha dos campos eletromagnéticos externos aplicados, para que possamos extrair a informação da magnetização do meio, será descrito na seção da magnetometria vetorial (seção 2.2.3).

Vimos na descrição de XMCD que a população de elétrons spin-polarizados entre bandas ($s \rightarrow p$ ou $p \rightarrow d$), só ocorre se os fótons da luz incidente possuírem energia suficiente para transferir seu momento ao elétron nessas transições eletrônicas respeitando as regras de seleção. Como a luz utilizada em MOKE possui energia mais baixa, tipicamente no vermelho ($h\nu = 2eV$), as transições eletrônicas ocorrem somente dentro da mesma banda (valência), logo $\Delta l = 0$ e as regras de seleção dependem somente do número quântico magnético que vale $m = -1$ para uma luz LCP e $m = 1$ para RCP. Para cada geometria de medida podemos privilegiar uma direção de magnetização detectando a diferença entre as populações dos elétrons da banda *spin up/down*, ou seja, temos a informação da magnetização líquida do meio na orientação escolhida, que é o princípio da aplicação da magnetometria vetorial. O estudo de sistemas que apresentam reorientação de spin é uma aplicação de extrema importância da magnetometria vetorial.

2.2.2 Transição de reorientação de spin

Existe um enorme interesse científico e tecnológico em materiais magnéticos sob forma de filmes ultrafinos, que em razão da anisotropia criada pela baixa dimensionalidade, muitas vezes apresentam propriedades físicas diferentes dos filmes espessos. Um fenômeno muito interessante observado majoritariamente em filmes finos magnéticos é a transição de reorientação de spin (SRT). Ela é observada na transição espontânea do eixo fácil de magnetização de uma direção cristalográfica para outra podendo até ser reversível. Vários parâmetros podem gerar a SRT, como a temperatura, a espessura do filme ou mesmo a adsorção de gases [73, 74]. Na maioria dos casos a rotação do eixo fácil de magnetização em função da espessura ocorre de perpendicular para paralelo ao plano da amostra. Pode ocorrer também apenas uma mudança do eixo fácil de magnetização no plano da amostra ao longo de uma direção cristalográfica preferencial de magnetização.

Podemos distinguir a mudança do eixo fácil através do ciclo de histerese obtido para diferentes direções de magnetização. De forma geral a direção de equilíbrio da magnetização é determinada pela anisotropia magnética: como a anisotropia magnetocristalina (MCA) e o acoplamento de dipolo. A SRT ocorre justamente quando competem duas ou mais anisotropias que possuem diferentes eixos de magnetização preferenciais. Se duas anisotropias que competem possuem diferentes dependências com a temperatura por exemplo, a SRT pode ser ativada pela mudança da temperatura. Para um filme de Co/Pd(111) até uma espessura de 4 camadas atômicas de cobalto, o eixo fácil de magnetização está perpendicular ao plano do filme [75]. À medida que se aumenta a espessura o eixo fácil inclina para o plano da amostra, quando a partir de seis camadas, a orientação passa para o plano da amostra. O mesmo fenômeno foi observado em filmes de Fe/Au(001) [76] e em multicamadas de FeCo/Au [77]. Em um estudo de Co/Pd(111) [78], observou-se uma rotação espiral da magnetização no sentido anti-horário, com uma contribuição importante da constante de anisotropia uniaxial de segunda ordem. Através da magnetometria vetorial podemos acompanhar a mudança de reorientação do spin, descobrindo qual caminho o eixo fácil percorreu ao longo da transição, como são as magnetizações em cada direção m_x , m_y e m_z , assim como obter informações sobre quais são as contribuições dos termos da energia de anisotropia magnética.

2.2.3 Magnetometria Vetorial

Para realizarmos a investigação magnética em materiais ultra-finos que apresentam SRT, foi necessário a construção de um magnetômetro Kerr que permitisse uma nova configuração de medida não usada convencionalmente. A aplicação usual da técnica

MOKE consiste em se aplicar um campo magnético externo ao material de estudo (filme, nanoestruturas, etc.) e detectar a variação da intensidade da luz refletida que é proporcional à magnetização gerada em função desse campo em uma curva chamada ciclo de histerese. As informações a serem retiradas desse ciclo são o campo de saturação, o campo de remanência e a coercividade. Na curva de histerese padrão pode ocorrer a contribuição simultânea das três magnetizações (m_x , m_y e m_z). O uso de diferentes geometrias de medida pode privilegiar o estudo de alguma dessas componentes.

Existem quatro configurações bem estabelecidas para o efeito Kerr relacionadas ao sentido do campo magnético aplicado na amostra em relação ao plano de incidência da luz do laser e a normal à superfície (veja figura 2.12).

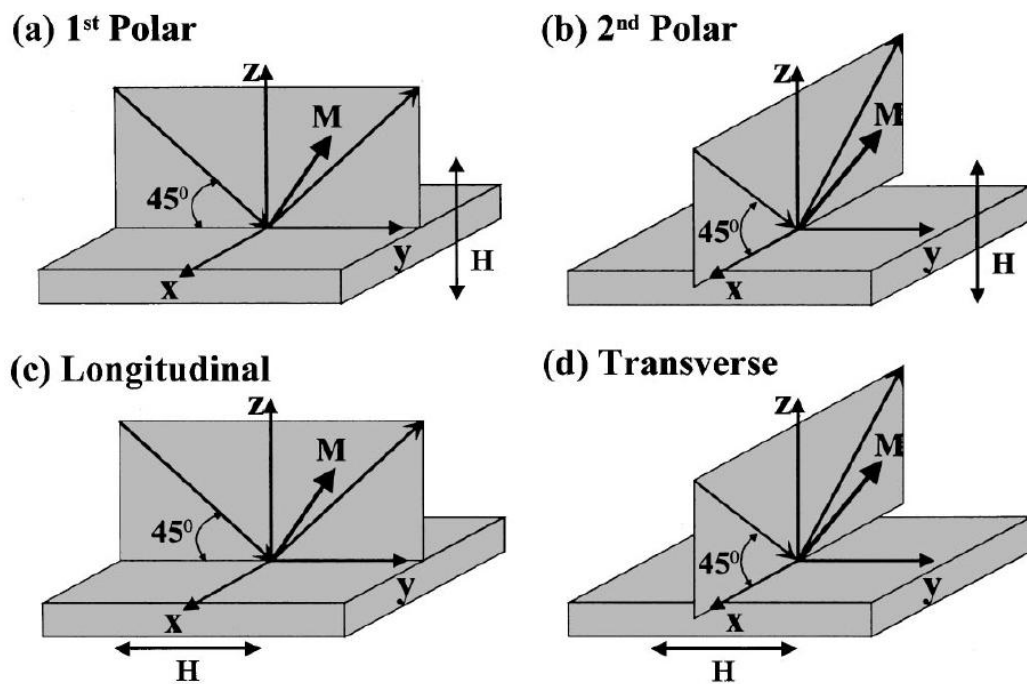


Figura 2.12: Configurações do efeito Kerr magneto-óptico [78].

Na configuração polar o campo aplicado (\vec{H}) é perpendicular à superfície e paralela ao plano de incidência, que pode estar no eixo y (figura 2.12a) MOKE-P1, ou no eixo x (figura 2.12b) MOKE-P2. Em amostras ferromagnéticas de pequena espessura um campo magnético alto é necessário para magnetizar a amostra fora do plano devido ao campo de demagnetização [79]. Na configuração longitudinal (MOKE-L) o campo é aplicado na direção paralela à superfície e ao plano de incidência que está na direção y (figura

2.12c). Na configuração transversal (MOKE-T) o campo é aplicado na direção paralela à superfície e perpendicular ao plano de incidência que está na direção x (figura 2.12d). Com essas quatro configurações podemos obter informações sobre as anisotropias magnéticas no plano e fora dele. Com MOKE-P, podemos explorar, em especial, sistemas que exibem anisotropia magnética perpendicular ao plano da amostra. Com MOKE-T, podemos investigar movimentos de paredes de domínios em sistemas com magnetização no plano [80].

A magnetometria vetorial consiste em se decompor a partir de várias medidas as três componentes da magnetização, sendo complementar no estudo de SRT. Em um trabalho anterior [71] foram propostos 3 métodos de separação, sendo um deles testado experimentalmente. No mesmo são necessárias 4 medidas e duas variáveis externas, como o índice de refração complexo do material. No método proposto por Sung-Chul Shin *et al.* [81], com o uso da nova configuração polar proposta (figura 2.12b), torna-se possível separar as componentes da magnetização sem precisar de quaisquer valores de constantes adicionais.

Entre as possibilidades de detecção do experimento MOKE utilizamos a de maior sensibilidade, a que faz uso da modulação da fase da luz polarizada. A montagem experimental usada é a esquematizada na figura 2.13. Sequencialmente, a luz do laser é polarizada, refletida pela amostra, modulada por um modulador fotoelástico (PEM), passa por um polarizador analisador e então a variação na sua intensidade final é detectada pelo fotodiodo.

Nesse caso a intensidade de luz que chega ao foto-detector pode ser calculada usando o formalismo matricial de Jones [82]. Nesse formalismo cada elemento óptico é representado por uma matriz e para descrever um sistema que inclui diversos elementos ópticos, o efeito do conjunto óptico pode ser encontrado através da multiplicação dessas matrizes.

A demodulação via *lock-in* pode ser ajustada para detecção em ω ou 2ω , onde ω é a frequência de modulação.

A intensidade normalizada medida pode ser expressa como:

$$i_f = I_f/I_{dc} = |\mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_L|^2 / I_{dc}, \quad (2.23)$$

onde f pode ser ω ou 2ω , I_{dc} é a componente contínua da intensidade medida, \mathbf{E}_L é o vetor de Jones representando a luz polarizada do laser e os termos restantes são as matrizes de Jones do polarizador (\mathbf{P}), do modulador fotoelástico (\mathbf{M}), da reflexão da amostra (\mathbf{S}) e do polarizador analisador (\mathbf{A}):

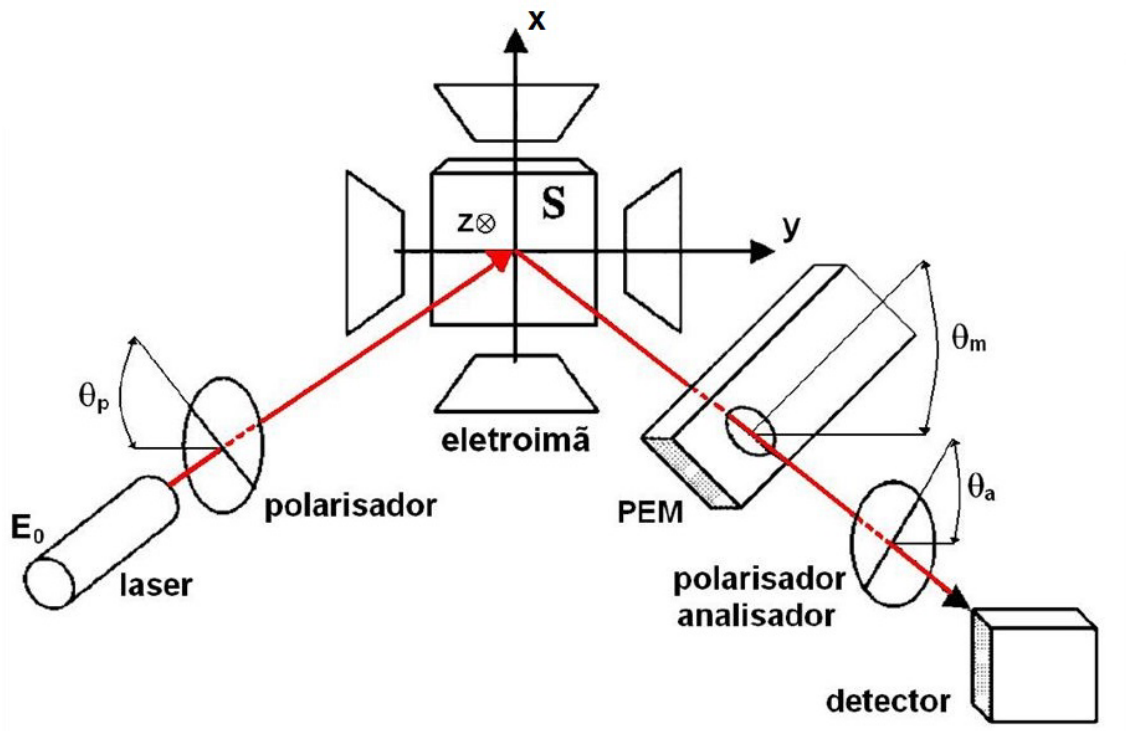


Figura 2.13: Desenho esquemático da óptica externa.

$$\mathbf{E}_L = E_0 \begin{pmatrix} p \\ s \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

$$\mathbf{A}(\theta_a) = \begin{pmatrix} \cos^2\theta_a & \cos\theta_a \sin\theta_a \\ \cos\theta_a \sin\theta_a & \sin^2\theta_a \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

$$\mathbf{P}(\theta_p) = \begin{pmatrix} \cos^2\theta_p & \cos\theta_p \sin\theta_p \\ \cos\theta_p \sin\theta_p & \sin^2\theta_p \end{pmatrix}, \quad (2.27)$$

$$\mathbf{M}(\theta_m) = e^{-i\xi/2} \begin{pmatrix} \cos^2\theta_m + \sin^2\theta_m e^{i\xi} & \sin\theta_m \cos\theta_m (1 - e^{i\xi}) \\ \sin\theta_m \cos\theta_m (1 - e^{i\xi}) & \sin^2\theta_m + \cos^2\theta_m e^{i\xi} \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

onde p e s em (2.24) são as componentes normalizadas da luz com campo elétrico paralelo e perpendicular ao plano de incidência respectivamente; r_{ij} é o coeficiente de reflexão complexos da amostra; θ_p , θ_m , θ_a são os ângulos de rotação em relação ao plano

de incidência para o polarizador, modulador e analisador, respectivamente, e ξ é a fase introduzida pelo PEM entre as ondas eletromagnéticas que compõem a luz que passam por ele (figura 2.13).

O conhecimento da intensidade final em função dos ângulos dos componentes ópticos (E_L , P, M, A) é importante para o cálculo das componentes da magnetização na magnetometria vetorial. O valor da intensidade final para uma dada configuração de ângulos foi feito por Polisetty *et al.* [83] e a configuração que apresenta maior relação sinal ruído e que será utilizada é E_L em 90° , $P = 90^\circ$, $M = 0^\circ$, $A = 45^\circ$ ou escrita de forma simplificada (90,S,0,45).

Para um filme com direção arbitrária de magnetização e incidência da luz oblíqua em relação ao plano da amostra, a intensidade final em MOKE é expressa através de equações com dependência aos termos das componentes da magnetização [84–86].

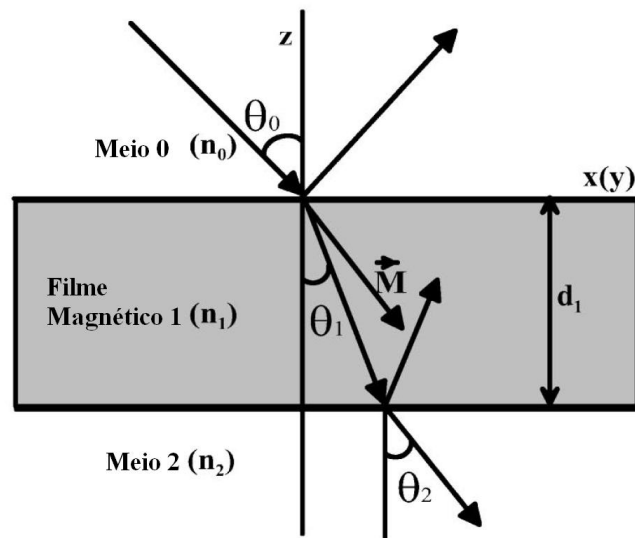


Figura 2.14: Sistema de coordenadas para um sistema composto por um meio não magnético 0, um meio magnético 1 e um meio não magnético 2 [78].

No regime de filme ultra-fino (figura 2.14), $2\pi n_1 d_1 \lambda \ll 1$, onde n_1 e d_1 são o índice de refração e a espessura do filme magnético, respectivamente, e λ é o comprimento de onda da luz incidente. Neste caso, as equações tornam-se simples relações analíticas compostas pela contribuição da magnetização paralela e perpendicular ao plano, em uma aproximação de primeira ordem [87, 88]. Para a configuração MOKE-P1 (figura 2.12a), com onda incidente em s ou p o ângulo Kerr complexo (rotação e elipticidade), fica:

$$\Theta^p(m_y, m_z) = \theta^p + i\epsilon^p = \frac{\cos\theta_0\Theta_n}{\cos(\theta_0 + \theta_2)} \left(\frac{\text{sen}^2\theta_1}{\text{sen}\theta_2} m_y + \cos\theta_2 m_z \right), \quad (2.29)$$

$$\Theta^s(m_y, m_z) = \theta^s + i\epsilon^s = \frac{\cos\theta_0\Theta_n}{\cos(\theta_0 - \theta_2)} \left(\frac{\text{sen}^2\theta_1}{\text{sen}\theta_2} m_y - \cos\theta_2 m_z \right), \quad (2.30)$$

onde $\theta_0, \theta_1, \theta_2$ e Θ_n são o ângulo de incidência, os ângulos complexos de refração no substrato magnético e não magnético e o ângulo Kerr polar obtido com incidência normal, respectivamente, mostrado na figura 2.14. A componente da magnetização normalizada na direção y é m_y e na direção z é m_z . A componente m_x não aparece nas equações 2.29 e 2.30 pois sua contribuição em primeira ordem da constante magneto-óptica ($Q=i\epsilon_{xy}/\epsilon_{xx}$) é desprezível. O primeiro e o segundo coeficiente da magnetização nas equações 2.29 e 2.30 representam o efeito Kerr longitudinal ($m_y=1, m_z=0$) e polar ($m_y=0, m_z=1$) puros respectivamente.

Para conseguir separar as componentes da magnetização através das equações 2.29 e 2.30, isolamos m_y e m_z como função de θ_1, θ_2 e Θ_n que são sensíveis à espessura e às propriedades ópticas do filme. Determinar o valor do índice de refração (n, κ) *in situ* durante o crescimento do filme em baixa espessura é bastante difícil. Podemos obter o ângulo Kerr longitudinal e polar puros aplicando um campo acima do valor de saturação em cada direção de magnetização. As equações 2.29 e 2.30 se simplificam para:

$$\Theta^p(m_y, m_z) = \Theta_L^p m_y + \Theta_P^p m_z, \quad (2.31)$$

$$\Theta^s(m_y, m_z) = \Theta_L^s m_y + \Theta_P^s m_z, \quad (2.32)$$

onde Θ_j^i é o ângulo Kerr longitudinal ou polar puros na polarização da onda incidente i (s ou p) na configuração de medida longitudinal (J=L) ou polar (J=P) com campo magnético aplicado no plano da amostra e perpendicular a ela respectivamente, acima do seu valor de saturação. As componentes m_y e m_z podem ser escritas como:

$$m_y = \frac{\Theta_P^s \Theta^p(m_y, m_z) - \Theta_P^p \Theta^s(m_y, m_z)}{\Theta_L^p \Theta_P^s - \Theta_P^p \Theta_L^s}, \quad (2.33)$$

$$m_z = \frac{\Theta_L^s \Theta^p(m_y, m_z) - \Theta_L^p \Theta^s(m_y, m_z)}{\Theta_P^p \Theta_L^s - \Theta_L^p \Theta_P^s}. \quad (2.34)$$

De forma similar se for feita a geometria MOKE-P2 (figura 2.12b) no plano xz, m_y nas equações 2.29 e 2.30 pode ser substituído por m_x , ficando as componentes da magnetização:

$$m_x = \frac{\Theta_P^s \Theta^p(m_x, m_z) - \Theta_P^p \Theta^s(m_x, m_z)}{\Theta_L^p \Theta_P^s - \Theta_P^p \Theta_L^s}, \quad (2.35)$$

$$m_z = \frac{\Theta_L^s \Theta^p(m_x, m_z) - \Theta_L^p \Theta^s(m_x, m_z)}{\Theta_P^p \Theta_L^s - \Theta_L^p \Theta_P^s}. \quad (2.36)$$

Através das equações 2.33, 2.34, 2.35 e 2.36 [81], podemos determinar todas as componentes da magnetização usando as medidas MOKE com vetor de onda da luz s e p em dois planos ortogonais de magnetização. Como m_z é obtido duas vezes, podemos testar a consistência da medida comparando seu valor.

Se quisermos obter todas as componentes vetoriais da magnetização utilizando somente uma polarização da luz incidente (s ou p), basta lembrarmos que podemos expressar a equação 2.29 (polarização p) como:

$$\Theta^p(m_y, m_z) = \theta^p + i\epsilon^p = (\theta + i\epsilon)[(a + ib)m_y + (c + id)m_z], \quad (2.37)$$

onde

$$a + ib = \frac{\cos\theta_0 \sin^2\theta_1}{\cos(\theta_0 + \theta_2) \sin\theta_2},$$

$$c + id = \frac{\cos\theta_0 \cos\theta_2}{\cos(\theta_0 + \theta_2)}.$$

Podemos então decompor a equação 2.37 nas componentes real e imaginária ficando:

$$\theta^p(m_y, m_z) = \theta_L^p m_y + \theta_P^p m_z \quad (2.38)$$

$$\epsilon^p(m_y, m_z) = \epsilon_L^p m_y + \epsilon_P^p m_z \quad (2.39)$$

onde θ_J e ϵ_J são os ângulos Kerr de rotação e elipticidade na saturação, respectivamente, na configuração de medida J (L ou P) mostrada na figura 2.12a e c, MOKE-P1 e MOKE-L. Podemos da mesma forma isolar as componentes da magnetização:

$$m_y = \frac{-\theta_P^p \epsilon^p(m_y, m_z) + \epsilon_P^p \theta^p(m_y, m_z)}{\epsilon_P^p \theta_L^p - \epsilon_L^p \theta_P^p}, \quad (2.40)$$

$$m_z = \frac{\theta_L^p \epsilon^p(m_y, m_z) - \epsilon_L^p \theta^p(m_y, m_z)}{\epsilon_P^p \theta_L^p - \epsilon_L^p \theta_P^p}. \quad (2.41)$$

De forma similar, se for feita a geometria MOKE-P2 (figura 2.12b) no plano xz, m_y nas equações 2.37, 2.38, 2.39, 2.40 e 2.41 pode ser substituído por m_x , ficando as componentes da magnetização:

$$m_x = \frac{-\theta_P^p \epsilon^p(m_x, m_z) + \epsilon_P^p \theta^p(m_x, m_z)}{\epsilon_P^p \theta_L^p - \epsilon_L^p \theta_P^p}, \quad (2.42)$$

$$m_z = \frac{\theta_L^p \epsilon^p(m_x, m_z) - \epsilon_L^p \theta^p(m_x, m_z)}{\epsilon_P^p \theta_L^p - \epsilon_L^p \theta_P^p}, \quad (2.43)$$

obtendo duas formas de medir m_z (equações 2.41 e 2.43), sendo possível verificar sua consistência experimental. Através das equações 2.40, 2.41, 2.42 e 2.43, podemos determinar todas as componentes da magnetização usando as medidas MOKE com polarização da luz incidente p, em dois planos ortogonais de magnetização. De forma similar, podemos fazer o mesmo para luz incidente polarizada em s.

Para conseguirmos fazer a magnetometria vetorial no estudo de SRT no método apresentado, é necessário ter um magnetômetro Kerr que permita todas as geometrias propostas na figura 2.12.

2.2.4 Construção do Magnetômetro Kerr

As vantagens no uso da magnetometria Kerr em caracterizações magnéticas são seu baixo custo, a técnica ser não destrutiva e ser sensível ao regime de sub-monocamadas. Devido à necessidade de montá-lo *in-situ* para o estudo de filmes ultrafinos, a construção do magnetômetro não é trivial. O presente projeto de um magnetômetro Kerr teve como objetivo possibilitar o estudo da magnetometria vetorial aperfeiçoando o projeto anterior finalizado em meu trabalho de mestrado [71]. De fato, mudanças significativas foram realizadas como veremos a seguir. O antigo magnetômetro apresentou vários problemas como a limitação do caminho ótico (tubos estreitos para a condução da luz no vácuo), birrefringência nas janelas, diminuição do campo magnético aplicado à amostra devido à separação das sapatas (elas estavam fora do vácuo com uma distância entre elas de 50mm), dificuldade no alinhamento da mesa óptica e a necessidade do modulador fotoelástico ficar antes da incidência, o que diminui a relação sinal/ruído. Na figura 2.15 tem-se o desenho técnico desse magnetômetro.

Foi construída uma nova câmara MOKE (figura 2.16) para sanar os problemas observados e que permitisse a nova geometria proposta MOKE-P2 (figura 2.12) para o estudo de SRT. Alguns dos problemas apresentados são impossíveis de serem eliminados

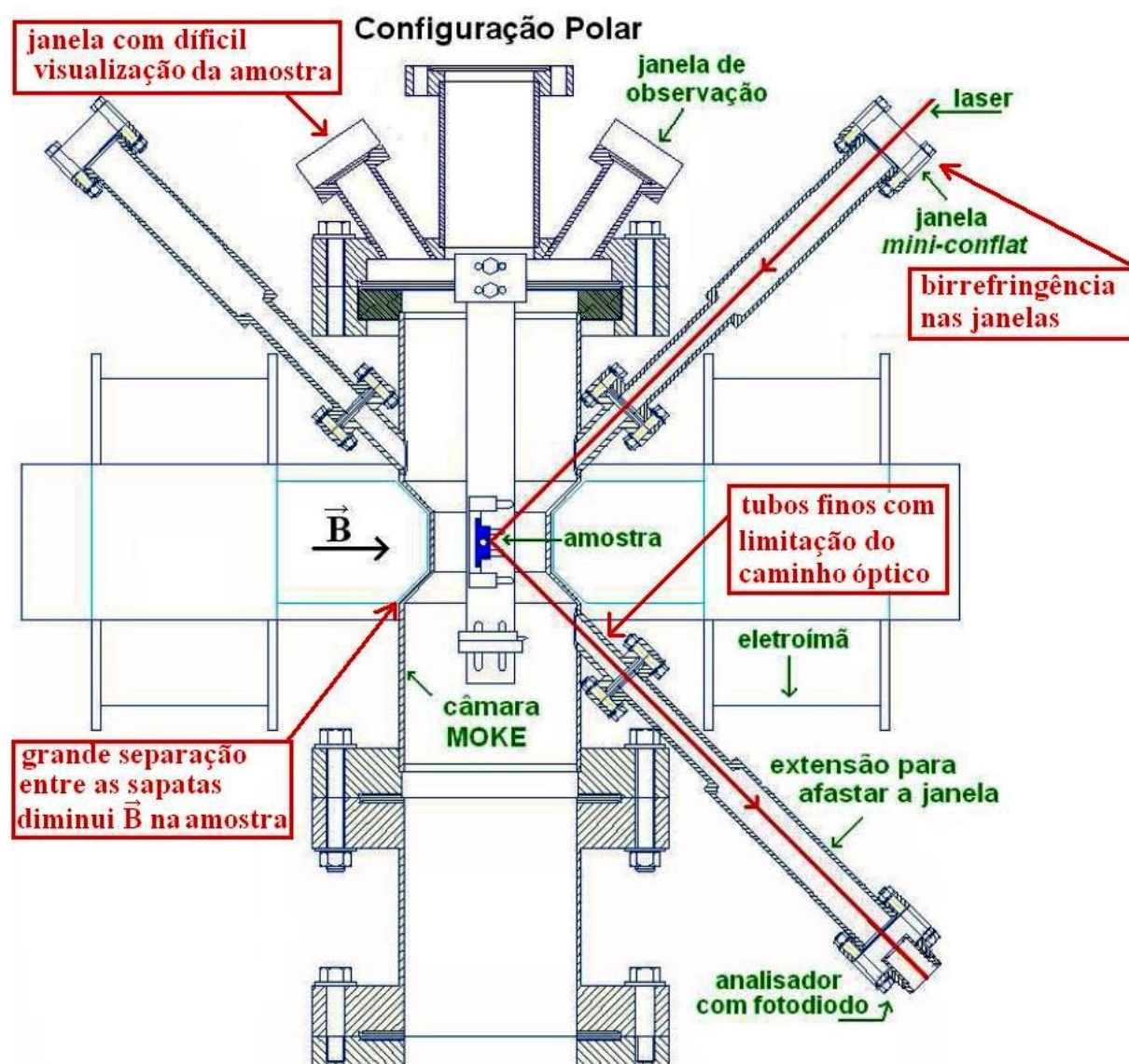


Figura 2.15: Desenho técnico do primeiro magnetômetro Kerr construído e suas imperfeições.

completamente devido à necessidade da construção em ultra alto vácuo (*UHV*). A birrefringência foi atenuada com o uso de janelas maiores ($2\frac{3}{4}$ " e com a sua brasagem de material não magnético (PbAg). Como são utilizadas somente duas das doze janelas no experimento, sobram dez que permitem uma melhor visualização do spot do laser no filme estudado. Os tubos que ligam as janelas à câmara principal são de diâmetro maior (1.5"), o que permite uma maior flexibilidade do ajuste do laser no caminho ótico.

A mesa óptica foi eliminada e existem dois conjuntos óticos para incidência (laser e

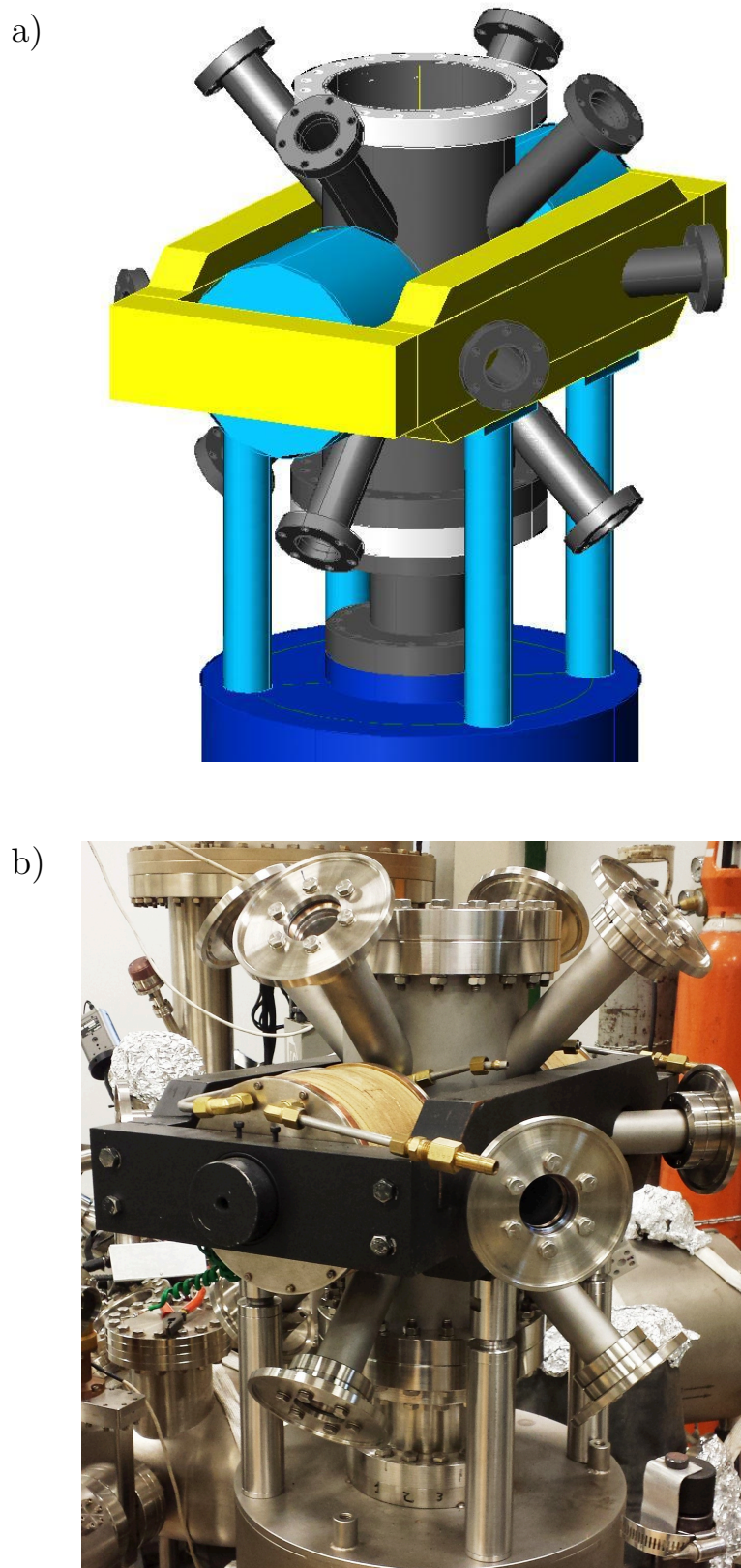


Figura 2.16: a) Desenho técnico 3D da nova câmara MOKE com eletro-ímã montado. b) Foto da câmara montada no sistema de *UHV*.

polarizador) e detecção (PEM, analisador e fotodiodo) da luz (figuras 2.17 e 2.18). Todas as 12 janelas da câmara possuem suportes em forma de prato, onde os conjuntos óticos podem ser centrados de acordo com a geometria escolhida. As sapatas ficaram mais próximas (distância de 25mm entre elas), localizadas dentro do vácuo para diminuir a perda do campo magnético na região da amostra (figura 2.19). O eletro-ímã possui maior área de seção reta do ferro doce que transporta as linhas de campo, o que diminui efeitos de saturação. O número de espiras do solenóide é maior que o da bobina anterior, o que gera um aumento do campo magnético produzido, assim como o aumento da seção reta do fio utilizado que permite uma corrente aplicada maior. O campo magnético produzido pelo eletro-ímã é diretamente proporcional a intensidade da corrente.

