
Magnetismo Anômalo em
Nanoestruturas: um Estudo por
Microscopia Eletrônica de
Transmissão e Dicroísmo Circular
Magnético de Raios-X

Daniel Bretas Roa

Daniel Bretas Roa

**Magnetismo Anômalo em Nanoestruturas: um
Estudo por Microscopia Eletrônica de
Transmissão e Dicroísmo Circular Magnético
de Raios-X**

Tese de Doutorado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em
Física do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito à
obtenção do título de Doutor em
Ciências - Física.

Orientador: Prof. Dr. Rogério
Magalhães Paniago

Belo Horizonte
Janeiro de 2014

Agradecimentos

Ao meu orientador. Impossível ter chegado a esse momento sem ele. Uma escolha feliz na minha vida.

Ao Prof. Abner de Siervo, figura importantíssima para a realização deste trabalho.

À toda equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (em particular os técnicos das linhas de luz SGM, SXS e SGM), Centro de Microscopia da UFMG e ao Prof. Kleber Roberto Pirota pelas medidas de magnetometria.

À todo corpo docente, discente e técnico do Departamento de Física da UFMG.

À minha família, base de tudo que eu sou.

À todos os amigos. Companhias imprescindíveis para a vida: pessoal da Física, do Bairro Nações Unidas, de Ouro Preto (em especial o pessoal da Copo Sujo), The Get ALong Gang e tantos outros que passaram ou permanecem na minha vida. Sou muito grato a todos.

À Tiana. Por me suportar nos momentos finais da realização deste trabalho e além disso ajudar na finalização.

Às agências de fomento: CNPq, Capes e Fapemig.

Resumo

Nesta tese, buscamos a compreensão do comportamento magnético de materiais em escala nanométrica.

Como um guia inicial, procuramos encontrar um possível comportamento magnético anômalo do Pd e assim foram estudadas formações nanoestruturadas de Pd e ligas de Pd com elementos ferromagnéticos (principalmente Co) encapsuladas em Nanotubos de Carbono. As principais técnicas experimentais utilizadas foram Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X (XMCD) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Amostras de Nanotubos de Carbono (CNTs) foram produzidas por Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD) utilizando como catalisador filmes finos bimetálicos (Pd-Co). Esse processo resulta numa amostra homogênea de CNTs alinhados verticalmente ao substrato utilizado. Os CNTs, por sua vez, possuem nanopartículas de PdCo com forte anisotropia de forma encapsuladas em sua parte superior. A análise por TEM trouxe informação morfológica, química e cristalográfica da amostra. O comportamento magnético macroscópico foi determinado por Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).^[1] Foi determinada por XMCD a razão dos momentos magnéticos orbital e de spin para ambos os elementos constituintes da liga formada (Pd e Co) nas partículas resultantes. O ferromagnetismo presente nos átomos de Pd pôde ser comprovado por XMCD.

Uma segunda parte envolveu o estudo do comportamento magnético de formações nanoestruturadas (nanofios ou nanoclusters) de Pd e Co sobre superfícies de Au. Coberturas de Cobalto depositadas sobre superfícies limpas de Au(110) foram obtidos através de evaporação por uma célula de feixe eletrônico (electron-beam). Medidas de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) da superfície limpa exibiram o padrão típico da superfície de

Au(110). Padrões de difração da superfície com cobertura de Cobalto resultaram em padrões difusos típicos de nanoestruturas. Medidas de XMCD demonstraram o ferromagnetismo dessas nanoestruturas à temperatura ambiente, mesmo que não totalmente saturado. A aplicação das Regras de Soma nos espectros XMCD nos permitiram determinar o momento orbital gigante das nanoestruturas de Cobalto ao fixarmos nos cálculos o valor intrínseco de seu momento de spin por átomo. Um experimento similar com nanoestruturas de Paládio sobre Au(110) não resultaram na observação de ferromagnetismo à temperatura ambiente. Discutimos as possibilidades de obtenção de ferromagnetismo nessas nanoestruturas.

Abstract

In this thesis, we have looked for the understanding of the magnetic behavior of materials at nanometer scale.

As an initial guide, we have tried to find a possible anomalous magnetic behavior of Pd. In this way, nanostructured formations of Pd and Pd alloys with ferromagnetic elements (mainly Co), both encapsulated in Carbon Nanotubes (CNTs), were studied. The main experimental techniques involved were X-Ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Using bimetallic (Pd-Co) films as catalyst, Carbon Nanotubes samples were produced by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD). This process results in a homogeneous sample of CNTs vertically aligned to the used substrate. These CNTs hold on the top encapsulated PdCo nanoparticle with strong shape anisotropy. The TEM analysis of several particles brought morphological, chemical and crystallographical information. The macroscopic magnetic behavior was determined by Vibrating Sample Magnetometry (VSM). The orbital and spin magnetic moments ratio was determined by XMCD for both elements (Pd and Co) in the particles. It could be verified by XMCD the ferromagnetic behavior of Pd atoms.

A second part of the thesis involved the investigation of magnetism in Pd and Co nanostructured formations (nanowires or nanoclusters) on Au(110) surfaces. Cobalt coverages deposited on clean Au(110) surfaces were obtained with an electron beam evaporation cell. Low Energy Electron Diffraction (LEED) measurements of the clean surface exhibited the typical Au(110) surface pattern. Diffraction patterns of the surface with Cobalt coverage resulted in a typical diffuse pattern of nanostructures. XMCD measurements showed the ferromagnetism of these nanostructures at room temperature, even if not fully saturated. The XMCD Sum Rules allowed us to determined

the giant orbital moment of Co nanostructures by fixing its intrinsic value of spin moment per atom. A similar experiment with Pd nanostructures on Au(110) did not result in ferromagnetism observation at room temperature. We discuss the possibility of obtaining ferromagnetism in these nanostructures.

Lista de Tabelas

- 2.1 Tabela de comparação dos valores de μ_{orb}/μ_{spin} , μ_{orb} e μ_{spin} para Ferro e Cobalto *bulk* determinados por diferentes técnicas de simulação. [19] 23
- 2.2 Valores de momento orbital, momento de spin e momento total por átomo de Paládio para diferentes multicamadas. Os valores foram obtidos via Regras de Soma para XMCD. [22] 28

Lista de Figuras

- 1.1 Densidade de estados para elétrons com spin-up e spin-down exibindo uma separação de spins espontânea sem a aplicação de um campo magnético externo. [2] 2
 - 1.2 Valores do parâmetro de Stoner U , densidade de estados por átomo $g(E_F)$ na energia de Fermi e $U \cdot g(E_F)$ como função do número atômico Z . Apenas Fe, Co e Ni satisfazem o critério de Stoner. Observe que o Pd quase satisfaz o mesmo critério. [2] 4
 - 1.3 Cálculo da densidade de estados em função da energia relativa à energia de Fermi para Ferro e Paládio considerando a situação paramagnética. Observe o valor acentuado da densidade de estados na energia de Fermi do Ferro em comparação com o Paládio. [2] 5
 - 1.4 Cálculo da densidade de estados em função da energia relativa à energia de Fermi para Paládio com empacotamento fcc e hcp na fase paramagnética - a população de estados spin-up e spin-down é forçada a ser igual. A linha vertical em 0 eV ajuda a notar o acentuamento da densidade de estados próxima à energia de Fermi quando o empacotamento é do tipo hcp. [8] . 7
 - 1.5 Cálculo do momento magnético local em supercélulas de diferentes espessuras contendo falha de empilhamento -stacking fault- simples entre camadas fcc. Nas regiões em que há falha de empilhamento o empacotamento local é do tipo hcp. O aumento do momento magnético nas regiões de defeitos é evidente. [8] 8
-

1.6	Cálculo do momento magnético máximo em função do número de camadas em facetamentos orientados nas direções (100) e (111). [8]	9
1.7	À esquerda: imagem feita por STM de átomos isolados de Cobalto sobre uma superfície de Platina (111). A tamanho da imagem é de $8,5nm \times 8,5nm$. À direita: curva de magnetização (em unidades arbitrárias) dos átomos isolados em função do campo magnético aplicado (histerese magnética) a $\theta = 0^\circ$ (quadrados negros) e $\theta = 70^\circ$ (quadrados vermelhos). O parâmetro θ se refere ao ângulo entre um vetor normal à superfície de Platina (111) e à direção do campo magnético aplicado. Essa medida foi realizada a $T = 5,5K$. [7]	11
1.8	No alto: curva do momento orbital por átomo em função do número médio de átomos isolados (<i>clusters</i>). Esta curva se refere à situação de aplicação de campo magnético ao longo do eixo fácil - perpendicular à superfície de Pt(111). Embaixo: energia de anisotropia magnética por átomo (MAE/átomo) em função do número médio de átomos isolados. Para efeito de comparação, foram plotadas duas linhas tracejadas referentes à MAE/átomo para o Cobalto <i>bulk hcp</i> e para uma liga de CoPt. As curvas mostram os efeitos denominados momento orbital gigante e anisotropia magnética gigante para sistemas de baixa dimensionalidade - no caso aglomerados de átomos de Cobalto. [7]	12
1.9	Energia orbital ϵ em função do momento orbital L_z de um único elétron numa órbita localizada de raio ξ . [12]	15
2.1	Modelo de absorção de raios-X próximos às bordas L_2 e L_3 dependente do estado de polarização dos elétrons. A seção de choque para radiação circularmente polarizada à direita e esquerda depende da densidade de estados desocupados próximo ao nível de Fermi. [13].	18

2.2	Espectro de absorção da luz circularmente polarizada para a direita (linha tracejada - μ^+) e para a esquerda (linha sólida - μ^-) com a amostra magnetizada de forma paralelo ao vetor de onda do fóton incidente. Pode-se observar também a curva média que representa o espectro de absorção com a amostra sem magnetização - μ^0 - e a função degrau que representa a radiação absorvida que continua a promover fotoelétrons internos. Abaixo temos o chamado espectro XMCD. Trata-se da diferença dos espectros com luz circularmente polarizada para a direita e esquerda. [13]	20
2.3	Espectros de transmissão, absorção, XMCD e curvas integradas para Ferro e Cobalto. Observe os parâmetros \mathbf{p} , \mathbf{q} e \mathbf{r} destacados nas curvas integradas. [19]	22
2.4	No alto temos os espectros de absorção de átomos de Cobalto isolados sobre uma superfície de Platina(111) em dois ângulos distintos da direção do vetor de onda do fóton incidente em relação ao vetor normal à superfície da amostra. Embaixo temos os espectros XMCD correspondentes. [7]	24
2.5	Superposições de espectros XMCD de aglomerados de átomos de Cobalto sobre superfície de Platina(111). O número médio \bar{n} de átomos por aglomerado está indicado no gráfico para cada espectro. Dados extraídos com feixe incidente e plano da superfície perpendiculares. [7]	25
2.6	Espectro XMCD nas bordas L_3 e L_2 do Paládio em sistemas multcamadas de Pd/Fe com diferentes espessuras de Paládio. Observe o aumento do efeito dicróico à medida que a espessura do filme diminui. [22]	26
2.7	Momento magnético do Paládio em função da distância da interface Pd/Fe em multicamadas de Pd/Fe . [22]	27
2.8	Espectros (a) XMCD e (b) XAS das bicamadas Pt/Co medidos no intervalo que abrange as bordas L_3 e L_2 da Platina com radiação incidente perpendicular à amostra ($\gamma = 0^\circ$). Em (c) e (d) temos a comparação do espectro artificial (linha tracejada) e do espectro medido (linha contínua) para $t = 0,5nm$. [24] . .	29

2.9	Espectros XMCD das bicamadas Pt/Co obtidas com radiação incidente perpendicular ($\gamma = 0^\circ$) e paralela ($\gamma = 84^\circ$) à amostra. [24]	31
2.10	Momento magnético total por átomo de Platina em função da distância z da interface Pt/Co. Os porções relativas aos momentos orbital e de spin estão discriminadas em cada barra. A curva sobreposta mostra um ajuste exponencial. Uma distância de decaimento $\lambda = 0,41nm$ pôde ser determinada. No detalhe podemos ver a razão m_{orb}/m_{spin} em função de z . [24] .	32
3.1	Diagrama simplificado dos elementos básicos de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.	35
3.2	Diagrama de feixes ao interagir com a amostra (localizada no plano objeto) e uma lente convergente. Dois planos de especial interesse merecem ser destacados: Plano Focal e Plano Imagem.	36
3.3	Diagrama de feixes para projeção do padrão de difração na tela e projeção da imagem do objeto na tela à esquerda e direita respectivamente	37
3.4	Diagrama de feixes ilustrando a técnica SAD. O efeito da inserção da abertura SAD é o de criar uma abertura virtual selecionando uma região da amostra. O padrão de difração capturado posteriormente envolve somente a área selecionada pela abertura virtual.	38
3.5	(a) Imagem do Plano Imagem gerada antes da inserção da abertura SAD e (b) após a inserção da mesma. Em (c) temos a imagem do Plano Focal projetada (padrão de difração). . . .	39
3.6	À esquerda vemos uma difração de área selecionada. No meio temos exemplos de inserção de abertura no Plano Focal: no alto temos a seleção do feixe principal para geração de Imagens de Campo Claro e abaixo temos a seleção de um feixe difratado para geração de Imagens de Campo Escuro. As respectivas imagens de Campo Claro e Campo Escuro estão posicionadas à direita.	40

3.7	Diagrama esquemático da relação entre o espaçamento R de pontos de difração e o comprimento de câmera L	42
4.1	Diagrama esquemático do sistema PECVD	46
4.2	Crescimento de estruturas de Carbono em diferentes temperaturas: (a) $300^{\circ}C$, (b) $450^{\circ}C$, (c) $750^{\circ}C$ [32]	48
4.3	Crescimento do tipo de <i>top growth</i> . Cada partícula gerada pelo tratamento térmico de um filme fino do metal catalisador origina um Nanotubo de Carbono contendo uma única partícula metálica na ponta.	49
4.4	Modos de crescimento de filmes finos epitaxiais. Modo Franck-van der Merwe: crescimento camada por camada. Modo Volmer-Weber: crescimento por ilhas. Modo Stranski-Krastanow: crescimento por camadas e ilhas.	51
5.1	Imagem típica de uma floresta de Nanotubos de Carbono verticalmente alinhados ao substrato. [32]	54
5.2	(a) Composição de 16 micrografias de TEM de aproximadamente $3 \times 3 \mu m^2$, constituindo uma visão panorâmica de vários CNTs, todos indicando uma partícula na ponta. (b) Histograma do diâmetro das partículas (seção transversal ao eixo do tubo). O diâmetro médio é de $(79 \pm 30)nm$	55
5.3	Micrografia TEM de alta resolução de uma única nanopartícula de PdCo em forma de gota. As nanopartículas são compostas por um caroço aproximadamente esférico seguido de uma cauda cônica envolvidas pela estrutura tubular de múltiplas paredes do CNT. Na cauda cônica as franjas perpendiculares ao eixo do CNT sugerem uma orientação cristalográfica entre a partícula e as paredes gráficas do Nanotubo.	56
5.4	Espectro de EDS de três diferentes regiões da partícula mostrando o sinal de Pd e de Co. O sinal de Cu e C são provenientes da grade de transmissão.	57
5.5	Padrão de difração de elétrons tomado no centro da partícula alinhada ao longo do eixo de zona [301] mostrando uma estrutura bastante próxima ao Pd fcc <i>bulk</i>	58

-
- 5.6 diagrama esquemático da aplicação do campo magnético. As linhas orientadas amarelas representam um esboço das linhas de campo magnético geradas pela magnetização da partícula quando submetidas a um campo magnético externo paralelo e perpendicular ao eixo dos Nanotubos. A anisotropia de forma da partícula implica no eixo fácil de magnetização na direção paralela aos Nanotubos. 59
- 5.7 Magnetização como função do campo magnético aplicado para as partículas de *PdCo*. Note a diferença no formato da curva para campos aplicados perpendicular ou paralelamente ao eixo dos CNTs. Uma pequena coercividade de aproximadamente 100 *Oe* também pode ser observada. O destaque mostra a derivada segunda da magnetização paralela, na qual pode ser inferido um campo de saturação de 1500 *Oe*. 60
- 5.8 Espectro normalizado de absorção de raios-x das bordas $L_{2,3}$ do Cobalto (a) e do Paládio (b) das nanopartículas de PdCo encapsuladas nos CNTs. Em ambos os espectros uma linha de base linear foi subtraída. Na parte inferior a diferença das curvas normalizada pelo grau de polarização circular é mostrada, da qual a razão m_{orb}/m_{spin} para ambos os átomos foi determinada: $(m_{orb}/m_{spin})_{Co} = (0,12 \pm 0,05)$ e $(m_{orb}/m_{spin})_{Pd} = (0,07 \pm 0,05)$ 62
- 5.9 Micrografias de TEM de três amostras com proporção de Pd/Co distintas: *Pd* – 4nm/*Co* – 0nm, *Pd* – 4nm/*Co* – 0,5nm e *Pd* – 4nm/*Co* – 4nm. Note que basta uma pequena presença de Cobalto para haver formação de CNT. A proporção em espessura 1:1 parece maximizar a anisotropia de forma da partícula catalisadora. 63
-

