



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-graduação em Física

Enderson Emiliano dos Reis

**Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de
óxidos de ferro nanoestruturados sobre superfície vicinal
Ag(977)**

Belo Horizonte
2022

Enderson Emiliano dos Reis

**Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de
óxidos de ferro nanoestruturados sobre superfície vicinal
Ag(977)**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago

Co-Orientador: Prof. Dr. Gustavo Fóscolo de Moura Gomes

Belo Horizonte
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

R375p Reis, Enderson Emiliano dos.

Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de óxidos de ferro nanoestruturados sobre superfície vicinal Ag(977) / Enderson Emiliano dos Reis. – 2022.

135f., enc. : il.

Orientador: Roberto Magalhães Paniago.

Coorientador: Gustavo Fóscolo de Moura Gomes.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

Bibliografia: f. 114-122.

1. Física de superfície. 2. Magnetismo. 3. Análise de superfície. I. Título. II. Paniago, Roberto Magalhães. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.23 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 681ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR ENDERSON EMILIANO DOS REIS, orientado pelo professor Roberto Magalhães Paniago e coorientado pelo professor Gustavo Fóscolo de Moura Gomes, para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA. Às 14 horas de dezesseis de agosto de 2022, no auditório 4117 do Departamento de Física, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores Roberto Magalhães Paniago (Orientador - Departamento de Física/UFMG), Edmar Avellar Soares (Departamento de Física/UFMG) e Myriano Henriques de Oliveira Junior (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel ENDERSON EMILIANO DOS REIS à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de óxidos de ferro nanoestruturados sobre superfície vicinal Ag(977)". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 16 de agosto de 2022.

Prof. Roberto Magalhães Paniago
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física/UFMG

Prof. Myriano Henriques de Oliveira Junior
Departamento de Física/UFMG

Candidato: Enderson Emiliano dos Reis



Documento assinado eletronicamente por Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior, em 17/08/2022, às 07:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Roberto Magalhaes Paniago, Professor do Magistério Superior, em 17/08/2022, às 08:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Enderson Emiliano dos Reis, Usuário Externo, em 17/08/2022, às 14:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Myriano Henriques de Oliveira Junior, Professor do Magistério Superior, em 19/08/2022, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1680376 e o código CRC C87B1944.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “**Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de óxidos de ferro nanoestruturados sobre superfície vicinal Ag(977)**”, de autoria de **ENDERSON EMILIANO DOS REIS**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em dezesseis de agosto de 2022.

Belo Horizonte, 16 de agosto de 2022.

Prof. Roberto Magalhães Paniago
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física/UFMG

Prof. Myriano Henriques de Oliveira Junior
Departamento de Física/UFMG



Documento assinado eletronicamente por Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior, em 17/08/2022, às 07:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Roberto Magalhaes Paniago, Professor do Magistério Superior, em 17/08/2022, às 08:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Myriano Henriques de Oliveira Junior, Professor do Magistério Superior, em 19/08/2022, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1680391 e o código CRC 7A483C6E.

Agradecimentos

A realização do presente trabalho contou com a colaboração, a interação e o apoio de algumas pessoas, sem as quais não seria possível sua elaboração e a elas sou enormemente grato. Obstáculos e dificuldades são inerentes a qualquer atividade de pesquisa, sobretudo em ciência experimental, e por isso sinto-me honrado por ter sido orientado por um grande nome da Física experimental, o professor Roberto M. Paniago. Seu enorme conhecimento em técnicas de laboratório e instrumentação me forneceu a segurança necessária para a realização desse trabalho. Além de orientador é um bom amigo, que contribui com boa vontade e paciência, estando sempre aberto às sugestões.

Ainda no âmbito profissional, tive suporte e co-orientação de um grande conhecedor em magnetismo, o amigo Gustavo Fóscolo. Suas dicas foram muito valiosas e seu trabalho em magnetometria Kerr foi incrível, deixando o caminho pavimentado para realização de minhas medidas. Agradeço ainda ao não menos importante amigo de pesquisa Matheus Barbosa pela inúmeras discussões sobre o assunto e pelas valiosas dicas, apoio e suporte. Sua humildade e disponibilidade para ajudar vai além das expectativas.

Outras pessoas do departamento de Física da UFMG também foram importantes nesta caminhada. Agradeço aos professores com os quais tive a honra de frequentar suas aulas na pós-graduação: Maurício Pinheiro, Wagner Nunes, João Antônio Plascak, Ricardo Nunes e Ronald Dickman. Também ao professor Mário Sérgio Mazzoni que forneceu uma das cartas de recomendação para o mestrado. Sou grato também ao suporte institucional dado pela secretaria de pós-graduação do DF-UFMG e pela biblioteca da PG-Física, em especial aos sempre solícitos: Ana Luíza, Marília, Agnaldo e Gislene. Aos colegas da Física: Ramon, Luis e Dieguito (Diego Sier).

O apoio da família e amigos foi fundamental e me forneceu o pilar de confiança necessário. Dedico esse trabalho à minha querida mãe, Lourdes, pelos conselhos e pelo suporte gratuito desde sempre; à minha amada filha Ester pela apoio incondicional e por sempre estar ao meu lado; ao meu querido filho Caio pela paciência; ao meu irmão Hélio que me faz companhia por tanto tempo; à Ana Paula P. Perdigão pelas dicas, conversas, apoio e paciência durante longo tempo; aos vários amigos do Genoma (em especial à minha madrinha Lidiane) pelo apoio e à Eliza Bessa pelo incentivo.

Finalmente, agradeço à CAPES pelo suporte financeiro e fomento para que essa pesquisa fosse realizada.

Resumo

As nanoestruturas possuem um alto potencial em aplicações tecnológicas que podem ser desde dispositivos de leitura e memória magnéticos até spintrônica. Associar as dimensões e formas dessas nanoestruturas com seu comportamento magnético é o desafio que nos motiva neste trabalho. Um dos materiais magnéticos mais estudados é a magnetita (Fe_3O_4), que possui comportamento ferrimagnético à temperatura ambiente. Várias pesquisas relacionadas à formação de filmes finos de magnetita crescidos sobre diversos tipos de substratos podem ser encontradas na literatura científica, no entanto, sua deposição sobre superfícies vicinais metálicas é incomum. Nesse trabalho utilizamos a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) em ambiente de ultra-alto vácuo (UHV) para depositar monocamadas de Fe seguida de posterior oxidação para crescimento de camadas ultra finas de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ sobre o substrato vicinal Ag(977), que possui alta densidade de degraus. Todas as técnicas de superfície foram realizadas *in situ*, em temperatura ambiente. Para a análise e caracterização da estrutura de superfície utilizamos microscopia de varredura por tunelamento (STM), enquanto o ordenamento cristalográfico das estruturas formadas foi verificado através de difração de elétrons de baixa energia (LEED). As imagens STM nos mostra certa anisotropia estrutural na formação das nanoestruturas, com auto-ordenamento paralelo à direção dos degraus da superfície vicinal para todas as coberturas. Para 2ML de cobertura de Fe-O, as imagens STM e o padrão LEED revelam a formação de uma superestrutura Moiré indicando a predominância na formação da wüstita (FeO). Para coberturas a partir de 3ML nota-se a formação de magnetita. Medidas de resposta magnética foram realizadas através do efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) em várias configurações de campo magnético aplicado e mostraram um comportamento superparamagnético entre 4ML e 6ML. Para as coberturas acima de 12ML, as medidas MOKE revelam o surgimento de eixo de magnetização fácil no plano da amostra, paralelo aos degraus, e duro fora do plano. Essa anisotropia magnética uniaxial foi verificada através da dependência da coercividade em relação ao ângulo do campo aplicado no plano. Foi também verificado o limite de cobertura onde ocorre a transição para estado de multidomínios magnéticos.

Palavras-chave: Nanoestruturas. Comportamento magnético. Magnetita. Ferrimagnetismo. Filmes finos. Superfícies vicinais. Ordem cristalográfica. Estrutura superficial. Wüstita. Superparamagnetismo. Anisotropia. Técnicas de superfície. Imagem STM. Magnetometria Kerr.

Abstract

Nanostructures have a high potential for technological application, ranging from magnetic reading and memory devices to spintronics. Associating the dimensions and shapes of these nanostructures with their magnetic behavior is the motivation of this work. One of the most studied magnetic materials is magnetite (Fe_3O_4), which has ferrimagnetic behavior at room temperature. Several investigations related to the formation of thin films of magnetite grown on various types of substrates can be found in the literature, however, its deposition on metallic vicinal surfaces is uncommon. In this work, we used molecular beam epitaxy (MBE) technique in an ultra-high vacuum (UHV) environment to deposit Fe monolayers followed by oxidation to grow ultra-thin $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ films on $\text{Ag}(977)$ vicinal substrate, which has high density of steps. All surface techniques were performed *in situ* at room temperature. For the analysis and characterization of the surface structure, we used scanning tunneling microscopy (STM), while the crystallographic ordering was verified by Low Energy Electron Diffraction (LEED). The STM images show some structural anisotropy in the formation of nanostructures, with self-ordering parallel to the steps of the vicinal surface for all coverages. For 2ML Fe-O coverage, the STM images and the LEED pattern reveal the Moiré superstructure formation, indicating the predominance of wüstite (FeO). For coverages from 3ML, magnetite formation is observed and magnetic measurements using magneto-optical Kerr effect (MOKE) in various applied magnetic field configurations show a superparamagnetic behavior between 4ML and 6ML. For coverages above 12ML, the MOKE measurements reveal an easy axis of magnetization in the sample plane, parallel to the step edges, and a hard axis out of the plane. That uniaxial magnetic anisotropy was verified from the dependence of the coercivity with respect to the in plane angle of the applied field. We have also verified the coverage limit where the transition to a multidomain magnetic state occurs for magnetite.

Keywords: Nanostructures. Magnetic behavior. Magnetite. Ferrimagnetism. Thin films. Vicinal surfaces. Crystallographic ordering. Surface structure. Wüstite. Superparamagnetism. Anisotropy. Surface techniques. STM image. Kerr magnetometry.

Lista de Figuras

1.1	Estrutura da magnetita	16
2.1	Diferentes modificações estruturais de superfícies	18
2.2	Ordenamento atômico superficial em faces (111), (100) e (110)	20
2.3	Representação esquemática de uma superfície vicinal com terraços e degraus	21
2.4	Modelos de esferas atômicas para superfície vicinal	22
2.5	Distribuição de carga eletrônica em um degrau	23
3.1	Campos magnéticos no interior de um disco ferromagnético	26
3.2	Magnetização relativa de uma substância paramagnética clássica	30
3.3	Classificação dos materiais magnéticos	35
3.4	Comportamento de uma nanopartícula magnética com a temperatura	41
3.5	Curvas de magnetização de diferentes tipos de materiais	42
3.6	<i>Loop</i> de histerese de um material uniaxial hipotético	43
3.7	Comportamento da coercividade em função do diâmetro de uma partícula	45
3.8	Ilustração dos efeitos magneto-ópticos	46
3.9	Representação esquemática da interação magneto-óptica	49
4.1	Esquema simplificado do STM	51
4.2	Ilustração gráfica de uma barreira de potencial	52
4.3	STM - Gráfico dos níveis de Fermi e função trabalho	53
4.4	Esquema da ponta de varredura do STM	54
4.5	Detalhes do STM e da amostra <i>in-situ</i>	57
4.6	Detalhe da ponta de varredura do STM no interior do UHV	57
4.7	Imagens STM de um substrato de prata vicinal	58
4.8	Curva topográfica de uma imagem STM de prata vicinal	58
4.9	Imagem da difração de elétrons em uma amostra	59
4.10	Espalhamento de elétrons na superfície de um cristal	60
4.11	Livre caminho médio dos elétrons no interior de um sólido	61
4.12	Esquema do aparato experimental LEED	62
4.13	Esquema da montagem do aparato LEED em UHV	63
4.14	Esquema de funcionamento do aparato MBE	65
4.15	Fotos dos parâmetros de evaporação e posição da amostra em UHV	65
4.16	Esquema experimental MOKE	66
4.17	Principais configurações MOKE	67
4.18	Câmara UHV	71

5.1	Imagens LEED a 121 eV da superfície de Ag(977)	73
5.2	Modelos de esferas atômicas para superfície vicinal Ag(977)	74
5.3	Visão lateral da super-rede Ag(977) e parâmetros geométricos	75
5.4	Imagem LEED de 121 eV com detalhes dimensionais dos <i>spots</i>	75
5.5	Imagens STM em 04 escalas diferentes para Ag(977)	76
5.6	Imagens 2D e 3D de superfície Ag(977) com perfil topográfico	77
5.7	Distribuições gaussianas de larguras de terraços e altura de degraus . . .	78
5.8	Imagens STM para cobertura de 1ML de Fe-O/Ag(977)	79
5.9	Imagem LEED de 95 eV para 1ML de Fe-O/Ag(977)	80
5.10	Distribuições gaussianas de altura e largura para 1ML de cobertura de Fe-O/Ag(077)	80
5.11	Imagens STM para cobertura de 2ML de Fe-O/Ag(977)	81
5.12	Imagem LEED de 95 eV para 2ML de Fe-O/Ag(977)	81
5.13	Distribuições gaussianas de altura e largura para 2ML de cobertura de Fe-O/Ag(077)	82
5.14	Imagens STM para cobertura de 3ML de Fe-O/Ag(977)	83
5.15	Imagem LEED de 91 eV para 3ML de Fe-O/Ag(977)	83
5.16	Distribuições gaussianas de altura e largura para 3ML de cobertura de Fe-O/Ag(077)	84
5.17	Imagens STM para cobertura de 4ML, 5ML e 6ML de Fe-O/Ag(977) . .	85
5.18	Imagens LEED de 91 eV para 4ML, 5ML e 6ML de Fe-O/Ag(977)	86
5.19	Distribuição gaussiana de altura para 4ML, 5ML e 6ML de cobertura de Fe-O/Ag(077)	87
5.20	Altura das estruturas em função da cobertura por monocamada de Fe-O/Ag(977)	88
5.21	Intensidade Kerr para cobertura de 4ML de Fe-O/Ag(977)	89
5.22	Intensidade Kerr para cobertura de 5ML de Fe-O/Ag(977)	89
5.23	Intensidade Kerr para cobertura de 6ML de Fe-O/Ag(977)	89
5.24	Intensidade Kerr para as coberturas de 12ML e 18ML de Fe-O/Ag(977) .	90
5.25	Intensidade Kerr para as coberturas de 24ML e 30ML de Fe-O/Ag(977) .	90
5.26	Intensidade Kerr para as coberturas de 36ML e 42ML de Fe-O/Ag(977) .	91
5.27	Intensidade Kerr POLAR para as coberturas de 18ML a 42ML de Fe-O/Ag(977)	92
5.28	Imagens de padrão LEED para as coberturas de 12ML a 42ML de Fe-O/Ag(977)	93
6.1	Imagens LEED para cobertura de 1 hora de evaporação de Fe-O/Ag(977)	94
6.2	Imagens STM para cobertura de 1h de evaporação Fe-O/Ag(977)	95
6.3	Detalhe Moiré em imagem STM para cobertura de 3ML Fe-O/Ag(977) .	96
6.4	Formação das diferentes fases de óxido de ferro	96

6.5	Imagens STM das 06 primeiras monocamadas de Fe-O/Ag(977) com destaques	97
6.6	Imagem STM invertida e padrão LEED para cobertura de 3ML de Fe-O/Ag(977)	98
6.7	Comparação entre padrões LEED e <i>top views</i> de substrato e óxidos	99
6.8	Sítios tetraédricos e octaédricos em uma célula unitária da Fe ₃ O ₄	100
6.9	Imagens STM em 3D esquematizando a incidência dos átomos de Fe na superfície	101
6.10	Compilação da intensidade Kerr para as coberturas de 4ML, 5ML e 6ML	102
6.11	Comparação dos grãos em imagens STM em matriz dz/dx para 4ML, 5ML e 6ML	103
6.12	Comportamento magnético de 12ML a 42ML para os ângulos de configuração kerr	105
6.13	Intensidade Kerr em função dos ângulos MOKE para coberturas 12-42ML	106
6.14	Intensidade de cada ângulo MOKE em função das coberturas 12-42ML	107
6.15	Representação polar da dependência do campo coercivo com o ângulo MOKE	108
6.16	Coercividade em função da cobertura nas configurações θ -MOKE	109
6.17	Compilação da intensidade Kerr para configuração P-MOKE em 18-42ML	110
A.1	Representação esquemática dos eixos cristalinos	124
A.2	Três das principais redes de Bravais	125
A.3	Células unitárias das redes FCC, BCC e HCP	125
A.4	Representação 3D de algumas direções e planos cristalográficos	127
B.1	Esquema da célula unitária FCC e plano (111) do Ni	129
B.2	Detalhe da célula unitária BCC do Fe	130
B.3	Imagens STM de 04 tempos de evaporação diferentes de Fe sobre Ni(111)	130
B.4	Imagens STM 2D e 3D de Fe sobre Ni(111) em 342 s e perfil topográfico	131
B.5	Dependência linear entre percentual de cobertura e tempo para Fe/Ni(111)	132
C.1	Curvas de magnetização de alguns paramagnetos pela função de Brillouin	135

Lista de Tabelas

2.1	Equivalência entre as notações de Lang et al. e Miller	22
2.2	Parâmetros geométricos de algumas superfícies vicinais	22
3.1	Propriedades magnéticas de algumas substâncias naturais a 20 °C	36
3.2	Tempos de relaxação superparamagnética do cobalto	41
A.1	Características estruturais e geométricas dos 14 redes cristalinas 3D	124
A.2	Parâmetros estruturais de alguns metais à temperatura ambiente	126

Sumário

1	Introdução	14
2	Sólidos e superfícies	17
2.1	Estrutura e ordenamento superficial	17
2.2	Superfícies viciniais	20
3	Fenômenos magnéticos	24
3.1	Momentos magnéticos	25
3.2	Classificação dos materiais magnéticos	28
3.3	Anisotropia magnética	35
3.4	Superparamagnetismo	39
3.5	Histerese e coercividade	43
3.6	Efeitos magneto-ópticos	45
4	Técnicas experimentais	51
4.1	Microscopia de varredura por tunelamento - STM	51
4.1.1	Princípios físicos	52
4.1.2	Base teórica	54
4.1.3	Aplicações	56
4.2	Difração de elétrons de baixa energia - LEED	57
4.2.1	Princípios físicos	60
4.2.2	A técnica LEED	62
4.3	Epitaxia por feixe molecular - MBE	63
4.3.1	Calibração	64
4.4	Efeito Kerr Magneto-ótico - MOKE	66
4.5	Câmara UHV	71
5	Resultados experimentais	72
5.1	Preparação e análise do substrato Ag(977)	72
5.1.1	Análise por LEED	72
5.1.2	Análise por STM	76
5.2	Evaporação de Fe-O/Ag(977)	78
5.3	Estrutura e morfologia	79
5.4	Magnetismo	87

6	Análise dos resultados	94
6.1	Otimização no preparo da amostra	94
6.2	Crescimento de filmes e formação de estruturas	96
6.3	Comportamento magnético	101
7	Conclusão	111
	Referências	113
A	Sólidos cristalinos	123
A.1	Estrutura cristalina	123
A.2	Direções cristalográficas	127
B	Calibração da taxa de deposição por MBE	129
C	A função de Brillouin	133

Capítulo 1

Introdução

Filmes ultrafinos e sistemas nano-estruturados começaram a ter grande volume de pesquisa a partir de meados do século 20. A forma com a qual essas substâncias de dimensões atômicas se ordenam sobre superfícies de substratos de diversos tipos pode ditar o comportamento de algumas propriedades físicas de forma bem distinta de sua condição de *bulk*, tais como propriedades de transporte, elétricas e magnéticas. As dimensões nanométricas, assim como condições anisotrópicas relacionadas à formação dessas estruturas podem levar a esses comportamentos distintos. A formação (cristalográfica e morfológica) das estruturas bem como suas propriedades podem também estar diretamente associadas ao substrato sobre o qual foram crescidas e à receita desse crescimento. O comportamento magnético em função do arranjo estrutural desses sistemas tem impacto direto na produção de tecnologias modernas. A diminuição dos grãos e o confinamento bidimensional, por exemplo, influenciam diretamente no magnetismo dessas substâncias¹ e, com isso, nas propriedades de armazenamento de dados magnéticos. Grãos pequenos o suficiente podem possuir energia magnética comparada à sua flutuação térmica ($k_B T$),² o que leva a uma magnetização apenas instantânea (enquanto houver campo magnético aplicado). Esse comportamento é comumente conhecido como superparamagnético, e nesse caso, não há magnetização permanente da substância quando não houver campo magnético externo aplicado. No entanto, mesmo para pequenas estruturas existem materiais com energia magnética uniaxial anisotrópica suficientemente alta para que haja coercividade e campo magnético remanente mesmo após cessar a aplicação de um campo externo. De uma forma geral a resposta magnética de um sistema depende de vários fatores, como morfologia atômica, estequiometria, temperatura de preparo, dentre outros. Propriedades como coercividade, remanência e saturação magnética bem como efeitos conhecidos como magnetorresistência, válvulas de *spin*, *exchange bias* entre outros possuem certos desafios quando a análise é feita em filmes ultra finos e, nesse sentido, a investigação dessas estruturas por meio de técnicas magneto-ópticas têm sido muito utilizada.

A estrutura e morfologia de um filme fino sofrem forte influência do arranjo e ordenamento atômico de superfície do substrato sobre o qual foi crescido. Dentre os substratos que potencialmente propiciam o auto-arranjo, destacamos as superfícies vicinais e estas têm sido bastante utilizadas para estudo de sistemas de baixa dimensionalidade. Essas superfícies escalonadas possuem um série de propriedades interessantes. As superfícies vicinais são caracterizadas por degraus periódicos e podem, por exemplo, serem usadas para o crescimento de nanofios magnéticos.³ As suas condições nano-escalares bem definidas podem favorecer o confinamento eletrônico em menos de três dimensões.⁴ Seus

terraços permitem a formação de ilhas com formas anisotrópicas e os degraus e suas bordas fornecem sítios favoráveis para reações químicas e nucleações.⁵

Várias técnicas experimentais foram desenvolvidas ao longo dos últimos anos no intuito de se entender melhor as propriedades estruturais e magnéticas dessas pequenas estruturas. Uma técnica magneto-óptica baseada no efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) tem destaque relevante para esse tipo de análise em escala nanométrica. Sua sensibilidade para filmes ultra finos se dá devido à mudança no estado de polarização da luz refletida em uma superfície de amostra magnetizada. A magnetometria Kerr não altera a estrutura do material em estudo e pode ser realizada *in situ*, em amostras crescidas em ultra alto vácuo (UHV), por exemplo. A técnica de microscopia eletrônica de tunelamento (STM) é uma poderosa ferramenta para o estudo da topografia superficial devido a sua altíssima sensibilidade, permitindo a visualização de estruturas em escala atômica. A motivação principal desse trabalho consiste em correlacionar o comportamento magnético com as propriedades estruturais de nanoestruturas de magnetita Fe_3O_4 crescidas sobre uma superfície vicinal com alta densidade de degraus, e com este objetivo utilizamos estas duas técnicas - STM e MOKE.

A magnetita é um dos mais importantes óxidos metálicos de transição e um dos mais investigados no último século. Ela apresenta comportamento ferrimagnético, ou seja, possui spins antiparalelos e um momento magnético total diferente de zero. Possui um salto na condutividade elétrica a 123 K (transição de Verwey - T_V).⁶ A magnetita se cristaliza à temperatura ambiente em uma estrutura cúbica do tipo espinélio inverso. É formalmente representada como $\text{Fe(A)Fe(B)}_2\text{O}_4$, onde Fe(A) representa um íon Fe^{3+} localizado em um sítio tetraédrico e Fe(B) representa dois íons de Fe (Fe^{3+} e Fe^{2+}) no sítio octaédrico.⁷ No sítio tetraédrico, o íon Fe^{3+} contribui com um momento magnético de $-5\mu_B$. No sítio octaédrico, o íon Fe^{3+} contribui com momento magnético de $+5\mu_B$ e o íon Fe^{2+} contribui com $+4\mu_B$. Como resultado, tem-se um momento magnético resultante de $+4\mu_B$ por célula unitária de Fe_3O_4 , o que está de acordo com resultados experimentais encontrados na literatura.⁸

A formação estequiométrica dos óxidos em geral depende de condições de temperatura, pressão e concentração de oxigênio durante o preparo. O crescimento de um filme de magnetita sobre substratos compete com a formação de outras fases de óxidos, tais como FeO (würstita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita). Entretanto, parâmetros bem otimizados do procedimento de crescimento podem levar à formação estequiométrica de Fe_3O_4 . A magnetita em filmes ultra finos pode apresentar comportamento anisotrópico tanto estrutural quanto magnético, dependendo do substrato onde é depositada e da orientação cristalográfica, e pode diferir bastante de sua condição de *bulk*.⁹⁻¹¹ Alguns desses comportamentos serão verificados neste trabalho, na apresentação dos dados e nas discussões.

Uma parte desse trabalho se refere à análise estrutural de filmes finos de óxidos de ferro crescidas em superfície vicinal de prata (Ag(977)). O crescimento da magnetita através de

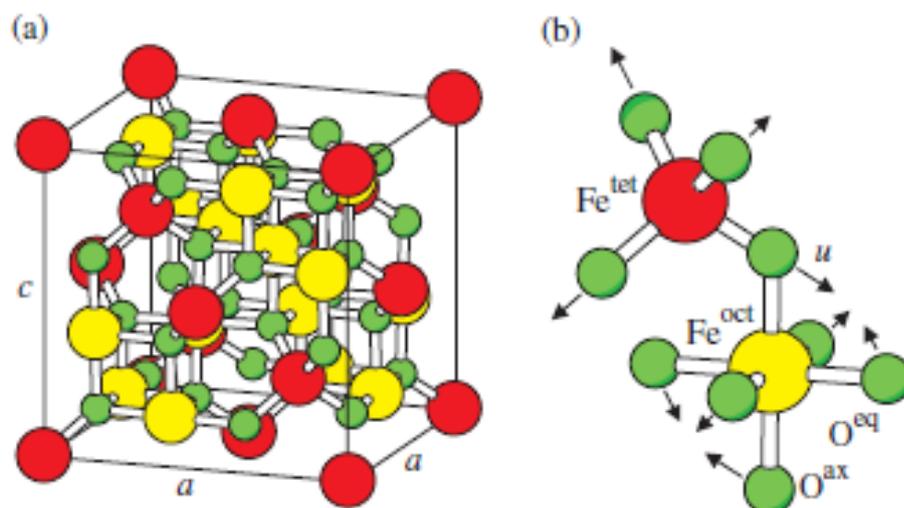


Figura 1.1—Estrutura FCC da magnetita (Fe_3O_4) em (a). Detalhe de um tetraedro e octaedro compartilhando um átomo de oxigênio (esferas verdes) em (b), onde os íons Fe estão representados pelas esferas vermelhas e amarelas. Extraído de *Friák et al* (2007).⁸

epitaxia por feixe molecular (MBE) quase sempre é precedido de uma camada de FeO,¹² tanto em ambiente oxidante quanto para oxidação pós-deposição. Através de STM e LEED (difração de elétrons de baixa energia) a ordem cristalográfica e morfologia das estruturas foram investigadas. O comportamento magnético foi verificado através de medidas MOKE, tanto no plano quanto perpendicular à amostra. Todo o estudo foi realizado no Laboratório de Física de Superfícies e Espectroscopia Hiperfina do Departamento de Física da UFMG que dispõe de um sistema de ultra alto vácuo para o crescimento, preparação e análise *in situ*, ou seja, todas as técnicas de análise citadas são realizadas sem quebra de vácuo.

Capítulo 2

Sólidos e superfícies

A interação entre os sólidos e objetos em sua vizinhança ocorre através de suas superfícies e interfaces. Apesar de não ser a única definição, dependendo da propriedade a ser pesquisada, tratam-se do limite entre dois meios como sólido-gás, sólido-sólido e sólido-vácuo, por exemplo.¹³ No caso sólido-vácuo pode-se dizer, de forma mais conservadora, que superfície é a última camada atômica de um sólido. Por outro lado, essas definições de superfícies são incompletas, pois suas propriedades não dependem apenas da interface, mas também de seu arranjo geométrico e do número de átomos.¹⁴ Portanto, a definição de superfície depende de cada caso estudado.

A Física de Superfícies se destaca, a partir de meados do século passado, como uma área de grande importância em ciência e tecnologia. O grande salto no desenvolvimento da microeletrônica, por exemplo, não seria possível sem o avanço das técnicas que permitiram analisar as superfícies em escala atômica. Para se compreender o alto grau de complexidade dos sistemas estudados, diversas teorias e técnicas experimentais foram criadas. Um dos pré-requisitos fundamentais no estudo de superfícies consiste em criar ambientes de ultra-alto vácuo para que amostras estudadas permaneçam limpas por um longo período de tempo. A partir disso, técnicas experimentais de microscopia, espectroscopia, difração, deposição atômica e de filmes, dentre outras foram desenvolvidas.

A superfície de um sólido em escala nanométrica é composta por poucas camadas atômicas que o delimita das demais substâncias (ar, por exemplo) ou do vácuo. O ordenamento atômico define o tipo de superfície, que pode ser amorfo (estrutura desordenada), monocristalino (único ordenamento bem definido e com bom grau de periodicidade) e policristalino (formada por vários monocristais). Um sólido *bulk* possui certo equilíbrio tridimensional determinado por sua periodicidade, conforme detalhado no Apêndice A.

2.1 Estrutura e ordenamento superficial

Podemos considerar um corte paralelo a certo plano atômico de um sólido, expondo-o, com o surgimento de uma superfície. Isso resulta na mudança dos estados eletrônicos e próximo à superfície. A falta de vizinhos próximos de um lado dos átomos da superfície pode disponibilizar ligações químicas as quais perturbam o lado exterior, deixando assim suscetível à reações.¹⁵ Contudo, é mais provável que as perturbações causadas pelas superfícies nos sólidos devido principalmente à ausência de forças de ligação de vizinhos próximos do lado externo do sólido resultem em novas posições de equilíbrio dos átomos

próximos à superfície. Pode ocorrer um simples deslocamento normal de uma ou duas camadas atômicas mais externas em comparação ao resto do sólido (fenômeno conhecido como *relaxação*) ou até, em caso mais extremo, um completo rearranjo estrutural das camadas mais externas, modificando a simetria da superfície e afetando propriedades sensíveis (eletrônicas, ópticas, químicas e vibracionais). Tal processo é conhecido como *reconstrução*. Veja as figuras 2.1(a) e 2.1(b). Portanto, a simples produção de uma superfície provoca mudanças estruturais com a quebra do equilíbrio local de forças, obrigando assim os átomos expostos a buscarem uma nova configuração de equilíbrio.

O fenômeno da *relaxação* é muito comum nos metais e, segundo a explicação desenvolvida por *Finnis e Heine*,¹⁶ elétrons de condução envolvem o volume dos íons formando caroços eletronicamente neutros. Sabendo-se que o cristal pode ser formalmente descrito por células unitárias de *Wigner-Seitz*,¹⁷ a distribuição dos elétrons leva a uma distribuição superficial de cargas energeticamente desfavorável. Devido a isso, os elétrons tendem a se distribuir de forma suave pela superfície, criando uma assimetria em sua distribuição em torno dos íons do primeiro plano. Essa redistribuição cria uma força eletrostática resultante sobre os elétrons em direção aos íons da superfície fazendo-os deslocar e reduzindo assim a distância entre os primeiros planos.

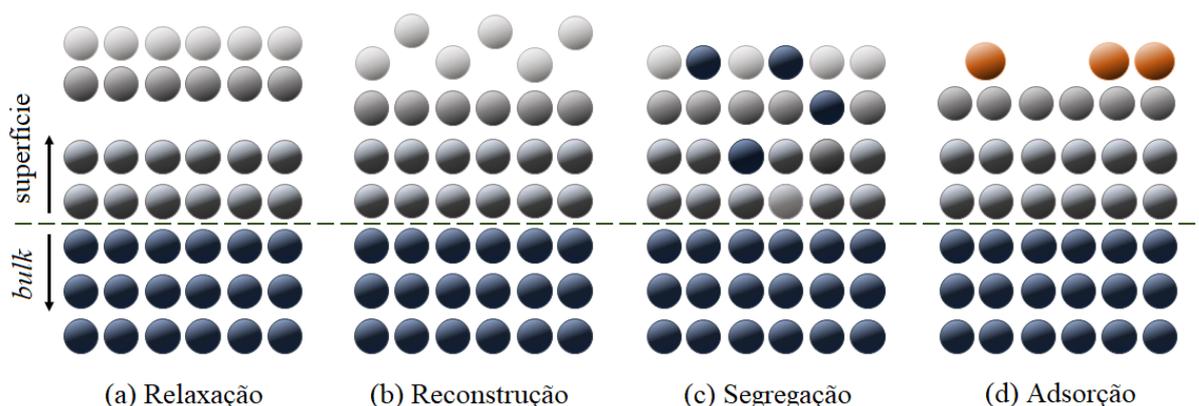


Figura 2.1—Diferentes modificações estruturais que podem ocorrer em decorrência de uma superfície. Na relaxação (a) ocorre alteração na distância entre os planos em relação ao *bulk* mantendo a simetria planar do volume. Na Reconstrução (b) a periodicidade paralela ao plano é quebrada e uma nova estrutura superficial pode surgir. Na segregação (c) a simetria também não é necessariamente mantida e os átomos do volume ocupam sítios na superfície. Na adsorção (d) átomos externos se alojam na superfície podendo alterar estrutura e sua periodicidade.

Na *reconstrução*, a quebra de periodicidade é mais abrupta, ocorrendo paralelamente ao plano e/ou perpendicular a ele. Geralmente vista em superfícies de sólidos com ligações covalentes, devido ao fato de serem fortemente direcionais. Nesse caso, várias ligações se tornam pendentes desfavorecendo o equilíbrio superficial, tornando o rearranjo mais "dramático".

A *segregação*, ilustrada na figura 2.1(c), ocorre comumente em cristais de mais de um elemento por volume. Nesse caso, átomos que se localizavam originalmente no interior do

volume aparecem na superfície, o que pode causar quebra de periodicidade na direção do plano superficial ou normal a ele. A razão desse fato está na redução de energia necessária para a quebra de ligações, geralmente causada por átomos de diferentes tamanhos ou que ocupem maior área superficial, diminuindo a densidade atômica.¹⁸

Por fim, na *adsorção* (figura 2.1(d)) átomos de outros elementos se agregam à superfície (por deposição ou advindos da atmosfera), podendo até modificar sua periodicidade. A presença do adsorvato pode formar uma rede combinada única com a superfície e se relacionar perfeitamente com o substrato, ou após certo acomodamento causado pela agitação térmica, se houver simetria translacional, podem coincidir estruturalmente com o substrato. Por outro lado, pode ainda não haver rede verdadeira para o sistema, favorecendo apenas um tipo de estrutura e nesse caso, toda a estrutura do substrato nas imediações do adsorvato pode ser modificada ou reconstruída.¹⁹

Os processos discutidos podem ter maior ou menor probabilidade de ocorrerem. É bem conhecido que tais modificações estruturais terão menor possibilidade de ocorrência quanto maior a densidade superficial de átomos e maior o número de primeiros vizinhos. De acordo com *Siervo* (2002),¹⁴ para metais do tipo FCC (que possui alto valor de empacotamento como descrito na seção A.1), isso pode ser observado. De acordo com sua pesquisa, se as faces possuem baixo índice de Miller, a probabilidade para ocorrência de relaxações e reconstruções são ainda menores. Dentre esses, a faces tipo (111) de metais, quando em condições de equilíbrio termodinâmico, são as que apresentarão os menores valores de relaxação além de variação desprezível para o parâmetro de rede paralelo à superfície, quando comparados aos valores de *bulk*. Para estruturas de baixa coordenação atômica N_c (números de vizinhos mais próximos), as ligações simples são mais fortes que as de alta coordenação. O ganho energético será proporcional a $(N_c)^{1/2}$ e nesse caso, a energia por ligação varia escalarmente com o número de coordenação.²⁰ Com isso, a energia superficial por átomo (σ) será da por:

$$\sigma = \frac{(N_c^{bulk})^{1/2} - (N_c^{sup})^{1/2}}{(N_c^{bulk})^{1/2}} E'_{coe} \quad (2.1.1)$$

onde N_c^{bulk} e N_c^{sup} são os números de coordenação de *bulk* e da superfície, respectivamente, e E'_{coe} é chamada de energia de coesão, relacionada aos átomos e às superfícies não magnéticas. Para a rede FCC, o número de coordenação de *bulk* é 12 e o número de coordenação superficial para face (111) é 9, possuindo assim um número de energia por átomo de $0,134 E'_{coe}$. Para a face (110) esse valor sobe para $0,236 E'_{coe}$.

A energia de coesão possui contribuições coulombianas e magnéticas, sendo essa última com fraca contribuição em comparação com a primeira, podendo ser desprezada na maioria dos casos. De um modo geral a energia de coesão é o ganho energético dos átomos dentro da estrutura cristalina em relação às suas energias livres, dado por $E_{coe} = E_{cristal} - \sum_i E_i^{livre}$, onde $E_{cristal}$ é a soma das energias de todos os átomos da estrutura em condições ligadas

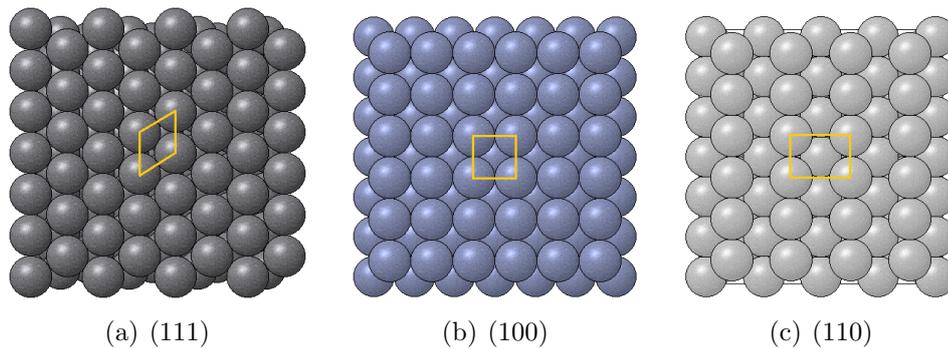


Figura 2.2—Esquema com modelos em esfera das vistas superiores de três tipos de faces para a rede FCC. Em (a) é mostrada a face (111) de maior estabilidade, em (b) a face (100) e em (c) a face (110) de menor estabilidade entre as três. As marcas em amarelo mostram as células unitárias visualizadas em cada face.

e E_i^{livre} representa a energia dos diferentes átomos em condições livres (ou não ligados) que constituem o sólido.^{21,22} Nesse caso, a energia de coesão é liberada quando o átomo se torna livre do cristal. De acordo com *Song et al* (2001),²³ a energia total de um sistema (ou o que chamamos de energia do cristal $E_{crystal}$) é expressa em função da densidade de elétrons e do tipo e arranjo dos átomos na estrutura.

A figura 2.2 ilustra a vista superior da superfície FCC para três diferentes índices de Miller, sendo a face (111) a mais estável das três, por ter menor energia superficial por átomo, e que será importante nos estudos relacionados a este trabalho.

Os fenômenos de reordenamento e reconstrução de superfície causado pelos fatores citados revelam certa complexidade da estrutura em relação a uma superfície ideal e isso leva à necessidade de uma nomenclatura própria que descreva a simetria e periodicidade da superfície em relação ao caso *bulk*.

O arranjo atômico de superfície depende de como uma superfície é preparada. Cortes e polimentos nanometricamente precisos e sessões de *sputtering* com bombardeamento de íons e tratamentos térmicos são determinantes para o estado final da morfologia e arranjo atômico superficial.

2.2 Superfícies vicinais

Na seção anterior vimos que a topografia da superfície de um sólido cristalino depende de qual direção está exposta a face. Algumas dessas topografias podem ser mais reativas que outras ou oferecerem melhores condições de nucleação, adsorção, absorção, etc. Nesse sentido, as superfícies vicinais possuem grande atividade de pesquisa, pois sobre elas são observados, por exemplo, modos de crescimentos de filmes com propriedades físicas anisotrópicas. As superfícies vicinais ou escalonadas possuem regiões ou terraços, cada um deles com a mesma configuração superficial (índice de Miller) separados por degraus

ao longo de uma direção. Tais superfícies são formadas quando se realiza um corte preciso em um baixo ângulo θ (*miscut angle*) em relação a um plano escolhido do cristal (hkl).²⁴ Esse procedimento resulta em uma superfície com dois tipos planos: os *terraços* que possuem a mesma configuração planar do cristal e os *degraus* com planos diferentes ($h'k'l'$), como ilustrado na figura 2.3. A configuração dos terraços, quanto ao comprimento d e número de átomos enfileirados p (incluindo o da borda) e dos degraus de altura de ordem monoatômica com alto índice de Miller, é determinado pelo ângulo θ .

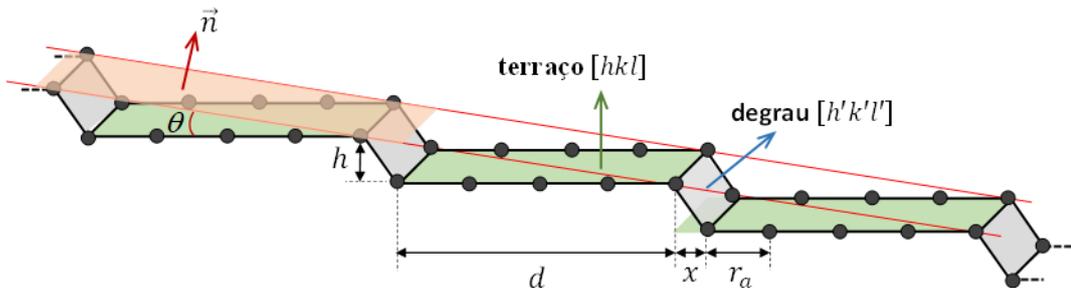


Figura 2.3—Plano de corte na direção \vec{n} com ângulo θ (*miscut*) em relação à direção de orientação do cristal, mostrando a geometria dos degraus $p(hkl) \times (h'k'l')$ em superfícies vicinais, onde h é a altura dos degraus em relação ao plano dos terraços, d é o comprimento dos terraços com p átomos enfileirados, r_a é a distância entre os átomos e x é o desvio adicional quando o plano dos degraus e dos terraços não são ortogonais.

O comprimento dos terraços é definido em função do número de átomos enfileirados, do desvio adicional x e da distância interatômica r_a em que $d = (p - 1 + x) r_a$.

Uma nova notação foi proposta por *Lang et al* (1972)²⁵ para classificar as superfícies vicinais, levando em conta a quantidade de átomos enfileirados nos terraços e nos degraus. Tal notação é dada por

$$N_{te}(hkl) \times N_{de}(h'k'l') \quad (2.2.2)$$

onde N_{te} e N_{de} correspondem ao número de átomos em um terraço e em um degrau, respectivamente, enquanto (hkl) e $(h'k'l')$ são os planos cristalográficos de Miller do terraço e do degrau, respectivamente. Aqui consideraremos degraus com altura monoatômica ($N_{de} = 1$) e o número de átomos de um terraço sendo $N_{te} = p$. A tabela 2.1 relaciona as notações de *Lang et al.* e Miller para estruturas FCC.

A figura 2.4 mostra de forma esquemática a geometria da superfície vicinal Pt(779). Tal substrato foi investigado por *Kuhnke e Kern* (2003),²⁶ servindo como *template* para crescimento de nanoestruturas. Nela pode-se notar as direções cristalográficas do terraço $[111]$ e da faceta ou degrau $[100]$, além do comprimento da fileira de átomos do terraço (w) e da altura do degrau (h). O ângulo de *miscut* (θ) pode ser encontrado por $\arccos(h/w)$.

A tabela 2.2 mostra alguns parâmetros estruturais para algumas das superfícies vicinais mais comuns. A superfície da prata (977) será um dos objetos de estudo desse trabalho, onde filmes finos serão depositados sobre ela através da técnica de epitaxia por feixe molecular.

Notação de Lang et al.	Notação de Miller	Desvio adicional x
$p(111) \times (100)$	$(p+1, p-1, p-1)$	$2/3$
$p(111) \times (\bar{1}11)$	$(p-2, p, p)$	$1/3$
$p(100) \times (111)$	$(1, 1, 2p-1)$	$1/2$
$p(100) \times (010)$	$(0, 1, p-1)$	0

Tabela 2.1: Equivalência entre as estruturas FCC para as notações de Lang et al. e Miller. Valores obtidos de Barreteau et al. (2003)²⁴

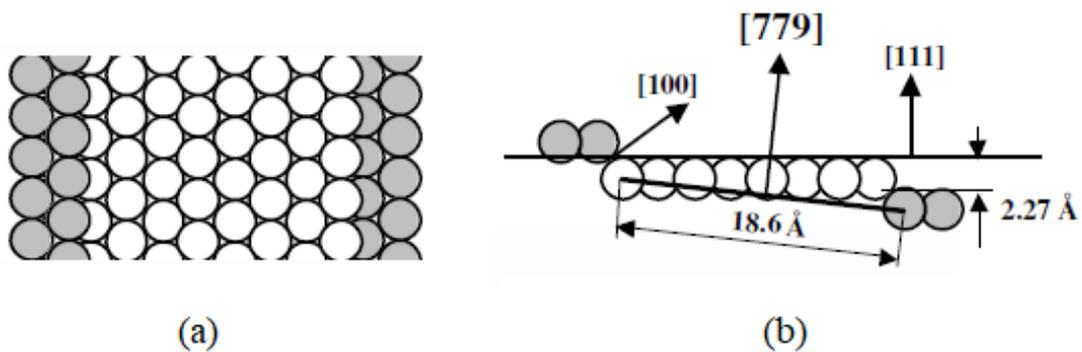


Figura 2.4—Modelos de esferas atômicas mostrando a visão superior do plano superficial em (a) e a visão lateral da superfície com escalas de comprimento e as direções cristalográficas em (b). Modificada de Kuhnke e Kern (2003).²⁶

Notação de Miller	Notação de Lang et al.	Ângulo <i>miscut</i> (<i>graus</i>)	Largura w (a)	Altura h (a)
(331)	$3(111) \times (111)$	22,00	1,5408	0,5677
(410)	$4(100) \times (110)$	14,04	2,0616	0,4849
(779)*	$7(111) \times (100)$	7,01	4,7546	0,5803
(977)	$8(111) \times (100)$	7,01	4,7300	0,6078

Tabela 2.2: Parâmetros geométricos de algumas superfícies vicinais de estruturas FCC, onde w é a largura do terraço e h é a altura do degrau, dados em termos do parâmetro de rede a . Dados obtidos de Barbosa (2021).²⁷ *Dados obtidos a partir das informações de Kuhnke e Kern (2003)²⁶ para Pt(779) com base no parâmetro de rede da platina FCC.

Estabilidade

As superfícies vicinais têm como ponto central de interesse em pesquisa a possibilidade de confinamento de elétrons ou átomos adsorvidos em certa direção preferencial.^{4,27} Com isso, mudanças importantes nas propriedades elétricas, de transporte ou magnéticas são potencialmente observadas devido a esse confinamento, sobretudo em baixa cobertura de

camadas adsorvidas. Estruturas auto-organizadas podem crescer ao longo dos degraus nas superfícies vicinais, como nanofios, por exemplo.¹ Além do mais, as bordas dos degraus formam condições energeticamente favoráveis à nucleação de ad-átomos de metais devido ao aumento na coordenação em relação aos terraços.²⁸ As superfícies vicinais são metaestáveis estruturalmente dependendo da temperatura. A instabilidade dessas estruturas ocorrem em baixas temperaturas devido à alta entropia vibracional dos degraus.²⁹ Segundo *Kuhnke* e *Kern* (2003), a entropia fornece um mecanismo de repulsão degrau-degrau que leva a um arranjo regular da estrutura, porém com uma alta distribuição de largura do terraço.²⁶ Este resultado indica a presença de uma interação repulsiva adicional entre os degraus, que pode surgir devido a distorções da rede ou interações dipolo-dipolo originadas nas bordas dos degraus (figura 2.5).

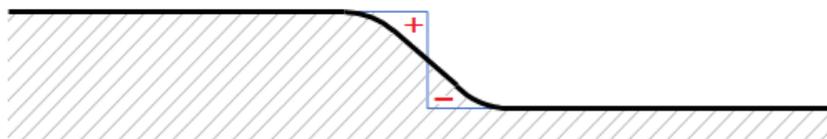


Figura 2.5—Distribuição de carga eletrônica em um degrau. Em superfícies metálicas, a distribuição de elétrons livres tende a ser suavizada nos degraus, formando assim momentos de dipolos devido aos núcleos de íons positivos fixos¹⁷.

A metaestabilidade ocorre pois a alta densidade de defeitos aumenta a energia da superfície acima do valor das superfícies de baixo índice. Esse fato pode sugerir uma tendência ao facetamento, ou seja, a separação de fases da superfície vicinal em regiões macroscópicas de superfícies de baixo índice (com maior área superficial total). A superfície vicinal pode, no entanto, aumentar sua estabilidade através do relaxamento das posições dos átomos próximos aos degraus.

Capítulo 3

Fenômenos magnéticos

Desde a descoberta das interações magnéticas, intensa atividade de pesquisa tem sido realizada na tentativa de se entender tais fenômenos. Durante muito tempo, o magnetismo foi estudado como um fenômeno independente, sem vínculo com a natureza elétrica da matéria. Somente a partir do século 19 é que os dois fenômenos foram então associados, impulsionados pelos experimentos de Michael Faraday (1791-1867). A partir de então, a teoria eletromagnética descrita através das equações de Maxwell entre 1861 e 1865, permitiu uma série de avanços no entendimento de diversos fenômenos. O que chamamos hoje de eletromagnetismo clássico se tornou a base fundamental de eletrodinâmica e do magnetismo. Porém somente a partir da década de 1920 uma outra teoria foi capaz de explicar os fundamentos do eletromagnetismo de uma maneira muito mais precisa e abrangente, ao explicar os fenômenos na escala atômica da matéria: a teoria quântica. A partir dessa nova teoria, novos conhecimentos acerca das propriedades magnéticas da matéria e tecnologias aplicáveis foram surgindo. As propriedades de um sólido, de um modo geral, são fortemente influenciadas por sua estrutura e composição, determinadas em escala atômica. Fenômenos magnéticos macroscópicos podem ter sua origem em efeitos microscópicos relacionados à interação entre superfícies e interfaces de sólidos e estes com a radiação eletromagnética, anisotropia magnética, efeitos magneto-ópticos, superparamagnetismo, etc.

Toda a fenomenologia magnética está baseada em comportamentos de natureza vetorial, onde não apenas as intensidades são quantificadas, mas as direções dos campos magnéticos determinam os comportamentos de natureza magnética. As equações de Maxwell³⁰ em uma amostra isotrópica, no vácuo, podem ser expressas pela lei de Gauss para campos elétricos e magnéticos, respectivamente como:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.0.1)$$

onde \vec{D} é o vetor campo de deslocamento elétrico, ρ_f é a densidade de cargas livres e \vec{B} é o vetor indução magnética e pelas leis de Faraday e de Ampère-Maxwell, respectivamente por:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}_f \quad (3.0.2)$$

onde \vec{H} é o vetor campo magnético, \vec{E} é o vetor campo elétrico e \vec{J}_f é o vetor densidade

de corrente elétrica livre. Em meios materiais lineares, segue que:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad e \quad \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.0.3)$$

sendo \vec{P} a polarização e \vec{M} a magnetização do meio. Pode-se notar que em meios não magnetizados e não polarizados têm-se que $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$ e $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, onde ϵ_0 e μ_0 são a permissividade dielétrica e a permeabilidade magnética, ambos no vácuo, respectivamente. Para meios sem a presença de cargas livres ($\rho_f = 0$), a lei de Gauss para o campo elétrico fica $\nabla \cdot \vec{E} = 0$.

O campo magnético no interior da matéria possui contribuição do próprio meio material. Tal contribuição é chamada de magnetização \vec{M} , que na verdade é um campo magnético intrínseco que depende de como as partículas estão arrançadas no interior desse meio, da natureza atômica da substância e da orientação de seus momentos magnéticos e do campo aplicado externamente. Em meios contínuos, o vetor indução magnética \vec{B} é dado pela equação 3.0.3. Por sua vez, a magnetização pode ser expressa por:

$$\vec{M} = \tilde{\chi}_m \vec{H} \quad (3.0.4)$$

onde $\tilde{\chi}_m$ é o tensor susceptibilidade magnética do meio, e que pode ser representado matricialmente.