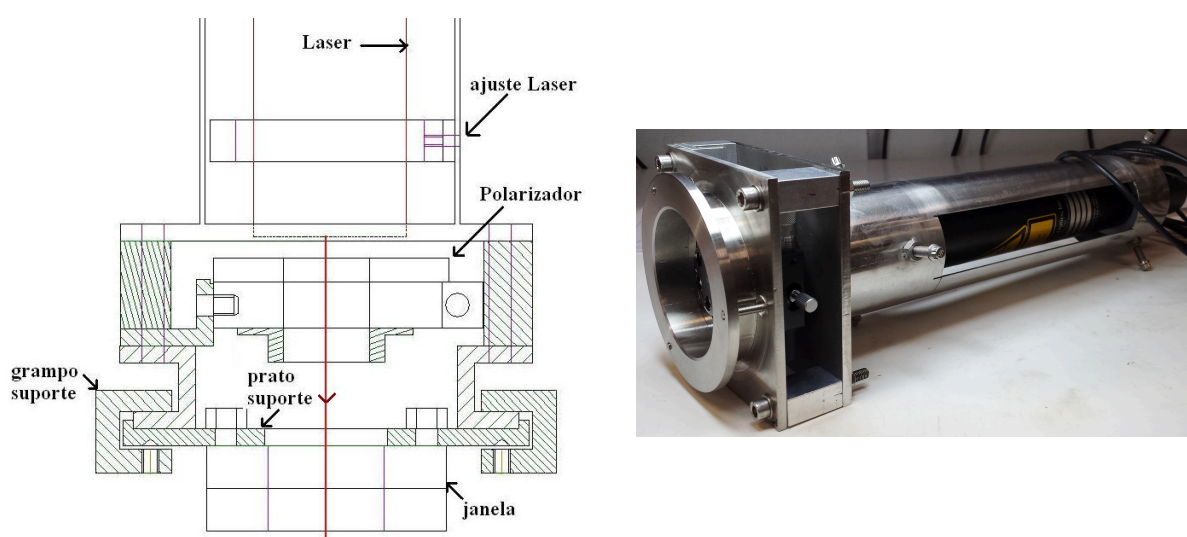


Figura 2.17: Desenho técnico do suporte para o laser centrado na janela e foto do suporte montado.

Uma câmara fria para resfriar a amostra a nitrogênio líquido será anexada visando experimentos à baixa temperatura (figura D.2). O novo porta-amostras construído, foi feito de cobre para baixar a temperatura da amostra quando estiver em contato com a câmara fria. Ele possui duas posições de suporte de amostras que possibilitam as 4 geometrias de medida (figura 2.12) na posição 1 (figura 2.20), e a geometria Longitudinal e Transversal na posição 2 (figura 2.20). A posição 2 foi especialmente criada para o estudo de anisotropias magnéticas no plano do filme. O porta amostra pode girar em relação ao campo magnético aplicado, veja figura 2.20, o que permite a procura de alguma anisotropia no plano do filme.

No apêndice C estão anexados todos os desenhos técnicos utilizados na construção da Câmara MOKE, dos suportes dos elementos óticos, do porta amostras, do eletro-ímã e da câmara fria.

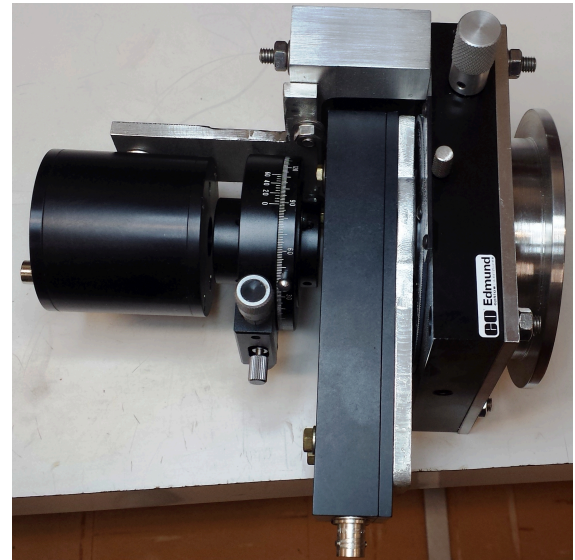
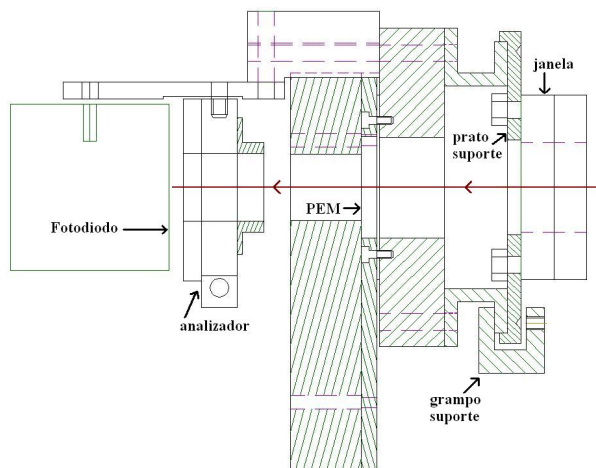


Figura 2.18: Desenho técnico do suporte para o analisador centrado na janela e foto do suporte para o analisador montado.

Este sistema está pronto para se realizar medidas à temperatura ambiente, permitindo o estudo de materiais com transição de reorientação de spin e aplicação da magnetometria vetorial em sistemas de baixa dimensionalidade.

A câmara Kerr vai permitir ainda se usar o elipsometro generalizado (GE) existente no Departamento de Física da UFMG com campo magnético aplicado na amostra. Essa técnica é conhecida como elipsometria magneto-óptica vetorial generalizada (VMOGE) [89] e permite se medir 11 elementos da matriz de Miller da luz refletida/transmitida, em 3 passos. Primeiro se faz a elipsometria generalizada sem campo para se extrair os termos da diagonal do tensor permissividade elétrica (equação 2.21). No segundo passo obtemos os termos fora da diagonal através de medidas de GE com campo aplicado na direção Longitudinal e Transversal. Os termos fora da diagonal vão possuir o produto da magnetização com a constante magneto-óptica. A terceira parte consiste em encontrar a constante magneto-óptica na faixa de energia 0 a 4 eV, sendo necessário sabermos o valor da magnetização na saturação, que pode ser obtida com o magnetômetro Kerr. Conhecendo a constante magneto-óptica para a amostra estudada, podem ser feitas simulações com o intuito de prever o comportamento magneto-óptico de multicamadas desse material. A técnica já foi aplicada com sucesso em filmes de Fe, NiFe, e Co [90, 91].

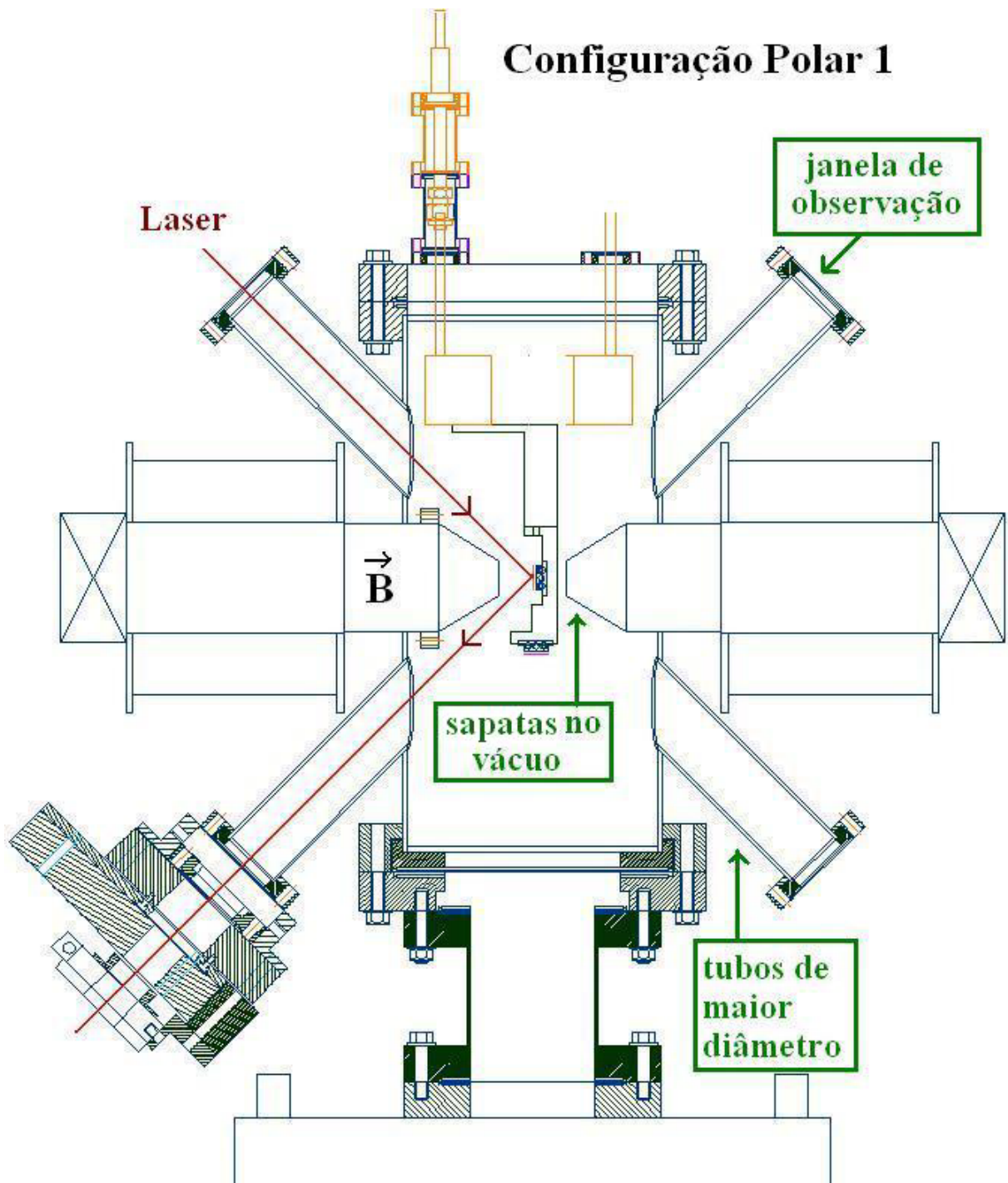


Figura 2.19: Configuração Polar 1 enfatizando as melhorias do projeto.

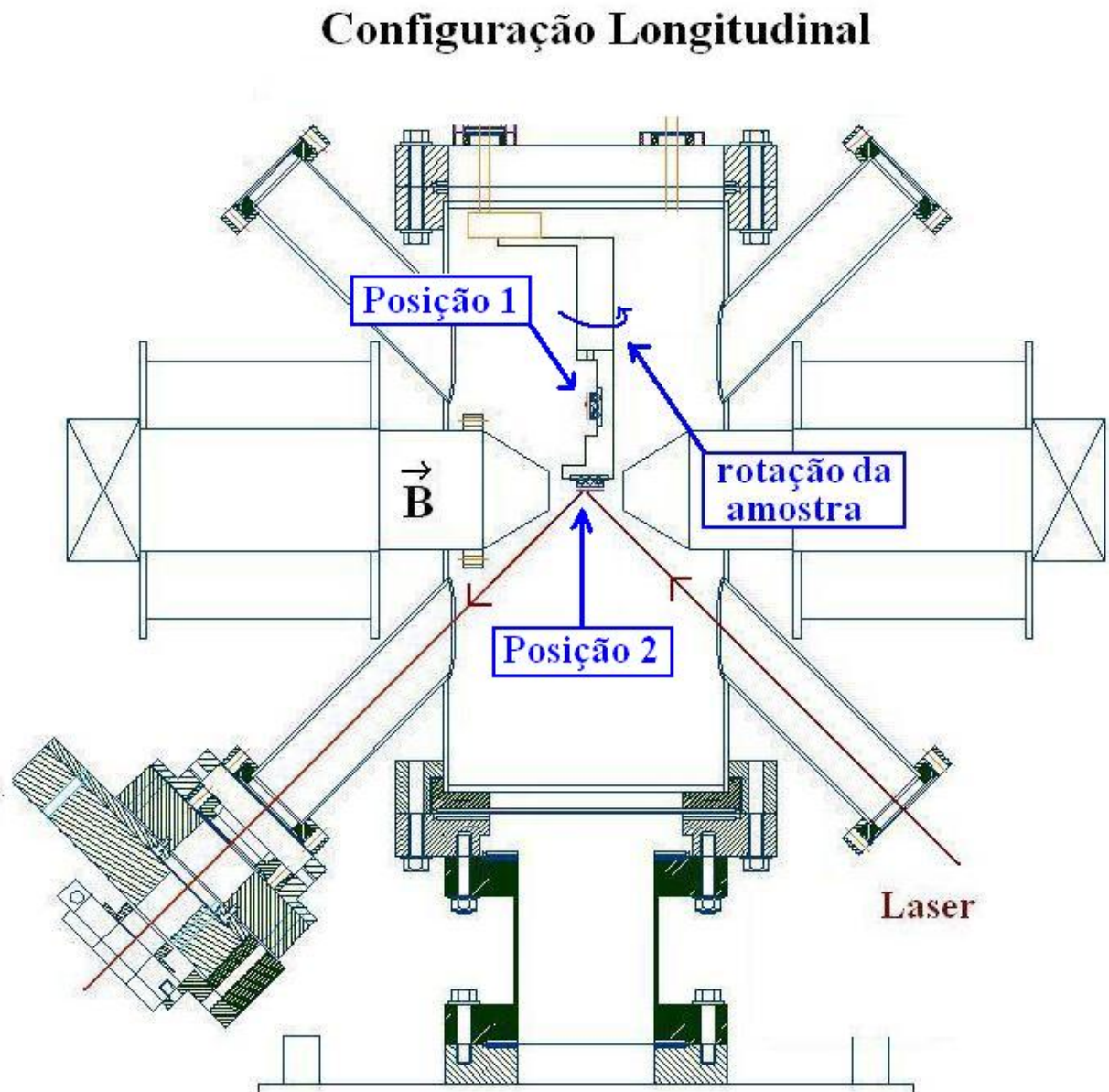


Figura 2.20: Configuração Longitudinal na posição 2 do porta amostra para estudo de sistemas com anisotropia magnética no plano da superfície da amostra.

Capítulo 3

Resultados Experimentais

Nos últimos anos, o grupo de Física de Superfície do Departamento de Física da UFMG tem investigado filmes ultrafinos de óxidos de ferro com ênfase na determinação estrutural por técnicas de superfície. Através destes estudos foram estabelecidas receitas de preparação de várias fases de óxidos de ferro dentre eles Fe_3O_4 . A estrutura cristalográfica da magnetita sobre Pd(111) e Ag(100) foi determinada por LEED e por difração de foto-elétrons (PED) [92]. Foi determinado que a superfície de Fe_3O_4 [111] é formada por um quarto de monocamada de átomos de ferro em sítios tetraédricos localizados acima dos oxigênios e com grandes relaxações nas primeiras camadas atômicas. A espectroscopia Mössbauer e magnetometria Kerr foram utilizadas para caracterizar o magnetismo nesses estudos, estabelecendo que o eixo fácil de magnetização se situa no plano do filme. São poucos os trabalhos de magnetismo envolvendo a magnetita no regime ultrafino, o que tornou mais motivante a busca por respostas às perguntas levantadas para esse sistema. A dificuldade de preparação da magnetita estequiométrica até 50Å gera resultados conflitantes na literatura no que concerne às suas propriedades magnéticas nesse limite. No presente trabalho foi realizado um estudo sistemático do momento magnético de spin com aumento da espessura do filme no limite da formação da sua célula unitária para os seguintes sistemas: Fe_3O_4 [111]/Pd(100), Fe_3O_4 [100]/Ag(100) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [111]/Pd(111). A primeira motivação para se estudar a formação da magnetita em duas direções cristalográficas diferentes partiu de um estudo por XMCD de um monocristal de Fe_3O_4 não mostrar diferenças no momento magnético de spin e no espectro dicróico para três orientação cristalográfica [100], [110] ou [111], mas apresentar grandes diferenças no dicróismo e no momento magnético de spin para o cristal polido ou clivado [44]. Devido à baixa dimensionalidade do filme e às relaxações nas primeiras camadas atômicas, as diferentes terminações dos átomos de ferro e oxigênio nas direções [100] e [111] podem influenciar na contribuição total ao momento magnético de spin, o que seria percebido

na análise do sinal dicróico de filmes de Fe_3O_4 nessas duas direções. Além disso, não foi encontrado na literatura qualquer estudo sistemático de XMCD no regime ultra-fino, com a determinação dos valores do momento magnético orbital e de spin próximos aos valores de *bulk*. Ainda existe a pergunta acerca da menor espessura experimental para formação da magnetita, ou que ainda possa ser chamado de magnetita. O método e detalhes de preparação influenciam a formação dos óxidos de ferro. Ao aumentarmos a pressão parcial de oxigênio privilegiamos a formação da maghemita, que é uma fase mais oxidada que a magnetita por possuir apenas íons Fe^{3+} . Como não foi encontrado nenhum estudo sobre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no regime ultrafino também realizamos o mesmo estudo sistemático variando a espessura do filme.

A técnica XMCD foi escolhida para a caracterização magnética devido ao fato de ser sensível a baixas espessuras, trazer informação do momento magnético de spin e poder ser utilizada para caracterizar a formação da magnetita por possuir um dicróismo característico, já conhecido em filmes mais espessos. O espectro dicróico permite ainda a identificação da população dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , o que é essencial para se caracterizar a estequiometria da magnetita. Espectros de absorção (XAS) na borda do ferro e do oxigênio também são úteis na identificação química da fase do óxido de ferro obtida e LEED traz informação da qualidade e ordem cristalográfica na superfície, o que influencia diretamente na informação magnética conforme veremos com detalhes adiante.

3.1 Filmes ultrafinos de $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]/\text{Pd}(100)$

Nessa seção será descrito o procedimento experimental utilizado no crescimento dos filmes ultra finos de magnetita sobre o monocristal de Pd(100). A caracterização química foi realizada pelo espectro de absorção (XAS), a identificação da direção cristalográfica de crescimento pelo seu padrão de difração (LEED) e o cálculo dos momentos orbital e de spin pela regra de soma aplicada nos espectros dicróicos obtidos via XMCD.

3.1.1 Preparação

Para garantir um crescimento epitaxial (ou semi-epitaxial) de um filme é necessário que a superfície do substrato esteja livre de impurezas (atomicamente limpo) e que possua um parâmetro de rede que permita a formação do filme em uma certa direção cristalográfica. Os estudos cristalográficos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(100)$ por LEED e difração de fotoelétrons (PED) mostraram que o crescimento ocorre na direção [111] [93]. O cristal Pd(100) utilizado tem 10mm de diâmetro e 2mm de espessura e foi obtido da firma SPL (*Surface Preparation*

Laboratory)[94].

A sua superfície foi preparada por ciclos de bombardeamento com íons de argônio (*sputtering*) e aquecimento (*annealing*) da amostra nos seguintes passos:

- 2 horas *sputtering* @ 2keV de Ar^+ , $I_{\text{amostra}}=5\mu\text{A}$;
- *annealing* a 650°C por 10 minutos;
- 1,5 horas *sputtering* @ 1keV de Ar^+ , $I_{\text{amostra}}=4,5\mu\text{A}$;
- *annealing* a 650°C por 10 minutos.

O procedimento foi repetido até ser observado uma boa ordem cristalográfica através do padrão LEED (1x1) do substrato com pontos de difração bem definidos (finos), com ótimo contraste e sem *background*. Os filmes de magnetita foram obtidos através da evaporação de Fe ultrapuro (99,99%) a partir de um fio por epitaxia de feixe molecular (*e-beam*) em atmosfera de oxigênio ($p_{\text{O}_2}=2\times 10^{-7}\text{mbar}$). A taxa de evaporação de ferro (0.6 Å/min) e a pressão parcial de oxigênio foram mantidas as mesmas para todas as amostras, onde cada crescimento foi feito sobre o anterior. A corrente de filamento da evaporadora usada foi de 2.4A, o que gerou uma corrente de emissão $I_{\text{emis}}=4\text{mA}$ com 1000V de tensão para aceleração dos elétrons em direção ao fio. Após o crescimento de cada filme foi realizado um *annealing* a 450°C sob ambiente de oxigênio ($p_{\text{O}_2}=2\times 10^{-7}\text{mbar}$) por 3 minutos. Estes parâmetros foram otimizados para garantir uma melhor ordem cristalográfica do filme sem no entanto causar a difusão de Fe para o interior do substrato e ainda garantir a estequiometria do filme pela reposição de oxigênio na superfície.

3.1.2 Caracterização química e estrutural

Ao evaporar poucas camadas atômicas de ferro em ambiente de oxigênio, privilegia-se a formação de um óxido que é a fase energeticamente favorável em um ambiente oxidante. Experimentos envolvendo LEED e de microscopia de tunelamento (STM) em óxidos de ferro crescidos sobre Pt(100) e Pt(111) mostram que até 2 monocamadas (ML) forma-se FeO[111](paramagnético) e em espessuras maiores ocorre a mudança para Fe_3O_4 [111] [93] (ferrimagnético). O mesmo resultado utilizando o substrato Pd(100) é esperado, já que Pd e Pt tem parâmetros de rede muito próximos, 3.89Å e 3.92Å, respectivamente. Para completar uma célula unitária da magnetita na direção [111] é necessário uma espessura de 14.6Å (tamanho de seu parâmetro de rede) e para FeO é necessário 4.3Å, sendo observada sua formação nos filmes mais finos.

Na figura 3.1 observa-se padrões LEED na energia de 71 eV para duas espessuras. Como esperado, em baixa cobertura obtivemos a formação do FeO para o filme com 7Å (fig.3.1.a). Podemos observar a superposição do padrão de difração de Pd(100) o que sugere a formação de ilhas para esta espessura. Pela simetria e número de *spots* do padrão da figura 3.1.b, o filme de 45Å de espessura foi identificado como Fe₃O₄[111] com coexistência de quatro domínios rodados de 90°, assim como o observado por Ritter et al. [95, 96] para Fe₃O₄[111]/Pt(100).

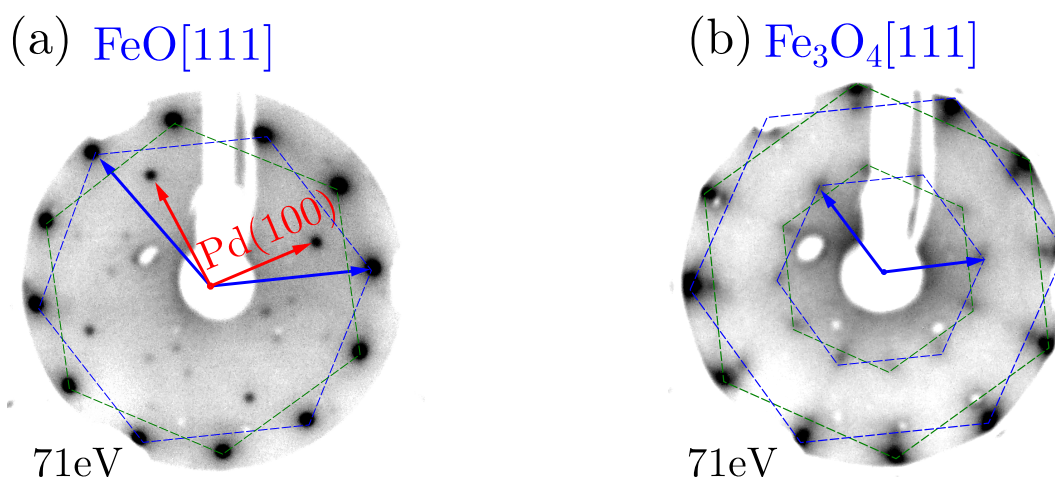


Figura 3.1: Padrões de difração LEED para energia de 71eV: a) FeO com 7Å, b) Fe₃O₄ com 45Å.

Na figura 3.2 são mostrados os espectros XAS dos filmes para diferentes espessuras. Todas as medidas foram feitas seguindo o método experimental descrito na seção 2.1.3. Como para a formação de uma célula unitária da magnetita é necessário cerca de 14Å de espessura, espera-se ter sua formação entre o quarto (12Å) e o quinto (17Å) crescimento. A figura 3.2.b apresenta os espectros XAS de ferro metálico, wustita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃) *bulk* para usarmos como referência. As setas vermelhas no XAS da magnetita evidenciam os seus ombros característicos. A intensidade do ombro principal A tende para a mesma intensidade do ombro B à medida que a magnetita vai oxidando para maghemita (veja essa tendência na figura 3.16 adiante). A estrutura B, relacionada a Fe_{oct}²⁺ é mais intensa que a estrutura C relacionada a Fe_{oct}³⁺, o que também pode ser percebido pelo espectro dicróico apresentado na figura 3.5. Os espectros de absorção dos filmes de 3Å e 4Å não apresentam os ombros típicos da magnetita no início das bordas L₃ e L₂, e o pico L₃ está deslocado para esquerda em energia o que indica formação de FeO. O filme com 7Å é o primeiro a apresentar as estruturas A e B típicos da magnetita mas a falta das demais indica que a mesma ainda está em formação.

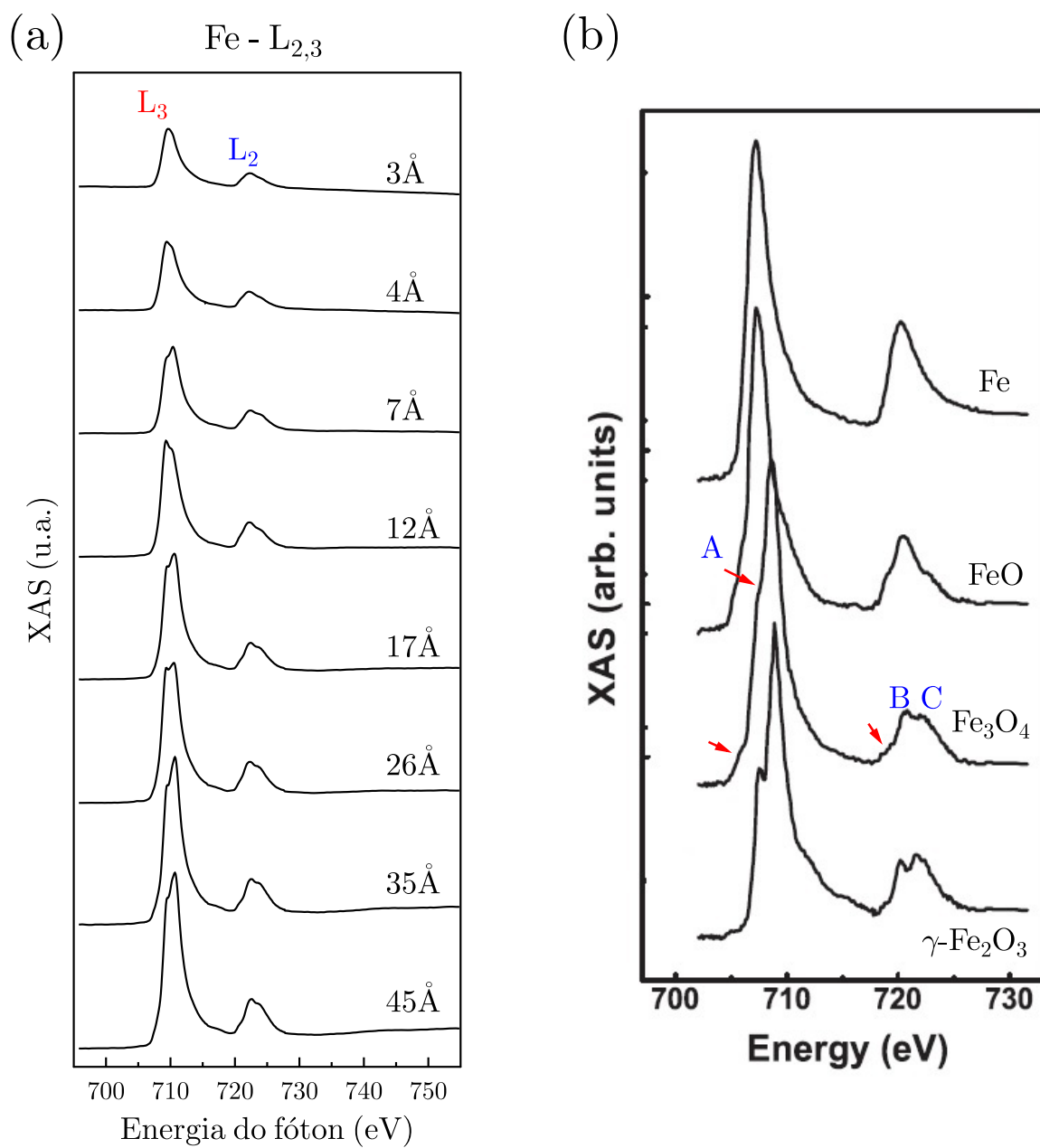


Figura 3.2: a) XAS de 8 filmes de Fe₃O₄[111] com diferentes espessuras. b) XAS para Fe, FeO, Fe₃O₄ e γ-Fe₂O₃ *bulk*[97].

O filme com 12\AA possui uma intensidade da estrutura B devido ao cátion Fe_{oct}^{2+} mais proeminente. A partir de 17\AA até os filmes mais espessos todos os ombros característicos são comparáveis aos da magnetita *bulk* da figura 3.2.b.

Percebe-se uma saturação do sinal TEY para a absorção dos filmes mais espessos. Para se calcular o livre caminho médio dos elétrons emitidos, foi feito um ajuste da integral dos picos L_3 e L_2 com o aumento da espessura da amostra (t), dada pela equação [98]

$$I(t) = I_{\infty}(1 - e^{-t/\lambda_e}) \quad (3.1)$$

onde I_{∞} é a máxima intensidade TEY medida no filme espesso. Na figura 3.3, encontram-se os resultados dos ajustes com os valores do livre caminho médio obtidos de $\lambda_e=(11\pm 3)\text{\AA}$ para borda L_3 e de $\lambda_e=(9\pm 2)\text{\AA}$ para borda L_2 . Os valores estão de acordo com o valor encontrado na referencia [19] de $\lambda_e=(8\pm 3)\text{\AA}$, confirmando assim a calibração em espessura dos filmes crescidos.

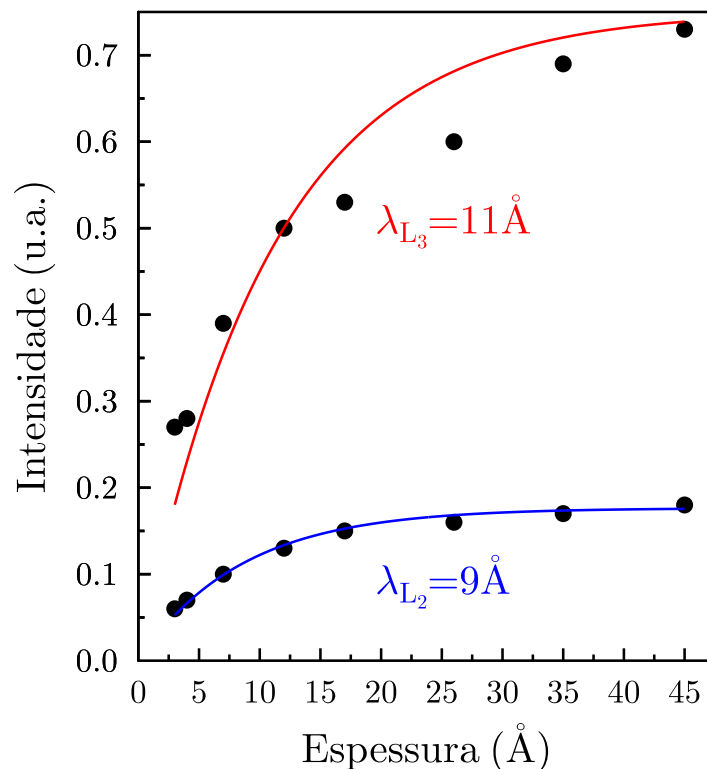


Figura 3.3: Intensidade (área) das linhas de absorção L_3 e L_2 em função da espessura para $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]/\text{Pd}(100)$. O livre caminho médio foi obtido pelo ajuste da equação 3.1, nas integrais das bordas L_2 e L_3 .

O espectro de absorção do oxigênio (veja figura 3.4) também pode ser utilizado para a caracterização da fase do óxido de ferro presente. Wu *et al.* [99] fizeram um estudo na borda K de absorção do oxigênio para FeO, Fe₃O₄ e α -Fe₂O₃ em forma *bulk* (veja fig. 3.4.b). Neste estudo o espectro de absorção do oxigênio é dividido em 3 regiões principais:

i) A primeira região apresenta uma estrutura A, usualmente chamada de pré-pico possui formato e posição diferente para cada óxido. Para α -Fe₂O₃ são percebidos 2 picos nessa região (A₁ e A₂) separados de 1.3eV, para Fe₃O₄ é percebido um ombro a 0.7eV e para FeO só existe uma componente.

ii) A segunda região tem um pico (B) que não muda drasticamente com o tipo de óxido. Ele é usado como referência em energia para identificação dos picos A, C e D. Para FeO o pico B encontra-se ligeiramente à esquerda.

iii) A terceira região contém os picos C e D. A posição em energia, formato e intensidade destes picos dependem do tipo de óxido.

Na figura 3.4.a a linha roxa (pico B) é usada como referência para identificação das posições de energia das estruturas A e C em relação ao pico B.

Nos filmes com 3Å e 4Å as posições em energia dos picos A (9eV) e C (6.8eV) confirmam a presença de FeO [99], representadas pelas linhas pontilhadas azuis. O filme com 12Å possui absorção do oxigênio semelhante à da magnetita apesar de não possuir todos os seus picos característicos, o que é esperado já que este filme tem espessura um pouco menor que a da célula unitária de Fe₃O₄. A ausência do pico C e o deslocamento do pico D indicam a sua pré formação. A partir de 17Å as posições dos picos A-D, são características da magnetita, sendo representadas pelas linhas pontilhadas vermelhas. Percebe-se o ombro característico a 0.7eV na região A e o aumento do pico na posição C com o aumento da espessura do filme. As posições de energia de 10.1eV do pico A e de 7eV do pico C são típicas da magnetita, próximas às observadas no espectro *bulk* da figura 3.4.b. Podemos observar um desvio para esquerda do pico D para os filmes mais finos, se compararmos a linha pontilhada vermelha com a linha pontilhada azul na figura 3.4.a. Esse desvio aparece deslocado para maiores energias na formação de FeO (figura 3.4.b) reforçando sua presença.

Após observar o espectro de absorção característico da magnetita para o ferro e oxigênio, assim como seu padrão LEED que confirma o crescimento epitaxial na direção [111], o próximo passo será analisar o espectro dicróico obtido em cada espessura na seção a seguir.