- 5.10 Nas imagens (a), (b) e (c) temos as curvas de magnetização obtidas por VSM das proporções referentes à $Pd-4nm/Co-0nm$, $Pd-4nm/Co-0,5nm$ e $Pd-4nm/Co-4nm$. Aparentemente não há anisotropia magnética em (a). Em (b) não é observada mudança no comportamento magnético em relação a (a) mesmo com uma pequena anisotropia de forma na partícula catalisadora. Tanto em (a) quanto em (b) o campo remanente é inferior a $60 Oe$. Em (c) verificamos o papel crucial da presença de Cobalto para o comportamento ferromagnético, anisotropia magnética e de forma. 65
- 5.11 (a) Imagem de campo claro de um único CNT com sua partícula de Co/Pd encapsulada; (b) Imagem de campo escuro da mesma partícula. Nessa imagem podemos identificar um único monocristal de uma liga de Co/Pd. (c) Padrão de difração da partícula orientado na direção [100]. 66
- 5.12 (a) Espectro XMCD da amostra $Pd-4nm/Co-0nm$. A ausência dos picos referentes às bordas L_3 e L_2 mostra de forma categórica que não há comportamento ferromagnético referente aos átomos de Paládio da amostra. Os resultados XMCD da amostra $Pd-4nm/Co-0,5nm$ é bastante semelhante. (b) Espectro XMCD da amostra $Pd-4nm/Co-0nm$. O ferromagnetismo devido ao Paládio é evidente. A razão m_{orb}/m_{spin} foi estimada entre 0,00 e 0,04. 67
- 6.1 Câmara de crescimento e câmara de análise XMCD construída no LNLS para análise de materiais magnéticos. A câmara de deposição encontra-se à esquerda e a câmara para análise XMCD (câmara de dicróismo) encontra-se à direita. A câmara de crescimento é equipada com um analisador de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e a câmara XMCD possui um eletroímã capaz de produzir campos magnéticos da ordem de 1 Tesla. 70
-

-
- 6.2 Diagrama da geometria do processo de crescimento de uma espessura variável Co em formato de cunha sobre uma superfície atômica plana de Au(110). O ângulo entre a fonte de Cobalto e a superfície do substrato foi de 45° . Observe os respectivos padrões LEED (energia dos elétrons = $79eV$) antes da evaporação (esquerda) e após a evaporação de Cobalto (direita). O padrão LEED da evaporação de Cobalto mostrada é se refere a uma deposição equivalente a 4 monocamadas de Cobalto. Observe as setas indicando que alguns *spots* referentes à superfície de Au(110) ainda são visíveis. 71
- 6.3 (a) Espectro XAS em função da cobertura de Co evaporado sobre Au(110). O valor da integral do espectro XAS é proporcional à quantidade de Cobalto. (b) Em preto e vermelho temos os espectros XAS com campo magnético aplicado sobre a amostra na mesmo sentido e sentido contrário ao sentido do vetor de onda do fóton incidente. Em azul temos o espectro XMCD correspondente. Espectros referentes a quantidade de Cobalto equivalente a $4ML$ 73
- 6.4 Espectros XMCD para diferentes espessuras de Cobalto. . . . 74
- 6.5 Momento orbital de aglomerados de Cobalto em função da espessura equivalente de Cobalto. No canto superior direito temos o ângulo médio de precessão do momento orbital em função da espessura equivalente de Cobalto. 77
- 6.6 Aumento do momento magnético orbital em função do aumento do número médio de átomos de Cobalto de cada partícula. Átomos de Cobalto sobre superfície de Platina ($Pl(110)$). [7] . 78
- 6.7 XMCD típico obtido na análise de uma cobertura de Paládio sobre uma superfície de AU(110). Conforme pode ser constatado nas energias correspondentes às bordas L_3 e L_2 do Paládio, não há comportamento ferromagnético presente. . . . 80
-

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iv
Lista de Tabelas	vi
Lista de Figuras	vii
1 Introdução	1
1.1 Quasi-Magnetismo em Metais de Transição: Critério de Stoner	1
1.2 Magnetismo Anômalo em Paládio: empacotamento fcc <i>versus</i> empacotamento hcp	6
1.3 Anisotropia Magnética e Momento Orbital Gigante	10
1.4 Explicação Teórica do Fenômeno de Momento Orbital Gigante	13
2 Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X	16
2.1 Modelo de Dois Passos para Absorção de Raios-X Circular- mente Polarizados	16
2.2 Regras de Soma em Espectros de Absorção	19
2.3 Comprovação Experimental e Aplicações das Regras de Soma em Metais 3D	21
2.4 XMCD em Metais Magnéticos Não Convencionais: Paládio e Platina	26
2.4.1 Magnetismo em Paládio: filmes finos multicamadas de Ferro/Paládio	26

2.4.2	Magnetismo em Platina: filme fino de Platina sobre Cobalto	28
3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	34
3.1	Aspectos básicos em Microscopia Eletrônica de Transmissão	34
3.2	Formação de Padrões de Difração em TEM	38
3.3	Formação de Imagens de Campo Claro e Campo Escuro em TEM	39
3.4	Indexação de Padrões de Difração em TEM	41
4	Síntese de Nanoestruturas	44
4.1	Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma: Crescimento de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados	44
4.1.1	Sistema PECVD	45
4.1.2	Preparação do Substrato e das Partículas Catalisadoras	49
4.2	Modos de Crescimento em Filmes Finos Epitaxiais	50
5	Ferromagnetismo em Nanopartículas de Pd/Co Encapsuladas em Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados	53
5.1	Crescimento das Nanoestruturas de Pd/Co por PECVD	54
5.2	Observação de Ferromagnetismo em Nanopartículas de PdCo Encapsuladas em Nanotubos de Carbono	61
5.3	Influência do Conteúdo de Cobalto no Ferromagnetismo em Nanoestruturas de PdCo	63
6	Estudo do Comportamento Magnético de Nanoestruturas Metálicas sobre Au(110)	68
6.1	Momento Orbital Gigante em Nanoestruturas de Cobalto sobre Au(110)	68
6.1.1	Crescimento de Nanoestruturas de Cobalto por Evaporação por Feixe de Elétrons	69
6.1.2	Espectros de Absorção de Raios-X e XMCD para diferentes espessuras de Cobalto	72
6.1.3	Quantificação do Momento Orbital Gigante em Nanoestruturas de Co/Au(110) à Temperatura Ambiente	75

6.1.4	Determinação do Momento Angular Orbital com Ângulo de Precessão Médio: Fixação do Momento Angular de Spin <i>a Priori</i>	76
6.2	Análise XMCD de Nanoestruturas de Paládio sobre Au(110) .	79
7	Conclusão	81
	Referências Bibliográficas	83
A	Observation of Ferromagnetism in PdCo Alloy Nanoparticles Encapsulated in Carbon Nanotubes	88
B	Room Temperature Observation of the Orbital Angular Moment Enhancement of Cobalt Clusters Grown on Au(110)	93

Capítulo 1

Introdução

Os fenômenos magnéticos são conhecidos (e instigam nossa curiosidade) desde a antiguidade. Atualmente, a gama de aplicações para materiais com diferentes comportamentos magnéticos é imensa. Queremos ter controle sobre a matéria, produzir dispositivos que nos auxiliem a executar tarefas tais como cálculos cada vez mais complexos ou armazenar um volume imenso de informação. Esse progresso tecnológico, e a própria demanda por esse progresso, é cada vez mais agressivo. Nesse contexto, a pesquisa de base é crucial. A partir dela podemos conhecer - e futuramente manipular - fenômenos e propriedades dos materiais até então inacessíveis. E é imperativo que surjam novos materiais aplicáveis. Com o advento dos Nanotubos de Carbono, e paralelamente o advento de qualquer material produzido/manipulável em escala nanométrica, a sensação é de paradigmas prestes a serem quebrados. Estamos lidando com materiais que não mais se comportam de acordo com o dito "senso comum". Em particular, na eletrônica precisamos de novos candidatos com propriedades interessantes do ponto de vista magnético.

1.1 Quasi-Magnetismo em Metais de Transição: Critério de Stoner

A figura de mérito de magnetismo de elétrons de condução em estado sólido é o Critério de Stoner. Neste modelo devemos considerar um desbalanço entre as densidades de estado de elétrons com spin up e spin down

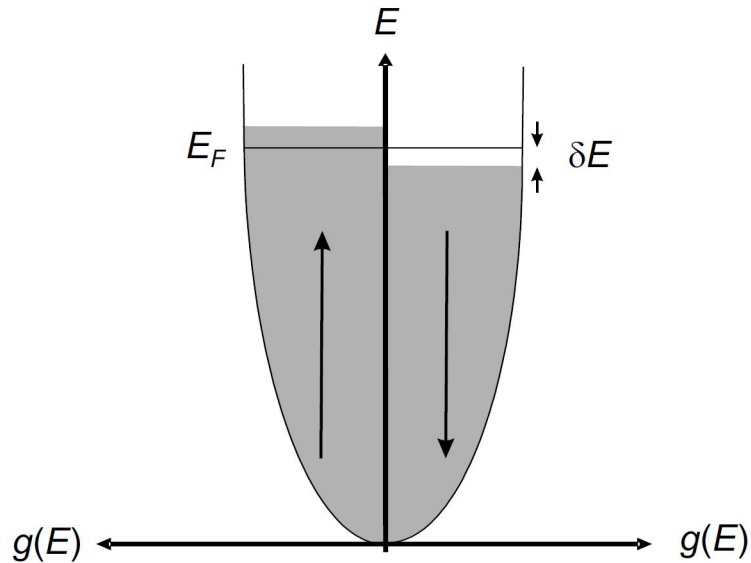


Figura 1.1: Densidade de estados para elétrons com spin-up e spin-down exibindo uma separação de spins espontânea sem a aplicação de um campo magnético externo. [2]

e avaliar se essa situação é favorável energeticamente*. Imagine que uma porção dos elétrons spin down próximos à superfície de Fermi mude sua orientação e passe a fazer parte da banda de elétrons spin up conforme indica o diagrama na figura 1.1. Cada elétron nesse processo ganha portanto uma energia igual a δE e o número de elétrons envolvidos é igual a $1/2g(E_F)\delta E$, onde $g(E_F)$ é a densidade de estados na energia de Fermi. O acréscimo total de energia cinética é:

$$\Delta E_{cin} = \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2 \quad (1.1)$$

Se considerarmos somente esse termo, teríamos apenas uma contribuição positiva para a variação da energia e estaríamos lidando com um processo desfavorável do ponto de vista energético. Mas nessa configuração temos uma magnetização líquida M dada pelos elétrons desbalanceados e estes, na presença do campo magnético médio criado no material λM , podem dar uma contribuição negativa para a variação da energia. Considere o número

*Essa análise pode ser encontrada no livro *Fundamentals of Magnetism*. [2]

de elétrons spin up e spin down próximos à energia de Fermi:

$$n_{\uparrow} = \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}g(E_F)\delta E \quad (1.2)$$

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{2}n - \frac{1}{2}g(E_F)\delta E \quad (1.3)$$

Se cada elétron carrega $1\mu_B$ de momento magnético, a magnetização líquida é dada por:

$$M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \quad (1.4)$$

A energia potencial associada a esses elétrons é portanto:

$$\Delta E_{pot} = -\frac{1}{2}\mu_0 M \cdot \lambda M \quad (1.5)$$

$$= -\frac{1}{2}\mu_0\mu_B^2\lambda(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2 \quad (1.6)$$

Considerando $U = \mu_0\mu_B^2\lambda$:

$$\Delta E_{pot} = -\frac{1}{2}U \cdot (g(E_F)\delta E)^2 \quad (1.7)$$

A variação total de energia é dada então por:

$$\Delta E = \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} \quad (1.8)$$

$$= \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2 - \frac{1}{2}U \cdot (g(E_F)\delta E)^2 \quad (1.9)$$

$$= \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2(1 - U \cdot g(E_F)) \quad (1.10)$$

Portanto, para que haja magnetização espontânea do material segundo este modelo, é necessário que a variação total de energia seja negativa, logo:

$$U \cdot g(E_F) \geq 1 \quad (1.11)$$

Esse é o chamado *Critério de Stoner* para o Ferromagnetismo. Na figura 1.2 podemos ver valores de U , $g(E_F)$ e $U \cdot g(E_F)$ para os primeiros 50 elementos.

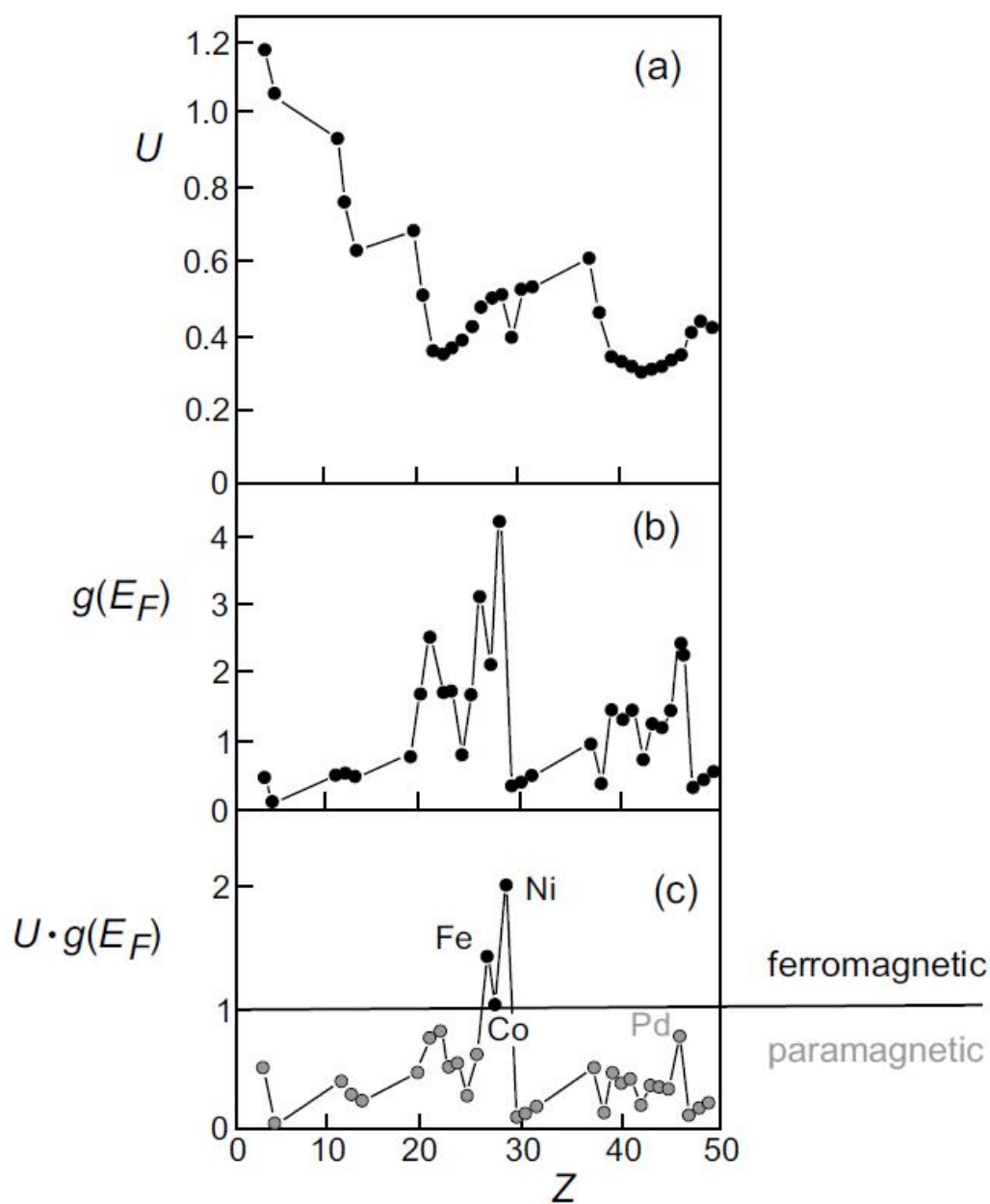


Figura 1.2: Valores do parâmetro de Stoner U , densidade de estados por átomo $g(E_F)$ na energia de Fermi e $U \cdot g(E_F)$ como função do número atômico Z . Apenas Fe, Co e Ni satisfazem o critério de Stoner. Observe que o Pd quase satisfaz o mesmo critério. [2]