3.1 Momentos magnéticos

Antes da descoberta do spin, achava-se que as cargas elétricas rotativas eram as principais responsáveis pelos momentos magnéticos atômicos e conseqüentemente pelo magnetismo dos sólidos. Podemos analisar um disco ferromagnético (material que produz a propriedade de magnetização espontânea, como discutiremos na seção 3.2) inserido em uma região que possui um campo de indução \vec{B} , como mostra a figura 3.1. No interior do disco forma-se um campo magnético \vec{H}_d chamado de campo desmagnetizante que tende a se opor a magnetização do material.³¹ Nessas condições, dentro do disco teremos:

$$\vec{M} = \vec{B} - \mu_0 \vec{H}_d \quad (3.1.5)$$

A lei de Ampère-Maxwell para o rotacional do campo magnético, como mostrado pela equação 3.0.2 pode-se resumir à lei de Ampère $\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_f$ se considerarmos campos elétricos estáticos. Se utilizarmos o teorema do rotacional $\int (\nabla \times \vec{A}) d\vec{a} = \oint \vec{A} \cdot d\vec{l}$, podemos escrever a integral sobre um caminho fechado do campo magnético sendo:

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = 0 \quad (3.1.6)$$

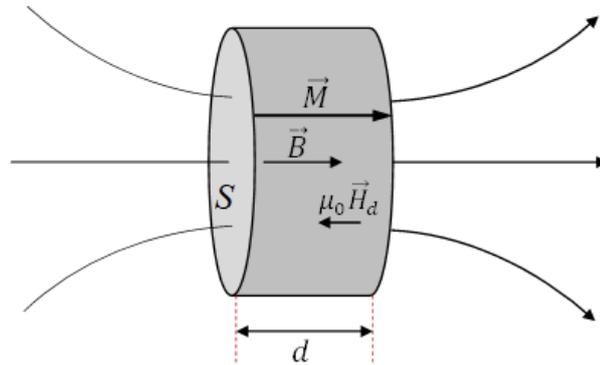


Figura 3.1—Comportamento dos campos magnéticos no interior de um disco ferromagnético de espessura d e área S , mostrando a magnetização resultante \vec{M} , o campo de indução magnética aplicado \vec{B} e o chamado campo magnético desmagnetizante \vec{H}_d que surge em oposição ao campo magnético aplicado.

onde o caminho de integração é definido por $d\vec{l}$. Relacionando as equações 3.1.6 e 3.1.5 em termos de $\vec{H} = \frac{1}{\mu_0}(\vec{B} - \vec{M})$, temos:

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = \frac{1}{\mu_0} \oint \vec{B} \cdot d\vec{l} - \frac{1}{\mu_0} \oint \vec{M} \cdot d\vec{l} = 0 \quad (3.1.7)$$

onde a integral é avaliada em um caminho fechado que passe pela área do disco. Tal relação é verdadeira somente se $\oint \vec{M} \cdot d\vec{l} = \int_0^d \vec{M} \cdot d\vec{l} = Md$. Nesse caso, teremos que:

$$\frac{1}{\mu_0} \oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \frac{1}{\mu_0} Md \quad (3.1.8)$$

Por outro lado, se imaginarmos uma espira circular percorrida por uma corrente I , a lei de Ampère em sua forma integral nos diz que $\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I$ e com isso, pode-se concluir que a corrente na espira e o dipolo magnético do disco encontrado são iguais, ou seja, $I = \frac{1}{\mu_0} Md$.

Podemos assim obter o módulo do momento magnético do disco com magnetização M , de volume $V = Sd$ como sendo $|\vec{\mu}| = MSd$. Com o valor encontrado de $M = \frac{\mu_0 I}{d}$, teremos:

$$|\vec{\mu}| = \mu_0 IS \quad (3.1.9)$$

Levando-se em consideração que a corrente na espira imaginária é dada por $I = q\omega/2\pi$ e que a área da espira é $S = \pi r^2$, podemos escrever o momento de dipolo, na forma vetorial, como sendo:

$$\vec{\mu} = \frac{q\mu_0}{2} r^2 \vec{\omega} \quad (3.1.10)$$

onde $\vec{\omega}$ é a frequência angular de movimento da carga ao longo da espira. Com isso, podemos determinar o momento magnético gerado por um elétron de carga $q = -e$ orbitando um ponto central a um raio \vec{r} com velocidade tangencial \vec{v} e frequência angular

$\vec{\omega}$. Sabendo que $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}$, podemos multiplicar vetorialmente à esquerda por \vec{r} , obtendo assim $\vec{r} \times \vec{v} = r^2 \vec{\omega}$. Nesse caso, o vetor momento magnético ficará:

$$\vec{\mu} = -\frac{e\mu_0}{2} r^2 \vec{\omega} = -\frac{e\mu_0}{2} (\vec{r} \times \vec{v}) \quad (3.1.11)$$

Por definição, o momento angular clássico do elétron girando em sua órbita é dado por $\vec{l} = m_e(\vec{r} \times \vec{v})$, onde m_e é a massa do elétron. Contudo, chega-se à relação clássica do momento magnético do elétron em sua órbita, dado por:

$$\vec{\mu} = -\frac{e\mu_0}{2m_e} \vec{l} \quad (3.1.12)$$

A equação 3.1.12 ainda pode ser expandida para a mecânica quântica. Nesse caso, apenas uma componente específica z do momento angular ao longo do eixo de quantização pode ser observada, aquela alinhada a um campo. Assim, se tomarmos um elétron com a função de onda $|\psi\rangle = |l, l_z, s, s_z\rangle$, onde l é seu momento angular e s é seu momento de spin, o valor esperado de \vec{l}_z pode ser dado por:

$$\langle \vec{l}_z \rangle = \langle l, l_z, s, s_z | \vec{l}_z | l, l_z, s, s_z \rangle = \hbar l_z \quad (3.1.13)$$

onde pode-se notar que $\hbar l_z$ é o autovalor do operador \vec{l}_z . Nesse caso, podemos escrever o valor esperado do momento magnético $\vec{\mu}_z$ na direção z com base nos argumentos quânticos:

$$\langle \vec{\mu}_z \rangle = -\frac{e\mu_0}{2m_e} \hbar l_z \quad (3.1.14)$$

As constantes da expressão 3.1.14 definem, na mecânica quântica o que chamamos de *Magneton de Bohr*, dado por $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,27 \times 10^{-24} J/T$, resultando no valor esperado $\langle \vec{\mu}_z \rangle = -\mu_B \mu_0 l_z$. Nesse caso, podemos definir o valor esperado do momento angular orbital do elétron em termos do operador momento angular como sendo:

$$\langle \vec{\mu}_{o,z} \rangle = -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle \vec{l}_z \rangle \quad (3.1.15)$$

onde redefinimos o *Magneton de Bohr* como $\mu_B = e\mu_0\hbar/2m_e$, assim como fez *Stöhr et al* (2006).³¹ Pode-se notar que o operador de momento angular possui unidade de \hbar .

Se levarmos em conta que o elétron possui um momento angular intrínseco, o spin, este também deverá ser adicionado como contribuição ao seu momento magnético. O elétron é um férmion e possui spin semi-inteiro, em que suas projeções observáveis ao longo da direção z são $s = \pm\hbar/2$. Isso gera um valor máximo de momento, em termos de Magneton de Bohr, apenas quando o valor esperado de spin for $\hbar/2$. Com isso, o momento

magnético de spin na direção do eixo de quantização z pode ser dado similarmente por:

$$\langle \vec{\mu}_{s,z} \rangle = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \vec{s}_z \rangle \quad (3.1.16)$$

O momento magnético total de um elétron é dado pela soma dos momentos magnéticos orbital e de spin e portanto $\langle \vec{\mu}_z \rangle = -(\mu_B/\hbar) (2\langle \vec{s}_z \rangle + \langle \vec{l}_z \rangle)$. Introduzindo o conceito de fator g determinado experimentalmente por Willis Lamb (1951) devido a uma pequena mudança na linha espectral do hidrogênio, onde para o momento magnético de spin $g \cong 2$, finalmente teremos o momento magnético total de um elétron na direção de quantização z como sendo:

$$\langle \vec{\mu}_z \rangle = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_s \langle \vec{s}_z \rangle + g_l \langle \vec{l}_z \rangle) \quad (3.1.17)$$

onde consideramos $g_s = 2$ para o momento de spin e $g_l = 1$ para o momento orbital do elétron. Se considerarmos n momentos magnéticos por célula unitária, sua magnetização M ao longo do campo magnético aplicado será:

$$M = n \langle \mu_z \rangle \quad (3.1.18)$$

Em um sólido, o momento magnético do núcleo não contribui de forma significativa para sua magnetização, devido ao fato de que o Magneton de Bohr para o próton é muito menor que para o elétron, pois sua massa é 1836 vezes maior que a do elétron.

3.2 Classificação dos materiais magnéticos

Campos magnéticos dentro e fora da matéria podem causar diferentes fenômenos e/ou definir diferentes propriedades. Com isso, há diferentes classes de magnetismo na matéria (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo). Quando analisamos essas propriedades em nível atômico, algumas definições e parâmetros clássicos não poderão ser aplicados, sobretudo em baixíssimas temperaturas. No entanto, na maioria dos casos, a aproximação clássica se mostra suficiente. A classificação dos materiais magnéticos pode ser feita em termos da susceptibilidade χ_m .³²

O **diamagnetismo** é um efeito de indução causado pela aplicação de um campo magnético externo \vec{H} . O campo induz dipolos orientados no material de forma antiparalela ao campo aplicado devido à lei de Lenz. Nesse caso, a susceptibilidade magnética desse material é constante e negativa ($\chi_m^{(diam)} < 0$). O diamagnetismo é um fenômeno de fraca intensidade e é uma propriedade de todos os materiais e somente é relevante na ausência de todas as outras propriedades.

O **paramagnetismo** surge com a condição de existência de dipolos magnéticos permanentes. Tais dipolos são orientados de forma paralela ao campo aplicado externamente,

com a susceptibilidade magnética do material sendo positiva ($\chi_m^{(param)} > 0$). No entanto, a sua orientação pode ser afetada ou mesmo impedida por flutuações térmicas, condicionando sua susceptibilidade à temperatura ($\chi_m^{(param)} = \chi_m^{(param)}(T)$). Esse comportamento é caracterizado pela falta de elétrons desemparelhados que implica no desaparecimento do momento magnético sem a presença do campo externo. Com isso, a magnetização resultante depende diretamente da intensidade do campo aplicado e inversamente da temperatura ($M \propto B/T$). Os momentos magnéticos nos materiais paramagnéticos podem ser classificados como localizados ou itinerantes. Os momentos localizados são causados por elétrons de uma camada interna parcialmente preenchida. Esse tipo de comportamento é chamado de paramagnetismo de *Langevin*, presentes nos chamados metais de terra rara e nos actínídeos.

O paramagnetismo de Langevin considera uma aproximação semiclássica. A energia dos momentos magnéticos que formam ângulos entre θ e $\theta + d\theta$ com o campo aplicado é dada por $E = -\mu_z B$, onde $\mu_z = \mu \cos \theta$. Usando a lei da distribuição de Maxwell-Boltzmann, o número de dipolos magnéticos tendo essa orientação particular é proporcional a

$$\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad \exp\left(\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}\right) \quad (3.2.19)$$

Langevin concluiu que o valor esperado do momento magnético de cada átomo ao longo da direção do campo deve ser dado por:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta d\varpi}{\int_0^\pi d\varpi} \quad (3.2.20)$$

onde $d\varpi \propto \exp\left(\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega$ e $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$. E com as ferramentas matemáticas apropriadas, pode-se chegar a:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (3.2.21)$$

onde $L(x)$ é chamada função de Langevin e $x = \mu B/k_B T$. Expandindo $\coth(x)$, a função ganha a forma $L(x) = \coth(x) - 1/x = x/3 + \mathcal{O}(x^3)$, que para pequenos valores de x ($x \ll 1$), pode-se chegar à seguinte aproximação:

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = L(x) = \frac{x}{3} \quad (3.2.22)$$

Uma magnetização de saturação M_S é alcançada quando todos os momentos magnéticos

são paralelos ($M_S = n\mu$). Portanto a magnetização relativa será dada por:

$$\frac{M}{M_S} = \frac{n\langle\mu_z\rangle}{n\mu} = \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (3.2.23)$$

Se $\chi_m = M/H \approx \mu_0 M/B$, então a susceptibilidade é dada por:

$$\chi_m = \frac{\mu_0 \mu B M_S}{3k_B T B} = \frac{n\mu_0 \mu^2}{3k_B} \frac{1}{T} \quad (3.2.24)$$

Conclui-se assim que a susceptibilidade magnética de Langevin é dada por:

$$\chi_m^{Langevin} = \frac{c}{T} \quad (3.2.25)$$

e nesse caso, c é chamada de constante de Curie que depende do número do momento magnético μ e do número de momentos magnéticos por célula unitária n , ou seja, $c = n\mu_0 \mu^2 / 3k_B$.

A função de Langevin mostrada na equação 3.2.21 para o modelo clássico que utilizamos é uma aproximação para valores de campo magnético externo pequeno ou temperaturas relativamente altas, onde chegamos a $L(x) = \coth(x) - 1/x = x/3 + \mathcal{O}(x^3)$, desprezando assim os termos de ordem maior. Porém, para magnetização próximo a saturação causada por campos magnéticos intensos ou temperatura baixas, esses termos serão relevantes, como mostra o gráfico da figura 3.2(a).

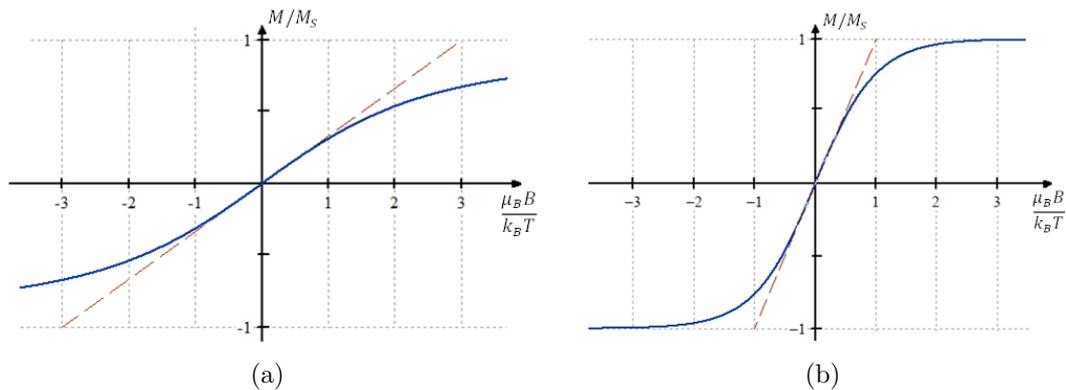


Figura 3.2—Magnetização relativa de uma substância paramagnética no modelo semiclássico em (a), onde a linha azul representa a função de Langevin $L(x) = \coth(x) - 1/x$ e a linha vermelha tracejada é a aproximação para pequenos valores de x ($L(x) = x/3$). Em (b) é mostrado o comportamento paramagnético no modelo com momento de spin, onde a curva azul representa a função $F(x) = \tanh(x)$ e a linha vermelha tracejada é a resposta para pequenos valores de x ($F(x) = x$) e $x = \mu_B B / k_B T$.

Se levarmos em consideração os parâmetros quânticos como momento magnético de spin, leva-se a um outro resultado, porém mais preciso, acerca do paramagnetismo.³² Para isso, considera-se a energia dada por $E = g_s m_J \mu_B B$, onde $g_s = 2$ e $m_J = \pm 1/2$ (número

quântico magnético), levando-se em consideração o spin do elétron e o fato de que seus momentos magnéticos se alinham paralelo e antiparalelo ao campo aplicado. Nesse caso, chega-se a magnetização relativa:

$$\frac{M}{M_S} = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu_B} = \tanh(x) \quad (3.2.26)$$

onde a função para esse momento magnético torna-se $F(x) = \tanh(x)$ em que, para valores de $x \ll 1$, a função assume $F(x) = x$ e portanto, $\langle \mu_z \rangle / \mu_B \approx x$ sendo que $x = \mu_B B / k_B T$. O resultado da função paramagnética relacionada ao momento magnético de spin leva à curva mostrada no gráfico 3.2(b). Comparado à função de Langevin no modelo clássico, essa função é diferente, porém possui o formato gráfico similar ao da figura 3.2(a), com a saturação ocorrendo em campos de menor intensidade ou temperaturas maiores. Contudo, em qualquer caso nota-se que a magnetização M de um material paramagnético ideal, em termos de magnetização de saturação, será dada por:

$$M = M_S L\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (3.2.27)$$

Uma descrição mais apropriada, acerca do paramagnetismo que leva em conta todos os aspectos quânticos, é aquela dada pela equação de estado introduzida por Brillouin, em que a magnetização M do sistema é dada por:

$$M = M_S B_J\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (3.2.28)$$

em que $B_J(x)$ é a função de Brillouin, dada por

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} x\right) \quad (3.2.29)$$

sendo J o momento angular que pode assumir os seguintes valores: $1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$ (veja Apêndice C). A magnetização de saturação, nessas condições, é dada por:

$$M_S = n g_J \mu_B J \quad (3.2.30)$$

com n sendo o número de momentos magnéticos por célula unitária. Pode-se perceber que quando o momento angular assume o valor mínimo, ou seja, $J = s = 1/2$, a função de Brillouin torna-se $B_{1/2}(x) = \tanh(x) = F(x)$, tornando-se a função 3.2.26 para o momento magnético de spin. Por outro lado, se tomarmos o limite onde $J \rightarrow \infty$, a função de Brillouin torna-se $B_\infty(x) = \coth(x) - 1/x = L(x)$, obtendo-se assim a função de Langevin para o modelo clássico (equação 3.2.21). Isso nos leva a concluir que a curva

paramagnética de uma substância sólida com essas características deve variar entre as curvas (a) e (b) da figura 3.2.

Os momentos itinerantes são classificados através do momento magnético permanente de $1\mu_B$ causados por elétrons quase livres na banda de valência. Tal comportamento é chamado de paramagnetismo de Pauli, cuja magnetização é definida como $M = g(E_F)\mu_B^2 B$,³² onde E_F é a energia de Fermi. Nesse caso, a susceptibilidade magnética é $\chi_m^{Pauli} = M/H = 3n\mu_0\mu_B^2/2E_F$. O que praticamente a leva como uma função independente da temperatura:

$$\frac{\partial\chi_m^{Pauli}}{\partial T} \approx 0 \quad (3.2.31)$$

em que $\chi_m^{Pauli} \ll \chi_m^{Langevin}$.

Os efeitos de **ferromagnetismo**, **ferrimagnetismo** e **antiferromagnetismo** são subclassificados como magnetismo coletivo, devido à natureza semelhante entre eles. Tais efeitos são resultado de uma interação de troca entre os dipolos magnéticos permanentes, que podem ser explicados através da mecânica quântica. Para materiais com essa característica, a susceptibilidade magnética depende substancialmente de mais variáveis ou fatores, ou seja, $\chi_m^{col} = \chi_m^{col}(T, \vec{H}, hist)$ (onde *hist* é a história de magnetização). O magnetismo coletivo desses materiais apresenta a chamada magnetização espontânea e ocorre abaixo de uma temperatura crítica, acima da qual essa característica desaparece. Portanto, abaixo de tal temperatura os dipolo apresentam orientação natural que independe de campos externos. Assim como no paramagnetismo, os momentos podem ser localizados ou itinerantes.

O **ferromagnetismo** aparece em materiais que exibem momentos magnéticos itinerantes como Fe, Co e Ni e sua temperatura crítica é chamada de temperatura de Curie (T_C), acima da qual tornam-se essencialmente paramagnéticos. Para valores de temperatura abaixo de T_C e acima de zero absoluto, os momentos magnéticos exibem orientação preferencial. Para zero absoluto, a orientação dos momentos se alinham paralelamente, causado pela interação de troca. A magnetização relativa de um material ferromagnético é dada por:

$$M = M_S B_J\left(\frac{g_J\mu_B J(B + \lambda M)}{k_B T}\right) \quad (3.2.32)$$

onde $B_J(x)$ é a função de Brillouin dada na equação 3.2.29 e o parâmetro λ é a constante de campo molecular, positiva para materiais ferromagnéticos. Pode-se notar que com a ausência do campo externo B , a magnetização torna-se dependente apenas da temperatura. A partir da derivada com respeito ao argumento x na equação 3.2.32, pode-se obter matematicamente a temperatura de Curie:

$$T_C = M_S \frac{g_J\mu_B \lambda (J + 1)}{3k_B} = \frac{n\lambda\mu_{ef}^2}{3k_B} \quad (3.2.33)$$

onde a magnetização de saturação é $M_S = ng_J\mu_B J$ (equação 3.2.30) e μ_{ef} é o momento

magnético efetivo, sendo $\mu_{ef} = \sqrt{J(J+1)}$. Uma constatação interessante é a origem das interações entre os dipolos magnéticos em um material ferromagnético e a magnetização espontânea. A teoria de Weiss prevê um campo molecular H_W definido por $H_W = \lambda\mu_{ef}$.³³ Se usarmos a equação 3.2.33, concluímos que:

$$H_W = \frac{3k_B T_C}{n\mu_{ef}} \quad (3.2.34)$$

Se considerarmos o momento magnético efetivo da ordem de grandeza do magneton de Bohr, o campo de Weiss fica $H_W \approx k_B T_C / \mu_B \approx 1,5 T_C$. Nessas condições, podemos estimar o campo de Weiss para o ferro com base em sua temperatura crítica como sendo $H_W \approx 10^3$ T. Se compararmos um sólido com espaçamento entre átomos magnéticos da ordem de $a = 2 \cdot 10^{-10}$ m, o campo produzido por seus dipolos é $H_{dip} = 10^{-7} \mu_B^2 / N_A^2 a^3$, podemos obter o valor estimado de $H_{dip} \approx 10^{-1}$ T. Nesse caso, pode-se perceber que o campo criado pelos dipolos magnéticos é muito menor que o campo de Weiss. A conclusão é que em um material ferromagnético, a interação entre os dipolos magnéticos não tem origem magnética. Tal interação tem origem quântica e tem por base o princípio da exclusão de Pauli.

O **antiferromagnetismo** é caracterizado pela magnetização resultante nula. Cristais desse tipo sofrem uma transição para o estado paramagnético numa temperatura crítica chamada de temperatura de Néel T_N . No entanto, diferentemente do paramagnetismo onde a magnetização total também é nula devido à orientação aleatória dos dipolos (na ausência de campos externos), no antiferromagnetismo a rede de cristais formadas pelos átomos magnéticos ou sítios se dividem em duas ou mais sub-redes equivalentes, cada qual apresentando magnetização espontânea em uma direção. O resultado vetorial para todas as redes somadas é nulo. Esse tipo de comportamento pode ser caracterizado como simples, do ponto de vista estrutural, como células do tipo cúbica simples ou tetragonal de corpo centrado ou mais complexas, como cúbica de face centrada. Alguns compostos possuem estruturas em que os dipolos se alternam ao longo de uma determinada direção cristalina, como é o caso da hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por exemplo. Esse tipo de substância apresenta ferromagnetismo fraco.

Supondo duas sub-redes equivalentes com magnetização M_1 e M_2 numa fase antiferromagnética, cujos valores absolutos são iguais, pode-se definir um parâmetro de ordem que será $\eta = (M_1 - M_2)/2$ que toma um valor positivo numa fase e negativo em outra. Esse parâmetro possui certa importância, pois distingue a fase antiferromagnética (ordenada) da paramagnética (desordenada). Nesta última as sub-redes não possuem magnetizações distintas, ou seja, $M_1 = M_2$ e $\eta = 0$. No antiferromagnetismo, $\eta \neq 0$. Analogamente à magnetização mostrada na equação 3.2.32, de acordo com a teoria de Néel, a magnetização

de cada sub-rede de um sistema antiferromagnético simples é:

$$M_1 = M_S B_J \left(\frac{g_J \mu_B J (B - \lambda M_2)}{k_B T} \right) \quad e \quad M_2 = M_S B_J \left(\frac{g_J \mu_B J (B - \lambda M_1)}{k_B T} \right) \quad (3.2.35)$$

onde $-\lambda M_2$ e $-\lambda M_1$ são os campos moleculares de Weiss que atuam nos momentos de dipolos correspondentes às sub-redes 1 e 2, respectivamente, devido à interação de uma sub-rede com a outra. Devido à analogia do desenvolvimento matemático com a fase ferromagnética, a temperatura de Néel, assim como a equação 3.2.33, será dada por:

$$T_N = \frac{n \lambda \mu_{ef}^2}{3 k_B} \quad (3.2.36)$$

De uma forma geral, em um cristal antiferromagnético, uma rede composta por duas sub-redes (ou dois sítios) de magnetização $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$ possui magnetização resultante $\vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 \neq 0$. Essa condição é mantida para temperaturas abaixo da temperatura de Néel. A susceptibilidade χ_m de um material antiferromagnético pode ser obtida diferenciando as equações 3.2.35 em relação ao campo magnético aplicado $\chi_{m1} = \partial M_1 / \partial B$ e $\chi_{m2} = \partial M_2 / \partial B$, com $\chi_m = (\chi_{m1} + \chi_{m2}) / 2$. Com isso, obtém-se o seguinte resultado:

$$\chi_m = \frac{T_N}{\lambda(T + T_N)} \quad (3.2.37)$$

Pode-se notar que para $T = T_N$ a susceptibilidade é finita com $\chi_m = 1/2\lambda$.

O **ferrimagnetismo** é uma espécie de caso particular de antiferromagnetismo. Os materiais ferrimagnéticos também são ordenados em sub-redes que apresentam cada qual magnetizações espontâneas em direções distintas. Entretanto as sub-redes não são equivalentes, resultando numa soma não nula das magnetizações, ou seja, $\vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 \neq 0$, onde 1 e 2 são as sub-redes adjacentes. Vale ressaltar que esses materiais apresentam magnetização espontânea para temperaturas abaixo da temperatura crítica T_c . Uma das substâncias ferrimagnéticas mais conhecidas (e que é objeto de estudo desse trabalho) é a magnetita, Fe_3O_4 , que possui magnetização natural para temperaturas abaixo de 585°C (veja tabela 3.1).

Se considerarmos um sistema simples de uma rede composta por duas sub-redes não equivalentes 1 e 2, a magnetização total é a média das magnetizações de cada rede, ou seja:

$$M = pM_1 + qM_2 \quad (3.2.38)$$

onde p e $q = 1 - p$ são frações molares dos átomos magnéticos das sub-redes. Analogamente às equações 3.2.32 e 3.2.35, pode-se chegar as equações de magnetização de cada sub-rede:

$$M_1 = M_S B_J \left(\frac{g_J \mu_B J (B - q\lambda_{12}M_2 + \lambda_{11}M_1)}{k_B T} \right) \quad (3.2.39)$$

e

$$M_2 = M_S B_J \left(\frac{g_J \mu_B J (B - p \lambda_{12} M_1 + \lambda_{22} M_2)}{k_B T} \right) \quad (3.2.40)$$

Para campo nulo ($B = 0$), uma observação importante é que a magnetização total M se anula em uma temperatura chamada de temperatura de compensação T_{comp} , menor que a temperatura crítica T_c que, no entanto, não apresenta nenhuma transição de fase.

Em todas essas subclasses de magnetismo coletivo, acima da temperatura crítica o material exibe comportamento paramagnético com susceptibilidade inversa. A figura 3.3 esquematiza simplificada os comportamentos dos materiais magnéticos com e/ou sem presença de um campo externo aplicado.

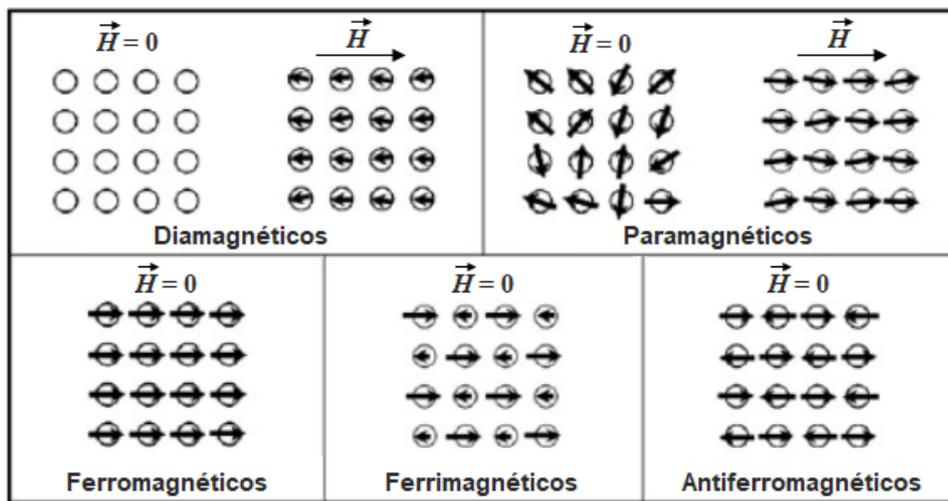


Figura 3.3—Modelos simplificados que descrevem o comportamento dos materiais magnéticos com e sem a influência de campos magnéticos externos. Modificado de *Jeong et al* (2007).³⁴

A tabela 3.1 mostra alguns materiais comuns e seus comportamentos magnéticos à temperatura ambiente e seus valores de susceptibilidade (em 20 °C) e de temperatura crítica.

3.3 Anisotropia magnética

Anisotropia magnética é caracterizada por certa direção fixa de um eixo ferromagnético ou antiferromagnético de uma amostra (o que se estende também aos ferrimagnéticos). A caracterização dos chamados *eixo fácil* e *eixo duro* de magnetização de uma amostra provém de algum tipo de anisotropia. Eixo fácil está associado à direção de fácil magnetização da amostra e o eixo duro à direção de magnetização mais difícil. De uma forma geral, a tendência à magnetização ficar ao longo do eixo fácil é representado pelo termo de

Substância	Comportamento magnético a 20 °C	Susceptibilidade	Temperatura
		χ_m a 20 °C	crítica em °C
Prata (<i>Ag</i>)	diamagnético	$-2,6 \times 10^{-5}$	n.a.
Ouro (<i>Au</i>)	diamagnético	$-2,7 \times 10^{-5}$	n.a.
Wüstita (<i>FeO</i>)	paramagnético	720×10^{-5}	$T_N = -75$
Ferro (<i>Fe</i>)	ferromagnético	$2,0 \times 10^5$	$T_C = 770$
Níquel (<i>Ni</i>)	ferromagnético	$6,0 \times 10^2$	$T_C = 358$
Magnetita (<i>Fe₃O₄</i>)	ferrimagnético	6,0	$T_C = 585$
Óxido de Cobalto (<i>CoO</i>)	antiferromagnético	$5,0 \times 10^{-5}$	$T_N = 18$
Hematita (α - <i>Fe₂O₃</i>)	antiferromagnético	$6,5 \times 10^{-3}$	$T_N = 675$

Tabela 3.1: Características físicas de algumas substâncias naturais quanto ao comportamento magnético e susceptibilidade magnética χ_m (adimensional) a 20 °C e temperatura crítica T_c (ou temperatura de Curie T_C ou temperatura de Néel T_N). Dados extraídos de *Oliveira* (2005),³⁵ *McGuire* (1962)³⁶ e *Univ. British Columbia, Canada* (2021).³⁷

densidade de energia anisotrópica:

$$E_a = K_u \sin^2 \theta \quad (3.3.41)$$

onde a θ é o ângulo entre o estado de magnetização M e o eixo fácil e K_u é a constante de anisotropia. Tais valores de densidade de energia podem variar entre 1 kJ/m^3 e 10 MJ/m^3 , tipicamente.³⁸ A anisotropia estabelece o limite superior da coercividade (H_c) em magnetos. A anisotropia depende da temperatura e tende a zero na temperatura crítica, caso não exista campo aplicado. Pode-se dizer, de um modo geral, que para a maioria dos materiais magneticamente anisotrópicos, existem duas direções mais fáceis de magnetizar, que estão separadas de uma rotação de 180° . A linha paralela a essas duas direções é o eixo fácil, energeticamente favorável à magnetização espontânea. Como os dois sentidos opostos ao longo de um eixo fácil são igualmente fáceis de magnetizar, o sentido real de magnetização pode facilmente se estabelecer em qualquer um, caracterizando uma quebra espontânea de simetria. Pode-se dizer que a anisotropia é um pré-requisito para a histerese em ferromagnetos. Sem o fenômeno da histerese, o ferromagneto possui comportamento *superparamagnético*. Dos principais tipos de anisotropia, três são mais estudados pela literatura³⁹ e estão relacionados à forma da amostra, estrutura cristalina, arranjo atômico ou a modificação de microescala devido a algum fator externo.

A *anisotropia de forma* está relacionada ao campo de desmagnetização interna discutido na seção 3.1. A energia para desmagnetização gera uma contribuição para a energia interna que depende da direção de magnetização da amostra. Tal energia depende da forma da amostra e não é própria do material. De um modo geral, o campo de desmagnetização é

dado por $\vec{H}_d = -\mathcal{N}\vec{M}$, onde \vec{M} é a magnetização e \mathcal{N} é o tensor de conformação. Para filmes finos, todos os elementos do tensor são zero, exceto para a direção perpendicular à camada de filme, onde $\mathcal{N}^\perp = 1$. A energia magnetostática é dada por

$$E_d = -\frac{\mu_0}{2V} \int \vec{M} \cdot \vec{H}_d \, dv, \quad (3.3.42)$$

onde sua resolução em coordenadas esféricas leva a uma energia anisotrópica por unidade de volume de um filme a

$$E_d = -\frac{\mu_0}{2} M_s^2 \cos^2 \theta \quad (3.3.43)$$

onde M_s é a magnetização de saturação e θ é o ângulo em relação à direção normal ao filme. Pode-se notar que para $\theta = 0^\circ$, a energia por volume torna-se $E_d = K_0 = -(\mu_0/2)M_s^2$. Ou se $\cos^2 \theta = 1 - \sin^2 \theta$, então podemos escrever que a energia anisotrópica de forma é

$$E_f = K_0 + K_f \sin^2 \theta \quad (3.3.44)$$

onde K_0 é o menor valor de constante anisotrópica e K_f é constante anisotrópica de forma.

A *anisotropia magnetocristalina* é uma propriedade intrínseca da estrutura cristalográfica da amostra. O processo de magnetização é simplesmente diferente quando um campo é aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas e reflete a simetria cristalina. Esse tipo de anisotropia tem origem no acoplamento spin-órbita. Em princípio, a interação do campo com o cristal (ou interação de troca) ou ainda pela interação dipolo-dipolo entre os átomos também contribui para esse tipo de anisotropia. Por sua vez, a interação de troca não pode dar origem a anisotropia, uma vez que é proporcional ao produto escalar dos vetores de spin e, portanto, é independente do ângulo entre os spins e os eixos do cristal. A energia de interação dipolo-dipolo, por outro lado, depende da orientação de magnetização relativa aos eixos do cristal. Em princípio, esse tipo de anisotropia contém contribuições de anisotropia de forma, no entanto, para cristais cúbicos pode ser mostrado por simetria que a soma das energias dipolo-dipolo se cancelam. O modelo anisotrópico foi estendido às superfícies por Néel (1954),⁴⁰ onde mostrou que a simetria reduzida à superfície deve mostrar forte anisotropia em comparação com o estado de *bulk*. Ele demonstrou diferentes energias anisotrópicas (diferentes K_s) para sólidos FCC com superfícies (111) e (100), sendo que $E = -K_s \cos^2 \theta$. A anisotropia magnetocristalina é a mais importante entre todas as outras devido à sua origem intrínseca. A direção de magnetização é determinada por tal anisotropia, apesar da energia magnetocristalina ser comumente pequena em comparação com a energia de troca. A magnetização relativa é dada por $\mu = \vec{M}/|\vec{M}|$ e, em coordenadas esféricas, pode ser dada em termos das direções de base: $\mu = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, em que

$$\alpha_1 = \sin \theta \cos \phi; \quad \alpha_2 = \sin \theta \sin \phi; \quad \alpha_3 = \cos \theta \quad (3.3.45)$$

onde a soma dos quadrados de α_i resulta no valor unitário. A energia magnetocristalina por volume pode ser descrita pela expansão das componentes de magnetização:

$$E_{mc} = E_0 + \sum_i b_i \alpha_i + \sum_{ij} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{ijk} b_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \sum_{ijkl} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \dots \quad (3.3.46)$$

onde os termos de ordem maior em α podem ser desprezados. Não existem diferenças entre energias de magnetizações opostas, portanto $E(\vec{M}) = E(-\vec{M})$, ou seja

$$E(\alpha_i) = E(-\alpha_i) \quad (3.3.47)$$

Nesse caso, podemos desprezar os termos ímpares da expansão, reduzindo a:

$$E_{mc} = E_0 + \sum_{ij} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{ijkl} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l \quad (3.3.48)$$

Para um cristal cúbico, todos os termos $\alpha_i \alpha_j$ desaparecem (devido a equação 3.3.47, ou seja, $b_{ij} = 0$ para $i \neq j$). Todos os índices i são indistinguíveis em simetria cúbica, logo todos os termos b_{ij} são iguais (ou seja, $b_{11} = b_{22} = b_{33} = K_1$). O mesmo se estende para os índices kl . De um modo específico, a energia anisotrópica em um sistema cúbico pode ser dada por:

$$E_{mc}^{cub} = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (3.3.49)$$

As energias relacionadas à anisotropia magnetocristalina para diferentes direções cristalográficas, podem ser obtidas pelos cossenos diretores ou direções de base em coordenadas esféricas, dadas pela equação 3.3.45. Por exemplo, as direções mais comuns (algumas presentes nesse trabalho) são [001], [010], [100], [110] e [111] e seus cossenos diretores serão.

- ✓ Para [001]: $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, o que resulta em $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 0$ e $\alpha_3 = 1$.
- ✓ Para [010]: $\theta = 0^\circ$ e $\phi = n.a.$, o que resulta em $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 1$ e $\alpha_3 = 0$.
- ✓ Para [100]: $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 0^\circ$, o que resulta em $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 0$ e $\alpha_3 = 0$.
- ✓ Para [110]: $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 45^\circ$, o que resulta em $\alpha_1 = 1/\sqrt{2}$, $\alpha_2 = 1/\sqrt{2}$ e $\alpha_3 = 0$.
- ✓ Para [111]: $\theta = 54,7^\circ$ e $\phi = 45^\circ$, o que resulta em $\alpha_1 = 1/\sqrt{3}$, $\alpha_2 = 1/\sqrt{3}$ e $\alpha_3 = 1/\sqrt{3}$.

Substituindo os valores encontrados de α_i na equação 3.3.49 obtemos as energias corres-

pondentes a essas direções cristalográficas:

$$E_{[100]} = E_{[010]} = E_{[001]} = K_0 \quad (3.3.50)$$

$$E_{[110]} = K_0 + \frac{1}{4}K_1 \quad (3.3.51)$$

$$E_{[111]} = K_0 + \frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2 \quad (3.3.52)$$

Levando em consideração que a constante de anisotropia mais importante é K_1 e que para o Fe (BCC) tem-se que $K_1 < 0$, pode-se perceber que $E_{[111]} < E_{[110]} < E_{[100]}$, ou seja, a direção $[111]$ é a de fácil magnetização (eixo fácil) e a direção $[100]$ é chamada de eixo duro.

A *anisotropia induzida* surge pela criação de um eixo de magnetização fácil, geralmente causado por aplicação de *stress* (ou tensão) ou por deposição ou *annealing* de alguma liga desordenada em campo magnético ao criar alguma estrutura em microescala. A tensão em um material magnético muda a anisotropia magnetocristalina e pode, assim, alterar a direção da magnetização. Esse efeito é o inverso da *magnetostricção*, que é o fenômeno de alteração nas dimensões de uma amostra em função da direção e intensidade do campo magnético aplicado.

3.4 Superparamagnetismo

De certo modo, o superparamagnetismo é semelhante ao paramagnetismo. No paramagnetismo, como vimos, há um limite de saturação de magnetização dependendo do campo aplicado. Geralmente, a saturação de um paramagneto é alcançada em campos intensos devido à baixa susceptibilidade magnética desse tipo de material. O superparamagnetismo aparece em pequenas nanopartículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, cujos raios médios são $R < 10 \text{ nm}$. Em nanopartículas suficientemente pequenas, a magnetização pode mudar de direção aleatoriamente sob a influência da temperatura, pois a barreira de energia da magnetização reversa é da ordem de $k_B T$. O tempo típico entre duas inversões (ou *flips*) é chamado de tempo de relaxamento de Néel. Na ausência de um campo magnético externo, quando o tempo utilizado para medir a magnetização das nanopartículas é muito maior que o tempo de relaxação de Néel, sua magnetização parece ser em média nula (dizemos que estão no estado superparamagnético). Nesse estado, um campo magnético externo é capaz de magnetizar as nanopartículas, de forma semelhante a um paramagneto. No entanto, sua susceptibilidade magnética é muito maior do que a dos paramagnetos.⁴¹

O momento magnético de uma nanopartícula geralmente possui apenas duas orientações estáveis antiparalelas entre si, separadas por uma barreira de energia, devido à sua anisotropia e caracteriza assim uma quebra espontânea de simetria. As orientações

estáveis definem o chamado eixo fácil das nanopartículas. Em dada temperatura, há certa probabilidade da magnetização virar e inverter sua direção (tempo de relaxação de Néel para certa flutuação de temperatura). A média temporal para dois *flips* é chamada de τ_N e dada por:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (3.4.53)$$

onde τ_0 é o tempo característico do material para inverter a magnetização naturalmente (tipicamente entre 10^{-9} e 10^{-10} segundos); $\Delta = K_u V$ é a barreira de energia associada à magnetização movendo-se de sua direção inicial de eixo fácil, através de um "plano duro", para a outra direção de eixo fácil (K_u é a densidade de energia anisotrópica e V é o volume).³⁸ Nota-se que o tempo de relaxação de Néel é uma função exponencial do volume de grão, o que explica porque a probabilidade de inversão torna-se rapidamente desprezível para materiais macroscópicos ou grandes partículas. Tais condições nos leva a concluir que, para um tempo de medida τ_m suficientemente longo, ou seja $\tau_m \gg \tau_N$, a magnetização de uma nanopartícula simples deverá inverter inúmeras vezes durante o processo e isso resultará em uma média de magnetização zero nesse tempo. Esse fato caracteriza a partícula em seu estado superparamagnético. Por outro lado, sendo o tempo de medida muito menor que o tempo de relaxação de Néel, não ocorrerá o *flip* de sua magnetização e ela será a mesma do início da medição, causando um bloqueio em seu estado inicial. Nesse caso, a transição entre os estados de bloqueio e superparamagnético ocorre quando $\tau_m = \tau_N$. Em experimentos típicos é comum utilizar $\Delta/k_B T \approx 25$,⁴² o que corresponde a $\tau_N \approx 70$ s, que caracteriza um tempo necessário para realização de uma medida.

Experimentalmente, a medida de tempo é mantida constante, porém a temperatura é variada. Com isso, a transição entre os estados bloqueado e superparamagnético é obtido como função da temperatura. Nesse caso, a temperatura de bloqueio é dada por:

$$T_B = \frac{\Delta}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (3.4.54)$$

A equação 3.4.54, portanto, representa a temperatura abaixo da qual a partícula estará bloqueada, ou seja, ao efetuar uma medida de temperatura abaixo de T_B obtém-se uma magnetização diferente de zero. Ilustrativamente, para partículas de cobalto (uniaxial ferromagnético) com certos raios, a tabela 3.2 mostra os tempos de relaxação à temperatura ambiente (300 K). De um modo geral, a temperatura de bloqueio T_B não tem uma transição nítida e depende de uma escala de tempo de medida com a qual é usada para decidir se tal partícula está ou não bloqueada. A figura 3.4 mostra uma linha escalar de temperatura de uma nanopartícula magnética e suas transições de comportamento com o aumento da temperatura. Com isso, na região de superparamagnetismo $T_B < T < T_C$ a partícula se comporta semelhantemente ao paramagnetismo de Langevin, porém com um momento

Raio (nm)	Temperatura (K)	Tempo de relaxação
3,0	300	1,9 ms
3,5	260	332 s
3,5	300	10 ms
3,5	340	0,6 s
4,0	300	223 ms

Tabela 3.2: Tempos de relaxação superparamagnética para partículas de cobalto em função de seus raios médios e da temperatura. Dados extraídos de *Coey* (2010).³⁸



Figura 3.4—Comportamento magnético de uma nanopartícula magnética em função de sua temperatura, onde T_B é a temperatura de bloqueio e T_C é a temperatura de Curie. A transição na temperatura de bloqueio depende da escala de tempo das medidas.

magnético clássico gigante.

Quando um campo magnético externo H é aplicado a um conjunto de nanopartículas superparamagnéticas, seus momentos magnéticos tendem a se alinhar ao longo do campo aplicado, levando a uma magnetização líquida. A curva de magnetização do conjunto, ou seja, a magnetização em função do campo aplicado, é uma função crescente reversível em forma de "S". Esta função é um tanto complexa, mas pode ser simplificada em alguns casos. Se todas as partículas são idênticas (mesma barreira de energia e mesmo momento magnético), seus eixos fáceis estão todos orientados paralelamente ao campo aplicado e a temperatura é baixa o suficiente ($T_B < T \lesssim 0,1\Delta/k_B$), então a magnetização do grupo de partículas é da por:

$$M(H) \approx n\mu \tanh\left(\frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}\right) \quad (3.4.55)$$

onde n é a densidade de nanopartículas na amostra e μ é o momento magnético de uma nanopartícula. Porém, se todas as partículas são idênticas e a temperatura é alta o suficiente ($T \gtrsim \Delta/k_B$), então, independentemente das orientações dos eixos fáceis, a magnetização das partículas será:

$$M(H) \approx n\mu L\left(\frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}\right) \quad (3.4.56)$$

onde $L = L(x)$ é a função de Langevin dada pela equação 3.2.21. Com isso, a inclinação inicial da função $M(H)$ é a susceptibilidade magnética χ da amostra, que para os casos

citados acima será $\chi_m = n\mu^2\mu_0/k_B T$ para o 1º caso e $\chi_m = n\mu^2\mu_0/3k_B T$ para o 2º caso.

Apenas para efeito ilustrativo, a figura 3.5 compara o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado a quatro diferentes amostras hipotéticas.

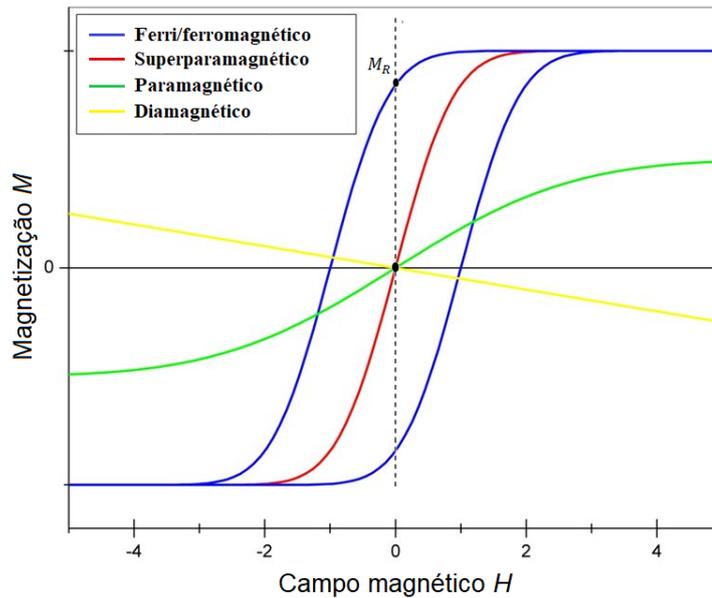


Figura 3.5—Curvas comparativas de diferentes respostas magnéticas pra certo campo magnético aplicado para substâncias hipotéticas.

Partículas não pequenas o suficiente para serem excitadas termicamente sobre a barreira de potencial podem ainda exibir flutuações espontâneas de seu momento magnético em torno de seu mínimo de energia. Ao considerar a energia anisotrópica uniaxial igual a energia de flutuação térmica, têm-se que $\Delta \sin^2 \theta = k_B T$, onde $\Delta = K_u V$. Pode-se verificar que para pequenos desvios angulares médios na magnetização temos $\theta \approx (k_B T / \Delta)^{1/2}$. Nesse caso, expandindo $\cos \theta \approx 1 - \theta^2/2$, a magnetização da partícula será $M = M_S \cos \theta \approx M_S (1 - \theta^2/2)$. Com isso, percebe-se que há uma diminuição da magnetização que varia linearmente com a temperatura devido às excitações coletivas. Logo teremos:

$$M \approx M_S \left(1 - \frac{k_B T}{2\Delta} \right) \quad (3.4.57)$$

Como $\Delta = K_u V$ é a energia anisotrópica associada à partícula, vemos que para nanopartículas suficientemente menores a magnetização tende a zero. De acordo com Coey (2010),³⁸ para partículas maiores que 10 nm, essas flutuações termicamente excitadas são esperadas com interações de troca ferromagnéticas.

Para experimentos típicos, como mostrado por Bertran (2020),⁴² vimos que $\Delta/k_B T \approx 25$. Com isso, um volume crítico superparamagnético para nanopartículas pode ser dado por:

$$V_c^{spm} \approx \frac{k_B T}{K_u} \quad (3.4.58)$$

O fato de se determinar um volume crítico das partículas, bem como temperatura de bloqueio entre outras propriedades mostram como tais propriedades dependem das dimensões das partículas.

3.5 Histerese e coercividade

De um modo simples, podemos dizer que a histerese magnética é o processo em que um material ferri ou ferromagnético (FM) tem sua magnetização alterada mediante aplicação de um campo magnético externo. Materiais FM tendem a conservar a magnetização mesmo após a retirada do campo (H_{ext}). Tais sistemas podem apresentar diferentes níveis de histerese, ou seja, são capazes de manter parte ou a totalidade da orientação dos domínios magnéticos em seu interior quando $H_{ext} = 0$. Esses diferentes níveis dependem de vários fatores, como os momentos magnéticos de cada domínio ou de multidomínios, da anisotropia uniaxial, da temperatura, etc.

A histerese surge controlando-se a intensidade e a direção de um campo externo que atravessa um material FM. O campo faz com que os domínios magnéticos alinhem os dipolos magnéticos dos átomos com o campo magnético externo. O alinhamento desses pequenos domínios magnéticos produz um campo magnético resultante não nulo, induzido no interior do material. A figura 3.6(a) mostra um ciclo de histerese de um material FM hipotético. Nesse ciclo, com a aproximação da amplitude máxima do campo aplicado, cada vez mais domínios magnéticos se alinham, atingindo a máxima magnetização (M_S) - ponto onde ocorre a saturação da curva. Após a saturação do campo magnético interno, diminui-se gradualmente o campo magnético externo, entretanto a curva de magnetização percorre um caminho diferente, uma vez que uma grande parte dos domínios magnéticos mantém-se na mesma direção mesmo quando o campo externo se torna nulo. O campo magnético que permanece no material após o campo externo cessar é chamado de campo remanente ou magnetização remanente (M_R).