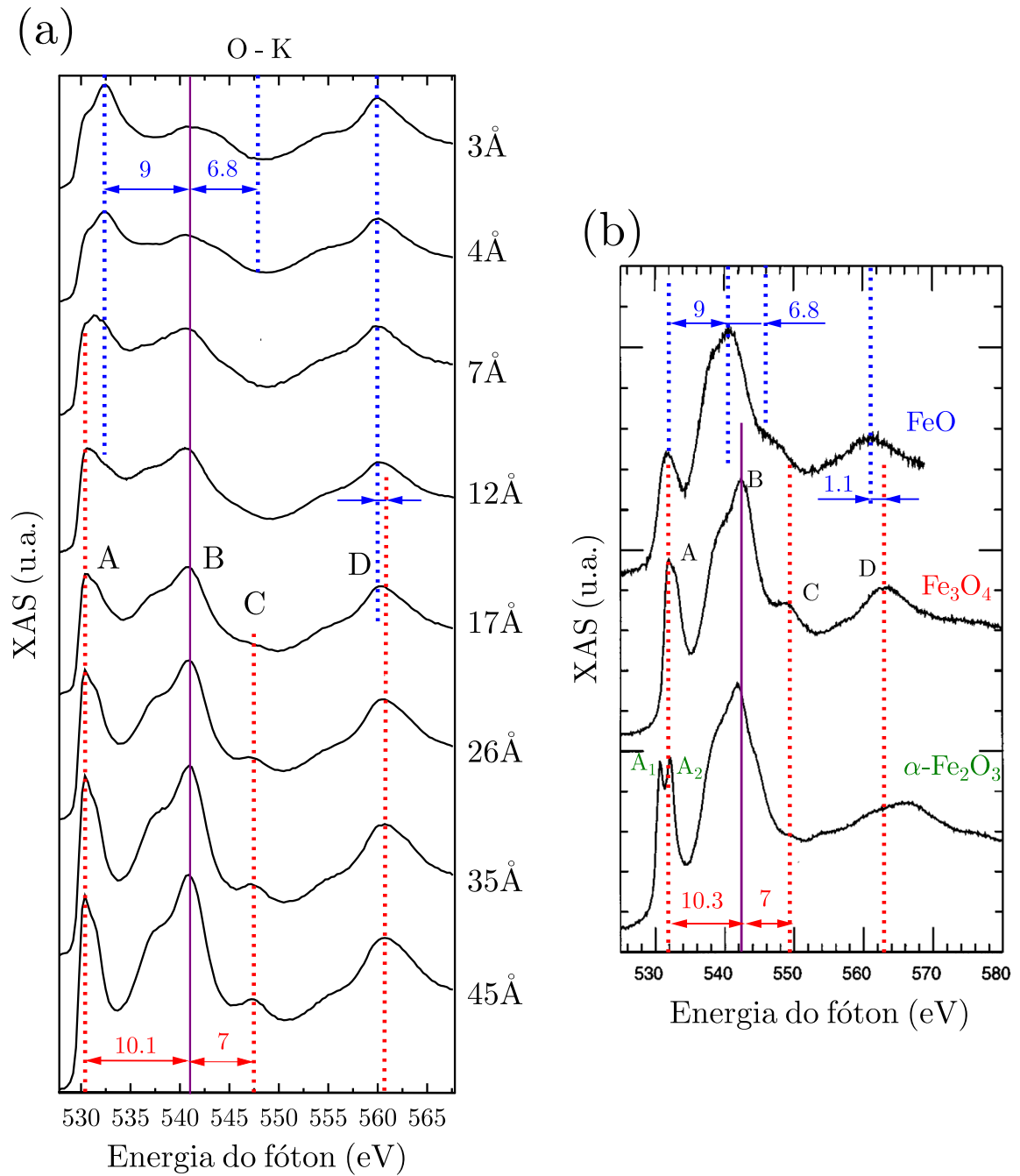


Figura 3.4: a) XAS da borda K do oxigênio para os filmes de Fe₃O₄[111] (e FeO) com diferentes espessuras. As linhas pontilhadas vermelhas representam as posições típicas da magnetita para os picos A, B, C e D. As linhas pontilhadas em azul representam a posição do pico A e a ausência do pico C para o FeO. b) XAS de FeO, Fe₃O₄ e α -Fe₂O₃ *bulk*. Os espectros e as energias para os pontos A, B, C e D foram tirados de medidas experimentais da referência [99].

3.1.3 Caracterização magnética

O sinal dicróico do ferro na magnetita traz a informação da orientação magnética dos íons de Fe nos sítios cristalográficos. O espectro XMCD de Fe_3O_4 (veja fig. 3.5), apresenta na borda L_3 três picos caracterizando as valências (2^+ e 3^+) e os sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico). Picos negativos indicam ordenamento ferromagnético de Fe^{3+} e Fe^{2+} no sítio B e o pico positivo a ordem antiferromagnética do sítio A em relação ao sítio B. Ao lado da figura temos a distribuição dos spins eletrônicos para cada estado de valência do ferro, onde o valor não nulo da soma dos momentos magnéticos dos íons mostra o caráter ferrimagnético da magnetita.

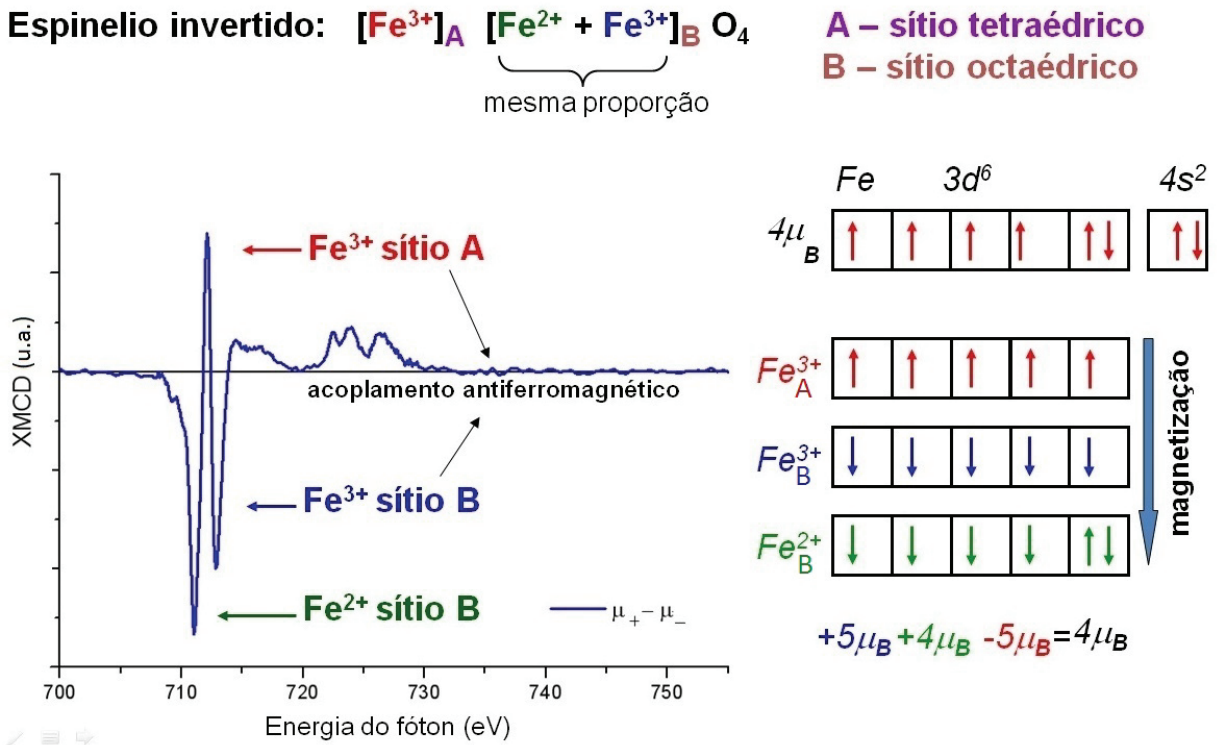


Figura 3.5: Sinal dicróico de um filme de 17\AA de magnetita; ao lado direito está representada a ordem ferrimagnética devido aos momentos de spin de cada íon de ferro, assim como a soma dos momentos de spin.

A figura 3.6.a demonstra a evolução dos espectros XMCD com o aumento da espessura do óxido depositado. Para as espessuras de 3\AA a 7\AA nenhum sinal dicróico é observado. Conclui-se que o óxido formado nessas espessuras é FeO . O primeiro espectro dicróico foi observado no filme com 12\AA , porém este não apresenta os picos do íon Fe^{3+} , mas um

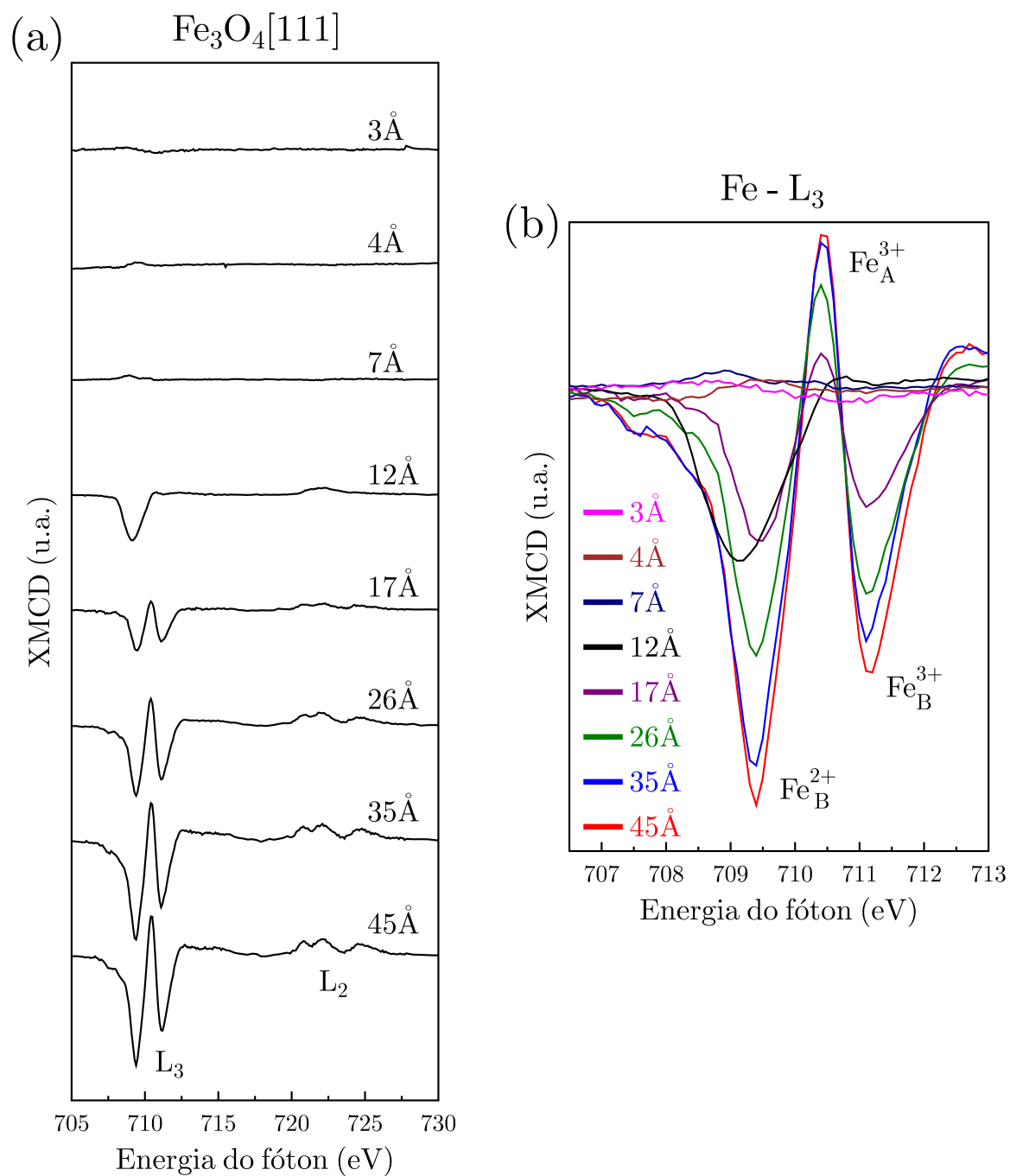


Figura 3.6: a) XMCD de $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]/\text{Pd}(100)$ obtido por espessura de óxido depositado. b) Comparativo entre os espectros dicróicos na borda L_3 do Fe para as diferentes espessuras.

pico negativo na posição do íon Fe^{2+} , localizado no sítio octaédrico. Possivelmente, pelo fato da espessura deste filme ser menor que o comprimento da célula unitária (na direção perpendicular ao filme), os íons Fe^{3+} não podem ser precisamente atribuídos aos sítios octaédricos e tetraédricos, e podem se cancelar mutuamente.

Este espectro dicróico (filme com 12\AA) é atípico e é a primeira vez que é observado [100]. Acima de 17\AA observa-se o espectro dicróico típico de Fe_3O_4 . Para a borda L_3 do ferro (veja fig.3.6.b) a partir de 17\AA observa-se um aumento do sinal dicróico dos 3 cátions de ferro com o aumento da espessura, o que indica crescimento dos filmes com estequiometrias equivalentes. O efeito da saturação do XAS discutido na seção 3.1.2, pode ser percebido também no dicroísmo dos filmes de 35\AA e 45\AA .

Através do uso da regra de soma descrito na seção 2.1.3, foram calculados os momentos magnéticos de spin e orbital para os filmes com espessura acima de 12\AA . Na tabela 3.1 estão os valores calculados para o momento orbital e de spin para cada espessura. O filme de 12\AA possui o menor valor de m_s , o que pode estar relacionado ao fato desta espessura estar no limite de formação da magnetita. A figura 3.7 mostra a evolução dos momentos m_s e m_l , onde observa-se um aumento do momento magnético de spin com a espessura.

Tabela 3.1: Momentos magnéticos ($\mu_B/\text{f.u.}$) para $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$.

Espessura (\AA)	m_s	m_l	m_{tot}	m_l/m_s
12	2.2	0.33	2.5	0.15
17	2.4	0.33	2.7	0.14
26	3.2	0.36	3.6	0.11
35	3.5	0.45	4.0	0.13
45	3.6	0.48	4.1	0.13

O aumento do momento de spin e do sinal dicróico com a espessura do filme foi observado por Babu et. al [30]. O valor do m_s tende para a saturação a partir de 35\AA , valor que corresponde à espessura de duas células unitárias na direção [111]. O valor de $3.6\mu_B/\text{f.u.}$ para o momento magnético de spin do filme com 35\AA é o mesmo reportado para magnetita com espessura entre 500 e 1000\AA [29, 42, 43].

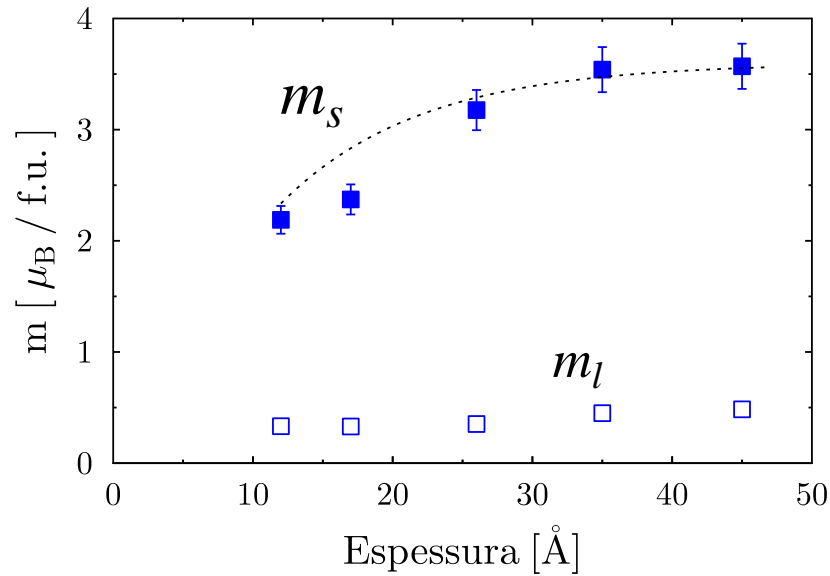


Figura 3.7: Momento orbital e de spin encontrado em função da espessura. A curva pontilhada é um guia para mostrar a tendência à saturação.

3.2 Filmes ultrafinos de $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]/\text{Ag}(100)$

3.2.1 Preparação

O cristal $\text{Ag}(100)$ da firma *Monocrystals* utilizado possui 10mm de diâmetro e foi polido com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. A superfície $\text{Ag}(100)$ foi preparada através de vários ciclos de *sputtering* (com energia de 1.5 keV) por 1 hora, seguidos de *annealing* à temperatura de 450°C . Esse procedimento foi realizado até observarmos o padrão LEED (1x1) típico de $\text{Ag}(100)$ com alto contraste e com pontos de difração bem definidos. Os filmes de ferro foram depositados em ambiente de oxigênio ($p_{\text{O}_2}=2\times 10^{-7}\text{mbar}$) na taxa de $0.1\text{ \AA}/\text{min}$. Após cada crescimento foi realizado um *annealing* a 450°C na mesma pressão parcial de oxigênio, com objetivo de garantir ótima ordem cristalográfica do filme.

3.2.2 Caracterização química e estrutural

Filmes de magnetita preparadas sobre $\text{Ag}(100)$ apresentam a mesma orientação de crescimento do substrato [101]. Na direção [100] a célula unitária da magnetita possui parâmetro de rede de 8.4\AA , sendo de fato observado o primeiro sinal dicróico da magnetita a partir desta espessura como será mostrado adiante. Um padrão LEED obtido a 90eV

para um filme de 16\AA de espessura é mostrada na figura 3.8, onde uma reconstrução $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ foi identificada. Este padrão decorre da última camada de $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ possuir uma complexa reconstrução da sua última camada, ainda em debate na literatura [102–104].

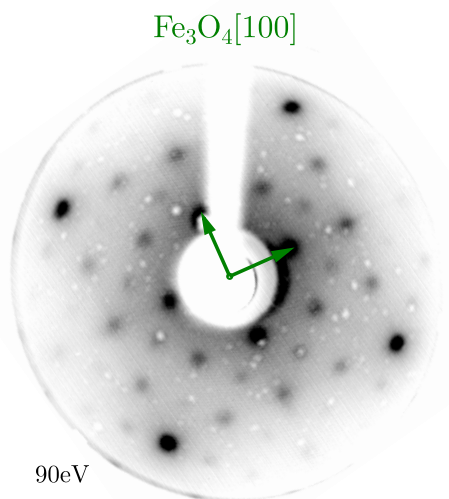


Figura 3.8: Padrão de difração LEED para energia de 90eV de $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]/\text{Ag}(100)$ com 16\AA de espessura.

Na figura 3.9 encontram-se os espectros XAS dos filmes de óxidos de ferro na direção [100] por espessura. A figura 3.9.b apresenta os espectros XAS do ferro, wustita, magnetita e maghemita *bulk* para referência. Para o filme de 2\AA o espectro de absorção é típico de FeO sem definição de sub-estruturas das bordas de absorção e com posição do pico de absorção L_3 em 709.6eV . A partir de 5\AA a borda L_3 se alarga, indicando o início de um ombro (estrutura A) assim com o aparecimento da estrutura B e do ombro anterior na borda L_2 . Pelo espectro XAS do terceiro crescimento (8\AA) todos os ombros característicos da magnetita começam a aparecer e é para esta espessura que o primeiro espectro dicróico aparece (veja fig. 3.11). A evolução do XAS na formação da magnetita para o espectro típico *bulk* da figura 3.9.b ocorre a partir de 16\AA .

Devido ao efeito de saturação do sinal TEY para filmes mais espessos, foi feito o cálculo do livre caminho médio do elétron para essa série de filmes. Na figura 3.10, encontra-se o resultado dos ajustes da equação 3.1, com os valores do livre caminho médio obtidos, $\lambda_e=(15\pm 3)\text{\AA}$ para borda L_3 e $\lambda_e=(11\pm 3)\text{\AA}$ para borda L_2 . Os valores estão na faixa dos valores encontrados para o filme de magnetita na direção [111], confirmando novamente a calibração da espessura dos filmes crescidos.

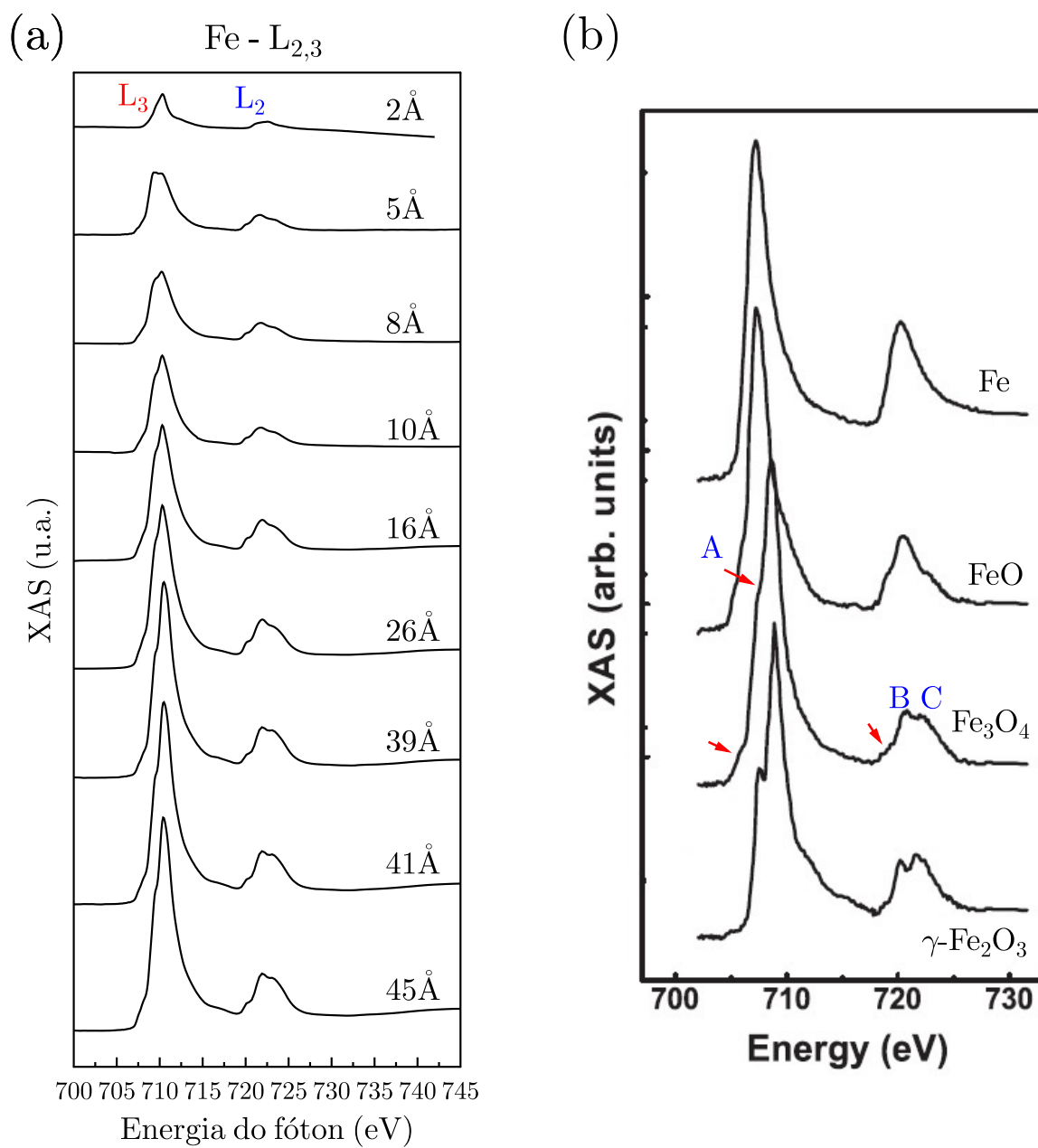


Figura 3.9: a) XAS de 9 filmes de Fe₃O₄[100]/Ag(100) com diferentes espessuras. b) XAS para Fe, FeO, Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃ *bulk*[97].

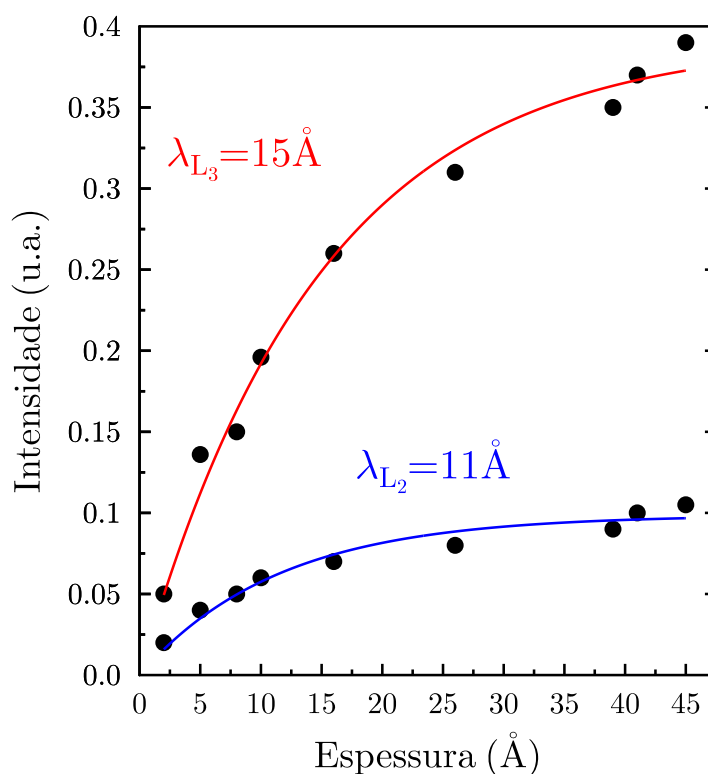


Figura 3.10: Intensidade (área) das linhas de absorção L_3 e L_2 em função da espessura para $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ sobre $\text{Ag}(100)$. O livre caminho médio foi obtido pelo ajuste da equação 3.1, nas integrais das bordas L_2 e L_3 .

3.2.3 Caracterização magnética

A figura 3.11.a apresenta os espectros dicróicos obtidos para cada espessura do óxido depositado sobre $\text{Ag}(100)$. Para os filmes de 2Å e 5Å de espessura, nenhum sinal dicróico é observado indicando que o óxido formado nessa espessura é muito provavelmente FeO . O filme com 8Å , foi o primeiro a apresentar espectro dicróico típico da magnetita, na espessura de uma célula unitária. Pelo espectro XMCD da borda L_3 do ferro (fig.3.11.b), percebe-se o aumento do dicróismo com o aumento da espessura do filme e também o efeito da saturação do sinal para maiores espessuras. Até 10Å os três íons de ferro crescem com o aumento da espessura, e a partir de 16Å eles crescem de forma não estequiométrica. Enquanto o pico dicróico Fe_{oct}^{2+} cresce com o aumento de espessura, o pico Fe_{oct}^{3+} do filme com 45Å aparece com intensidade menor que o com 41Å . O mesmo acontece com o pico referente ao Fe_{tet}^{3+} do filme com 41Å que aparece menor que nos filmes com 16Å e 26Å . Essa diferença de intensidade dos cátions de ferro dos filmes mais espessos demonstra a dificuldade em se obter a magnetita estequiométrica, o que vai se refletir no momento de

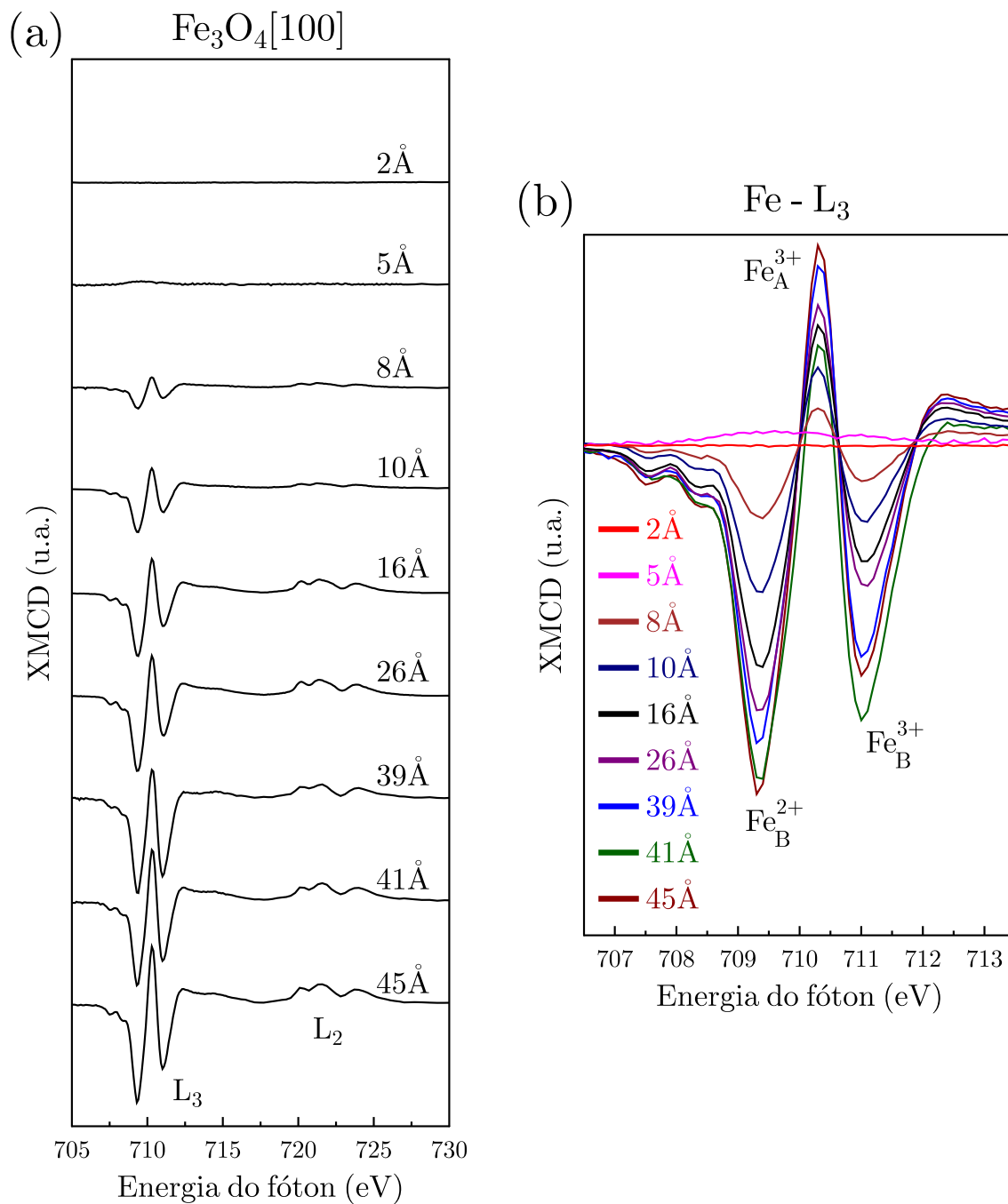


Figura 3.11: a) XMCD de $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]/\text{Ag}(100)$ para diferentes espessuras. b) Espectros dicróicos na borda L_3 do Fe evidenciando as contribuições dos íons nos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico).

spin dos mesmos, conforme atestado adiante.

Podemos obter ciclos de histerese utilizando dos espectros de absorção. Ao fixarmos a energia do fóton na posição de um pico selecionado no espectro dicróico e variarmos o campo magnético aplicado, obtemos a absorção para aquela helicidade. Se fizermos o mesmo para helicidade oposta e subtrairmos os dois espectros de absorção (para cada helicidade) obtemos um ciclo de histerese se o material for ferri/ferromagnético. Esse procedimento precisa ser feito conforme descrito a seguir.

- Primeiro deve ser feita a escolha da energia do fóton incidente, de acordo com a análise do espectro dicróico e das energias correspondentes a cada íon na estrutura cristalina. Escolhemos as energias do fóton de 709.3eV, 710.3eV e 711eV relacionadas às posições dos picos da borda L_3 correspondentes aos cátions Fe_B^{2+} , Fe_A^{3+} e Fe_B^{3+} , respectivamente.

- Fixamos a energia do fóton e variamos o campo magnético aplicado de $-4.5kOe \rightarrow 4.5kOe$ ($90Oe/s$) coletando a variação da intensidade da absorção em função do campo. Essa medida é realizada para as polarizações RCP e LCP. A diferença das intensidades coletadas (RCP e LCP) com campo aplicado fornece a magnetização líquida em forma de histerese. Para melhorar a relação sinal ruído e normalizar as intensidades das histereses dividimos as intensidades coletadas pelo sinal do *background* coletado na energia de 700eV para cada polarização.

A equação que relaciona as intensidades dos picos de ferro em função do campo magnético aplicado (H) para se obter os ciclos de histerese é dada pela relação

$$I_{XMCD}(H) = \frac{T_{Fe}^{RCP}}{T_{bkg}^{RCP}} - \frac{T_{Fe}^{LCP}}{T_{bkg}^{LCP}}, \quad (3.2)$$

onde T^{RCP} e T^{LCP} são as intensidades TEY em função do campo magnético aplicado para luz circulanente polarizada para direita e esquerda respectivamente. T_{Fe} representa a intensidade em cada pico relacionada a um íon de ferro (Fe_{tet}^{3+} , Fe_{oct}^{2+} e Fe_{oct}^{3+}) e T_{bkg} é a intensidade do *background*. Na figura 3.12 estão os 3 ciclos de histerese obtidos para o filme com 26Å de espessura.

As histereses dos três íons considerados estão próximas da saturação, possuindo um campo coercivo $H_c \cong 300Oe$. A histerese para Fe_{tet}^{3+} tem sentido de magnetização oposta ao Fe_{oct}^{2+} e Fe_{oct}^{3+} . A soma das três contribuições exhibe o comportamento ferrimagnético macroscópico (veja figura 3.12.b) em um ciclo de histerese semelhante ao obtido por magnetometria Kerr, magnetometria de amostra vibrante (VSM) ou mesmo magnetometria SQUID (*superconducting quantum interference device*). Vale mencionar que para extrair o momento magnético pela regra de soma é necessário utilizar todo o

sinal dicróico e não somente os picos, ou seja, esta é somente uma aproximação.