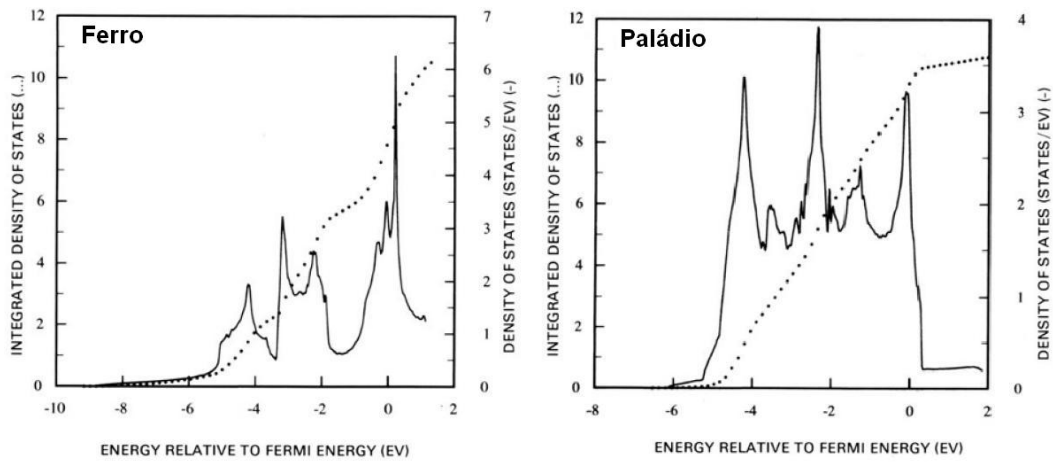


Figura 1.3: Cálculo da densidade de estados em função da energia relativa à energia de Fermi para Ferro e Paládio considerando a situação paramagnética. Observe o valor acentuado da densidade de estados na energia de Fermi do Ferro em comparação com o Paládio. [2]

Podemos observar na figura 1.3 que o Pd puro é considerado um material "quase"ferromagnético. O Pd se estrutura como fcc e portanto possui uma densidade de estados razoavelmente acentuada na energia de Fermi. Mudanças estruturais tais como produção de defeitos na rede, injeção de impurezas ou mesmo um reestruturamento em uma nova rede cristalina (hcp por exemplo) poderiam alterar a densidade de estados na energia de Fermi e gerar um material de Pd ferromagnético. A formação de Pd em escala nanométrica potencialmente produziria alterações significativas na estrutura de bandas principalmente devido ao alto grau de facetamento e portanto defeitos. A partir dessa observação, há uma busca na ciência dos materiais para produzir um material de Pd puro ferromagnético. Um metal nobre com propriedades ferromagnéticas seria muito bem vindo na indústria de microeletrônica, em particular numa possível aplicação para spintrônica.

Os trabalhos realizados neste doutorado têm como semente a busca pelo Pd ferromagnético bem como estudar efeitos de redução de dimensionalidade. Já são conhecidos trabalhos experimentais indicando que é possível sintetizar esse material e o caminho passa pela produção de Pd nanoestruturado [3-5]. No entanto é discutível que ferromagnetismo em Pd puro já tenha sido obser-

vado. As principais técnicas experimentais utilizadas na literatura para mensurar o comportamento magnético de nanoestruturas são o VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) e o SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Esta última é extremamente sensível (principalmente à contaminação!) e são conhecidos casos de equívocos experimentais na determinação do comportamento magnético de materiais^[6]. Nesse ponto é de fundamental importância a técnica de XMCD que indubitavelmente revela qual elemento químico está produzindo o efeito ferromagnético na amostra. Em conjunto com as técnicas de microscopia eletrônica (TEM, SEM) e de varredura por sonda (STM, AFM, MFM etc), temos um aparato experimental considerável para explorar nanoestruturas com propriedades magnéticas.

O principal objetivo do trabalho em andamento é investigar materiais nanoestruturados com comportamento magnético anômalo, tais como: nanopartículas de Pd ou ligas de Pd com metais de transição, nanofios e nanoclusters de metais de transição (Pd, Co, Mn, Mn-Co, Pd-Co) sobre superfícies de Au(110) ou Ni(100). Espera-se visualizar fenômenos de magnetismo anômalo e de baixa dimensionalidade tais como momento orbital gigante.^[7] Para isso a principal técnica de análise magnética é o XMCD. Em paralelo, temos contato em maior ou menor grau com várias técnicas experimentais: métodos de deposição/preparação de materiais, técnicas de vácuo, técnicas de microscopia eletrônica e de varredura por sonda, magnetometria, entre outras.

1.2 Magnetismo Anômalo em Paládio: empacotamento fcc *versus* empacotamento hcp

O empacotamento padrão do Paládio sólido é do tipo fcc, no entanto essa fase não apresenta comportamento ferromagnético. Trata-se de uma típica estrutura paramagnética que possui um fator curioso já mencionado: o critério de Stoner é praticamente satisfeito. A especulação teórica a respeito do ferromagnetismo em estruturas de Paládio indica que um empacotamento do tipo hcp pode induzir esse comportamento magnético. Há de se notar que não é estritamente necessário que haja um empacotamento hcp ao longo

de todo o volume para que esse magnetismo afloresça. Defeitos locais tais como *stacking faults*, *twin boundaries* ou mesmo um facetamento (111) são equivalentes a um empacotamento hcp localizado. Esse fato é crucial para que nanoestruturas de Paládio - ou arranjos de baixa dimensionalidade - sejam candidatos a apresentar magnetismo coletivo. ^[8-10]

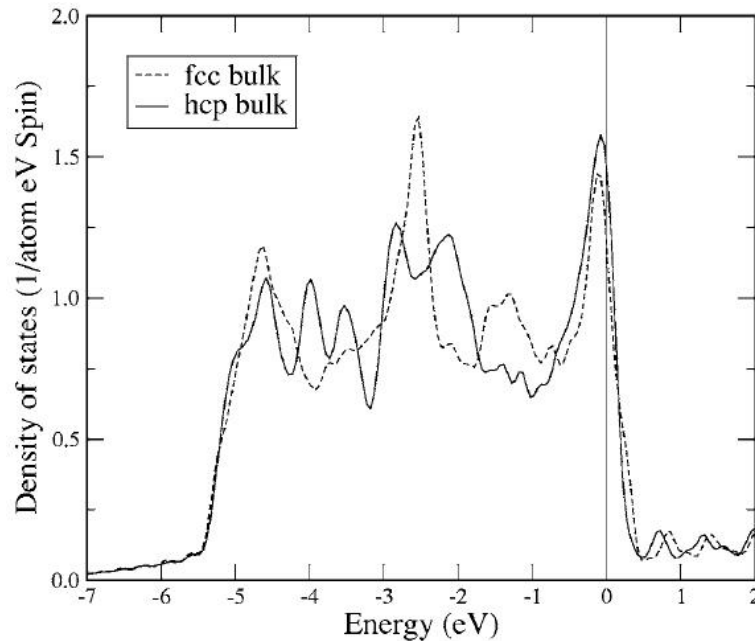


Figura 1.4: Cálculo da densidade de estados em função da energia relativa à energia de Fermi para Paládio com empacotamento fcc e hcp na fase paramagnética - a população de estados spin-up e spin-down é forçada a ser igual. A linha vertical em 0 eV ajuda a notar o acentuamento da densidade de estados próxima à energia de Fermi quando o empacotamento é do tipo hcp. [8]

A figura 1.4 mostra um gráfico relativo ao cálculo da densidade de estados em função da diferença de energia em relação ao nível de Fermi para as fases paramagnéticas* de empacotamentos fcc e hcp. É evidente a alteração do formato da curva quando há a quebra da simetria cúbica e devemos notar em particular o acréscimo da densidade de estados acessíveis próxima ao nível de Fermi. Esse resultado mostra que uma reestruturação dos átomos de Paládio num empacotamento hcp pode levar a um comportamento ferromagnético,

*A população de estados *spin-up* e *spin-down* é forçada a ser idêntica.

visto que o critério de Stoner é plenamente satisfeito com um acentuamento adequado da densidade de estados nas proximidades da energia de Fermi. ^[11]

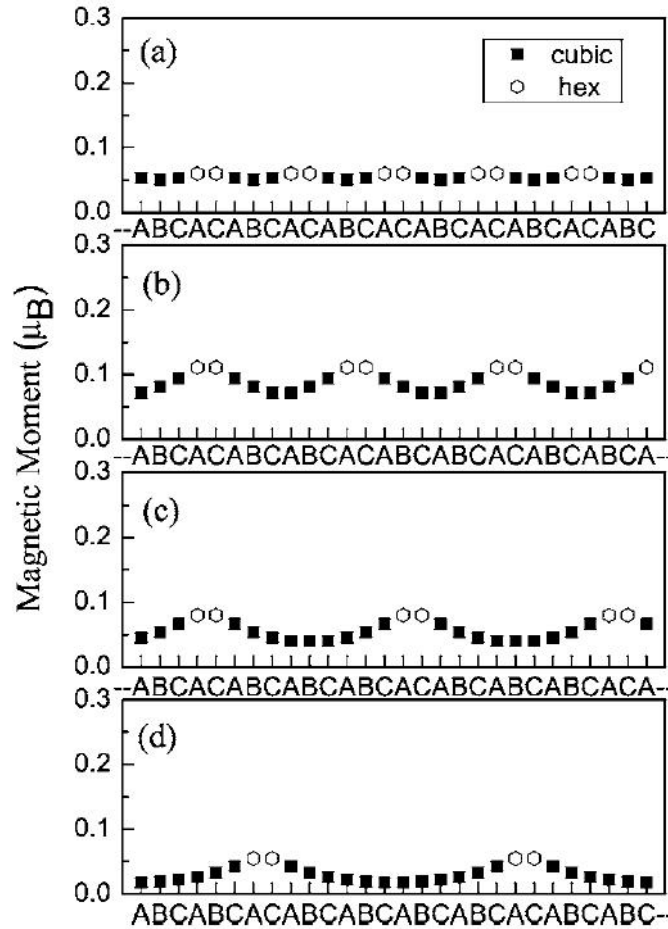


Figura 1.5: Cálculo do momento magnético local em supercélulas de diferentes espessuras contendo falha de empilhamento -stacking fault- simples entre camadas fcc. Nas regiões em que há falha de empilhamento o empacotamento local é do tipo hcp. O aumento do momento magnético nas regiões de defeitos é evidente. [8]

Um cálculo interessante é mostrado na figura 1.5. Neste gráfico temos o momento magnético local especificado ao longo das camadas de empilhamento para supercélulas de diferentes espessuras. Note que o empacotamento padrão é fcc - representado por sequências cíclicas contínuas: ABCACABCABC - e sempre que temos uma falha de empilhamento provocando

um empacotamento local *hcp* - sequência do tipo ACACACA - há um evidente incremento do momento magnético local aparentemente independente da espessura da supercélula. O cálculo do momento magnético local foi realizado por Aproximação de densidade local - Local-Density Approximation: LDA.

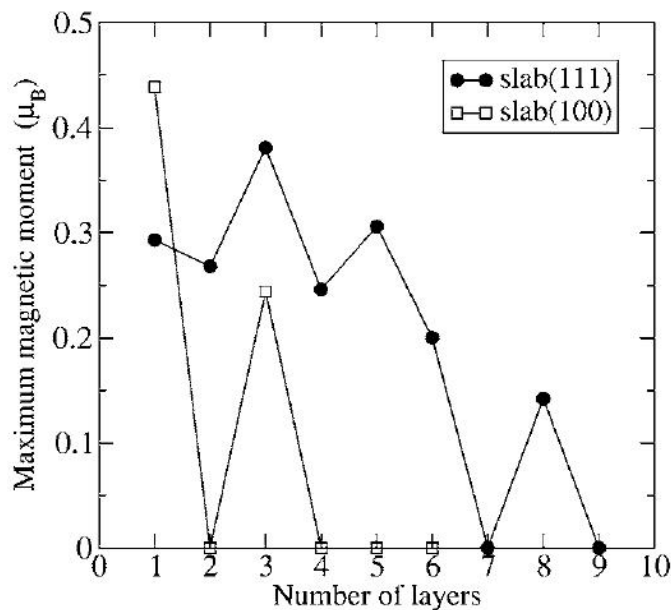


Figura 1.6: Cálculo do momento magnético máximo em função do número de camadas em facetamentos orientados nas direções (100) e (111). [8]

Por fim, a figura 1.6 ilustra mais um caso de anomalia no comportamento magnético do Paládio quando o empacotamento tende a uma simetria hexagonal. No gráfico temos o momento magnético máximo em função do número de camadas em facetamentos orientados nas direções (100) e (111). O fato notável é a penetração de momentos magnéticos não nulos para o caso do facetamento (111). Esse resultado em particular motiva a síntese de nanopartículas de Paládio visando um comportamento magnético surpreendente, haja vista que a contribuição dos fenômenos relacionados à superfície são preponderantes aos relacionados ao volume - *bulk* - para partículas de dimensões ultra-reduzidas. Se o campo magnético molecular for intenso o suficiente, pode originar uma interação de troca entre momentos magnéticos de átomos vizinhos e conseqüente um domínio magnético macroscópico. Neste

caso, o sucesso na busca por uma partícula com tais propriedades depende de processos que induzam facetamento em superfícies (111).

1.3 Anisotropia Magnética e Momento Orbital Gigante

Átomos livres apresentam isotropia em relação à direção de seu momento magnético. Não há razão para que haja uma direção preferencial se o momento magnético do átomo não interage com um campo magnético. A partir do momento que um átomo é vinculado a outros átomos, um comportamento magnético anisotrópico pode ser gerado. Um átomo posto sobre uma superfície atômica plana sofre redução de simetria em termos de sua coordenação podendo inclusive apresentar uma energia de anisotropia magnética - *Magnetic Anisotropy Energy: MAE* - anormalmente grande. *Gambardella et al.* mostraram esse fenômeno para átomos e pequenos aglomerados de átomos de Cobalto depositados sobre uma superfície de Platina (111).^[7]

O delicado trabalho experimental realizado por *Gambardella et al.* pode ser em parte visto na figura 1.7. Nessa figura temos à esquerda uma imagem feita por STM de átomos de Cobalto sobre uma superfície de Platina (111). Os átomos de Cobalto são representados pelos pontos claros, enquanto a superfície de Platina é fundo escuro. O tamanho dessa imagem é de $8,5\text{nm} \times 8,5\text{nm}$. É notável que os átomos de Co se encontram isolados um do outro. À direita são mostradas duas curvas de magnetização dos átomos isolados em função do campo magnético aplicado (histerese magnética) a $\theta = 0^\circ$ (quadrados negros) e $\theta = 70^\circ$ (quadrados vermelhos). O parâmetro θ se refere ao ângulo entre um vetor normal à superfície de Platina (111) e à direção do campo magnético aplicado. As curvas de histerese foram obtidas através de espectros de absorção de raios-X circularmente polarizados (XMCD) para várias direções e orientações de campo magnético aplicado de tal forma que cada coordenada vertical dos pontos nas curvas de magnetização é proporcional à magnetização média de um conjunto de átomos isolados sobre a superfície de Pl(111). Observe que a magnetização de saturação é maior para a direção perpendicular ao substrato, enquanto os valores de

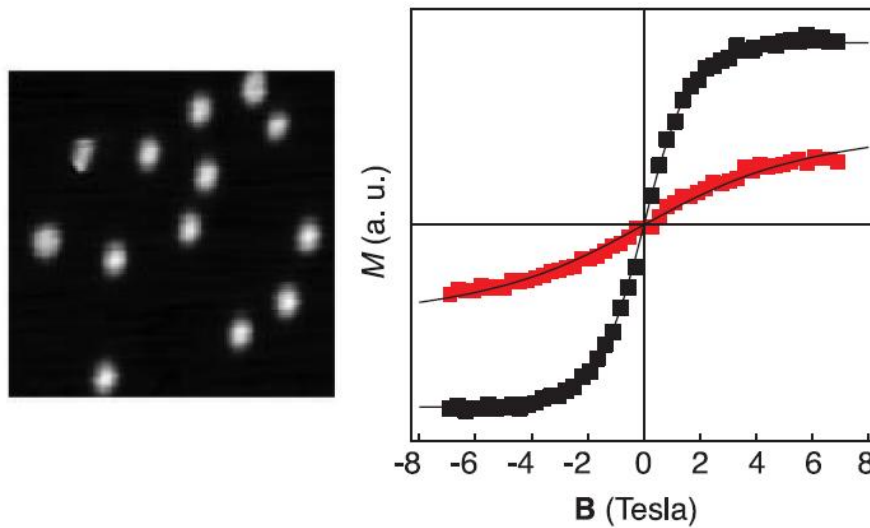


Figura 1.7: À esquerda: imagem feita por STM de átomos isolados de Cobalto sobre uma superfície de Platina (111). A tamanho da imagem é de $8,5nm \times 8,5nm$. À direita: curva de magnetização (em unidades arbitrárias) dos átomos isolados em função do campo magnético aplicado (histerese magnética) a $\theta = 0^\circ$ (quadrados negros) e $\theta = 70^\circ$ (quadrados vermelhos). O parâmetro θ se refere ao ângulo entre um vetor normal à superfície de Platina (111) e à direção do campo magnético aplicado. Essa medida foi realizada a $T = 5,5K$. [7]

campo magnético aplicado para atingir a saturação é menor. Esse resultado nos mostra que o eixo de magnetização fácil é o eixo normal à superfície. Esse é um fato notável e aparentemente intrigante, haja vista que o eixo fácil de magnetização para filmes finos ferromagnéticos é, via de regra, sempre um eixo paralelo ao plano da superfície.