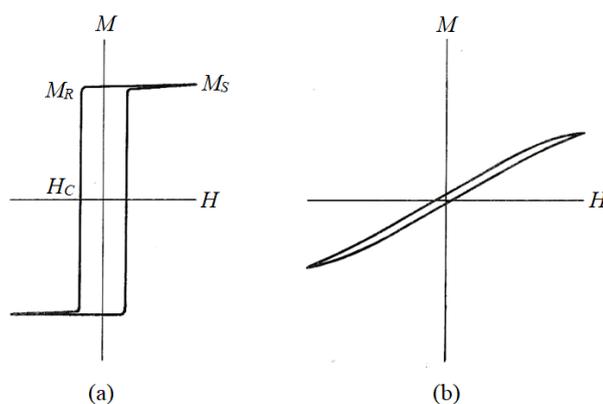


Figura 3.6—Loop de histerese de um material uniaxial hipotético mostrando o campo aplicado paralelo ao eixo fácil, em (a) e campo normal ao eixo fácil, em (b). Modificado de *Cullity et al* (2011).⁴³

De um modo geral, a magnetização de uma substância FM não depende apenas do campo aplicado, mas também de sua "história" magnética.³⁰ Na figura 3.6 está representado um campo magnético H aplicado a um material com forte anisotropia (proveniente de algum tipo que citamos na seção 3.3) Em (a), o campo aplicado é paralelo ao eixo de magnetização fácil. Nesse caso, as paredes de domínio do material são paralelas ou antiparalelas ao eixo fácil. A magnetização reversa a partir da saturação em uma direção até a saturação na outra, ocorre quase inteiramente por movimento dessas paredes. Esse salto ou diferença ocorre a um campo igual à coercividade (H_C). A magnitude de H_C depende do quanto as imperfeições cristalinas impedem o movimento da parede ou também das direções preferenciais do cristal. Na figura (b), por outro lado, o campo magnético externo é aplicado perpendicular ao eixo fácil. A mudança da magnetização M com o campo H é quase linear sobre quase todo o alcance do campo aplicado. A permeabilidade do material na direção do campo aplicado diminui e a coercividade cai drasticamente, aproximando-se de zero. Entre os extremos, eixo fácil e eixo duro, alguns parâmetros podem ser calculados ou previamente determinados em função do ângulo em relação ao eixo fácil, como por exemplo, a magnetização remanente (M_R) e de saturação (M_S), obviamente dependendo da constante de anisotropia K_u .⁴³

A coercividade é uma das propriedades de maior interesse das nanopartículas. Ela pode ser muito alta para pequenas intensidades de campo magnético aplicado e, muitas vezes, maior que a resposta do caso *bulk*. A coercividade está diretamente associada às dimensões das partículas. Seu valor possui um máximo dependendo do tamanho da partícula e depois diminui com o aumento de suas dimensões. Partículas pequenas possuem domínios singulares e, a partir de certo valor de suas dimensões, passam a ter multidomínios separados por paredes de potencial (paredes de domínio) e um valor maior de energia será necessário para girar seus momentos magnéticos individuais. Abaixo de certo valor de diâmetro a coercividade tende a zero, no entanto, existe um valor de diâmetro máximo (D_{max}), o qual não é bem definido, onde a coercividade é máxima.⁴⁴ A figura 3.7 mostra o comportamento da coercividade em função do diâmetro de uma partícula. Partículas abaixo do diâmetro crítico d_c tendem a desmagnetizar facilmente, levando a um comportamento superparamagnético (SPM), como discutimos. Acima de D_{max} , as partículas possuem diâmetros suficientes para formarem multidomínios separados por paredes de domínios. *Cullity and Graham* (2011)⁴³ mostram que se considerarmos apenas a anisotropia de forma para as partículas magnéticas podemos estimar a coercividade H_C , definindo a chamada fração de empacotamento p , que é definida como sendo a fração de volume de partículas magnéticas em um dado agrupamento. A variação dessas duas grandezas depende do tipo de anisotropia presente. Considerando a anisotropia de forma, a coercividade H_C decai com o aumento da fração de empacotamento p e a relação é dada por:

$$H_C(p) = H_C(0) (1 - p) \quad (3.5.59)$$

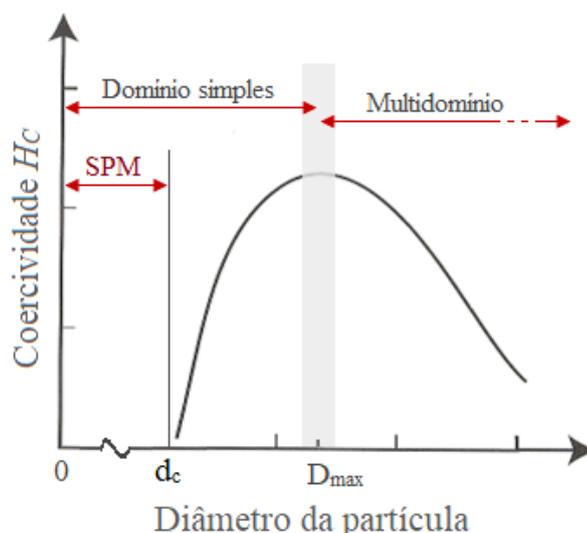


Figura 3.7—Comportamento gráfico da variação natural da coercividade H_C em função do diâmetro de uma partícula hipotética. Modificado de *Spaldin* (2003).⁴⁴

onde $H_C(0)$ é a coercividade de uma partícula isolada, ou seja, $p = 0$. Essa relação possui origem empírica. Uma dedução teórica a respeito deveria levar em consideração as outras variáveis omitidas. Contudo, possui boa aproximação para valores pequenos de p .

3.6 Efeitos magneto-ópticos

Efeitos magneto ópticos começaram a ser estudados por Michael Faraday em 1845, o qual demonstrou que quando uma luz polarizada passa através de um material transparente imerso em um campo magnético \vec{B} , sua polarização sofre uma determinada rotação θ_F em relação ao seu plano original, quando emergida. Tal comportamento conhecido como **Efeito Faraday** teve um enorme volume de estudos desde então e possui enorme aplicabilidade nas tecnologias que surgiram a partir do século 20. Enquanto o efeito Faraday descreve o comportamento da polarização da luz quando transmitida através de um material, o **Efeito Kerr** magneto-óptico descreve o comportamento da luz após a reflexão em uma superfície magnetizada. Esse fenômeno foi descoberto por John Kerr em 1877. A análise de Kerr mostrou que a luz, após ser refletida por uma superfície plana e polida de um material magnético, sofre certa rotação θ_k em seu plano de polarização e em sua elipticidade ϵ_k . A figura 3.8 ilustra os dois fenômenos ópticos citados.

A natureza desses efeitos está relacionada à interação spin-órbita. Em geral esse fenômeno pode ser estudado utilizando as ferramentas do eletromagnetismo clássico, apesar da natureza quântica das interações. Para uma análise bem mais rigorosa deve-se lançar mão da teoria da perturbação e dispersão quântica, porém o tratamento clássico nos dará boa aproximação,⁴⁷ sobretudo para materiais não magnéticos. De uma forma

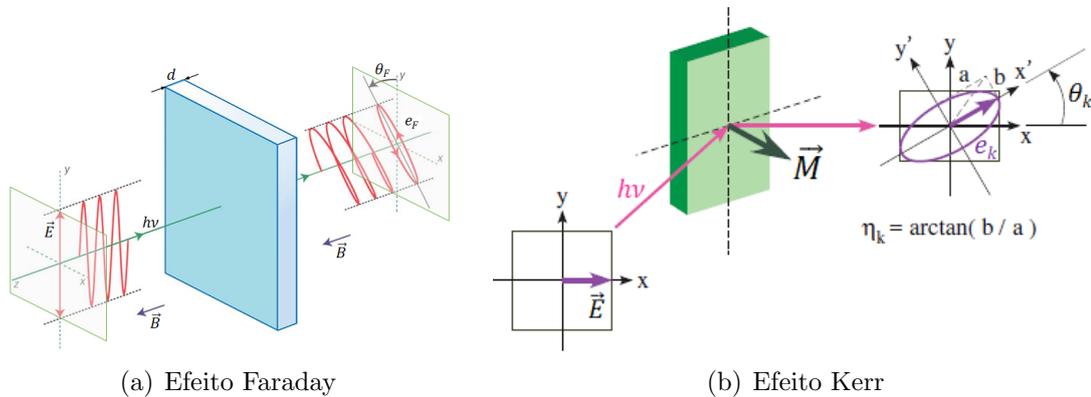


Figura 3.8—Esquema ilustrativo dos efeitos Faraday (a) e Kerr (b). Os feixes transmitido e refletido, têm suas polarizações giradas em ângulos θ_F e θ_k , respectivamente. Em (a), modificado de *Crassee et al* (2011)⁴⁵ e em (b) de *Yamamoto e Matsuda* (2017).⁴⁶

geral, luz circularmente polarizada incidente em um material sofrerá alterações, tanto na componente transmitida da luz quanto na refletida. As alterações na polarização podem ser de excentricidade e/ou rotativa.

No **efeito Faraday**, o ângulo de rotação da polarização após ser transmitida através do material é dada por $\theta_F = \mathcal{V}Bd$,⁴⁸ onde d é a espessura do material (veja figura 3.8), $B = |\vec{B}|$ é o fluxo de densidade magnética e \mathcal{V} é a chamada constante de Verdet, que pode ser representada por:

$$\mathcal{V} = \frac{e}{2m_e c} \lambda \frac{dn}{d\lambda} \quad (3.6.60)$$

onde e , m_e , c e λ são carga e massa do elétron, velocidade da luz e comprimento de onda da luz, respectivamente e $dn/d\lambda$ é a taxa de variação da refração em respeito ao comprimento de onda da luz.²⁷ Nesse caso, o material pode ser tratado como tendo birrefringência e portanto, uma diferença entre os índices de refração nos sentidos opostos da polarização circular, causando a rotação na polarização. Tais índices de refração são afetados pela frequência de Larmor ν_L , de modo que $n_e = n(\nu - \nu_L)$ e $n_d = n(\nu + \nu_L)$, onde n_e e n_d são os índices devido à esquerda e à direita respectivamente e n é o índice de refração do material. As mudanças de fase devido às polarizações circulares esquerda e direita são, respectivamente $\phi_e = (n_e d/\lambda)/2\pi$ e $\phi_d = (n_d d/\lambda)/2\pi$. Se o ângulo de rotação Faraday da polarização é $\theta_F = (\phi_e - \phi_d)/2$, temos que:

$$\theta_F = \frac{d}{4\pi\lambda} (n_e - n_d) \quad (3.6.61)$$

No **efeito Kerr**, a interação entre a onda eletromagnética e os elétrons do meio é descrito microscopicamente através da interação *spin*-órbita que acopla o *spin* do elétron do meio com a perturbação causada pelo campo magnético. Quando uma luz linearmente polarizada incide sobre uma amostra não magnetizada ela é refletida elipticamente polarizada. Se

tal amostra é magnetizada, ocorre uma mudança na elipticidade e uma rotação do eixo maior da elipse, ambas proporcionais à magnetização sofrida. Classicamente podemos dizer que o campo elétrico da luz incidente provoca alteração no índice de refração do meio, tornando-o birrefringente, como citamos anteriormente de forma semelhante ao efeito Faraday, sendo que $\Delta n = \lambda K E^2$, onde K é a constante Kerr e E é o módulo do campo elétrico.

Através das equações de Maxwell (3.0.1 e 3.0.2) pode-se chegar ao tensor permissividade elétrica do meio, a propriedade responsável pelo efeito Kerr. Essas relações levam aos campos \vec{D} e \vec{B} mostradas nas equações 3.0.3. Delas, podemos tirar que:

$$\vec{D} = \epsilon_0(1 + \tilde{\chi}_e)\vec{E} = \tilde{\epsilon}\vec{E} \quad (3.6.62)$$

e também:

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \tilde{\chi}_m)\vec{H} = \tilde{\mu}\vec{H} \quad (3.6.63)$$

em que $\vec{P} = \epsilon_0\tilde{\chi}_e\vec{E}$ e $\vec{M} = \tilde{\chi}_m\vec{H}$ (equação 3.2.27), onde $\tilde{\chi}_e$, $\tilde{\chi}_m$, $\tilde{\mu}$ e $\tilde{\epsilon}$ são os tensores susceptibilidade elétrica, magnética, permeabilidade magnética e permissividade elétrica do meio. O tensor permissividade elétrica está diretamente relacionado com a magnetização da seguinte forma:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon[1 + \tilde{\chi}_e(\vec{M})] \quad (3.6.64)$$

De acordo com *Višnovský* (1986)⁴⁹ a magnetização degenera os níveis de energia dos estados fundamental ou excitado nas transições ópticas, de modo que os componentes matriciais do tensor permissividade elétrica podem ser representados como:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(0)} + \Delta\varepsilon_{ij}(\vec{M}) \quad (3.6.65)$$

Nesse caso, o segundo termo $\Delta\varepsilon_{ij}(\vec{M}) \ll \varepsilon_{ij}^{(0)}$ pode ser expandido usando a teoria da perturbação. Logo podemos representar os componentes do tensor permissividade elétrica como sendo:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(0)} + \left[\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial M_k} \right]_{\vec{M}=0} M_k + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \varepsilon_{ij}}{\partial M_k \partial M_l} \right]_{\vec{M}=0} M_k M_l + \dots \quad (3.6.66)$$

que pode ser reescrito como:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(0)} + K_{ijk}M_k + G_{ijkl}M_kM_l + \dots \quad (3.6.67)$$

onde os valores K_{ijk} são os componentes do chamado tensor linear magneto-óptico de terceira ordem e G_{ijkl} são os componentes de um tensor de quarta ordem. Os termos acima de terceira ordem podem ser desprezados ($G_{ijkl} \cong 0$ ou acima). Além disso, todos os termos K_{ijk} são iguais para simetria cúbica e nesse caso $K_{ijk} = K$. Por outro lado,

$$K_{iii} = K_{jjj} = K_{kkk} = 0.$$

Assim, podemos escrever a permissividade elétrica do meio como sendo $\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}^{(0)} + K\vec{M}$ e dessa forma a equação 3.6.62 pode ser reescrita como sendo uma interpretação para a força de Lorentz com o campo oscilante no sentido da força, resultando em uma contribuição ao vetor deslocamento elétrico dado por:

$$\vec{D} = \tilde{\varepsilon}^{(0)}\vec{E} + K(\vec{M} \times \vec{E}) \quad (3.6.68)$$

onde $\tilde{\varepsilon} \cong \tilde{\varepsilon}^{(0)}$. Para meios isotrópicos onde $\vec{M} = 0$, a equação acima torna-se o vetor deslocamento elétrico com permissividade elétrica ε . O produto vetorial $\vec{M} \times \vec{E}$ é dado pela matriz:

$$\vec{M} \times \vec{E} = \begin{bmatrix} M_y E_z - M_z E_y \\ M_z E_x - M_x E_z \\ M_x E_y - M_y E_x \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -M_z & M_y \\ M_z & 0 & -M_x \\ -M_y & M_x & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.6.69)$$

Portanto, a equação 3.6.68 pode ser escrita na forma tensorial como sendo:

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} + K \begin{pmatrix} 0 & -M_z & M_y \\ M_z & 0 & -M_x \\ -M_y & M_x & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = \tilde{\varepsilon}\vec{E} \quad (3.6.70)$$

Podemos usar a constante magneto-óptica (ou constante de Voigt) conhecida por $Q = -iKM_S/\varepsilon$, onde Q é uma constante magneto-óptica específica de cada material e também considerar que $m_{x,y,z} = M_{x,y,z}/M_S$, onde $m_{x,y,z}$ é a magnetização relativa em uma dada direção.⁵⁰ Com isso, substituindo esses valores na equação 3.6.70, obtemos finalmente a matriz do tensor permissividade elétrica:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & -im_z Q & im_y Q \\ im_z Q & 1 & -im_x Q \\ -im_y Q & im_x Q & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6.71)$$

Os valores de Q serão específicos para materiais diferentes e além disso, apresentará valores distintos para cada direção de magnetização, no caso de materiais anisotrópicos. Para materiais não magnéticos, $Q = 0$.⁵¹

Vamos considerar uma luz monocromática propagando através de um polarizador, cuja orientação forma um ângulo θ com a direção do plano de incidência e reflexão (veja a figura 3.9).

Nesse caso o campo elétrico da luz pode ser escrito como $\vec{E} = E_0 \sin \theta \hat{s} + E_0 \cos \theta \hat{p}$, onde \hat{s} e \hat{p} são vetores unitários que representam as direções da luz polarizada perpendicular e paralela ao plano de incidência, respectivamente e θ o ângulo entre o eixo de polarização

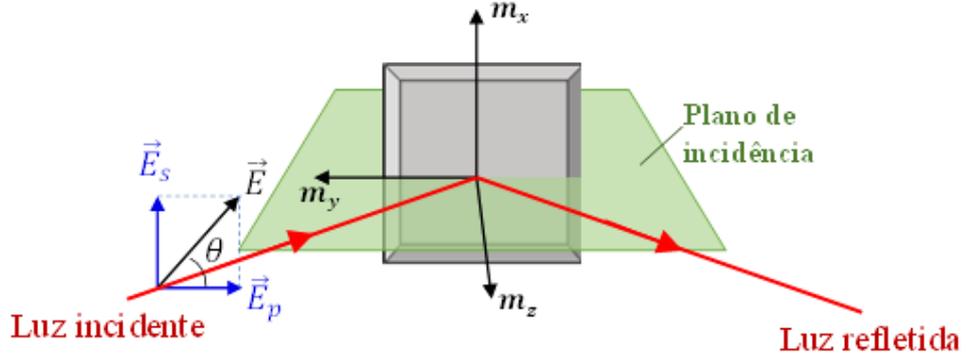


Figura 3.9—Representação esquemática da interação magneto-óptica com a amostra, onde $m_{x,y,z}$ representa a magnetização em cada direção cartesiana e \vec{E} é o campo elétrico da luz incidente.

e a direção \hat{p} . Nesse caso, podemos definir as rotações θ_s e θ_p em termos da rotação Kerr ϕ e da elipticidade Kerr e_k :

$$\theta_s = \phi_s + ie_{ks} = \frac{r_{ps}}{r_{ss}} \quad e \quad \theta_p = \phi_p + ie_{kp} = \frac{r_{sp}}{r_{pp}} \quad (3.6.72)$$

onde r_{ij} representam os coeficientes de Fresnel.⁵² Após passar pelo polarizador, a luz incide na amostra e é refletida. Se considerarmos as amplitudes dos campos elétricos E_p e E_s com as ondas incidente i e refletida r na amostra, podemos chegar na matriz de reflexão de Fresnel (\tilde{S}):

$$\begin{pmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{pmatrix} = \tilde{S} \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{pmatrix} \quad (3.6.73)$$

Os coeficientes da matriz de Fresnel estão relacionados com a componente tangencial do campo elétrico e da componente normal do campo magnético e os raios refletido e incidente. Usando o tensor permissividade elétrica encontrado na equação 3.6.71, *G. Gomes* (2009)⁵³ determinou os coeficientes da matriz de Fresnel:

$$r_{ss} = \frac{\mu_2 n_1 \cos \theta_1 - \mu_1 n_2 \cos \theta_2}{\mu_2 n_1 \cos \theta_1 + \mu_1 n_2 \cos \theta_2} \quad (3.6.74)$$

$$r_{pp} = \frac{\mu_1 n_2 \cos \theta_1 - \mu_2 n_1 \cos \theta_2}{\mu_1 n_2 \cos \theta_1 + \mu_2 n_1 \cos \theta_2} + \frac{2i\mu_1\mu_2 n_1 n_2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 m_x Q}{\mu_1 n_2 \cos \theta_1 + \mu_2 n_1 \cos \theta_2} \quad (3.6.75)$$

$$r_{ps} = -\frac{i\mu_1\mu_2 n_1 n_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 + m_z \cos \theta_2) Q}{(\mu_1 n_2 \cos \theta_1 + \mu_2 n_1 \cos \theta_2)(\mu_2 n_1 \cos \theta_1 + \mu_1 n_2 \cos \theta_2) \cos \theta_2} \quad (3.6.76)$$

$$r_{sp} = \frac{i\mu_1\mu_2 n_1 n_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 - m_z \cos \theta_2) Q}{(\mu_1 n_2 \cos \theta_1 + \mu_2 n_1 \cos \theta_2)(\mu_2 n_1 \cos \theta_1 + \mu_1 n_2 \cos \theta_2) \cos \theta_2} \quad (3.6.77)$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos meios, μ_1 e μ_2 são as permeabilidades magnéticas dos meios, θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e refração, respectivamente, m_x , m_y e m_z são as magnetizações relativas aos eixos direcionais e $Q = Q' + iQ''$ é a constante magneto-óptica complexa.

Na técnica experimental do efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) é possível se obter a intensidade do sinal refletido na amostra, relativa aos coeficientes da matriz de Fresnel, chamada aqui de intensidade Kerr, como veremos no próximo capítulo. O Experimento MOKE possui diferentes configurações dependendo do ângulo direcional do campo magnético aplicado à amostra composta por um filme fino magnético. As configurações mais comuns são: longitudinal ou L-MOKE, quando a direção do campo magnético aplicado \vec{H} é paralela à direção do plano de incidência/reflexão e paralela à superfície da amostra; transversal ou T-MOKE, quando a direção do campo aplicado é perpendicular ao plano de incidência/reflexão e paralela à superfície da amostra; polar ou P-MOKE, quando a direção do campo aplicado é na direção normal ao plano da amostra.

Capítulo 4

Técnicas experimentais

4.1 Microscopia de varredura por tunelamento - STM

A técnica STM (Scanning Tunneling Microscope) ou microscopia de varredura por tunelamento tornou-se, a partir dos anos de 1980, uma poderosa ferramenta de análise e caracterização de estruturas atômicas, sobretudo de superfícies.⁵⁴ A partir do desenvolvimento do STM permitiu-se analisar de modo bem mais aprofundado as características de superfície de filmes finos, sobretudo em ambientes não reativos, como em ultra alto vácuo (UHV).

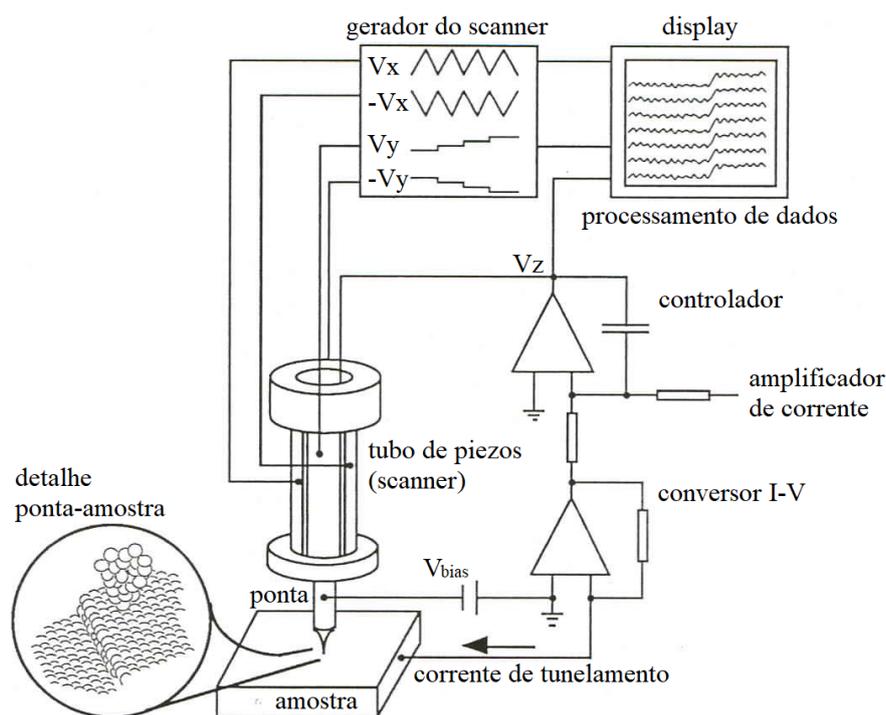


Figura 4.1—Esquema simplificado da técnica STM desde a geração da corrente de tunelamento até o processamento dos dados. No detalhe, a ponta "varrendo" a superfície da amostra. Modificada de www.dpbspgcollege.in/onlineclasses/LabSTM.pdf.⁵⁵

A topografia de superfície pode ser avaliada por STM através da aplicação de uma tensão (V_{bias}) entre uma ponta e a amostra, e a observação de uma corrente de tunelamento que surge entre a ponta e a superfície da amostra (de material condutor elétrico) a uma distância que pode chegar a 10 \AA entre eles e pode ser estabilizada em até $0,2 \text{ \AA}$, de acordo com *Binnig et al.*⁵⁴

Na técnica STM existem dois principais modos de operação. O primeiro é conhecido como "modo de corrente constante" em que a ponta varre sobre a superfície variando a distância ponta-superfície de modo a manter a corrente constante. O outro modo operado por STM - "altura constante" - a distância entre a ponta e a amostra é mantida constante e monitora-se a variação da corrente de tunelamento.⁵⁶ Esse segundo modo é útil para se avaliar a estrutura eletrônica da superfície do substrato em questão, além de fenômenos relacionado a transporte e função trabalho.

4.1.1 Princípios físicos

Em um metal, os níveis eletrônicos são preenchidos até o nível de Fermi E_F (energia de Fermi). Para retirar um elétron do metal, o montante de energia adicional é chamado de função trabalho ϕ (veja a figura 4.2).

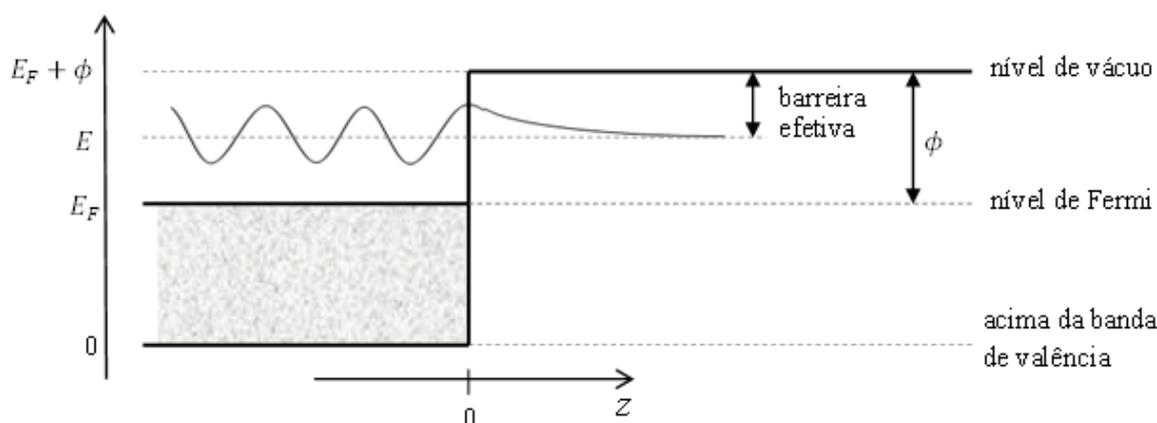


Figura 4.2—Ilustração gráfica da barreira de potencial com altura de $E_F + \phi$ e com energia abaixo do topo para um condutor.⁵⁵

Quando a amostra e a ponta de prova estão próximas, existe uma região muito estreita de espaço vazio entre eles. Em ambos os lados, os elétrons estão presentes até os níveis de Fermi (figura 4.3). Nesse caso, eles devem superar a barreira da energia do vácuo para atravessar. Porém, se a distância entre a amostra e a ponta é pequena o suficiente, elétrons podem "tunelar" através da barreira de vácuo.⁵⁷ Quando uma tensão de bias V é aplicada entre a amostra e a ponta, o efeito de tunelamento quântico resulta em uma corrente eletrônica (p.ex. da ponta para a amostra), devido a um desnível energético eV entre as energias de Fermi de ambos os metais. Essa é a corrente de tunelamento.

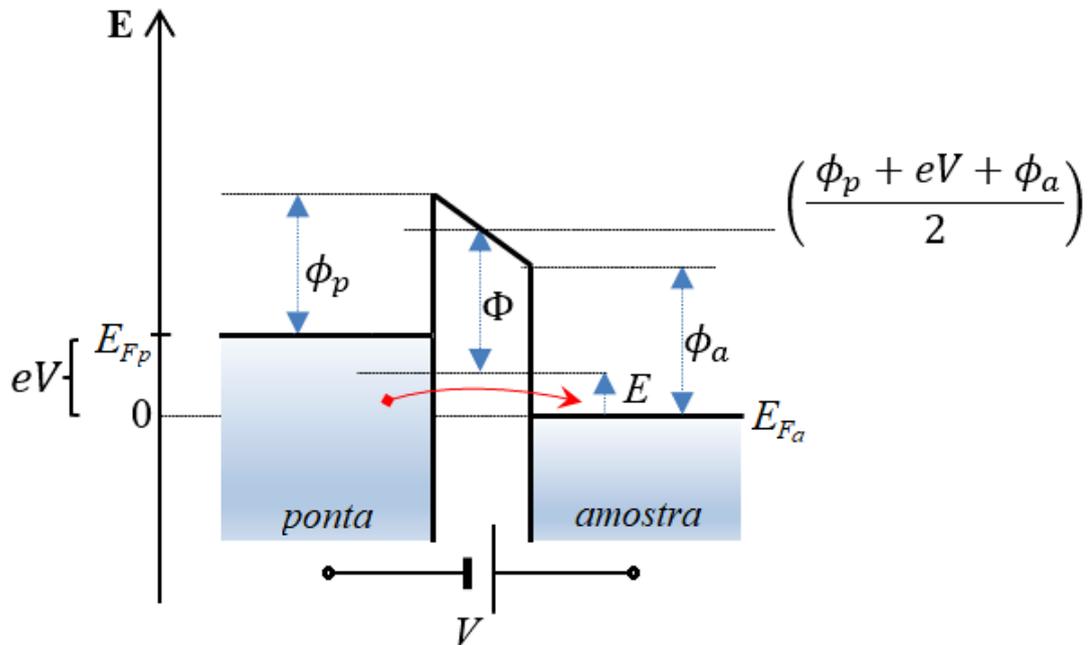


Figura 4.3—Esquema gráfico dos níveis de energia da amostra e da ponta em função da distância, onde uma tensão de bias aplicada V gera um desnível de energia eV entre os níveis de Fermi E_{Fp} da ponta e E_{Fa} da amostra o suficiente para gerar uma corrente de tunelamento entre elas (representado simbolicamente pela seta vermelha). As funções trabalho da ponta e da amostra são ϕ_p e ϕ_a , respectivamente, enquanto Φ é função trabalho efetiva.

A ponta metálica fina é trazida a uma distância d (de alguns poucos Angstroms) da superfície da amostra, onde a superposição das funções de onda dos elétrons de ambos os lados é suficiente para ocorrer o tunelamento de elétrons.⁵⁷ Com a tensão de *bias* aplicada, a corrente eletrônica de tunelamento possui uma dependência exponencial com a distância entre a ponta e a amostra dada por

$$I(d) \propto \exp(-k d) \quad (4.1.1)$$

onde k é uma constante que depende da função trabalho efetiva do metal Φ .

Experimentalmente nota-se que a corrente aumenta consideravelmente com uma pequena diminuição da distância da ponta para a amostra. Para um valor típico de função trabalho (4 eV) para um metal, a corrente de tunelamento reduz a um fator 10 para todo $0,1 \text{ nm}$ aumentado em d . Isso significa que ao longo de um diâmetro atômico típico ($\sim 0,3 \text{ nm}$), a corrente de tunelamento muda de um fator 1000. Isso faz com que o STM seja muito sensível a vibrações e ruídos. A corrente de tunelamento depende fortemente da distância que é regulada pela contribuição do último átomo da ponta e o átomo mais próximo da amostra, como mostrado em detalhe na figura 4.4.

O STM não sonda posições nucleares diretamente. Em vez disso, sonda densidade de elétrons, isto é, o tamanho de todo o átomo. A aplicação de uma tensão negativa na amostra produz tunelamento de elétrons a partir dos estados ocupados até a superfície

dos estados não ocupados da ponta. Mantendo a corrente de tunelamento constante, enquanto a ponta escaneia a superfície, a altura da ponta segue um contorno de densidade de estados locais constante.⁵⁸

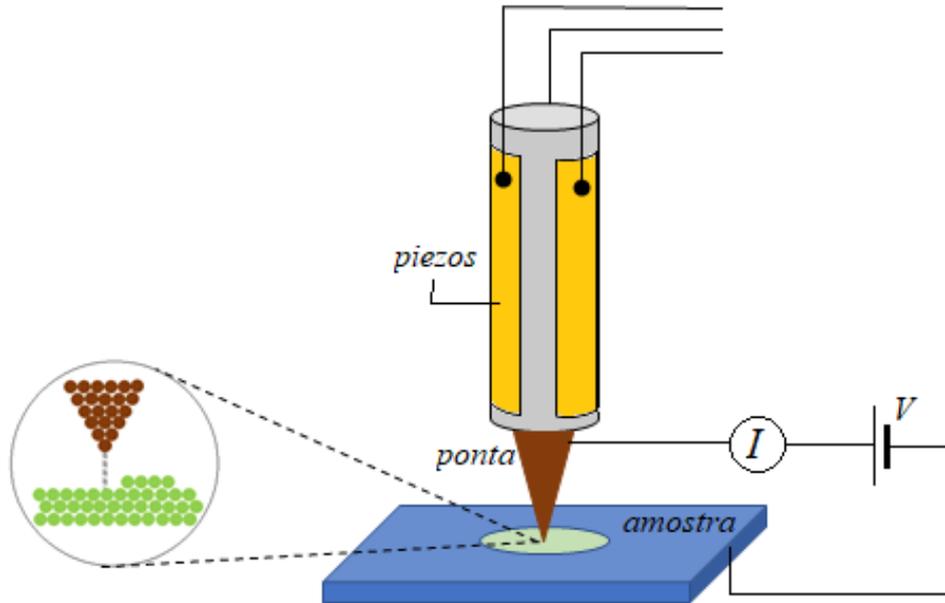


Figura 4.4—Esquema simplificado da ponta de varredura do STM guiada por piezoelétricos sobre a amostra, onde um potencial aplicado gera uma corrente de tunelamento que flui a partir do último átomo da ponta para o átomo mais próximo da amostra, como mostrado em detalhe.

4.1.2 Base teórica

A partir de uma superfície condutora uma barreira de potencial é estabelecida em função de uma distância z , como mostrado da figura 4.2.

Nesse caso, a barreira de potencial será dada por:⁵⁸

$$V(z) = \begin{cases} 0, & \text{se } z < 0 \\ E_F + \phi, & \text{se } z \geq 0 \end{cases} \quad (4.1.2)$$

onde ϕ sendo a função trabalho do material condutor. A solução para a equação de Schrödinger $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z) \psi(z) = E \psi(z)$ com energia E abaixo do topo e na condição onde $z \geq 0$, é do tipo:

$$\psi(z) = Ae^{-\kappa(E)z} + Be^{\kappa(E)z} \quad (4.1.3)$$

onde A e B são constantes complexas.⁵⁹ Com as condições dadas, têm-se que:

$$\kappa(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \quad (4.1.4)$$

onde κ é o fator de decaimento e $(E_F + \phi - E)$ é a altura efetiva da barreira (veja na figura 4.2). Podemos obter um valor aproximado para o fator de comprimento inverso de decaimento κ , tomando $E = E_F$ e $\phi = 4,5eV$ (para um metal típico), conhecendo-se a massa do elétron m e a constante de Planck \hbar . Nesse caso, obtemos

$$\kappa(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \approx 0,11 \text{ nm}^{-1} = 1,1 \text{ \AA}^{-1} \quad (4.1.5)$$

Podemos expressar a corrente como dada pela superposição entre as funções de onda da ponta do STM e da amostra ponderadas por suas densidades de estados correspondentes.⁶⁰

$$I(V) \sim \int_{E_{Fp}}^{E_{Fa}} \varrho_p(E) e^{-\kappa(E)_p} \varrho_a(E - eV) e^{-\kappa(E)_a} dE \quad (4.1.6)$$

onde ϱ_p e ϱ_a representam as densidades de estado da ponta e da amostra, respectivamente. Do lado da ponta não há elétrons que contribuem para a corrente de tunelamento para energias acima do nível de Fermi (ver figura 4.3). Para regiões abaixo do nível de Fermi da amostra, elétrons estão disponíveis em ambos os lados da junção, mas a contribuição líquida para o tunelamento é nula devido ao fato que a probabilidade de tunelamento é igual em ambas as direções. Portanto a corrente líquida para tunelamento vem da região entre as duas energias de Fermi (E_{Fp} e E_{Fa}). Nesse caso, pode-se notar que os elétrons terão uma altura média da barreira Φ dada por

$$\Phi = \frac{\phi_p + eV + \phi_a}{2} - E \quad (4.1.7)$$

Tomando $E_F = eV/2$ e $\phi = (\phi_p + \phi_a)/2$ e substituindo na equação 4.1.4, teremos

$$\kappa(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\Phi} \quad (4.1.8)$$

onde Φ é a função trabalho efetiva. Assim, a corrente efetiva de tunelamento do STM em função da posição \vec{r} de uma ponta metálica afiada em relação à amostra e do potencial relativo V entre elas será:

$$I(\vec{r}, V) \sim \int_0^{eV} \varrho_p(\vec{r}, E) \varrho_a(\vec{r}, E - eV) e^{-2\kappa(E)_a} dE \quad (4.1.9)$$

Apesar das simplificações, as características qualitativas estão de acordo com os resultados mais elaborados para cálculos tridimensionais.⁶⁰ A dependência exponencial da corrente com a distância entre a ponta e a amostra são evidentes. Teoricamente isso é previsto e a corrente é proporcional ao potencial aplicado e à densidade de estados. Com base em tais condições, uma corrente de tunelamento, levando em consideração uma avaliação

unidimensional, será dada por

$$I(r, V) = C \cdot eV \cdot e^{-\frac{2r}{\hbar} \sqrt{2m\Phi}} \quad (4.1.10)$$

onde C é uma constante, V é o potencial aplicado e, e e m são carga e massa do elétron, respectivamente, o que de fato corrobora com a equação experimental 4.1.1.

O resultado teórico previsto em 4.1.5 nos mostra a alta sensibilidade dos parâmetros em relação às perturbações externas, como pequenas oscilações na ponta, átomos presentes no ambiente, etc. Um sistema de isolamento de vibrações e medidas realizadas em ambientes de alto vácuo são necessários para a perfeita funcionalidade do STM.

A complexidade do STM é notadamente evidente quando leva-se em conta um série de fenômenos que podem ocorrer durante o processo de tunelamento, tais como tunelamento ressonante, tunelamento inelástico, efeito Zener (ocorre quando o campo elétrico produzido na aplicação da tensão inversa é suficiente para produzir a quebra de ligações covalentes, multiplicando rapidamente os portadores de carga) ou emissão de campo interno (o que pode ocorrer em junções), além de ponta com formato duplicado, causando mais de uma corrente de tunelamento^{61, 62}. Todos esses fatores dificultam a obtenção de uma expressão "correta" para a corrente de tunelamento em um STM. Métodos de tratamento semiclassicos para partículas simples são mais comuns em primeira aproximação, porém há outros processos não necessariamente unidimensionais com efeitos de muitos corpos e métodos baseados em teoria da perturbação para processos de não-equilíbrio, alguns dos quais não se obtém soluções analíticas. Em todas as aproximações, se obtém resultado similar a equação 4.1.10, com alguma outra dependência e em todas a corrente decai exponencialmente com a distância.

4.1.3 Aplicações

Um dos principais objetivos do desenvolvimento do STM está relacionado ao detalhamento atômico-estrutural de superfícies. Ao longo dos anos o STM foi aprimorado e atualizado e suas técnicas se expandiram para além física e da química. Sua aplicabilidade se tornou mais ampla, podendo inclusive ser aplicada na investigação de sistemas biológicos, tais como o DNA.⁶³

Neste trabalho, a técnica de STM será utilizada para análise do substrato e de filmes finos depositados sobre ele, de forma a revelar a topografia e a estrutura da superfície. O modelo de STM utilizado foi o Aarhus 150 - SPECS GmbH (figura 4.5) instalado em uma câmara de UHV. O equipamento encontra-se no Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies do DF-UFMG.

Na figura 4.6 pode-se verificar no detalhe a ponta de tungstênio do STM abaixo da posição da mesa onde a amostra é inserida. Um cuidado é necessário com a possível formação de ponta duplicada, pois estas podem gerar correntes e imagens também

duplicadas. Pequenos impulsos de correntes podem sanar tais problemas durante a varredura sobre os substratos.

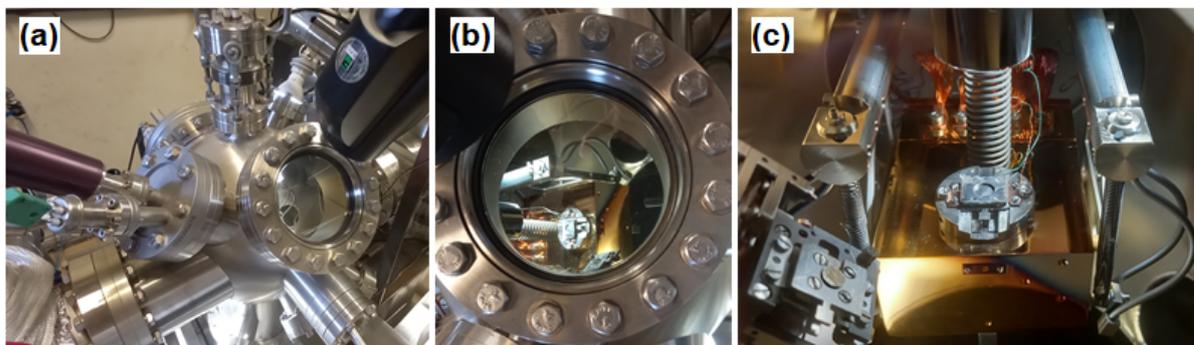


Figura 4.5—Experimento utilizando STM *in-situ*, em (a) a câmara UHV onde se encontra o STM, em (b) o detalhe da parte interna da câmara e em (c) o detalhe do porta-amostra, no qual será realizada a microscopia.

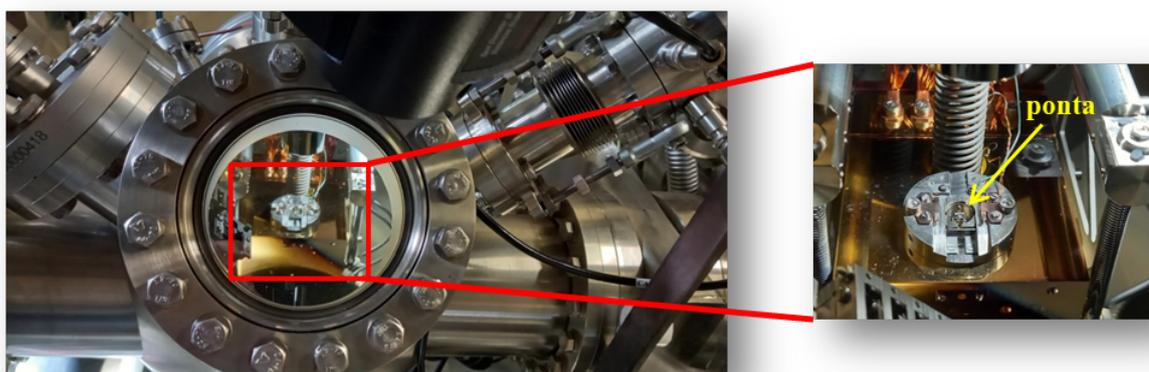


Figura 4.6—Detalhe da mesa de sustentação do porta amostras e ponta de varredura, responsável pela corrente de tunelamento na amostra.

No início dos trabalhos algumas imagens STM do substrato de prata vicinal Ag(977) limpa foram produzidas conforme mostrado na figura 4.7 para diferentes escalas. Os parâmetros de operação se encontram na legenda.

As imagens obtidas foram processadas pelo software WSxM,⁶⁴ que possui ferramentas úteis para tratamento de imagens STM, além de normalização de planos de referências, estatísticas e análise gráfica de topografia de superfície, como exemplificado na figura 4.8.

4.2 Difração de elétrons de baixa energia - LEED

A determinação de estruturas atômicas ordenadas através da técnica LEED teve grande desenvolvimento a partir da segunda metade do século XX. Essa técnica tornou-se

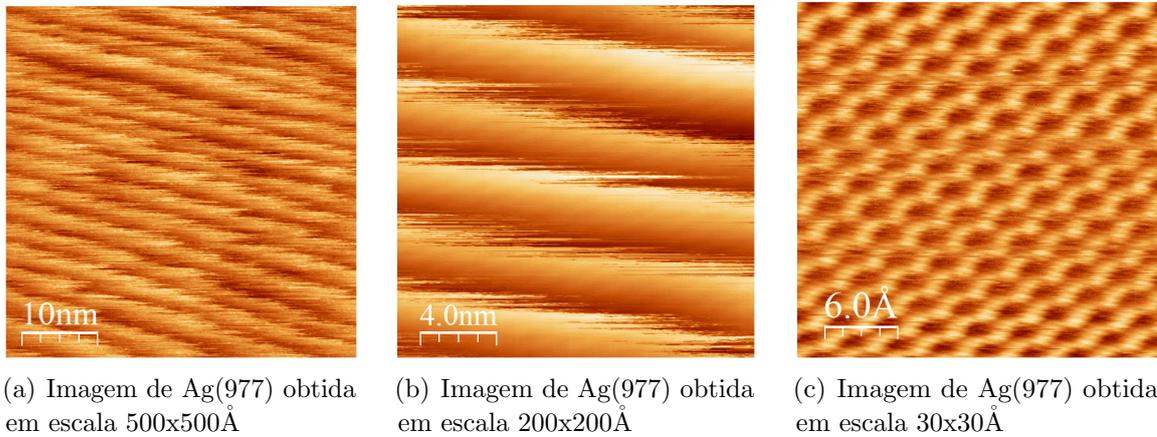


Figura 4.7—Imagens obtidas por microscopia de varredura por tunelamento (STM) para o substrato de prata vicinal Ag(977) em diferentes escalas de varredura. Nas três imagens os parâmetros de operação foram os mesmos ($V_{bias} = 1,1 \text{ mV}$, $I = 0,85 \text{ nA}$). As imagens foram tratadas usando o software WSxM.⁶⁴

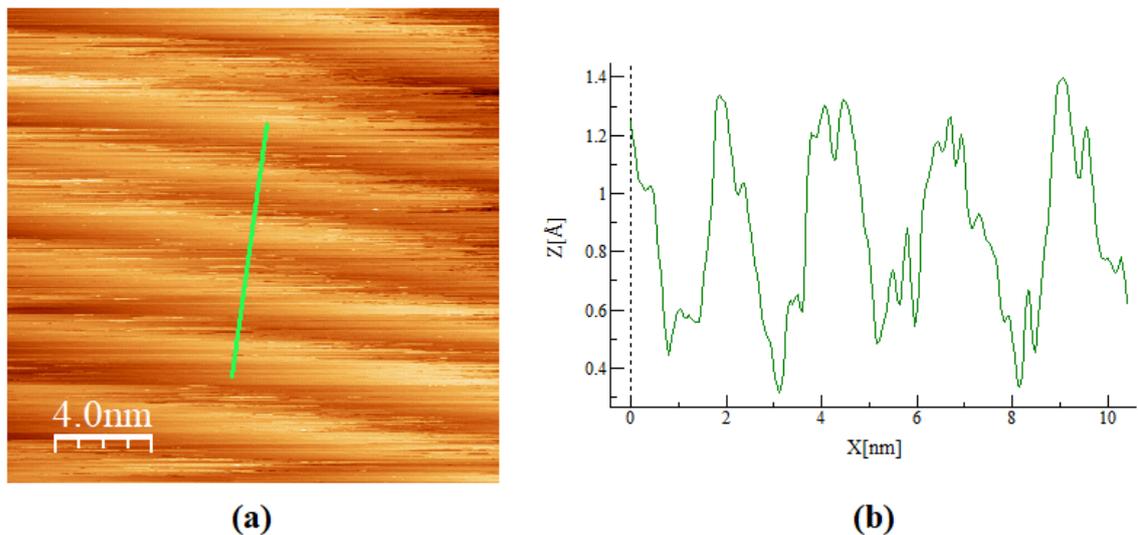


Figura 4.8—Em (a): imagem STM ($V_{bias} = 1,2 \text{ mV}$, $I = 0,9 \text{ nA}$) de Ag(977) em escala 20x20 nm. Em (b) o gráfico topográfico de região linear demarcada em (a).

uma ferramenta poderosa no estudo da superfície de cristais em geral.

Durante as primeiras décadas do século XX, o comportamento dual das partículas já era conhecido. Assim como ondas eletromagnéticas, partículas como o elétron apresentam comportamento ondulatório. Louis de Broglie (1892-1987) foi um dos pioneiros na associação de partículas e ondas, chegando à seguinte relação:⁶⁵

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (4.2.11)$$

onde \vec{p} é o vetor momento linear da partícula e \vec{k} é o vetor de onda associado a ela. Sabendo que $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, o correspondente comprimento de onda associado a uma partícula de

momento linear p é dado por:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.2.12)$$

Essa equação é chamada de relação de de Broglie e estabelece que o comprimento de onda λ e a quantidade de movimento p são inversamente proporcionais.

A partir das bases fundamentais propostas por de Broglie, C. J. Davisson (1881-1958) e L. H. Germer (1896-1971) demonstraram a ocorrência de difração na reflexão de elétrons da superfície de um cristal de níquel,⁶⁶ o que rendeu a Davisson o prêmio Nobel de Física em 1937. Com o avanço tecnológico das ferramentas e equipamentos, experimentos de difração de elétrons são atualmente executados com resolução muito superior aos primeiros realizados. A figura 4.9 mostra um padrão de difração de elétrons de um cristal de grafite em um laboratório de ensino. A matriz hexagonal de pontos corresponde à difração de espalhamento de vários planos cristalinos.

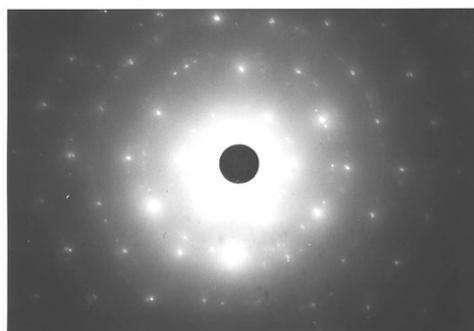


Figura 4.9—Difração de elétrons através de uma lâmina de grafite realizado em um laboratório de ensino.⁶⁶ Apesar de alguns borrões nos *spots* centrais devido a possíveis imperfeições na folha de grafite, o padrão hexagonal é bem evidente. Extraída de *L. E. Ballentine* (1999).⁶⁶

A partir dos primeiros resultados envolvendo difração de elétrons, foi reconhecida a potencialidade da nova técnica para determinação da estrutura de superfícies. Um dos grandes desafios experimentais consistia na pureza das superfícies das amostras envolvidas. Elas deveriam se manter limpas e livres de quaisquer contaminações por agentes externos durante um tempo suficiente para que as medidas ocorressem. Para isso, a amostra a ser estudada deveria estar em um ambiente de alto vácuo, livre de contaminantes atmosféricos, a menos que tal contaminação fosse parte dos estudos. Apenas com o desenvolvimento das câmaras de vácuo e UHV (ultra alto vácuo), onde as pressões são baixas o suficiente, a difração de elétrons começou a ser usada de forma mais rotineira. Do ponto de vista teórico, os modelos iniciais não eram capazes de representar de maneira adequada as interações entre os elétrons do feixe incidente e os átomos da superfície e da rede cristalina. Apenas a partir dos anos 70 e principalmente com o desenvolvimento dos computadores, recursos computacionais necessários aos cálculos foram criados.⁶⁷ Por volta de 1970, alguns modelos foram apresentados, dentre eles, o formalismo utilizando funções de Green para desenvolvimento matricial,⁶⁸ além de outros, como modelo de espalhamento múltiplo,

etc. Nesse contexto, a difração de elétrons está diretamente ligada ao desenvolvimento da física atômica e da teoria quântica e que teve como ponto de partida o experimento realizado por *Davisson e Germer* em 1927.