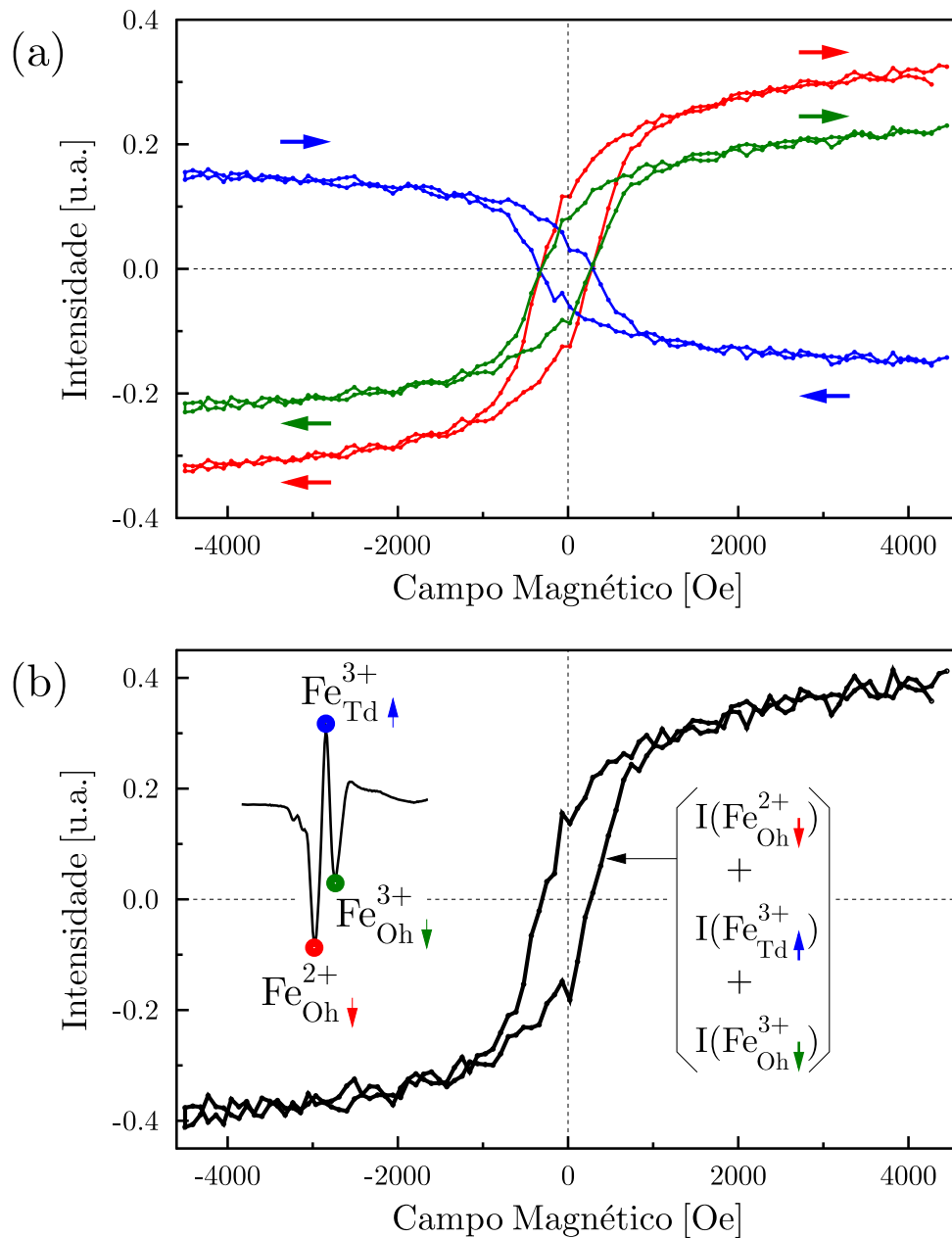


Figura 3.12: a) Ciclos de histereses dos sinais dicróicos dos íons $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ (azul), $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ (verde) e $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ (vermelho). b) Ciclo de histerese que representa a soma da contribuição dos 3 íons no sinal de XMCD na borda L_3 .

Através do uso da regra de soma descrito na seção 2.1.3, foi calculado o momento magnético de spin e orbital para os filmes com espessura acima de 8\AA . Na tabela 3.2 estão os valores calculados para o momento orbital e de spin para cada espessura. O filme de 8\AA possui o menor momento magnético de spin e ao que nos consta é o filme

mais fino já medido caracterizado como magnetita. Os momentos de spin dos filmes de 41Å e 45Å são menores que m_s para o filme de 39Å. Isso se deve muito provavelmente à incorreta proporção estequiométrica entre os íons Fe_{tet}^{3+} e Fe_{oct}^{3+} para estes dois filmes o que faz diminuir o momento de spin total. Na magnetita perfeita o número de íons Fe^{3+} nos sítios A e B deve ser o mesmo, assim como o número de íons Fe^{2+} no sítio B. O m_s aumenta gradativamente com a espessura até atingir a saturação próximo ao valor de *bulk* a partir do filme com 39Å (veja figura 3.13). Essa espessura corresponde ao tamanho de aproximadamente 4 células unitárias na direção [100]. O maior momento magnético de spin encontrado $3.4\mu_B/\text{f.u.}$ somado ao momento orbital de $0.46\mu_B/\text{f.u.}$ resulta em um momento magnético total de $3.9\mu_B/\text{f.u.}$, mesmo valor encontrado em um monocristal de magnetita [19, 43, 44]. Podemos observar pela figura 3.13 a evolução do momento magnético de spin para a magnetita.

Tabela 3.2: Momentos magnéticos ($\mu_B/\text{f.u.}$) para $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]/\text{Ag}(100)$.

Espessura (Å)	m_s	m_l	m_{tot}	m_l/m_s
8	1.1	0.16	1.3	0.14
10	1.7	0.15	1.9	0.09
16	2.6	0.06	2.7	0.02
26	2.7	0.12	2.8	0.04
39	3.4	0.46	3.9	0.13
41	3.0	0.11	3.1	0.04
45	3.0	0.09	3.1	0.03

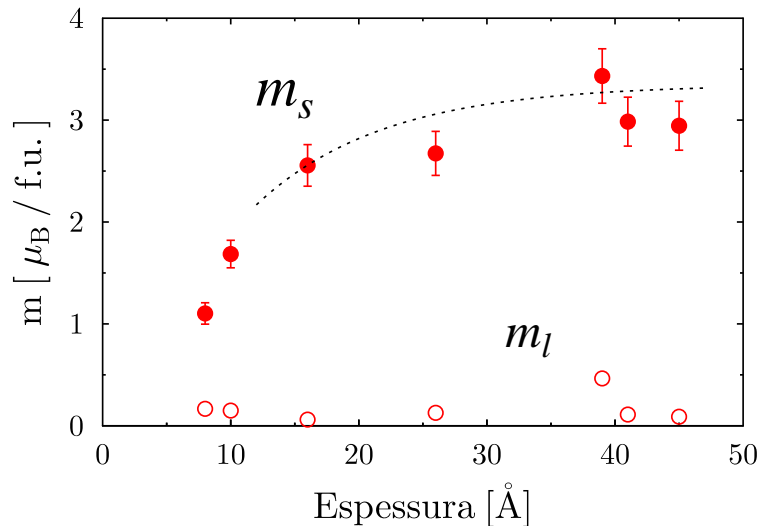
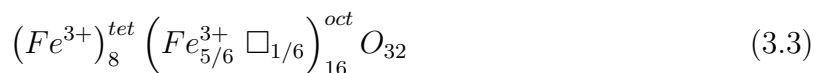


Figura 3.13: Momento orbital e de spin encontrado em função da espessura para $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]/\text{Ag}(100)$. A curva pontilhada é um guia para mostrar a tendência à saturação.

3.3 Filmes ultrafinos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]/\text{Pd}(111)$

O crescimento de um filme de um óxido de ferro é muito sensível à taxa de deposição, temperatura e pressão parcial de oxigênio utilizadas. Através do aumento da atmosfera de oxigênio durante a deposição privilegia-se a formação de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Em uma das séries de medidas realizadas foi obtida a maghemita devido à maior pressão de O_2 utilizada.

A maghemita é um óxido de ferro com estado de oxidação maior que a magnetita e apresenta a mesma estrutura (espinélio invertido) à temperatura ambiente. Desta forma seu padrão de difração LEED será idêntico ao da magnetita, podendo ser diferenciada pelo comportamento magnético. A magnetita possui cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} enquanto que a maghemita possui somente cátions de ferro trivalente e algumas vacâncias para fazer o balanceamento de cargas. A fórmula pode ser escrita como



onde \square representa as vacâncias. Dependendo do grau de liberdade de longo alcance da distribuição das vacâncias, a simetria macroscópica do cristal varia de cúbica a tetragonal. A ordem das vacâncias nos sítios octaédricos ainda não é completamente entendida, assim como as regras de preparação para a escolha da distribuição das mesmas [105–108]. A maghemita é um mau condutor devido à ausência de Fe^{2+} no sítio octaédrico, sendo a condução elétrica realizada somente pelo cátion Fe^{3+} do mesmo sítio. O ferrimagnetismo ocorre devido às duas subredes octaédrica e tetraédrica apresentarem acoplamento antiparalelo com diferente proporção de Fe^{3+} , o que gera um momento magnético líquido teórico de $2.5\mu_B/\text{f.u.}$ para o monocristal (*bulk*). Devido à alta temperatura de Curie (820-986)K e por ser ferrimagnética ela é utilizada como material para gravação magnética [109, 110]. Entre as décadas de 1950 e 1990, partículas de maghemita foram adsorvidas em matrizes poliméricas sendo utilizadas no revestimento de fitas e discos. Alguns aspectos das propriedades da maghemita são ainda pouco compreendidas devido à dificuldade de obtê-la na forma *bulk*. Isso ocorre devido ao seu caráter metaestável onde ela pode se transformar irreversivelmente em hematita, sendo mais fácil obtê-la na forma de filme fino [111–114] ou de nanopartículas [115–117]. A preparação de filmes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pode ser feita a partir da oxidação do Fe_3O_4 , sendo estabelecido que, sobre condições adequadas os cátions Fe^{2+} migram para a superfície onde a reação de oxidação ocorre. Esse mecanismo ocorre simultaneamente com a formação das vacâncias no sítio octaédrico. O processo de oxidação é reversível já tendo sido observado em filmes finos [114].

Nas próximas seções serão descritos os procedimentos experimentais para crescimento, caracterização química, estrutural e magnética dos filmes ultrafinos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$.

3.3.1 Preparação

O cristal Pd(111) utilizado possui 10mm de diâmetro e 2mm de espessura, sendo fabricado pela SPL [94]. Ele foi limpo por ciclos de *sputtering* e *annealing*, com mesmos parâmetros e procedimentos realizados no Pd(100), até que se obtivessem um padrão LEED (1x1) de ótima qualidade. Os filmes de ferro foram então depositados sobre o substrato em ambiente de oxigênio ($p_{\text{O}_2}=2\times 10^{-6}\text{mbar}$) na taxa de $0.6\text{\AA}/\text{min}$. Após cada crescimento foi realizado um *annealing* a 450°C durante 5 minutos na mesma pressão parcial de oxigênio do crescimento, com objetivo de promover uma melhor ordem cristalográfica.

3.3.2 Caracterização química e estrutural

Filmes de magnetita sobre Pd(111) apresentam crescimento com a mesma orientação do substrato. Como magnetita e maghemita possuem a mesma estrutura cristalográfica espera-se o mesmo padrão LEED para filmes mais espessos. O padrão LEED (veja figura 3.14.a) a 92eV para um filme de 5\AA apresenta padrão Moiré típico da formação do FeO. Na figura 3.14.b podemos observar para a energia de 136eV o padrão (1x1) da maghemita epitaxial sobre Pd(111) para o filme com 28\AA de espessura.

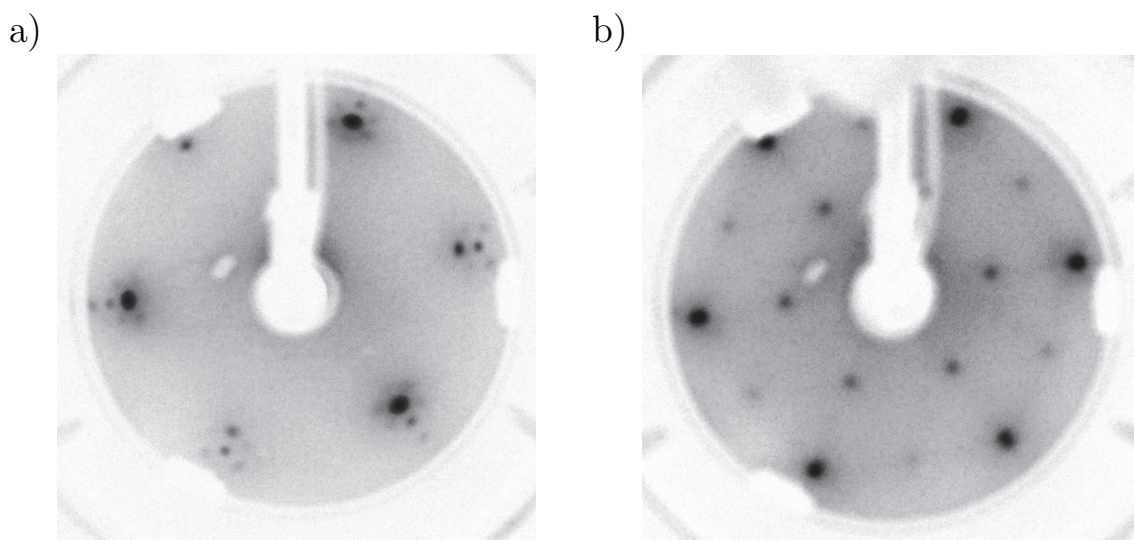


Figura 3.14: Padrão de difração LEED: a) 92eV para $\text{FeO}[111]$ com 5\AA ; b) 136eV para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]$ com 28\AA .

Na figura 3.15.a encontram-se os espectros XAS dos 6 filmes por espessura da amostra. Algumas mudanças cruciais para diferenciar a absorção da maghemita em relação a magnetita são a ausência das estruturas indicadas pelas setas na figura 3.15.b, a intensidade do ombro C associado ao íon $\text{Fe}_{\text{oct}}^{3+}$ ser maior que a do ombro B e a diminuição da intensidade do ombro A para próximo da altura do ombro C. O XAS do filme com 5\AA parece típico de FeO sem definição destas estruturas. Para 8\AA um ombro na borda L_3 começa a aparecer, mas como nenhum dicroísmo foi medido, supõe-se a formação da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou o princípio de formação da maghemita.

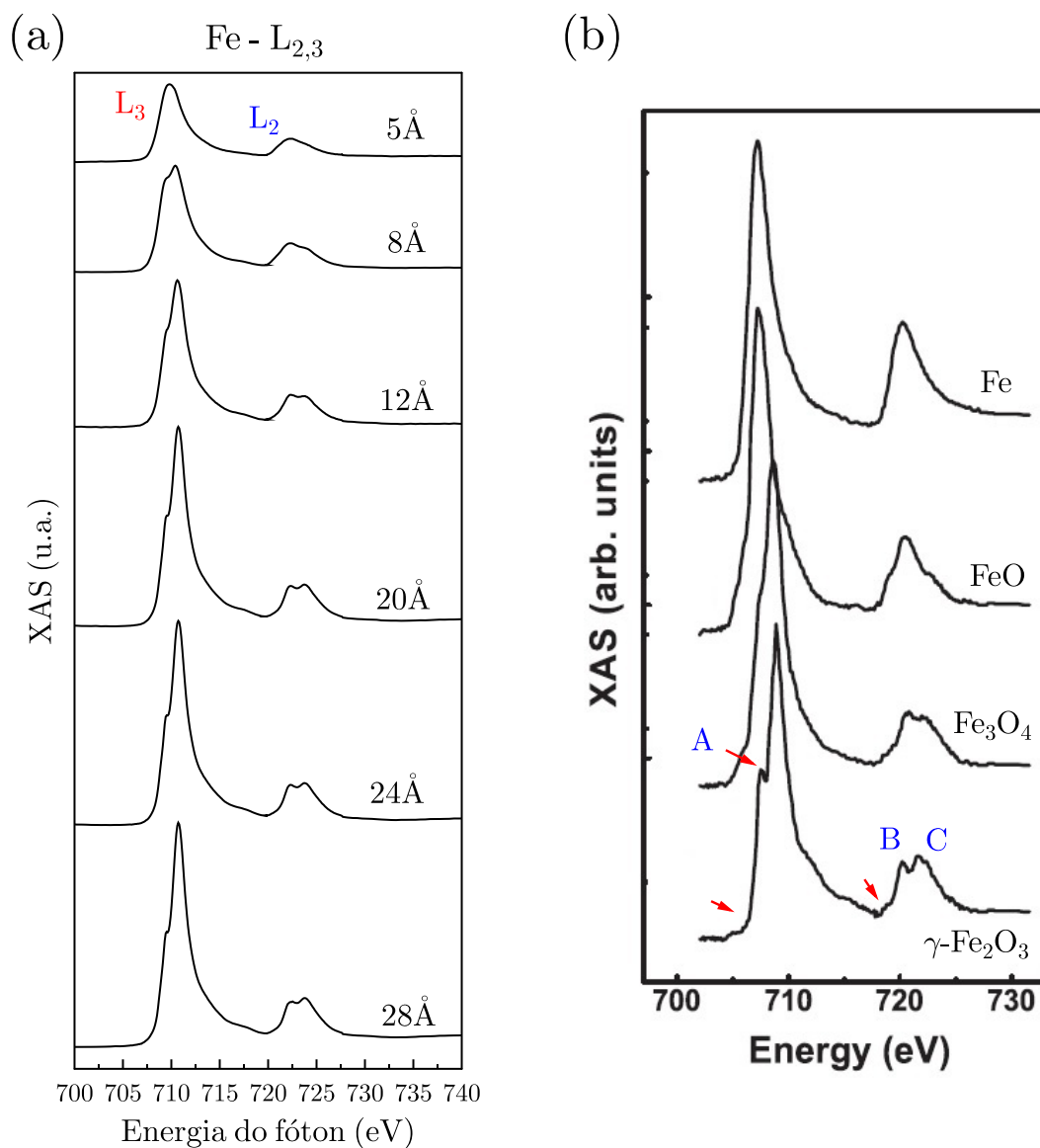


Figura 3.15: a) XAS de filmes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [111] para diferentes espessuras. b) XAS para Fe, FeO, Fe₃O₄ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *bulk*[97].

O XAS do filme com 12Å indica o início da formação da maghemita com a diminuição da intensidade do ombro no início da borda L₃ (ombro A) sendo dele o primeiro espectro dicróico obtido (veja seção 3.3.3). Os filmes a partir de 20Å apresentam espectros de absorção semelhantes ao *bulk* da maghemita, com ausência das estruturas típicas da magnetita. Pela figura 3.15.b o ombro deveria estar próximo da altura do ombro C da borda L₂, mas se encontra com maior intensidade nos filmes de 20Å a 28Å. Esse comportamento mostra que a maghemita crescida não está na estequiometria perfeita. Pellegrin *et al.* [118] fizeram um comparativo dos espectros de absorção da magnetita com diferentes concentrações de vacâncias do sítio Fe_{oct}²⁺, representado pela variação de δ na equação Fe_{3- δ} O₄ (veja figura 3.16). Podemos perceber que a medida que δ aumenta, o ombro característico da magnetita diminui até alcançar altura próxima do pico L₂. As amostras de 20Å a 28Å apresentam formato mais semelhante a $\delta = 0.23$, próximos da maghemita estequiométrica ($\delta = 0.33$), mas não perfeita.

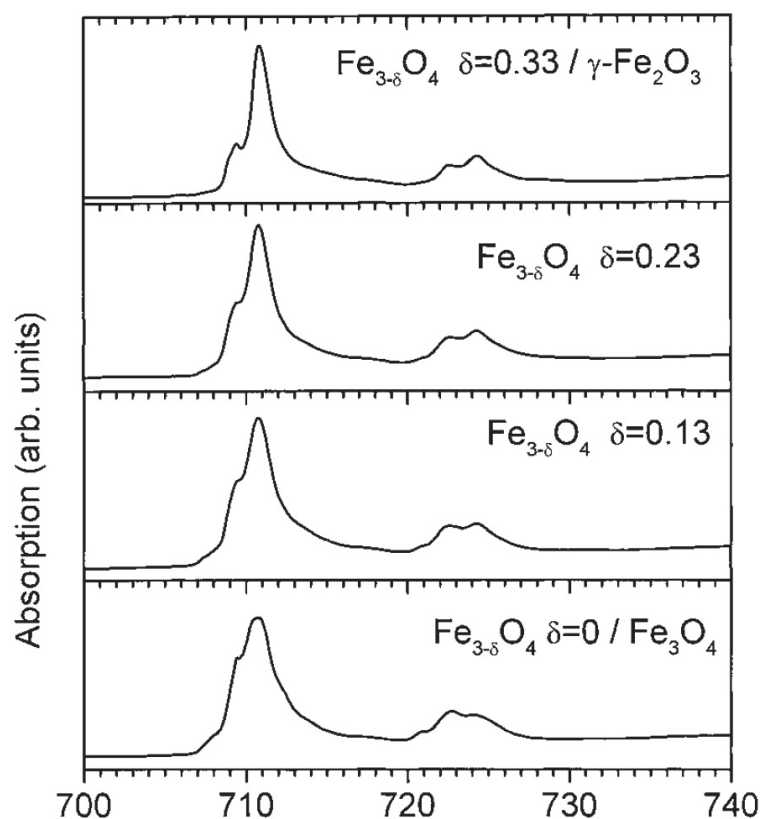


Figura 3.16: XAS de Fe_{3- δ} O₄ indo de $\delta = 0$ (magnetita) até $\delta = 0,33$ (maghemita) da referência [118].

Foi feito o cálculo do livre caminho médio do elétron para essa série de filmes. Na figura 3.17, encontra-se o resultado dos ajustes da equação 3.1, com os valores do livre caminho médio obtidos de $\lambda_e=(9\pm 3)\text{\AA}$ para borda L_3 e de $\lambda_e=(8\pm 3)\text{\AA}$ para borda L_2 .

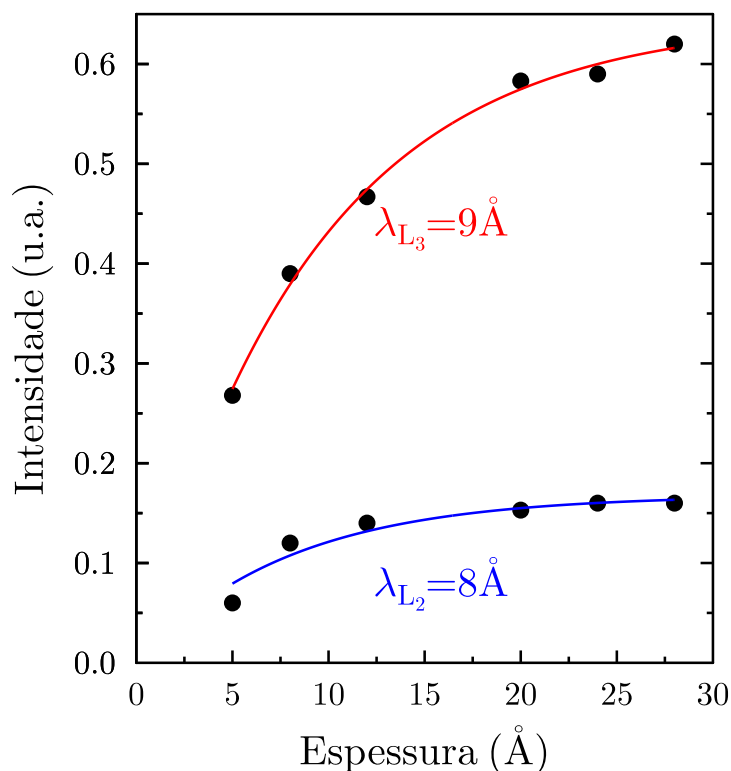


Figura 3.17: Intensidade (área) das linhas de absorção L_3 e L_2 em função da espessura. O livre caminho médio foi obtido pelo ajuste da equação 3.1, nas integrais das bordas L_2 e L_3 .

Na figura 3.18.a a linha roxa no pico B é usada como referência para identificação das posições de energia dos pontos A e C. Nos filmes com 5\AA e 8\AA o pico duplo em A (A_1 e A_2 na fig. 3.18.b com diferença de 1.3eV) identifica a presença da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O desvio de 1.1eV do pico D em relação à magnetita é típico do FeO, confirmando também a presença dessa fase nos dois filmes [99]. A partir de 12\AA as posições A-D, são características da magnetita, sendo ligadas pelas linhas pontilhadas vermelhas. Percebe-se que o espectro de absorção do oxigênio da magnetita é semelhante ao da maghemita. Esta constatação nos parece razoável, já que ambas fases são próximas do ponto de vista cristalográfico e magnético. A ausência do pico C e o deslocamento do pico D em 12\AA indicam a sua pré formação. Percebe-se o ombro característico de 0.7eV na região A e o aparecimento do pico na posição C a partir de 20\AA . As posições de energia de 10.5eV do pico A e de 7eV do pico C são típicas da magnetita [99]. Um desvio para esquerda do pico D para os filmes mais finos de acordo com a linha pontilhada vermelha indica a presença de FeO.

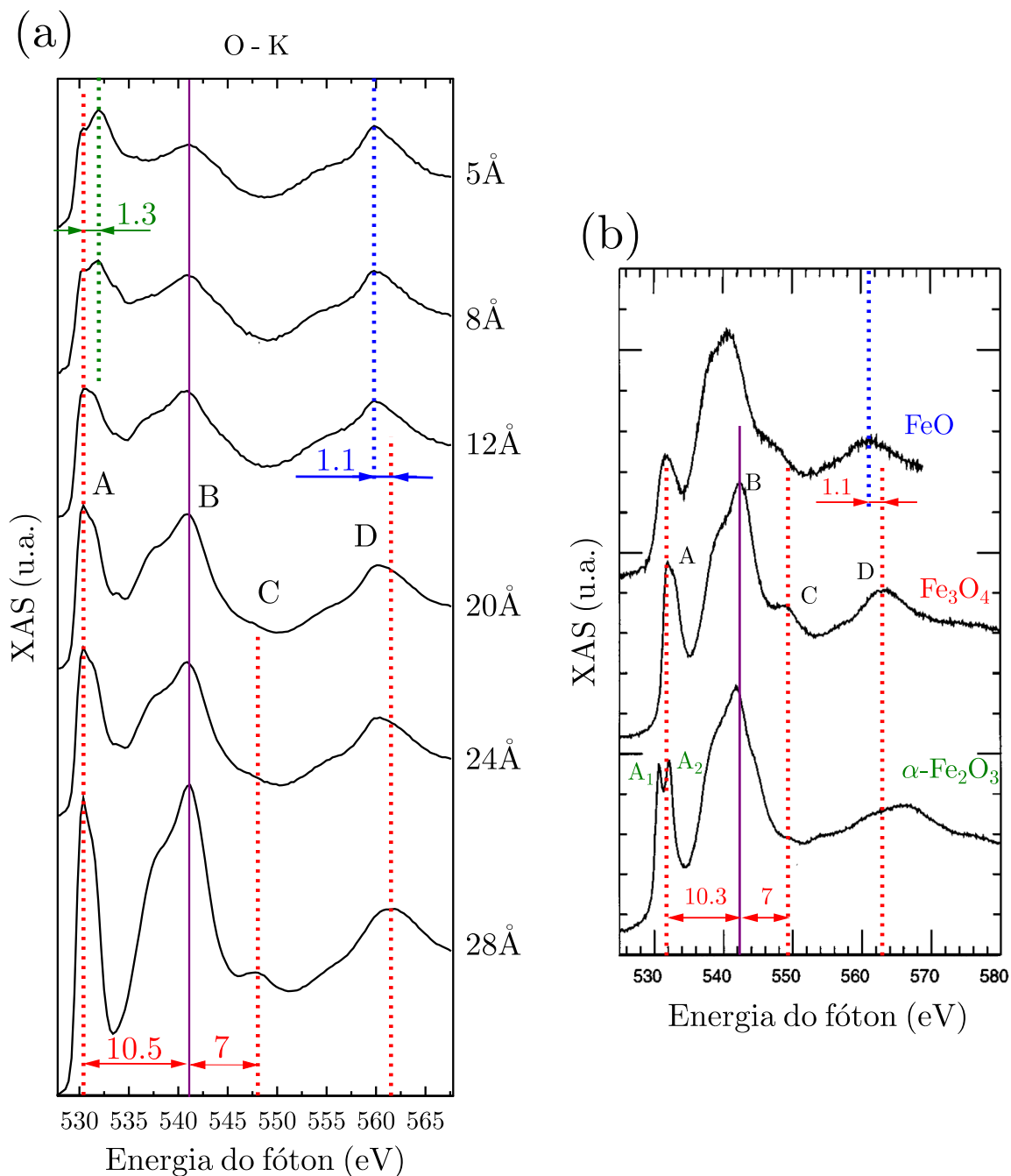


Figura 3.18: a) XAS da borda K do oxigênio para os filmes de maghemita [111] sobre Pd(111) com diferentes espessuras. As linhas pontilhadas vermelhas representam as posições típicas da magnetita (maghemita) para os picos A, B, C e D. A linha pontilhada em azul representa a posição do pico D para o FeO. A linha pontilhada verde representa a posição dos picos em A₁ e A₂ para a fase α-Fe₂O₃. b) XAS de FeO, Fe₃O₄ e α-Fe₂O₃ *bulk*. Os espectros e as energias para os pontos A, B, C e D foram tirados de medidas experimentais da referência [99].

3.3.3 Caracterização magnética

A diferença no espectro dicróico da maghemita comparada com o espectro da magnetita ocorre devido à ocupação dos sítios octaédricos. Enquanto os sítios octaédricos da magnetita são ocupados por Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção 1:1, a maghemita estequiometricamente perfeita tem ausência do íon Fe^{2+} , logo além do momento magnético resultante ser menor, o pico referente à posição do íon Fe^{2+} é menor que o pico referente ao íon Fe^{3+} , conforme pode ser visto na figura 3.19.

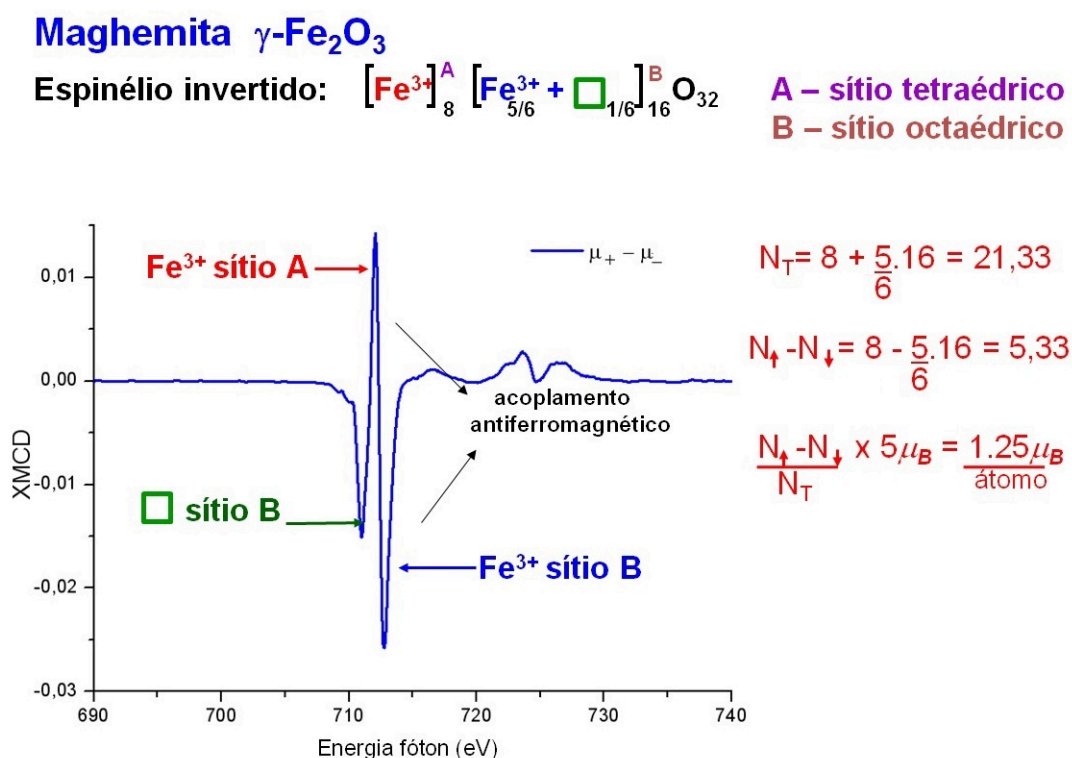


Figura 3.19: Sinal dicróico de um filme de 18Å de maghemita na orientação [111]; ao lado direito está representada a ordem ferrimagnética devido aos momentos de spin de cada íon de ferro, assim como a soma dos momentos de spin.

Na figura 3.20a estão os espectros dicróicos obtidos para diferentes espessuras. Para os filmes de 5Å e 8Å de espessuras, nenhum sinal dicróico é observado, logo a presença das fases maghemita e magnetita está descartada pois possuem comportamento ferrimagnético. Os espectros de absorção do ferro e do oxigênio para estes filmes indicaram presença das fases FeO e $\alpha-Fe_2O_3$.

O filme com 12Å foi o primeiro a apresentar espectro dicróico com posição peculiar dos íons de ferro. O formato parece o de um espinélio normal [119], com ausência do íon Fe_{oct}^{2+} e presença predominante do íon Fe_{oct}^{3+} e um pouco do íon Fe_{tet}^{3+} . Como no

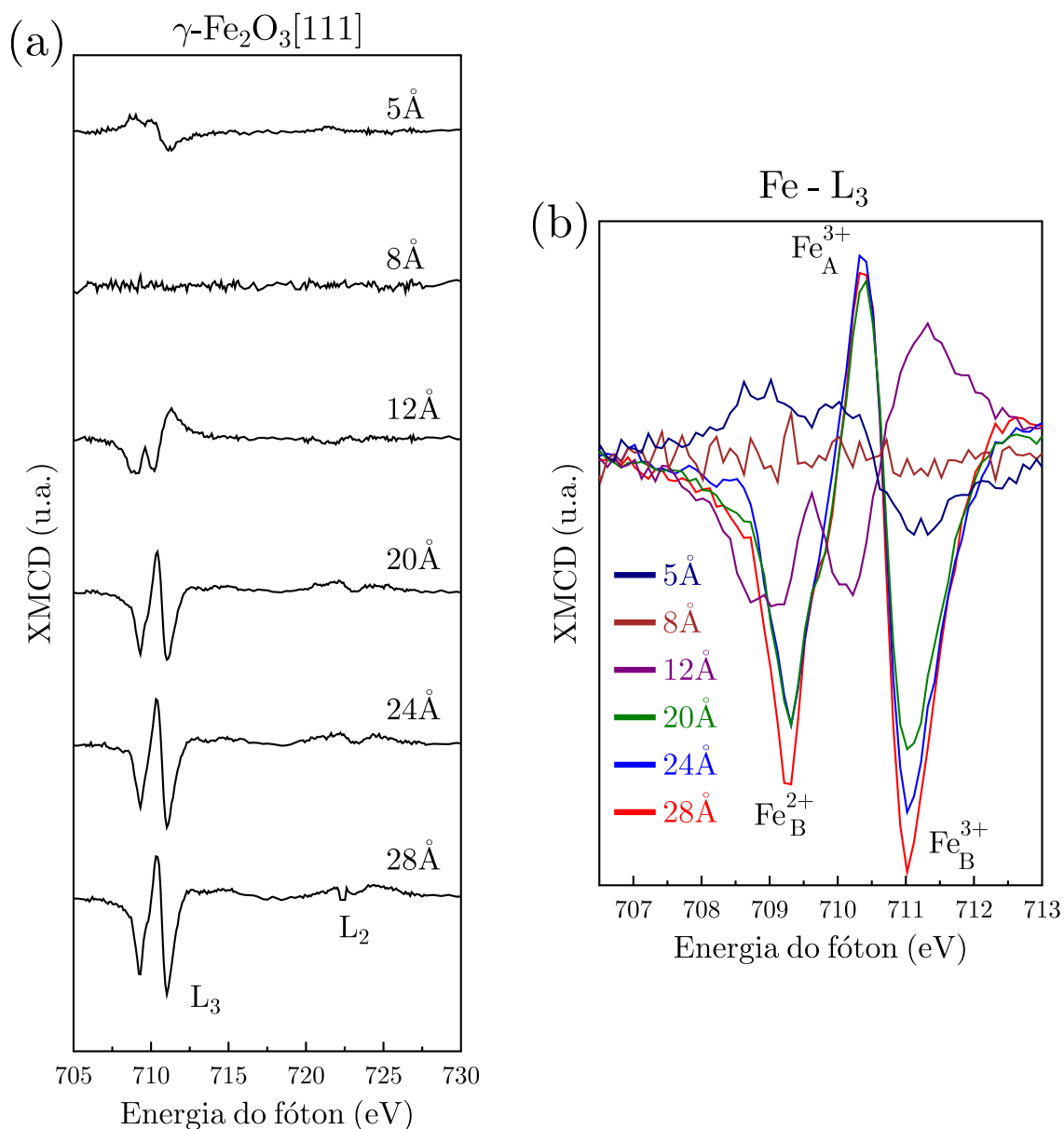


Figura 3.20: a) XMCD de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]$ para diferentes espessuras. b) Espectros dicróicos na borda L_3 do Fe.

espiniólio normal as posições em energia dos cátions de ferro são diferentes do espiniólio invertido, a sua identificação não pode ser feita comparando com o dicroísmo da magnetita estequiométrica. Este espectro dicróico é atípico e é a primeira vez que é observado no limite de formação da maghemita.