Na figura 1.8 temos no alto a curva do momento orbital por átomo de em função do número médio de átomos isolados. O número médio de átomos deve ser compreendido como a quantidade média de átomos de Cobalto presente em aglomerados espalhados sobre a superfície de Pt(111) - *clusters*. Há um evidente aumento do momento orbital médio à medida que diminuimos o tamanho do *cluster*. Esse fenômeno é conhecido como Momento Orbital Gigante em sistemas de baixa dimensionalidade. No gráfico de baixo temos a energia de anisotropia magnética por átomo (MAE/átomo)

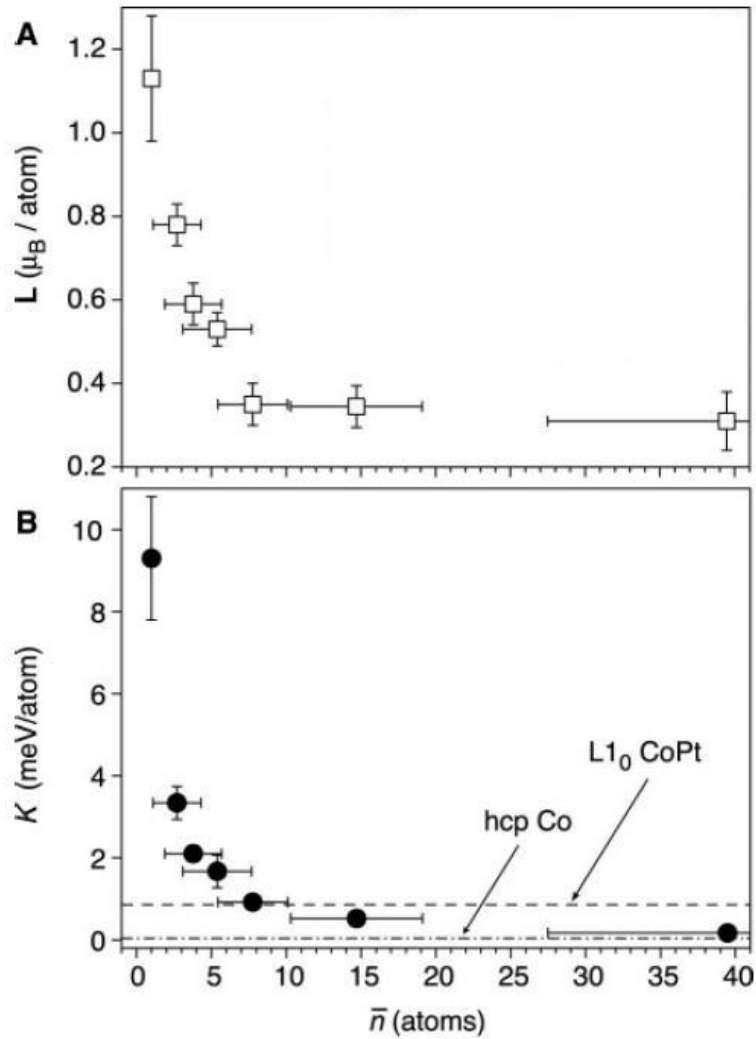


Figura 1.8: No alto: curva do momento orbital por átomo em função do número médio de átomos isolados (*clusters*). Esta curva se refere à situação de aplicação de campo magnético ao longo do eixo fácil - perpendicular à superfície de Pt(111). Embaixo: energia de anisotropia magnética por átomo (MAE/átomo) em função do número médio de átomos isolados. Para efeito de comparação, foram plotadas duas linhas tracejadas referentes à MAE/átomo para o Cobalto *bulk hcp* e para uma liga de CoPt. As curvas mostram os efeitos denominados momento orbital gigante e anisotropia magnética gigante para sistemas de baixa dimensionalidade - no caso aglomerados de átomos de Cobalto. [7]

em função do número médio de átomos isolados. Para efeito de comparação, foram plotadas duas linhas tracejadas referentes à MAE/átomo para o Cobalto *bulk hcp* e para uma liga de CoPt. Além de possuir momento orbital gigante para aglomerados muito reduzidos, este sistema também apresenta um considerável acréscimo de MAE no mesmo sentido, evidenciando uma correlação entre as duas grandezas. O fenômeno relacionado a MAE é denominado Anisotropia Magnética Gigante e vale frisar que ocorre de tal forma que o eixo fácil é perpendicular ao plano da superfície.

1.4 Explicação Teórica do Fenômeno de Momento Orbital Gigante

A origem do comportamento ferromagnético, anisotropia magnética gigante e momento orbital gigante para sistemas em escala nanométrica é discutida no trabalho de *Hernando et al.*^[12] Uma deposição de um elemento sobre uma superfície metálica gera aglomerados ou mesmo átomos isolados. Nas imediações onde existe contato, elétrons quase livres podem ser aprisionados numa região discóide alinhada com a superfície de raio médio ξ dando origem a estados localizados. Esses elétrons possuem momento magnético de caráter orbital com direção perpendicular à superfície, o que explica a alta anisotropia magnética nessa direção. O momento magnético orbital pode alcançar valores consideravelmente grandes dependendo da magnitude de ξ . O comportamento ferromagnético provém da interação de troca entre os momentos magnéticos de origem orbital. Se considerarmos a direção z como sendo a direção perpendicular à superfície, a parte dependente do momento angular L_z do Hamiltoniano H para os elétrons aprisionados pode ser escrita como:

$$H_0 = \frac{L_z^2 \hbar^2}{2m\xi^2} - \alpha_r L_z s_z \hbar^2 \quad (1.12)$$

Onde \hbar é a constante de Planck dividido por 2π ; m é a massa do elétron; α_r é um parâmetro de interação spin-órbita; e s_z é o spin do elétron.

O valor de L_z que minimiza o Hamiltoniano descrito é:

$$L_z = m\xi^2\alpha_r s_z \quad (1.13)$$

A equação 1.13 evidencia a dependência funcional entre o momento angular L_z e o tamanho da região de aprisionamento dado pelo raio médio ξ .

A figura 1.9 mostra a energia ϵ assumida pelo Hamiltoniano H em função do momento orbital L_z assumindo que um único elétron é aprisionado (aproximação de um único elétron). O valor $\alpha_r\hbar = 0.4eV$ é assumido para comparação adequada aos sistemas de filmes finos de Ouro. Podemos observar portanto o crescimento vertiginoso do valor do momento orbital na posição do mínimo de energia à medida que o parâmetro ξ é avaliado de $10nm$ até $1000nm$. Tais valores foram selecionados visto que os momentos orbitais encontrados para filmes finos de Ouro se encontram no intervalo analisado.

É importante frisar que o parâmetro ξ não é uma medida do tamanho da aglomeração de átomos sobre uma dada superfície e sim uma estimativa do tamanho da região ocupada por um estado localizado gerado por elétrons aprisionados pelo aglomerado de átomos. Dessa forma podemos interpretar o resultado experimental encontrado por *Gambardella et al.* mencionado na figura 1.8: Quanto menor uma dada aglomeração de átomos de Cobalto sobre uma superfície metálica, maior o momento angular orbital por átomo de Cobalto e portanto maior a região ocupada pelos estados eletrônicos gerados por aprisionamento de elétrons.

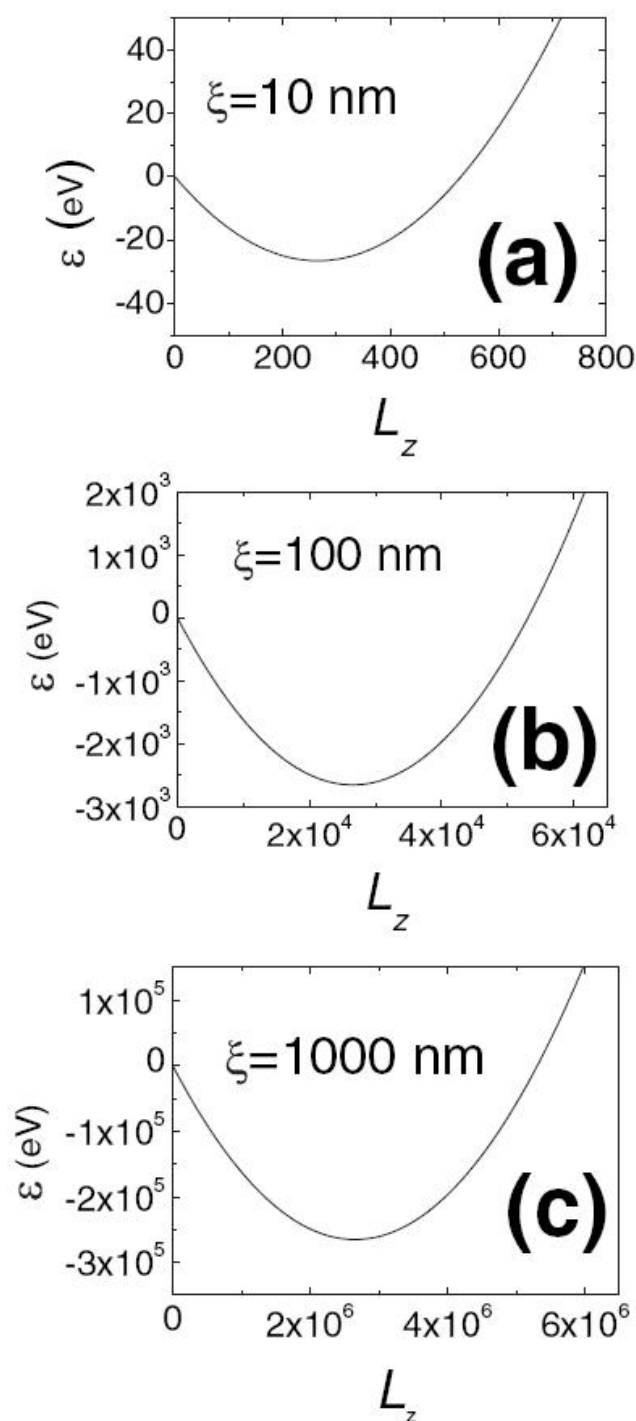


Figura 1.9: Energia orbital ϵ em função do momento orbital L_z de um único elétron numa órbita localizada de raio ξ . [12]

Capítulo 2

Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X

Este capítulo discute a principal técnica utilizada para determinar o comportamento magnético das estruturas estudadas neste trabalho: o Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X (XMCD).

As técnicas de absorção de raios-x são utilizadas para análise química, estrutural e magnética de materiais. O Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X (XMCD) é uma técnica de análise de materiais que lida com a mudança na seção de choque de absorção para luz circularmente polarizada devido às propriedades magnéticas do elemento absorvedor. Trata-se de um efeito magneto-óptico para fótons de energia típica dos níveis de caroço dos elementos (camadas K, L, M etc). Um modelo simples chamado Modelo de Dois Passos explica o princípio físico por trás da técnica XMCD. ^[13]

2.1 Modelo de Dois Passos para Absorção de Raios-X Circularmente Polarizados

O Modelo de Dois Passos ^[13-15] é um modelo qualitativo para compreender a transição de elétrons spin polarizados de níveis de caroço para a banda de valência em metais de transição. Este modelo pode ser compreendido analisando a figura 2.1. Trata-se de um diagrama esquemático dos níveis de caroço de metais de transição $3d$ (exemplos: Fe, Co, Ni) juntamente com sua

estrutura de bandas perto da energia de Fermi. Se o material é ferromagnético, naturalmente há um desbalanço da ocupação dos estados *spin-up* e *spin-down* em cada domínio. Ao aplicar um campo magnético numa dada direção, orientamos todos os domínios magnéticos no mesmo sentido e o material se comporta então como um único domínio de magnetização \vec{M} . A absorção da luz por um material pode diferir em intensidade ao incidir luz circularmente polarizada para esquerda ou direita em relação a direção da magnetização \vec{M} , esse é o chamado efeito dicróico.* Em outras palavras, a seção de choque para um fóton incidente com polarização circular para a direita é diferente da seção de choque para um fóton incidente com polarização circular para a esquerda.

No primeiro passo do modelo há absorção do fóton com polarização circular - e, portanto, momento angular - por um elétron de caroço. Devido a interação spin-órbita, orbitais com momento angular como os do tipo p mostrado na figura 2.1 sofrem uma separação significativa em energia.^[16] Numa varredura XMCD essas absorções são identificadas como bordas L_2 e L_3 , referentes a transições envolvendo aos estados $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ respectivamente. O momento angular dos orbitais têm uma direção preferencial devido a aplicação do campo magnético externo. Com o acoplamento dos momentos angulares do fóton e do orbital, junto com as regras de seleção para a transição em questão, de uma forma indireta são selecionados preferencialmente elétrons spin polarizados que podem ser paralelos ou anti-paralelos ao campo externo aplicado.

No segundo passo do modelo os elétrons spin polarizados são absorvidos na camada de valência. Como na seção 1.1, A banda de valência em materiais ferromagnéticos possui uma assimetria para spins alinhados de forma paralela ou anti-paralela dentro de um domínio magnético. Com um número diferente de estados desocupados permitidos para transições de elétrons *spin-up* e *spin-down* haverá uma diferença no número de elétrons spin polarizados absorvidos, gerando o efeito dicróico.

Considere primeiramente um fóton circularmente polarizado para a esquerda com vetor de onda na mesma direção e sentido da magnetização

*Um fóton possui polarização circular para a direita quando seu campo elétrico gira no sentido anti-horário para um observador que vai de encontro ao seu vetor de onda.

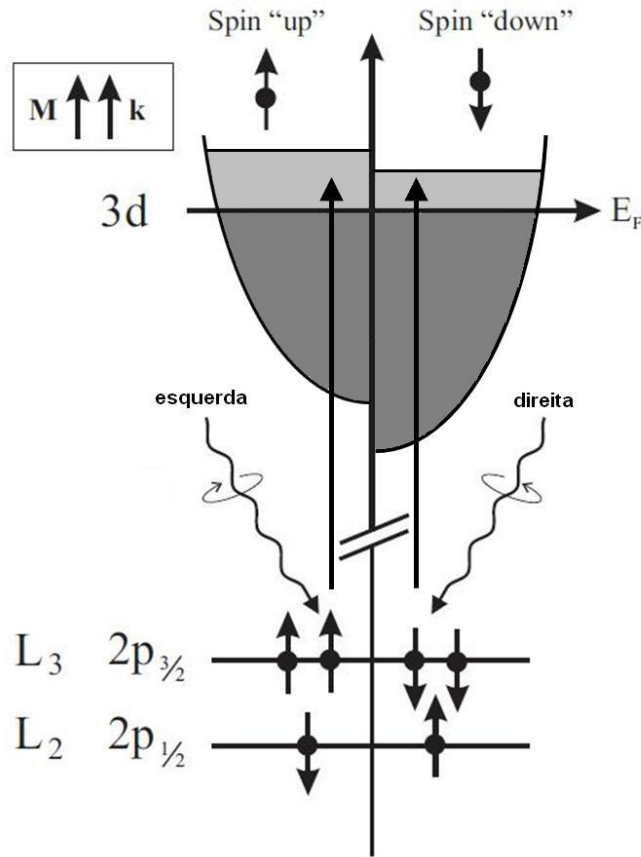


Figura 2.1: Modelo de absorção de raios-X próximos às bordas L_2 e L_3 dependente do estado de polarização dos elétrons. A seção de choque para radiação circularmente polarizada à direita e esquerda depende da densidade de estados desocupados próximo ao nível de Fermi. [13].