4.2.1 Princípios físicos

A Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) é uma poderosa técnica de caracterização estrutural de superfícies de cristais e outros sistemas com superfícies altamente organizadas. No experimento LEED, um feixe eletrônico monocromático de baixa energia E (< 1000 eV) e momento \vec{k}' incide sobre a superfície da amostra a ser estudada. Haverá o espalhamento dos elétrons e os feixes difratados espalhados elasticamente com momento \vec{k}'' formam um padrão de difração semelhante ao mostrado na figura 4.9. A figura 4.10 esquematiza de maneira simplificada esse espalhamento. Em uma primeira análise, informações qualitativas sobre a estrutura cristalina podem ser obtidas via LEED através da observação desse padrão de difração, onde se obtém dados sobre a simetria e qualidade cristalográfica da superfície. Para uma análise quantitativa é necessário coletar dados para gerar curvas de intensidade do feixe de elétrons espalhados em função da energia do feixe incidente ou curva $I(E)$. Tais curvas podem dar uma descrição mais completa da superfície, como a determinação da distância entre os átomos.⁶⁹

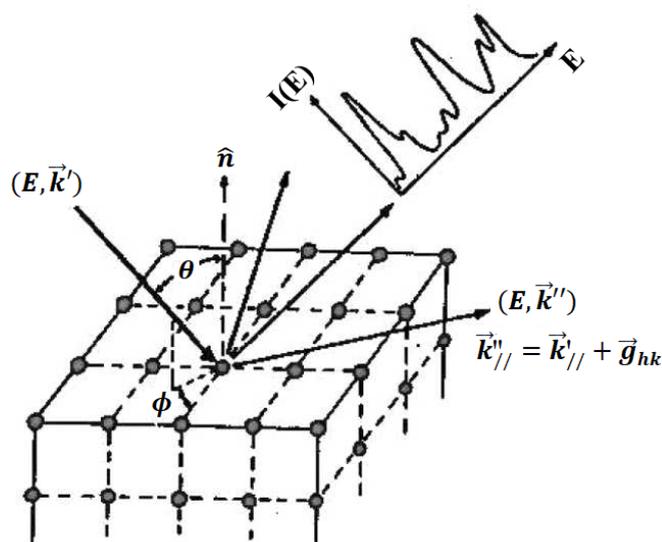


Figura 4.10—Representação esquemática da difração de elétrons (lentos) na superfície de um cristal, mostrando o feixe incidente de energia E e momento \vec{k}' em relação ao vetor normal à superfície e os feixes difratados elasticamente com momento \vec{k}'' . Em detalhe uma curva $I(E)$ típica. Modificado de *Van Hove*.⁷⁰

Quando a superfície de um cristal é bombardeada com um feixe de elétrons, observa-se uma série de feixes retroespalhados pela rede cristalina. Diferentemente da difração de raios-X, onde o padrão de difração contém informação acerca da estrutura cristalina de

seu interior (Bulk), a difração de elétrons nos informa a respeito da estrutura atômica de superfície, pois os elétrons possuem um *livre caminho médio* muito curto quando adentrados através do cristal, conforme mostrado na figura 4.11.^{71,72} Na geometria mais comumente utilizada em LEED, os elétrons incidem perpendicularmente ao plano da superfície da amostra, com baixa energia cinética (20-500 eV), penetrando apenas algumas poucas camadas atômicas ($\sim 10 \text{ \AA}$), o que permite investigar a estrutura de superfície.

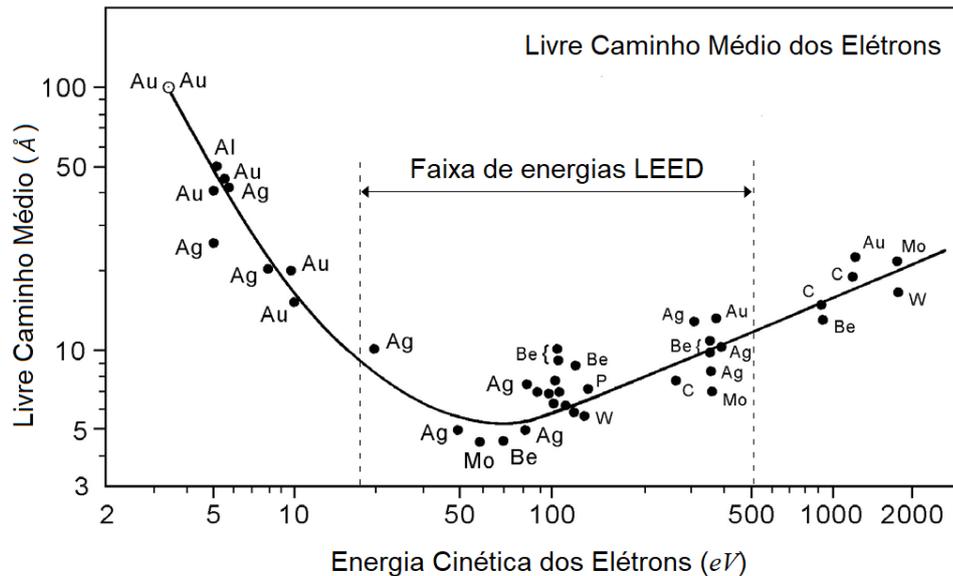


Figura 4.11—Livre caminho médio dos elétrons no interior dos sólidos em função de suas energias cinéticas. Os pontos correspondem a valores encontrados experimentalmente para diferentes sólidos. A curva contínua é obtida de modelos teóricos. Modificado de *Ribeiro* (2003).⁷¹

Na faixa de energia utilizada em LEED, o comprimento de onda associado aos elétrons é compatível ao parâmetro de rede de uma grande variedade de cristais. Podemos demonstrar isso pela equação de de Broglie (4.2.12). Sabendo que $p = mv$ e $E_0 = mv^2/2$ (energia cinética média do elétron), então $E_0 = p^2/2m$ ou $p = \sqrt{2mE_0}$. Com isso, teremos:

$$\lambda(E_0) = \frac{h}{\sqrt{2mE_0}} = \sqrt{\frac{h^2}{2mE_0}} \quad (4.2.13)$$

Utilizando os valores conhecidos para a constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ e a massa do elétron $m = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, a equação de de Broglie para o comprimento de onda associado aos elétrons será:

$$\lambda(E_0) = \sqrt{\frac{150,5 \text{ eV}}{E_0}} \text{ \AA} \quad (4.2.14)$$

onde E_0 é a energia do feixe de elétrons (em eV). Para energias típicas do LEED (20-500 eV), o comprimento de onda varia entre 2,7 Å e 0,55 Å.

4.2.2 A técnica LEED

A medida LEED deve ser realizada dentro de um ambiente de ultra alto vácuo (UHV), como a maioria das técnicas que envolvem estudos de superfícies são feitas. Para tal procedimento, um método adequado de preparação de superfície de amostra tem de ser feito. O cristal deve ser cortado e polido antes de ser inserido no UHV. Impurezas podem estar adsorvidas, como carbono, moléculas de água, oxigênio, etc. Com isso, se faz necessário realizar ciclos de bombardeamento de íons de um gás inerte e posterior *annealing* ou recozimento para que se obtenha uma superfície realmente limpa e ordenada, que pode ser verificada através da observação de um nítido padrão de difração LEED.

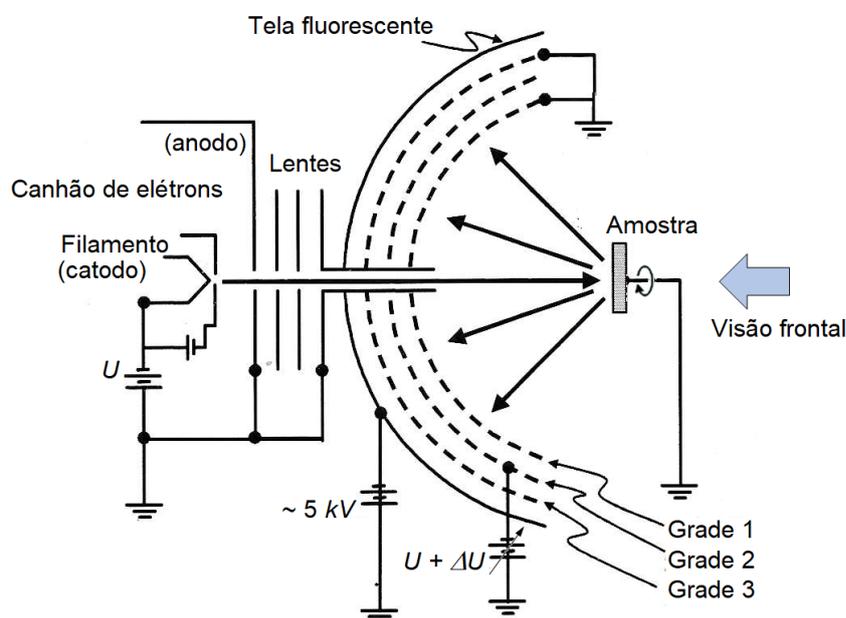


Figura 4.12—Esquema do aparato experimental para difração de elétrons de baixa energia (LEED). No filamento (catodo), os elétrons são acelerados e direcionados através de lentes eletromagnéticas até atingirem a amostra em um ângulo perpendicular a seu plano superficial, que são retroespalhados em direção à tela fluorescente, onde são observados. A grade 1 estabelece uma região de campo livre em volta da amostra; a grade 2 repele elétrons inelasticamente espalhados de modo a não alcançarem a tela; a grade 3 impede a fuga de alta tensão aplicada à tela para o campo na grade 2.⁷³

O aparato LEED utilizado neste trabalho é o modelo RVL 900 - Microtech instalado na câmara de UHV. A amostra é inserida por uma abertura de ventilação e, após os tratamentos de limpeza e uniformização de sua superfície, ela é transferida à frente da ótica LEED. O aparato (ver figura 4.12) possui um canhão de elétrons, que gera um feixe monocromático através da aceleração dos elétrons emitidos por um filamento (emissão termiônica). Os elétrons focalizados através de lentes na direção da amostra são então espalhados e atingem uma tela fluorescente produzindo a imagem do padrão de difração. Próximo à tela, o sistema dispõe de algumas grades concêntricas, em formato de calotas esféricas, que têm as funções de evitar distorções da imagem causados por campos externos

e evitar que elétrons espalhados inelasticamente atinjam a tela.⁷³

Todo o sistema é comandado por uma eletrônica de controle. A imagem é fotografada por uma câmera CCD com interface computacional, onde a própria imagem e as intensidades dos pontos são processados por um software. A figura 4.13 mostra o esquema da montagem do experimento LEED.

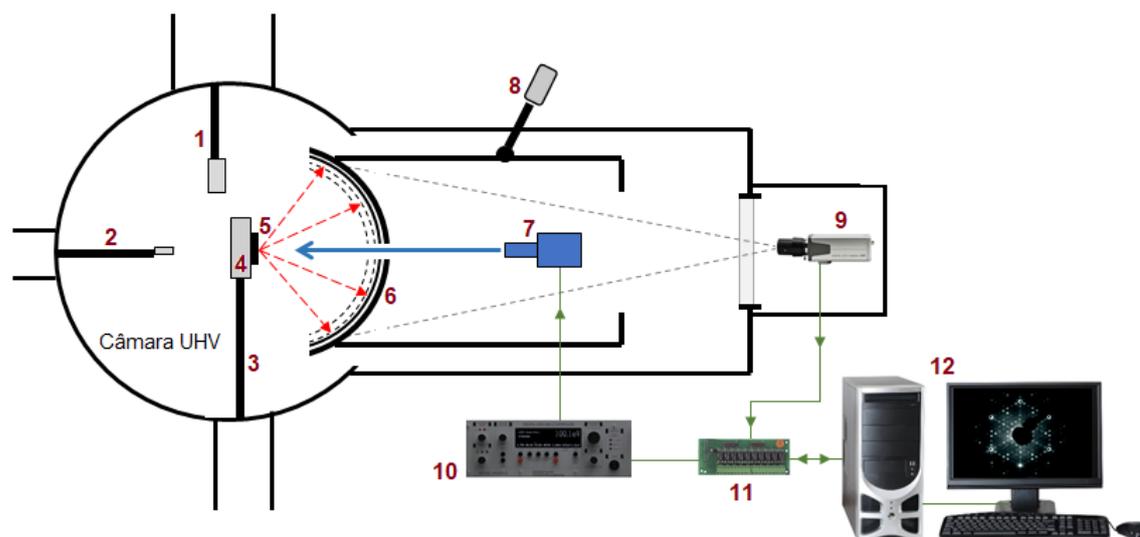


Figura 4.13—Aparato e esquema de montagem do dispositivo experimental LEED. Em (1) a amostra é transferida ao local da câmara UHV onde se encontra a ótica LEED; o porta-amostra (4) preso ao braço de manipulação (3) permite vários graus de liberdade; um feixe proveniente do canhão de elétrons (7) atinge a amostra (5) espalhando parte deles após o choque atingindo assim a tela detectora (6); em (8) se encontra o guia de aproximação e afastamento do dispositivo LEED em relação à amostra; (9) a câmera CCD de captação de imagens; (10) a eletrônica controladora do canhão; (11) a interface de comunicação entre a câmera, a eletrônica e o computador e em (12) o computador operador do sistema.

Nesse trabalho abordaremos uma visão mais qualitativa acerca da técnica LEED. A uniformidade da superfície será verificada através de uma observação das imagens geradas por essa técnica, onde podemos compará-las com medidas já realizadas e descritas na literatura científica.

4.3 Epitaxia por feixe molecular - MBE

O tipo de substrato, o material a ser depositado, a espessura do filme podem indicar ou determinar o tipo adequado de técnica de deposição. Entre os tipos comuns de crescimento de filmes finos destacam-se a deposição física de vapor (PVD) e a deposição química de vapor (CVD), comumente usadas para crescer óxidos metálicos de transição.⁷⁴ Em PVD via *sputtering*, um feixe de átomos inertes ionizados bombardeiam um alvo sólido com certa energia. Nesse caso, átomos ou moléculas do alvo bombardeado são ejetados e se depositam no substrato de estudo. Epitaxia por feixe molecular (MBE) é outro exemplo

de evaporação controlada que envolve processos físicos. Nesse método, aprimorado a partir da década de 60,⁷⁵ uma barra sólida (fio por exemplo) é aquecida até que os átomos do material tenha energia suficiente para serem ejetados. Um fluxo de átomos partindo da barra atinge o substrato e se condensa em forma de filme fino. MBE possui algumas características importantes como uma lenta taxa de deposição e o crescimento que pode ser feito em baixas temperaturas. A técnica MBE possibilita muitas vezes um crescimento de forma epitaxial (ordenado sobre o substrato), pois as taxas de evaporação são mais lentas (comparada às outras técnicas) permitindo que os átomos adsorvidos, em razão da mobilidade dos mesmos, encontrem os sítios de menor energia. A composição do filme pode ser melhor controlada, pois diferentes feixes com diferentes elementos podem ser alternadamente ou simultaneamente evaporados em direção ao substrato.⁷⁶ Além disso, metais podem ser evaporados em ambiente com certa pressão de oxigênio molecular (O_2),⁷⁷ podendo assim formar filmes finos de óxidos metálicos que é o caso do presente trabalho.

De um modo geral, o MBE produz crescimento coerente de filmes ultrafinos que podem ser de alguns poucos Ångstrons até dezenas de nanômetros, com baixa contaminação, porém com rugosidades elevadas em comparação às dimensões atômicas, em alguns casos.³⁹ Parâmetros como temperatura do substrato, taxa de deposição, posição do substrato e tempo de evaporação são controlados durante o procedimento.

Neste trabalho utilizamos a evaporadora MBE da marca SPECS, modelo EBE-M, de quatro *pockets* (uma delas para Fe) instalada na câmara UHV para crescimento *in-situ* de forma controlada. A figura 4.14 mostra o esquema simplificado de operação do MBE na câmara UHV, onde um fio de ferro ultra-puro e eletricamente isolado é aquecido por bombardeamento eletrônico. Um filamento próximo (~ 3 mm) à ponta do fio de Fe é aquecido e, em consequência disso, emite elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial de 1,5 kV entre o fio e o filamento. O fluxo atômico e, com isso, a taxa de evaporação podem ser monitorados e controlados através de um sistema eletrônico de *feedback*, que mantém o fluxo constante. Um sistema de encerramento eletro-mecânico do fluxo de átomos, ou *shutter* (veja a figura 4.14), estabelece precisamente o tempo de evaporação.

4.3.1 Calibração

A cobertura de filme desejada em função do tempo de evaporação depende de vários outros parâmetros a serem ajustados previamente, tais como, corrente do filamento, corrente de emissão, potencial aplicado ao fio de ferro, distância do canhão de evaporação e posição da amostra. Para tanto, é necessária uma calibração prévia do sistema a fim de se controlar o crescimento do filme e se obter a cobertura desejada. A taxa de evaporação é definida por τ em unidades de monocamada (ML/s). Foram definidos os seguintes parâmetros na operação da evaporadora: potencial de aceleração de 1,5 kV e fluxo atômico de 3,0 nA, como mostrada da figura 4.15(a).

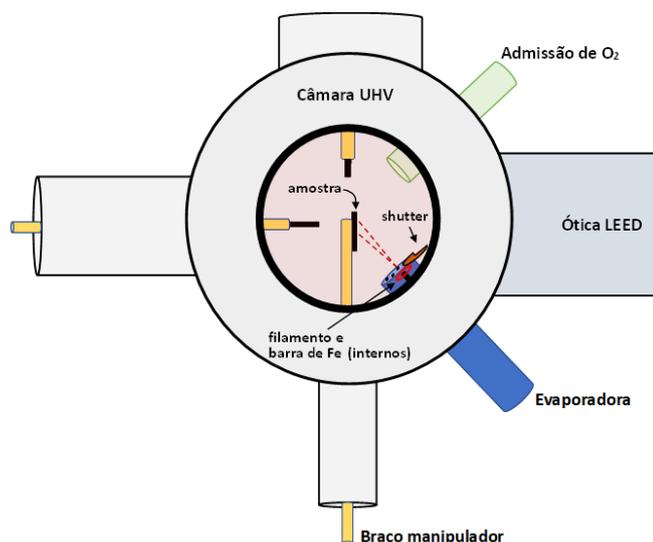
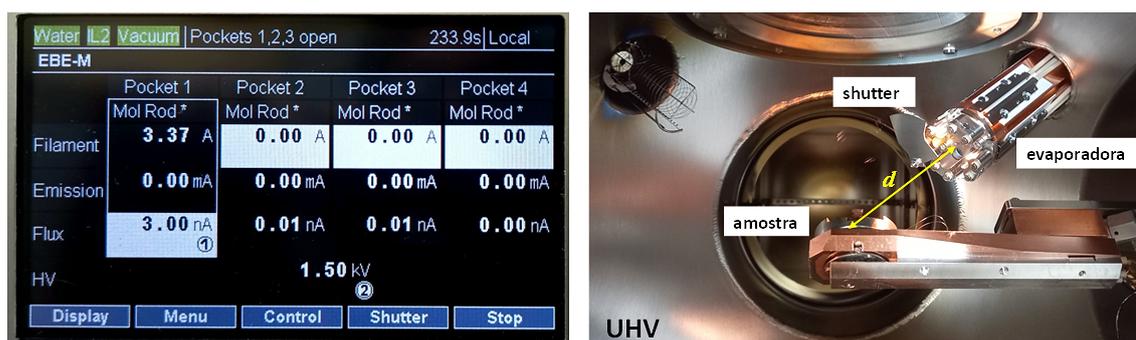


Figura 4.14—Esquema de operação do aparato MBE instalado na câmara de UHV. A ponta de um fio fino de ferro é aquecida por um bombardeamento eletrônico provocando emissão (evaporação) de átomos do metal em direção à amostra.



(a) Parâmetros de evaporação

(b) Amostra e evaporadora (UHV)

Figura 4.15—Fotos detalhando os parâmetros de evaporação em (a) e a posição da amostra na câmara UHV em relação à evaporadora em (b).

A distância da amostra em relação à saída da evaporadora foi de 8 cm, aproximadamente. A calibração foi realizada evaporando-se Fe sobre o substrato Ni(111), com pressão de base de 8×10^{-10} mbar. Foram realizadas 4 evaporações (quatro tempos), resultando assim em 4 coberturas diferentes para Fe/Ni(111). Várias imagens STM para cada cobertura foram obtidas e analisadas através do software WSxM,⁶⁴ cujos resultados estatísticos se encontram no apêndice B. Com base na linearização obtida (veja figura B.5), obtivemos os resultados da calibração para a evaporação de ferro. O percentual de cobertura encontrado foi de $[(0,18 \pm 0,01)\%/s] \cdot t$, que definiu uma taxa de cobertura para o ferro de $\tau_{Fe} = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ ML/s ou $\tau_{Fe} = (0,11 \pm 0,01)$ ML/min. Com isso, chegamos ao tempo de evaporação para uma única monocamada de Fe que é de $T_{Fe} = (549 \pm 30)$ s. Esse valor de calibração foi usado em todas as evaporações realizadas

neste trabalho.

4.4 Efeito Kerr Magneto-ótico - MOKE

Um dos objetivos principais desse trabalho consiste em analisar o comportamento magnético de filmes finos crescidos sobre uma superfície vicinal. A técnica MOKE se mostra extremamente poderosa, pois permite observar a resposta magnética de filmes com poucas camadas atômicas. A resposta magnética de estruturas contendo poucas monocamadas de átomos pode apresentar comportamentos anisotrópicos relacionados ao arranjo cristalino, à forma e a fatores superficiais, pois o crescimento de tais camadas dependerá das características da superfície do substrato.

A técnica MOKE (também chamada de SMOKE) é geralmente utilizada na análise de filmes finos crescidos em ambiente de ultra-alto vácuo (UHV), onde um laser proveniente de uma fonte estável externa atravessa uma janela e incide sobre a superfície do filme e, após ser refletida, passa por outra janela até atingir um conjunto analisador/detector. A mudança na polarização da luz, nesse caso, pode ser monitorada pelo polarizador (analisador).

A figura 4.16 mostra o esquema experimental da técnica MOKE na configuração longitudinal. Um feixe de luz laser altamente coerente atravessa um polarizador, onde a

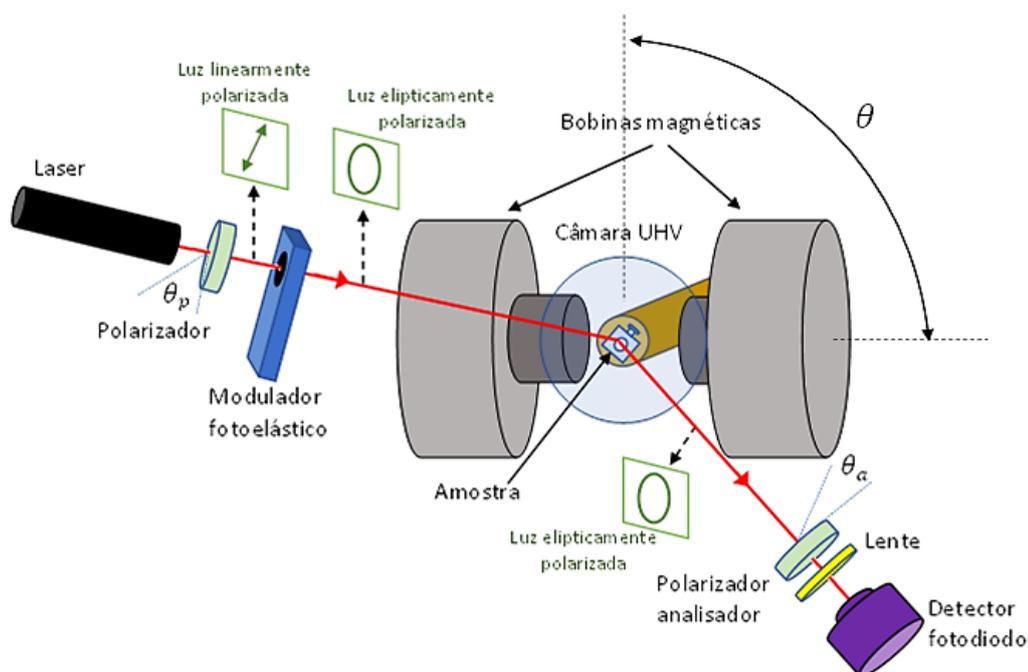


Figura 4.16—Esquema experimental MOKE *in situ* na configuração longitudinal. A luz é proveniente de um laser de He-Ne que, antes de atingir a amostra (em UHV), passa por um polarizador e um modulador fotoelástico. Após a reflexão na amostra, o laser elipticamente polarizado atravessa um polarizador/analisador e uma lente focalizadora até atingir um detector fotodiodo.

luz sai linearmente polarizada e passa por um modulador fotoelástico (necessário para a técnica *lock-in* que filtra a interferência da luz externa). Ao passar pelo modulador a luz sai elipticamente polarizada e atinge a amostra em ambiente UHV. O laser é refletido na amostra e sai elipticamente polarizado, passando por um polarizador/analizador, onde tem sua polarização monitorada. Por fim, o feixe passa através de uma lente focalizadora e atinge um fotodiodo detector que gera um sinal elétrico para o amplificador (*lock-in*) do sinal Kerr.

O aparato experimental MOKE usado nas medidas relativas a esse trabalho dispõe de um laser de He-Ne (Electro-Optics, Inc.) de alta estabilidade que emite um feixe de comprimento de onda $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, dois receptores de fotodiodo (um para a configuração polar e outro para as configurações no plano da amostra) e um modulador fotoelástico Hinds PEM-90, modulado a 50kHz, além dos polarizadores e lentes. Apenas a amostra situa-se em ambiente de UHV ($\sim 10^{-10} \text{ mbar}$) e sua posição pode ser mudada ou ajustada, dependendo da configuração de medida a ser realizada. O magnetômetro Kerr possui duas janelas de saída permitindo as medidas nas principais configurações. Duas bobinas produzem um campo magnético com magnitude da ordem de 2500 Gauss (0,25 T) e são alimentados por uma fonte DC bipolar comandada por interface eletrônica/computacional. Todo o aparato MOKE utilizado nas medidas desse trabalho, incluindo a interface computacional, foi aprimorado por *G. Gomes* (2009).⁵³

Medidas relacionadas ao efeito Kerr magneto-óptico podem ser realizadas com a direção do campo magnético aplicado no plano da amostra ou também perpendicular à sua superfície. O aparato experimental utilizado nos permite girar o eletroímã em torno do plano da amostra, desde a geometria longitudinal, onde um campo magnético \vec{H} é aplicado paralelamente ao plano de incidência-reflexão até transversal, onde o campo \vec{H} é aplicado perpendicular ao plano de incidência-reflexão. Com a amostra em uma outra posição (do porta-amostras), o campo magnético \vec{H} é aplicado na direção normal ao plano da amostra, caracterizando a configuração polar. A figura 4.17 esquematiza as três direções de magnetização das configurações MOKE. Para permitir as medidas

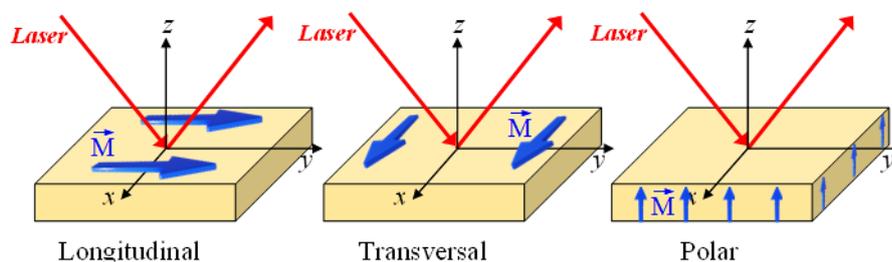


Figura 4.17—Principais configurações MOKE para experimento com efeito Kerr. As setas azuis indicam a direção de magnetização da amostra nas configurações L-MOKE, T-MOKE e P-MOKE.

em todas as configurações, o porta-amostra possui duas posições específicas permitindo dois graus de liberdade cada uma (rotacional e em z para longitudinal e transversal;

rotacional e em x para a polar), além dos ajustes finos x , y , z . Com o eletroímã possuindo liberdade para girar em torno da amostra, denotamos aqui a configuração L-MOKE para o campo \vec{H} na direção y (0°), T-MOKE para o campo na direção x (90°) e P-MOKE para o campo magnético \vec{H} na direção z perpendicular ao plano da amostra. Entre L-MOKE e T-MOKE, com o campo magnético no plano da amostra, é possível se obter medidas de intensidade Kerr para vários ângulos entre essas configurações. Neste trabalho obtivemos medidas em 0° , $22,5^\circ$, 45° , $67,5^\circ$ e 90° , onde chamamos os ângulos intermediários apenas de φ -MOKE.

Como foi discutido na seção 3.6, o efeito Kerr descreve a mudança na polarização da luz devido à magnetização da amostra e a intensidade de sinal medido (chamada aqui de intensidade Kerr) é a razão entre as componentes de intensidade oscilante AC (I_ν) e contínua DC (I_{dc}), em que ν representa a frequência de modulação ajustada pelo *lock-in*, com opções para ω ou 2ω . Portanto, a intensidade de sinal Kerr normalizada será $I_{K\nu} = I_\nu/I_{dc}$. A intensidade I_ν é definida pelo módulo quadrado do produto das matrizes de Jones do modulador PEM (\mathbf{M}), do polarizador (\mathbf{P}), da reflexão na amostra (\mathbf{S}), do polarizador analisador (\mathbf{A}) e do vetor de Jones \mathbf{E}_L que representa a luz polarizada do laser. Com isso, a Intensidade pode ser expressa como:⁵³

$$I_{K\nu} = \frac{|\mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_L|^2}{I_{dc}} \quad (4.4.15)$$

Todas as matrizes citadas são quadradas de ordem 2. A matriz que representa a reflexão na amostra contém os coeficientes de reflexão r_{ij} determinados nas equações 3.6.74 a 3.6.77:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \quad (4.4.16)$$

As outras matrizes representando os outros elementos ópticos são:

$$\mathbf{A}(\theta_a) = \begin{pmatrix} \sin^2 \theta_a & \cos \theta_a \sin \theta_a \\ \cos \theta_a \sin \theta_a & \sin^2 \theta_a \end{pmatrix} \quad (4.4.17)$$

$$\mathbf{P}(\theta_p) = \begin{pmatrix} \sin^2 \theta_p & \cos \theta_p \sin \theta_p \\ \cos \theta_p \sin \theta_p & \sin^2 \theta_p \end{pmatrix} \quad (4.4.18)$$

$$\mathbf{M}(\theta_m) = e^{-i\xi/2} \begin{pmatrix} \cos^2 \theta_m + \sin^2 \theta_m e^{i\xi} & \sin \theta_m \cos \theta_m (1 - e^{i\xi}) \\ \sin \theta_m \cos \theta_m (1 - e^{i\xi}) & \sin^2 \theta_m + \cos^2 \theta_m e^{i\xi} \end{pmatrix} \quad (4.4.19)$$

onde θ_a , θ_p e θ_m são os ângulos de rotação em relação ao plano de incidência para o analisador, o polarizador e o modulador, respectivamente e ξ é o retardo de fase introduzido

pelo PEM. O vetor \mathbf{E}_L da luz polarizada do laser é:

$$\mathbf{E}_L = E_0 \begin{bmatrix} p \\ s \end{bmatrix} \quad (4.4.20)$$

onde p e s são as componentes normalizadas da luz com a direção do campo elétrico paralelo e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente e E_0 é a amplitude do campo elétrico.

É possível determinar os parâmetros angulares das equações 4.4.16 a 4.4.19 para se obter a melhor razão sinal-ruído para a intensidade Kerr. *G. Gomes* (2009)⁵³ em sua dissertação de mestrado mostrou que para o vetor \mathbf{E}_L em 45° , ou seja, $\mathbf{E}_L = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ e que para $\theta_p = 45^\circ$ e $\theta_m = 0^\circ$, as intensidades Kerr se tornam:

Para ($\theta_a = 0^\circ$)

$$I_{K2\omega} = \frac{I_{2\omega}}{I_{dc}} = -\frac{4J_2 \text{Re}(r_{pp}^0 r_{ps}^*)}{|r_{pp}^0|^2} \quad e \quad I_{K\omega} = \frac{I_\omega}{I_{dc}} = \frac{4J_1 \text{Im}(r_{pp}^0 r_{ps}^*)}{|r_{pp}^0|^2} \quad (4.4.21)$$

Para ($\theta_a = 90^\circ$)

$$I_{K2\omega} = \frac{I_{2\omega}}{I_{dc}} = -\frac{4J_2 \text{Re}(r_{ss} r_{sp}^*)}{|r_{ss}|^2} \quad e \quad I_{K\omega} = \frac{I_\omega}{I_{dc}} = -\frac{4J_1 \text{Im}(r_{ss} r_{sp}^*)}{|r_{ss}|^2} \quad (4.4.22)$$

onde J_1 e J_2 são raízes da função de Bessel e o coeficiente r_{pp}^0 não depende da magnetização quando esta na direção x for nula ($m_x = 0$). Nota-se que as intensidades Kerr relativas a frequência 2ω ($I_{K2\omega}$) possuem componentes reais das combinações dos coeficientes de reflexão. Além disso, com o retardo da modulação em $137,8^\circ$, a intensidade I_{dc} não dependerá da magnetização.

As magnetizações m_y e m_z podem ser determinadas em termos da combinação linear dos coeficientes de Fresnel r_{ps} e r_{sp} (sendo y na direção longitudinal e z na direção polar, de acordo com a figura 4.17). O cálculo das magnetizações não são triviais e dependem ainda de outros fatores como o índice de refração real do filme fino n e do coeficiente de extinção κ (sendo que $n_f = n + i(n\kappa)$, onde $n\kappa$ é o coeficiente de absorção). As magnetizações na direções citadas são.⁵³

$$m_y = n\sqrt{2}(1 + \kappa^2)A'' \begin{bmatrix} Y_2^2 + Y_1^2 \\ \kappa Y_1 - Y_2 \end{bmatrix} \quad (4.4.23)$$

$$m_z = n\sqrt{2}(1 + \kappa^2)A'' \left[\frac{Z_2^2 + Z_1^2}{(y + \kappa x)Z_1 - (x - \kappa y)Z_2} \right] \quad (4.4.24)$$

onde as funções Y_1 , Y_2 , Z_1 e Z_2 são dadas por:

$$Y_1 = -\frac{I_{K2\omega}^{(90)}}{J_2} + \frac{I_{K2\omega}^{(0)} r_{ss}^r}{J_2} - \frac{I_{K\omega}^{(0)} r_{ss}^i}{J_1} \quad e \quad Y_2 = \frac{I_{K\omega}^{(90)}}{J_1} + \frac{I_{K2\omega}^{(0)} r_{ss}^i}{J_2} + \frac{I_{K\omega}^{(0)} r_{ss}^r}{J_1} \quad (4.4.25)$$

$$Z_1 = \frac{I_{K2\omega}^{(90)}}{J_2} + \frac{I_{K2\omega}^{(0)} r_{ss}^r}{J_2} - \frac{I_{K\omega}^{(0)} r_{ss}^i}{J_1} \quad e \quad Z_2 = -\frac{I_{K\omega}^{(90)}}{J_1} + \frac{I_{K2\omega}^{(0)} r_{ss}^i}{J_2} + \frac{I_{K\omega}^{(0)} r_{ss}^r}{J_1} \quad (4.4.26)$$

Nota-se que as funções Y_j e Z_j dependem das intensidades experimentais $I_{K\nu}^{(\theta_a)}$, onde $\nu = \omega, 2\omega$ definido pelo *lock-in* e $\theta_a = 0^\circ, 90^\circ$ que são ângulos medidas pelo polarizador/analizador. *Osgood III* (1998)⁷⁸ mostrou que para um ângulo de retardo $\varphi = \alpha \cos \omega t$, se $\alpha = 137,8^\circ$, as raízes das funções de Bessel de primeira e segunda ordem $J_1 = J_1(\alpha)$ e $J_2 = J_2(\alpha)$ são maximizadas, eliminando assim as raízes de ordem zero e evitando um pequeno acréscimo ao valor DC. Com isso, os harmônicos ω e 2ω também são maximizados. O harmônico ω é proporcional à parte imaginária de r_{ps}/r_{ss} (elipticidade) e o harmônico 2ω é proporcional à parte real de r_{ps}/r_{ss} (rotação). Nessas condições, o valor que definimos para o ajuste do *lock-in* para α foi de $137,8^\circ$. Os termos r_{ss}^r e r_{ss}^i são as partes real e imaginária dos coeficientes de Fresnel, respectivamente, onde $r_{ss} = r_{ss}^r + ir_{ss}^i$. Esses coeficientes são dados por:

$$r_{ss}^r = \frac{1 - x^2 + y^2}{(1 + x)^2 + y^2} \quad e \quad r_{ss}^i = -\frac{2y}{(1 + x)^2 + y^2} \quad (4.4.27)$$

onde x e y são funções do índice de refração dos filme dados por:

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{a + \sqrt{a^2 + b^2}} \quad e \quad y = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-a + \sqrt{a^2 + b^2}} \quad (4.4.28)$$

em que $a = 2n^2(1 - \kappa^2) - 1$ e $b = -4n^2\kappa$

A magnetização m_x na direção x também é calculada a partir das intensidades Kerr em função do segundo harmônico 2ω para o ângulo do polarizador a 45° e -45° e dos coeficientes r_{ss} e r_{pp}^0 , obtendo-se:

$$m_x = \frac{|r_{ss}|^4 (|r_{ss}|^2 + 1)^2}{16J_2 Re(r_{ss}^0 \Lambda)} (I_{K2\omega}^{(45)} - I_{K2\omega}^{(-45)}) \quad (4.4.29)$$

A função Λ depende dos ângulos de incidência e reflexão θ_1 e θ_2 , das permeabilidades magnéticas do meio μ_1 e μ_2 , dos índices de refração do meio refratário e da constante magneto-óptica complexa ou constante de Voigt Q , sendo portanto dada por:

$$\Lambda = \frac{2iQ\mu_1\mu_2n_1n_2 \cos \theta_1 \sin \theta_2}{\mu_1n_2 \cos \theta_1 + \mu_2n_1 \cos \theta_2} \quad (4.4.30)$$

Para se obter a magnetização m_x medidas na direção x (que aqui chamamos de transversal ou T-MOKE) devem ser realizadas com o polarizador/analizador a 45° . No entanto, para facilitar a coleta de dados, o polarizador/analizador foi posicionado apenas no ângulo de 0° , com aplicação da magnetometria Kerr apenas para m_y e m_z . Como o eletroímã gira em torno do plano da amostra (θ -MOKE, como mencionamos anteriormente), varre-se portanto o campo magnético de 0° a 90° no plano. Isso nos permitiu monitorar a intensidade Kerr e principalmente a coercividade, ambos em função de cada ângulo em torno da amostra. Os resultados das medidas MOKE de diferentes coberturas de filmes finos são apresentados no capítulo 5 e discutimos esses resultados no capítulo 6, correlacionando-os com as propriedades estruturais investigadas.

4.5 Câmara UHV

O laboratório de Física de Superfícies e Espectroscopia Hiperfina do DF-UFGM conta com uma câmara UHV para experimentos *in-situ* com todas as técnicas discutidas nesse capítulo. Por meio de hastes magneticamente acopladas a amostra é transladada entre as várias posições: câmara de introdução, câmara de preparação, estação de bombardeamento e *annealing*, MOKE e STM. A figura 4.18 mostra a câmara UHV com os principais componentes.

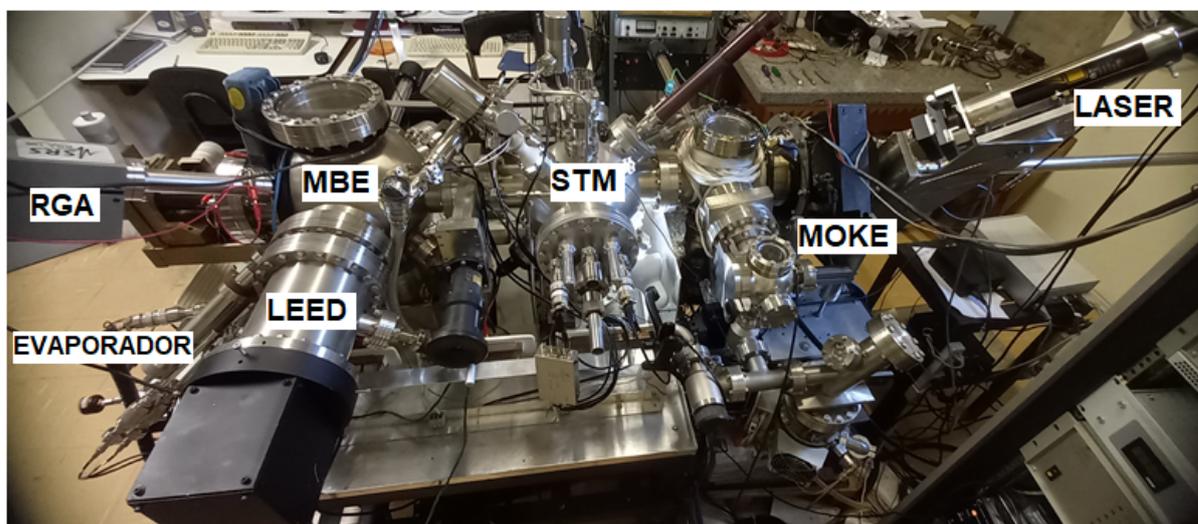


Figura 4.18—Câmara UHV com as principais sub-câmaras e componentes.

Capítulo 5

Resultados experimentais

Todas as medidas foram obtidas com a amostra *in situ*. Antes das evaporações coletamos dados relativos à prata vicinal Ag(977) a fim de verificarmos sua integridade, bem como a ordem atômica e assim caracterizarmos o substrato. Imagens STM foram obtidas, assim como imagens do padrão de difração LEED de sua superfície. As evaporações de Fe foram realizadas segundo a calibração para uma monocamada (1ML) com posterior oxidação. Dividimos a mostra de resultados entre baixas coberturas, 1-6 ML, e altas coberturas, 12-42 ML, de Fe-O.

5.1 Preparação e análise do substrato Ag(977)

A superfície vicinal de prata (Ag(977)), adquirida da SPL (Surface Preparation Laboratory) é obtida a partir de Ag(111), cortando-a com um ângulo de $7,01^\circ$ em relação à superfície, na direção $[2\bar{1}\bar{1}]$. Após o corte e polimento, a superfície adquire terraços e degraus uniformes após ciclos de bombardeamento de íons de gás inerte e tratamento térmico adequado. Com a correta preparação, a superfície vicinal Ag(977) terá terraços na direção $[111]$ com 08 átomos enfileirados e degraus monoatômicos orientados na direção $[100]$ (veja tabela 2.2). A prata é um cristal de ordem FCC, que possui maior empacotamento atômico em *bulk* e com isso, uma densidade atômica superficial relativamente alta, o que dá a ela menor possibilidade de relaxação e reconstrução.

O cristal Ag(977) foi introduzido na câmara UHV que, após *baking*, atingiu a pressão de equilíbrio de 4×10^{-10} mbar. Iniciamos com ciclos de *sputtering* com íons de argônio (pressão de 2×10^{-7} mbar) e energia de 2,50 keV, para remoção de contaminação residual, seguido de *annealing* de 5 minutos à temperatura de 450 °C. A energia de Ar^+ foi reduzida até 1 keV nos últimos ciclos. Imagens de difração de elétrons de baixa energia (LEED) e por microscopia eletrônica de varredura (STM) foram feitas durante e ao final da preparação da amostra a fim de verificar a periodicidade e homogeneidade da superfície vicinal, além de determinar seus parâmetros geométricos.

5.1.1 Análise por LEED

A eficiência na preparação e limpeza da superfície Ag(977) pode ser checada através das imagens LEED, como mostra a figura 5.1, onde todas as imagens foram obtidas a 121 eV.

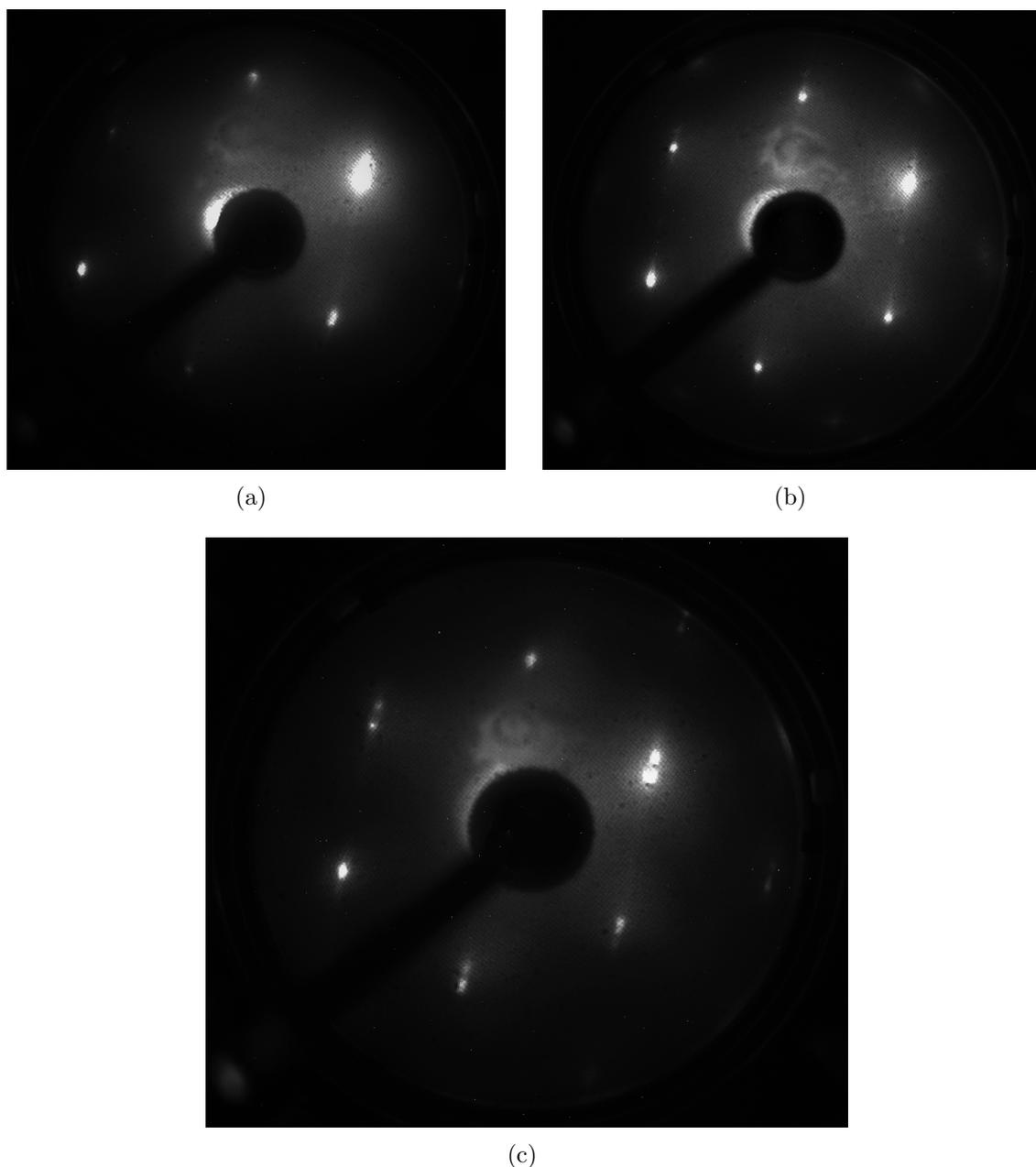


Figura 5.1—Imagens LEED obtidas a 121 eV após preparação do substrato Ag(977). Em (a), como preparada inicialmente; em (b), após *annealing* de 10 minutos a 450 °C e em (c), após *annealing* de 15 minutos a 450 °C com queda gradual de temperatura de 5 °C/min.

A imagem 5.1(a) foi obtida após a preparação inicial e nela pode-se notar uma imagem não muito bem definida, com alguns *spots* borrados e outros com baixa intensidade, porém seguindo o padrão hexagonal característico da prata (111). Após esse resultado, um novo *annealing* de 10 minutos à temperatura de 450 °C foi realizado e o resultado pode ser visto na imagem 5.1(b). Esse resultado mostra *spots* mais bem definidos, indicando que o nível de impurezas presentes no substrato é muito baixo, porém ainda não evidenciando a

superfície escalonada, o que indica uma não uniformidade nos padrões vicinais. Por fim, um novo *annealing* de 15 minutos foi realizado, porém com queda gradual de temperatura a uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, com a intenção de otimizar a ordem atômica e uniformizar a morfologia. O resultado pode ser visto na imagem 5.1(c), onde os *spots* duplos caracterizam a presença dos degraus da super-rede na superfície da prata (977).

Para efeito de verificação e comparação com os resultados obtidos por LEED para Ag(977), analisemos algumas propriedades geométricas da estrutura vicinal, com base nos aspectos discutidos na subseção 5.5. Como já comentamos, estruturas FCC possuem alta densidade superficial na direção [111]. Nos cristais de prata, a separação atômica (paralela aos degraus) é dada por $a_y = a\sqrt{2} = 5,78\text{ \AA}$, onde a é o parâmetro de rede da prata, e a distância entre os átomos enfileirados na direção perpendicular aos degraus é $a_x = a\sqrt{3}/8 = 2,51\text{ \AA}$. A figura 5.2(a) mostra em perspectiva a superfície vicinal Ag(977) com terraços com 8 átomos enfileirados em modelos de esferas. As distâncias a_x e a_y estão mostradas no esquema da figura 5.2(b).⁷⁹ A altura do degrau em Ag(977) é dada por $h = a/\sqrt{3} = 2,36\text{ \AA}$.

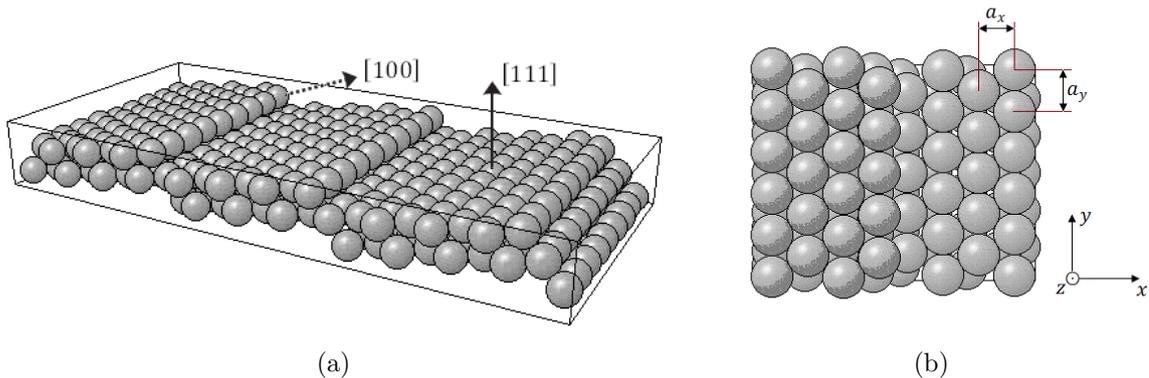


Figura 5.2—Esquemas em modelos de esferas para a superfície vicinal Ag(977). A perspectiva tridimensional é mostrada em (a) e a vista superior da super-rede com detalhes nas distâncias interatômicas é mostrada em (b).

Pela figura 5.3, pode-se notar que a distância entre dois degraus adjacentes é $d = h/\sin\theta = 19,35\text{ \AA}$, onde θ é o ângulo *misct* para essa super-rede. Vale ressaltar que tais valores podem ser encontrados nas tabelas A.2 e 2.2.

O período dos degraus pode ser estimado através de medidas LEED. A figura 5.4 mostra os detalhes dos *spots* projetados da rede recíproca da superfície Ag(977) obtido a 121 eV .

O padrão hexagonal (1^a ordem) evidencia os terraços (111), com *spots* separados pela distância Δ e os *spots* duplos são devido aos degraus da super-rede, separados entre si pela distância δ , onde esses valores podem ser dados pelas relações a seguir.⁸⁰

$$\Delta = \frac{2\pi}{a_x}; \quad \delta = \frac{2\pi}{d} \quad (5.1.1)$$

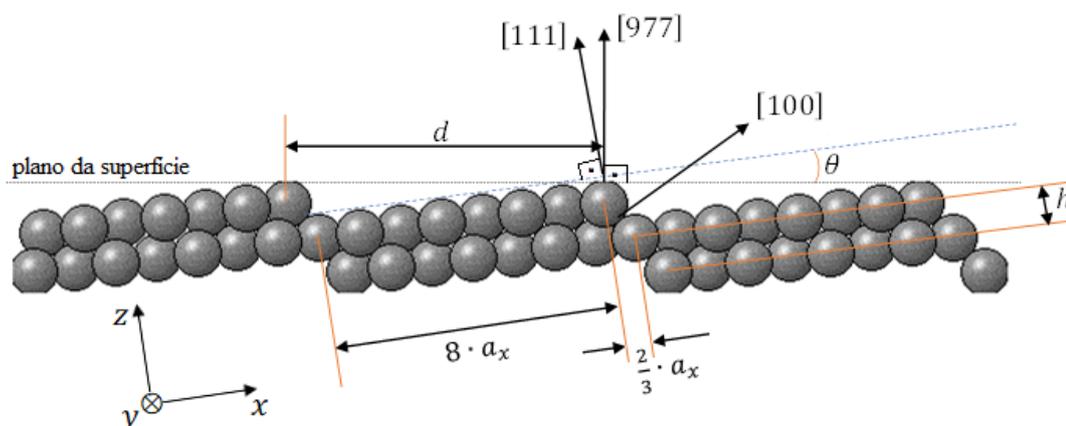


Figura 5.3—Visão lateral da super-rede Ag(977) em um corte perpendicular aos degraus e aos terraços, detalhando as direções dos planos e dimensões da superfície vicinal em esquema de esferas.