Pela borda L_3 do ferro (fig.3.20.b), percebe-se o aumento do dicroísmo com o aumento da espessura do filme. O XMCD do filme com 20 Å indica que a proporção dos cátions Fe^{3+} não é exatamente a da maghemita pura, indicando uma mistura com a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

ou FeO. A partir de 24Å obtivemos o espectro típico da maghemita.

Através do uso das regras de soma descrita na seção 2.1.3, foram calculados os momentos magnéticos de spin e orbital para os filmes com espessura acima de 12Å. Na tabela 3.3 estão os valores calculados para o momento orbital e de spin para cada espessura. O filme de 12Å possui o menor momento magnético de spin. m_s aumenta gradativamente com a espessura até atingir metade do valor de *bulk* para o filme de 28Å de espessura. O maior momento magnético de spin encontrado, $1.4\mu_B/f.u.$, representa 60% do valor de m_s de um monocristal de maghemita ($2.5\mu_B/f.u.$), sendo o maior valor dentre os valores reportados na literatura para essa espessura. A falta de referências de filmes de maghemita abaixo de 50Å se deve à dificuldade de obtê-la com completa ausência do íon Fe_{oct}^{2+} . Além disso a presença da fase FeO que se forma primeiramente em baixas espessuras, e a possível formação de α -Fe₂O₃ (hematita) levam a menores valores de m_s .

Tabela 3.3: Momentos magnéticos ($\mu_B/f.u.$) para γ -Fe₂O₃[111].

Espessura (Å)	m_s	m_l	m_{tot}	m_l/m_s
12	0.1	0.17	0.3	1.42
20	0.9	0.06	1.0	0.34
24	1.0	0.17	1.2	0.17
28	1.4	0.11	1.5	0.08

Podemos observar pela figura 3.21 a evolução do momento magnético de spin para a maghemita.

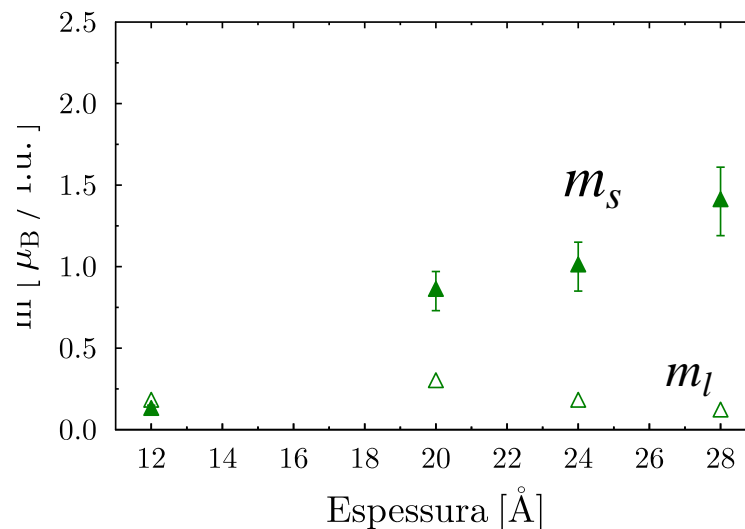


Figura 3.21: Momento orbital e de spin encontrado em função da espessura para γ -Fe₂O₃[111] sobre Pd(111).

Para a amostra de maghemita com 24Å de espessura foram medidos espectros XAS e XMCD do oxigênio na borda K (veja figura 3.22.a). O espectro dicróico da borda K do oxigênio demonstra a existência de um momento induzido nos ânions de oxigênio pelos cátions de Fe, seus vizinhos na estrutura cristalográfica. Tal efeito já fora observado em filmes mais espessos [120] e em nanopartículas [121], mas ainda não em filmes ultrafinos.

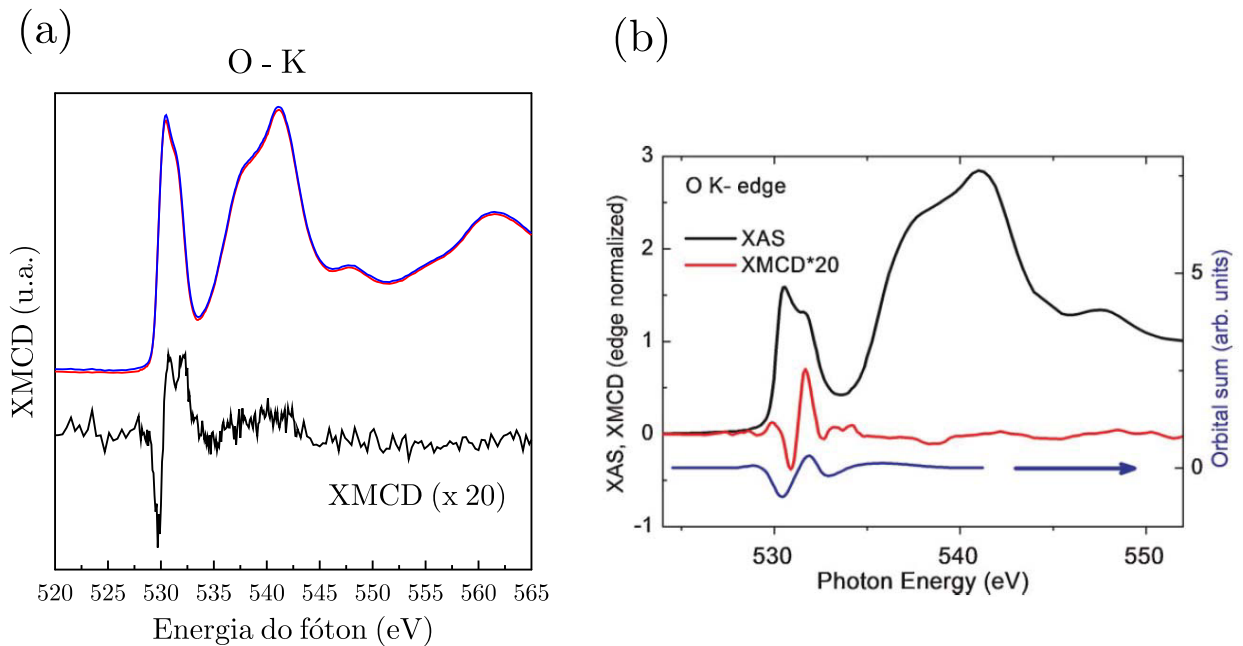


Figura 3.22: a) XAS e XMCD na borda K do oxigênio induzido pelos íons de Fe para filme de maghemita com 24Å. b) XAS da borda K do oxigênio (preto) medido a 80K e XMCD da borda K do oxigênio aumentado 20 vezes (vermelho) de um monocristal clivado de magnetita [120].

O espectro de absorção possui estruturas similares às reportadas para uma amostra bulk clivada de magnetita (veja figura 3.22.b). Essas características do espectro representam os estados desocupados acima da Energia de Fermi (E_F) devido à hibridização entre as bandas $3d$ e $4s$ do Fe com a $2p$ do O (veja figura 3.23). As estruturas com os picos duplos na energia entre 530eV e 533eV são oriundas da hibridização do estado $2p$ do O com o estado $3d$ do Fe, onde pode ser observado um ombro devido a influência do desdobramento nos subníveis e_g e t_{2g} [122]. As estruturas acima de 535eV aparecem devido a hibridização do estado $2p$ do O com o estado $4s$ do Fe. O espectro XMCD da figura 3.22.a demonstra que somente os estados hibridizados $3d_{Fe} - 2p_O$ apresentam dicrismo. O espectro dicróico de O revela duas contribuições principais, o primeiro pico para baixo em torno de 530.9eV e o segundo pico (duplo) para cima centrado em 531.6eV.

A estrutura com os picos positivo e negativo sugerem dois orbitais antiparalelos alinhados, relacionados aos íons do Fe no sítio octaédrico e tetraédrico ($3d$), hibridizados com o estado O $2p$ [120]. O pico duplo positivo centrado na região de 531.6eV do XMCD é observado pela primeira vez nesse sistema.

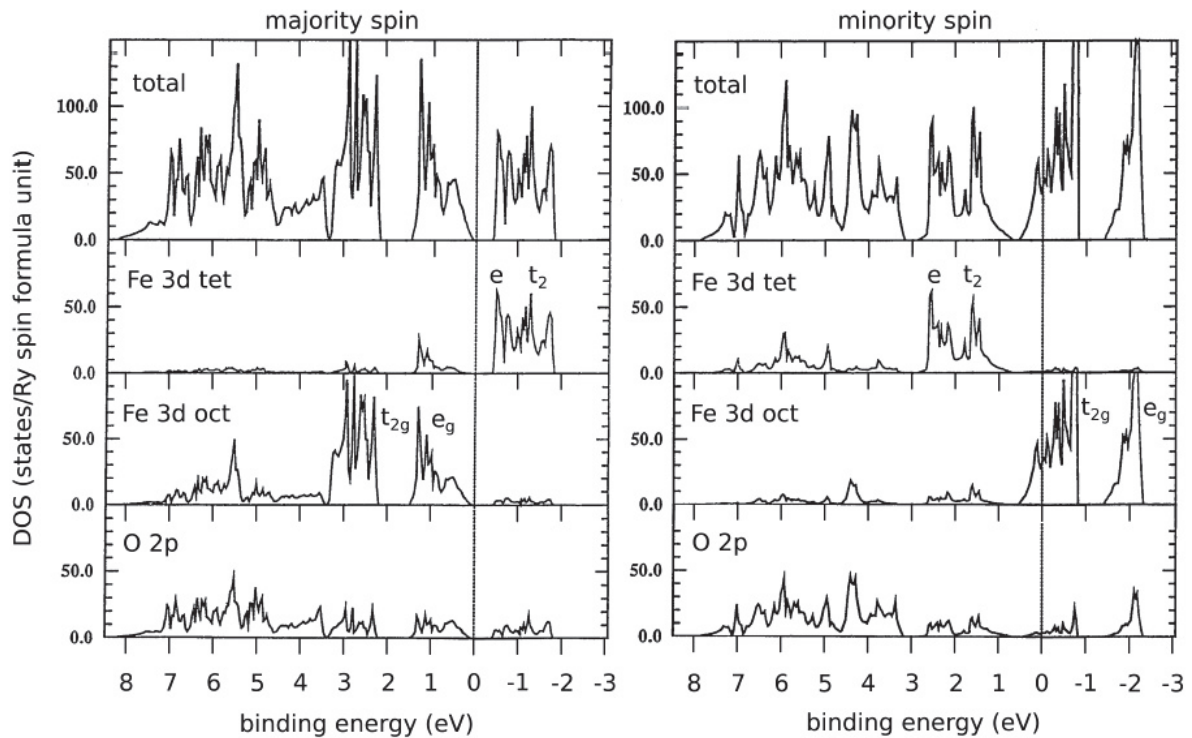


Figura 3.23: Cálculo DFT na aproximação de LSDA da densidade de estado (DOS) para spins majoritários e minoritários por sítio para ferro, para oxigênio e total. [123].

3.4 Discussão dos momentos

Para $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ acima de 8\AA e para $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$ acima de 12\AA foram calculados os momentos magnéticos de spin e orbital através das regras de soma nos espectros XMCD. Consideramos o espectro dicróico varrendo a energia dos fótons de 695eV até 740eV, e assumindo o número de buracos na banda 3d como 13.5 [19]. Como o ângulo entre a magnetização da amostra e a direção de propagação dos raios-X foi de 45° e 60° , os espectros dicróicos foram normalizados por $P_c \cos 45^\circ$ e $P_c \cos 60^\circ$ para $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$, respectivamente. Foi observada a assinatura de um sinal dicróico para magnetita em filmes acima de 8\AA para $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ e acima de 17\AA para $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$. A evolução do momento magnético de spin para a magnetita em função da espessura é

similar para ambas as direções de crescimento estudadas ([100] e [111]), conforme mostra a figura 3.24. Os filmes a partir de 10Å já apresentam momento de spin significativos e para o filme com 17Å o valor de m_s é maior que os reportados para filmes mais grossos com 25Å [30] e 80Å[29]. Além disso, o momento magnético do filme com 26Å possui o dobro do valor de um filme com 25Å[30] e maior que os valores reportados para filmes mais espessos com 80Å[41], 150Å[31] e 1000Å [43].

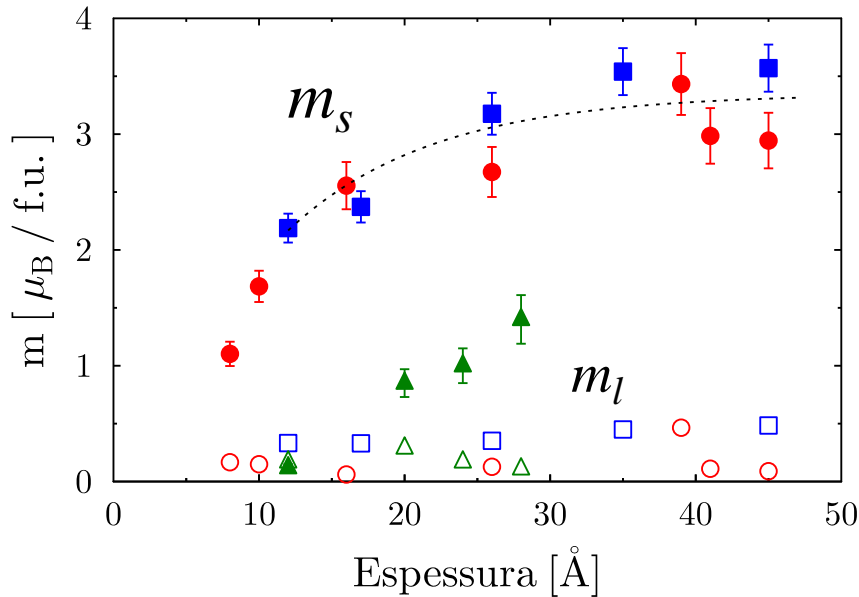


Figura 3.24: Momento magnético de spin m_s (símbolos cheios) e orbital (m_l , símbolos vazios) para magnetita na direção [100] (círculos), [111] (quadrado) e para maghemita [111] (triângulos).

O momento de spin aumenta com a espessura e satura em torno de 35Å (veja figura 3.24). O valor observado de saturação foi de $3.6\mu_B/f.u.$ para a direção [111], o que está de acordo com os valores obtidos para os filmes mais espessos de magnetita (580–1000Å) [29, 42, 43]. Um estudo de ^{57}Fe -Mössbauer em Fe_3O_4 ultrafino (18-50Å) feito por Voogt *et. al* [35] mostrou uma diminuição da ordem ferromagnética abaixo de 35Å, em acordo com as nossas observações. Entretanto estes autores encontraram um estado paramagnético para uma filme de 18Å de espessura em desacordo com nossos resultados. Diversos autores que usaram o modo TEY de detecção encontraram, para filmes com mais de 30Å, momentos magnéticos de spin abaixo do valor de *bulk*. Este fato deve estar relacionado ao modo TEY ter um limite de detecção do sinal do filme em torno de 20Å de espessura, logo é muito sensível à qualidade da superfície. Amostras que possuem superfície com defeitos apresentaram momentos de spin reduzidos, como um monocristal de magnetita polido [44]. Os valores de m_s extraídos por técnicas que medem

a contribuição magnética de toda a amostra (como VSM e SQUID) e que possuam baixa razão superfície/volume, não são influenciadas por defeitos na superfície. Wong *et al.* [40] através de SQUID observaram para uma amostra com 50Å de espessura a saturação da magnetização equivalente à do filme *bulk*. M. C. Paul em sua dissertação de mestrado [124] faz um comparativo do momento magnético de spin encontrado por SQUID com o obtido por XMCD em várias espessuras (40 a 400Å). O valor da magnetização de saturação obtido por SQUID em alguns casos possui o valor de *bulk* enquanto todos os valores obtidos por XMCD apresentaram valores menores ou com no máximo 70% do valor de *bulk*. Ele conclui que defeitos e rugosidades na superfície são os principais fatores da redução no momento de spin medido por XMCD no modo TEY, podendo gerar um erro de até $1\mu_B$. Amostras ultrafinas obtidas por outros trabalhos [29, 30, 36, 41] em geral exibem intensidades no sinal XMCD que sugerem presença de outras fases de óxidos (FeO, α -Fe₂O₃), ou magnetita não estequiométrica, o que também leva a valores baixos para m_s .

Devido ao comportamento superparamagnético, nossos filmes mais finos ($<26\text{Å}$) podem precisar de um campo magnético mais alto para saturar completamente. Essa pode ser uma razão para os mesmos apresentarem baixos valores de momento de spin. O uso de campos mais altos ou o resfriamento da amostra poderiam levar a maiores valores de m_s . Entretanto, filmes ultrafinos podem apresentar outras contribuições para a diminuição do momento, como efeitos de desmagnetização da superfície, defeitos, rugosidade e mistura de fases.

Goering *et al.* [120] mediram um momento magnético orbital nulo para um monocristal de magnetita clivado no vácuo (veja figura 3.25) ao aplicar a regra de soma no XMCD muito além da borda L₂. O melhor ajuste teórico do espectro XMCD experimental só foi obtido ao considerarem que os momentos orbitais dos átomos de Fe dos sítios tetraédricos se anulam com os localizados nos sítios octaédricos. Como os nossos espectros foram medidos até pouco após a borda L₂, os valores encontrados não foram nulos em nenhuma das amostras investigadas. Além disso, os efeitos de saturação intrínsecos do modo de detecção TEY poderiam ser corrigidos, o que levaria a valores maiores do momento magnético de spin e à diminuição do momento orbital, o que tornariam os resultados ainda mais próximos do valor de *bulk*. Não foi possível coletar os espectros de absorção de mais de 50 amostras em uma larga faixa de energia devido ao limitado tempo disponível para os experimentos no LNLS (tempo de linha). Nós priorizamos realizar medidas mais curtas para vários valores de espessura. Essa escolha também pode ter levado a subestimar um pouco os valores do momento de spin e superestimar os valores do momento orbital. De qualquer forma, nenhum desses efeitos comprometem as conclusões obtidas nesse trabalho.

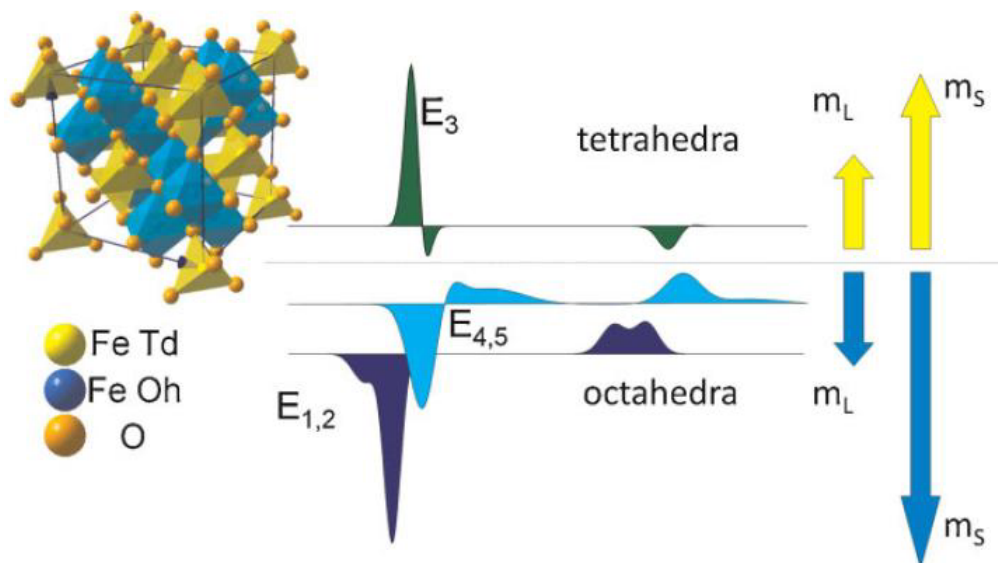


Figura 3.25: Análise separada das contribuições dos momentos para o sinal do XMCD. As setas indicam a contribuição ao momento magnético de spin e orbital para cada sítio [120].

Outra questão diz respeito à validade da aplicação das regras de soma para magnetita. Para materiais como Fe ou Co, Chen *et al.* argumentam que a aplicação das regras de soma possui até 7% de incerteza [64]. Entretanto, a aplicação das regras de soma para magnetita *bulk* apresentou o valor esperado do momento de spin (*bulk*) para filmes espessos e para um monocristal [19, 42, 43], o que valida a sua aplicação. O fato do campo magnético aplicado não ser suficiente para saturar um filme fino explica parte dos resultados da literatura apresentarem valores de spin reduzidos. Os filmes analisados nesse trabalho estavam muito próximos da saturação de acordo com a histerese obtida para 26Å (veja figura 3.12) e com a geometria de medida utilizada (amostra inclinada de 30° e 45°). Nossas amostras apresentaram uma boa ordem cristalográfica de superfície de acordo com os padrões LEED, com sinais dicróicos típicos da magnetita estequiométrica. Essas características são essenciais para se obter o momento magnético de spin próximo ao valor de *bulk*. Podemos observar pela figura 3.24 os valores de momento de spin e orbital obtidos para os filmes de magnetita e maghemita. A evolução do momento magnético de spin tem comportamento semelhante para ambas direções de crescimento, que está de acordo com o observado por Goering *et. al* [44] para monocristais de magnetita nas direções [100], [110] e [111]. Os filmes de maghemita apresentam m_s reduzido devido à presença de outras fases como *FeO* e α -Fe₂O₃.

Capítulo 4

Conclusão

A magnetita é um dos materiais mais antigos utilizados pela humanidade, tendo aplicações diversas, de mídias de gravação magnética até nanopartículas portadoras de fármacos. Uma série de potenciais aplicações de camadas ultrafinas de Fe_3O_4 tem sido propostas por exemplo em spintrônica, onde se deseja o controle da corrente eletrônica em função do spin (válvula de spin). A redução da dimensionalidade deste material, e os correspondentes impactos nas propriedades magnéticas, são de grande interesse científico e tecnológico. Nesta tese foram investigados filmes ultrafinos epitaxiais de óxidos de ferro (magnetita e maghemita) em duas orientações cristalográficas, [100] e [111]. Estes filmes foram caracterizados química (XAS) e estruturalmente (LEED) *in-situ*, e as propriedades magnéticas foram estudadas em detalhe através da técnica XMCD.

Foi experimentalmente determinada a evolução do momento magnético de filmes ultrafinos de magnetita em função da espessura (8\AA - 45\AA). Em baixas espessuras ($<10\text{\AA}$) observou-se a formação de FeO em todos os filmes. Em ambas direções cristalográficas obtivemos espectros dicróicos típicos da formação da magnetita e maghemita em torno da espessura de uma célula unitária. Observamos pela primeira vez espectros dicróicos atípicos antes da formação da magnetita e da maghemita. Os filmes dos sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}(100)$ com 12\AA de espessura por exemplo possuem assinatura dicróica que indicam novos estados magnéticos. Nas direções [100] e [111] apesar de observarmos, desde a formação da magnetita, um espectro dicróico típico desta fase, foi pequeno o momento magnético de spin encontrado, aumentando com a espessura até alcançar o valor de *bulk* em torno de duas células unitárias.

O ciclo de histerese obtido para cada sítio e valência de Fe (Fe_{oct}^{2+} , Fe_{oct}^{3+} e Fe_{tet}^{3+}) para um filme de 26\AA de magnetita [100], indicou comportamento ferromagnético com campo coercivo de 300Oe. A soma dos ciclos de histerese correspondentes a cada íon geram uma

histerese que representa o comportamento ferrimagnético da magnetita. Um momento magnético de spin de $3.6\mu_B$ foi obtido para o filme com 35\AA de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$. Estes resultados são uma evidência direta que a ordem ferrimagnética e o valor do momento magnético de spin *bulk* são preservados a partir da espessura de 2 células unitárias a temperatura ambiente. Também mostramos que a partir de 10\AA de espessura um filme de magnetita já apresenta momento de spin significativo.

Este trabalho demonstra que muito provavelmente todos os autores que investigaram filmes finos de magnetita por XMCD e obtiveram valores de m_s bem abaixo do valor de *bulk* podem ter tido problemas como:

- Defeitos de superfície (vacâncias, rugosidades ou impurezas);

As vacâncias e as impurezas variam a estequiometria do filme, levando à diminuição da contribuição dos cátions para o momento de spin total. O valor do momento de spin depende da força das interações de troca entre os cátions localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos. Uma mudança nessas interações ou defeitos podem ainda criar uma inclinação da direção dos spins eletrônicos o que também faz diminuir a magnetização líquida. Rugosidades da ordem de 6\AA podem gerar uma diminuição de m_s de até $\sim 1\mu_B$ [53].

- Presença de outras fases de óxidos de ferro (FeO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$);

Fases com momento de spin total reduzido (maghemita) ou nulo (wustita e hematita) contribuem para a diminuição do momento total.

- Não saturação do filme;

Filmes ultrafinos podem ser extremamente difíceis de serem saturados com um campo magnético externo aplicado devido ao campo de desmagnetização e superparamagnetismo. Quanto mais fino um filme, maior o campo de desmagnetização gerado pelos átomos não compensados localizados na sua superfície, o que dificulta a saturação da amostra. A presença de domínios magnéticos de tamanho muito reduzidos faz com que a energia térmica seja suficiente para desmagnetizar pequenos domínios, sendo necessário diminuir a temperatura para evitar este efeito.

O desenvolvimento desse trabalho possibilitou uma nova abordagem no estudo do magnetismo em filmes ultrafinos realizada pelo grupo de Física de Superfícies da UFMG que além da espectroscopia Mössbauer abrange a técnica XMCD realizada em Laboratório Síncrotron e a magnetometria Kerr em Laboratório no Departamento de Física. O

estudo comparativo da informação magnética por diferentes técnicas é essencial para o entendimento dos fenômenos físicos em filmes ultrafinos, correlacionados com a baixa dimensionalidade. Foram criadas ainda novas perspectivas envolvendo os sistemas estudados, como a realização de análises quantitativas dos espectros XAS e XMCD, através de um programa aberto de simulação que usa a teoria de multipletos, desenvolvido por Frank de Groot [125, 126]. Este programa permite simular os espectros de absorção e de dicroísmo por íon por sítio atômico, de forma a se investigar cada contribuição local para o momento magnético total.

Foi desenvolvido neste trabalho um magnetômetro Kerr que permite o estudo *in-situ* de sistemas de baixa dimensionalidade que apresentem transição de reorientação de spin (STR). Pretende-se com este novo magnetômetro realizar a magnetometria vetorial e estudos de transição de fase com auxílio da câmara de resfriamento a nitrogênio. A câmara MOKE permite ainda se acoplar o elipsômetro generalizado (GE) existente no Departamento de Física para se realizar elipsometria magneto-óptica vetorial generalizada (VMOGE) [89].

A construção da câmara de resfriamento do magnetômetro Kerr vai permitir o estudo de sistemas como $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ que apresentam SRT e completar o estudo feito por XMCD em filmes finos de magnetita. Um estudo minucioso em torno da espessura de 12\AA , onde os espectros dicroicos atípicos foram pela primeira vez observados, é uma das perspectivas de continuidade deste trabalho.

Apêndice A

Artigos

Neste apêndice estão anexados os artigos publicados.

- Artigo publicado na revista *Physical Review B*, volume 90, página 134422 em 2014.
- Artigo publicado na revista *Applied Physics Letter*, volume 104, página 242404 em 2014.

Magnetic moment of Fe₃O₄ films with thicknesses near the unit-cell size

G. F. M. Gomes,^{1,*} T. E. P. Bueno,¹ D. E. Parreiras,¹ G. J. P. Abreu,² A. de Siervo,² J. C. Cezar,³
H.-D. Pfannes,¹ and R. Paniago¹

¹*Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 13083-859 Campinas, SP, Brazil*

³*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13083-970 Campinas, SP, Brazil*

(Received 9 July 2014; revised manuscript received 2 October 2014; published 28 October 2014)

We perform a systematic study on the evolution of the magnetic spin moment (m_s) of epitaxial [100]- and [111]-magnetite films of increasing thickness. The ultrathin films are characterized by low-energy electron diffraction, x-ray absorption spectroscopy, and x-ray magnetic circular dichroism (XMCD). By employing sum rules on the XMCD spectra we obtain $m_s = 3.6 \mu_B/\text{f.u.}$ for samples of around 35 Å. This is considered a bulk value and has been reported only for films more than 10 times thicker. Moreover, we show that even 10-Å-thick magnetite already presents a significant magnetic moment. For both grown directions the moment increases similarly with the thickness. The ferromagnetic behavior for each iron ion site ($\text{Fe}_{\text{octa}}^{2+}$, $\text{Fe}_{\text{octa}}^{3+}$, $\text{Fe}_{\text{tetra}}^{3+}$) of Fe₃O₄ is measured by monitoring XMCD peaks. The deduced hysteresis curves (per ion, per site) exhibit a coercive field of 300 Oe. Our results show that both the ferrimagnetic order and the bulk moment value are preserved at room temperature around the thickness of 2 unit cells.

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.134422

PACS number(s): 75.70.Ak, 78.20.Ls, 75.47.Lx

I. INTRODUCTION

Magnetite has attracted much interest due to the applicability of its unique properties, such as half-metallicity, a high Curie temperature, and large spin polarization. However, the magnetic properties of ultrathin Fe₃O₄ can differ from those of the bulk, e.g., the Verwey temperature and the magnetic spin moment decrease [1–5], and superparamagnetism arises [6–8]. Despite the great interest in magnetite there are only few studies dealing with the magnetic behavior of films less than 50 Å thick [1–4,6–13]. Furthermore, it is difficult to obtain Fe₃O₄ films composed of a few monolayers without the formation of islands, oxygen, or iron vacancies and the formation of antiphase boundaries [7,8,11]. These undesired effects can significantly change the magnetic response. An important question is how the magnetic moment of Fe₃O₄ behaves near the unit-cell limit. While some authors report stable ferrimagnetism for films of around 30 Å [1,2,4,9,12,13], others observe superparamagnetism [6–8]. X-Ray magnetic circular dichroism (XMCD)—the difference between the x-ray absorption spectroscopies (XASs) of two opposite light helicities—is one of the most powerful techniques for investigation of the magnetic behavior of nanoscale structures with element specificity. XMCD at the $L_{2,3}$ edge of transition elements is now widely used as a local probe for the site symmetry [14]. Moreover, the spin (m_s) and orbital (m_l) moments can be calculated using sum rules [15].

The magnetic spin moments for ultrathin magnetite as determined experimentally by various groups present much lower values than the bulk spin moment, which is very intriguing. Another open question is what is the lowest thickness required to maintain the bulk ferrimagnetic order at room temperature. Using XMCD, Monti *et al.* [9] have shown that even 2-unit-cell-thick Fe₃O₄(111) can have the ferrimagnetic order preserved up to 520 K. Babu *et al.* [2]

have investigated Fe₃O₄ (12–25 Å) on BaTiO₃(100) by XMCD and observed an increase in both the dichroic signal and the magnetic spin moment with increasing film thickness. For the thicker film they found $m_s = 1.45 \mu_B/\text{f.u.}$ (per formula unit), far from the theoretical value ($4 \mu_B/\text{f.u.}$), and argued that a γ -Fe₂O₃ phase may have been formed, contributing, together with the surface roughness, to the decrease in the expected value. Moreover, the applied magnetic field may not have been sufficient to saturate the films. Liu *et al.* [5] studied an 80-Å film of magnetite on MgO/GaAs(100) by XMCD and obtained $m_s = 2.84 \mu_B/\text{f.u.}$ Orna *et al.* [1] investigated magnetite on MgO(100) over a wide thickness range and obtained $m_s = 1.83 \mu_B/\text{f.u.}$ for an 80-Å film and $m_s = 3.6 \mu_B/\text{f.u.}$ for a 580-Å film. Moussy *et al.* [3], using polarized neutron reflectometry (PNR), observed an increase in the total magnetic moment (m_{tot}) with thickness and found $m_{\text{tot}} = 3.2 \mu_B/\text{f.u.}$ for the thicker film (500 Å). The fact that a number of authors fail to obtain the bulk spin moment may be correlated with the difficulty of preparing well-ordered and stoichiometrically perfect films that are, moreover, free of additional iron oxide phases, e.g., wurtzite, maghemite, and hematite. Significant differences in XMCD results for bulk samples prepared by different methods have been reported, e.g., $3.90 \mu_B/\text{f.u.}$ for a cleaved crystal [14] and $1.70 \mu_B/\text{f.u.}$ for the same crystal which was polished [16]. This suggests that surface defects can generate great changes in the magnetic behavior, which is more noticeable in ultrathin films [2,9]. A summary of magnetic moments for Fe₃O₄ as determined by XMCD and other methods is given in Table I.