\vec{M} . Se o fóton em questão possui uma energia igual a diferença de energia do estado ligado $2p_{3/2}$ em relação ao nível de Fermi (também conhecida como borda L_3), um fotoelétron da camada $2p_{3/2}$ é excitado e pode ocupar os primeiros estados desocupados na banda de condução perto da energia de Fermi. Nesse caso, a seção de choque é maior para elétrons com spin alinhados com a magnetização \vec{M} , spin-up em nosso desenho esquemático da figura 2.1. Incidindo fótons com polarização circular para a direita com o restante da configuração mantido, observaremos justamente o efeito contrário: a probabilidade de excitação será maior para elétrons spin-down da

camada $2p_{3/2}$. Uma espectroscopia em torno da borda L_3 de fótons circularmente polarizados para a esquerda resultará num pico de mais intensidade do que uma espectroscopia com fótons circularmente polarizados para a direita. Quando fazemos a mesma análise para estados ligados $2p_{1/2}$ (ou borda L_2), observamos que, devido ao acoplamento spin-órbita, há uma inversão dos spins na mesma em relação aos estados ligados $2p_{3/2}$. Consequentemente ocorre justamente o contrário para espectros em torno da borda L_2 : verificamos picos mais intensos para espectroscopia de fótons com polarização circular para a direita em relação à espectroscopia de fótons com polarização circular para a esquerda. Espectros típicos resultante desse efeito podem ser visualizados na figura 2.2.

Experimentalmente não é trivial ter acesso a fontes de raios-X adequadas para espectroscopias de absorção, muito menos a fontes de luz com polarização circular variável. Na prática mantém-se a fonte de luz com polarização circular fixa e inverte-se a magnetização \vec{M} na amostra analisada. Esse artefato em nada muda a análise anterior para o efeito dicrótico.

2.2 Regras de Soma em Espectros de Absorção

Algumas propriedades magnéticas podem ser extraídas diretamente dos espectros de absorção e do espectro XMCD que podem ser visualizados na figura 2.2. Para tanto, utiliza-se as Regras de Soma para o XMCD. Essas fornecem o momento angular orbital por átomo (m_{orb}) e o momento de spin por átomo (m_{spin}) do elemento analisado. Tratam-se de relações algébricas simples entre integrações numéricas diretas dos espectros adquiridos:^[17,18]

$$m_{spin} = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \times \times (10 - n_{3d}) \left(1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle} \right) \quad (2.1)$$

$$m_{orb} = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d}) \quad (2.2)$$

Onde μ_{\pm} representa o coeficiente de absorção da amostra para espectros com magnetização e vetor de onda paralelos/antiparalelos - curvas μ^+ e μ^-

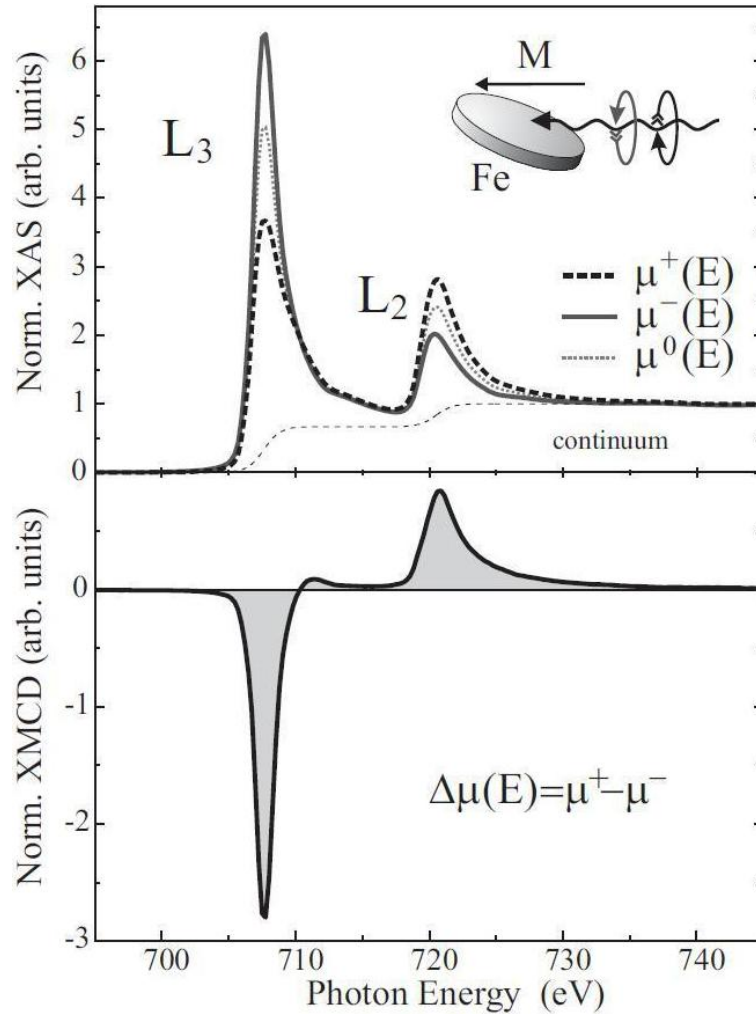


Figura 2.2: Espectro de absorção da luz circularmente polarizada para a direita (linha tracejada - μ^+) e para a esquerda (linha sólida - μ^-) com a amostra magnetizada de forma paralelo ao vetor de onda do fóton incidente. Pode-se observar também a curva média que representa o espectro de absorção com a amostra sem magnetização - μ^0 - e a função degrau que representa a radiação absorvida que continua a promover fotoelétrons internos. Abaixo temos o chamado espectro XMCD. Trata-se da diferença dos espectros com luz circularmente polarizada para a direita e esquerda. [13]

da figura 2.2 após a extração da função degrau; n_{3d} é número de ocupação eletrônica na banda $3d$; $7\langle T_z \rangle$ é o valor esperado para o operador dipolo magnético e $\langle S_z \rangle$ é a metade de m_{spin} em unidades de magnétons de Bohr por

átomo ($\mu_B/atomo$). A razão $7\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ é em geral desprezada por fornecer valores muito pequenos (abaixo de 0,004 para *Fe* e *Co* por exemplo).^[19]

Essas expressões são válidas na situação em que a magnetização da amostra e o vetor de onda do fóton incidente estão dispostos na mesma direção. Caso haja um ângulo θ entre a direção da magnetização e do vetor de onda, essas Regras de Soma fornecem a projeção dos momentos orbital e de spin na direção do vetor de onda: $m_{orb} \cdot \cos(\theta)$ e $m_{spin} \cdot \cos(\theta)$.

Uma situação comum é termos um feixe de fótons incidentes com apenas uma fração P de fótons circularmente polarizados numa dada direção. Nesse caso as Regras de Soma fornecem apenas a fração proporcional dos valores dos momentos orbital e de spin: $m_{orb} \cdot P$ e $m_{spin} \cdot P$.

Muitas vezes apresenta-se a razão m_{orb}/m_{spin} para caracterizar o material analisado:

$$m_{orb}/m_{spin} = \frac{2 \int_{L3+L2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{9 \int_{L3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 6 \int_{L3+L2} (\mu_+ - \mu_-) dE} \quad (2.3)$$

Esta razão possui a vantagem de depender somente da diferença XMCD e portanto independente do número de ocupação eletrônica - frequentemente desconhecido -, assim como independente da fração de fótons circularmente polarizados e do ângulo entre a direção da magnetização da amostra e o vetor de onda do fóton incidente. Muitas vezes essa razão pode ser calculada diretamente dos dados crus sem nenhum tratamento.

2.3 Comprovação Experimental e Aplicações das Regras de Soma em Metais 3D

A confirmação da validade das Regras de Soma foi verificada para Ferro e Cobalto *bulk* nos experimentos pioneiros de *Chen et al.*^[19]

A figura 2.3 mostra os espectros de transmissão e absorção para Ferro *bulk* e Cobalto *bulk* assim como os respectivos espectros XMCD (denominado MCD - *Magnetic Circular Dichroism* - no artigo) e XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) com suas curvas integradas. À esquerda se encontram os espectros referentes ao Ferro e à direita se encontram os referentes ao Cobalto.

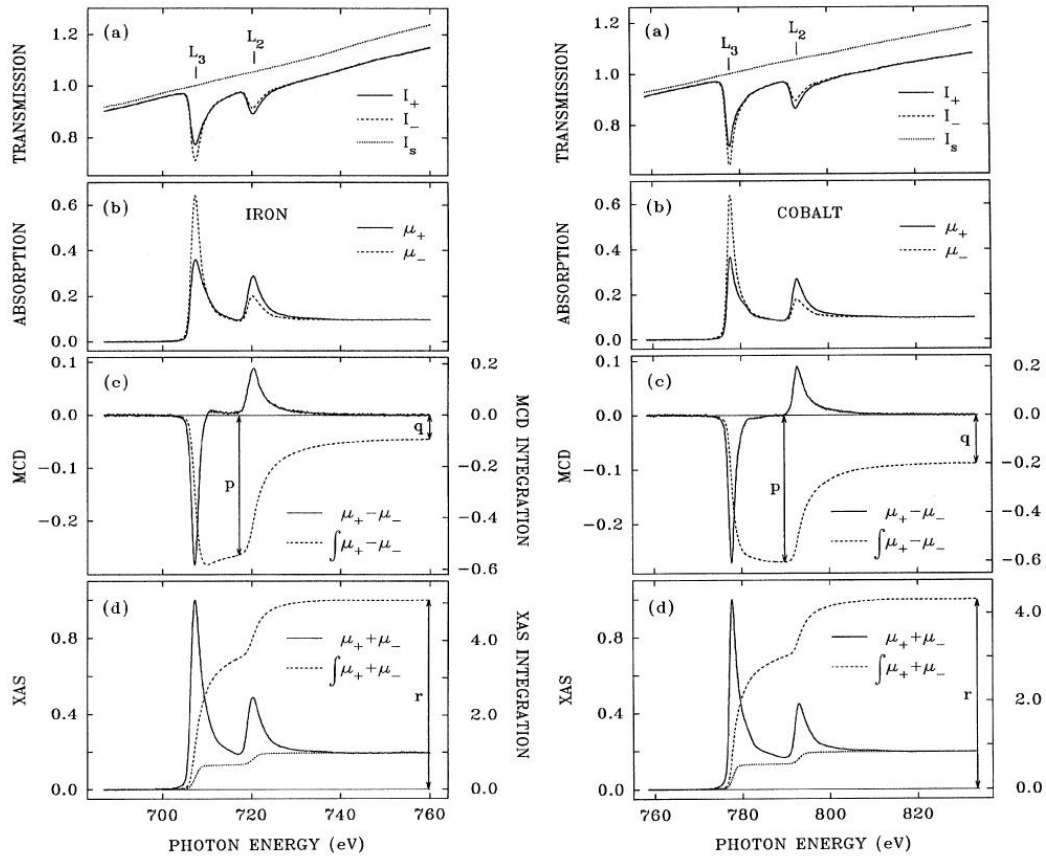


Figura 2.3: Espectros de transmissão, absorção, XMCD e curvas integradas para Ferro e Cobalto. Observe as parâmetros **p**, **q** e **r** destacados nas curvas integradas. [19]

No alto temos os espectros de transmissão. A curva aparentemente retilínea é referente ao sinal obtido sem a presença de Ferro ou Cobalto. As outras curvas são obtidas da intensidade da radiação após interagir com a amostra: radiação incidente na amostra subtraída da radiação absorvida na mesma. Logo abaixo temos o espectro de absorção, normalmente obtido com o sinal de corrente de elétrons fotoemitidos à medida que a energia do fóton incidente é variada - sinal proporcional à intensidade da radiação absorvida. Em ambos os espectros de transmissão e absorção observa-se claramente a diferença de intensidade nas bordas de absorção L_3 e L_2 quando o espectro é feito com polarização da luz incidente paralela e anti-paralela ao campo magnético externo aplicado, uma evidência do comportamento ferromagnético da amostra

investigada. Tomando a diferença tanto do sinal de transmissão quanto do sinal de absorção, obtemos o espectro XMCD. Note que junto aos gráficos de XMCD temos a curva referente à sua intensidade integrada. Essa informação é importante visto que os valores dessa integral logo após as bordas de absorção L_3 e L_2 (valores \mathbf{p} e \mathbf{q} destacados nos gráficos) são utilizados diretamente nas Regras de Soma. A parte mais abaixo da figura mostra os espectros XAS junto a suas funções degrau e curva integrada. O parâmetro \mathbf{r} destacado é o valor da integral da absorção após as bordas L_3 e L_2 . Esse parâmetro é utilizado no denominador das equações 2.1 e 2.2. Todos os gráficos estão em unidades arbitrárias/normalizadas.

	Fe(bcc)			Co(hcp)		
	μ_{orb}/μ_{spin}	μ_{orb}	μ_{spin}	μ_{orb}/μ_{spin}	μ_{orb}	μ_{spin}
MCD and sum rules	0.043	0.085	1.98	0.095	0.154	1.62
Gyromagnetic ratio	0.044	0.092	2.08	0.097	0.147	1.52
OP-LSDA	0.042	0.091	2.19	0.089	0.140	1.57
OP-LSDA (with OP off)	0.027	0.059	2.19	0.057	0.090	1.57
SPR-LMTO	0.020	0.043	2.20	0.054	0.087	1.60
FLAPW	0.023	0.050	2.16	0.045	0.071	1.58
MCD and sum rules (corrected)	0.043	0.086	1.98	0.099	0.153	1.55

Tabela 2.1: Tabela de comparação dos valores de μ_{orb}/μ_{spin} , μ_{orb} e μ_{spin} para Ferro e Cobalto *bulk* determinados por diferentes técnicas de simulação. [19]

A tabela 2.1 mostra os valores obtidos de μ_{orb}/μ_{spin} , μ_{orb} e μ_{spin} para Ferro(*bcc*) e Cobalto(*hcp*) *bulk* pelas Regras de Soma em comparação com cálculos teóricos. Podemos verificar a robustez da técnica XMCD e das Regras de Soma com desacordo de $< 7\%$ no pior dos casos (μ_{orb} do Fe).

Uma aplicação de XMCD e das Regras de Soma muito interessante é a realizada por *Gambardella et al.* em seu trabalho sobre Anisotropia Magnética Gigante em átomos e nanopartículas de Cobalto depositados sobre Platina(111). Nesse trabalho o uso do XMCD e das Regras de Soma é extenso, inclusive na obtenção da curva de histerese da figura 1.7 e de ambos os gráficos da figura 1.8.

Na figura 2.4 são apresentados os espectros de absorção e XMCD para átomos isolados de Cobalto sobre a superfície de Platina(111) em dois ângulos praticamente perpendiculares. Nos espectros de absorção a diferença entre os pares de curvas em ângulo 0° e 70° é sutil. Já nos espectros XMCD temos a

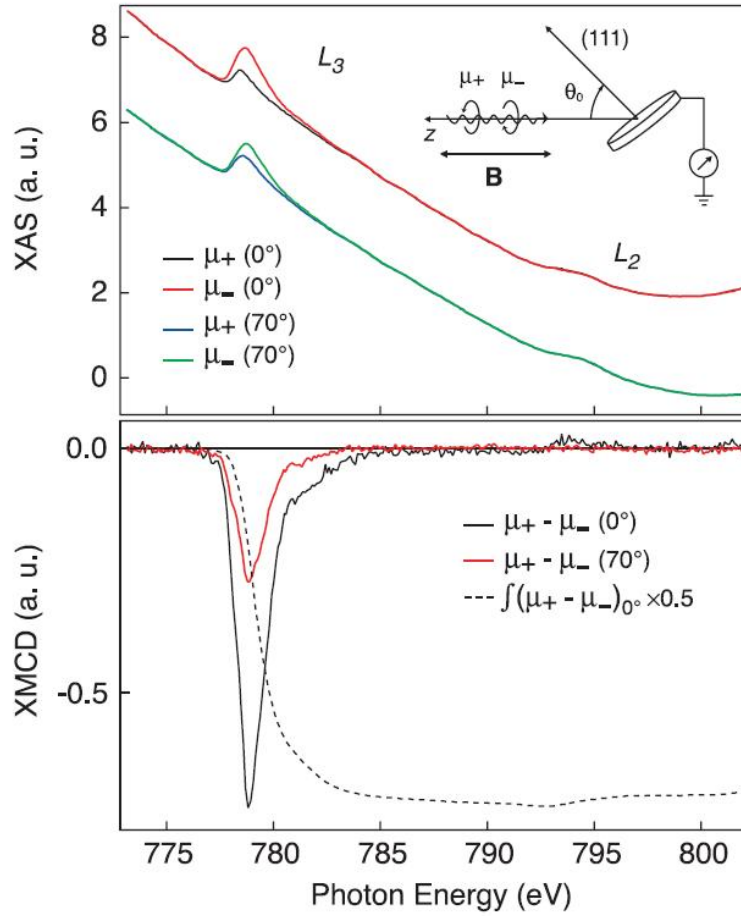


Figura 2.4: No alto temos os espectros de absorção de átomos de Cobalto isolados sobre uma superfície de Platina(111) em dois ângulos distintos da direção do vetor de onda do fóton incidente em relação ao vetor normal à superfície da amostra. Embaixo temos os espectros XMCD correspondentes. [7]

diferença entre os espectros para 0° e 70° evidentes. Observe que na equação 2.2 (m_{orb}) o numerador é diretamente proporcional à integral do espectro XMCD apenas até o ponto em que a borda L_3 é completamente contabilizada. Dessa forma conseguimos inferir visualmente nos espectros XMCD da figura 2.4 um aumento do momento orbital por átomo na direção do vetor de onda do fóton incidente à medida que o plano da superfície da amostra se torna perpendicular ao mesmo. Existe uma tendência clara do momento orbital se

orientar de forma perpendicular ao plano e essa informação é coerente com o fato da histerese da figura 1.7 apontar a direção perpendicular à superfície como o eixo fácil de magnetização.