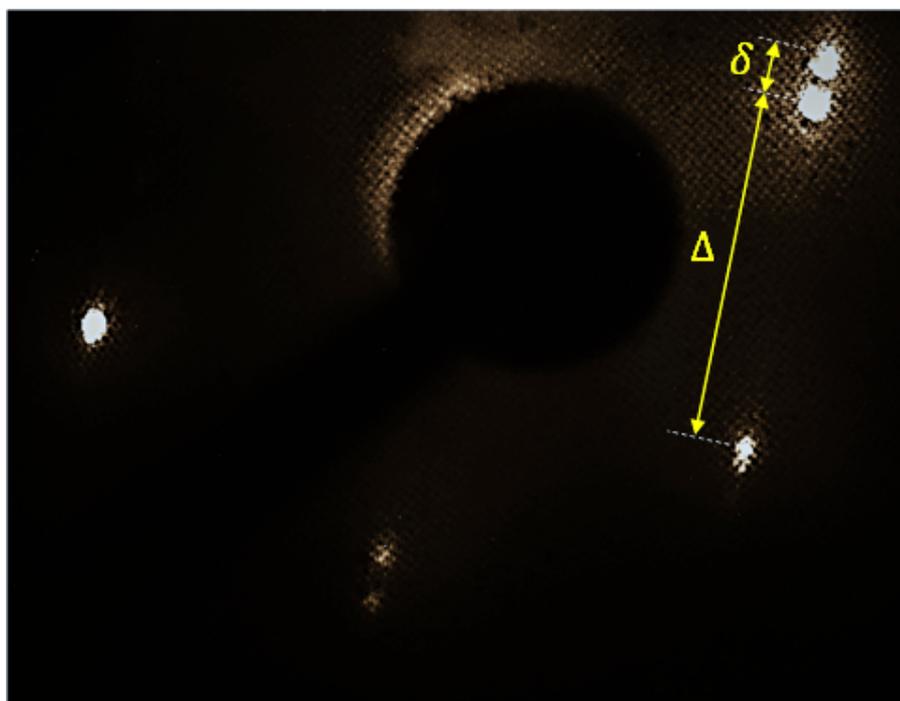


Figura 5.4—Ampliação da imagem LEED obtida a 121 eV da superfície de prata vicinal Ag(977) com detalhe na distância Δ entre os *spots*, em relação ao padrão hexagonal dos terraços (111) e os *spots* duplicados relativos à periodicidade da super-rede recíproca, cuja distância interna é δ .

A partir dos valores teóricos da distância entre os degraus d e da distância entre os átomos perpendicular aos degraus a_x , pode-se obter a partir das equações 5.1.1 os valores $\Delta = 2,50 \text{ \AA}^{-1}$ e $\delta = 0,33 \text{ \AA}^{-1}$, obtendo assim a razão $\delta/\Delta = 0,132$. Uma medida direta, em milímetros, das duas distâncias na própria imagem LEED da figura 5.4 foi obtido, resultando em $\delta/\Delta = 0,135$, corroborando com o resultado teórico.

5.1.2 Análise por STM

Várias imagens STM para o substrato Ag(977) foram obtidas. Muitas imagens tiveram de ser descartadas devido a defeitos em locais específicos da superfície, ruídos causados por vibrações externas, oscilações de natureza eletrônica, etc.

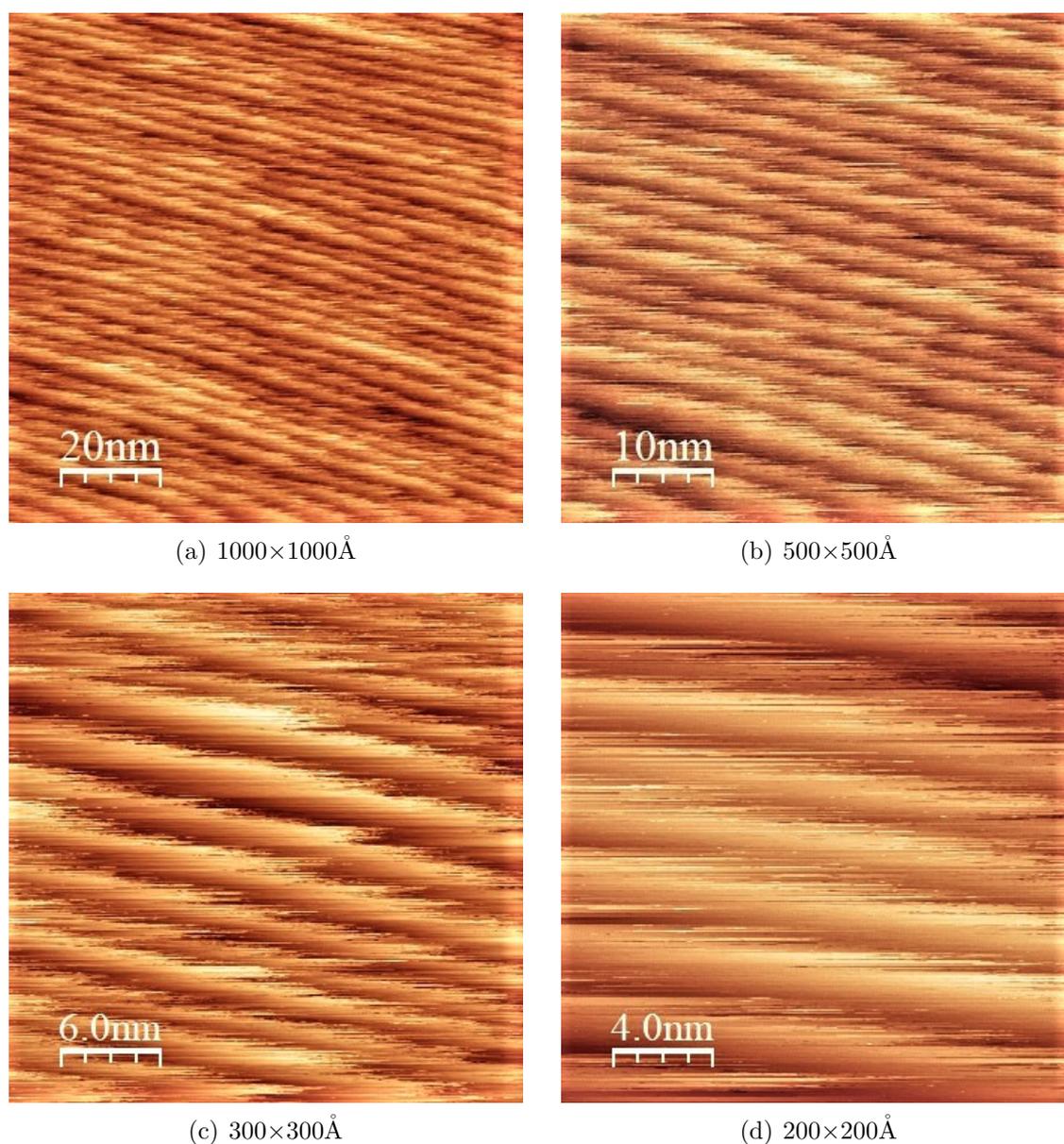


Figura 5.5—Imagens STM ($V_t = 1100$ mV e $i_t = 0,9$ nA) da superfície Ag(977) em diferentes escalas. O perfil periódico evidencia a super-rede com os degraus e terraços.

A figura 5.5 mostra 4 imagens STM em diferentes escalas, onde se observam os degraus com larguras bastante homogêneas. A figura 5.6(a) contém uma imagem de $(500\text{Å})^2$ da superfície vicinal Ag(977), com sua respectiva projeção tridimensional em 5.6(b). O

perfil superficial é mostrado no gráfico da figura 5.6(c), evidenciando a periodicidade da super-rede. Essas imagens e outras obtidas após a preparação do substrato foram utilizadas para a determinação experimental da largura média dos terraços e da altura média dos degraus.

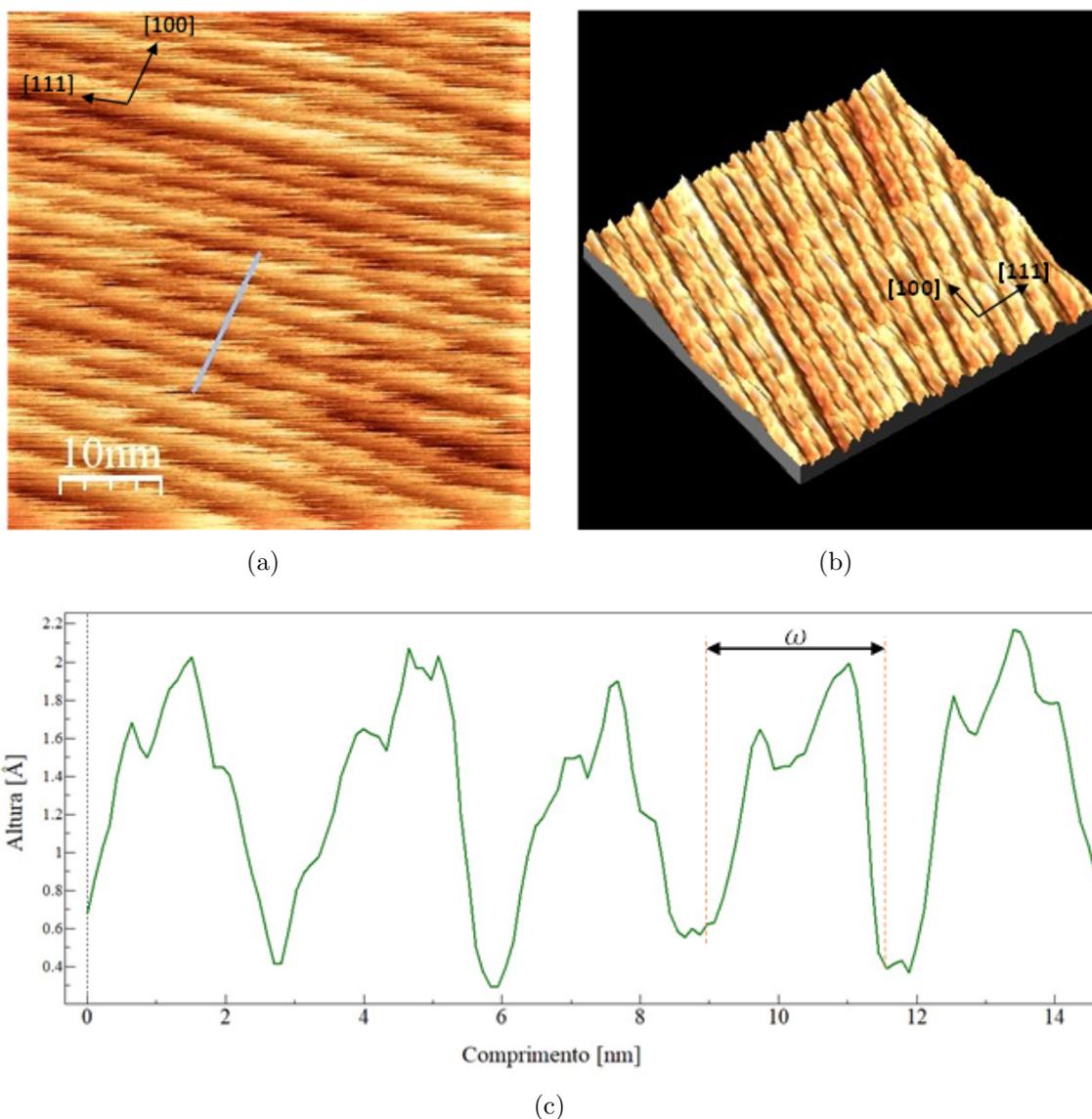


Figura 5.6—Imagem STM ($V_t = 1250$ mV e $i_t = 0,9$ nA) de $500 \times 500 \text{ \AA}$ da superfície vicinal Ag(977) com detalhe nas direções cristalográficas da super-rede para os terraços e degraus em (a). A projeção tridimensional da mesma figura em (b) e o perfil do corte transversal feito na figura para a avaliação de suas dimensões e periodicidade, mostrado no gráfico em (c).

Os resultados da distribuição estatística, de perfil gaussiano e os resultados são mostrados na figura 5.7. Os valores médios da largura do terraço e da altura do degrau, foram $w = (21,3 \pm 2,6) \text{ \AA}$ e $h = (2,5 \pm 0,1) \text{ \AA}$, respectivamente. Esses resultados são próximos aos valores encontrados na literatura.^{27,81} Além disso, estão de acordo com o

valor teórico, pois com base na tabela 2.2 para a superfície (977) e no parâmetro de rede da prata, pode-se obter os valores $w = 19,3 \text{ \AA}$ e $h = 2,49 \text{ \AA}$.

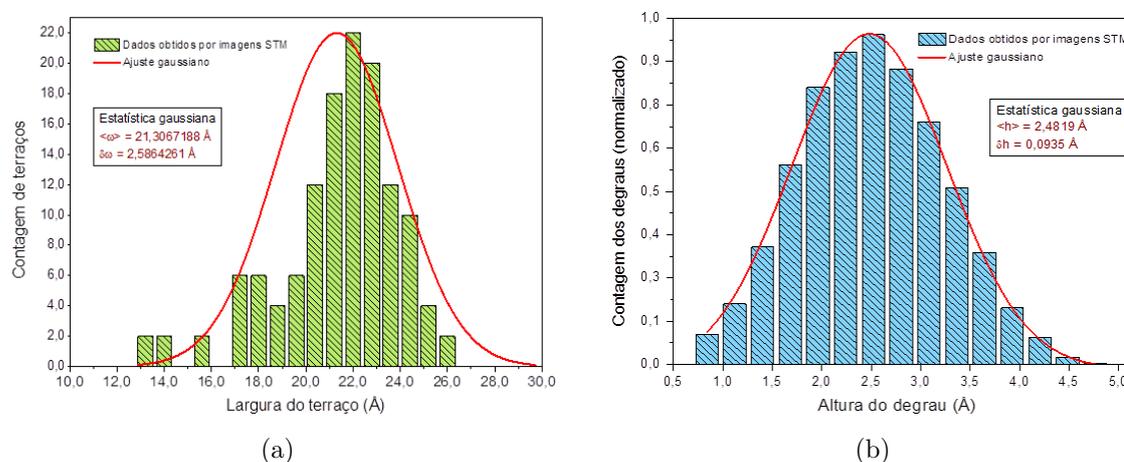


Figura 5.7—Gráficos de distribuição de largura dos terraços (a) e de altura dos degraus (b) com seus respectivos ajustes gaussianos.

5.2 Evaporação de Fe-O/Ag(977)

Na câmara de deposição a amostra foi colocada na mesma posição em que a taxa de evaporação foi calibrada (veja apêndice B). A pressão de base da câmara de deposição foi de 8×10^{-10} mbar e todas as evaporações foram feitas em temperatura ambiente. Dois tipos de receitas de crescimento foram testadas e os filmes foram examinados do ponto de vista estrutural e magnético.

A primeira técnica foi realizada evaporando ferro ultrapuro (Fe-99,99%) em ambiente reativo de oxigênio molecular (O_2) ultrapuro a uma pressão de 2×10^{-7} mbar. Essa técnica é bastante comum para crescimento de óxidos metálicos sobre superfícies de substratos.^{9,12,77,82,83}

A segunda técnica consiste na evaporação de 01 monocamada de Fe sobre o substrato, por vez, com posterior oxidação à pressão de O_2 de $2,5 \times 10^{-7}$ mbar por 09 minutos (mesmo tempo de evaporação para 01 monocamada de Fe). Semelhante receita de crescimento também foi utilizada em outros trabalhos.^{84,85}

O tempo de deposição é de (549 ± 30) segundos por monocamada de Fe ou a uma taxa de $(1,09 \pm 0,06) \times 10^{-1}$ ML/min, ou seja, 1 ML de Fe a cada 9,1 minutos. Como o crescimento é feito com oxigênio, é razoável chamarmos de monocamadas de Fe-O. Utilizando a segunda receita, as camadas foram depositadas de 1 em 1 ML até a 6ML. Após isso, a deposição passou a ser de 6 em 6 ML até atingir a espessura máxima de 42 ML para análise. Com o objetivo de uma melhor organização superficial das camadas

atômicas depositadas, após cada etapa de evaporação, um *annealing* foi realizado a 450°C em ambiente oxidante de O_2 à pressão de 1×10^{-6} mbar por 9 min.

5.3 Estrutura e morfologia

Avaliamos a morfologia das primeiras 06 monocamadas de Fe-O sobre substrato de prata vicinal Ag(977). Imagens STM obtidas acima desta cobertura não ofereceram informações relevantes, e não serão mostradas aqui.

Para a cobertura de 1ML de Fe-O (bem como todas as outras a partir desta), utilizamos a receita de oxidação pós-deposição após 1ML crescido nas condições citadas anteriormente. As imagens STM em três escalas diferentes podem ser vistas na figura 5.8. Imagens LEED

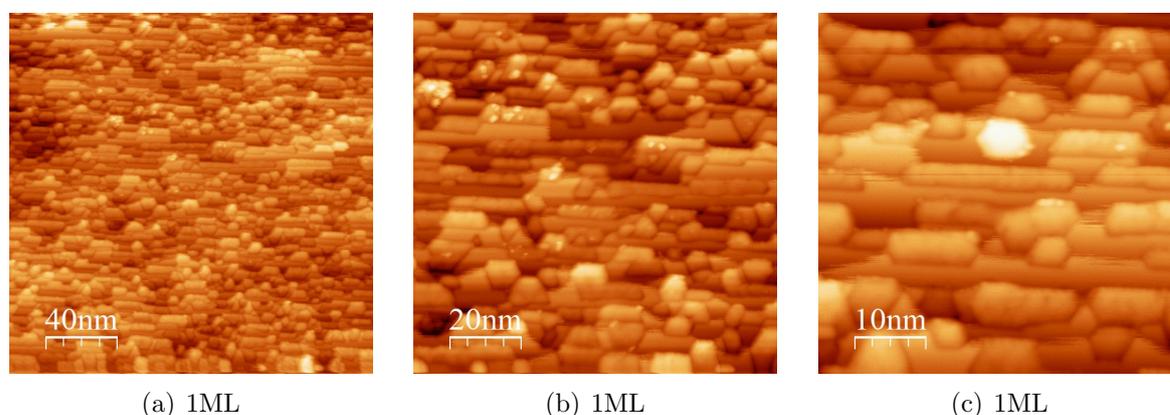


Figura 5.8—Imagens STM ($V_t = 1250$ mV e $i_t = 0,9$ nA) em três escalas, $2000 \times 2000 \text{ \AA}$ (a), $1000 \times 1000 \text{ \AA}$ (b) e $500 \times 500 \text{ \AA}$ (c), para cobertura de 1ML de Fe-O/Ag(977) obtida em evaporação controlada de Fe com posterior oxidação à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$). A superfície vicinal possui seus degraus girados no sentido horário de cerca de 5° em relação ao eixo horizontal e com os degraus inferiores dispostos ao longo do eixo vertical, no sentido positivo (para cima).

foram obtidas para verificação das condições de superfície incluindo a estrutura formada após a evaporação e oxidação. A figura 5.9 mostra o padrão LEED para 1ML obtido com energia de 95 eV, padrão este semelhante ao da prata vicinal pura mostrado na seção 5.1 (figura 5.1b).

Para avaliarmos as estruturas após a cobertura de 1ML de Fe-O, realizamos uma estatística das alturas e larguras das nanoestruturas (grãos, ilhas e fios) formadas, como mostrado na figura 5.10. Para as estruturas de Fe-O formadas sobre a superfície vicinal Ag(977) encontramos aproximadamente $(6,0 \pm 2,1) \text{ \AA}$ para a altura média e $(53 \pm 16) \text{ \AA}$ para a largura. Optamos em não fazer uma distribuição estatística dos comprimentos das estruturas, devido às grandes diferenças nos tamanhos. Esses comprimentos variam de 5 a 30 nm ao longo da direção dos degraus do substrato. Apesar de uma razoável quantidade de dados obtidos para a largura das ilhas ou grãos, a tolerância relacionada a

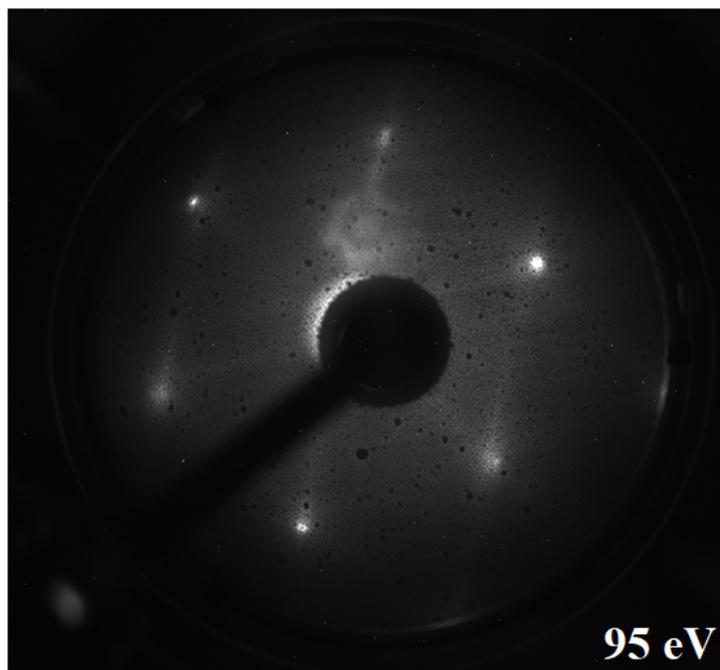


Figura 5.9—Imagem de padrão LEED de 95 eV para 1ML de Fe-O/Ag(977), mostrando padrão hexagonal semelhante ao do substrato.

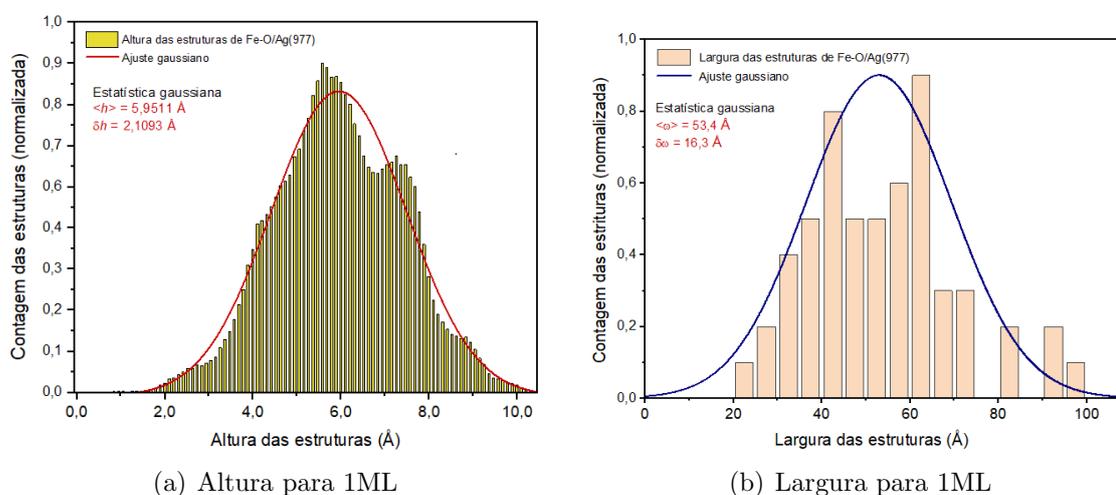


Figura 5.10—Distribuição gaussiana para altura (a) e largura (b) das estruturas de Fe-O formadas após deposição de 1ML sobre superfície vicinal Ag(977).

ela é bastante grande. Percebe-se nitidamente uma anisotropia de formação na direção de crescimento ao longo dos cantos dos degraus da superfície vicinal Ag(977).

Para a cobertura de 2ML de Fe-O depositado sobre o substrato, destacamos, na figura 5.11, as imagens STM em três diferentes escalas apresentadas. A imagem de um padrão LEED para a cobertura de 2ML, mostrada na figura 5.12, revela um padrão hexagonal muito semelhante ao do substrato de prata na direção dos terraços, porém com vários

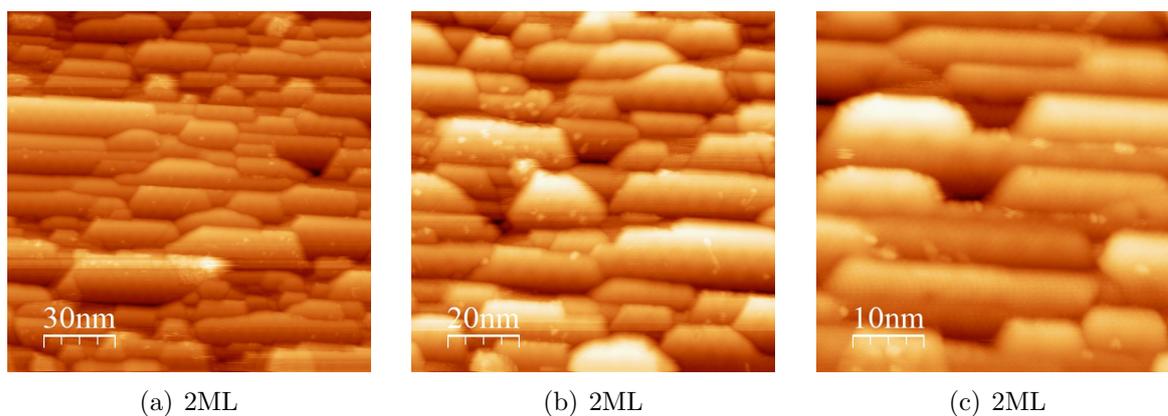


Figura 5.11—Imagens STM ($V_t = 1250$ mV e $i_t = 0,8$ nA) em três escalas, $1500 \times 1500 \text{ \AA}$ (a), $1000 \times 1000 \text{ \AA}$ (b) e $500 \times 500 \text{ \AA}$ (c), para cobertura de 2ML de Fe-O/Ag(977) obtida em evaporação controlada de Fe à temperatura ambiente ($T = 300K$) com posterior oxidação.

spots ao redor dos *spots* primários. Tal situação evidencia a formação de FeO (würstita)

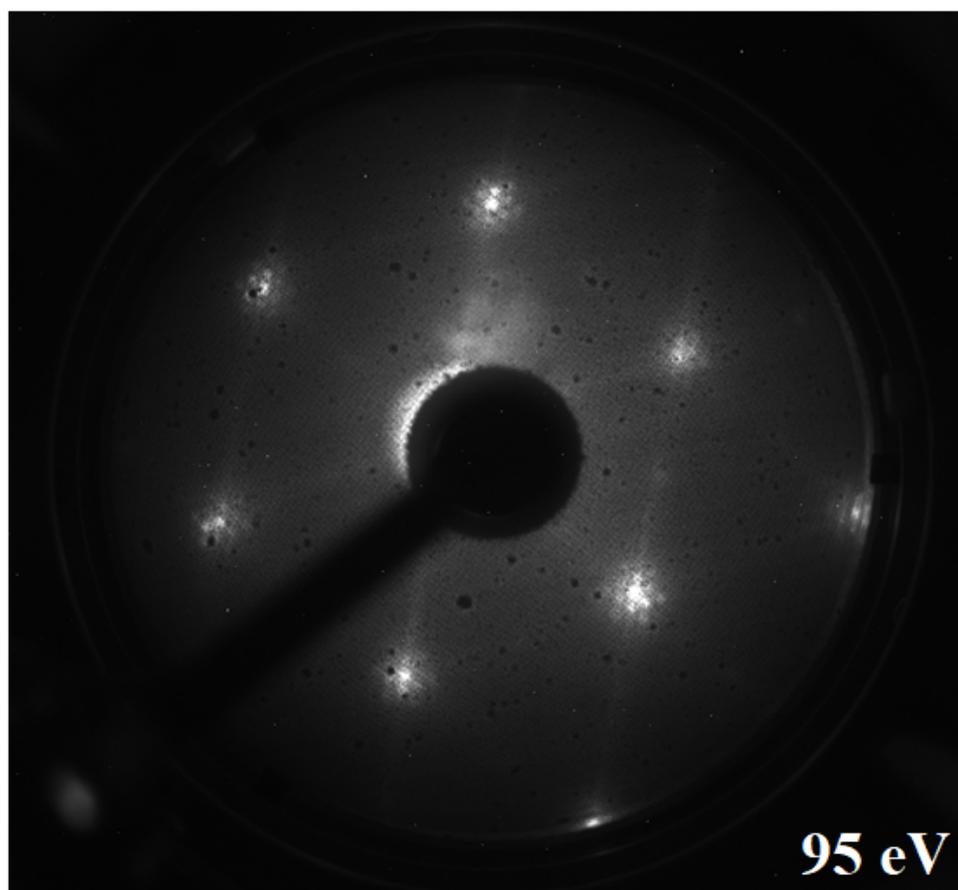


Figura 5.12—Imagem de padrão LEED de 95 eV para 2ML de Fe-O/Ag(977) mostrando *spots* com múltiplos pontos.

na superfície após a segunda evaporação/oxidação. O parâmetro de rede de superfície de uma bicamada de FeO na direção [111] é ligeiramente diferente da Ag(111). A difração LEED desta superestrutura de FeO e do substrato resulta em um padrão com múltiplos pontos, conhecido por padrão Moiré, com um *spot* de primeira ordem (possivelmente do FeO) e *spots* satélites decorrente do deslocamento com a Ag(111).⁸⁵ A formação do padrão Moiré devido à ligeira incompatibilidade das redes pode ser notadas em outros trabalhos.⁸⁶ A estatística da largura e altura das estruturas é mostrada dos gráficos da figura 5.13. Para a quantidade de estruturas contadas, a distribuição de altura nos dá o

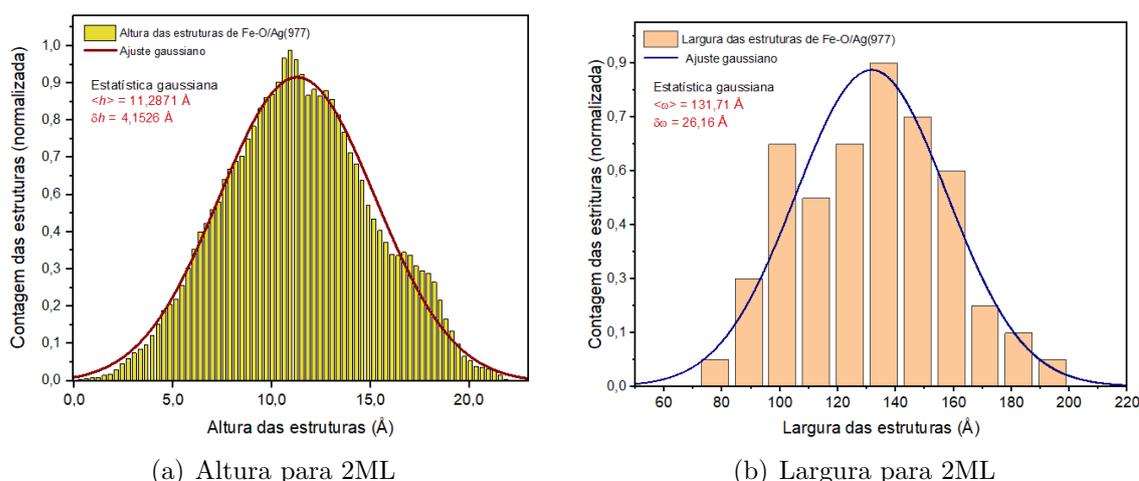


Figura 5.13—Distribuição gaussiana para altura (a) e largura (b) das estruturas de Fe-O formadas após deposição de 2ML sobre superfície vicinal Ag(977).

valor médio de $(11,3 \pm 4,2) \text{ \AA}$ e o de largura temos $(131 \pm 26) \text{ \AA}$. O comprimento das estruturas, como na cobertura unitária, variou muito ficando entre 5 e 50 nm. Há um aumento significativo nessas dimensões em relação à cobertura de 1 ML de Fe-O.

Para a cobertura de 3ML de Fe-O, as imagens em três escalas diferentes são apresentadas na figura 5.14. As estruturas são nitidamente mais irregulares quanto às suas larguras e comprimentos, no entanto ainda crescidas preferencialmente na direção dos cantos dos degraus da superfície vicinal do substrato. A imagem do padrão de difração LEED mostrada na figura 5.15 mostra ainda a presença do FeO como uma das principais estruturas formadas sobre o substrato. O padrão hexagonal formado por *spots* centrais de primeira ordem cercados por *spots* satélites ainda são presentes, assim como no padrão LEED para cobertura de 2ML. No entanto, pode-se notar também uma diminuição da intensidade desses *spots* satélites e um fraco aparecimento de um novo padrão secundário, indício de formação de uma nova estrutura, que poderá ser confirmada com as próximas coberturas. A estatística das alturas e larguras das estruturas é mostrada nos gráficos da figura 5.16. As distribuições mostram um aumento na altura das estruturas (para $13,3 \pm 6,1 \text{ \AA}$) bem como também em suas larguras, que passaram a medir $(171 \pm 60) \text{ \AA}$. Um erro percentual maior nessa cobertura mostra uma maior variação nas larguras

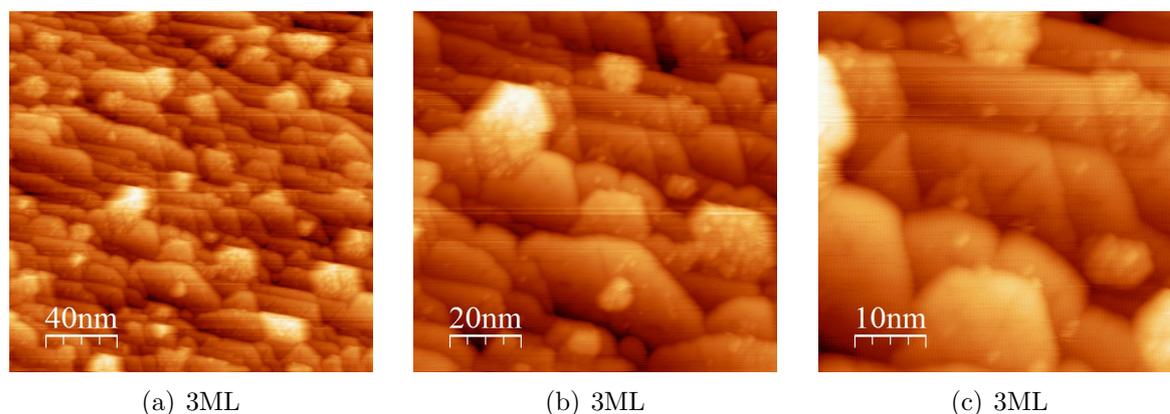


Figura 5.14—Imagens STM ($V_t = 1250$ mV e $i_t = 0,8$ nA) em três escalas, $2000 \times 2000 \text{ \AA}$ (a), $1000 \times 1000 \text{ \AA}$ (b) e $500 \times 500 \text{ \AA}$ (c), para cobertura de 3ML de Fe-O/Ag(977) obtida em evaporação controlada de Fe à temperatura ambiente ($T = 300K$) com posterior oxidação.

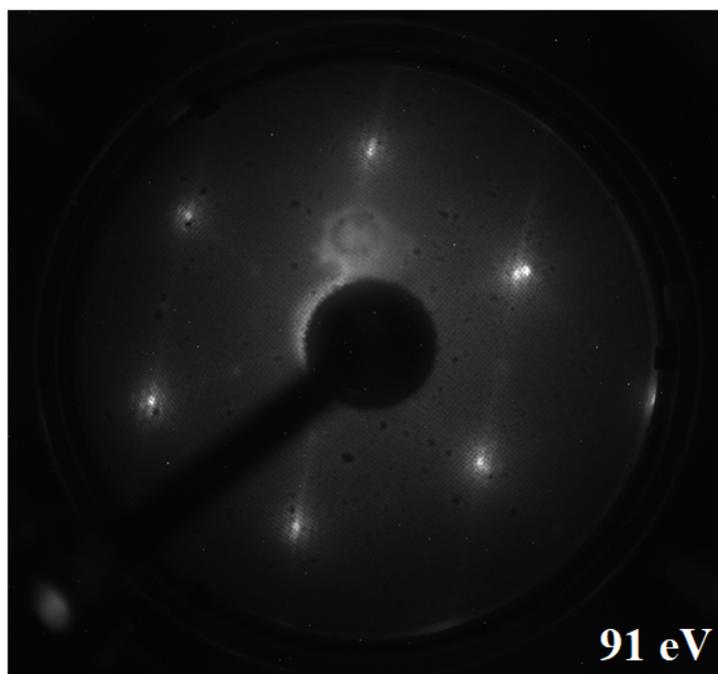


Figura 5.15—Imagem de padrão LEED de 91 eV para 3ML de Fe-O/Ag(977) mostrando *spots* com múltiplos pontos.

das estruturas. Os comprimentos variam ainda mais, de 10 nm a 80 nm. A altura das estruturas, que em média era de 6 \AA para 1ML de Fe-O praticamente dobrou para 2 ML ($11,3 \text{ \AA}$) e não seguiu a mesma tendência para 3 ML. A figura 5.17 mostra imagens STM, em três escalas diferentes, para as três próximas coberturas de Fe-O crescidas sobre o substrato (4ML, 5ML e 6ML), onde usamos a mesma receita de crescimento das três primeiras monocamadas, com evaporação de Fe sobre as camadas inferiores e posterior oxidação à pressão de $2,5 \times 10^{-7}$ mbar a cada 1ML de Fe evaporado e posterior *annealing*.

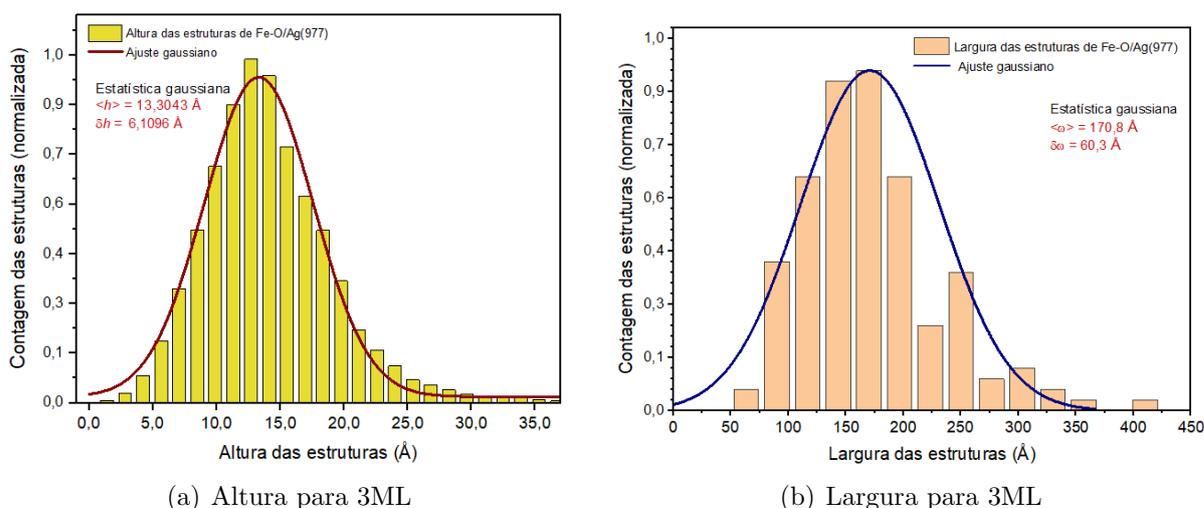


Figura 5.16—Distribuição gaussiana para altura (a) e largura (b) das estruturas de Fe-O formadas após deposição de 3ML sobre superfície vicinal Ag(977).

Pode-se notar que, com o aumento da cobertura, aumenta também o tamanho das estruturas e grãos e diminui também a quantidade de vacâncias na superfície, tornando-a mais uniforme. Na figura 5.18 estão três imagens do padrão de difração LEED pra as coberturas de 4ML, 5ML e 6ML.

Nota-se a intensificação dos *spots* adicionais, ligeiramente percebidos na imagem da figura 5.15 para a cobertura de 3ML. A intensidade maior nesses pontos adicionais evidencia a formação de outra estrutura a partir da camada de FeO. Tal estrutura se assemelha a uma outra fase de óxido de ferro formado nessas condições, podendo ser a magnetita (Fe_3O_4), segundo padrões semelhantes encontrados na literatura para essa fase de Fe-O.⁸⁵

A figura 5.19 mostra a distribuição das alturas das estruturas. As alturas médias para 4ML, 5ML e 6ML são 15,6 Å, 18,7 Å e 23,9 Å, respectivamente. Avaliamos a tendência de aumento das alturas médias das estruturas através das informações estatísticas das figuras 5.10, 5.13, 5.16 e 5.19. A altura média dessas estruturas em função da cobertura em monocamadas de Fe-O é mostrada na figura 5.20. Uma linearização da curva nos dá a cobertura média de 3,3 Å/ML. As estruturas ou os grãos agora variam muito de espessura, porém como pode-se notar estão distribuídas de maneira mais uniforme pela superfície. Apesar de ainda crescerem preferencialmente na direção dos degraus, nota-se que com o aumento da cobertura essa tendência pode diminuir, pois o fator de nucleação dos degraus e sua tendência em formar ligações deve interferir cada vez menos devido à distância das camadas mais externas.

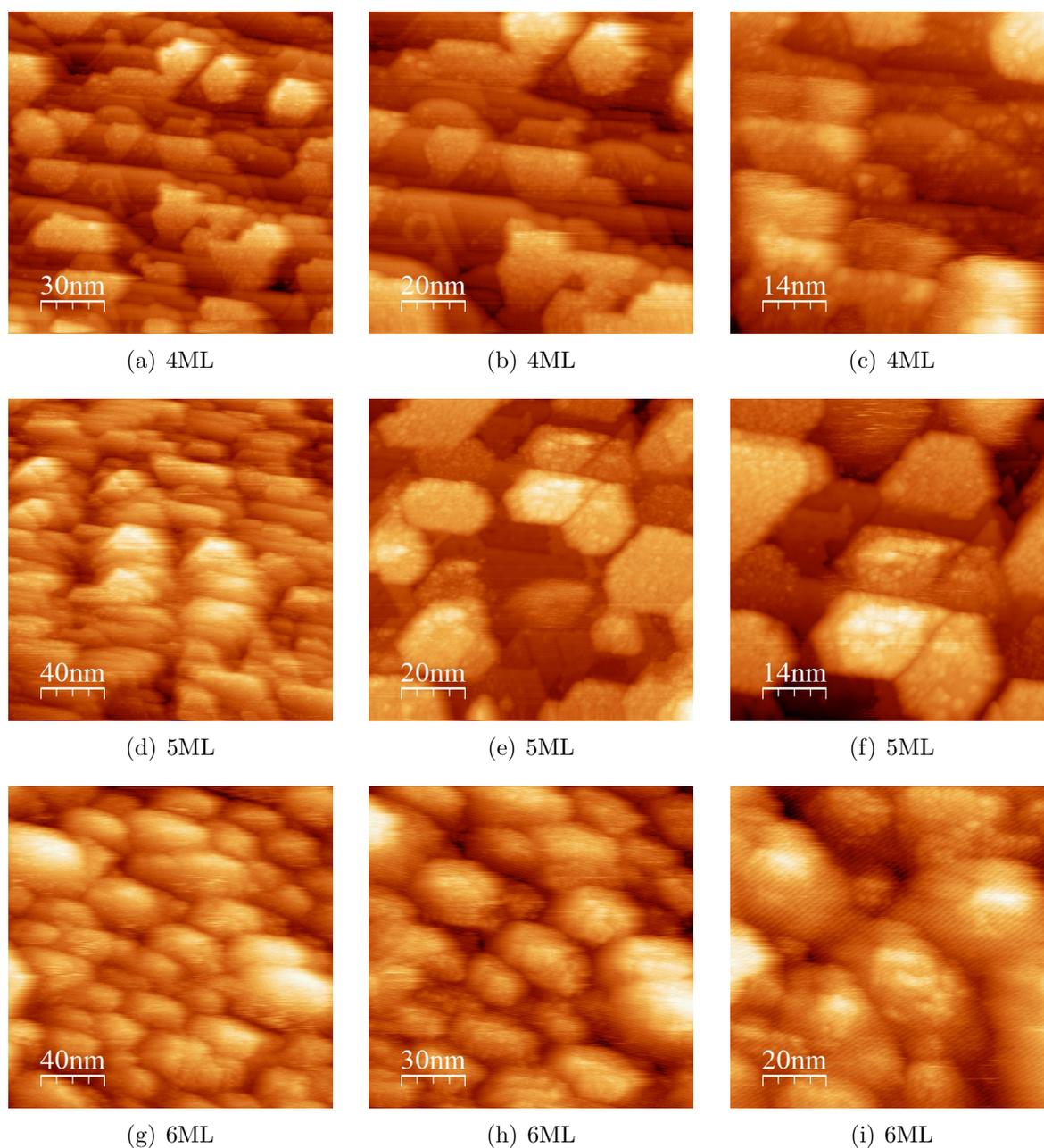


Figura 5.17—Imagens STM ($V_t = 1250$ mV e $i_t = 1,0$ nA), em escalas de $2000 \times 2000 \text{ \AA}$ em (d) e (g), $1500 \times 1500 \text{ \AA}$ em (a) e (h), $1000 \times 1000 \text{ \AA}$ em (b), (e) e (i) e $700 \times 700 \text{ \AA}$ em (c) e (f), para cobertura de 4ML, 5ML e 6ML de Fe-O/Ag(977) obtida em evaporação controlada de Fe à temperatura ambiente ($T = 300K$) com posterior oxidação.

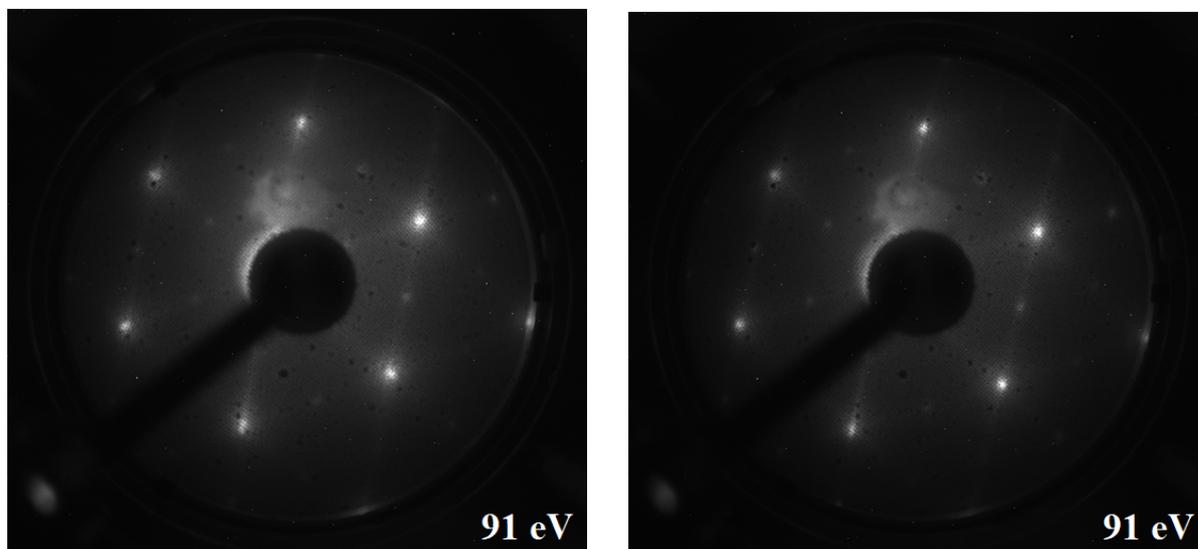
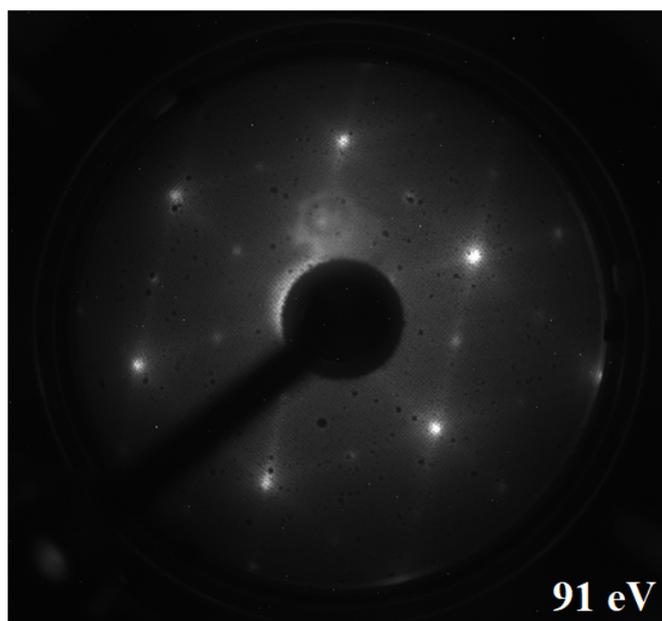
(a) 4ML, $E = 91$ eV(b) 5ML, $E = 91$ eV(c) 6ML, $E = 91$ eV

Figura 5.18—Imagens de padrão LEED de 91 eV para coberturas de 4ML (a), 5ML (b) e 6ML (c) de Fe-O/Ag(977) mostrando padrão de difração principal e o surgimento de um padrão adicional com *spots* menos intensos.

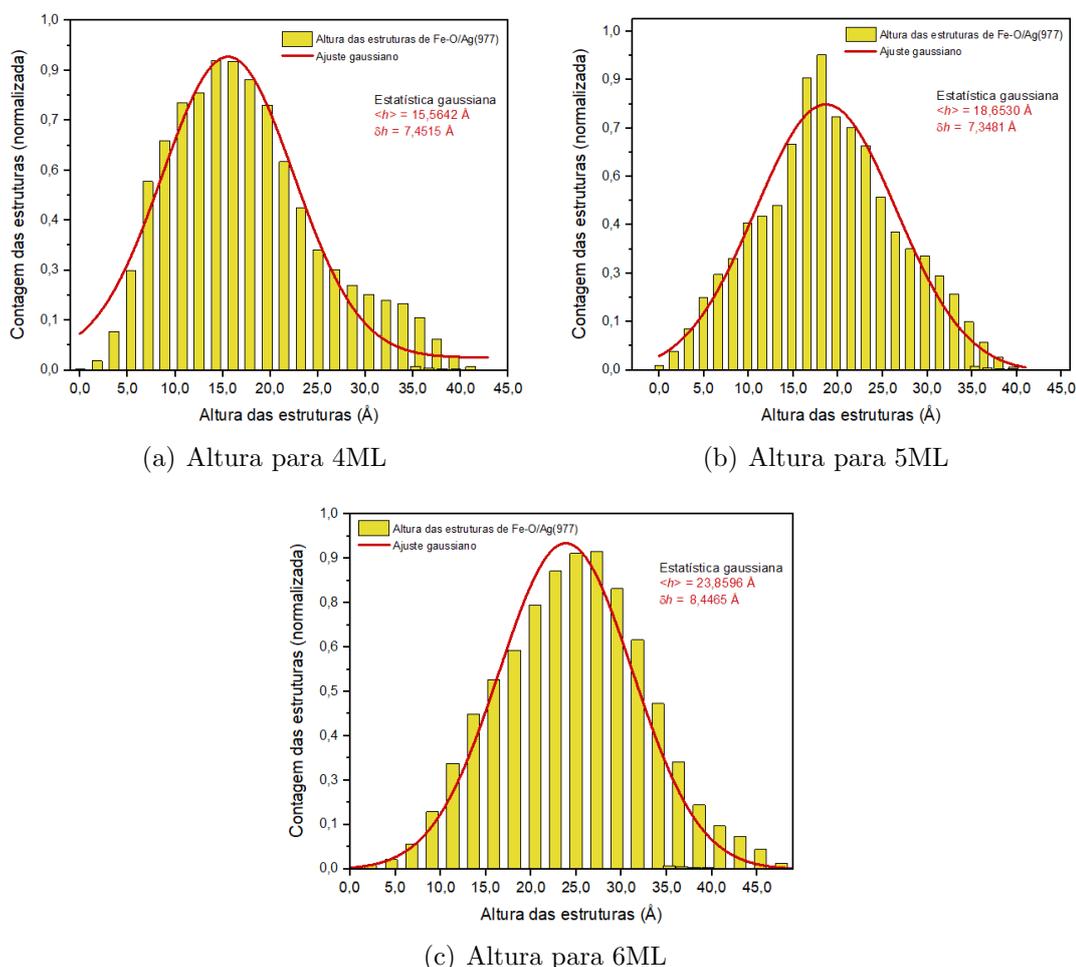


Figura 5.19—Distribuição gaussiana de altura para 4ML em (a), 5ML em (b) e 6ML em (c) das estruturas de Fe-O formadas após deposição sobre superfície vicinal Ag(977).