To our knowledge, there is no systematic study on magnetic spin moments with thicknesses in the range up to 50 Å. Regarding magnetization as a function of thickness there is some work on films starting from 80 Å, for example, an investigation by Orna *et al.* [1] between 80 and 3500 Å that correlates the magnetic behavior with the formation of antiphase boundaries at low thickness (t). They argued that since the antiphase boundary domain size (D) is larger (smaller) for thicker (thinner) films as $D \propto \sqrt{t}$, and magnetization depends

*gustavofmg@gmail.com

G. F. M. GOMES *et al.*

 PHYSICAL REVIEW B **90**, 134422 (2014)

 TABLE I. Magnetic moments ($\mu_B/\text{f.u.}$) and coercive field (H_c) of Fe_3O_4 using XMCD,^a VSM,^b SQUID,^c and polarized neutron reflectometry.^d

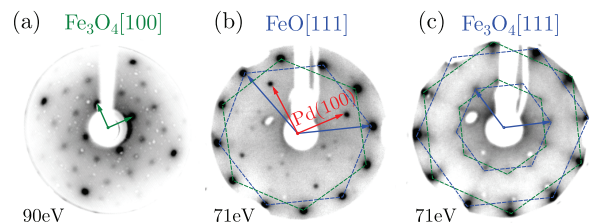
Thickness	Substrate	m_s	m_{tot}	H_c (Oe)
25 Å [2]	BaTiO ₃ (100)	1.45 ^a		140
26 Å (this work)	Ag(100)	2.7 ^a	2.8 ^a	300
26 Å (this work)	Pd(100)	3.2 ^a	3.5 ^a	
35 Å (this work)	Pd(100)	3.6 ^a	4.0 ^a	
50 Å [3]	α -Al ₂ O ₃		2.4 ^d	143
80 Å [1]	MgO(100)	1.83 ^a		
80 Å [5]	MgO/GaAs(100)	2.84 ^a	3.32 ^a	
150 Å [3]	α -Al ₂ O ₃		2.7 ^d	383
580 Å [1]	MgO(100)	3.6 ^a		
1000 Å [18]	MgO(001)	2.97 ^a	4.08 ^b	
1000 Å [18]	Al ₂ O ₃ (0001)	2.61 ^a	3.6 ^b	
Bulk [19]	Single crystal	3.68 ^a	3.5 ^c	
Bulk, polished [16]	Single crystal	1.70 ^a		
Bulk, cleaved [14]	Single crystal	3.90 ^a	4.2 ^a	

on domain size [$M = M_S(1 - c/D)$, $c = \text{constant}$, $M_S = 430.7 \text{ emu/cm}^3$], this explains the decrease in magnetization with increasing thickness. For ultrathin magnetite films the obtained spin moments from several works present conflicting results. Reliable values for the spin moment are still missing and this work addresses this issue by experimentally determining m_s on Fe_3O_4 films of good surface quality with thicknesses near the unit-cell size. It is challenging to determine the thickness limit at which magnetite is formed and exhibits a bulk-like behavior.

We have performed a systematic investigation of the magnetic behavior of magnetite at room temperature by XMCD on a set of samples with thicknesses up to 45 Å. The *in situ* experiments were performed at the PGM beam line at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brazil), using an 80% circularly polarized light beam [17] ($P_c = 0.8$). We have prepared epitaxial, stoichiometric, and well-ordered magnetite ultrathin films in the [100] and [111] crystallographic directions and have followed the evolution of the spin and orbital magnetic moments, which were calculated using sum rules [15] of the integrated XMCD and total XAS spectra of Fe- $L_{2,3}$ edges. To our knowledge, we have for the first time observed the bulk spin magnetic moment for films thinner than 35 Å, and down to 10 Å we have still obtained significant spin moment values.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A series of ultrathin Fe_3O_4 samples with different thicknesses was prepared on single Pd(100) and Ag(100) crystals in ultrahigh vacuum ($p = 1 \times 10^{-10}$ mbar). Both crystals were prepared with cycles of 1-keV Ar-ion sputtering and subsequent annealing. Ultrathin films were grown on substrates by evaporating ultrahigh-purity Fe (e-beam source) in a controlled- O_2 environment. By varying the growth temperature, oxygen pressure, iron evaporation rate, and annealing after each growth, we have established a recipe to produce stoichiometric and well-ordered samples [20]. Ultrathin


 FIG. 1. (Color online) LEED patterns of (a) 16-Å $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ on Ag(100), (b) 7-Å $\text{FeO}[111]$ on Pd(100), and (c) 45-Å $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$ on Pd(100).

$\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ grows semiepitaxially on Ag(100) and, with proper annealing [20,21], exhibits excellent crystallographic order. We have used an iron evaporation rate of 0.6 Å/min (all growths) and an oxygen partial pressure of 2×10^{-7} mbar. The substrate was kept at 100°C during deposition, and after each growth the films were annealed at 450°C for 3 min at the same oxygen partial pressure used for growth. The absence of any kind of contamination was attested by the XAS spectra. The film thickness was determined by a previous calibration of the e-beam evaporator and was in good agreement with the thickness calculated by the integrated area of the Fe- L_3 edge.

Our samples exhibit good surface crystallographic order as attested by their low-energy electron diffraction (LEED) patterns, which were examined after each sample growth and soft annealing procedure. To illustrate this, in Fig. 1 we show the LEED patterns of three selected samples. Figure 1(a) is the diffraction pattern at 90 eV of a 16-Å-thick $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ grown on Ag(100), where the $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ surface reconstruction can be recognized [22]. Figures 1(b) and 1(c) show the [111] growth direction for two film thicknesses, both taken at the same energy (71 eV). As expected, FeO forms at lower coverage and we observe its diffraction pattern for the 7-Å-thick sample [Fig. 1(b)]. Moreover, the superimposed diffraction of the Pd(100) can also be seen at a lower intensity, which could indicate some island formation. The 45-Å-thick LEED pattern [Fig. 1(c)] indicates the formation of $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$, consisting of four domains rotated by 90° with respect to each other, as already observed for $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Pt}(100)$ [23]. Although we used a different substrate, this is quite reasonable, since Pd and Pt have the same fcc structure and almost the same lattice parameters, 3.89 and 3.92 Å, respectively.

The left sides of Figs. 2(a) and 2(b) show the evolution of XAS spectra at the Fe- $L_{2,3}$ edge with increasing film thickness for the [100] and [111] growth directions, respectively. All spectra are shown on the same intensity scale as for the thicker film (45 Å). For both growth directions the energy positions of the Fe- L_2 and Fe- L_3 peaks and the observed shoulders (see arrows in figures) that appear in absorption spectra at higher coverages are typical of magnetite [2]. Furthermore, our ultrathin films exhibit dichroic peaks with the expected intensities for stoichiometric magnetite.

The three most common methods of measuring soft x-ray absorption spectra are transmission mode, fluorescence yield, and total electron yield (TEY). We have used TEY, which is the most surface-sensitive mode, with a probing depth of about 20–30 Å. For XMCD experiments a magnetic field of 9 kOe

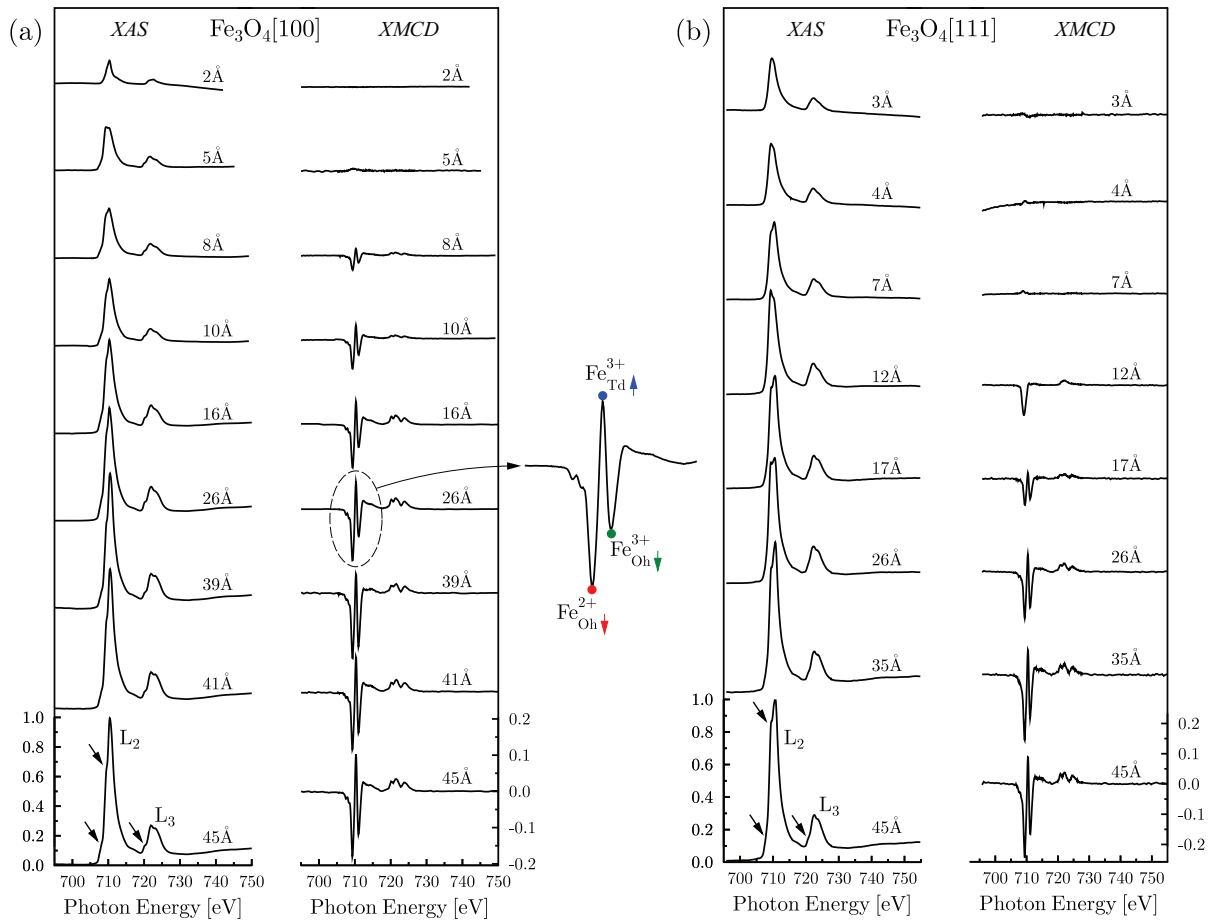


FIG. 2. (Color online) (a) XAS and XMCD of $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ at the Fe- $L_{2,3}$ edge; (b) XAS and XMCD of $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$. XAS and XMCD spectra are all shown on the same intensity scale as for the 45-Å-thick samples.

was applied parallel to the light beam and at 60° with respect to the film plane. We have performed magnetic optical Kerr effect (MOKE) measurements and we could not saturate the film in polar geometry and, with a relative low magnetic field, saturate in the film plane (longitudinal MOKE). So we concluded that our films have an in-plane easy axis, and magnetization is in-plane also for XMCD measurements.

A. $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$

The absorption spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ [Fig. 2(a)] show an increase in the XAS signal with thickness and the intensity is almost saturated at 45 Å. From intensity \times coverage we have calculated a mean free path of 15 ± 3 Å, which is in agreement with Ref. [14] and confirms our previous thickness calibration.

The XMCD spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]$ are shown at the right in Fig. 2(a). For the 2- and 5-Å-thick samples no dichroic signal is observed, an indication that magnetite has not yet been formed. LEED and scanning tunneling microscopy studies of iron oxide grown on Pt(100) [23] and Pt(111) [24,25] have shown that, up to two monolayers, the film grows as FeO(111) (paramagnetic), and at higher coverage it changes to

$\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. For these thinner films FeO islands are probably formed, as observed by low-energy electron microscopy [9] and by scanning tunneling microscopy [24,25]. The thickness to complete a full unit cell in the [100] direction is 8.4 Å (the lattice parameter of Fe_3O_4), and coincidentally, the first typical dichroic signal for magnetite [14,19] that we observe is for an 8-Å-thick sample. Above that, the dichroic signal increases with thickness, as well as the XAS intensity. Films thicker than 26 Å exhibit typical signatures of stoichiometric magnetite.

B. $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$

Figure 2(b) shows the XAS and XMCD spectra for $\text{Fe}_3\text{O}_4[111]$ on Pd(100) prepared as already described. The dependence of the XAS signal on the thickness is quite similar to that in the [100] direction, and a mean free path of 11 ± 3 Å has been calculated.

No dichroic signal is observed for samples with thicknesses of less than 7 Å, which are most probably FeO. The thickness to complete a full unit cell in the [111] direction is 14.6 Å. The question that arises here is what structure (and magnetic

G. F. M. GOMES *et al.*

 PHYSICAL REVIEW B **90**, 134422 (2014)

properties) assumes a film with a thickness close to that needed to complete a full unit cell. The first dichroic signal is observed for the 12-Å-thick film, which does not exhibit Fe^{3+} dichroic peaks but shows a pronounced negative peak at the position for Fe^{2+} ions located at the octahedral site. We consider the possibility that magnetite is close to being formed, but due to the incomplete unit cell, the Fe^{3+} ions cannot be precisely assigned to octahedral and tetrahedral sites and may cancel each other. A detailed structural investigation at this thickness would be necessary to clarify this point, but that is beyond the present investigation.

As shown in Fig. 2(b), only above 17 Å do we have a typical XMCD spectrum of bulk magnetite. Again, as for the [100] direction the dichroic signal increases with the thickness and almost saturates at 45 Å.

C. Ferrimagnetic hysteresis of Fe_3O_4

Bulk Fe_3O_4 has an inverse spinel structure, with the Fe^{2+} cations occupying the octahedral sites and the Fe^{3+} ions occupying the octahedral (O_h) and tetrahedral (T_d) sites. The formula is written as $[\text{Fe}^{3+}]_{T_d}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{O_h}\text{O}_4$, with the spins coupled ferromagnetically at the O_h site and antiferromagnetically at the T_d site. The spin magnetic moment contributions from $\text{Fe}_{T_d}^{3+}$ ($-5\mu_B$) and $\text{Fe}_{O_h}^{3+}$ ($+5\mu_B$) cancel each other, and the net spin moment is theoretically due only to $\text{Fe}_{O_h}^{2+}$ ($+4\mu_B$).

Monitoring the XMCD intensity of the L_3 edge peaks related to $\text{Fe}_{O_h}^{2+}$, $\text{Fe}_{T_d}^{3+}$, and $\text{Fe}_{O_h}^{3+}$, we have extracted the hysteresis loops by calculating

$$I_{\text{XMCD}}(H) = (T_{\text{Fe}}^{\text{RCP}})/(T_{\text{Bkg}}^{\text{RCP}}) - (T_{\text{Fe}}^{\text{LCP}})/(T_{\text{Bkg}}^{\text{LCP}}),$$

where T^{RCP} and T^{LCP} are the TEY intensities as a function of the applied field (-4.5 kOe \rightarrow 4.5 kOe) for right and left circularly polarized light, respectively. T_{Fe} denotes the intensity of each iron ion peak ($\text{Fe}_{O_h}^{2+}$, $\text{Fe}_{T_d}^{3+}$, $\text{Fe}_{O_h}^{3+}$), and T_{Bkg} the background intensity at 700 eV, which is used to normalize the intensities. Figure 3(a) shows the hysteresis loops for the 26-Å-thick Fe_3O_4 [100] sample for each of the ion peaks of the XMCD Fe- L_2 edge. All three hysteresis loops exhibit a typical ferromagnetic behavior, almost saturated and with a coercive field of 300 Oe, close to reported values [2,3,6,10,11,13]. The hysteresis of $\text{Fe}_{T_d}^{3+}$ has the opposite magnetization direction compared to $\text{Fe}_{O_h}^{2+}$ and $\text{Fe}_{O_h}^{3+}$.

When we naively sum the three iron ions' contributions, $I(\text{Fe}_{T_d}^{3+}) + I(\text{Fe}_{O_h}^{2+}) + I(\text{Fe}_{O_h}^{3+})$, as shown in Fig. 3(b), the total hysteresis should exhibit the macroscopic ferrimagnetic response as measured by techniques such as MOKE, vibrating sample magnetometry (VSM), and superconducting quantum interference device (SQUID). As XMCD (measured in the TEY mode) is both a surface-sensitive and an element-specific method, we probably obtained only the ferrimagnetic response from the 26-Å-thick magnetite film, without any other contributions. It should be mentioned that in order to correctly extract the magnetic moment from XMCD measurements, not only should the peak maxima be used, but also the entire dichroic signal must be considered, using sum rules. This is done in the next subsection.

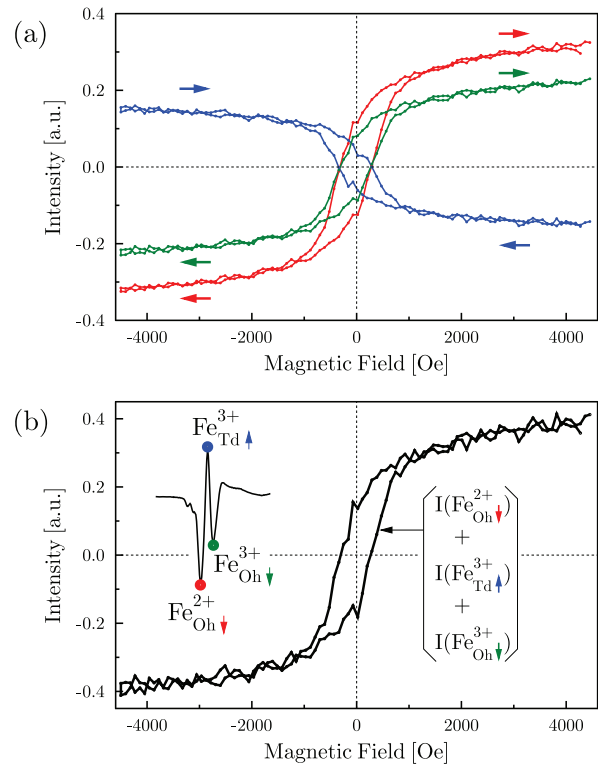


FIG. 3. (Color online) (a) Hysteresis loops from the intensity of $\text{Fe}_{O_h}^{2+}$ (red), $\text{Fe}_{T_d}^{3+}$ (blue), and $\text{Fe}_{O_h}^{3+}$ (green) peaks. (b) Hysteresis loop from the sum of the three ions' contributions to the XMCD signal at the Fe- L_2 edge.

D. Magnetic moments

For Fe_3O_4 [100] above 8 Å and for Fe_3O_4 [111] above 12 Å we have calculated the spin and orbital magnetic moments by applying sum rules. We have considered XMCD signals from 695 to 750 eV and assumed the number of holes in the 3d band to equal 13.5 as in Ref. [14]. As the angle between the magnetization and the x-ray propagation direction is 60° , XMCD spectra were normalized by $P_c \cos(60^\circ)$.

The evolutions of the spin magnetic moment for magnetite [100] and [111] are quite similar for both directions as shown in Fig. 4. Ten-angstrom-thick magnetite films already present significant magnetic moments. The spin moment value for the 17-Å sample is higher than that reported for thicker films [1,2]. The magnetic moment of our 26-Å-thick film is twice the value for a 25-Å film [2], comparable to those reported for 80 Å [5] and 150 Å [3] and even higher than the value for a 1000-Å film [19] (see Table I).

The spin moment increases with the thickness and saturates at approximately 35 Å. The observed saturation value is $3.6\mu_B/\text{f.u.}$ for the [111] orientation, which is in agreement with the values obtained for thicker magnetite films (580–1000 Å) [1,18,19]. A ^{57}Fe -Mössbauer study of ultrathin (18- to 50-Å) Fe_3O_4 [8] has shown a breakdown of the long-range ferromagnetic order below 35 Å, in line with our observations. Moreover, they found a fully paramagnetic state at 18 Å. We

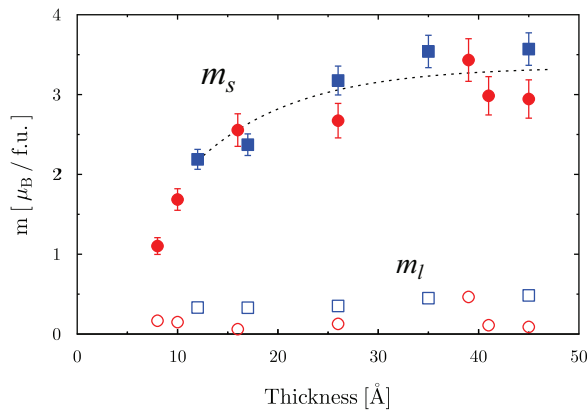


FIG. 4. (Color online) Spin moment m_s (filled symbols) and angular moment m_l (open symbols) of [100]-magnetite (circles) and [111]-magnetite (squares) as a function of the thickness. The dashed line is a guide for the eyes.

could observe a magnetite dichroic signature above 17 Å for Fe₃O₄[111] and above 8 Å for Fe₃O₄[100].

Several authors that have used the TEY mode in XMCD of Fe₃O₄ above 30 Å (and thicker) have found spin magnetic moments below the bulk value; see Table I. This is probably related to the fact that the probe depth of the TEY mode is around 20 Å and, therefore, quite sensitive to the surface quality. Defective sample surfaces would cause a decrease in the spin moment, as observed, e.g., for a polished sample [16]. When the magnetic moment is measured by techniques that probe the entire sample (e.g., SQUID and VSM) and the surface-to-volume ratio is low, surface defects can be neglected. Wong *et al.* [13] have measured a 50-Å-thick magnetite film by SQUID and obtained bulk saturation magnetization. Our samples have good surface crystallographic order as attested by LEED and exhibit stoichiometric magnetite dichroic signals. Those features are essential for obtaining the spin magnetic moment of true (bulk-like) magnetite in the ultrathin limit. Ultrathin samples obtained by other authors [1,2,5,9] in general exhibit XMCD intensities that suggest either off-stoichiometry or the presence of mixed phases.

Because of superparamagnetic behavior, our thinner films (<26 Å) may require higher magnetic fields to saturate completely. This could be why they did not present the bulk spin moment. Using higher fields or cooling the sample could solve this issue. Moreover, ultrathin films may present other contributions to moment lowering, such as magnetic surface effects, defects, roughness, and mixed phases.

We are aware of the saturation effects intrinsic to the TEY detection mode. As a matter of fact, their correction could lead to slightly higher values for the spin moments but decrease the orbital values, which could take our result even closer to the bulk ones [14]. Furthermore, as pointed out in Ref. [14], the XMCD signal of magnetite samples can extend well beyond the Fe- L_2 edge. In our case, given the limited amount of beam time available, we chose to use shorter scans for several values of thickness. This choice can also lead to underestimated values of the spin moment and overestimated values of the orbital moment [14]. In any case, neither of these effects would compromise the conclusion obtained in this work, given that here we are interested in the trends of these measurements with the thickness, which by no means depend on detailed application of the XMCD sum rules.

III. CONCLUSIONS

In summary, we have followed the evolution of the magnetic moment of ultrathin Fe₃O₄ as a function of the thickness (8–45 Å). The stoichiometry and surface quality of the films have been attested by XAS, XMCD, and LEED. At low thicknesses FeO has probably been formed and evolved to Fe₃O₄ above the thickness of 1 unit cell. We have observed for the first time an atypical dichroic spectrum for a 12-Å-thick film [see Fig. 2(b)], which may indicate an intermediate structure between FeO and Fe₃O₄ and, for this sample, a novel magnetic state. For both the [100] and the [111] orientations we observe a characteristic dichroic signature of magnetite around the unit-cell thickness, however, with a lower spin moment that evolves to the bulk value for thicker films. The hysteresis curves for each iron ion site have been measured by XMCD for a 26-Å-thick [100]-magnetite sample, exhibiting ferrimagnetic behavior and a coercive field of 300 Oe. A spin moment of $3.6\mu_B/f.u.$ was found at 35 Å for Fe₃O₄ [111]. These results are direct evidence that both the ferrimagnetic order and the bulk moment value are preserved at room temperature around the thickness of 2 unit cells. We have also shown that even 10-Å-thick magnetite already presents a significant magnetic moment. We believe that the conclusions of this work are of great importance, especially if magnetite layers down to subnanoscale thickness are employed in spin electronics devices.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CNPq, FAPEMIG, FAPESP, and CAPES, Brazilian research agencies, for financial support and the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron for beam time (SGM-10986 and SGM-12716).

[1] J. Orna, P. A. Algarabel, L. Morellón, J. A. Pardo, J. M. de Teresa, R. López Antón, F. Bartolomé, L. M. García, J. Bartolomé, J. C. Cezar, and A. Wildes, *Phys. Rev. B* **81**, 144420 (2010).
 [2] V. Hari Babu, R. K. Govind, K.-M. Schindler, M. Welke, and R. Denecke, *J. Appl. Phys.* **114**, 113901 (2013).
 [3] J.-B. Moussy, S. Gota, A. Bataille, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. D. Doan, P. Warin,

P. Bayle-Guillemaud, C. Gatel, and E. Snoeck, *Phys. Rev. B* **70**, 174448 (2004).
 [4] P. Morrall, F. Schedin, S. Langridge, J. Bland, M. F. Thomas, and G. Thornton, *J. Appl. Phys.* **93**, 7960 (2003).
 [5] W. Q. Liu, Y. B. Xu, P. K. J. Wong, N. J. Maltby, S. P. Li, X. F. Wang, J. Du, B. You, J. Wu, P. Bencok, and R. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 142407 (2014).

G. F. M. GOMES *et al.*PHYSICAL REVIEW B **90**, 134422 (2014)

- [6] Y. X. Lu, J. S. Claydon, Y. B. Xu, D. M. Schofield, and S. M. Thompson, *J. Appl. Phys.* **95**, 7228 (2004).
- [7] W. Eerenstein, T. Hibma, and S. Celotto, *Phys. Rev. B* **70**, 184404 (2004).
- [8] F. C. Voegt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojuanu, M. A. James, and T. Hibma, *Phys. Rev. B* **57**, R8107 (1998).
- [9] M. Monti, B. Santos, A. Mascaraque, O. Rodríguez de la Fuente, M. A. Niño, T. O. Montes, A. Locatelli, K. F. McCarty, J. F. Marco, and J. de la Figuera, *Phys. Rev. B* **85**, 020404 (2012).
- [10] Y. X. Lu, J. S. Claydon, Y. B. Xu, S. M. Thompson, K. Wilson, and G. van der Laan, *Phys. Rev. B* **70**, 233304 (2004).
- [11] Y. X. Lu, J. S. Claydon, E. Ahmad, Y. B. Xu, M. Ali, B. J. Hickey, S. M. Thompson, J. A. D. Matthew, and K. Wilson, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C313 (2005).
- [12] F. Schedin, L. Hewitt, P. Morrall, V. N. Petrov, G. Thornton, S. Case, M. F. Thomas, and V. M. Uzdin, *Phys. Rev. B* **58**, R11861 (1998).
- [13] P. K. J. Wong, W. Zhang, X. G. Cui, Y. B. Xu, J. Wu, Z. K. Tao, X. Li, Z. L. Xie, R. Zhang, and G. van der Laan, *Phys. Rev. B* **81**, 035419 (2010).
- [14] E. Goering, S. Gold, M. Lafkioti, and G. Schütz, *Europhys. Lett.* **73**, 97 (2006).
- [15] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [16] E. J. Goering, M. Lafkioti, S. Gold, and G. Schuetz, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e249 (2007).
- [17] J. J. S. Figueiredo, R. Basilio, R. Landers, F. Garcia, and A. de Siervo, *J. Synch. Rad.* **16**, 346 (2009).
- [18] M. Kallmayer, K. Hild, H. J. Elmers, S. K. Arora, H.-C. Wu, R. G. S. Sofin, and I. V. Shvets, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D715 (2008).
- [19] D. J. Huang, C. F. Chang, H.-T. Jeng, G. Y. Guo, H.-J. Lin, W. B. Wu, H. C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 077204 (2004).
- [20] G. J. P. Abreu, R. Paniago, and H.-D. Pfannes, *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 235 (2014).
- [21] D. Bruns, S. R. Lindemann, K. Kuepper, T. Schemme, and J. Wollschläger, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 052401 (2013).
- [22] M. Fonin, R. Pentcheva, Y. S. Dedkov, M. Sperlich, D. V. Vyalikh, M. Scheffler, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **72**, 104436 (2005).
- [23] M. Ritter, H. Over, and W. Weiss, *Surf. Sci.* **371**, 245 (1997).
- [24] M. Ritter, W. Ranke, and W. Weiss, *Phys. Rev. B* **57**, 7240 (1998).
- [25] W. Weiss and M. Ritter, *Phys. Rev. B* **59**, 5201 (1999).

Noncollinear ferromagnetic easy axes in Py/Ru/FeCo/IrMn spin valves induced by oblique deposition

T. E. P. Bueno,¹ D. E. Parreiras,¹ G. F. M. Gomes,¹ S. Michea,² R. L. Rodríguez-Suárez,² M. S. Araújo Filho,³ W. A. A. Macedo,³ K. Krambrock,¹ and R. Paniago¹

¹*Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil*

²*Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados "CIEN-UC," Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago, Chile*

³*Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil*

(Received 27 May 2014; accepted 4 June 2014; published online 16 June 2014)

We present an investigation on the magnetic properties of Py/Ru/FeCo/IrMn spin valves grown by dc magnetron sputtering. The sample fabrication setup has two important features, (i) the five magnetron sputtering sources are placed in a cluster flange 72° from each other, and (ii) each source is tilted with respect to the sample normal. In-plane angular dependence of the ferromagnetic resonance (FMR) was used to obtain the relevant magnetic anisotropies, such as uniaxial and exchange bias fields. The oblique deposition geometry employed has induced non-collinear easy axes of the two ferromagnetic (FM) layers, with high uniaxial field strengths. The symmetry shift of the angular dependence of the FMR resonances of the two FM layers gives us directly the angle between the easy axes of FM₁ (Py) and FM₂ (FeCo), which turned out to be the angle between two adjacent sputtering sources. The observations of the present study suggest that, by combining oblique deposition and appropriate angles of incidence of the deposition flux, the uniaxial (and unidirectional) axes of individual FM layers can be precisely engineered in spin valve fabrication. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4883886>]

Spintronics, a new type of electronics that exploits the spin degree of freedom of the electron in addition to its charge, is believed to build up faster and more energy-saving devices, compared to traditional silicon-based ones.¹ One of the simplest devices is the spin valve (SV) composed basically of two ferromagnetic transition metal layers (FM₁ and FM₂) separated by a nonmagnetic (NM) one, which in appropriate conditions (layers composition and thickness) exhibit giant magnetoresistance (GMR).² The discovery of this effect has stimulated the development of electronic sensors based on multilayers grown by sputtering techniques,^{3,4} and GMR devices have been readily applied on the recording industry, including magnetoresistive sensors in read/write heads and in magnetoresistive random access memories (MRAMs).⁵ Another typical configuration of SV structures is FM₁/NM/FM₂/antiferromagnet (AF), where the magnetization of FM₂ is pinned by an adjacent AF due to the so-called exchange bias (EB) effect,^{6,7} i.e., exchange coupling between spins at the FM₂/AF interface establishes a unidirectional anisotropy in the ferromagnetic medium. On the other hand, the magnetization of the FM₁ layer is free to rotate in response to an in-plane externally applied magnetic field. The ferromagnetic layers can interact with each other across a nonmagnetic metal layer,⁸ according to a superposition of different coupling mechanisms, like pinhole,⁹ Runderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY),¹⁰ and magnetostatic coupling (Néel or orange peel)^{11,12} of dipoles induced by surface roughness. This coupling can favor parallel (ferromagnetic), antiparallel (antiferromagnetic), or 90° (biquadratic) alignments, depending on the thickness and chemical nature of the spacer layer.^{8,13,14}

Some magnetic anisotropies of thin films depend on the way samples are prepared, those differences arising, e.g., by magnetic field application during deposition, field annealing, and oblique deposition. It has been observed that the technique of oblique deposition^{15,16} is an effective method to induce uniaxial magnetic anisotropy^{17–21} or unidirectional anisotropy (AF pinning direction)^{22–25} in spin valve structures.²⁶ This has been interpreted as being a consequence of the self-shadowing effect in films fabricated by this method^{17–26} that produces a tilted columnar microstructure (elongated grains) perpendicular to the plane of incidence of the particles, inducing a strong uniaxial anisotropy in ferromagnetic layers. In this sense, interesting phenomena can arise from collinear (or non-collinear) interplay between unidirectional and uniaxial directions. One of the most powerful experimental techniques in the investigation of SVs is the Ferromagnetic Resonance Spectroscopy (FMR). In this technique, the absorption happens when the natural frequency of the system (determined by its magnetic properties) matches the microwave frequency. The magnetic properties include effective magnetization, anisotropy fields, interface phenomena (e.g., exchange bias), and interlayer interactions (e.g., bilinear coupling) which determine the resonance field.²⁷ FMR can also provide information on relaxation mechanisms from the analysis of the linewidth.

In this work, we have studied by FMR the spin valve structure Py/Ru/FeCo/IrMn fabricated by magnetron sputtering (MS). We discuss how oblique deposition influences some of the magnetic properties such as the direction and strength of anisotropy fields, mainly determined by two angles in the sample fabrication setup: (i) between the deposition flux direction and the substrate plane (oblique deposition), which

Apêndice B

Projeto LNLS 1 - D08A-SGM-10986

O projeto abaixo foi submetido e aprovado pelo LNLS, sendo realizado em Julho de 2011 na linha PGM.

Título: *Caracterização magnética de filmes de Fe_3O_4 sobre Pd(111) e Pd(100) via Dicroísmo Circular Magnético de raio-X (XMCD) e Espectroscopia de Absorção de raio-X (XAS)*

Para o mesmo material, em geral, o filme ultra fino apresenta propriedades diferentes do que o filme mais espesso. As diferenças são devido à anisotropia criada pela baixa dimensionalidade do filme ultra fino alterando por exemplo as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do material como ocorre com a magnetita [127]. Existe um enorme interesse tecnológico e científico nestes materiais. A caracterização magnética de óxidos de ferro é importantes para uma melhor compreensão de fenômenos como a polarização de spin no nível de Fermi [128], mudança de fase de metal para isolante (transição de Verwey) e mudança de fase do estado ferromagnético para o paramagnético (acima da temperatura de Curie)[4].

Os óxidos de ferro vem sendo estudados pelo grupo de Física de Superfícies da UFMG que já caracterizou estruturalmente $FeO(100)/Ag(100)$ [5,6], $Fe_3O_4(100)/Pd(100)$ e $Fe_3O_4(111)/Pd(111)$ por difração de elétrons de baixa energia (LEED). A caracterização magnética começou a ser feita em conjunto ao estudo da preparação do óxido Fe_3O_4 em Pd(111) através da espectroscopia Mössbauer (CEMS) e magnetometria Kerr (MOKE). Percebemos um eixo fácil de magnetização no plano da amostra, conseguimos monitorar a difusão do ferro na matriz do cristal de Pd assim como constatar a mudança de fase da hematita para magnetita com a temperatura.