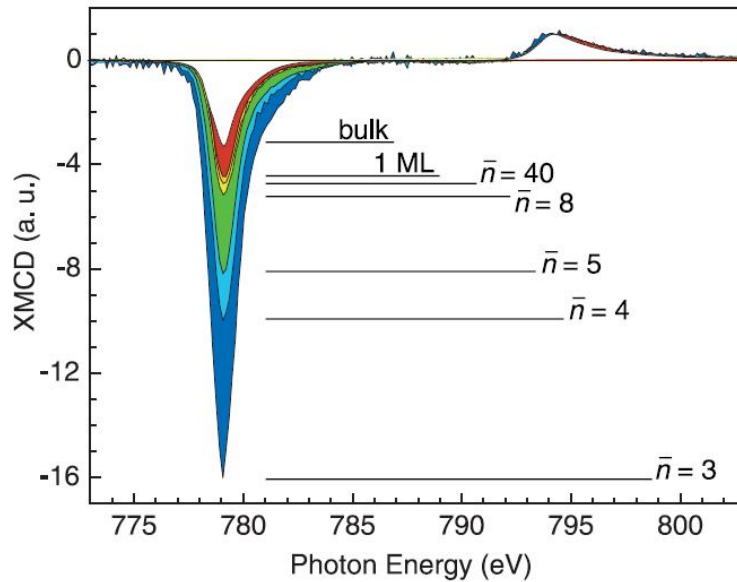


Figura 2.5: Superposições de espectros XMCD de aglomerados de átomos de Cobalto sobre superfície de Platina(111). O número médio \bar{n} de átomos por aglomerado está indicado no gráfico para cada espectro. Dados extraídos com feixe incidente e plano da superfície perpendiculares. [7]

A figura 2.5 mostra superposições de espectros XMCD de diferentes aglomerados de átomos de Cobalto sobre a superfície de Platina(111). Os espectros foram realizados com o plano da superfície perpendicular ao feixe incidente e o número médio de átomos de Cobalto \bar{n} em cada aglomerado está indicado no gráfico. Baseado nas Regras de Soma, podemos notar com extrema clareza o aumento vertiginoso do momento orbital atômico à medida que o número médio de átomos por aglomerado diminui. Espectros XMCD podem ser muito úteis em comparações qualitativas a respeito de comportamento magnético e magnitude de momento orbital e de spin de diferentes amostras.

2.4 XMCD em Metais Magnéticos Não Con- vencionais: Paládio e Platina

2.4.1 Magnetismo em Paládio: filmes finos multicama- das de Ferro/Paládio

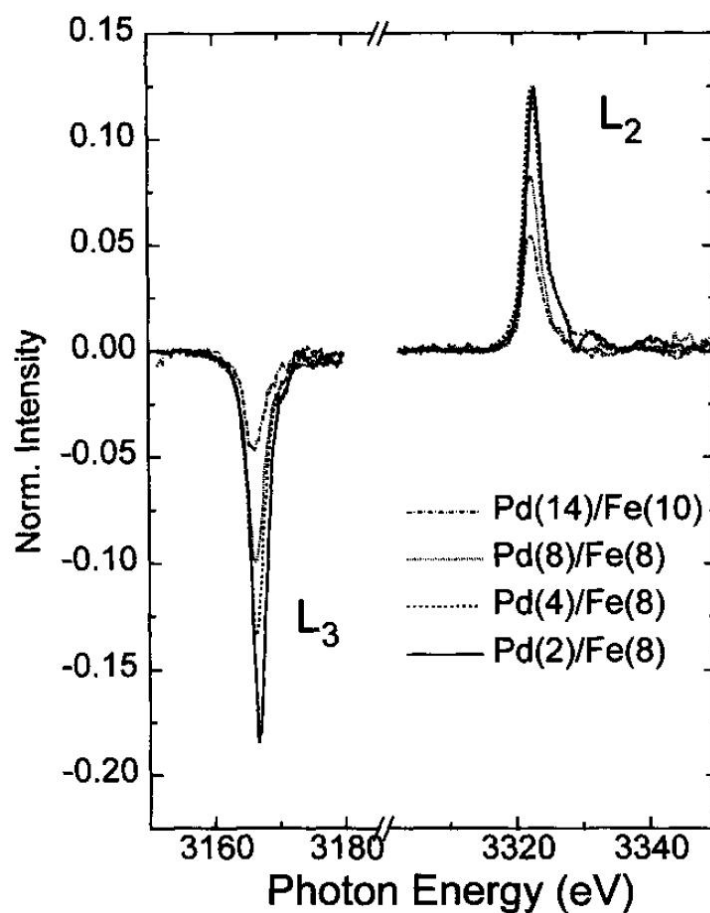


Figura 2.6: Espectro XMCD nas bordas L_3 e L_2 do Paládio em sistemas multicamadas de Pd/Fe com diferentes espessuras de Paládio. Observe o aumento do efeito dicróico à medida que a espessura do filme diminui. [22]

As propriedades magnéticas de sistemas $(Fe, Co, Ni) - Pd$ são um dos grandes motivadores do estudo do estudo de magnetismo anômalo em Palá-

dio. O ordenamento ferromagnético de Paládio ocorre mesmo em ligas com pequenas quantidade de Ferro ou Cobalto ^[20,21], onde esses elementos apresentam momento magnético gigante. A provável existência de momentos magnéticos da ordem de $0.9\mu_B$ por átomo de Paládio pode ser explicada pela polarização dos átomos de Paládio devido a hibridização dos orbitais $Pd4d$ e $Fe(Co, Ni)3d$.

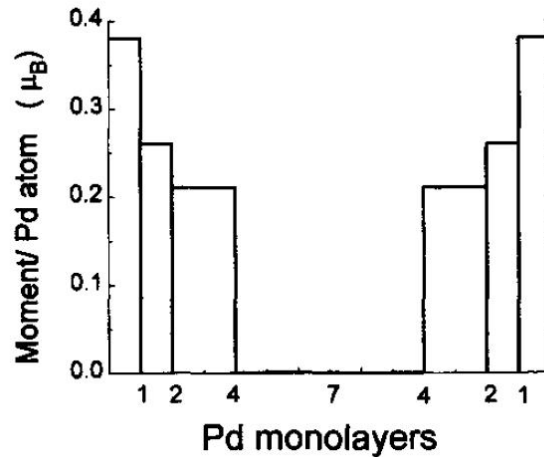


Figura 2.7: Momento magnético do Paládio em função da distância da interface Pd/Fe em multicamadas de Pd/Fe . [22]

O trabalho de *Vogel et al.* mostra a determinação dos momentos orbital e de spin atômico-específico para o Paládio em sistemas multicamadas Fe/Pd . ^[22] A figura 2.6 ilustra com clareza o comportamento ferromagnético dos átomos de Paládio para diferentes espessuras de Paládio e Ferro. Pode-se notar o decréscimo do efeito dicróico quando há incremento da espessura de Paládio. Uma explicação plausível é a de que ocorre um acoplamento de momentos magnéticos de Ferro e Paládio induzido pelos momento permanentes dos átomos de Ferro. É o esperado para hibridizações da banda D de metais de transição. Note que os sinais das bordas L_3 e L_2 possuem praticamente o mesmo valor absoluto, indicando um valor médio de momento orbital pequeno.

Na tabela 2.2 temos os dados calculados via Regras de Soma para XMCD. Observe que os valores para momento orbital são pequenos, quase desprezíveis.

	$\langle L_z \rangle (\mu_B)$	$\langle S_z \rangle (\mu_B)$	Momento Total (μ_B)	$\langle L_z \rangle \langle S_z \rangle$
<i>Pd(2ML)/Fe(8ML)</i>	0.04 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.38 ± 0.04	0.25 ± 0.01
<i>Pd(4ML)/Fe(8ML)</i>	0.02	0.15	0.32	0.13
<i>Pd(8ML)/Fe(8ML)</i>	0.02	0.12	0.27	0.16
<i>Pd(14ML)/Fe(10ML)</i>	0.01	0.07	0.15	0.09

Tabela 2.2: Valores de momento orbital, momento de spin e momento total por átomo de Paládio para diferentes multicamadas. Os valores foram obtidos via Regras de Soma para XMCD. [22]

veis, exceto para o caso onde há a menor monocamada de Paládio. Encontra-se uma tendência nítida de crescimento do momento magnético total por átomo de Paládio quando a espessura da camada deste elemento é diminuída. A figura 2.7 mostra o alcance em profundidade do momento magnético dos átomos de Paládio. Da quinta monocamada em diante não há momento magnético mensurável. Pode-se inferir portanto que o fenômeno de orientação dos momentos (interação de troca) está associado à interface da camadas, ou seja, está associado à interação com os átomos de Ferro.

2.4.2 Magnetismo em Platina: filme fino de Platina sobre Cobalto

A Platina é um candidato interessante para aplicações em meios de gravação magnética visto que potencialmente otimiza a anisotropia magnética quando associada em filmes finos com a metais magnéticos.^[23] Uma alta anisotropia magnética para pequenos grãos magnéticos é desejável nesses casos pois assim aumenta-se a estabilidade térmica do mesmo - a anisotropia magnética compete com o efeito superparamagnético devido à diminuição de tamanho - tornando o meio recordável confiável.

O trabalho de *Suzuki et al.* busca elucidar o comportamento magnético dos átomos de Platina adjacentes a uma camada magnética (no caso Cobalto). Platina *bulk* se apresenta paramagnética, no entanto átomos de Platina são significativamente polarizados se localizados na vizinhança um átomo ferromagnético e pode portanto alterar as propriedades magnéticas de todo sistema.^[24]

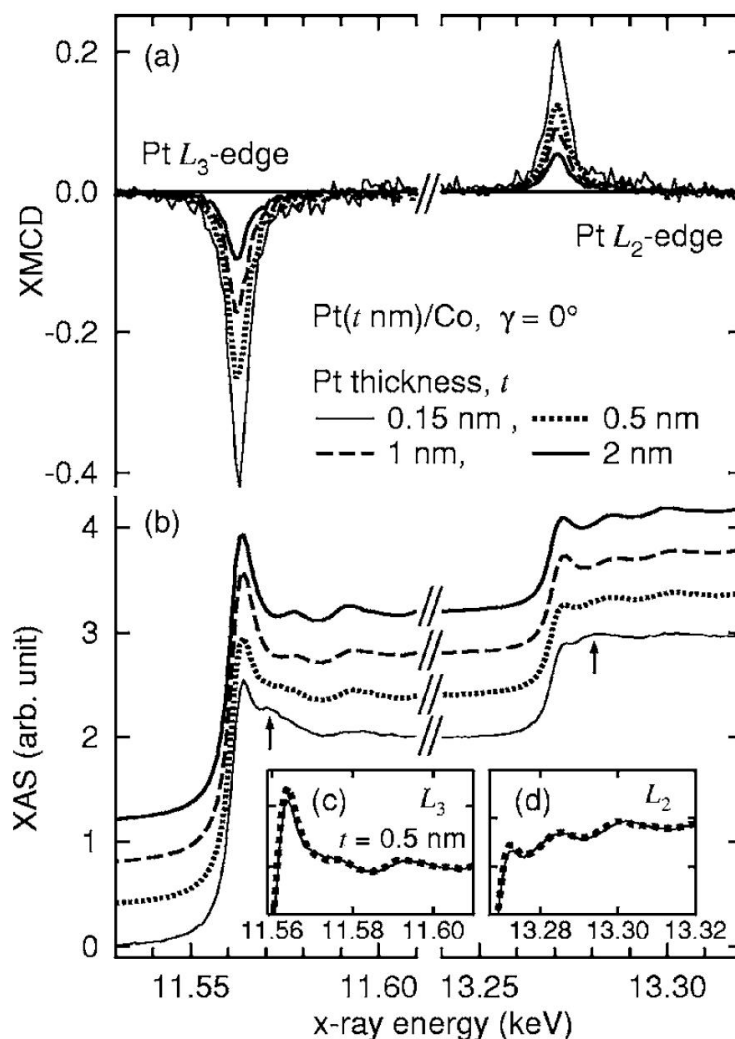


Figura 2.8: Espectros (a) XMCD e (b) XAS das bicamadas Pt/Co medidos no intervalo que abrange as bordas L_3 e L_2 da Platina com radiação incidente perpendicular à amostra ($\gamma = 0^\circ$). Em (c) e (d) temos a comparação do espectro artificial (linha tracejada) e do espectro medido (linha contínua) para $t = 0,5\text{nm}$. [24]

O sistema estudado neste trabalho consiste em quatro amostras com distintas espessuras de filmes finos de Platina: $t = 0,15\text{nm}$; $t = 0,5\text{nm}$; $t = 1\text{nm}$; $t = 2\text{nm}$. Em todas os casos a Platina foi depositada sobre uma camada de 15nm de Cobalto. O parâmetro de rede da Platina *bulk* é $0,39\text{nm}$ e dessa forma os filmes de Platina estudados são equivalentes a

poucas monocamadas, aproximadamente 1, 2, 5 e 9ML respectivamente. O comportamento magnético macroscópico das amostras foram determinados por Magnetometria de Amostra Vibrante e Magnetometria de Torque, ambos em temperatura ambiente. A curva de magnetização indica um comportamento ferromagnético com eixo fácil no plano da amostra.

A figura 2.8 mostra os espectros XAS e XMCD normalizados para as quatro espessuras de Platina. O mesmo fator de escala foi utilizado em todos os espectros. A direção de propagação da radiação incidente nestes espectros é perpendicular à amostra - fato indicado na figura como $\gamma = 0^\circ$. O efeito dicróico nos espectros XMCD é evidente em todos os casos indicando um claro comportamento ferromagnético associado aos átomos de Platina. Outro fato evidente é a diminuição do efeito dicróico à medida que a espessura de Pt aumenta indicando a concentração da magnetização nos átomos de Pt próximos à interface *Pt/Co*. Um dado relevante observado é a alta magnitude da diferença XMCD para o caso da espessura $t = 0,15$ (1ML): 22% em relação ao salto no espectro XAS, o maior valor encontrado para Platina até a data de publicação do artigo. Como praticamente todos os átomos de Platina na condição de menor espessura são adjacentes aos átomos de Cobalto, verifica-se o efeito de indução de magnetização.

Uma análise em particular dos espectros XAS traz alguns fatos interessantes. As oscilações nos espectros após as bordas L_3 e L_2 para os casos $t = 1nm$ e $t = 2nm$ são típicas de Platina *bulk* enquanto o caso $t = 0,15nm$ apresenta apenas uma protuberância conforme indicado pelas setas. As diferenças na estrutura fina dos espectros se devem às alterações dos estados eletrônicos desocupados nas redondezas dos átomos de Platina. No caso de menor espessura a modificação pode ser devido à hibridização de estados eletrônicos junto aos átomos de Cobalto e/ou alteração da simetria estrutural no entorno de cada átomo de Platina. Nos detalhes (c) e (d) da figura 2.8, a linha tracejada é um espectro artificial construído a partir da média dos espectros com espessuras $t = 0,15nm$ e $t = 2nm$. O espectro artificial está superposto ao espectro referente à $t = 0,5nm$ e mostra excelente concordância. Essa análise dá robustez à hipótese de que apenas os estados eletrônicos não-magnéticos da Platina localizados muito próximos à interface Pt/Co sofrem alterações.