5.4 Magnetismo

O comportamento magnético da amostra foi caracterizado através do efeito Kerr magneto óptico (MOKE). O substrato de prata vicinal Ag(977) é diamagnético e, portanto, seu sinal deverá ser bastante fraco, além de não possui magnetização residual. O sinal de magnetização proveniente da amostra deve vir, em grande parte, da magnetita, pelo fato de possuir característica ferrimagnética, cujo sinal deverá ser ordens de grandeza maior que o diamagnético. As configurações do experimento MOKE são definidas pela incidência do campo magnético em relação ao plano amostra. Várias configurações MOKE foram utilizadas nesse experimento, com destaque para: longitudinal, transversal e polar. Nas configurações longitudinal e transversal, o campo magnético aplicado é paralelo à superfície da amostra (0° - longitudinal e 90° - transversal). Além desses dois ângulos, medimos sinais MOKE em ângulos intermediários (θ -MOKE). A configuração longitudinal (L-MOKE)

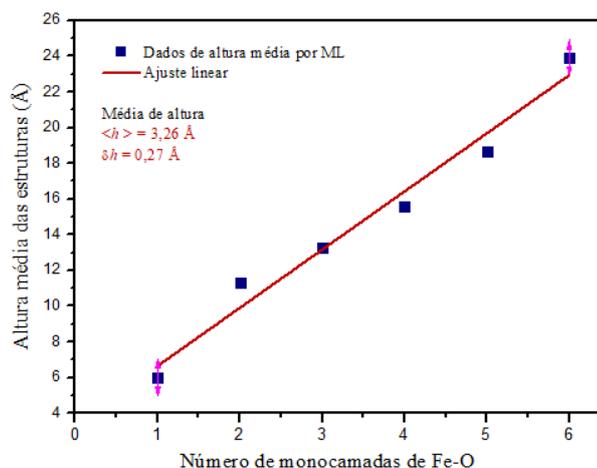


Figura 5.20—Altura das estruturas em função da cobertura por monocamada de Fe-O/Ag(977), evaporadas a uma temperatura de 300 K. O ajuste linear fornece um valor médio de altura de $(3,3 \pm 0,3)$ Å/ML.

possui direção alinhada à direção dos degraus da superfície vicinal do substrato Ag(977) e a transversal (T-MOKE), perpendicular a ela. Na configuração polar (P-MOKE), o campo aplicado é perpendicular à superfície da amostra, ou seja, no sentido do vetor normal a ela (veja seção 4.4).

As medidas magnéticas foram realizadas em coberturas a partir de 4ML, onde a evidência de formação da fase magnetita foi verificada (veja seção 5.3 e figura 5.18), pois abaixo dessa cobertura a estrutura era majoritariamente FeO, que é paramagnética (acima da temperatura de Néel de 198K). Para coberturas iguais ou superiores a 6ML, optamos em realizar medidas MOKE com intervalos de 6ML de cobertura adicional, pois várias medidas preliminares, com coberturas dentre esses intervalos não apresentaram mudança significativa na magnetização. As medidas magnéticas foram realizadas para coberturas de 6ML a 42ML de Fe-O.

Para configurações com campo no plano da amostra variamos o ângulo em intervalos de $22,5^\circ$, ou seja, 0° , $22,5^\circ$, 45° , $67,5^\circ$ e 90° . Medidas para a configuração polar foram realizadas com coberturas a partir de 18ML de Fe-O, devido ao alto sinal-ruído em coberturas mais baixas. As figuras 5.21, 5.22 e 5.23 mostram o sinal Kerr em função do campo magnético aplicado para coberturas de 4ML, 5ML e 6ML, respectivamente.

Em cada uma dessas coberturas pode-se perceber nitidamente que a intensidade do sinal Kerr diminui com o aumento angular do campo magnético aplicado no plano da amostra, sendo o sinal mais intenso na configuração longitudinal (L-MOKE) e menos intenso na configuração transversal (T-MOKE). Para a faixa de campo magnético aplicado, nota-se um comportamento superparamagnético com uma leve tendência de saturação nos extremos. Para a cobertura de 6ML, o sinal MOKE possui intensidade menor, como se pode ver nos gráficos da figura 5.23.

Para as coberturas maiores, utilizamos a mesma receita de evaporação das 06 primeiras

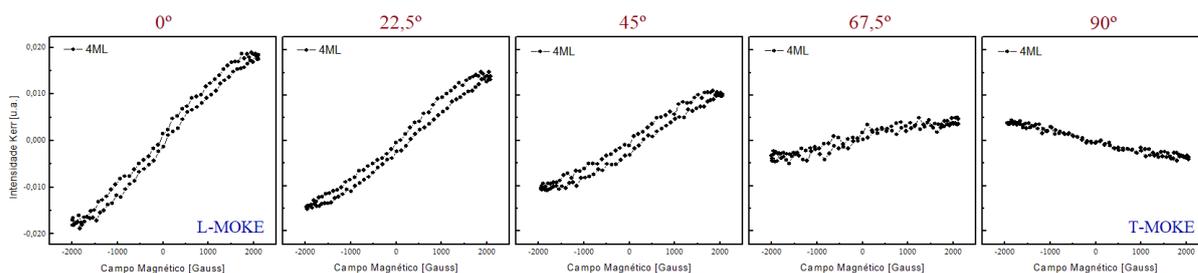


Figura 5.21—Intensidade Kerr em função do campo magnético aplicado em diferentes direções - configurações MOKE de 0° a 90° - para cobertura de 4ML de Fe-O/Ag(977).

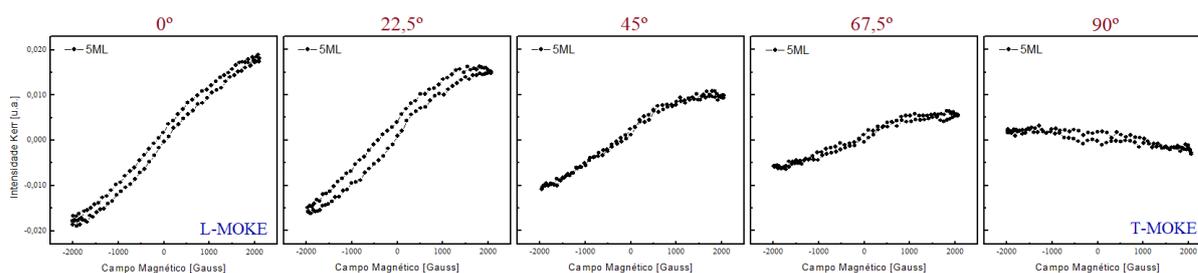


Figura 5.22—Intensidade Kerr em função do campo magnético aplicado em diferentes direções - configurações MOKE de 0° a 90° - para cobertura de 5ML de Fe-O/Ag(977).

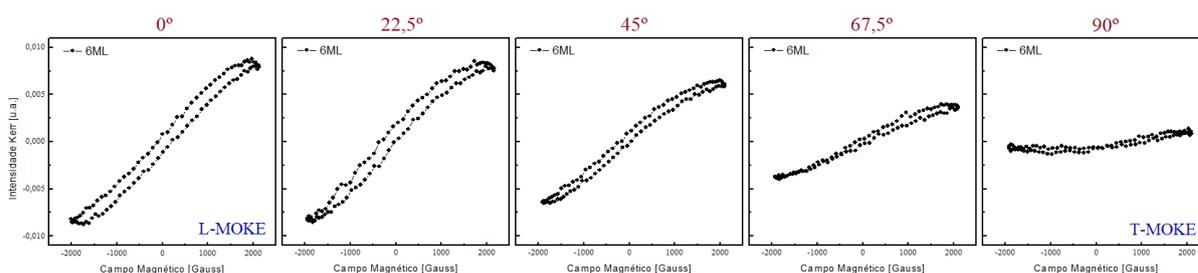
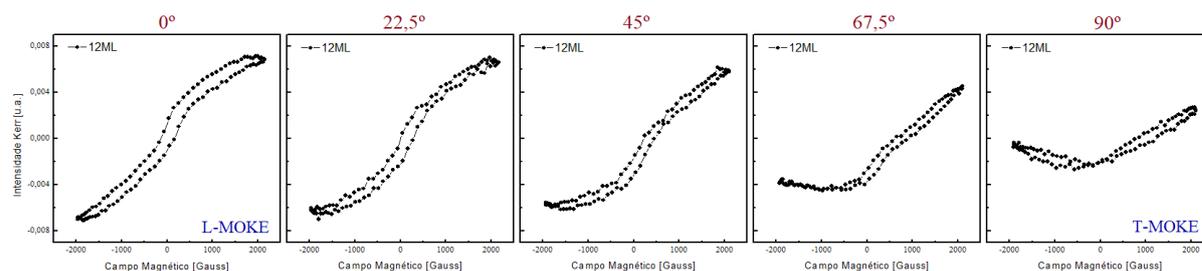
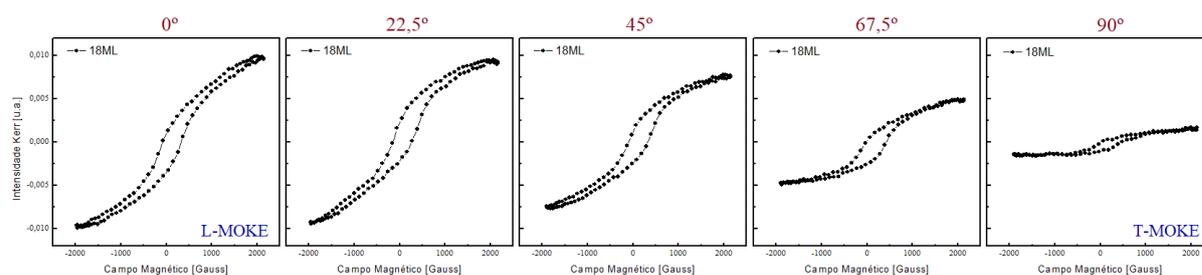


Figura 5.23—Intensidade Kerr em função do campo magnético aplicado em diferentes direções - configurações MOKE de 0° a 90° - para cobertura de 6ML de Fe-O/Ag(977).

monocamadas de Fe-O, ou seja, evaporação sobre camadas anteriores com oxidação pós-evaporação a cada 1ML, porém com *annealing* de 9 min a 450°C em intervalos de 6ML. Foram feitas medidas MOKE para 12ML, 18ML, 24ML, 30ML, 36ML e 42ML de cobertura Fe-O em todas as configurações angulares citadas. As figuras 5.24 a 5.26 mostram a intensidade Kerr em função do campo magnético aplicado. Para as coberturas de 12ML e 18ML (veja na figura 5.24), nota-se o surgimento de uma magnetização residual e um campo coercivo H_C . Os gráficos indicam um eixo de magnetização fácil no plano da amostra, na direção longitudinal, paralela aos degraus. Tal comportamento também pode ser verificado nas curvas das coberturas seguintes. Na figura 5.25 há um aumento do sinal Kerr em relação à amplitude de saturação de 24ML para 30ML, com um aumento no valor do campo coercivo H_C . É possível notar um ligeiro aumento na coercividade a partir do ângulo de $67,5^\circ$. Para as medidas de coberturas de 36ML e 42ML da figura 5.26, há uma ligeira diminuição na intensidade de saturação magnética e no campo coercivo H_C .

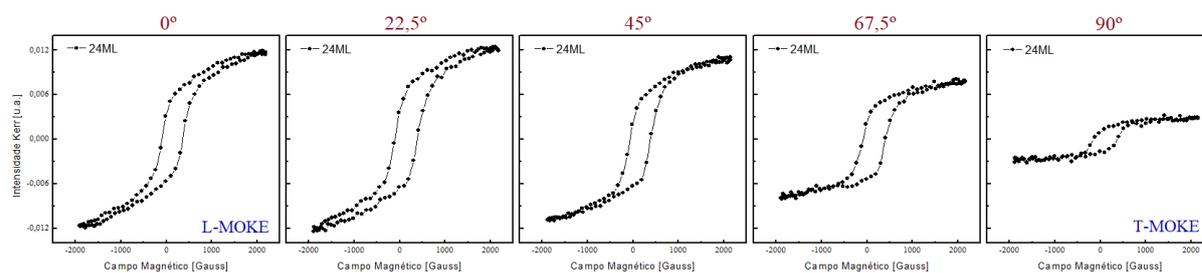


(a) 12ML

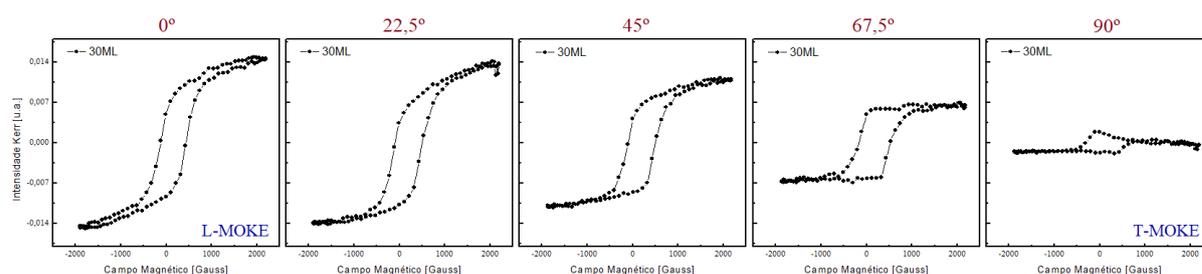


(b) 18ML

Figura 5.24—Intensidade Kerr em função do campo magnético aplicado em diferentes direções - configurações MOKE de 0° a 90° - para as coberturas de 12ML e 18ML de Fe-O/Ag(977).



(a) 24ML



(b) 30ML

Figura 5.25—Intensidade Kerr em função do campo magnético aplicado em diferentes direções - configurações MOKE de 0° a 90° - para as coberturas de 24ML e 30ML de Fe-O/Ag(977).

quando a cobertura atinge o maior valor. A tendência do campo coercivo em aumentar a partir de $67,5^\circ$ se mantém. Discutiremos esse comportamento no próximo capítulo, quando compararmos as intensidades Kerr em função do campo aplicado para todas as

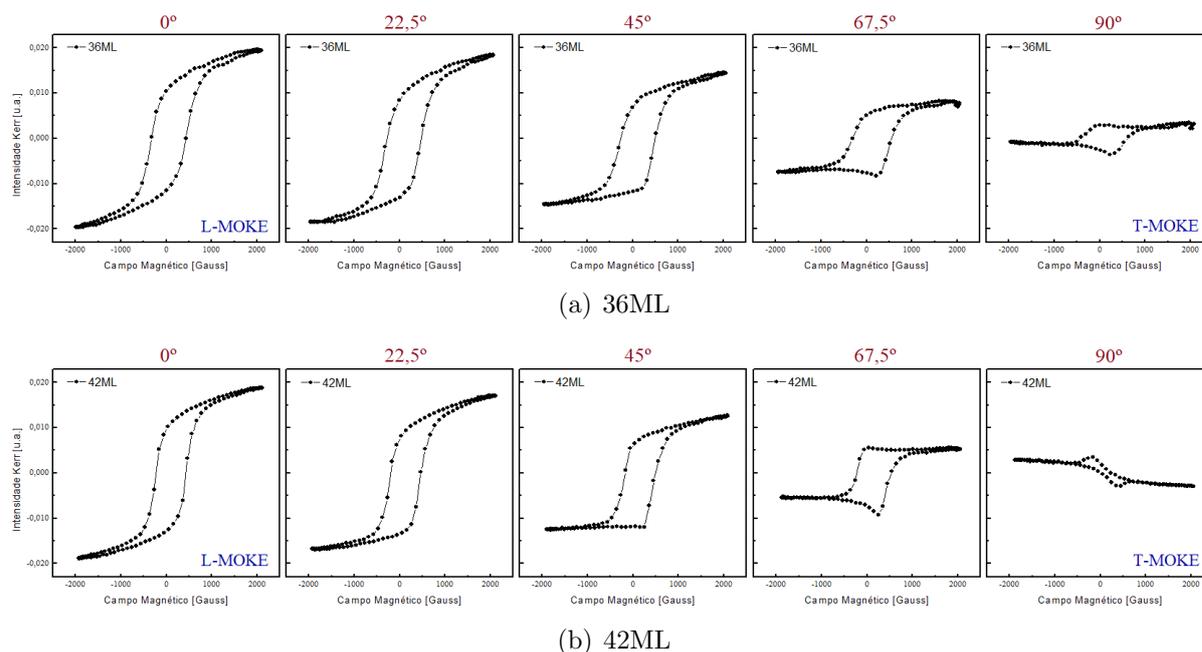


Figura 5.26—Intensidade Kerr em função do campo magnético aplicado em diferentes direções - configurações MOKE de 0° a 90° - para as coberturas de 36ML e 42ML de Fe-O/Ag(977).

coberturas.

Para a configuração polar (P-MOKE), com o campo perpendicular ao plano da amostra, a figura 5.27 mostra o resultado de intensidade Kerr em função do campo aplicado para as coberturas de 12ML a 42ML de Fe-O. Pode-se notar que os valores de amplitude de intensidade Kerr para mesmo campo aplicado aumenta com a cobertura, assim como a diminuição do sinal-ruído. Não há indício de saturação para essa direção do campo e isso caracteriza o eixo duro ou de difícil magnetização. No capítulo 6 compilamos os gráficos em figura única para uma comparação mais direta.

Ao final de cada deposição de camada, com o devido tratamento térmico, obtivemos as imagens LEED para verificação da integridade das estruturas, quanto ao seu arranjo superficial. Os padrões LEED de 90 eV para as coberturas de 12ML a 42ML de Fe-O são mostrados na figura 5.28. Tais imagens mostram o padrão hexagonal com padrão de *spots* secundários (2×2) relativo à magnetita desde a menor cobertura.

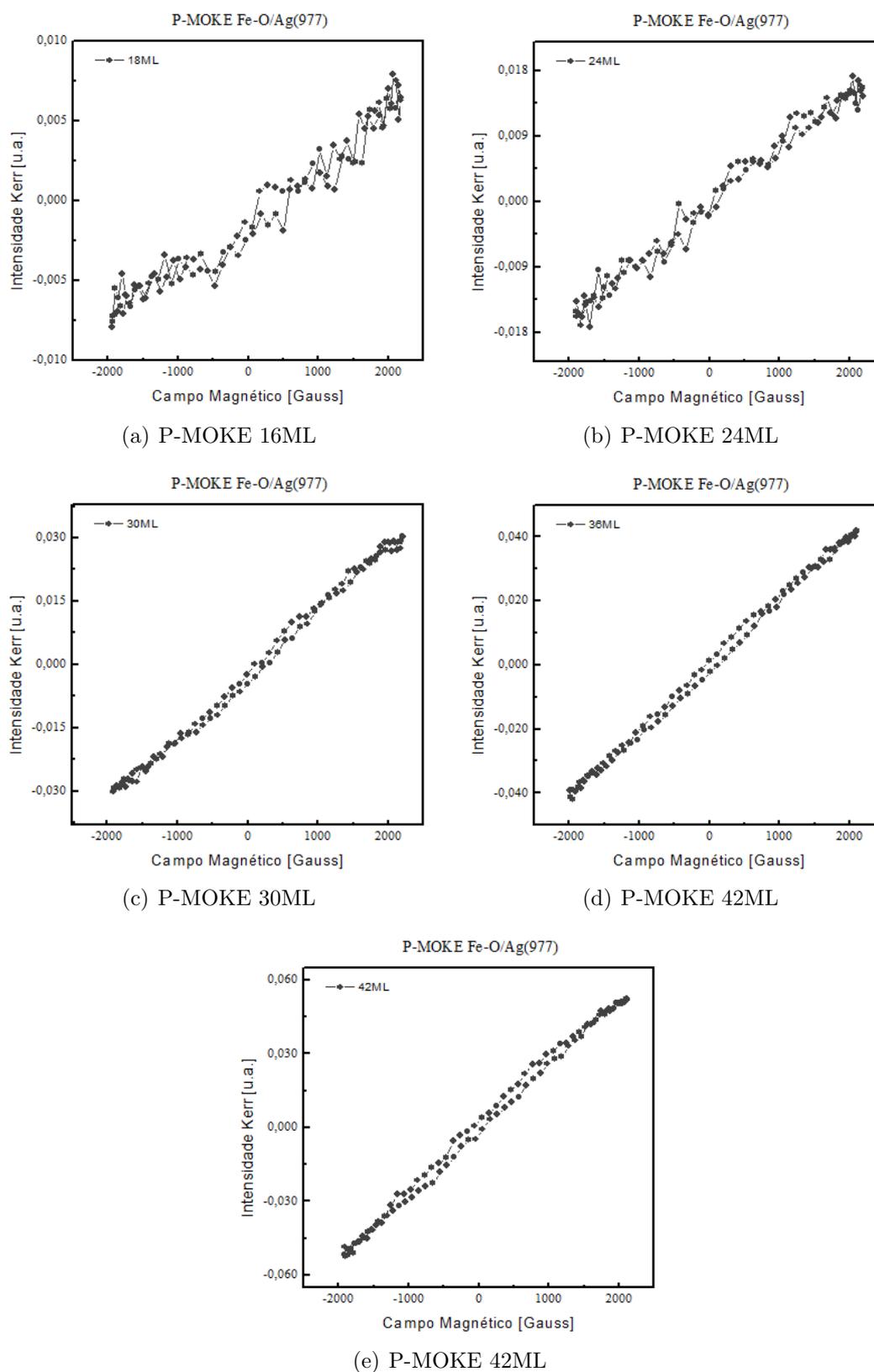


Figura 5.27—Intensidade Kerr em função do campo magnético aplicado para a configuração P-MOKE (polar) de para as coberturas de 18ML, 24ML, 30ML, 36ML e 42ML de Fe-O/Ag(977).

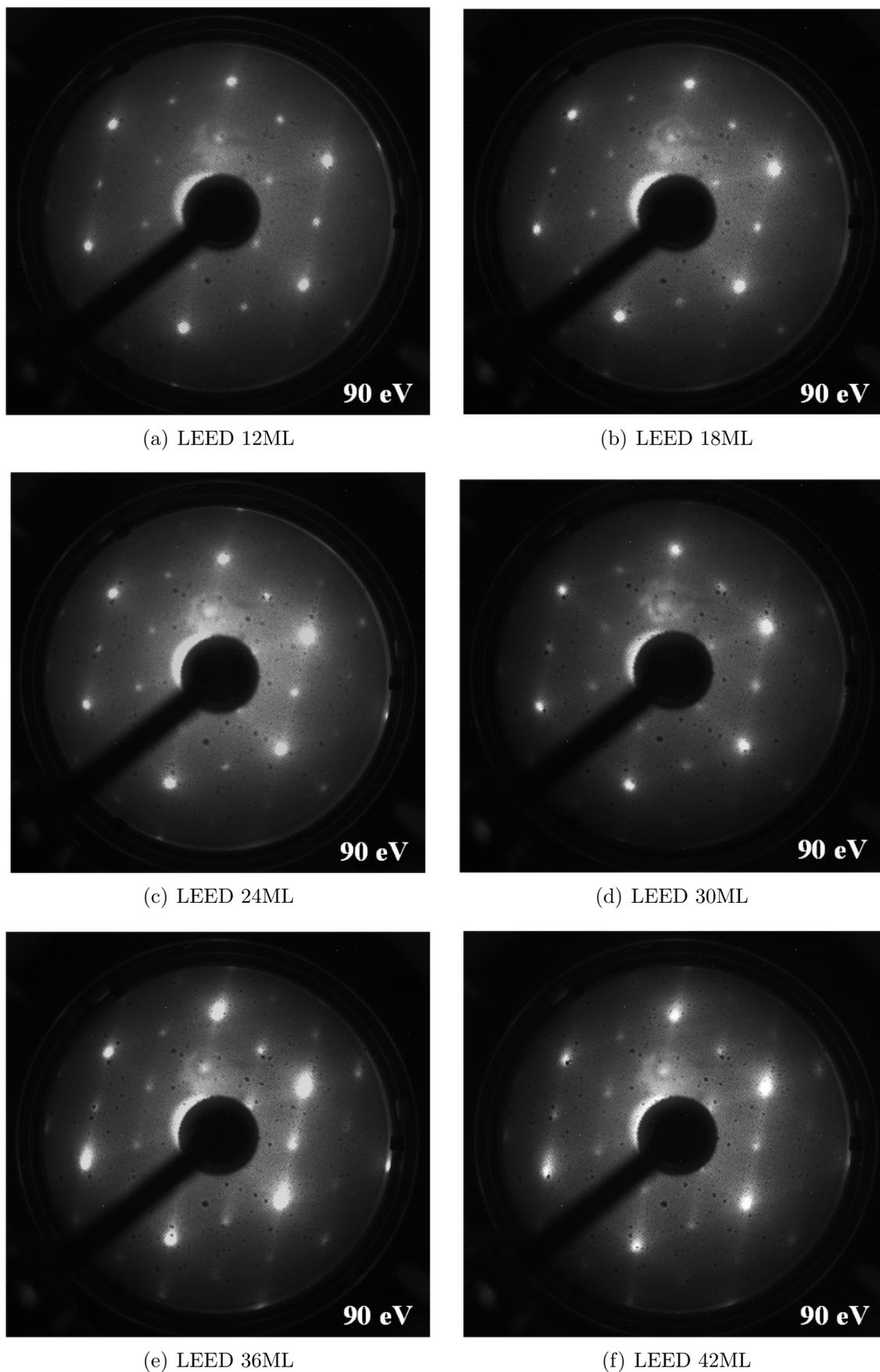


Figura 5.28—Imagens de padrões LEED com energias de 90 eV para as coberturas de 12ML, 18ML, 24ML, 30ML, 36ML e 42ML de Fe-O/Ag(977).

Capítulo 6

Análise dos resultados

6.1 Otimização no preparo da amostra

Para crescimento de filmes finos e de nanoestruturas utilizando MBE, vários fatores interferem na formação dessas estruturas, tais como a temperatura do substrato, taxa de evaporação, a posição do substrato na câmara de deposição, pressão de oxigênio durante ou após a evaporação e ainda as condições de *annealing* após a deposição das camadas. A receita final determinará o tipo de óxido formado sobre o substrato. Vários testes preliminares foram realizados para se chegar à melhor receita de crescimento, desde a calibração da taxa de deposição (ver apêndice B), do ajuste de pressão de oxigênio molecular na câmara UHV até o melhor tempo de *annealing*. As deposições de Fe foram realizadas em temperatura ambiente a fim de evitar a difusão de átomos de Fe no interior da prata (*bulk*), que ocorre para evaporações em altas temperaturas, fato observado por *Lewandowski et al* (2018).⁸⁷

Crescimento em ambiente reativo de O₂: Uma evaporação de 1 hora de Fe em ambiente reativo de oxigênio a pressão de $2,5 \times 10^{-7}$ mbar (o que deve fornecer uma cobertura de 6-7ML de Fe-O) foi realizada. Logo em seguida, foram feitas imagens de padrão LEED antes e depois do *annealing* e ambas são mostradas na figura 6.1. Pode-se notar que o

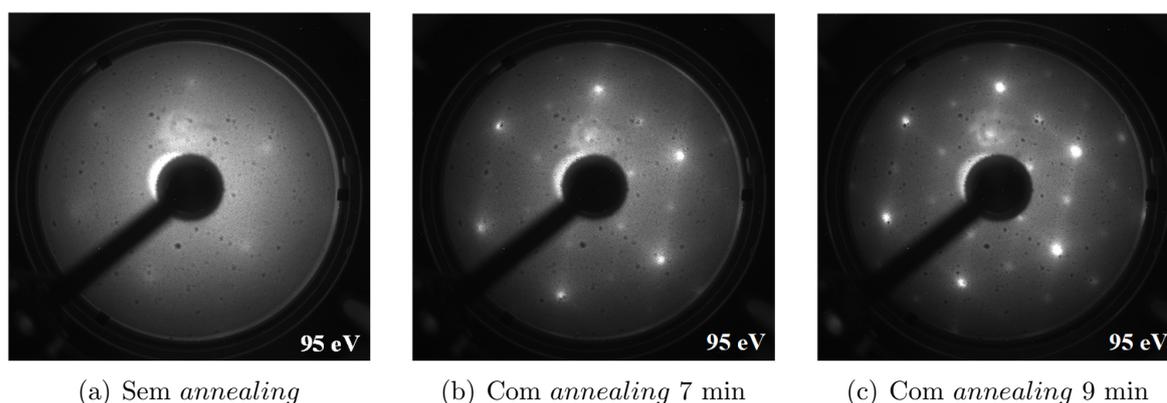


Figura 6.1—Imagens de padrão LEED a 95 eV para cobertura de 6-7ML de Fe-O/Ag(977) sem *annealing* (a), com *annealing* de 450°C durante 7 min à $P(\text{O}_2) = 2,5 \times 10^{-7}$ mbar (b) e com *annealing* de 450°C durante 9 min à $P(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$ mbar (c).

annealing foi necessário em todos os casos de evaporação desse trabalho. A superfície da amostra pós-evaporação se mostrou com baixa ordem cristalina, como verificado pela

imagem LEED, na figura 6.1(a), mostrando *spots* pouco visíveis. A mobilidade dos átomos na superfície é aumentada com o aquecimento da amostra. Esse processo de *annealing* deve restaurar a cristalinidade da superfície e deve ainda ser realizado em ambiente oxidante. Um primeiro *annealing* foi realizado com pressão $P(\text{O}_2) = 2,5 \times 10^{-7}$ mbar durante 7 minutos à temperatura de 450°C . A imagem do padrão LEED, conforme a figura 6.1(b), mostrou *spots* que evidenciam a presença de Fe_3O_4 . Um segundo *annealing* foi realizado em pressão maior de oxigênio ($P(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$ mbar) durante 9 min à mesma temperatura. Essa segunda receita de aquecimento mostra, conforme a imagem LEED da figura 6.1(c), uma melhor definição dos *spots* e, portanto, foi definido como o *annealing* para todas as evaporações realizadas nesse trabalho. A figura 6.2 mostra duas imagens STM de $500\text{\AA} \times 500\text{\AA}$ para a cobertura citada, antes e depois do *annealing* final. Nas imagens podemos observar a diferença na regularidade das estruturas, antes com grãos variando de 1 a 10 nm e após aquecimento, com estruturas bem mais ordenadas, cujos comprimentos variam de 10 a 50 nm.

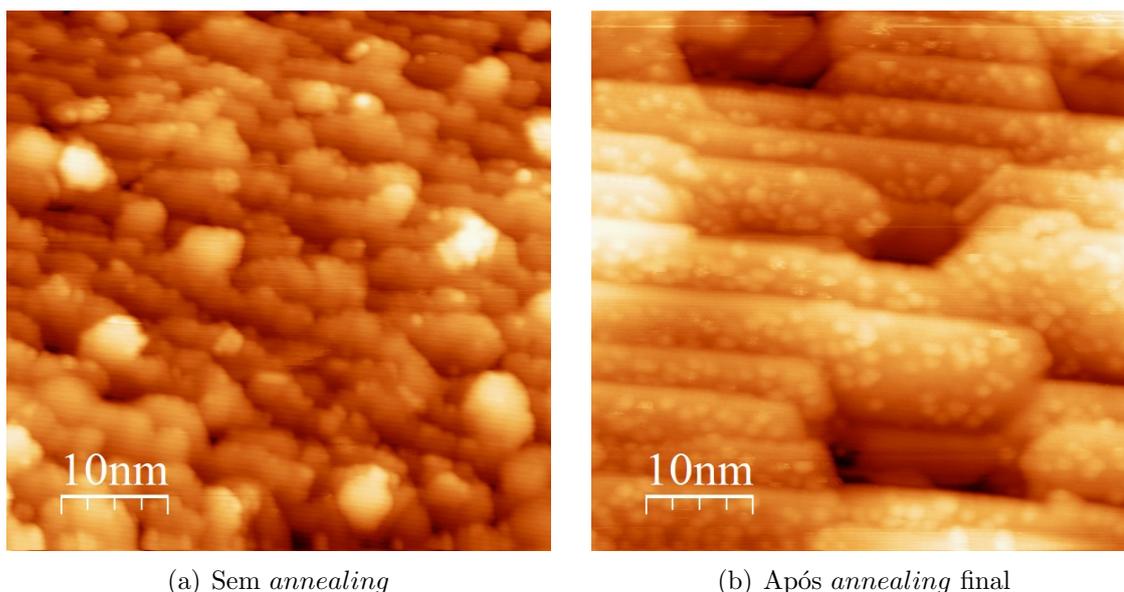


Figura 6.2—Imagens STM ($V_t = 1200$ mV e $i_t = 0,8$ nA) de $500\text{\AA} \times 500\text{\AA}$ para cobertura referente a 1h de evaporação (5~6ML) de Fe-O/Ag(977) obtida em evaporação controlada de Fe à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$) com posterior oxidação. A imagem gerada em (a) foi obtida como preparado após a evaporação. A imagem em (b) foi obtida após o *annealing* final.

Crescimento de monocamadas de Fe e pós oxidação de O_2 : Com a receita definida realizamos então as evaporações sempre com oxidação pós-deposição a cada 1ML de Fe-O, como já comentado no capítulo 5. Como verificado na apresentação dos resultados, as três primeiras monocamadas de Fe-O evidenciam a formação de FeO (wüstita), como pode ser visto pelo padrão LEED da figura 5.12, mostrando *spots* satélites. Imagens STM obtidas para a cobertura de 3ML de Fe-O (veja a figura 6.3) ainda mostram algumas estruturas de padrão Moiré próprias de FeO.

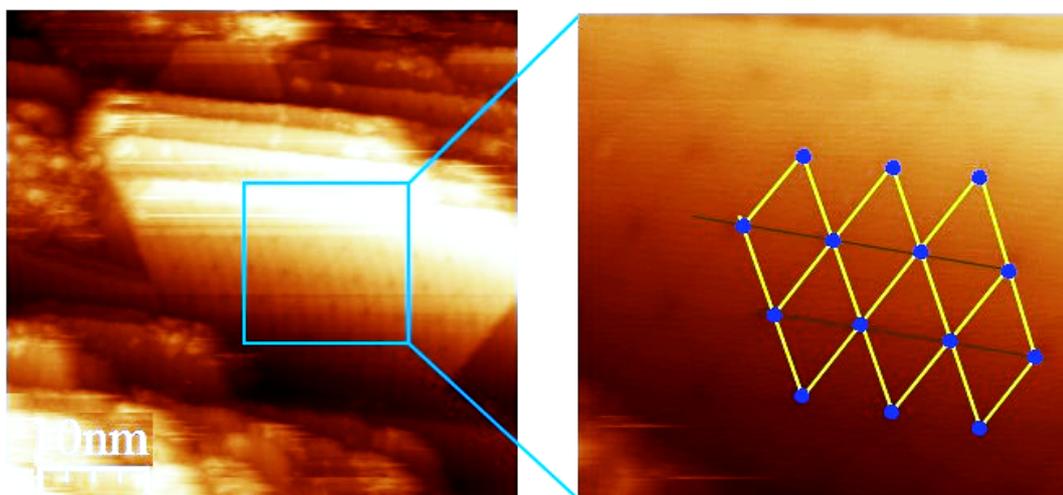


Figura 6.3—Imagem STM ($V_t = 1100$ mV e $i_t = 0,4$ nA) de $500 \times 500 \text{ \AA}$ (à esquerda) para cobertura de 3ML de Fe-O/Ag(977) obtida por evaporação de Fe em temperatura ambiente ($T = 300$ K) com posterior oxidação, seguido de *annealing*. A imagem à direita mostra padrões repetitivos em formatos hexagonais proveniente de uma superposição do tipo Moiré devido à ligeira diferença nos parâmetros de rede de FeO(111) e Ag(111).

6.2 Crescimento de filmes e formação de estruturas

A pressão de oxigênio na câmara de evaporação, em qualquer que seja a receita de crescimento, tem fator fundamental na formação das estruturas. Pressões elevadas, ou seja, maiores concentrações de oxigênio, pode desencadear a formação de outras fases de óxidos de ferro como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Por outro lado,

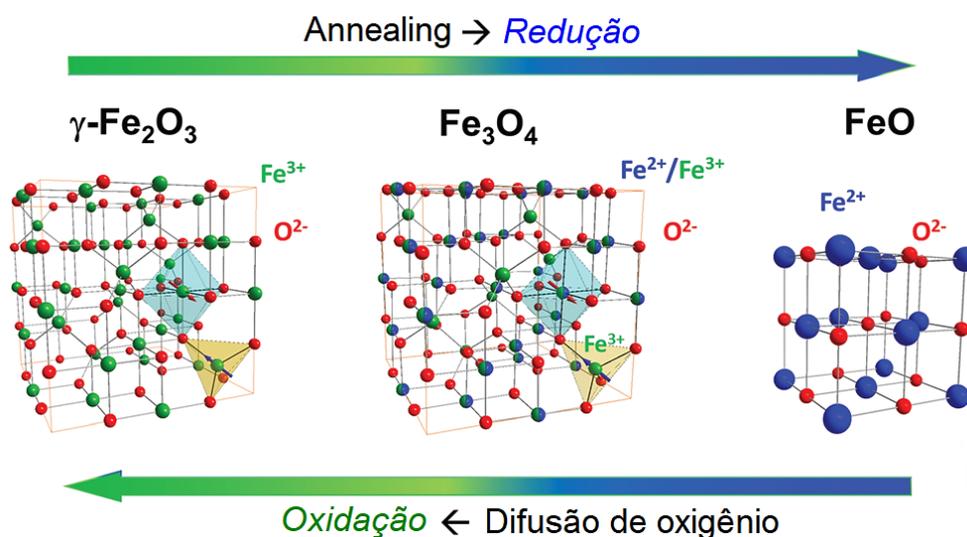


Figura 6.4—Células unitárias de diferentes fases de óxido de ferro em função dos processos termodinâmicos conduzindo às reações de oxidação e redução das transições de fase do óxido. Modificado de Hussein et al (2020).⁸⁸

baixa pressão de oxigênio pode dificultar a formação da magnetita (Fe_3O_4). A figura 6.4 exemplifica, de forma simplificada, as condições de formação de óxido de ferro dependendo das condições termodinâmicas e estequiométricas. Mesmo com baixa oxigenação da câmara, o FeO se forma até 5ML como podemos perceber por algumas imagens STM preliminares, porém uma camada mais contínua desse óxido (*wetting layer*) se forma em 2ML de cobertura de Fe-O, mesmo em pressões maiores de O_2 , condições estas que já foram verificadas em outros trabalhos.⁸⁹

A morfologia das estruturas formadas dependerá da superfície do substrato. Considerando a superfície vicinal Ag(977), os terraços são regiões propícias à formação de ilhas e as bordas dos degraus consistem em região de alta nucleação podendo, por exemplo, levar à formação de estruturas alongadas ao longo das bordas. Na figura 6.5 destacamos imagens STM para as 6 primeiras monocamadas de Fe-O.

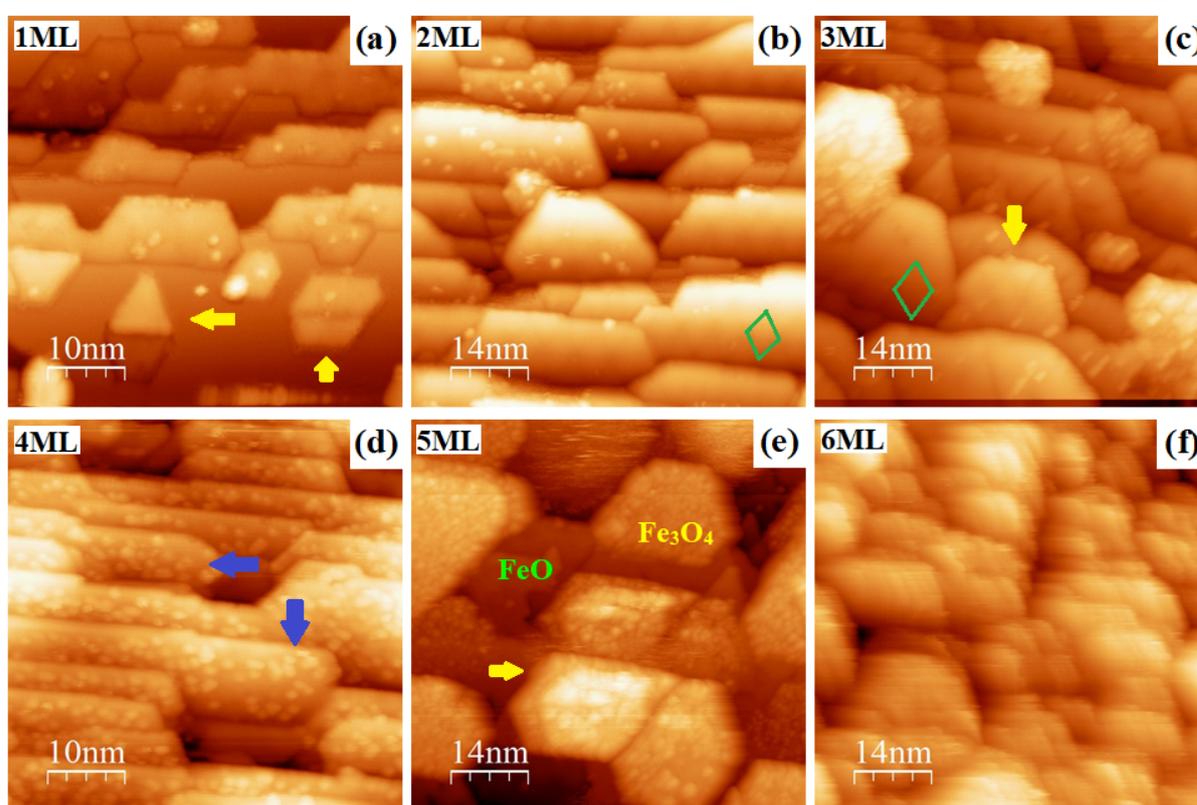


Figura 6.5—Imagens STM ($V_t = 1200$ mV e $i_t = 0,8$ nA) de $500 \times 500 \text{ \AA}$ e $700 \times 700 \text{ \AA}$ para coberturas de 1ML a 6ML de Fe-O/Ag(977). Os losangos verdes representam padrões de superestruturas Moiré evidenciando a formação de FeO na direção [111] sobre os terraços do substrato ou sobre camada inferior do próprio FeO ligeiramente distorcida. As setas amarelas indicam ilhas hexagonais de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ que se formaram a partir da evaporação, sobretudo em coberturas maiores como 5ML ou mais. As setas azuis indicam a presença de ilhas hexagonais compridas como estruturas alongadas paralela aos degraus do substrato. Na figura (e) destaca-se a presença da camada baixa de FeO como uma especie de *wetting layer* para a formação das ilhas de Fe_3O_4 , em destaque acima dela.

Através das imagens STM (veja a figura 6.5) podemos destacar algumas categorias

de estruturas formadas sobre o substrato Ag(977) em baixas coberturas: (i) Observa-se superestruturas Moiré em vários locais da superfície, até a cobertura de 3ML, próprias de FeO; (ii) A não observância de superestrutura Moiré também é comum, mesmo em baixas coberturas, possivelmente devido a FeO epitaxial sobre Ag(111); (iii) Podemos verificar ilhas em formatos hexagonais, com tamanhos laterais que variam de aproximadamente 6-15 nm e alturas que variam de 8-18 Å, crescidas ao longo dos terraços e algumas embutidas no topo de outras ilhas, como mostrado mais claramente nas figuras 6.5(a)-(c), em coberturas de 1ML a 3ML. Suas alturas indicam que essas ilhas representam a fase $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$; ⁹⁰ (iv) Vemos ilhas compridas como fios arranjados ao longo da direção dos degraus do substrato vicinal; (v) Uma grande quantidade de ilhas mal definidas, sobretudo em coberturas maiores.

É esperado, nesse tipo de procedimento de evaporação de Fe e condições de oxidação, a formação de filme mais homogêneo de FeO(111) - nos terraços - com nucleação de ilhas de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ sobre essa camada fina. ⁹¹ Podemos observar na imagem STM (invertida) da figura 6.6(a), para a cobertura e 3ML de Fe-O, três diferentes contrastes. Atribuímos o azul mais escuro a ilhas de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ formadas sobre as camadas de FeO. As ilhas de FeO são representadas pelo azul mais claro. Para certas energias pode-se observar três diferentes tipos de *spots* nas imagens de padrão LEED. Na figura 6.6(b) está a imagem

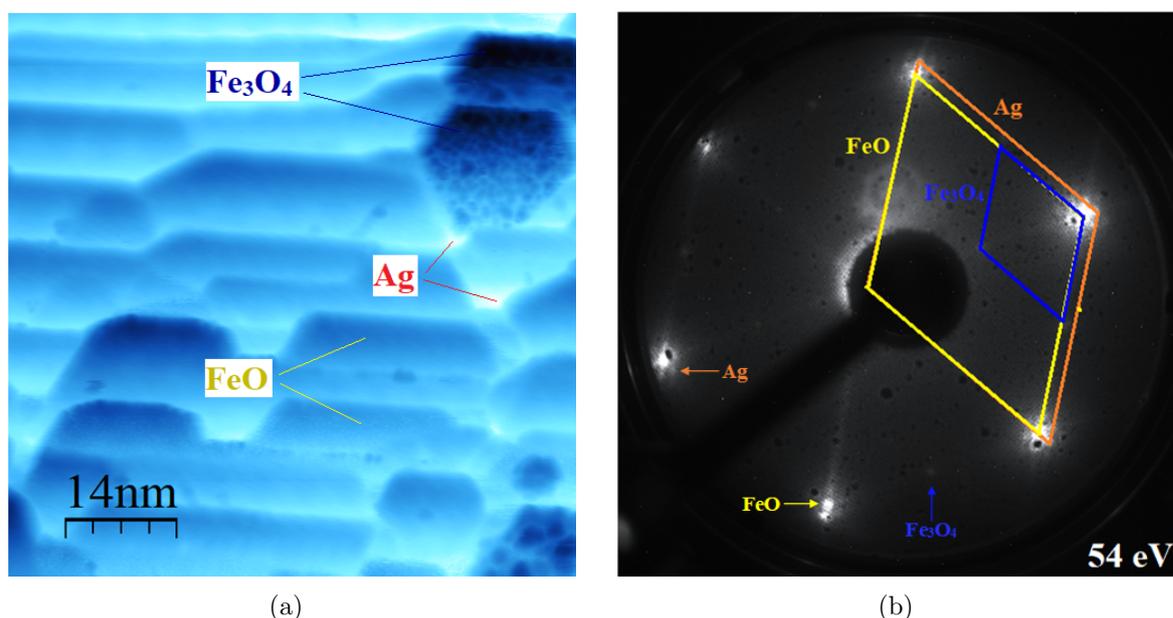


Figura 6.6—Imagem STM ($V_t = 1250$ mV e $i_t = 0,7$ nA) invertida de $700 \times 700 \text{ \AA}$ para cobertura de 3ML de Fe-O/Ag(977) com destaque nos contrastes para as diferentes estruturas formadas, em (a). Imagem de padrão LEED a 54 eV para a respectiva superfície, com destaque para formas losangulares alaranjada, amarela e azul para o substrato de Ag (terraços), FeO(111) e $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, respectivamente, em (b).

LEED gerada em 54 eV. Nela destacamos, em formato losangular, os diferentes tipos

observados nessa mesma superfície para 3ML, com marcação em linha alaranjada para o substrato de Ag(977), em amarela para FeO(111) e em azul para Fe₃O₄(111). Cristais de wüstita (FeO) possuem estruturas tipo NaCl, onde os ânions O²⁻ formam uma sub-rede compactada FCC com cátions Fe²⁺ localizados em sítios intersticiais. Todos os íons de Fe localizam-se em sítios octaédricos em relação a O. A wüstita possui certo desvio estequiométrico natural, sendo geralmente representada por Fe_{1-x}O, onde x se estende entre 5% a 15% dependendo da pressão parcial de O₂, ou seja, de 0,85 a 0,95.⁹¹ Tal deficiência é causada pela oxidação dos íons Fe²⁺ para Fe³⁺. Nesse caso, a constante de rede aumenta com o aumento da quantidade de Fe, variando de 4,28 Å a 4,32 Å. Um valor experimental para FeO foi encontrado por *Abreu* (2011),⁷⁷ com o parâmetro de rede variando entre 4,25 Å a 4,40 Å. Nessa fase do óxido de ferro, o oxigênio e o ferro formam, na direção [111], uma rede hexagonal com distâncias interatômicas de 3,04 Å. Isso corresponde à constante de rede de uma célula unitária hexagonal na superfície de FeO(111) não reconstruída, como se pode ver na figura 6.7(b).

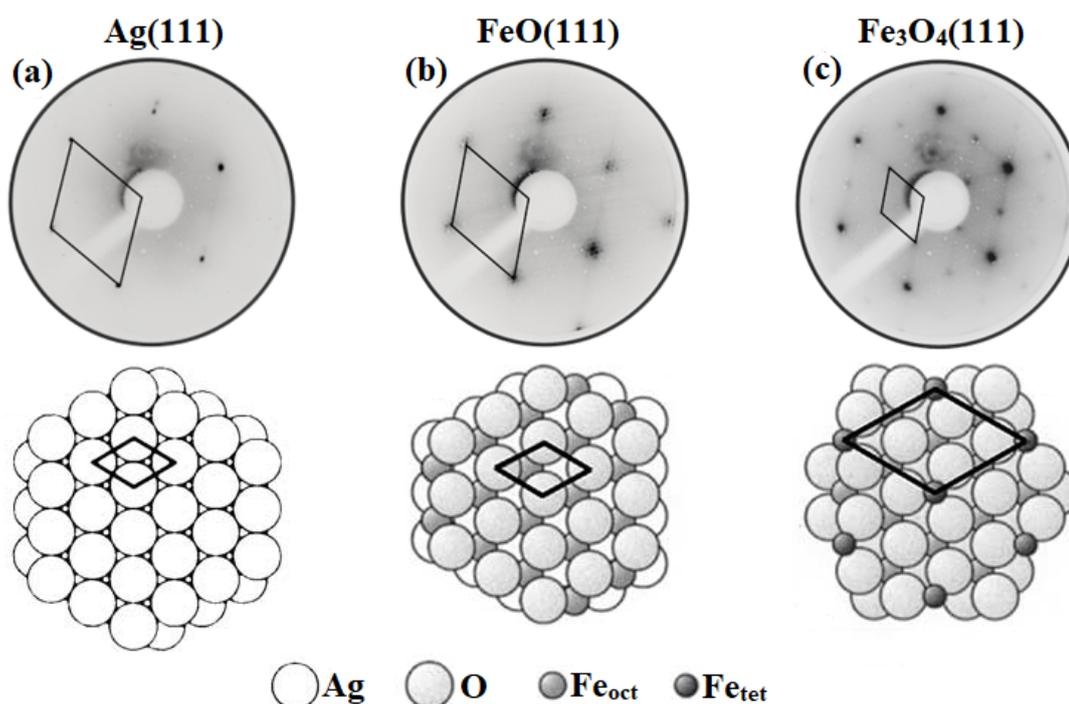


Figura 6.7—Imagens invertidas de padrões LEED a 92 eV e esquema dos arranjos superficiais (*top views*) do plano (111) de um terraço do substrato Ag em (a), do FeO(111), em (b) e do Fe₃O₄(111) em (c), com destaque aos padrões losangulares relativos a cada uma. Entre as esferas maiores, as claras representam os átomos de prata e as cinzas representam os ânions de oxigênio (O²⁻). Em relação às esferas menores, as cinza-claras representam os cátions de ferro do sítio octaédrico (Fe²⁺ e Fe³⁺) e as cinza-escuras as do sítio tetraédrico (Fe³⁺). Os esquemas de esferas foram adaptadas de *Weiss et al* (2002).⁹⁰

A magnetita (Fe₃O₄), por sua vez, cristaliza na estrutura tipo espinélio invertido, com os íons de Fe em dois estados de valência diferentes. No sítio tetraédrico se encontra o cátion

Fe^{3+} e o sítio octaédrico é ocupado pelos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , como esquematizado na figura 6.8. A distribuição de seus cátions é geralmente representada por $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_8\text{O}_{32}$,

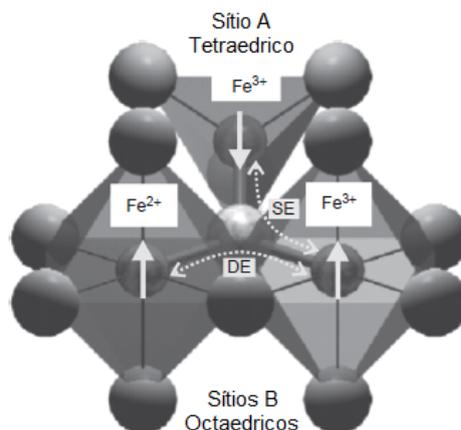


Figura 6.8—Figura esquemática de um sítio tetraédrico e dois octaédricos de uma célula unitária de Fe_3O_4 mostrando os íons Fe com valências diferentes e suas orientações de *spin*. Adaptada de *Moyer et al* (2015).⁹²

onde os parêntesis denotam os sítios tetraédricos e os colchetes denotam os sítios octaédricos (uma breve discussão foi feita acerca da magnetita na introdução).⁹⁰ Essa estrutura consiste em empilhamentos de camadas octaédricas e tetraédricas/octaédricas mistas ao longo da direção $[111]$. Nesse caso, dois tipos de configurações de empilhamento podem ocorrer ao longo dessa direção, de acordo com o sítio que se encerra na superfície.