Neste projeto propomos a realização de medidas de X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) utilizando fótons com energia variando entre 250 e 1000 eV, principalmente na

faixa de 700 a 730 eV onde a borda de absorção $L_{2,3}$ ocorre para o Fe, em filmes ultra finos de $Fe_3O_4(100)$ e $Fe_3O_4(111)$ sobre os substratos Pd(100) e Pd(111) respectivamente. Estudos de XMCD feitos em Fe_3O_4 bulk não mostram dependência cristalográfica mas mostram diferenças para o cristal polido ou clivado, ou seja, os efeitos de superfície começam a aparecer [3], logo propomos um estudo detalhado dessa dependência em filmes finos de até 20ML. A transição de Verwey que ocorre a 120K não foi observada nesse mesmo estudo e a justificativa dada para tal foi que a transição diminui fortemente próximo a superfície e o XMCD no modo ‘total electron yield’ é sensível à superfície, mas acreditamos que para filmes ultra finos seja possível observá-la. A dependência da espessura de amostras ultra-finas de magnetita com o sinal de dicroísmo também foi muito pouco estudada devido a dificuldade de conseguir um crescimento sem criar a fase hematita [2] o que esperamos conseguir com a experiência adquirida em trabalhos anteriores.

Apêndice C

Projeto LNLS 2 - D08A-SGM-12716

O projeto abaixo foi submetido e aprovado pelo LNLS, sendo realizado em Abril de 2012 na linha PGM.

Título: *Caracterização magnética de filmes de Fe_3O_4 sobre Pd(111) e Ag(100) via Dicroísmo Circular Magnético de raios-X (XMCD) e Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS)*

Existe um enorme interesse científico e tecnológico em materiais magnéticos sob forma de filmes ultrafinos, que em razão da anisotropia criada pela baixa dimensionalidade, muitas vezes apresentam propriedades físicas diferentes de filmes mais espessos. Alterações nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas têm sido observadas em filmes de óxidos de ferro [129]. A caracterização magnética de óxidos de ferro, e em particular da magnetita (Fe_3O_4), é importante para uma melhor compreensão de uma série de fenômenos, como a polarização de spin no nível de Fermi, mudança de fase de metal para isolante (transição de Verwey), mudança de fase do estado ferromagnético para o paramagnético (temperatura de Curie) [130], superparamagnetismo, etc.

Filmes ultrafinos de óxidos de ferro preparados in-situ vêm sendo estudados por nosso grupo de pesquisa (Física de Superfícies) na UFMG nos últimos anos. Já foram investigadas as estruturas de superfície dos sistemas FeO(100)/Ag(100) [131], Fe_3O_4 (100)/Ag(100) e Fe_3O_4 (111)/Pd(111) por difração de elétrons de baixa energia (LEED) e difração de fotoelétrons (PED). A caracterização magnética começou a ser feita em paralelo ao estudo da preparação de Fe_3O_4 (magnetita) sobre Pd(111) através da espectroscopia Mössbauer (CEMS) e magnetometria Kerr (MOKE). Nestes estudos (i) monitoramos a difusão do ferro na matriz do cristal de Pd, (ii) identificamos as temperaturas da transformação de fase hematita \rightarrow magnetita em procedimentos de aquecimento (annealing) controlado em UHV, e por fim (iii) estabelecemos receitas para

o preparo de filmes de magnetita estequiométrica em pressão parcial (10^{-6} mbar) de O_2 . Em amostras com 100% de magnetita percebemos um eixo fácil de magnetização no plano das amostras via CEMS e MOKE.

Neste projeto propomos a realização de medidas de XMCD na linha de luz PGM do LNLS utilizando fótons com energia variando entre 250 e 1000 eV (a borda de absorção $L_{2,3}$ para o Fe ocorre na faixa de 700 a 730 eV) em filmes ultra finos de $Fe_3O_4(100)$ e $Fe_3O_4(111)$ sobre os substratos Ag(100) e Pd(111), respectivamente. Estudos feitos em Fe_3O_4 *bulk* não mostram dependência do sinal de dicroísmo com a orientação cristalográfica, mas mostram diferenças para o cristal polido ou clivado, ou seja, efeitos de superfície começam a aparecer. Iniciamos o estudo de XMCD em filmes ultrafinos de $Fe_3O_4(111)$ de espessuras entre 3Å até 30Å na linha PGM do LNLS na proposta D08A-SGM-10986. Acompanhamos o aumento da intensidade do sinal de dicroísmo com a espessura do filme (veja fig. 1) e determinamos pela primeira vez por XMCD a espessura crítica de formação da magnetita na direção [111], através da identificação do dicroísmo da linha Fe $L_{2,3}$ para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , que populam os sítios tetraédricos e octaédricos conforme a estrutura espinélio invertido. Observamos uma transição da fase FeO (paramagnética) para Fe_3O_4 (ferrimagnética) em uma espessura entre 9 e 12Å . Ainda neste estudo inicial medimos um sinal dicróico 50 vezes menor para o oxigênio devido ao momento magnético induzido pelo ordenamento ferrimagnético dos íons vizinhos (Fe^{2+} e Fe^{3+}).

Propomos para a continuação desse trabalho (i) verificar a dependência da intensidade do sinal dicróico na direção [100] com a espessura, visto que o trabalho anterior foi realizado na direção [111], e (ii) constatar se o momento magnético por átomo na direção [100] é diferente da direção [111].

A transição de Verwey que ocorre a 120K no *bulk* não foi ainda observada para filmes ultrafinos e a justificativa dada para tal é de que a temperatura da transição diminui fortemente próximo à superfície. Como a técnica XMCD no modo *total electron yield* é sensível à superfície, acreditamos que seja o método apropriado para observar essa transição em filmes ultrafinos, caso ela ocorra. Desta forma, propomos também acompanhar a dependência da temperatura de transição Verwey em função da espessura para $Fe_3O_4(111)$ e $Fe_3O_4(100)$, o que ainda não foi realizado para filmes abaixo de 30Å de espessura.

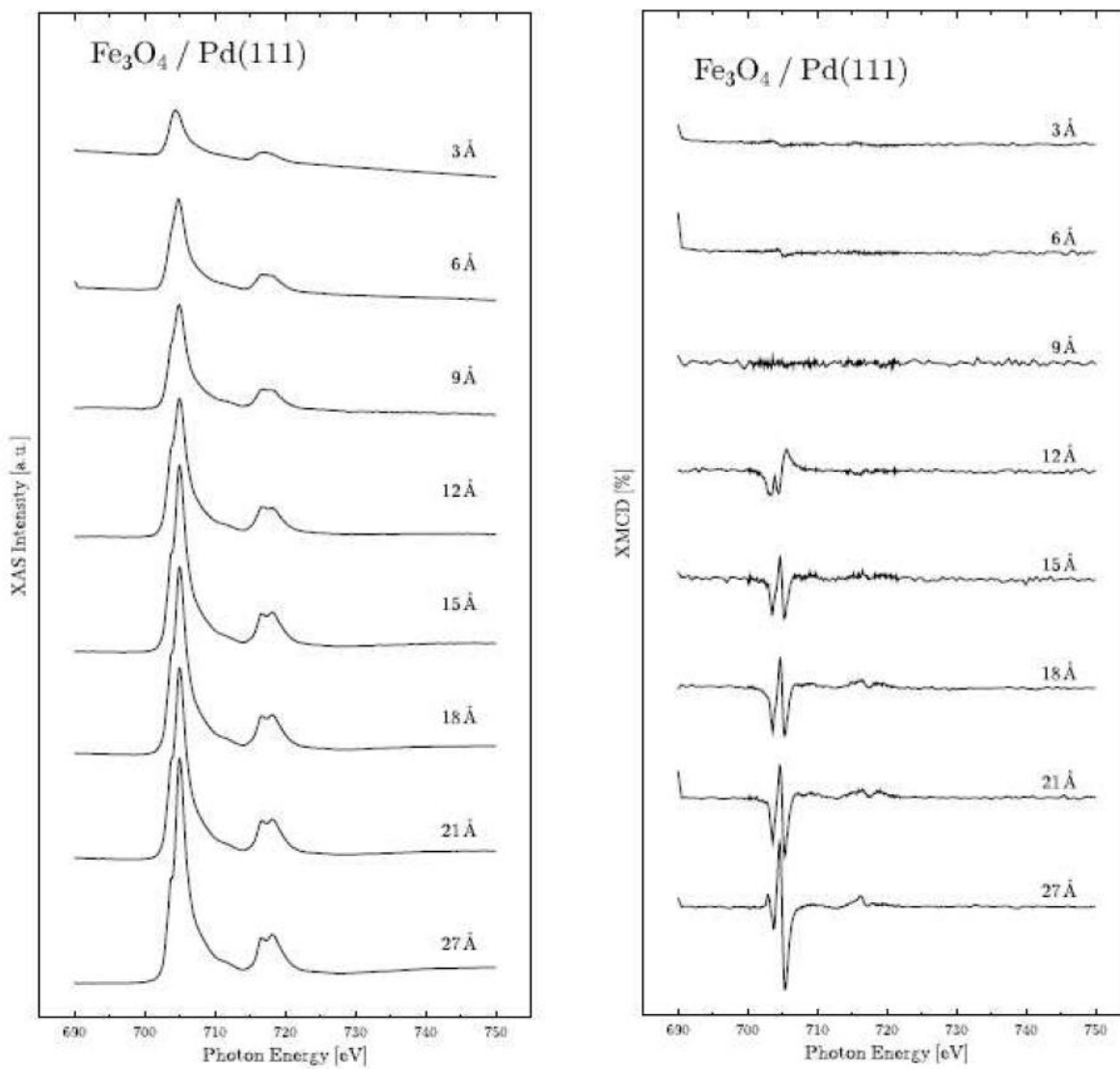


Fig 1: Espectros XAS e XMCD de filmes de óxidos de ferro sobre Pd(111).

Apêndice D

Desenhos mecânicos

Nesse apêndice são apresentados os desenhos técnicos das peças necessárias para a construção do magnetômetro Kerr. Os desenhos foram feitos utilizando os softwares *SolidWorks* versão 2008 e *Autocad* versão 2004.

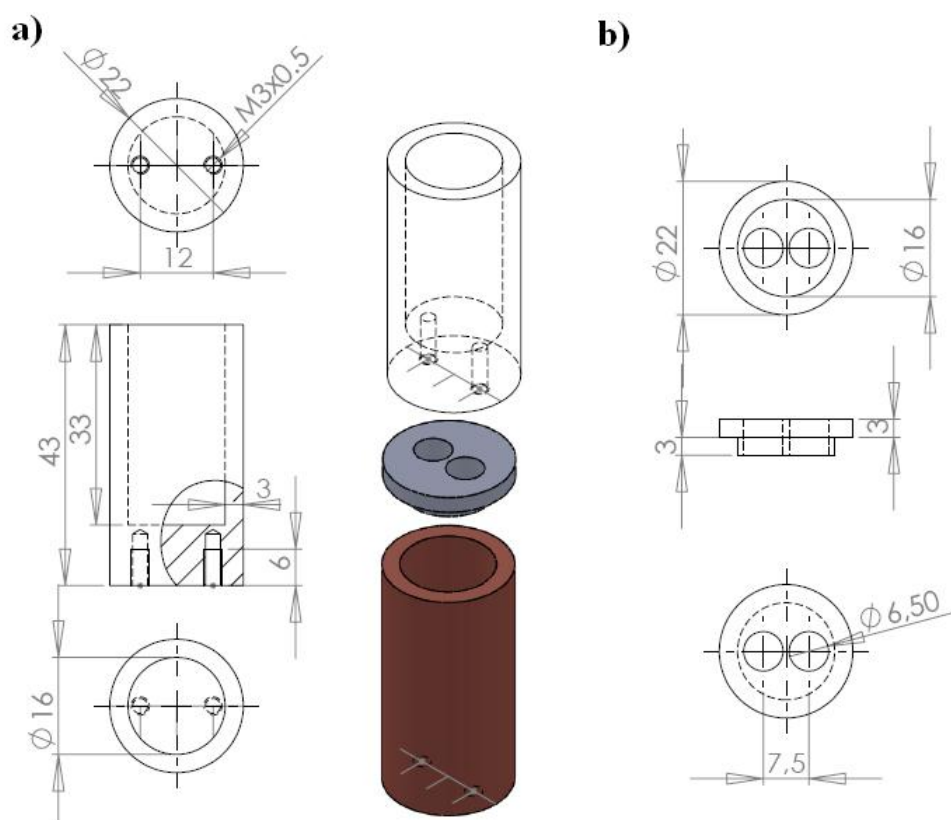


Figura D.1: Desenho do primeiro protótipo da câmara para resfriamento por nitrogênio líquido: a) tanque em cobre; b) tampa do tanque em inox.

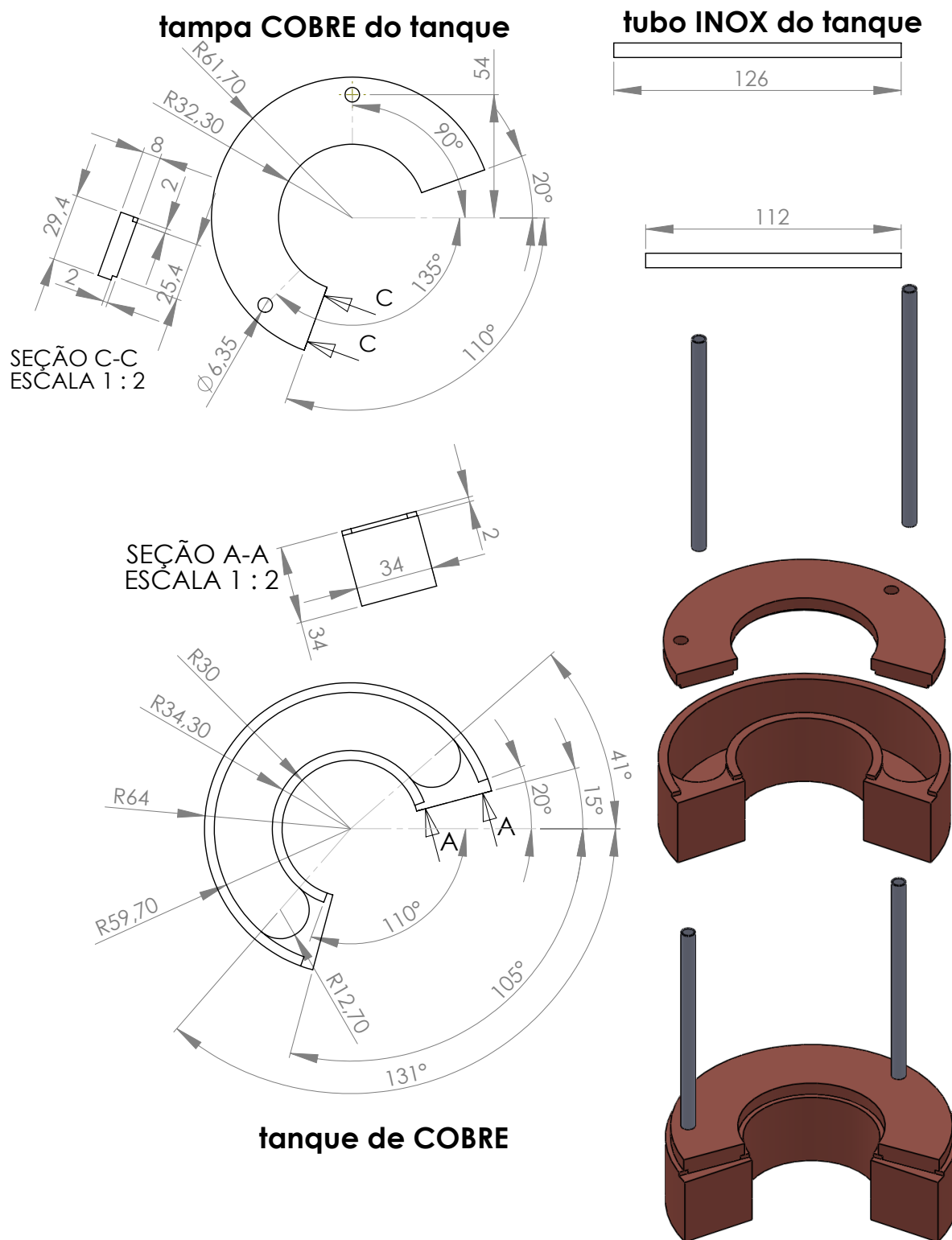


Figura D.2: Desenho da câmara de resfriamento por nitrogênio líquido.

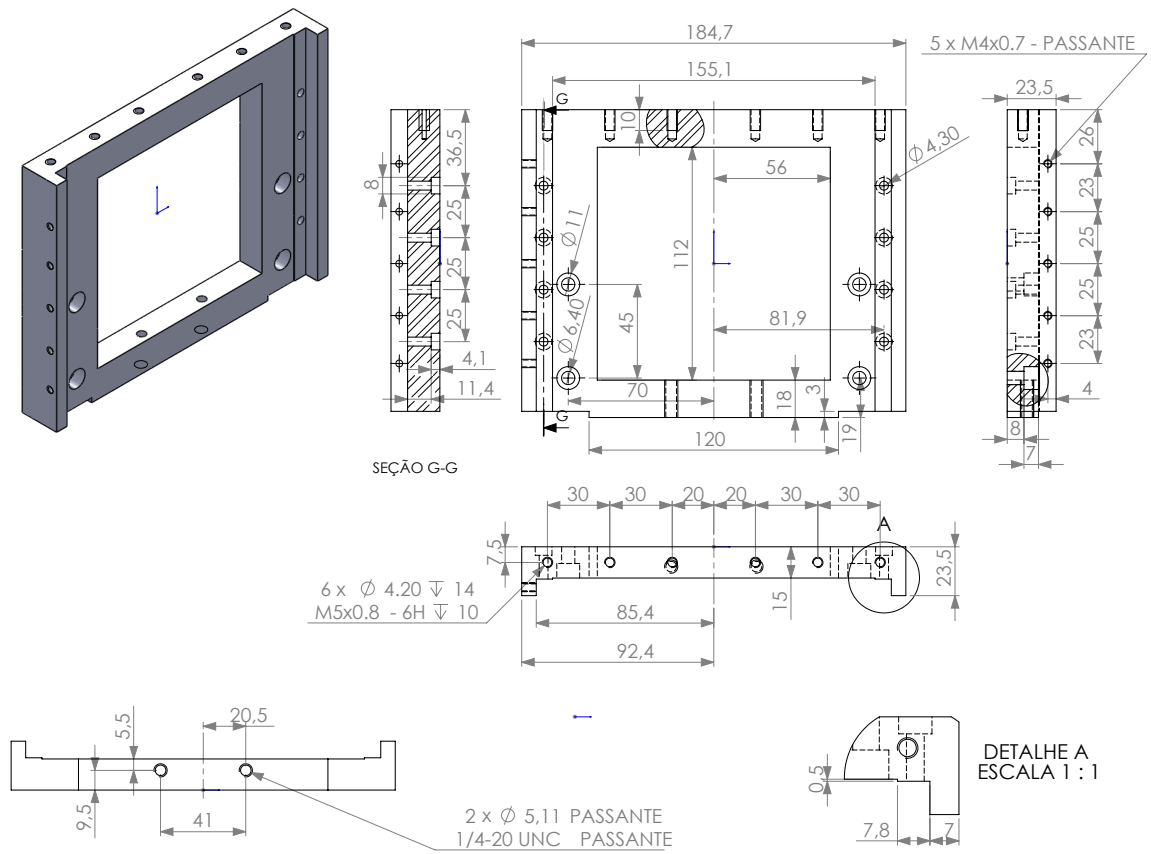


Figura D.3: Desenho do primeiro suporte da mesa XY.

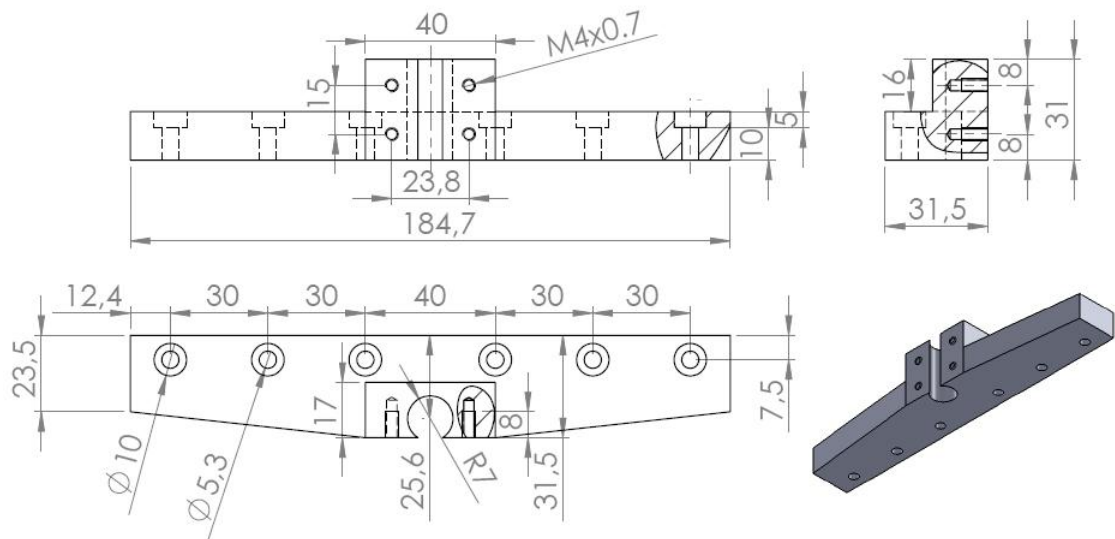


Figura D.4: Desenho do suporte do micrômetro da primeira parte da mesa XY.

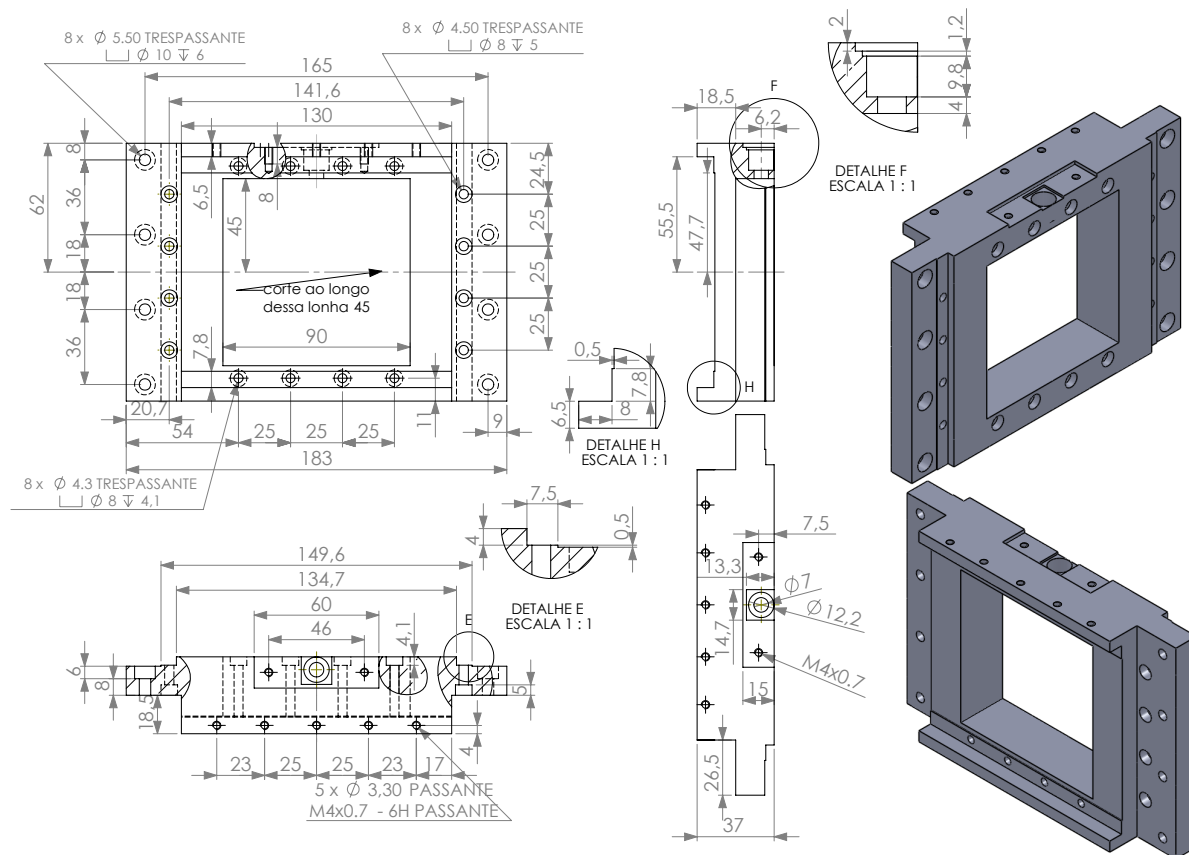


Figura D.5: Desenho do segundo suporte da mesa XY.

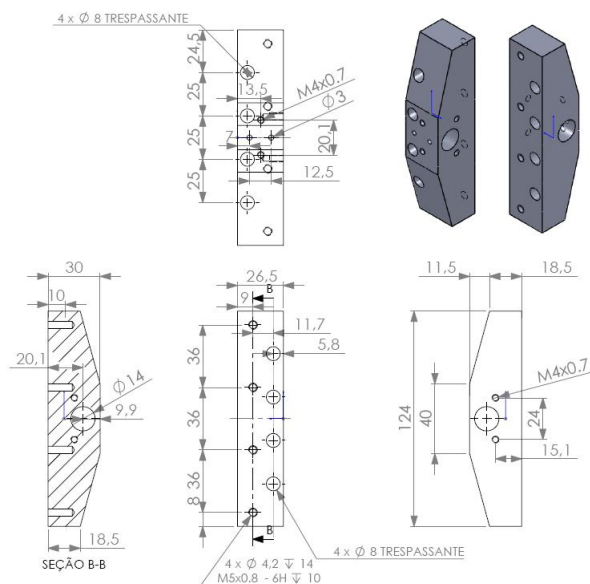


Figura D.6: Desenho do suporte do micrômetro da segunda parte da mesa XY.

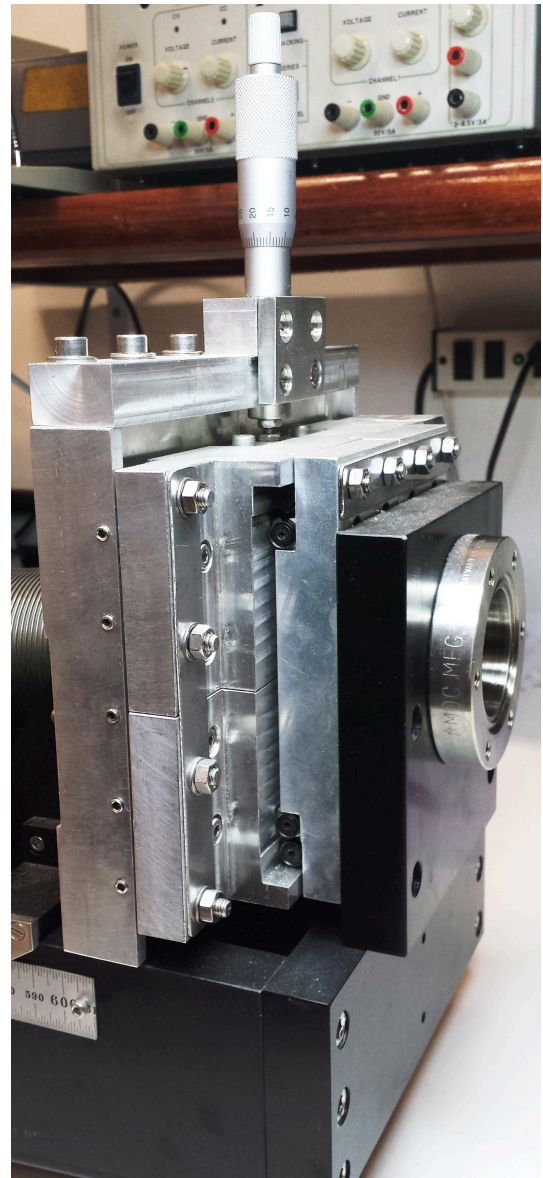
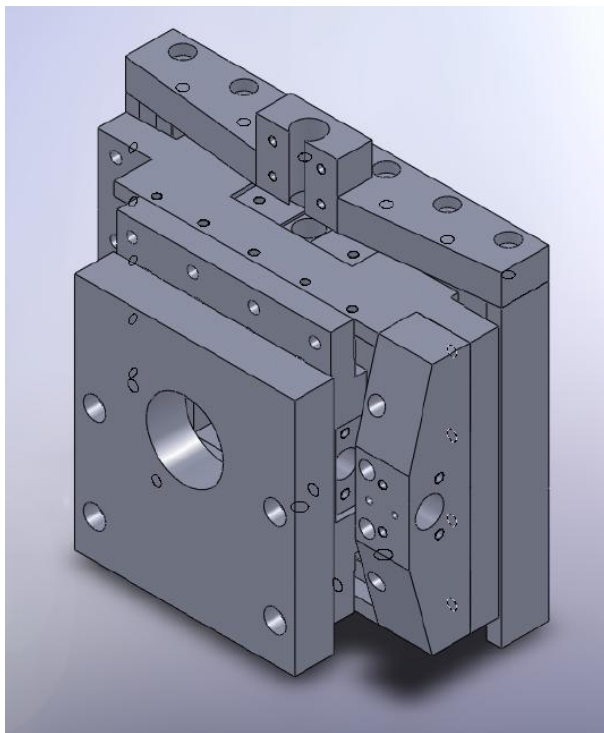
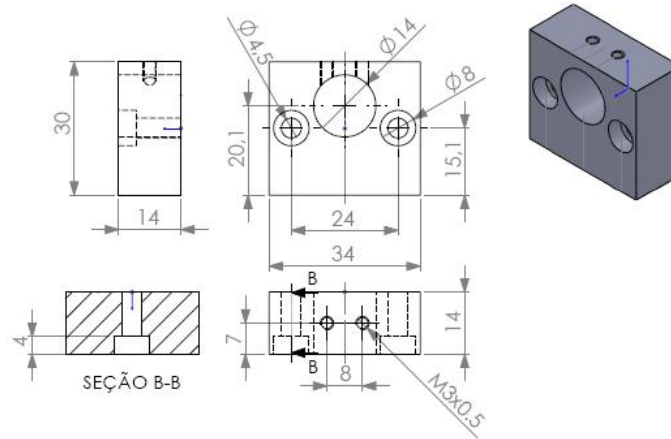


Figura D.7: Desenho da mesa XY e foto da mesa montada no z-shift.

suporte do micrômetro



suporte do rolamento

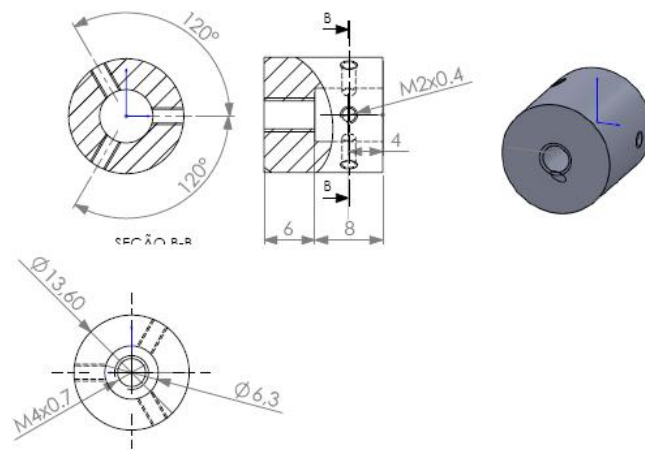


Figura D.8: Desenho do suporte do rolamento e do micrômetro da mesa XY.

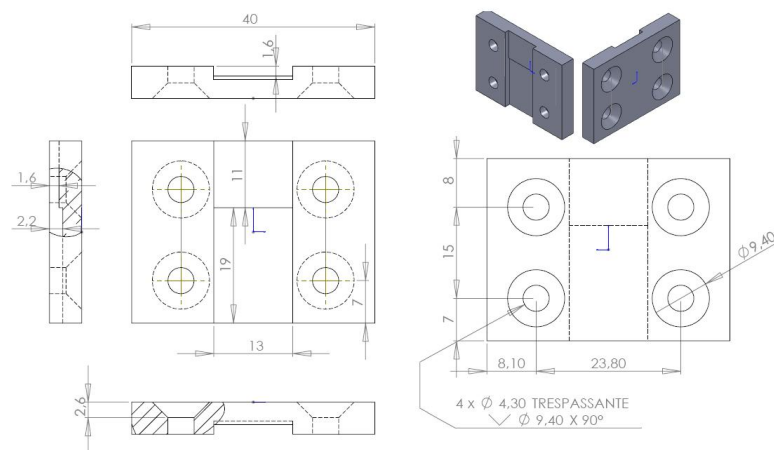


Figura D.9: Desenho da tampa do suporte do micrômetro da mesa XY.

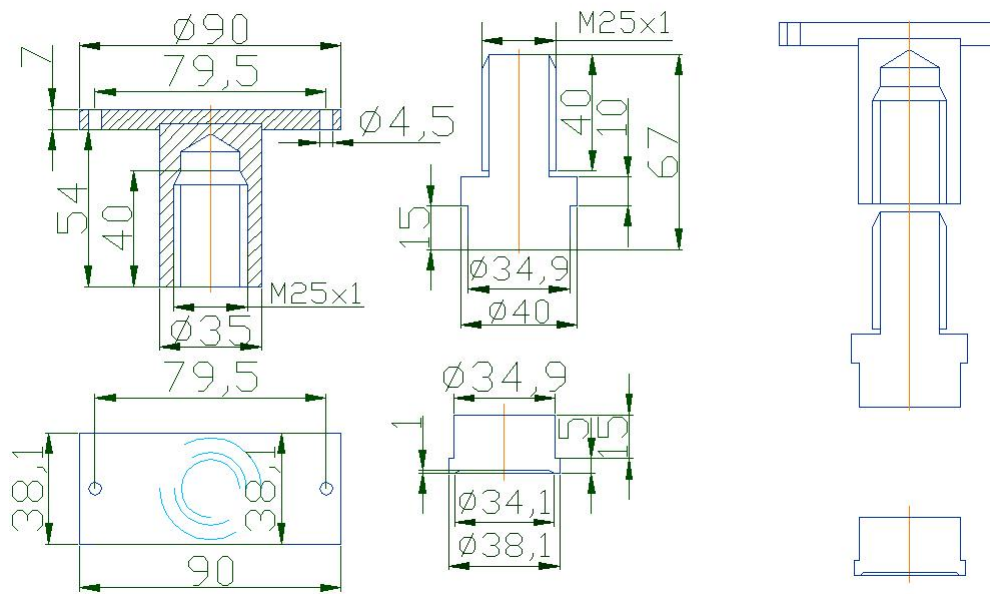


Figura D.10: Desenho dos suportes de sustentação do eletro-ímã.