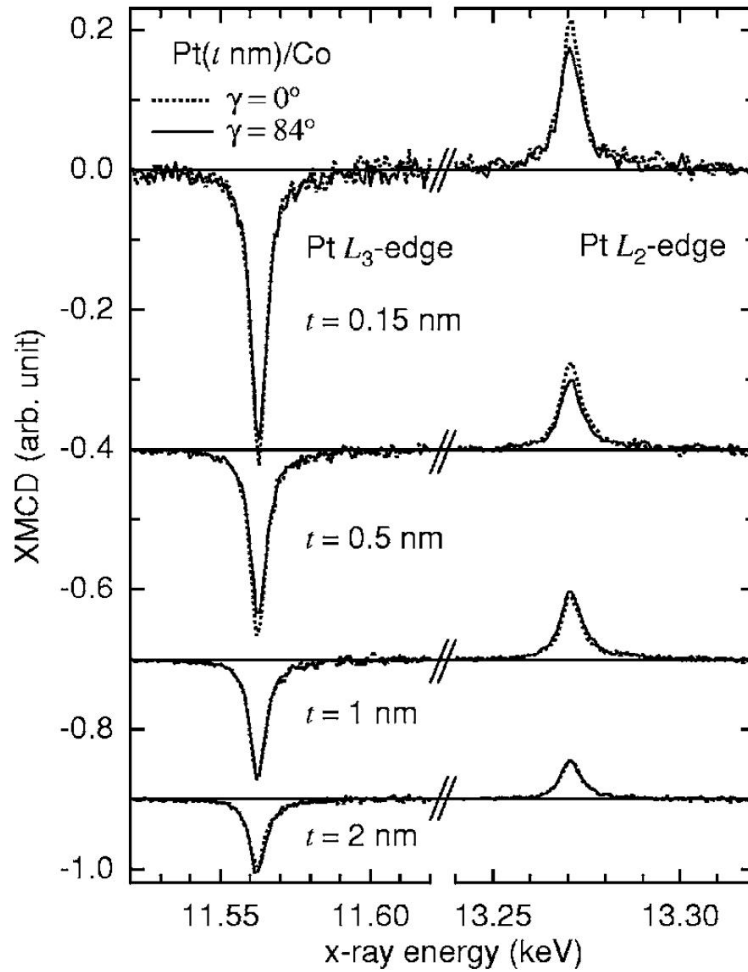


Figura 2.9: Espectros XMCD das bicamadas Pt/Co obtidas com radiação incidente perpendicular ($\gamma = 0^\circ$) e paralela ($\gamma = 84^\circ$) à amostra. [24]

Os espectros XMCD com radiação incidente perpendicular ($\gamma = 0^\circ$) e paralela ($\gamma = 84^\circ$) à amostra para as quatro espessuras podem ser visualizados na figura 2.9. Nesse gráfico se observa um efeito de anisotropia magnética confinada às adjacências da interface Pt/Co pois somente os espectros relacionados à $t = 0,15\text{nm}$ e $t = 0,5\text{nm}$ apresentam alteração no efeito dicróico para magnetização da amostra em direções distintas. Aqui se vê um eixo fácil de magnetização dos átomos de Platina na direção perpendicular à amostra para os filmes de Platina mais finos e um comportamento isotrópico em amostras mais espessas.

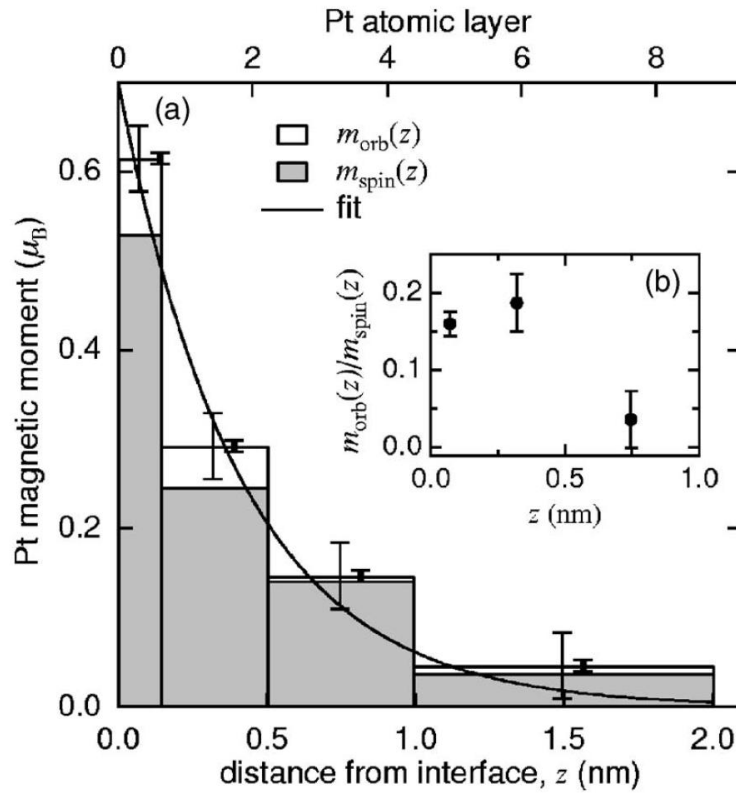


Figura 2.10: Momento magnético total por átomo de Platina em função da distância z da interface Pt/Co . Os porções relativas aos momentos orbital e de spin estão discriminadas em cada barra. A curva sobreposta mostra um ajuste exponencial. Uma distância de decaimento $\lambda = 0,41nm$ pôde ser determinada. No detalhe podemos ver a razão m_{orb}/m_{spin} em função de z . [24]

Utilizando as Regras de Soma para XMCD é possível determinar os momentos magnéticos por átomo de Platina para as quatro espessuras. A figura 2.10 reúne os momentos magnéticos obtidos e mostra o perfil da magnetização da Platina em função da distância z em relação à interface Pt/Co . Um ajuste exponencial reproduz com fidelidade o decaimento do momento magnético total por átomo. Esse ajuste fornece uma distância de decaimento $\lambda = 0,41nm$, correspondente a duas camadas atômicas de Platina. Cerca de 90% da magnetização total está concentrada a $1nm$ de distância da interface Pt/Co . A contribuição do momento magnético orbital por átomo é bastante inferior à contribuição de spin e além do decaimento ser mais rápido. A razão

m_{orb}/m_{spin} está plotada no detalhe (figura 2.10 (b)). A concentração maior de momento orbital perto da interface provavelmente é a fonte de anisotropia magnética associada à interface.

Capítulo 3

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Este capítulo aborda alguns aspectos da principal técnica complementar utilizada neste trabalho para determinação estrutural, química e morfológica de nanopartículas.

3.1 Aspectos básicos em Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um Microscópio Eletrônico de Transmissão é basicamente composto por quatro elementos básicos: o canhão de elétrons, as lentes eletromagnéticas, o conjunto de aberturas e a tela de projeção.

Na figura 3.1 podemos observar um diagrama simplificado de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.

No alto temos o canhão de elétrons junto a um anodo acelerador. A função desse conjunto é gerar um feixe de elétrons e direcioná-lo ao longo da coluna óptica com uma energia bem definida. O ponto denotado como *crossover* é importante pois seu controle é imprescindível para a resolução de qualquer análise realizada - em particular a resolução espacial da imagem obtida. A região do *crossover* é tida como a fonte de fato de iluminação do microscópio.

O feixe gerado segue ao longo da coluna do microscópio e é então modulado pelo conjunto de lentes condensadoras. Essas lentes garantem o formato

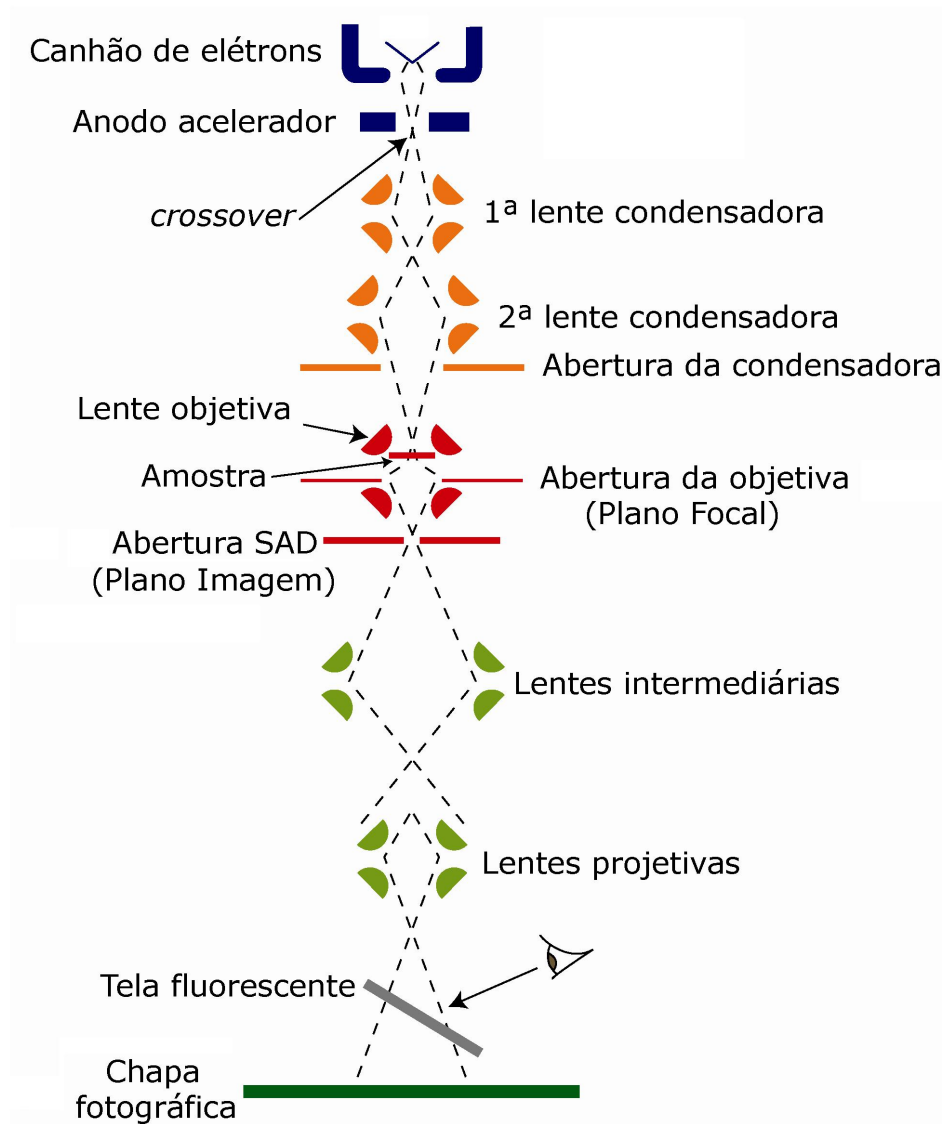


Figura 3.1: Diagrama simplificado dos elementos básicos de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.

do feixe ao atingir a amostra. No chamado modo de operação tradicional, há a necessidade de um feixe estritamente paralelo ao eixo da coluna - feixe paraxial -, enquanto algumas análises demandam que o feixe atinja a amostra de forma convergente. A abertura da condensadora é um impedimento físico para controlar a colimação assim como a corrente e o ângulo de ataque do feixe sobre a amostra. Em geral trata-se de uma chapa com diversos orifícios circulares que podem ser acessados de forma individual. Um bom alinhamento centralizado no eixo da coluna é essencial.

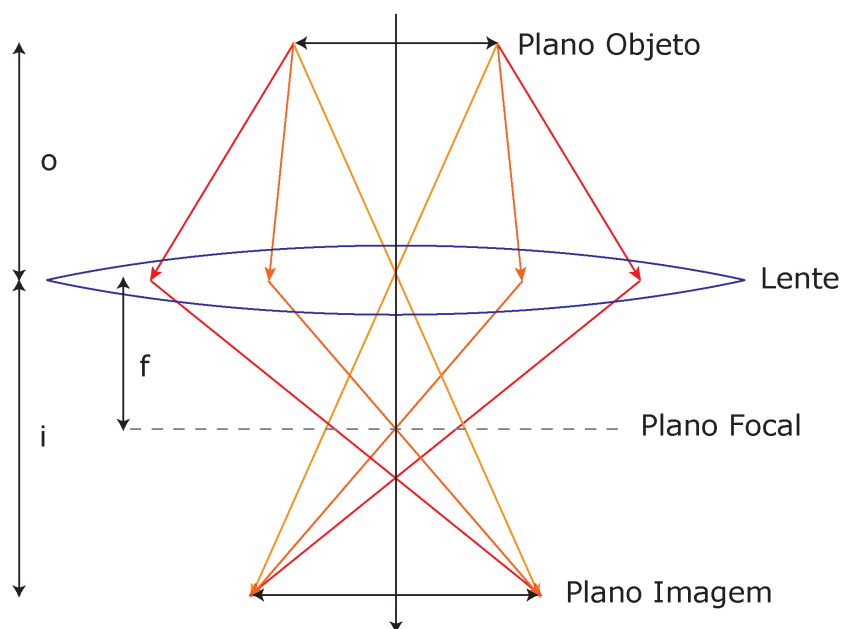


Figura 3.2: Diagrama de feixes ao interagir com a amostra (localizada no plano objeto) e uma lente convergente. Dois planos de especial interesse merecem ser destacados: Plano Focal e Plano Imagem.

O conjunto de lentes objetivas envolve a amostra e possui uma pequena distância focal. É o principal conjunto de lentes do microscópio. A peça superior oferece um ajuste fino ao formato do feixe que incidirá sobre a amostra. O conjunto de lentes objetivas como um todo especifica um plano de focalização do feixe denominado Plano Focal (observe a figura 3.2). Nessa região temos a formação do padrão de difração gerado pelo feixe ao interagir com a amostra

e mais abaixo temos um plano no qual uma projeção magnificada da amostra é formada. Esse último plano é chamado de Plano Imagem (observe novamente a figura 3.2). Nos planos focal e imagem podem ser inseridas aberturas similares à abertura da condensadora: Abertura da Objetiva (Plano Focal) e Abertura SAD (Plano Imagem). A função dessas aberturas é selecionar uma região de interesse para visualização. O termo SAD é um acrônimo para *Selected Area Diffraction*, a mais tradicional técnica de determinação estrutural com resolução espacial dentro do Microscópio Eletrônico de Transmissão.

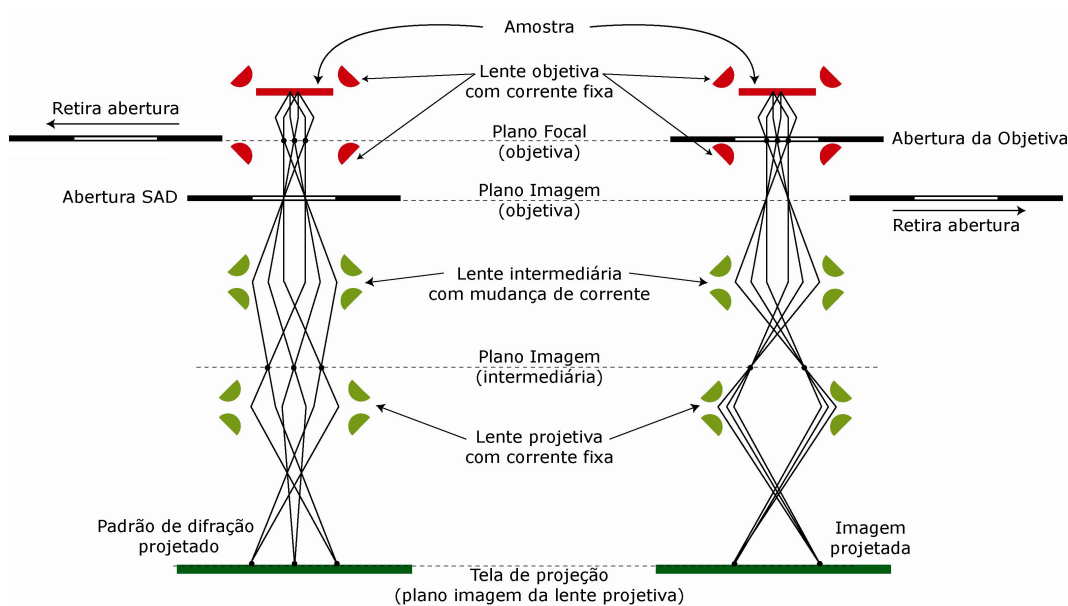


Figura 3.3: Diagrama de feixes para projeção do padrão de difração na tela e projeção da imagem do objeto na tela à esquerda e direita respectivamente

Em sequência temos o conjunto de lentes intermediárias, também chamadas de projetivas. São lentes com a finalidade de capturar a imagem gerada no Plano Focal ou Imagem para magnificá-la e então projetá-la num anteparo posterior (tela de projeção). A figura 3.3 mostra o diagrama de feixes e disposição das aberturas para projeção da imagem do Plano Focal e do Plano Imagem. Essa nova imagem projetada tradicionalmente é capturada numa tela fluorescente sensível à elétrons ou numa chapa fotográfica. Microscópios modernos capturam as imagens em telas CCD.

3.2 Formação de Padrões de Difração em TEM

A técnica básica para obter informação estrutural cristalográfica em TEM é a Difração de área selecionada (*Selected Area Diffraction - SAD*).