A magnetita possui parâmetro de rede de $8,40 \text{ \AA}$ e apenas para coberturas acima de 3ML observou-se os primeiros traços desse óxido. Realizamos medidas diretas na figura 6.6 para as distâncias das laterais das figuras losangulares relativas ao substrato Ag e aos óxidos FeO e Fe_3O_4 . As razões entre as distâncias $d(\text{FeO})/d(\text{Ag})$ e $d(\text{Fe}_3\text{O}_4)/d(\text{Ag})$ foram 0,94 e 0,46, respectivamente. A imagem LEED é a projeção da rede recíproca relativa à rede real da superfície e, com isso, as relações entre as distâncias reais possuem proporções inversas. Nesse caso, quando calculamos a razão entre o parâmetro de rede da prata ($4,09 \text{ \AA}$) com os parâmetros de rede do FeO e do Fe_3O_4 achamos 0,95 e 0,49, respectivamente. Ou seja, os resultados experimentais estão bem próximos aos valores esperados.

Um fato que poderia influenciar na maneira como as estruturas crescem sobre a superfície vicinal de Ag(977) é o ângulo de deposição de Fe sobre a superfície da amostra. Na evaporadora utilizada, o plano da amostra faz um ângulo de aproximadamente 45° com o eixo principal da evaporadora (observe a foto na figura 4.15 na seção 4.3). Em uma superfície plana, certamente essa influência é mínima, visto que os átomos de Fe adsorvidos na superfície se espalham de forma mais homogênea. Em superfícies escalonadas, com degraus ou fendas, a incidência oblíqua pode provocar crescimento desigual de estruturas finas ou provocar acúmulo em certas regiões. Após uma análise em relação à posição real da amostra durante as evaporações, notamos que a orientação dos degraus da superfície vicinal é quase paralela ao feixe do canhão da evaporadora ($5\sim 10^\circ$). Na figura 6.9(a) é

feito um esquema simplificado da incidência dos átomos de Fe a partir da evaporadora (representado pela seta azul) que incidem sobre a superfície do substrato de Ag(977). Nessa imagem, o ângulo θ é $\sim 45^\circ$ e o ângulo ϕ é $\sim 10^\circ$. A figura 6.9(b) é uma imagem STM em 3D da superfície da amostra após a evaporação de 1ML de Fe-O e após *annealing*. Nela podemos perceber que uma incidência quase paralela aos degraus deve causar pouca interferência no crescimento das estruturas.

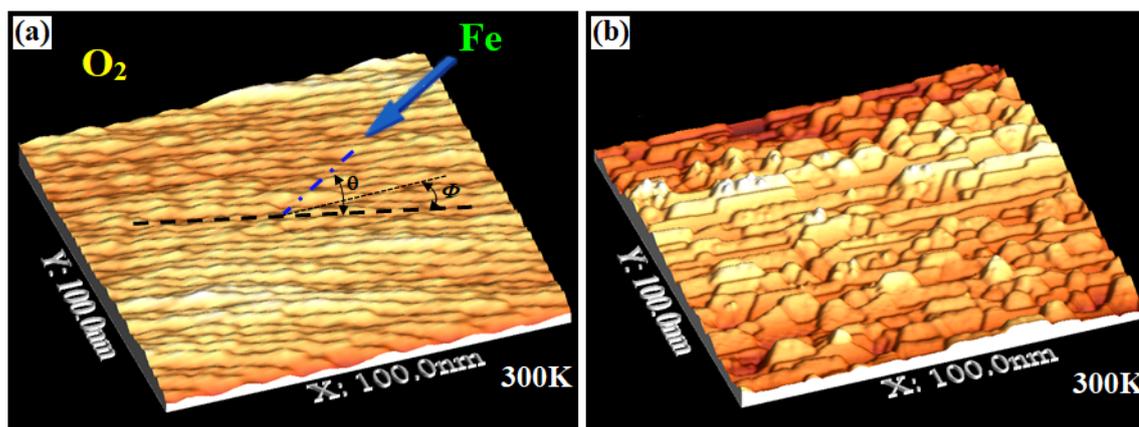


Figura 6.9—Imagens STM ($V_t = 1250$ mV e $i_t = 1,0$ nA em (a) e $i_t = 0,7$ nA em (b)) em projeção tridimensional, de $1000 \times 1000 \text{ \AA}$. Em (a) é esquematizada a incidência dos átomos de Fe proveniente do canhão da evaporadora MBE sobre a superfície de prata vicinal pura, fazendo ângulo θ com o plano da amostra e ϕ com a direção dos degraus. Em (b) o mesmo substrato após a cobertura de 1ML de Fe-O com o devido tratamento térmico.

6.3 Comportamento magnético

As medidas MOKE foram realizadas a partir da cobertura de 4ML. As imagens de padrão LEED a partir dessa cobertura mostraram sinais mais significativos de magnetita formada na superfície (veja figura 5.18).

Os principais resultados das medidas MOKE são mostrados no capítulo 5, seção 5.4. Em todos os casos, a intensidade máxima do campo magnético aplicado foi a mesma e a intensidade Kerr foi normalizada utilizando-se os ganhos de cada medida.

Fe-O/Ag(977) para 4-6ML

Para as coberturas 4, 5 e 6ML de Fe-O os resultados MOKE são mostrados na figura 6.10 para 5 configurações angulares no plano da amostra (0° , $22,5^\circ$, 45° , $67,5^\circ$ e 90°).

Através das medidas realizadas na configuração L-MOKE, percebemos que o sinal Kerr para a cobertura de 6ML de Fe-O mostra menor amplitude em comparação às coberturas mais baixas (4ML e 5ML), conforme se vê no gráfico (a) da figura 6.10. As respostas magnéticas dos filmes de 4ML e 5ML (curvas preta e vermelha, respectivamente)

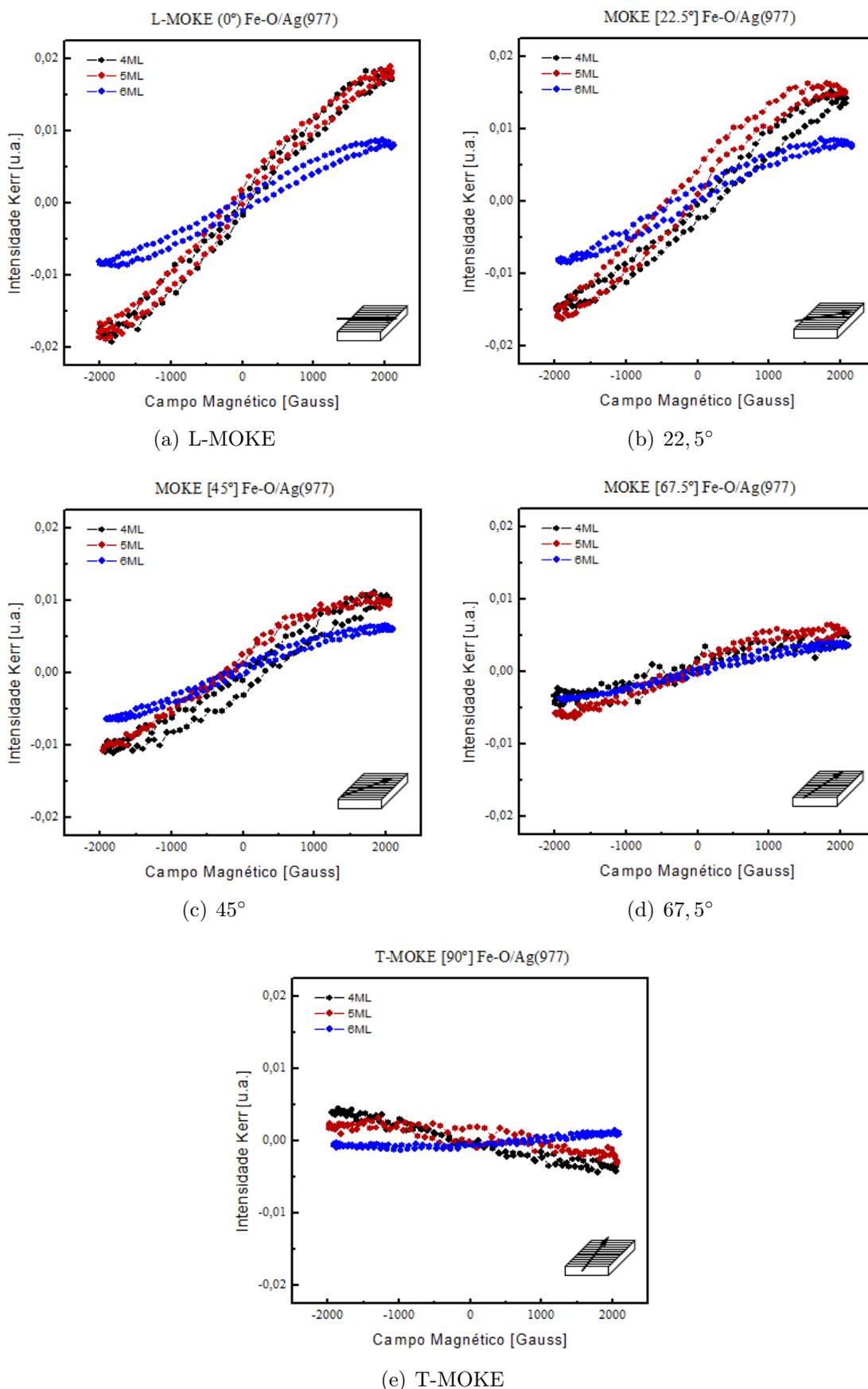


Figura 6.10—Compilação das intensidades Kerr para as coberturas de 4ML, 5ML e 6ML em todas as configurações de campo magnético aplicado no plano da amostra.

se mostram quase idênticas. Além disso, tal tendência se mantém mesmo para as outras configurações de campo aplicado (aqui chamamos de θ -MOKE), como se pode perceber pelos gráficos (b)-(e). A limitação do campo magnético gerado pelas bobinas do experimento MOKE não nos permitiu verificar os reais valores de saturação. A ausência de campo coercivo indica um comportamento superparamagnético da amostra. Tal comportamento é atribuído aos tamanho dos grãos formados nas primeiras deposições.^{93,94} Através das imagens STM da figura 5.17 pode-se notar que as estruturas de contraste mais claro (Fe_3O_4) possuem diâmetros médios inferiores a 20 nm em sua grande maioria. O superparamagnetismo aparece em pequenas partículas ferri ou ferromagnéticas com diâmetros menores que 20 nm (em aproximação esférica) como discutido na seção 3.4 do capítulo 3. Tais partículas são suficientemente pequenas de modo que a magnetização pode mudar de direção aleatoriamente sob influência da temperatura, pois a barreira de energia da magnetização reversa é da ordem de $k_B T$. Nessas nanopartículas não há ainda a formação de múltiplos domínios e as partículas alternam suas direções de magnetização de paralela à antiparalela (*flip*). Assim, só há duas orientações estáveis e com isso, a magnetização média é nula, caracterizando o estado **superparamagnético** como observado na figura 6.10.

A figura 6.11 mostra imagens STM (dz/dx) das coberturas 4ML, 5ML e 6ML. Nela pode-se notar que para as coberturas de 4ML e 5ML os grãos possuem praticamente os mesmos diâmetros ($\lesssim 20 \text{ nm}$), em média. A densidade de grãos é um pouco maior para 5ML. No entanto, para a cobertura de 6ML, as dimensões de alguns grãos aumentam consideravelmente ($> 25 \text{ nm}$). Para essa cobertura muitos grãos não são suficientemente

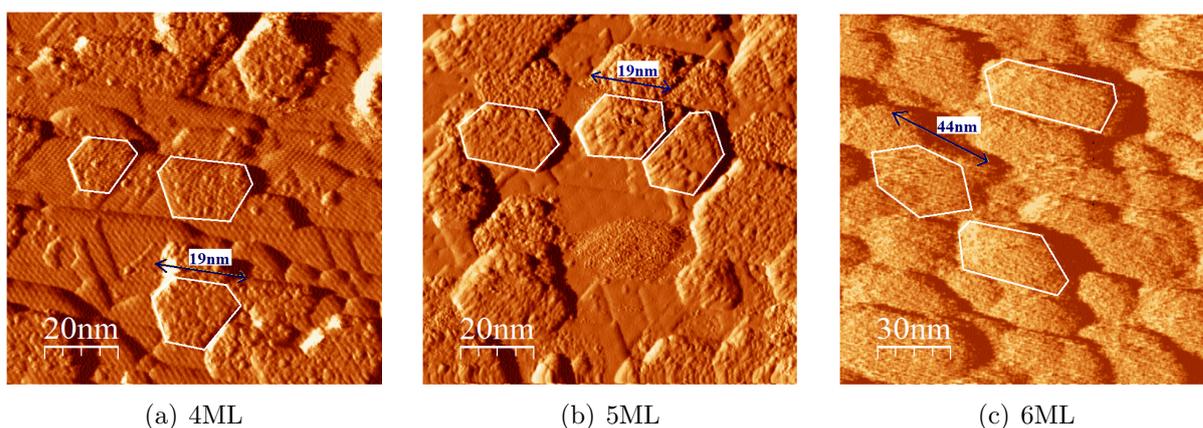


Figura 6.11—Imagens STM em matriz dz/dx para as coberturas de 4ML, 5ML e 6ML de Fe-O/Ag(977), onde pode-se comparar as dimensões das estruturas em destaque (contorno branco).

pequenos para que a magnetização mude de direção através da energia térmica. Nesse caso, a magnetização reversa é maior que $k_B T$, o que pode aumentar consideravelmente o tempo para reversão. Os grãos tem em média maior volume, com energia anisotrópica maior, ou seja, $K_u V > k_B T$, aumentando também o tempo de relaxação $\tau_N = \tau_0 e^{K_u V / k_B T}$

(eq. 3.4.53) para a mesma temperatura. A maioria das estruturas ou grãos se alinham na direção paralela aos degraus da superfície vicinal Ag(977), como pode ser notado nas imagens STM da figura 6.11. De acordo com *Li et al* (2017),⁹⁵ o tamanho crítico para o regime superparamagnético à temperatura ambiente do Fe_3O_4 é da ordem de 20 nm, logo os valores encontrados para os diâmetros da maioria das estruturas estão em concordância com os resultados superparamagnéticos apresentados.

Fe-O/Ag(977) para 12-42ML

Vimos que, para as coberturas menores, os resultados das medidas MOKE para as estruturas formadas sob o substrato Ag(977) indicaram comportamento superparamagnético e com isso, sem a indicação de magnetização remanente e coercividade. Para as coberturas maiores, realizamos medidas de intensidade Kerr a partir de 12ML a 42ML (variando a cada 6ML de Fe-O), onde a espessura de cobertura é suficiente para obtermos respostas magnéticas com histerese evidente, ou seja, saindo do regime superparamagnético para a fase Fe_3O_4 crescida sobre a superfície do substrato vicinal. Com o objetivo de se verificar alguma possível anisotropia magnética causada pela formação orientada das estruturas através dos degraus, realizamos várias medidas de intensidade Kerr em função da direção θ do campo magnético aplicado. Os resultados são aqueles mostrados nas figuras de 5.24 a 5.27.

Compilamos os resultados na figura 6.12 para cada ângulo de campo magnético aplicado à amostra com as coberturas de 12ML a 42ML. Em cada gráfico estão os valores medidos de campo coercivo para cada valor de cobertura. Com o campo magnético configurado na direção transversal, uma pequena variação acima de 90° pode inverter completamente o sentido do sinal Kerr, dificultando as medidas MOKE nessa direção, o que pode-se notar pela resposta para 12ML (curva de cor roxa). Na seção 4.4 discutimos a origem da dificuldade em se realizar a magnetometria Kerr na direção transversal x (magnetização m_x) com o polarizador/analizador em 0° . A variação na intensidade do sinal Kerr em função do campo aplicado para cada valor de cobertura está mostrado na figura 6.13. Em todas as coberturas, pode-se perceber uma queda de intensidade de sinal magnético em função do ângulo de rotação Kerr, chegando a um valor mínimo em 90° (T-MOKE). Na seção 4.4 (equação 4.4.29, onde m_x é a magnetização na direção transversal) mostramos que para a medida na direção de T-MOKE o polarizador/analizador deveria estar em configuração de 45° . Optamos, porém, em realizar todas as medidas na configuração do polarizador a 0° , para que fosse obtida a dependência do sinal magnético com a direção do campo aplicado apenas e isso implicou na dificuldade em medirmos o sinal Kerr nessa configuração.

A intensidade Kerr em função das coberturas de Fe-O para todos os ângulos de rotação Kerr está representada no gráfico da figura 6.14. Percebe-se um aumento na magnetização com o aumento da cobertura até 36ML de Fe-O e uma diminuição a partir dessa cobertura.

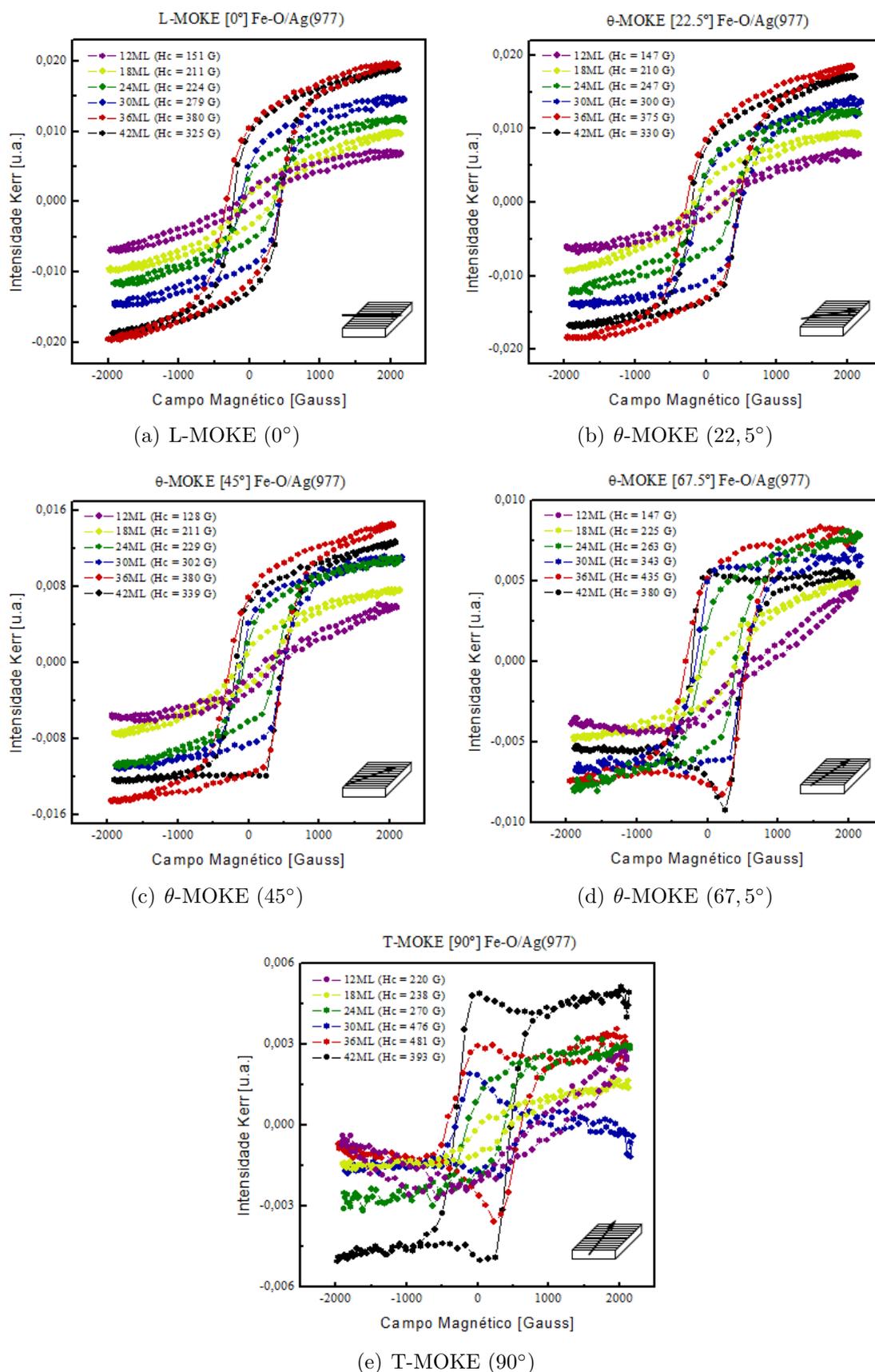


Figura 6.12—Intensidade de sinal Kerr em função do campo magnético aplicado para coberturas de 12ML a 42ML de Fe-O/Ag(977) em todas as configurações MOKE no plano da amostra. Em destaque nos gráficos estão os valores de coercividade para cada cobertura.

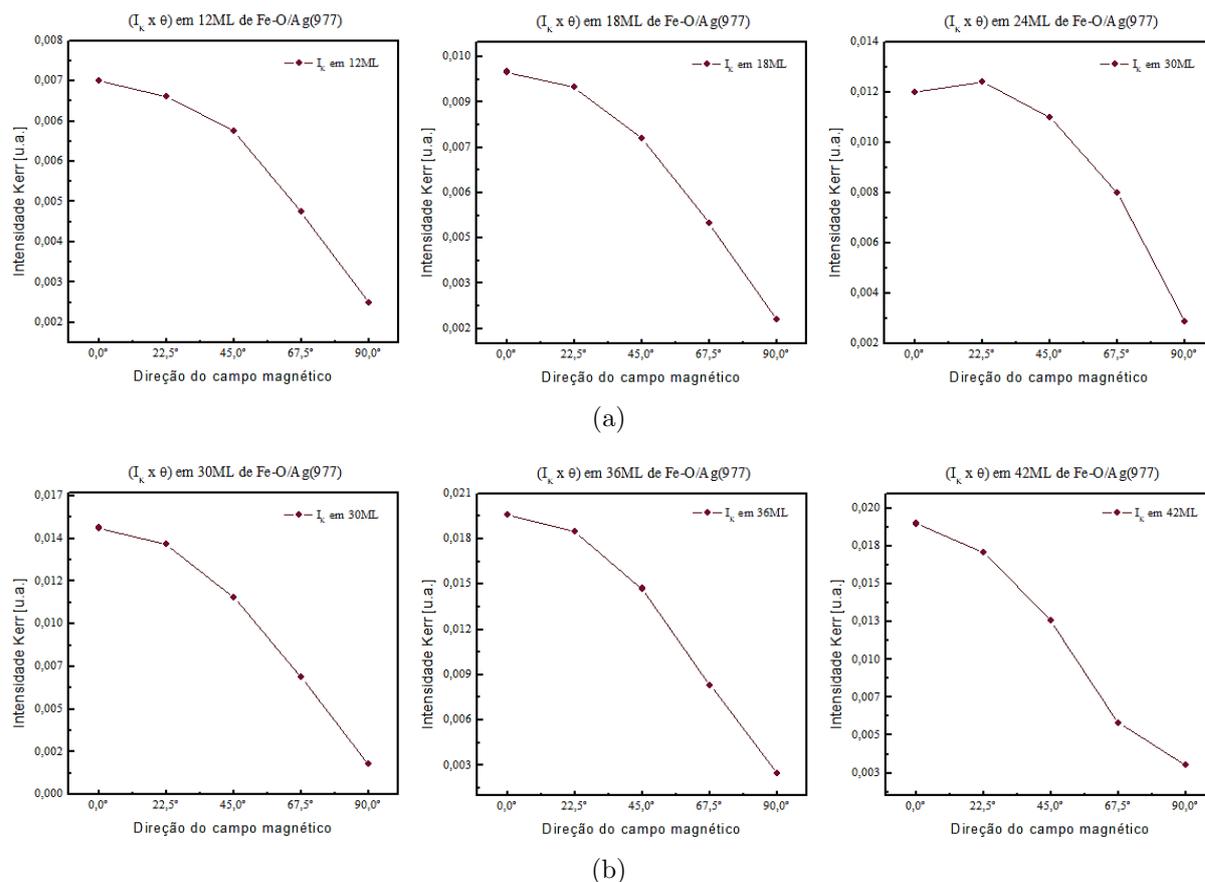


Figura 6.13—Intensidade de sinal Kerr em função dos ângulos de configuração MOKE para cada valor de cobertura de 12ML até 42ML de Fe-O/Ag(977). Os gráficos estão em escalas diferentes entre si para melhor visualização.

Através dos gráficos da figura 6.14 percebemos uma queda na magnetização da amostra com o aumento da cobertura de 36ML para 42ML. Como já mencionamos, o Fe_3O_4 na direção [111] se forma a partir da 2-3ML de Fe-O. Observa-se um aumento quase linear na magnetização de saturação do Fe_3O_4 até ~ 11 nm. Nota-se ainda que a coercividade aumenta para os maiores ângulos em todas as coberturas. Para as configurações de 0° , $22,5^\circ$ e 45° os valores de coercividade H_c são bem próximos. Para a cobertura de 42ML de Fe-O, por exemplo, esses valores são 325 Gauss, 330 Gauss e 339 Gauss, respectivamente. A coercividade aumenta sensivelmente para os ângulos de $67,5^\circ$ e 90° , sendo 380 Gauss e 393 Gauss, respectivamente e percebe-se também que há uma mudança mais abrupta na magnetização, indicando um possível eixo de magnetização "mais difícil" do plano próximo à configuração transversal (próximo à direção $[01\bar{1}]$). Para análise da dependência do campo coercivo com a direção do campo magnético aplicado ao plano da amostra ($0 \leq \theta \leq 90^\circ$), determinamos H_c como função do ângulo de configuração MOKE (θ), como mostrado na figura 6.15 em representação polar. O fato da coercividade ser maior para $\theta > 60^\circ$, com valor máximo para T-MOKE para todas as coberturas medidas confirma

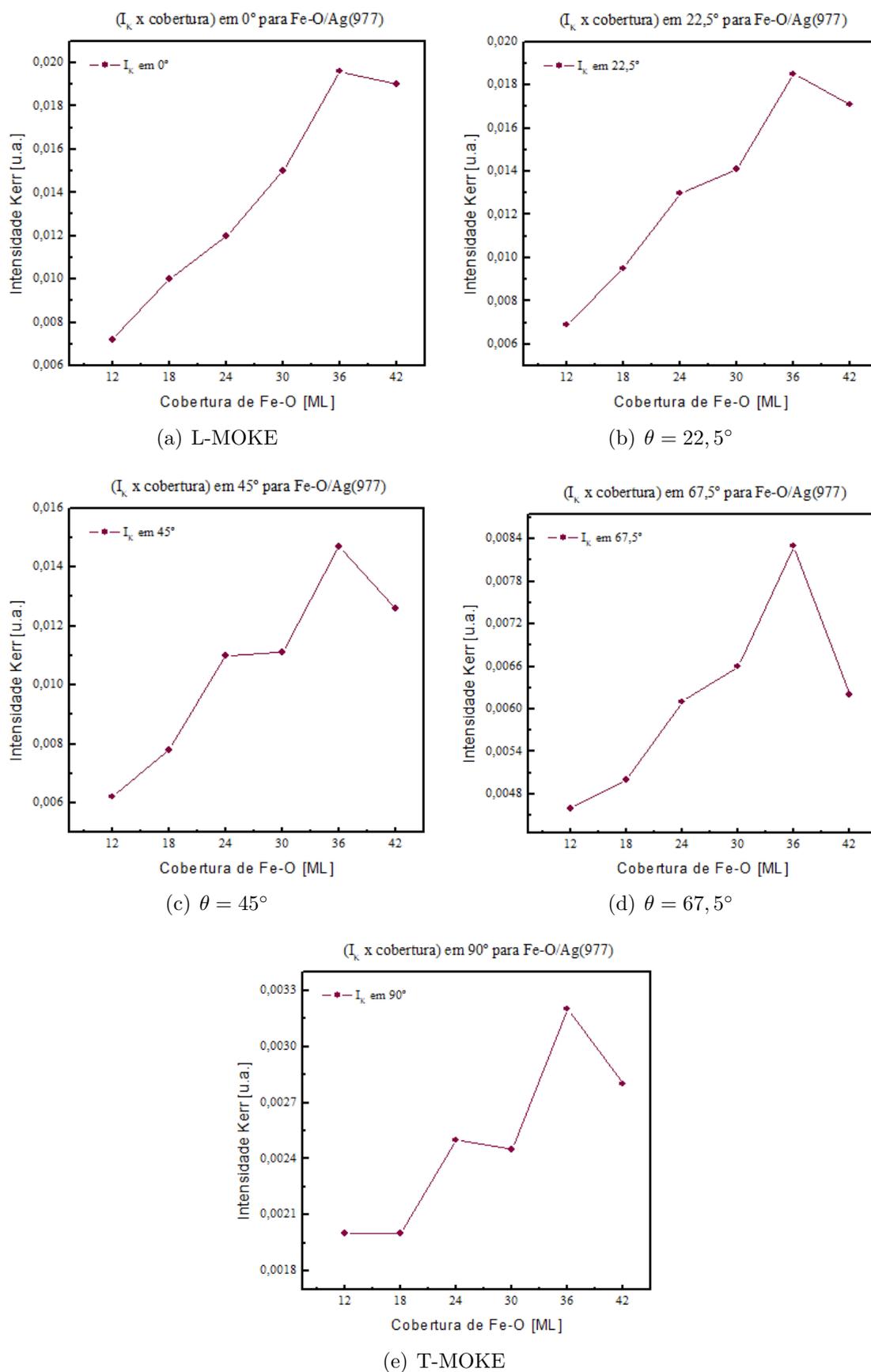


Figura 6.14—Intensidade de sinal Kerr em função das coberturas de Fe-O/Ag(977) para cada ângulo de rotação Kerr. Os gráficos estão em escalas diferentes entre si para melhor visualização.

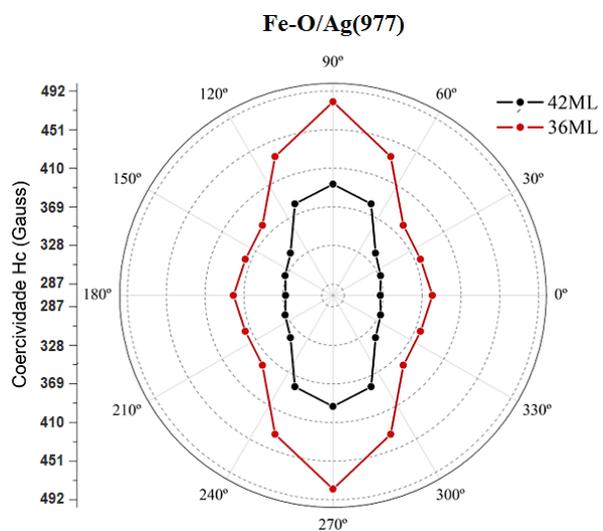
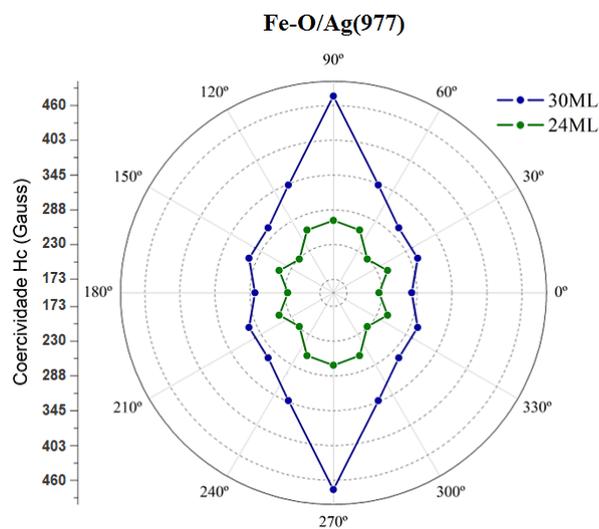
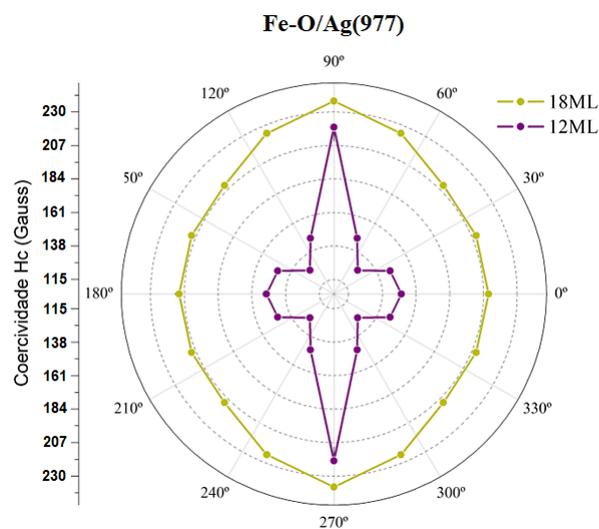
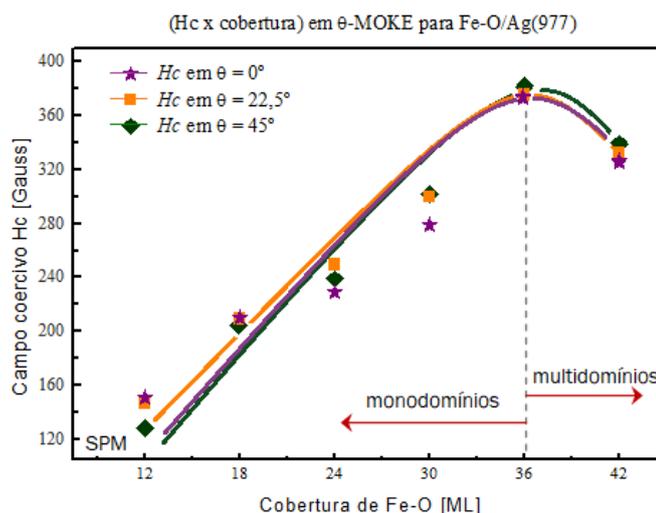


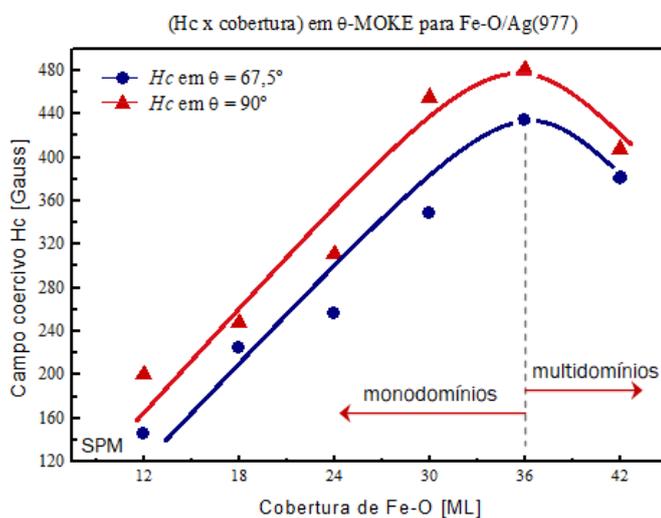
Figura 6.15—Representação polar da dependência do campo coercivo H_c com a direção do campo magnético aplicado no plano da amostra para as coberturas de 12-42ML de Fe-O/Ag(977).

uma tendência anisotrópica magnética direcional. Semelhante anisotropia já havia sido percebida por *Tkach et al* (2015),⁹⁶ onde foi crescido Fe_3O_4 sobre substrato PMN-PT (011) e também percebeu-se um eixo de anisotropia.

O campo coercivo H_c em função da cobertura de Fe-O é mostrado na figura 6.16 para todos os ângulos medidos. Observa-se uma diminuição na coercividade entre as coberturas de 36ML e 42ML para todas as configurações θ -MOKE. Tal queda na coercividade também



(a) Configurações em 0° , $22,5^\circ$ e 45°



(b) Configurações em $67,5^\circ$ e 90°

Figura 6.16—Dependência do campo coercivo H_c com as coberturas de 12-42ML de Fe-O/Ag(977) para cada ângulo de configuração θ -MOKE. A linha tracejada representa o limite de monodomínios.

foi relatada por *Guan et al* (2016)⁹⁷ em medidas a 300 K para espessuras a partir de 10 nm de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3(100)$, tendendo a ser constante a partir de 15 nm. Segundo este estudo, o pequeno valor de coercividade para filmes mais finos (~ 3 nm) pode ter origem

na desativação do acoplamento antiferromagnético na interface dos domínios magnéticos causado pelos padrões de formação das microestruturas. Para as coberturas próximas de 36ML de Fe-O, a espessura de filme de magnetita é da ordem de 11 nm. Podemos perceber em nossas medidas que a partir desse valor a coercividade diminui e deve se aproximar dos valores de *bulk* (em torno de 360 Gauss) para coberturas maiores que 42ML. Podemos comparar esse resultado com o que discutimos na seção 3.5 sobre o comportamento da coercividade com relação ao diâmetro das partículas magnéticas (veja o gráfico 3.7) Esse resultado mostra que o diâmetro máximo (relativo à transição para multidomínio) deve estar próximo à cobertura de 36ML de Fe-O, percebido pela inversão da taxa de crescimento da coercividade.

A análise do comportamento magnético para as coberturas de 18-42ML foi realizada também na configuração polar (P-MOKE), onde o campo magnético é aplicado na direção perpendicular à superfície. Os resultados são apresentados na figura 5.27 e foram compilados em um único gráfico na figura 6.17. Os resultados da intensidade Kerr para

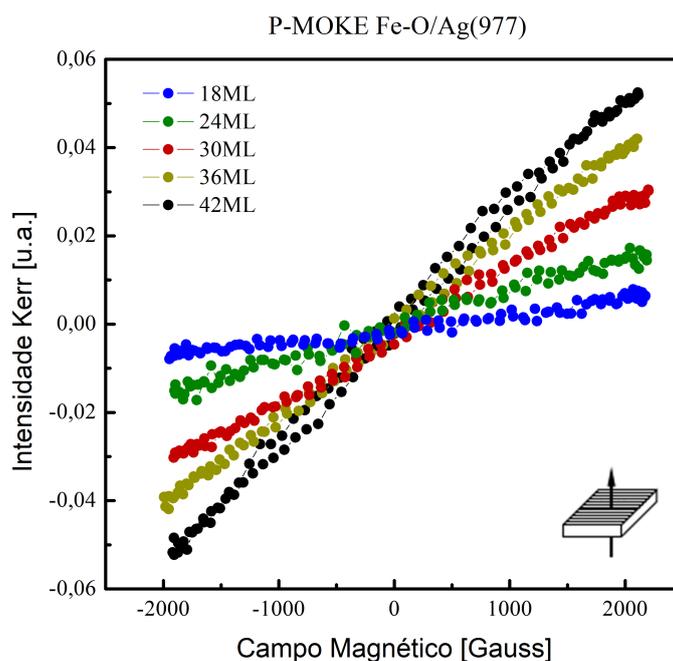


Figura 6.17—Intensidade de sinal Kerr para o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano da amostra, na configuração polar (P-MOKE), para as coberturas de 18-42ML de Fe-O/Ag(977).

as coberturas de 18-42ML de Fe-O/Ag(977) em função do campo aplicado perpendicular ao plano da amostra (P-MOKE) revelam que não há magnetização de saturação para os valores de campo máximo aplicado. Tampouco se observa um campo coercivo, de forma que se pode concluir que o eixo duro está na direção perpendicular à superfície, ou seja, fora do plano.

Capítulo 7

Conclusão

Nesse trabalho investigamos filmes de óxidos de Fe crescidos sobre a superfície vicinal Ag(977) do ponto de vista estrutural e magnético. O crescimento de todas as estruturas formadas foi realizado em ambiente de ultra alto vácuo (UHV) através de epitaxia por feixe molecular (MBE) com posterior oxidação. Todas as evaporações foram realizadas em temperatura ambiente (300 K). Foram realizados tratamentos térmicos (*annealing*) com verificação da uniformidade e composição superficial através de difração de elétrons de baixa energia (LEED). A técnica de microscopia de varredura por tunelamento (STM) foi usada para análise de estruturas crescidas até uma espessura de 6ML de Fe-O. O emprego das técnicas LEED e STM permitiu a determinação das fases dos óxidos crescidos assim como a orientação e morfologia das estruturas (ilhas). As medidas de comportamento magnético foram feitas através do uso do efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) usando várias configurações de aplicação do campo magnético no plano da amostra e uma fora do plano.

A uniformidade da superfície vicinal Ag(977) foi previamente verificada através da análise estatística da largura média dos terraços bem como a altura média dos degraus, confirmando assim a integridade da estrutura superficial do substrato utilizado. Nas primeiras 3 monocamadas (ML) depositadas verificamos a formação das estruturas crescidas pela evaporação de Fe com pós oxidação e preparação térmica. Foi possível observar que a superfície vicinal Ag(977) teve grande influência no crescimento das estruturas, que ficaram orientadas paralelamente aos seus degraus, como observado através de STM. Verificamos através das imagens STM que, com o aumento da cobertura, o tamanho médio dos grãos (comprimento e largura das estruturas) aumentou, bem como suas espessuras. Nessas primeiras monocamadas percebemos a predominância de FeO (würstita) como estrutura formada sobre o substrato. Esse fato pode ser verificado em 2ML de Fe-O, quando evidenciamos a formação de uma superestrutura Moiré, proveniente de um ligeiro descasamento entre as redes superficiais da Ag(111), nos terraços da superfície vicinal, e do FeO(111), verificado por imagem STM e corroborado por imagem de padrão LEED. A partir de 2ML podemos notar também a formação de uma outra fase de óxido de ferro, a magnetita (Fe₃O₄), evidenciado através do formato dos grãos hexagonais de maior altura. O aumento da densidade de grãos de magnetita pode ser notado para 3ML.

Para as coberturas e 4ML, 5ML e 6ML de Fe-O obtivemos imagens STM que mostram o aumento da cobertura de magnetita sobre a camada de FeO, com aumento nas dimensões dos grãos e estruturas. Esse aumento na cobertura de Fe₃O₄ foi confirmado através das imagens LEED que mostram a intensificação dos *spots* de segunda ordem (2 × 2). As

estruturas possuem crescimento orientado de forma longitudinal aos degraus do substrato vicinal como nas camadas mais finas, porém com larguras bem maiores que a largura dos terraços. Com relação ao magnetismo, nota-se um comportamento superparamagnético para essas coberturas. Isso ocorre devido ao tamanho dos grãos formados, como discutido na seção 3.4, onde suas energias magnéticas são da ordem da energia térmica, permitindo assim um *flip* quase instantâneo de seus momentos de *spin*, dessa forma não apresentando um campo remanente, apesar do comportamento ferrimagnético da magnetita. Para a cobertura de 6ML de Fe-O notamos uma queda na intensidade de sinal MOKE, em comparação às duas anteriores. Um aumento considerável nas dimensões das estruturas formadas também foi verificado por imagem STM nessa cobertura, diminuindo assim a densidade de grãos menores.

Para as coberturas de 12ML, 18ML, 24ML, 30ML, 36ML e 42ML não obtivemos imagens STM com informações relevantes a respeito das estruturas. Nesse caso, realizamos apenas medidas de comportamento magnético, com o campo aplicado no plano da amostra desde 0° em relação ao plano de incidência (ou L-MOKE) até 90° (ou T-MOKE). Em 12ML de Fe-O, para campo máximo aplicado (2000 Gauss), notamos certa tendência à saturação e coercividade muito baixa. A partir de 18ML há um aumento da coercividade para cada cobertura aumentada bem como um aumento da intensidade Kerr em todos os ângulos de aplicação do campo magnético no plano da amostra até 36ML. A dependência polar do campo coercivo com a direção do campo magnético no plano nos mostrou uma anisotropia uniaxial no plano da amostra, com valor máximo de coercividade em T-MOKE, ou nesse caso, perpendicular aos degraus da superfície vicinal. Para o campo magnético aplicado perpendicular ao plano da amostra (P-MOKE) para coberturas acima de 12ML nota-se ausência de coercividade e saturação de magnetização, evidenciando assim um eixo de magnetização duro fora do plano para todas as coberturas analisadas. Com isso podemos perceber um eixo de fácil magnetização na direção paralela aos degraus para todas as coberturas.

Os resultados das medidas MOKE nos mostraram uma queda de coercividade e intensidade de sinal Kerr para a cobertura de 42ML em comparação à cobertura anterior. Essa condição se replica em todas as configurações MOKE de campo magnético aplicado. Esse fato pode ser associado à transição para multidomínio dos grãos magnéticos devido ao aumento considerável em seus diâmetros médios. Nesse caso, considerando a espessura média por monocamada e se levarmos em conta que a magnetita se forma a partir de cerca de 3ML, a espessura do filme de Fe_3O_4 na transição para multidomínios é da ordem de 11 nm na direção [111]. A partir desse valor de cobertura, os valores de coercividade devem se aproximar de valores de *bulk*.

Com o presente trabalho conclui-se que o crescimento de magnetita sobre superfície vicinal Ag(977) leva a uma certa anisotropia estrutural, e, conseqüentemente, também à anisotropia magnética. Foram explorados filmes de 1ML até 48ML de bicamadas de Fe-O na direção [111]. A investigação desse sistema e de outros sistemas ferrimagnéticos

correlatos, podem ser bastante enriquecida com medidas magnéticas à baixa temperatura, que infelizmente não foram possíveis no sistema UHV utilizado, e que fica como sugestão para futuros trabalhos.

Referências Bibliográficas

- [1] F. J. Himpsel, T. Jung, and J. E. Ortega, “*Nanowires and Stepped Metal Surfaces*”, [Surface Review and Letters](#), **4**, no. 2, 371-380, (1997).
- [2] J. A. C. Bland and B. Heinrich, *Ultrathin Magnetic Structures I: An Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural Properties*. Berlin Heidelberg, New York: Ed. Springer, (1994).
- [3] D. Spišák and J. Hafner, “*Magnetism of Monoatomic Wires on Vicinal Surfaces*”, [Computational Materials Science](#), **27**, no. 1, 138-150, (2003).
- [4] P. Gambardella, M. Blanc, K. Kuhnke, and K. Kern, “*One-dimensional Metal Chains On Pt Vicinal Surfaces*”, [Physical Review B](#), **61**, no. 3, (1999).
- [5] K. Wandelt, “*Properties and Influence of Surface Defects*”, [Surface Science](#), **251-252**, 387-395, (1991).
- [6] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism I*. Berlin Heidelberg, New York,: Ed. Springer, (1988).
- [7] E. Goering, S. Gold, M. Lafkioti, and G. Schütz, “*Vanishing Fe 3d orbital moments in single-crystalline magnetite*”, [Europhysics Letters](#), **73**, no. 1, 97-103, (2006).
- [8] M. Friák, A. Schindlmayr, and M. Scheffler, “*Ab initio Study of the Half-metal to Metal Transition in Strained Magnetite*”, [New Journal of Physics](#), **9**, no. 5, (2007).
- [9] G. F. M. Gomes, T. E. P. Bueno, D. E. Parreiras, G. J. P. Abreu, A. de Siervo, J. C. Cezas, H.-D. Pfannes, and R. M. Paniago, “*Magnetic Moment Of Fe₃O₄ Films With Thicknesses Near The Unit-cell Size*”, [Physical Review B](#), **90**, no. 134422, (2014).
- [10] S. K. Arora, H.-C. Wu, R. J. Choudhary, I. V. Shvets, O. N. Mryasov, H. Yao, and W. Y. Ching, “*Giant Magnetic Moment in Epitaxial Fe₃O₄ Thin Films on MgO(100)*”, [Physical Review B](#), **77**, no. 13, 134443, (2008).
- [11] W. Eerenstein, L. Kalev, L. Niesen, T. Palstra, and T. Hibma, “*Magneto-resistance and Superparamagnetism in Magnetite Films on MgO and MgAl₂O₄*”, [Journal of Magnetism and Magnetic Materials](#), **258-259**, no. 0304-8853, 73-76, (2003).
- [12] M. Monti, B. Santos, A. Mascaraque, O. R. de la Fuente, M. A. Niño, T. O. Montes, A. Locatelli, K. F. McCarty, J. F. Marco, and J. de la Figuera, “*Magnetism In Nanometer-thick Magnetite*”, [Physical Review B](#), **85**, no. 020404, 1-5, (2012).

- [13] G. A. Somorjay and Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. 2nd Edition, [John Wiley Sons Inc](#), (2010).
- [14] A. D. Siervo, *Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfícies via Difração de Fotoelétrons*. PhD thesis, [Universidade Estadual de Campinas](#), (2002).
- [15] M. Prutton, *Surface Physics*. 1st Edition, [Oxford University Press](#), (1975).
- [16] M. W. Finnis and V. Heine, “*Theory of Lattice Contraction at Aluminium Surfaces*”, [Journal of Physics F: Metal Physics](#), **4**, no. 3, L37-L41, (1974).
- [17] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. 3rd Edition, [Springer](#), (1995).
- [18] F. F. Abraham and C. R. Brundle, “*Surface Segregation in Binary Solid Solutions: A Theoretical and Experimental Perspective*”, [Journal of Vacuum Science and Technology](#), **18**, no. 506, (1981).
- [19] P. Hofmann, *Surface Physics: An Introduction*. 2nd Edition, [Wiley-VCH](#), (2013).
- [20] A. Groß, *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. Berlin Heidelberg, New York: [Ed. Springer](#), (2003).
- [21] T. P. Anibele and A. V. dos Santos, “*Cálculo de Energia de Formação, Energia de Coesão e Estrutura de Bandas dos Filmes Finos Fe_6Ar e Fe_6Cr* ”, [Rev. Virtual de Química](#), **9**, no. 3, (2017).
- [22] A. dos Santos, “*Consequences on the Electronic Structure and Hyperfine of Iridium-iron Alloys When Transformed into Substituted Iron Iridium Nitrides*”, [Cambridge University Press](#), **29**, no. 8, 959–974, (2014).
- [23] Y. Song, Z. Guo, R. Yang, and D. Li, “*First Principles Study of Site Substitution of Ternary Elements in $NiAl$* ”, [Acta Materialia](#), **49**, no. 9, 1647-1654, (2001).
- [24] C. Barreteau, F. Raouafi, M. C. Desjonquères, and D. Spanjaard, “*Modelling of Transition and Noble Metal Vicinal Surfaces: Energetics, Vibrations and Stability*”, [Journal of Physics: Condensed Matter](#), **15**, no. 47, S3171–S3196, (2003).
- [25] B. Lang, R. Joyner, and G. Somorjai, “*Low Energy Electron Diffraction Studies of High Index Crystal Surfaces of Platinum*”, [Surface Science](#), **30**, no. 2, 440-453, (1972).
- [26] K. Kuhnke and K. Kern, “*Vicinal Metal Surfaces as Nanotemplates for the Growth of Low-dimensional Structures*”, [Journal of Physics: Condensed Matter](#), **15**, no. 47, S3311–S3335, (2003).