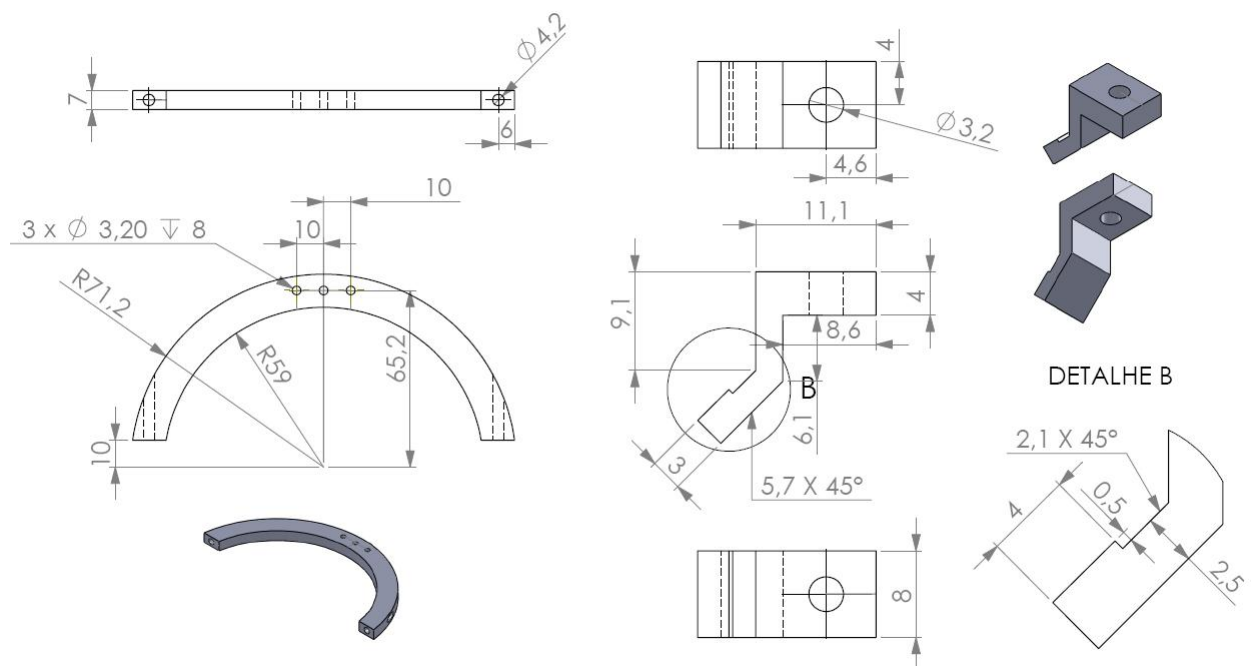


Figura D.11: Desenho do suporte da sapata do eletro-ímã e da peça que a centraliza.

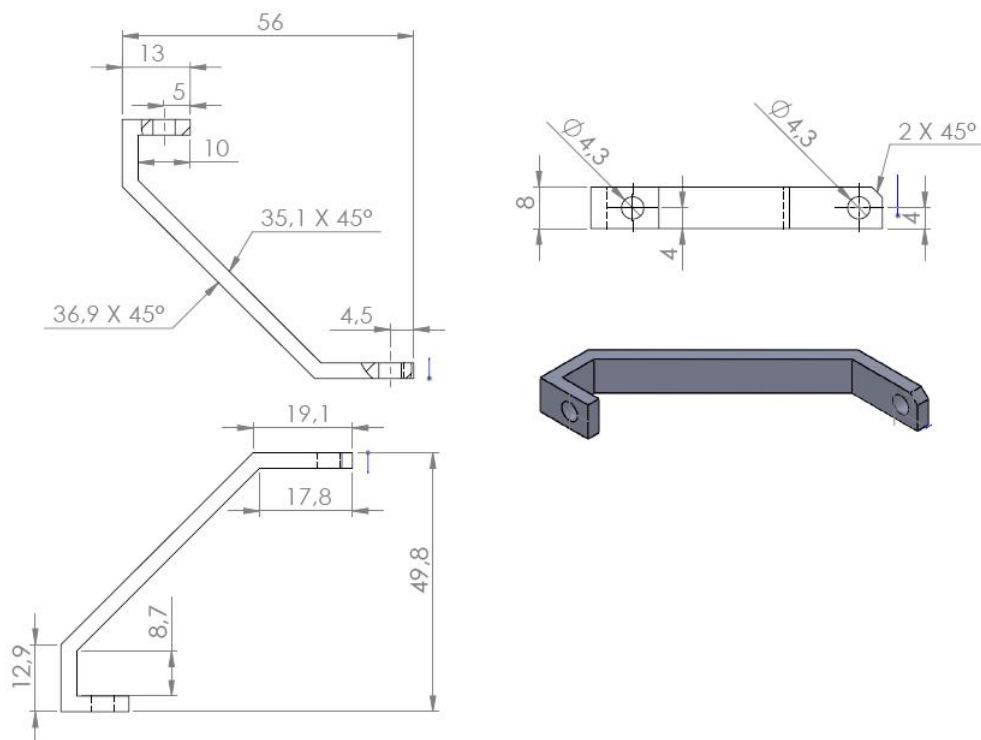


Figura D.12: Desenho do segundo suporte da sapata do eletro-ímã.

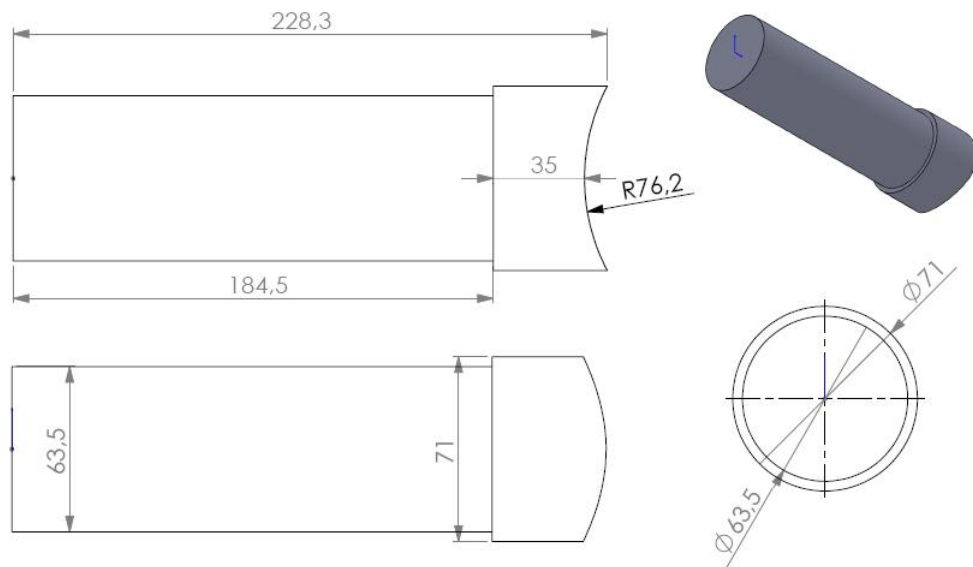


Figura D.13: Núcleo do eletro-ímã posicionado na parte externa da câmara MOKE.

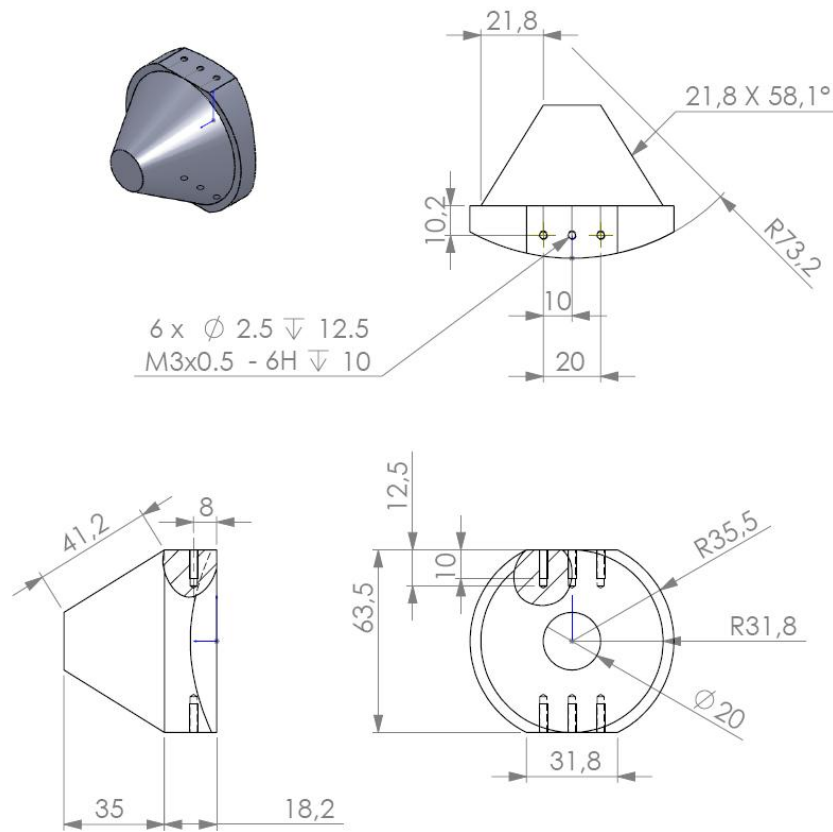


Figura D.14: Sapata do eletro-ímã (interna) da câmara MOKE.

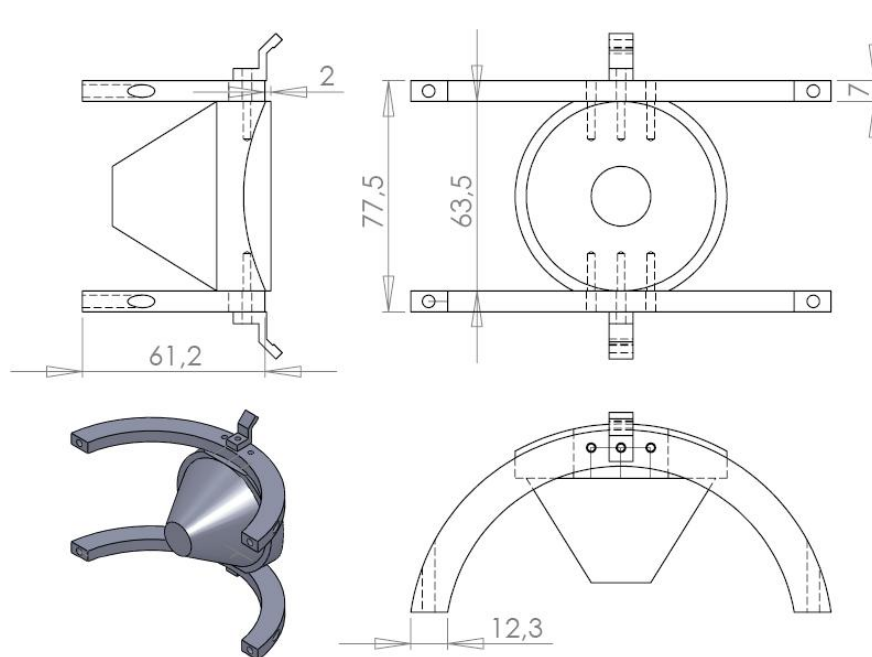


Figura D.15: Montagem da sapata do eletro-ímã com seus suportes.

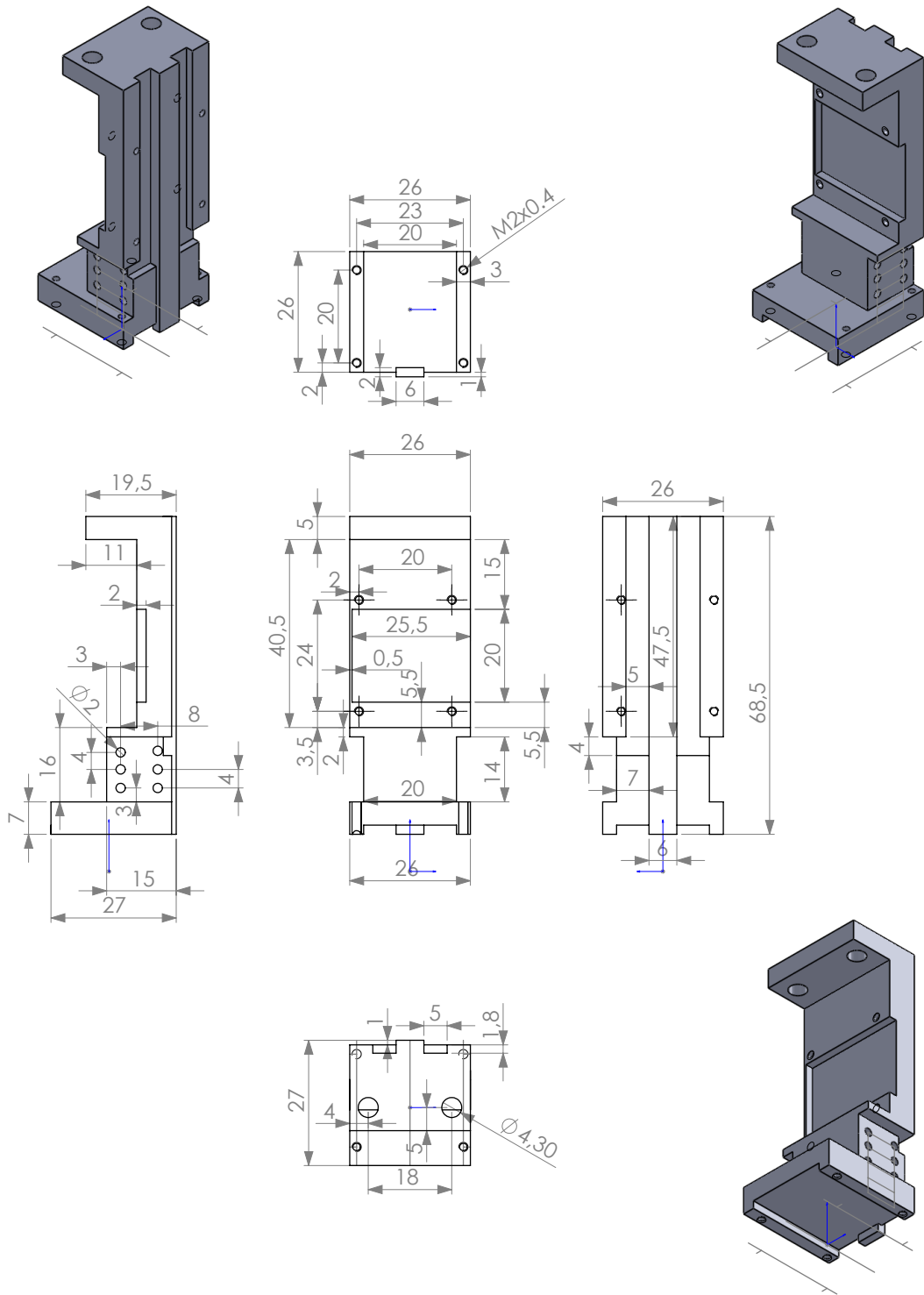


Figura D.16: Porta-amostras em cobre eletrolítico com duas posições de medida.

Referências Bibliográficas

- [1] Stuart Parkin, Xin Jiang, Christian Kaiser, Alex Panchula, Kevin Roche, and Mahesh Samant, Proceedings of the IEEE. **91**, 5 (2003);
- [2] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **57**, R3209 (1998);
- [3] P. Ohresser, J. Shen, J. Barthel, M. Zheng, Ch. V. Mohan, M. Klaua, and J. Kirschner, Phys. Rev. B, **59** 3696 (1999);
- [4] A. Dittschar, M. Zharnikov, W. Kuch, M.-T. Lin, C. M. Schneider, and J. Kirschner Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988);
- [5] K. R. Coffey, M. A. Parker, and J. K. Howard, IEEE Trans. Mag. **31**, 2737 (1995);
- [6] J. Nogues and I. K. Schuller, J. Mag. Mat. **192**, 203 (1999);
- [7] M. Bibes and A. Barthelemy, IEEE Trans. Elec. Dev. **54**, 1003 (2007);
- [8] S. S. P. Parkin et al., Proc. IEEE, **91** 661 (2003);
- [9] E. Wada, K. Watanabe, Y. Shirahata, M. Itoh, M. Yamaguchi, and T. Taniyama, Appl. Phys. Lett. **96**, 102510 (2010);
- [10] Zhi-Min Liao, Ya-Dong Li, Jun Xu, Jing-Min Zhang, Ke Xia, and Da-Peng Yu, Nan. Lett., **6** 1087-1091 (2006);
- [11] M. Alexe, M. Ziese, D. Hesse, P. Esquinazi, K. Yamauchi, T. Fukushima, S. Picozzi, and U. Gösele, Adv. Mat. **21**, 4452 (2009);
- [12] H.-T. Jeng and G. Y. Guo, Phys. Rev. B, **65** 094429 (2002);
- [13] S. F. Alvarado *et al.*, Phys. Rev. Lett., **35** 860 (1975) and
S. F. Alvarado and P. S. Bagus, Phys. Lett., **67A** 397 (1978);
- [14] S. F. Alvarado *et al.*, Phys. Rev. Lett., **34** 319 (1975);

- [15] Yu. S. Dedkov, U. Rudiger, and G. Guntherodt, *Phys. Rev. B*, **65** 064417 (2002);
- [16] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. John Wiley & Sons Ltd (1997);
- [17] J. Stohr and H. C. Siegmann. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer (2006);
- [18] P. Weiss and R. Forrer, *Ann. Phys.*, **12** 279 (1929);
- [19] E. Goering, S. Gold, M. Lafkioti, and G. Schtz, *Europhys. Lett.*, **73** 97 (2006);
- [20] J. M.-Zuluaga, J. Restrepo, J. Mejia-López, *J. Appl. Phys.*, **103** 113906 (2008);
- [21] E. J. W. Verwey. *Nature*, **144** 327 (1939);
- [22] S. Jain., A. O. Adeyeye, and C. B. Boothroyd, *J. Appl. Phys.*, **97** 093713 (2005);
- [23] Vladimir V Shchennikov and Sergey V Ovsyannikov, *J. Phys. Cond. Matt.*, **21** 1 (2009);
- [24] G. Kh. Rozenberg, M. P. Pasternak, W. M. Xu, Y. Amiel, M. Hanfland, M. Amboage, R. D. Taylor, and R. Jeanloz, *Phys. Rev. Lett.*, **96** 045705 (2006);
- [25] Gregory Kh. Rozenberg, Giovanni R. Hearne, and Moshe P. Pasternak, *Phys. Rev. B*, **53** 10 (1996);
- [26] Yang Ding, Daniel Haskel, Sergei G. Ovchinnikov, Yuan-Chieh Tseng, Yuri S. Orlov, Jonathan C. Lang, and Ho-kwang Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **100** 045508 (2008);
- [27] Ningning Su, Yonghao Han, Yanzhang Ma, Hongwu Liu, Boheng Ma, and Chunxiao Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **99** 211902 (2011);
- [28] F. Walz. *J. Phys. Cond. Matt.*, **14** R285 (2002);
- [29] J. Orna, P. A. Algarabel, L. Morellón, J. A. Pardo, J. M. de Teresa, R. López Antón, F. Bartolomé, L. M. García, J. Bartolomé, J. C. Cezar, and A. Wildes, *Phys. Rev. B*, **81** 144420 (2010);
- [30] V. Hari Babu, R. K. Govind, K.-M. Schindler, M. Welke, and R. Denecke, *J. Appl. Phys.*, **114** 113901 (2013);
- [31] J.-B. Moussy, S. Gota, A. Bataille, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. D. Doan, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, C. Gatel, and E. Snoeck, *Phys. Rev. B*, **70** 174448 (2004);

- [32] P. Morrall, F. Schedin, S. Langridge, J. Bland, M. F. Thomas, and G. Thornton, *J. Appl. Phys.*, **93** 7960 (2003);
- [33] Y. X. Lu, J. S. Claydon, Y. B. Xu, D. M. Schofield, and S. M. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **95** 7228 (2004);
- [34] W. Eerenstein, T. Hibma, and S. Celotto, *Phys. Rev. B*, **70** 184404 (2004);
- [35] F. C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojanu, M. A. James, and T. Hibma, *Phys. Rev. B*, **57** R8107 (1998);
- [36] M. Monti, B. Santos, A. Mascaraque, O. Rodríguez de la Fuente, M. A. Niño, T. O. Montes, A. Locatelli, K. F. McCarty, J. F. Marco, and J. de la Figuera, *Phys. Rev. B*, **85** 020404 (2012);
- [37] Y. X. Lu, J. S. Claydon, Y. B. Xu, S. M. Thompson, K. Wilson, and G. van der Laan, *Phys. Rev. B*, **70** 233304 (2004);
- [38] Y. X. Lu, J. S. Claydon, E. Ahmad, Y. B. Xu, M. Ali, B. J. Hickey, S. M. Thompson, J. A. D. Matthew, and K. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **97** 10C313 (2005);
- [39] F. Schedin, L. Hewitt, P. Morrall, V. N. Petrov, G. Thornton, S. Case, M. F. Thomas, and V. M. Uzdin, *Phys. Rev. B*, **58** R11861 (1998);
- [40] P. K. J. Wong, W. Zhang, X. G. Cui, Y. B. Xu, J. Wu, Z. K. Tao, X. Li, Z. L. Xie, R. Zhang, and G. van der Laan, *Phys. Rev. B*, **81** 035419 (2010);
- [41] W. Q. Liu, Y. B. Xu, P. K. J. Wong, N. J. Maltby, S. P. Li, X. F. Wang, J. Du, B. You, J. Wu, P. Bencok, and R. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **104** 142407 (2014);
- [42] M. Kallmayer, K. Hild, H. J. Elmers, S. K. Arora, H.-C. Wu, R. G. S. Sofin, and I. V. Shvets, *J. Appl. Phys.*, **103** 07D715 (2008);
- [43] D. J. Huang, C. F. Chang, H.-T. Jeng, G. Y. Guo, H.-J. Lin, W. B. Wu, H. C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **93** 077204 (2004);
- [44] E. J. Goering, M. Lafkioti, S. Gold, G. Schuetz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310** e249-e251 (2007);
- [45] M. Faraday, *Trans. Roy. Soc. (London)*, **5** 592 (1846);
- [46] J. Kerr, *Philos. Mag.*, **3** 339 (1877);
- [47] J. Kerr, *Philos. Mag.*, **5** 161 (1878);

- [48] J. C Chapman, Magazine and Journal os Science, **25** 792 (1913);
- [49] A. H. Forman, Phys. Rev., **7** 119 (1916);
- [50] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B, **12** 5016 (1975);
- [51] G. Schutz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Phys. Rev. Lett., **58** 737 (1987);
- [52] J. H. Hubbel, J. Phys., **32** C4 4 (1971);
- [53] Andreas Scherz, Inaugural-Dissertation (2003);
- [54] Flávio Garcia, *Estudo da instabilidade magnética do Co por dicroísmo circular magnético de raios-X nos compostos RCo_x (x=2 ou 3)*, tese de doutorado, (2000);
- [55] Mazali, Ítalo Odone. *EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações*, Monografia, LQES, IQM, UNICAMP;
- [56] Jens Als-Nielsen, Des McMorrow , *Elements of Modern X-ray Physics* (2011);
- [57] William E. A. Rodriguez, *Anisotropia magnética e acoplamento de troca em multicamadas de metais de transição*, tese doutorado (2007);
- [58] W. Kuch, *Abbildende magnetische Mikrospektroskopie*, Habilitationsschrift, Universit at Halle-Wittenberg (2002);
- [59] S. Simone, A. Eduardo, M. José, and Y. Félix Phys. Rev. B, **74** 054405 (2006);
- [60] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc., **A165** 372 (1938);
- [61] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett., **68** 1943 (1992);
- [62] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. , Phys. Rev. Lett., **70** 694 (1993);
- [63] W. L. O'Brien, B. P. Tonner, Phys. Rev. B., **50** 12672 (1994);
- [64] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Phys. Rev. Lett., **75** 152 (1995);
- [65] J. J. S. Figueiredo, R. Basilio, R. Landers, F. Garcia and A. de Siervo, J. Synch. Rad. , **16(3)** 346-351 (2009);
- [66] Jan Vogel and Maurizio Sacchi, Phys. Rev. B, **53** 3409 (1996);

- [67] José S. Garitaonandia, Maite Insausti, Eider Goikolea, Motohiro Suzuki, John D. Cashion, Naomi Kawamura, Hitoshi Ohsawa, Izaskun Gil De Muro, Kiyonori Suzuki, Fernando Plazaola, and Teofilo Rojo, *Nanoletters*, **8** 661 (2008);
- [68] S. S. Alexandre, E. Anglada, J. M. Soler, and F. Yndurain, *Phys. Rev. B*, **74** 054405 (2006);
- [69] J. C. Cezar, P. T. Fonseca, G. L. M. P. Rodrigues, A. R. B. de Castro, R. T. Neuenschwander, F. Rodrigues, B. C. Meyer, L. F. S. Ribeiro, A. F. A. G. Moreira, J. R. Piton, M. A. Raulik, M. P. Donadio, R. M. Seraphim, M. A. Barbosa, A. de Siervo, R. Landers and A. Naves de Brito, *Journal of Physics: Conference Series* **425** 072015 (2013);
- [70] D. B. Roa, I. D. Barcelos, A. de Siervo, K. R. Pirota, R. G. Lacerda, and R. Magalhaes-Paniago, *Appl. Phys. Lett.*, **96(25)** 253114-1 (2010);
- [71] Gustavo F. M. Gomes, *Estudo in-situ de filmes magnéticos ultrafinos por magnetometria Kerr e técnicas de superfície*, dissertação de mestrado (2009);
- [72] Z. J. Yang, M. R. Scheinfein, *J. Appl. Phys.*, **74** 6810 (1993);
- [73] W. Guo, D. L. Lin, *Phys. Rev. B*, **67** 224402 (2003);
- [74] V. Ilkovic, *Phys. Stat. Solid. (b)*, **246** 2366 (2009);
- [75] J. W. Lee, J. R. Jeong, S. C. Shin, J. Kim, S. K. Kim, *Phys. Rev. B*, **66** 172409 (2002);
- [76] D. Wilgocka-Slezak, K. Freindl, A. Koziol, K. Matlak, M. Rams, N. Spiridis, M. Slezak, T. Slezak, M. Zajac, and J. Korecki, *Phys. Rev. B*, **81** 064421 (2010);
- [77] H. Wang, Q. S. Tan, H. W. Jiang, W. Zheng and J. T. Liu, *J. Appl. Phys.*, **109** 123918 (2011);
- [78] S.-C. Shin, J.-W. Lee, S.-K. Kim, and J. Kim, *App. Phys. Lett.*, **81** 91 (2002);
- [79] M. J. Freiser, *IEEE Trans. Magn. Mag.*, **4** 152 (1968);
- [80] J.-W. Lee, J.-R. Jeong, D.-H. Kim, J. S. Ahn, J. Kim, and S.-C. Shin, *Rev. Sci. Instr.*, **71** 3801 (2000);
- [81] J.-W. Lee, J. Kim, S.-K. Kim, J.-R. Jeong, and S.-C. Shin, *Phys. Rev. B*, **65** 144437 (2002);

- [82] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, University of Utah, H, R & W (1975);
- [83] S. Polisetty, J. Scheffler, S. Sahoo, Yi Wang, T. Mukherjee, Xi He, and Ch. Binek, *Rev. Sci. Instr.*, **79** 055107 (2008);
- [84] H. R. Hulme, *Proc. Roy. Soc. A*, **135** 237 (1932);
- [85] C. Kittel, *Phys. Rev. A*, **83** 208 (1951);
- [86] P. N. Argyres, *Phys. Rev.*, **97** 334 (1955);
- [87] C.-Y. You and S.-C. Shin, *Appl. Phys. Lett.*, **69** 1315 (1996) and *J. Appl. Phys.* **84** 541 (1998);
- [88] C.-Y. You and S.-C. Shin, *J.M.M.M.*, **198-199** 573 (1999);
- [89] K. Mok, N. Du, and H. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.*, **82** 033112-1-10 (2011);
- [90] K. Mok, G. J. Kovács, J. McCord, L. Li, M. Helm, H. Schmidt, *Phys. Rev. B*, **84** 094413-1-6 (2011);
- [91] K. Mok, C. Scarlat, G. J. Kovacs, L. Li, V. Zviagin, J. McCord, M. Helm, and H. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, **110** 123110 (2011);
- [92] Guilherme Jean Abreu, *Caracterização in-situ e Determinação Estrutural de Filmes Ultra-Finos de FeO/Ag(111), Fe₃O₄/Pd(111), Grafeno/Ni(111) e Au/Pd(100)*, tese de doutorado (2011);
- [93] M. Ritter, W. Ranke, and W. Weiss, *Phys. Rev. B*, **57** 7240 (1998);
- [94] René Koper, <http://www.surface-prep-lab.com>;
- [95] M. Ritter, H. Over, and W. Weiss, *Surf. Sci.*, **371** 245 (1997);
- [96] W. Weiss and M. Ritter, *Phys. Rev. B*, **59** 5201 (1999);
- [97] F. Jiménez-Villacorta, C. Prieto, Y. Huttel, N. D. Telling, and G. van der Laan, *Phys. Rev. B*, **84** 172404 (2011);
- [98] Y. Ufuktepea, G. Akgülb, J. Lüninga, *J. All. Comp.*, **401** 193 (1999);
- [99] Z. Y. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. Gautier-Soyer, and C. R. Natoli, *Phys. Rev. B*, **55** 2570 (1997);
- [100] G. F. M. Gomes, T. E. P. Bueno, D. E. Parreiras, G. J. P. Abreu, A. de Siervo, J. C. Cezar, H.-D. Pfannes, and R. Paniago *Phys. Rev. B*, **90**, 134422 (2014);

- [101] G.J.P. Abreu, R. Paniago, H.-D. Pfannes, *J. Magn. Magn. Mater.*, **349** 235 (2014);
- [102] M. Fonin, R. Pentcheva, Yu. S. Dedkov, M. Sperlich, D. V. Vyalikh, M. Scheffler, U. Rüdiger, and G. Günt, *Phys. Rev. B*, **72**, 104436 (2005);
- [103] R. Pentcheva, W. Moritz, J. Rundgren, S. Frank, D. Schrupp, M. Scheffler, *Surface Science*, **602**, 1299 (2008);
- [104] M. Fonin, Yu. S. Dedkov, R. Pentcheva, U. Rüdiger and G. Güntherodt, *J. Phys. C. M.*, **19**, 315217 (2007);
- [105] H. Takei and S. Chiba, *J. Phys. Soc. Jap.*, **21**(7) 1255 (1966);
- [106] A. N. Shmakov, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. L. Chuvilin, and L. P. Solovyeva, *J. Appl. Cryst.*, **28**(2) 141 (1995);
- [107] R. Grau-Crespo, A. Y. Al-Baitai, I. Saadoune, and N. H. de Leeuw. *J. Phys. Cond. Matt.*, **22**(25) 255401 (2010);
- [108] H. Yanagihara, M. Hasegawa, E. Kita, Y. Wakabayashi, H. Sawa, and K. Siratori. *J. Phys. Soc. Jap.*, **75** 054708 (2006);
- [109] G. Bate, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100** 413 (1991);
- [110] M. Sugimoto. *J. Ame. Cer. Soc.*, **82**(2) 269 (1999);
- [111] A. Barbier, R. Belkhou, P. Ohresser, M. Gautier-Soyer, O. Bezencenet, M. Mulazzi, M. J. Guittet, and J. B. Moussy, *Phys. Rev. B*, **72** 245423 (2005);
- [112] F. C. Voogt, T. Fujii, P. J. M. Smulders, L. Niesen, M. A. James, and T. Hibma, *Phys. Rev. B*, **60**(15) 11193 (1999);
- [113] T. Manago, T. Sonobe, I. Yamaguchi, and F. Takano, *J. Appl. Phys.*, **107**(5) 053908 (2010);
- [114] F. Bertram, C. Deiter, K. Paum, M. Suendorf, C. Otte, and J. Wollschläger. *J. Appl. Phys.*, **110**(10) 102208 (2011);
- [115] S. Mornet, F. Grasset, J. Portier and E. Duguet, *European Cells and Materials*, **3**, 110-113 (2002);
- [116] S. Brice-Profeta, M.-A. Arriola, E. Troncb, N. Menguya, I. Letarda, C. Cartier dit Moulinec, M. Nogueuse, C. Chaneach, J.-P. Jolivetb, Ph. Sainctavita, *J. Magn. Magn. Mater.*, **288** 354–365 (2005);

- [117] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, I. Letard, Ch. Cartier dit Moulin, and Ph. Sainctavit *Physica Scripta.*, **T115**, 626–628 (2005);
- [118] E. Pellegrin, M. Hagelstein, S. Doyle, H. O. Moser, J. Fuchs, D. Vollath, S. Schuppler, M. A. James, S. S. Saxena, L. Niesen, O. Rogojanu, G. A. Sawatzky, C. Ferrero, M. Borowski, O. Tjernberg, and N. B. Brookes, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **215** 797 (1999);
- [119] S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, F. Petroff, J. C. Cezar, M.-A. Arrio, Ph. Sainctavit, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, and Y. Zheng, *Phys. Rev. B*, **83** 184402 (2011);
- [120] E. J. Goering, *Phys. Stat. Solid. (b)*, **248** 10 (2011);
- [121] A. Yamasaki, H. Kobori, H. Osawa, T. Nakamura and A. Sugimura, *J. Phys. Conf. Ser.*, **150** 042235 (2009);
- [122] S. Gota, F. Jollet, J. P. Crocombette, Z. Y. Wu, M. Pollak, N. Thromat, M. GautierSoyer, and C. R. Natoli, *J. Phys. IV*, **7**, 507 (1997);
- [123] A. Yanase and N. Hamada, *J. Phys. Soc. Jap.* **68**, 1607 (1999);
- [124] M. Paul, *Molecular beam epitaxy and properties of magnetite thin films on semiconducting substrates*, dissertação de Mestrado, Weiyenhorn (2011);
- [125] F. M. F. Groot, J. C. Fuggle, B T. Thole, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **42** 9 (1990-II);
- [126] Frank de Groot, *Coord. Chem. Rev.* **249** 31-63 (2005);
- [127] E. A. Soares, R. Paniago, V. E. Carvalho, E. L. Lopes, G. J. P. Abreu, H.-D. Pfannes, *Phys. Rev. B*, **73** 035419 (2006);
- [128] E. L. Lopes, G. J. P. Abreu, R. Paniago, E. A. Soares, V. E. Carvalho, H.-D. Pfannes, *Surf. Sci.*, **601** 1239 (2007);
- [129] M.C. Richter et. al, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **169** 175-180 (2009);
- [130] A. Chakraborty *J.M.M.M* 204 (1999) 57-60; A. Ambatiello, K. Fabian and V. Hoffmann, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **112** 55-80 (1999);
- [131] E.L. Lopes, G.J.P. Abreu, R. Paniago, E.A. Soares, V.E. de Carvalho, H.-D. Pfannes, *Surf. Sci.*, **601** 1239 (2007).