- [27] M. F. de Souza Barbosa, *Growth Temperature Effects on the Structural and Magnetic Properties of Ferromagnetic Nanostructures Self-assembled On Vicinal Surface Ag(977)*. Master dissertation, [Universidade Federal de Minas Gerais](#), (2021).
- [28] M. Inoue, “*Surface Decoration of Germanium and Silicon*”, [Japanese Journal of Applied Physics](#), **3**, no. 2, 57-58, (1964).
- [29] J. W. M. Frenken and P. Stoltze, “*Are Vicinal Metal Surfaces Stable?*”, [Physical Review Letters](#), **82**, no. 17, 3500–3503, (1999).
- [30] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*. 3rd Edition, [Prentice Hall](#), (1999).
- [31] J. Stöhr and H. C. Siegmann, *Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Berlin Heidelberg, New York: [Ed. Springer](#), (2006).
- [32] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*. [Springer](#), (2008).
- [33] M. J. de Oliveira, *Termodinâmica*. 1st Edition, [Editora Livraria da Física](#), (2005).
- [34] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, and Y. Xia, “*Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications*”, [Advanced Materials](#), **19**, no. 1, 1291–1292, (2007).
- [35] M. J. de Oliveira, *Termodinâmica*. 1st Edition, [Livraria da Física](#), (2005).
- [36] T. R. McGuire and W. A. Crapo, “*Magnetic Susceptibility and Magnetostriction of CoO, MnO, and NiO*”, [Journal of Applied Physics](#), **33**, no. 3, 1291–1292, (1962).
- [37] The University of British Columbia - Vancouver Canada, *Geophysics foundations - Physical properties: Magnetic susceptibility of geologic materials*, (2021). Material Science: www.eoas.ubc.ca/courses/eosc350/content/foundations/properties/magsuscept.htm.
- [38] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. 1st Edition, [Cambridge University Press](#), (2010).
- [39] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder, and J. J. de Vries, “*Magnetic Anisotropy in Metallic Multilayers*”, [Reports on Progress in Physics](#), **59**, no. 11, 1409–1458, (1996).
- [40] L. Neel, “*L’approche à la Saturation de la Magnétostriction*”, [Journal de Physique et Le Radium](#), **15**, no. 5, 376-378, (1954).
- [41] M. L. Néel, “*Théorie du Traînage Magnétique Des Substances Massives dans le Domaine de Rayleigh*”, [Le Journal de Physique et le Radium](#), **11**, no. 2, 49-61, (1950).

- [42] A. Bertran, S. Sandoval, J. Oró-Solé, Àlvar Sánchez, and G. Tobias, “*Particle Size Determination from Magnetization Curves in Reduced Graphene Oxide Decorated with Monodispersed Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*”, [Journal of Colloid and Interface Science](#), **566**, 107-119, (2020).
- [43] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. [John Wiley & Sons](#), (2011).
- [44] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. [Cambridge University Press](#), (2010).
- [45] I. Crassee, J. Levallois, A. L. Walter, M. Ostler, A. Bostwick, E. Rotenberg, T. Seyller, D. van der Marel, and A. B. Kuzmenko, “*Giant Faraday Rotation in Single- and Multilayer Graphene*”, [Nature Physics](#), **7**, no. 1, 48-51, (2011).
- [46] S. Yamamoto and I. Matsuda, “*Measurement of the Resonant Magneto-Optical Kerr Effect Using a Free Electron Laser*”, [Applied Sciences](#), **7**, no. 7, (2017).
- [47] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. [Oxford University Press](#), (2001).
- [48] A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*. [CRC Press](#), (1997).
- [49] S. Višnovský, “*Magneto-optical Permittivity Tensor in Crystals*”, [Czechoslovak Journal of Physics B](#), **36**, no. 12, 1424-1433, (1986).
- [50] Z. J. Yang and M. R. Scheinfein, “*Combined Three-axis Surface Magneto-optical Kerr Effects in the Study of Surface and Ultrathin-film Magnetism*”, [Journal of Applied Physics](#), **74**, no. 11, 618-, (1993).
- [51] X. Wang, J. Lian, G. Wang, P. Song, P. Li, and S. Gao, “*Longitude Magneto Optical Kerr Effect of Fe/GaAs (001) with Al Overlayers*”, [Journal of Magnetism and Magnetic Materials](#), **323**, no. 22, 2711-2716, (2011).
- [52] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*. [Courier Corporation](#), (1989).
- [53] G. F. de M. Gomes, *Estudo in-situ de Filmes Magnéticos Ultrafinos por Magnetometria Kerr e técnicas de Superfície*. Master dissertation, [Universidade Federal de Minas Gerais](#), (2009).
- [54] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “*Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*”, [Physical Review Letters](#), **49**, no. 1, 57-61, (1982).
- [55] Linköpings University, Depart. of Phys. Chem. and Biol., TYFA 20, *Surface Physics: Scanning Tunneling Microscopy*, (2020). Support material.

- [56] G. Binnig and H. Rohrer, “*Scanning Tunneling Microscopy*”, *Surface Science*, **126**, no. 1, 236-244, (1983).
- [57] R. Behm, N. García, and H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*. Nato Science Series E, Springer Netherlands, (2013).
- [58] G. L. Motis, *STM: Theory and Research Applications*. TCC monography, Universitat de Barcelona, (2017).
- [59] R. Einsberg and R. Resnick, *Física Quântica de Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Elsevier, Rio de Janeiro: Editora Campus, (1993).
- [60] T. E. Feuchtwang and P. H. Cutler, “*Tunneling and Scanning Tunnel Microscopy: a Critical Review*”, *Physica Scripta*, **35**, no. 2, 132-140, (1987).
- [61] P. K. Hansma and J. Tersoff, “*Scanning Tunneling Microscopy*”, *Journal Applied Physics*, **61**, no. 2, R1-R24, (1987).
- [62] Y. Kuk and P. J. Silverman, “*Role of Tip Structure in Scanning Tunneling Microscopy*”, *Journal Applied Physics*, **48**, no. 23, 1597, (1986).
- [63] M. G. Youngquist, R. J. Driscoll, T. R. Coley, W. A. Goddard, and J. D. Baldeschwieler, “*Scanning Tunneling Microscopy of DNA: Atom-resolved Imaging, General Observations and Possible Contrast Mechanism*”, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **9**, no. 2, 1304-1308, (1991).
- [64] I. Horcas, J. M. G.-R. R. Fernández, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, “*WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology*”, *Review of Scientific Instruments*, **78**, no. 013705, 1-8, (2007).
- [65] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics: Waves and particles. Introduction to the fundamental ideas of quantum mechanics*. Quantum Mechanics, Wiley, (2005).
- [66] L. E. Ballentine, *Quantum Mechanics - A Modern Development*. Quantum Mechanics, British Library, (1999).
- [67] C. M. C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidião, F. B. Mota, and V. E. de Carvalho, “*Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e a Determinação da Estrutura Atômica de Superfícies Ordenadas*”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **27**, no. 23, 527-543, (2005).
- [68] J. B. Pendry, “*The application of pseudopotentials to low-energy electron diffraction I. Calculation of the potential and `inner potential*”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **2**, no. 7, 1215-1221, (1969).

- [69] A. A. C. Cotta, *Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de Cu₉₀Au₁₀ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons*. Master dissertation, [Universidade Federal de Minas Gerais](#), (2010).
- [70] M. A. V. Hove, W. H. Weinberg, and C. M. Chan, *Low-energy Electron Diffraction*. [Springer Varialog](#), (1986).
- [71] E. S. Ribeiro, M. S. P. Francisco, Y. Gushiken, and J. E. Gonçalves, “*Princípios Básicos de XAS e XPS*”, [Revista Chemkeys](#), **601**, no. 2, 1–23, (2003).
- [72] M. P. Seah and W. A. Dench, “*Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*”, [Surface and Interface Analysis](#), **1**, 2-11, (1979).
- [73] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*. Surface Physics, Berlin Heidelberg, New York: [Ed. Springer](#), (2006).
- [74] J. Cao and J. Wu, “*Strain Effects in Low-dimensional Transition Metal Oxides*”, [Materials Science and Engineering: R: Reports](#), **71**, no. 2-4, 35–52, (2011).
- [75] J. R. Arthur Jr, “*Interaction of Ga and As₂ Molecular Beams with GaAs Surfaces*”, [Journal of Applied Physics](#), **39**, no. 8, 4032–4034, (1968).
- [76] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, and G. Schul, “*Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy*”, , **10**, no. 5, 655, (1973).
- [77] G. J. P. de 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)*. PhD thesis, [Universidade Federal de Minas Gerais](#), (2011).
- [78] R. Osgood III, S. Bader, B. Clemens, R. White, and H. Matsuyama, “*Second-order Magneto-optic Effects in Anisotropic Thin Films*”, [Journal of Magnetism and Magnetic Materials](#), **182**, no. 3, 297-323, (1998).
- [79] A. R. Bachmann, F. Ostendorf, and S. Speller, “*Adsorbate-induced Nanostructuring of Vicinal Surfaces: The Ag/Cu System*”, [Journal of Physics: Condensed Matter](#), **15**, S3337–S3361, (2003).
- [80] P. Hahn, J. Clabes, and M. Henzler, “*LEED-investigations and Work-function Measurements of the First Stages of Epitaxy of Tungsten on Tungsten (110)*”, [Journal of Applied Physics](#), **51**, no. 4, 2079–, (1980).
- [81] T. S. Rahman, A. Kara, and S. Durukanoglu, “*Structural Relaxations, Vibrational Dynamics and Thermodynamics of Vicinal Surfaces*”, [Journal of Physics: Condensed Matter](#), **15**, no. 47, S3197–, (2003).

- [82] G. F. de M. Gomes, *Estudo in-situ de Filmes Ultrafinos de $Fe_3O_4/Pd(100)$, $Fe_3O_4/Ag(100)$ e $\gamma-Fe_2O_3/Pd(111)$ por Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X*. PhD thesis, [Universidade Federal de Minas Gerais](#), (2014).
- [83] Y. Zhou, C. McEvoy, R. Ramos, and I. V. Shvets, “*The Magnetic and Magnetoresistance Properties of Ultrathin Magnetite Films Grown on MgO Substrate*”, [Journal of Applied Physics](#), **99**, no. 8, 08J111, (2006).
- [84] Y. Li, W. Han, A. G. Swartz, K. Pi, J. J. I. Wong, S. Mack, D. D. Awschalom, and R. K. Kawakami, “*Oscillatory Spin Polarization And Magneto-Optical Kerr Effect In Fe_3O_4 Thin Films On GaAs(001)*”, [Physical Review Letters](#), **105**, no. 16, 167203, (2010).
- [85] N. Spiridis, D. Wilgocka-Słężak, K. Freindl, B. Figarska, T. Giela, E. Młyńczak, B. Strzelczyk, M. Zając, and J. Korecki, “*Grown Electronic and Magnetic Structure of Iron Oxide Films on Pt(111)*”, [Physical Review B](#), **85**, no. 7, 075436, (2012).
- [86] M. Ritter, W. Ranke, and W. Weiss, “*Growth and Structure of Ultrathin FeO Films on Pt(111) Studied by STM and LEED*”, [Physical Review B](#), **57**, no. 12, 7240–7251, (1998).
- [87] M. Lewandowski, T. Pabisiak, N. Michalak, Z. Miłosz, V. Babačić, Y. Wang, M. Hermanowicz, K. Palotás, S. Jurga, and A. Kiejna, “*On the Structure of Ultrathin FeO Films on Ag(111)*”, [Nanomaterials](#), **8**, no. 10, 2079-4991, (2018).
- [88] M. H. Hamed, D. N. Mueller, and M. Müller, “*Thermal Phase Design of Ultrathin Magnetic Iron Oxide Films: From Fe_3O_4 to $\gamma-Fe_2O_3$ and FeO*”, [The Royal Society of Chemistry](#), **8**, no. 4, 1335-1343, (2020).
- [89] M. Monti, B. Santos, A. Mascaraque, O. Rodríguez de la Fuente, M. A. Niño, T. O. Menteş, A. Locatelli, K. F. McCarty, J. F. Marco, and J. de la Figuera, “*Oxidation Pathways in Bicomponent Ultrathin Iron Oxide Films*”, [The Journal of Physical Chemistry C](#), **116**, no. 21, 11539-11547, (2012).
- [90] W. Weiss and W. Ranke, “*Surface Chemistry and Catalysis on Well-defined Epitaxial Iron-oxide Layers*”, [Progress in Surface Science](#), **70**, no. 1, 1-151, (2002).
- [91] W. Weiss and M. Ritter, “*Metal Oxide Heteroepitaxy: Stranski-Krastanov Growth for Iron Oxides on Pt(111)*”, [Physical Review B](#), **59**, no. 7, 5201–5213, (1999).
- [92] J. Moyer, R. Mangalam, and L. Martin, “*6 Epitaxial Growth of Magnetic-oxide Thin Films*”, [Lawrence Berkeley National Laboratory](#), , (2015).

- [93] N. Tang, W. Zhong, H. Jiang, X. Wu, W. Liu, and Y. Du, “*Nanostructured Magnetite (Fe_3O_4) Thin Films Prepared by Sol–gel Method*”, [Journal of Magnetism and Magnetic Materials](#), **282**, no. 0304-8853, 92-95, (2004).
- [94] F. C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojanu, M. A. James, and T. Hibma, “*Superparamagnetic Behavior of Structural Domains in Epitaxial Ultrathin Magnetite Films*”, [Physical Review B](#), **57**, no. 14, R8107–R8110, (1998).
- [95] Q. Li, C. W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, and K. Okuyama, “*Correlation Between Particle Size/domain Structure and Magnetic Properties of Highly Crystalline Fe_3O_4 Nanoparticles*”, **7**, 1–7, (2017).
- [96] A. Tkach, M. B. Yazdi, M. Foerster, F. Büttner, M. Vafae, M. Fries, and M. Kläui, “*Magnetolectric properties Of Epitaxial Fe_3O_4 Thin Films On (011) PMN-T Piezoelectro-substrates*”, [Physical Review B](#), **91**, no. 024405, (2015).
- [97] X. Guan, G. Zhou, Wuhong, and et al, “*The Investigation Of Giant Magnetic Moment In Ultrathin Fe_3O_4 Films*”, [APL Materials](#), **4**, no. 036104, (2016).
- [98] P. P. Ewald, “*Fifty Years of X-ray Diffraction*”, (Munich, Germany), [International Union of Crystallography](#), july (1962).
- [99] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 8th Edition, [John Wiley Sons Inc](#), (2004).
- [100] B. C. Ray, R. K. Prusty, and D. Nayak, *Phase Transformations and Heat Treatments of Steels*. Boca Raton, Florida: [CRC Press](#), (2020).
- [101] W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 1. [Wiley](#), (1964).
- [102] W. D. Callister Jr and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 5th Edition, [Wiley](#), (1964).
- [103] Extrudesign.com, *Principal Metallic Crystal Structures BCC, FCC, and HCP*, february (2022). Material Science: extrudesign.com/principal-metallic-crystal-structures-bcc-fcc-and-hcp/.
- [104] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. New Edition, [Brooks Cole](#), (1976).
- [105] J. Figueiredo, *Física do Estado Sólido*, (2005). Faculdade de Ciências e Tecnologia, [Universidade do Algarve](#).

- [106] D. Iaia, A. Kubertzka, K. von Bergmann, and R. Wiesendanger, “*Structural and Magnetic Properties of Ni/Fe Nanostructures on Ir(111)*”, [Physical Review B](#), **93**, no. 134409, (2016).
- [107] M. Escudero-Escribano, *Electrocatalysis and Surface Nanostructuring: Atomic Ensemble Effects and Non-covalent Interactions*. PhD thesis, [University of Copenhagen](#), (2011).
- [108] I. Seki and K. Nagata, “*Lattice Constant of Iron and Austenite Include Its Supersaturation Phase of Carbon*”, [ISIJ International](#), **45**, no. 12, 1789-1794, (2005).
- [109] T. Tietze, *Magnetism of Unconventional Nanoscaled Materials: An X-ray Circular Dichroism and Muon Spin Rotation Study*. PhD thesis, [Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart](#), (2014).

Apêndice A

Sólidos cristalinos

Sólidos cristalinos são em geral formados por células idênticas de átomos enfileiradas em blocos com certa periodicidade em suas direções, formando estruturas tridimensionais regulares. A maioria dos cristais são formados em processos geológicos sob certas condições de temperatura e pressão, como sílica, quartzo, dentre outros. As evidências periódicas de tais estruturas foram descobertas primeiramente por mineralogistas e logo observou-se que as orientações das faces dos cristais poderiam ser classificadas por índices de números inteiros. Evidências essas que foram percebidas nos primeiros experimentos envolvendo difração de raios-X de cristais. Isso somente foi possível devido ao fato de que o comprimento de onda dos raios-X é comparável às dimensões das estruturas cristalinas. Tais fatos foram corroborados em 1912 pelo físico Max von Laue (1879–1960).⁹⁸ Posteriormente outras análises puderam ser realizadas utilizando difração de elétrons e difração de nêutrons. O progresso no estudo da estruturas cristalinas, do eletromagnetismo, aliado ao desenvolvimento da mecânica quântica resultou em uma das áreas mais pesquisadas da física: A Física de Estado Sólido.

A.1 Estrutura cristalina

Um cristal é formado por uma quase infinita repetição de grupos atômicos ordenados denominados células ou bases (grupos ordenados contendo muitas bases são comumente chamados de *bulk*). Esse agrupamento de bases é chamado de rede que pode ser definida pela translação de três vetores primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , todos no plano cartesiano xyz em relação a um ponto de observação \vec{r}_0 .

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (\text{A.1.1})$$

onde u_1 , u_2 e u_3 são inteiros arbitrários. As células ou bases no interior do cristal se repetem infinitamente sob quaisquer pontos de observação. Nesse caso, a equação A.1.1 sempre será satisfeita de acordo com as escolhas arbitrárias dos valores inteiros u_i .⁹⁹ Tais estruturas repetitivas são chamadas de redes de Bravais ou redes reais, que possuem 14 ordenamentos principais. Existem 7 células unitárias que reproduzem a estrutura tridimensional de um cristal: triclínico, cúbico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal e hexagonal, das quais podem ser primitivas (apenas um átomo por célula unitária) ou não primitiva (mais de um átomo por célula unitária), resultando nos 14 tipos de redes

de Bravais. A figura A.1 mostra os eixos cristalinos referentes às células unitárias e a tabela A.1 ordena os tipos de redes em relação a seus ângulos e eixos.

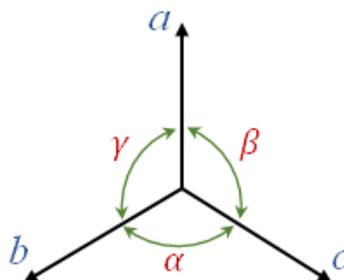


Figura A.1—Representação esquemática dos eixos cristalinos e seus ângulos, cuja geometria é discutida na tabela A.1.

Sistema	Número de redes	Restrições geométricas	Estrutura tridimensional
Triclínico	1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$	Simple
Monoclínico	2	$\alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simple ou bases centradas
Ortorrômbico	4	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simple, corpo centrado, bases ou faces centradas
Tetragonal	2	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = c \neq b$	Simple ou corpo centrado
Cúbico	3	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Simple, corpo centrado ou faces centradas
Trigonal	1	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Romboédrica simple
Hexagonal	1	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = c \neq b$	Simple

Tabela A.1: Características comparativas dos 14 tipos de redes tridimensionais com base na geometria (ângulos e arestas) e estrutura tridimensional de cada.⁹⁹

As principais redes de células unitárias presentes na grande maioria dos sólidos (dentre as quais duas delas compõe os objetos de estudo desse trabalho) são as redes cúbicas e a hexagonal. Focamos nas 2 mais importantes do sistema cúbico: corpo centrado (BCC) e face centrada (FCC) que representam, por exemplo, as células unitárias da prata (*Ag*), da wüstita (*FeO*) e da magnetita (*Fe₃O₄*) e a hexagonal, que compõe a célula unitária do cobalto (*Co*). A figura A.2 exemplifica as células unitárias mais comuns da maioria dos cristais.

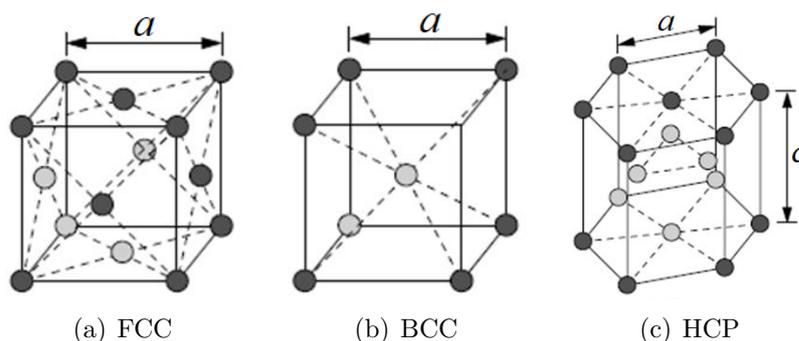


Figura A.2—Simplificação das células unitárias das principais redes de Bravais que formam a maioria dos cristais. Cúbica de Face Centrada em (a), Cúbica de Corpo Centrado em (b) e Hexagonal Compacta em (c).

As formações cristalográficas podem ser melhor entendidas atribuindo-se modelos de esferas rígidas para o átomo. Esses modelos simplificam a análise e revelam facilmente algumas características próprias das células unitárias quanto à classificação de suas redes. A figura A.3 esquematiza de modo simplificado a relação entre as arestas das células unitárias de cada rede e os raios dos átomos que as compõem.

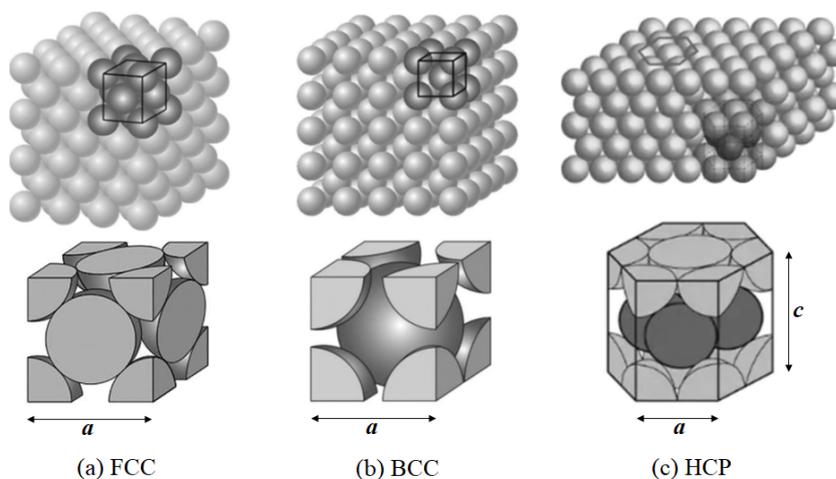


Figura A.3—Esquemas representativos de células unitárias utilizando modelo de esferas para as três redes de Bravais. Extraída e modificada de *B. C. Ray et al (2020)*.¹⁰⁰

A rede FCC possui o equivalente a 4 átomos por célula unitária, de acordo com a figura A.3(a). Os oito octantes dos vértices corresponde um átomo ($8 \times 1/8 = 1$), e os seis meios-átomos nas faces do cubo contribuem com outros três átomos ($6 \times 1/2 = 3$), fazendo um total de quatro átomos por célula unitária. Nessa rede, os átomos tocam-se segundo as diagonais das faces do cubo. Pela relação entre o comprimento da aresta do cubo a e o raio atômico R , teremos que $\sqrt{2}a = 4R$ ou $a = 4R/\sqrt{2}$. O fator de empacotamento atômico (APF) é dado pela razão entre o volume dos átomos dentro da célula unitária e o volume da própria célula. No caso da rede FCC, é fácil verificar que o fator de empacotamento

atômico é 0,74. De acordo com a figura A.3(b), a célula unitária da rede BCC possui um átomo central rodeado e tocado por oito átomos vizinhos mais próximos em cada vértice. Cada uma destas células possui o equivalente a dois átomos. No centro da célula unitária, está localizado um átomo completo e, em cada vértice da célula um oitavo de esfera, obtendo-se o equivalente a outro átomo ($8 \times 1/8 = 1$). Assim, existe um total de 2 átomos por célula unitária. Na rede BCC, os átomos da diagonal do cubo se tocam e a relação entre a aresta do cubo a e o raio atômico R será $\sqrt{3}a = 4R$ ou $a = 4R/\sqrt{3}$. O fator de empacotamento para a rede BCC é 0,68. A rede HCP pode ser representada por um prisma com base hexagonal, com átomos na base e topo e um plano de átomos no meio da altura. De acordo com a figura A.3(c), a célula unitária HCP possui um sexto de átomo em cada uma dos seis vértices superiores e inferiores do prisma resultando em 2 átomos ($2 \times 6 \times 1/6 = 2$). Na camada intermediária existem três átomos que formam um triângulo e nas faces superior e inferior meio átomo em cada, resultando em outro. Contudo, a rede hexagonal compacta possui um total de 6 átomos por célula unitária. A rede HCP possui duas arestas importantes, a aresta de base a e a aresta lateral c , o que resultará em dois parâmetros de rede para a mesma célula. Nas faces laterais é fácil notar que $a = 2R$ e com isso, a aresta $c = \sqrt{8/3}a$ ou $c = 3,267R$. No entanto, esse valor é conhecido como HCP ideal, pois para a maioria das redes hexagonais haverá uma pequena diferença chamada de desvio da idealidade.^{101,102} Conhecendo-se assim o número de átomos (esferas) e o volume ocupado por elas dividido pelo volume do prisma hexagonal, conclui-se que o fator de empacotamento para a rede HCP é 0,74.

O parâmetro de rede de uma estrutura cúbica é dado pelo comprimento da aresta da célula unitária da rede. Para estrutura do tipo hexagonal, há dois parâmetros associados às duas arestas importantes. Conhecendo-se os diferentes raios atômicos, pode-se determinar os parâmetros de rede das mais variadas estruturas cristalinas (ou vice-versa). A tabela A.2 mostra as características cristalinas e estruturais de alguns metais conhecidos à temperatura ambiente (20 °C) e dentre estes, alguns serão objeto de estudo neste trabalho.

Metal	Estrutura	Parâmetro de rede (Å)	Raio atômico (Å)
Prata (Ag)	FCC	4,09	1,44
Ferro (Fe)	BCC	2,87	1,24
Ouro (Au)	FCC	4,08	1,44
Níquel (Ni)	FCC	3,52	1,25
Cobalto (Co)	HCP	$a = 2,51$ e $c = 4,07$	1,25

Tabela A.2: Características e parâmetros estruturais de alguns metais à temperatura ambiente (20 °C). Valores obtidos de *Extrudesign.com*.¹⁰³

Estruturas cristalinas de sólidos podem ser identificadas e estudadas através de experi-

mentos que envolvem difração de raios-X ou, em caso de estruturas de superfícies, através de difração de elétrons. Raios-X possuem comprimentos de onda na faixa de 0,1-100 Å, sendo uma poderosa ferramenta de estudo e análise em cristalografia geral, pois está dentro da faixa de distâncias interatômicas e parâmetros de rede dos cristais em geral. Ao incidir raios-X sobre superfícies de substratos cristalinos, partes dos feixes são refletidos a partir dos planos atômicos paralelos, causando interferências do tipo construtivas. A diferença entre o vetor de onda \vec{K}' incidente e o vetor de onda refletido \vec{K}'' deve ser igual ao vetor da rede recíproca \vec{G} .

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (\text{A.1.2})$$

onde h , k e l são inteiros denominados índices de Miller e \vec{b}_2 , \vec{b}_3 e \vec{b}_1 são vetores de base da rede recíproca, que por sua vez são representados pelas relações entre os vetores primitivos da rede real (\vec{a}_i):

$$\vec{b}_1 = 2\pi \left(\frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \right); \quad \vec{b}_2 = 2\pi \left(\frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \right); \quad \vec{b}_3 = 2\pi \left(\frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \right) \quad (\text{A.1.3})$$

onde cada vetor da base recíproca é perpendicular a dois vetores da base real. A relação de normalidade é $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$.¹⁰⁴

A.2 Direções cristalográficas

Os índices de Miller (hkl) representam o plano cristalino da rede de Bravais. O conhecimento de algumas notações são importantes para o presente trabalho. A direção normal ao plano (hkl) é representada por $[hkl]$ e todos os grupos de planos equivalentes por hkl . Já os grupos de direções equivalentes as $[hkl]$ é denotado por $\langle hkl \rangle$.²⁷ Na figura A.4 são mostradas as direções cristalográficas bem como alguns planos comuns de baixo índice de Miller. Para estruturas com células unitárias do tipo hexagonais, os índices

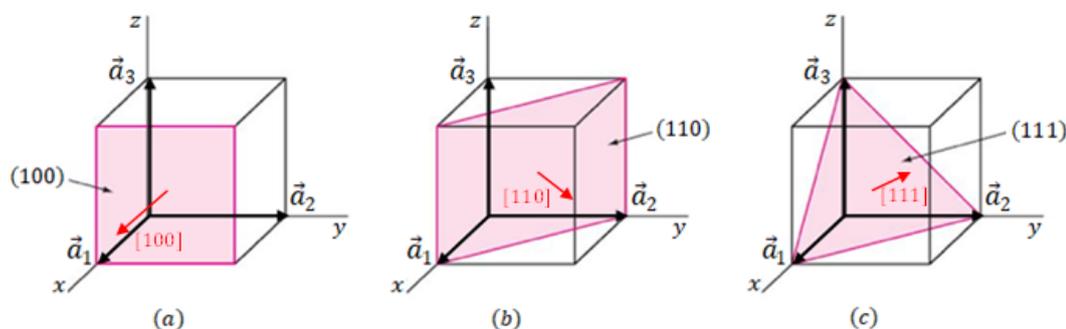


Figura A.4—Representação das direções e dos planos cristalográficos em redes tridimensionais de três diferentes tipos.

são chamados de Miller-Bravais e é comum ter planos representados por 4 índices ($hkil$),

onde $i = -(k + l)$, pois além dos eixos de base, haverá um eixo na direção longitudinal do prisma. Cada célula unitária pode conter dois ou mais planos paralelos, pois a distância entre eles é definida pelo menor espaçamento entre os átomos desses planos. Os cristais descritos aqui são considerados ideais ou sem defeitos. No entanto, cristais reais possuem tais defeitos e estes são classificados quanto à sua dimensionalidade. Defeitos pontuais são aqueles que podem possuir vacâncias ou impurezas intersticiais e substitucionais. Esses defeitos pontuais são muito comuns, pois devido à agitação térmica elevada, haverá chance de átomos saírem de suas posições originais e deixar vazios. Além disso, dentro da rede cristalina pode haver muitos interstícios, espaços vazios entre os átomos, nos quais é possível alojar outros átomos diferentes. Os defeitos lineares possuem discordâncias em linha ou em hélice, onde uma linha separa uma seção perfeita de uma deformada do cristal. Defeitos planares acontecem em interfaces e fronteiras de grão e defeitos volumétricos caracterizados por vazios, fraturas, inclusões e outras fases.¹⁰⁵

Apêndice B

Calibração da taxa de deposição por MBE

Nesse apêndice será detalhado o procedimento de calibração da taxa de deposição de ferro da evaporadora de MBE (SPECS, modelo MBE-4). Havia uma taxa de evaporação calibrada anteriormente e devido a alguns reparos nos fios metálicos e mudanças na posição da amostra, uma nova calibração se fez necessária. Os parâmetros da evaporadora utilizados foram: potencial de aceleração de 1,50 kV e corrente de fluxo de 3,0 nA. A temperatura de deposição foi a do próprio substrato (~ 300 K), próxima à temperatura ambiente. Variamos apenas o tempo de evaporação em intervalos de 114 segundos. Para essa calibração usamos o substrato de Ni(111), onde frações de monocamadas de ferro metálico foram depositadas sobre ele, formando assim ilhas.

O níquel é um metal cuja estrutura cristalina possui célula unitária cúbica tipo FCC,¹⁰⁶ como mostrado no diagrama de esferas da figura B.1, e a superfície do substrato é normal à direção [111].

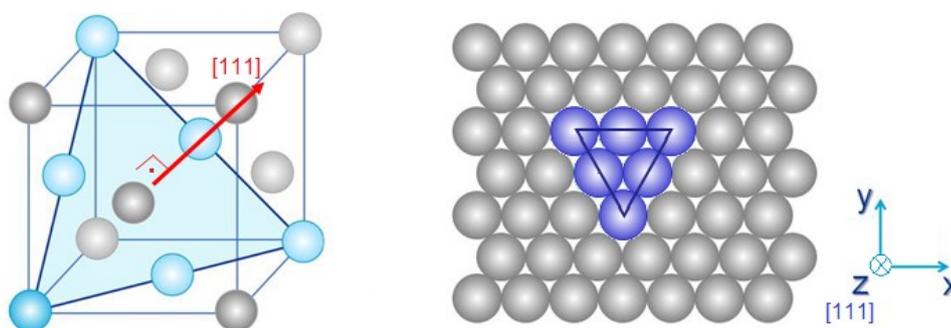


Figura B.1—Esquerda: esquema da célula unitária tipo FCC do níquel com detalhe do plano de corte perpendicular à direção [111]. Direita: Plano superficial do Ni(111) tendo como referência o eixo z , normal à superfície. Extraído e modificado de Escudero (2011)¹⁰⁷.

Evaporamos subcamadas de Fe, cuja célula unitária é tipo cúbica BCC. O ferro possui parâmetro de rede de $a = 2,87 \text{ \AA}$ à temperatura ambiente.¹⁰⁸ De acordo com a figura B.2, o crescimento das ilhas de Fe na direção [111] terá camadas atômicas com espessuras dadas por:

$$d = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{2} = 2,49 \text{ \AA} \quad (\text{B.0.1})$$

A amostra é posicionada no centro da câmara de evaporação. O porta-amostra possui quatro graus de liberdade (x, y, z e θ) e a evaporadora pode ser deslocada em z em relação à amostra. Para a calibração, usamos $x = 10$, $y = 12,5$, $z = 5,2$, $\theta = 230^\circ$ e $r = 80$ mm. Quatro evaporações foram feitas em tempos de 114, 228, 342 e 456 segundos. Após

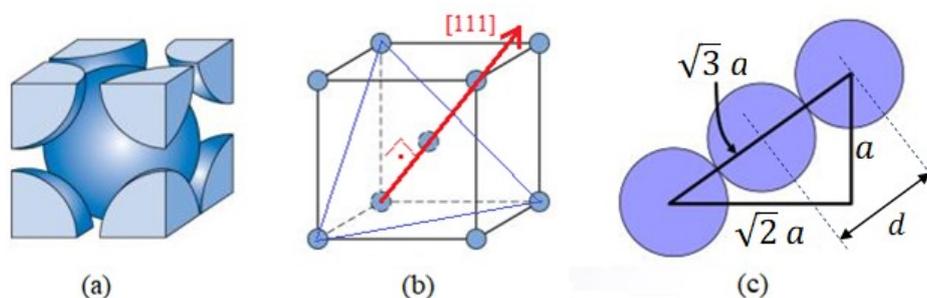
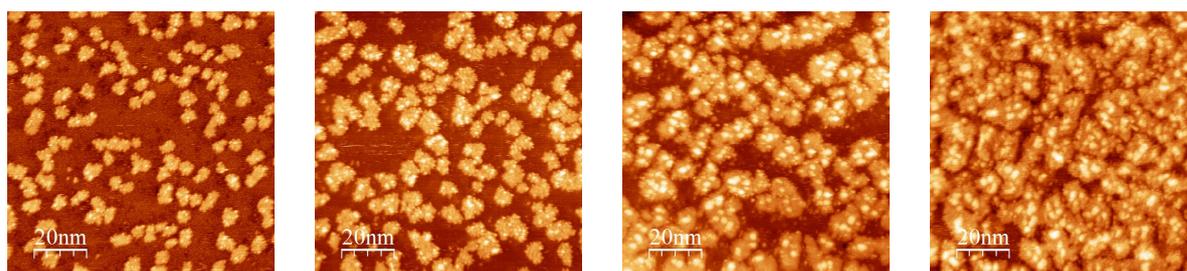


Figura B.2—Em (a) e (b) são esquematizados a estrutura BCC cristalina do ferro, sendo o vetor vermelho representando a direção [111] na diagonal do cubo. Em (c) é mostrado o alinhamento da diagonal do cubo, onde as esferas azuis representam os átomos de Fe. O parâmetro de rede típico é representado por a e a distância entre as camadas atômicas é metade d da diagonal.

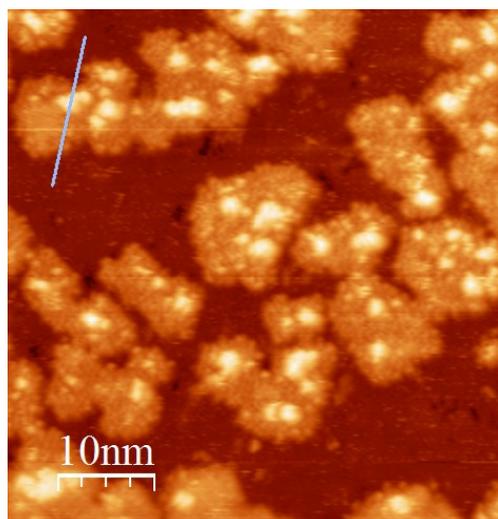
cada tempo de evaporação foram feitas diversas imagens de STM em diferentes escalas ($500 \times 500 \text{ \AA}$, $1000 \times 1000 \text{ \AA}$ e $2000 \times 2000 \text{ \AA}$), onde obteve-se uma estatística da cobertura para os diferentes tempos de deposição. A figura B.3 mostra algumas imagens de deposição em escala $1000 \times 1000 \text{ \AA}$ para os diferentes tempos.



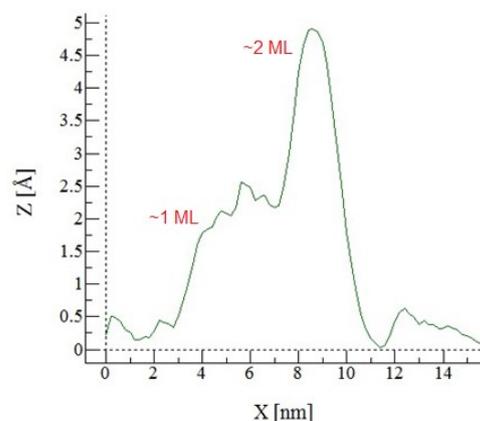
(a) Fe/Ni(111) em 114s (b) Fe/Ni(111) em 228s (c) Fe/Ni(111) em 342s (d) Fe/Ni(111) em 456s

Figura B.3—Imagens STM para deposição de Fe sobre Ni(111) para diferentes tempos de evaporação (114s, 228s, 342s e 456s em (a)-(d), respectivamente). Dados das obtenção da imagens: $V_t = 1250 \text{ mV}$ e $i_t = 1,0 \text{ nA}$.

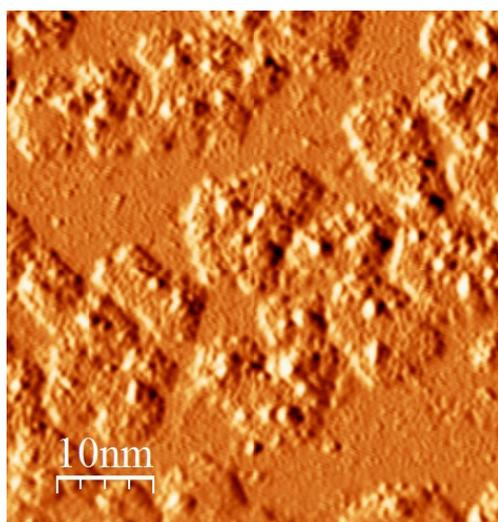
Todas as imagens STM foram tratadas usando o software WSxM,⁶⁴ para se determinar o percentual de cobertura para cada tempo de deposição. A figura B.4(a) mostra uma imagem STM de $500 \times 500 \text{ \AA}$ obtida na evaporação de Fe/Ni(111) durante 342s e a análise realizada. Na direção destacada pela linha azul (canto superior esquerdo dessa figura), no plano do substrato, traçamos o perfil sobre o eixo z de uma ilha de Fe crescida sobre a superfície e obtivemos, com isso, o gráfico mostrado na figura B.4(b). Nele pode-se observar dois degraus, o primeiro a $2,5 \text{ \AA}$ e o segundo a 5 \AA da superfície, evidenciando o crescimento de duas camadas atômicas (*monolayers* - ML) sobre o plano do substrato, o que está de acordo com a previsão teórica, onde cada monocamada atômica (1 ML) terá altura em torno de $2,5 \text{ \AA}$. Na figura B.4(c) é mostrada a imagem em matriz dz/dx no plano, onde as rugosidades representam as ilhas de Fe e na figura B.4(d) o projeção 3D, onde os picos maiores representam duas ou mais monocamadas atômicas.



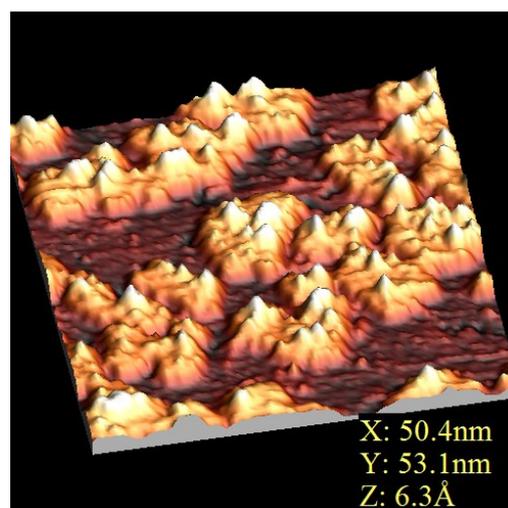
(a) Fe/Ni(111) em 342s em área de 50x50 nm



(b) Perfil z da estrutura nanométrica em destaque na figura (a)



(c) Imagem STM em matriz dz/dx da mesma região



(d) Topografia 3D da imagem STM

Figura B.4—Imagem STM ($V_t = 1200$ mV e $i_t = 0,9$ nA) obtida e processada pelo software WSxM, onde se destaca, em (a), o crescimento de ilhas de Fe, em cor clara, sobre Ni(111). Em (b) está representado graficamente o perfil em z de uma ilha, evidenciando duas camadas atômicas. Em (c) é mostrada a imagem STM dz/dx e em (d) a projeção 3D.

Usando a opção "flooding" do software WSxM, analisamos grupos de 8 imagens STM relevantes para cada um dos quatro tempos de evaporação (inclusive para $t = 0$, onde o percentual de ilhas é nulo), juntamente com seus respectivos histogramas. Em todas as imagens determinamos estatisticamente as porcentagens de cobertura de monocamadas e, com isso, sua média percentual por tempo de deposição. A linearização foi realizada em um software gráfico e obtivemos o resultado através da dependência linear mostrada na

figura B.5. A linearização nos fornece a porcentagem média de cobertura por monocamada

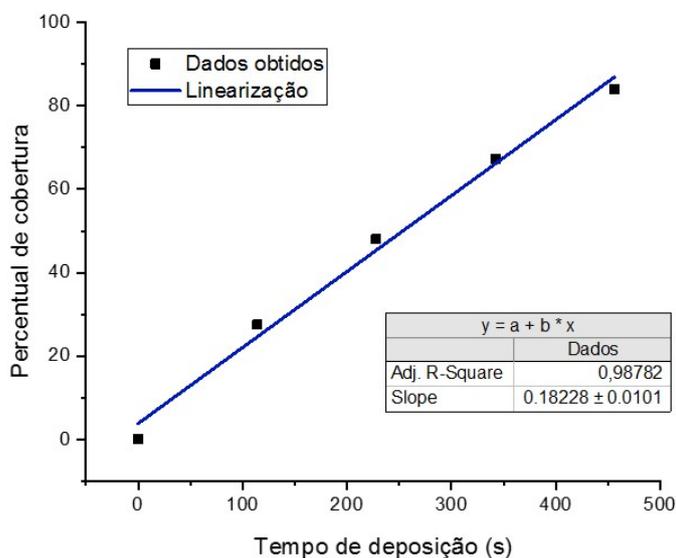


Figura B.5—Dependência linear entre o percentual de cobertura de Fe na superfície do substrato de Ni(111) e o tempo de deposição.

por segundo e sua incerteza.

$$\%Cobertura = [(0,1823 \pm 0,0101) \% / s] \cdot t \quad (\text{B.0.2})$$

onde t é o tempo de evaporação.

Essas informações nos permitem determinar o tempo de deposição para a formação de uma monocamada completa (1 ML) e seu respectivo desvio padrão:

$$T_{Fe} = (549 \pm 30) s \quad (\text{B.0.3})$$

Apêndice C

A função de Brillouin

Na seção 3.2 consideramos apenas duas situações para a magnetização relativa M/M_s : a clássica, considerando somente o momento orbital do elétron, onde a função de Langevin é dada por $M/M_s = L(y) = \coth y - 1/y$ e outra onde consideramos uma aproximação quântica, tomando-se o momento de *spin* do elétron ($1/2$), onde $M/M_s = \tanh y$.

Consideramos agora a situação em que se $E = gm_J\mu_B B$, teremos:³²

$$z = \sum_{m_J=-J}^J \exp(m_J g_J \mu_B B / k_B T) \sum_{m_J=-J}^J e^{x m_J} \quad (\text{C.0.1})$$

onde $x = g_J \mu_B B / k_B T$. Nesse caso

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum m_J e^{x m_J}}{\sum e^{x m_J}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \quad (\text{C.0.2})$$

A magnetização será:

$$M = n g_J \mu_B \langle m_J \rangle = \frac{n g_J \mu_B}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{n g_J \mu_B}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial B} \cdot \frac{\partial B}{\partial x} \quad (\text{C.0.3})$$

Se usarmos a relação $\frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B}$ e sabendo que $\frac{\partial B}{\partial x} = \frac{k_B T}{g_J \mu_B}$, a magnetização será dada por:

$$M = n k_B T \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (\text{C.0.4})$$

O cálculo da função partição Z leva à:

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{x m_J} = e^{-Jx} + e^{-(J-1)x} + \dots + e^{(J-1)x} + e^{Jx} \quad (\text{C.0.5})$$

$$Z = e^{-Jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{(2J-1)x} + e^{2Jx}) \quad (\text{C.0.6})$$

$$Z = e^{-Jx} (1 + e^x + (e^x)^2 + \dots + (e^x)^{2J}) = \sum_{j=0}^{2J} e^{-Jx} (e^x)^j \quad (\text{C.0.7})$$

Pode-se notar que se trata de uma série geométrica e, nesse caso teremos:

$$Z = e^{-Jx} \cdot \frac{1 - e^{(2J+1)x}}{1 - e^x} \quad (\text{C.0.8})$$

$$Z = \frac{e^{Jx} e^{x/2} - e^{-Jx} e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{\frac{1}{2} (e^{(2J+1)x/2} - e^{-(2J+1)x/2})}{\frac{1}{2} (e^{x/2} - e^{-x/2})} \quad (\text{C.0.9})$$

E então

$$Z = \frac{\sinh [(2J + 1)x/2]}{\sinh(x/2)} \quad (\text{C.0.10})$$

Sabendo que a magnetização de saturação é $M_s = ng_J\mu_B JB/k_B T$ e usando a equação C.0.3, teremos:

$$y = xJ = g_J\mu_B JB/k_B T \quad (\text{C.0.11})$$

E então:

$$\frac{M}{M_s} = \frac{1}{J} \cdot \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial y} \quad (\text{C.0.12})$$

Se $\alpha = \frac{y}{2J} = \frac{xJ}{2J} = \frac{x}{2}$, temos então $\partial y = 2J\partial\alpha$ Logo

$$\frac{M}{M_s} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{2J} \frac{\partial Z}{\partial \alpha} \quad (\text{C.0.13})$$

Com

$$Z = \frac{\sinh [(2J + 1)\alpha]}{\sinh \alpha} \quad (\text{C.0.14})$$

Se $\frac{d(\sinh x)}{dx} = \cosh x$, então:

$$\frac{\partial Z}{\partial \alpha} = \frac{(2J + 1) \cosh[(2J + 1)\alpha] \sinh \alpha - \sinh[(2J + 1)\alpha] \cosh \alpha}{\sinh^2 \alpha} \quad (\text{C.0.15})$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \alpha} = (2J + 1) \frac{\cosh[(2J + 1)\alpha]}{\sinh[(2J + 1)\alpha]} - \frac{\cosh \alpha}{\sinh \alpha} \quad (\text{C.0.16})$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \alpha} = (2J + 1) \coth[(2J + 1)\alpha] - \coth \alpha \quad (\text{C.0.17})$$

Substituindo α teremos

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) = \frac{(2J + 1)}{2J} \coth \left[\frac{(2J + 1)}{2J} y \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{1}{2J} y \right] \quad (\text{C.0.18})$$

Que é a função de Brillouin mostrada anteriormente na equação 3.2.29.

Se fizermos uma expansão em série de Taylor para ($J \rightarrow \infty$), teremos:

$$B_{\infty} = \coth y - \frac{1}{y} = L(y) \quad (\text{C.0.19})$$

Que é a função de Langevin para o caso do momento orbital clássico, como citado na equação 3.2.21. Por outro lado, se considerarmos apenas o momento de *spin* ($J = 1/2$), teremos:

$$B_{1/2}(y) = 2 \coth [2y] - \coth [y] \quad (\text{C.0.20})$$

$$B_{1/2}(y) = \frac{\coth^2 [y] + 1}{\coth [y]} - \coth [y] = \frac{\coth^2 [y] + 1 - \coth^2 [y]}{\coth [y]} \quad (\text{C.0.21})$$

Ou seja:

$$B_{1/2}(y) = \frac{1}{\coth y} = \tanh y \quad (\text{C.0.22})$$

Que é a magnetização citada na equação 3.2.26 considerando apenas o momento de *spin* 1/2.

A figura C.1 mostra algumas curvas de magnetização de paramagnetos dadas pelas funções de Brillouin para alguns valores de J .

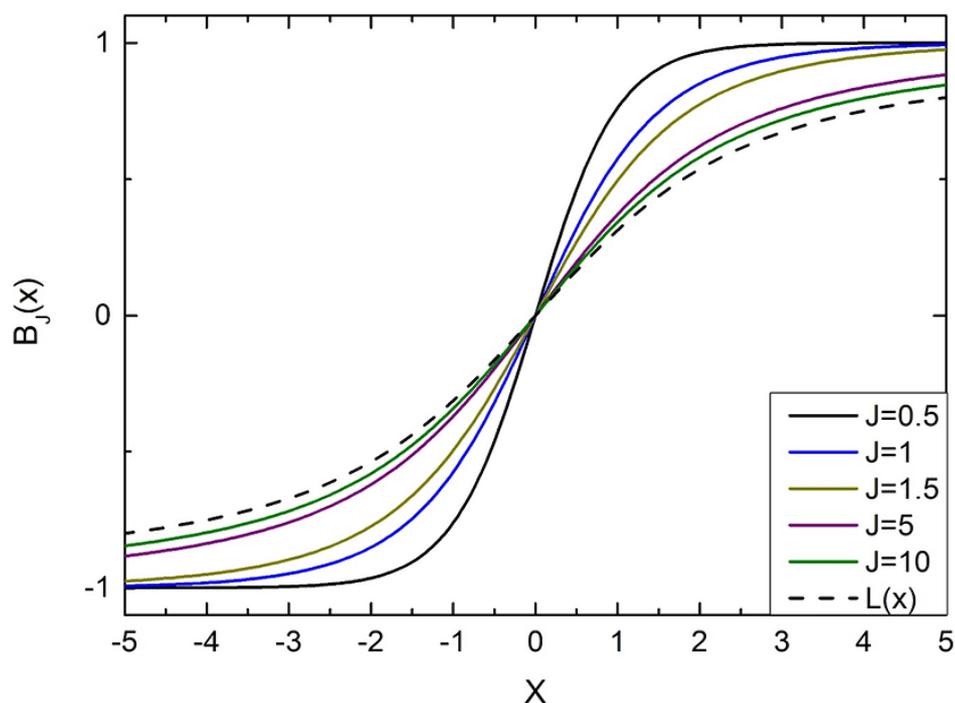


Figura C.1—Curvas de magnetização de alguns paramagnetos obtidas pela aplicação da função de Brillouin para alguns valores de J . Extraída de *T. Tietze* (2014).¹⁰⁹