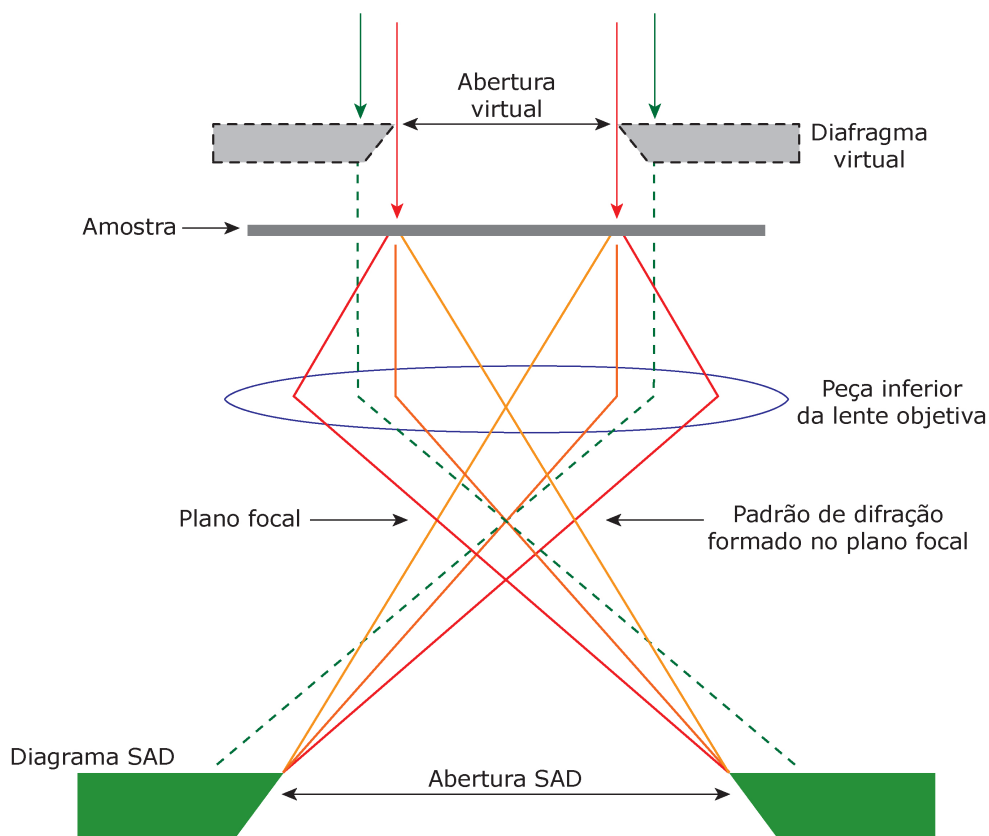


Figura 3.4: Diagrama de feixes ilustrando a técnica SAD. O efeito da inserção da abertura SAD é o de criar uma abertura virtual selecionando uma região da amostra. O padrão de difração capturado posteriormente envolve somente a área selecionada pela abertura virtual.

A figura 3.4 mostra o diagrama esquemático para obtenção de uma difração de área selecionada. Ao inserir uma abertura no Plano Imagem, temos como efeito líquido a criação de uma abertura virtual no plano da amostra. Dessa forma somente elétrons que passem por essa abertura serão responsáveis pela geração de um padrão de difração. Quaisquer outros elétrons são barrados

fisicamente. A figura 3.5 ilustra a imagem obtida do Plano Imagem sem a inserção da abertura SAD, com a inserção da mesma e o padrão de difração de área selecionada gerado.

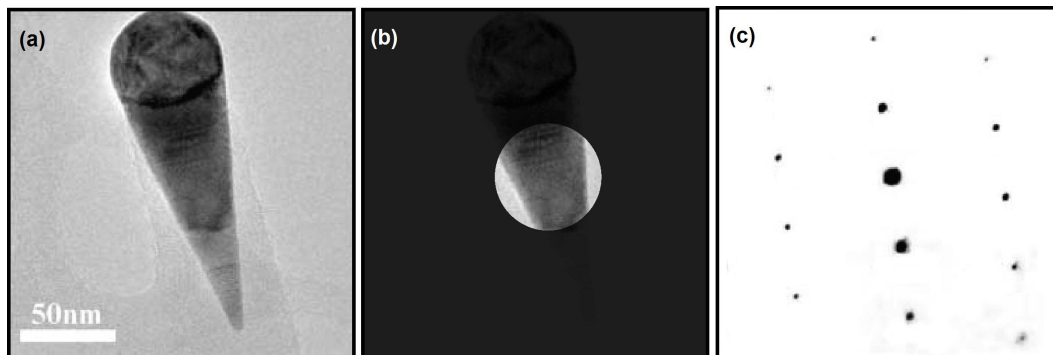


Figura 3.5: (a) Imagem do Plano Imagem gerada antes da inserção da abertura SAD e (b) após a inserção da mesma. Em (c) temos a imagem do Plano Focal projetada (padrão de difração).

3.3 Formação de Imagens de Campo Claro e Campo Escuro em TEM

As técnicas mais básicas de formação de imagens com feixe selecionado em microscópios eletrônicos de transmissão são as Imagens de Campo Claro e Imagens de Campo Escuro.

A inserção da abertura SAD no Plano Focal possibilita a seleção de um feixe específico do padrão de difração para formação de imagem. Esse processo de seleção de feixe difratado é mostrado na figura 3.6. A imagem gerada pela seleção do feixe principal ao longo do eixo óptico é denominada Imagem de Campo Claro, enquanto a imagem gerada pela seleção de qualquer feixe difratado, e portanto fora do eixo óptico, é denominada Imagem de Campo Escuro. É possível - e desejável - centralizar a direção de um feixe difratado ao realizar imagens de Campo Escuro. Dessa forma a abertura da objetiva também é centralizada com o eixo óptico do microscópio e artefatos relacionados à aberração esférica são evitados.

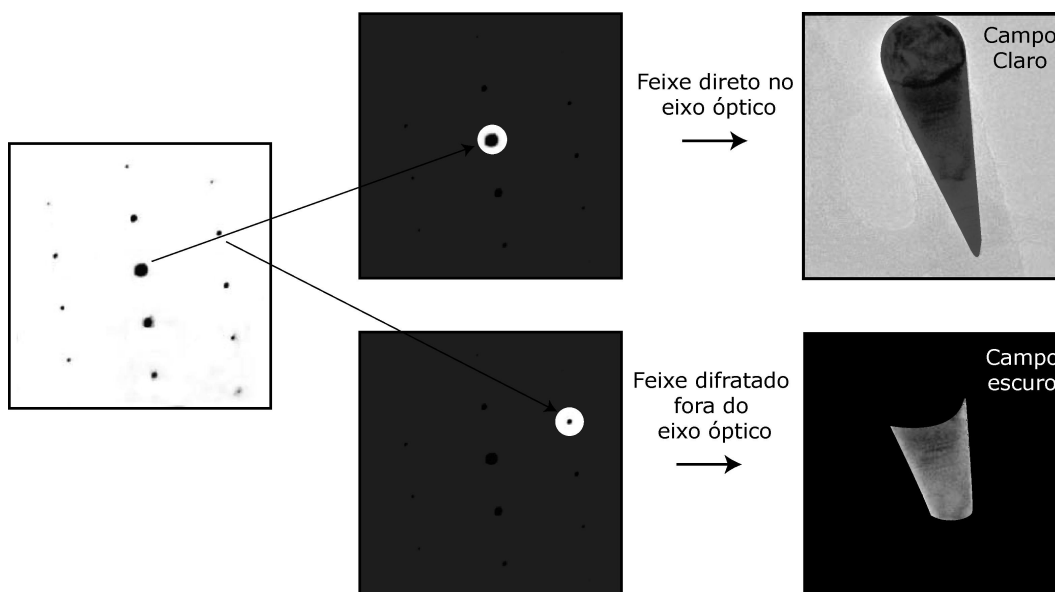


Figura 3.6: À esquerda vemos uma difração de área selecionada. No meio temos exemplos de inserção de abertura no Plano Focal: no alto temos a seleção do feixe principal para geração de Imagens de Campo Claro e abaixo temos a seleção de um feixe difratado para geração de Imagens de Campo Escuro. As respectivas imagens de Campo Claro e Campo Escuro estão posicionadas à direita.

Uma micrografia de Campo Claro ou Campo Escuro maximiza bastante o contraste entre materiais cristalinos e não cristalinos na imagem formada. Esse fato ocorre porque materiais com alto grau de ordenamento cristalino difratam uma parcela considerável do feixe eletrônico incidente.

Em micrografias de Campo Claro exclui-se os feixes difratados na formação da imagem. Dessa forma, retiramos uma quantidade maior de intensidade de regiões da micrografia com presença de material cristalino em comparação com regiões não cristalinas. É importante lembrar que o contraste devido à diferença de massa/espessura será também ressaltado.

As micrografias de Campo Escuro num primeiro momento parecem um "negativo" de uma imagem de Campo Claro. No entanto esse tipo de micrografia carrega informação cristalográfica distinta. Normalmente nesse caso estamos aproveitando somente um dos feixes difratados para formar a imagem e portanto qualquer região da amostra que não espalhe o feixe incidente

na direção selecionada terá intensidade nula na micrografia extraída. De forma geral, teremos intensidade zero relacionada a todas as regiões não cristalinas da amostra assim como regiões cristalinas que por ventura não estejam difratando na direção selecionada. Da mesma forma que no caso de Imagens de Campo Claro, teremos influência no contraste devido à diferença de massa e de espessura.

3.4 Indexação de Padrões de Difração em TEM

A obtenção de um padrão de difração em Microscopia Eletrônica de Transmissão é equivalente à visualização direta de uma seção de um plano da rede recíproca do cristal analisado. Ao indexar um padrão de difração, estamos correlacionando um ponto da rede recíproca a um ponto do padrão de difração. A indexação em si muitas vezes é um método de determinação químico-estrutural. A determinação da orientação de um dado cristal no espaço é realizada através da obtenção e indexação de padrões de difração em direções linearmente independentes.

A indexação de um padrão de difração em TEM ocorre pela medição das distâncias entre os pontos e a medição dos ângulos definidos pelas direções estabelecidas pelos pontos no padrão. A figura 3.7 mostra a relação geométrica estabelecida ao extrair um padrão de difração.

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta \quad (3.1)$$

No caso de padrões de difração extraídos em TEM, θ é da ordem de miliradianos e, portanto, extremamente pequeno. A seguinte aproximação é perfeitamente aceitável:

$$\tan 2\theta \approx 2\theta \Rightarrow \frac{R}{L} = 2\theta \quad (3.2)$$

O parâmetro L é comumente chamado de **comprimento de câmera** e em TEM trata-se de um comprimento efetivo no qual o efeito de magnificação das lentes intermediárias e projetivas está embutido.

A lei de Bragg é expressa por:

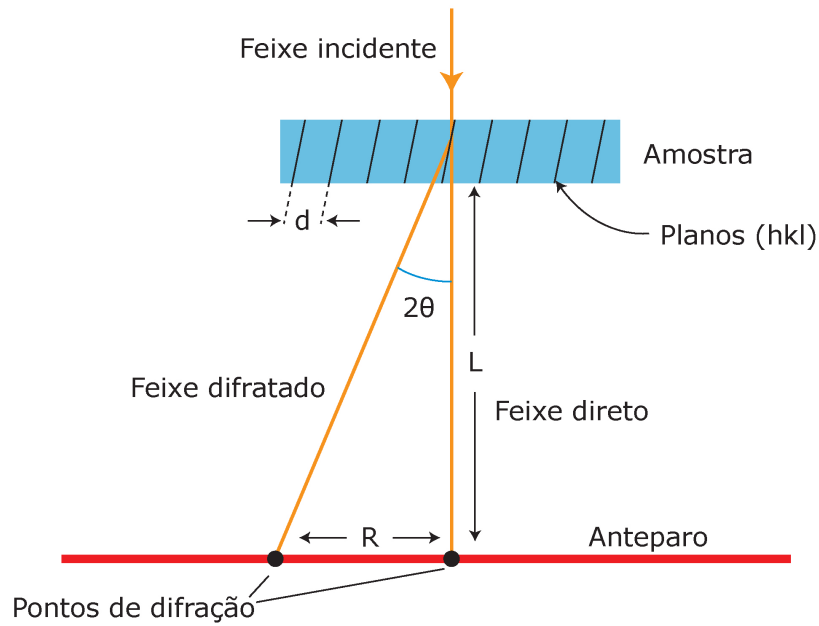


Figura 3.7: Diagrama esquemático da relação entre o espaçamento R de pontos de difração e o comprimento de câmera L .

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \approx 2d_{hkl}\theta \quad (3.3)$$

Associando as equações 3.2 e 3.3, obtemos a relação fundamental para padrões de difração:

$$\frac{R}{L} = \lambda \left(\frac{n}{d_{hkl}} \right) \Rightarrow R \left(\frac{d_{hkl}}{n} \right) = \lambda L \quad (3.4)$$

O termo definido pelo produto λL é conhecido como **constante de câmera** pois os padrões de difração extraídos num dado microscópio são normalmente extraídos numa magnificação específica.

Definindo $d = d_{hkl}/n$, a relação fundamental fica no seguinte formato:

$$Rd = \lambda L \quad (3.5)$$

Com essa relação podemos produzir tabelas de espaçamento interplanar e comparar com distâncias interplanares calculadas para a estrutura cristalina

proposta. A indexação do padrão de difração se dá com a correta correlação dos pontos no padrão com seus respectivos índices de Miller.

Fórmulas para espaçamento interplanar e ângulos entre direções para diferentes estruturas cristalinas assim como o método para indexação podem ser encontrados na referência [25].

Capítulo 4

Síntese de Nanoestruturas

As investigações presentes neste trabalho podem ser divididas em duas fases. A primeira fase envolve a pesquisa em torno da partícula catalisadora do crescimento de Nanotubos de Carbono enquanto a segunda fase envolve o estudo de nanoestruturas formadas sobre superfícies orientadas atômica-mente planas.

4.1 Deposição Química na Fase Vapor Assis- tida por Plasma: Crescimento de Nanotu- bos de Carbono Verticalmente Alinhados

Estruturas nanoestruturadas de Carbono ganharam muito enfoque na pesquisa a partir do advento dos Fullerenos e dos Nanotubos de Carbono - 1985 e 1991 respectivamente.^[26-28] desde então, inúmeros métodos de síntese de Carbono nanoestruturado foram desenvolvidos. Podemos classificar as várias técnicas em três grupos: Ablação por Laser, Descarga por Arco e Deposição Química na Fase Vapor.

A Ablação por Laser foi a primeira técnica utilizada para sintetizar os Fullerenos. É um método baseado na irradiação de um alvo de grafite por laser na presença de um gás inerte. A produção de Fullerenos envolve apenas grafite puro e a substituição do grafite por um compósito de grafite com metais catalisadores permite a produção de Nanotubos de Carbono.

O método de Descarga por Arco consiste na aplicação de uma diferença de potencial em dois eletrodos de grafite ligeiramente afastados -daí a presença do arco voltaico- na presença de um gás inerte. A presença do metal catalisador nos eletrodos de grafite novamente é crucial para a obtenção de Nanotubos de Carbono. Trata-se do método mais apropriado para implementação da síntese em larga escala.

A técnica de Deposição Química na Fase Vapor (*Chemical Vapour Deposition* - CVD) é bastante conhecida na indústria de semicondutores e parece ser a técnica natural para implementação de Nanotubos de Carbono em aplicações comerciais. Em linhas gerais a técnica CVD aplicada a produção de Carbono nanoestruturado consiste na dissociação de um gás - hidrocarboneto ou organometálico - sobre um substrato. A técnica CVD admite incontáveis variações mesmo quando tratamos somente da produção de Carbono nanoestruturado, em particular Nanotubos/Nanofibras de Carbono. Uma delas é de especial importância para o presente trabalho: a Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* - PECVD).^[29-33]

4.1.1 Sistema PECVD

Um sistema CVD é um sistema preparado para deposição ou tratamento de filmes finos. Trata-se de uma técnica padrão na indústria de microeletrônica. A principal diferença da técnica PECVD para um CVD convencional é a presença de um campo elétrico aplicado sobre a amostra. Podemos entender melhor como o ocorre o crescimento de Nanotubos de Carbono verticalmente alinhados subdividindo um sistema PECVD em três partes: controle da atmosfera, aquecimento da amostra e aplicação de campo elétrico. Toda a análise de um sistema PECVD será focada no caso da síntese de Nanotubos de Carbono verticalmente alinhados sobre um substrato.

Controle da Atmosfera

A produção de Nanotubos de Carbono sobre substratos em sistemas CVD exige uma fonte de Carbono gasosa. Em geral a fonte é um hidrocarboneto leve, como por exemplo o Acetileno (C_2H_2) em nosso caso. A dissociação

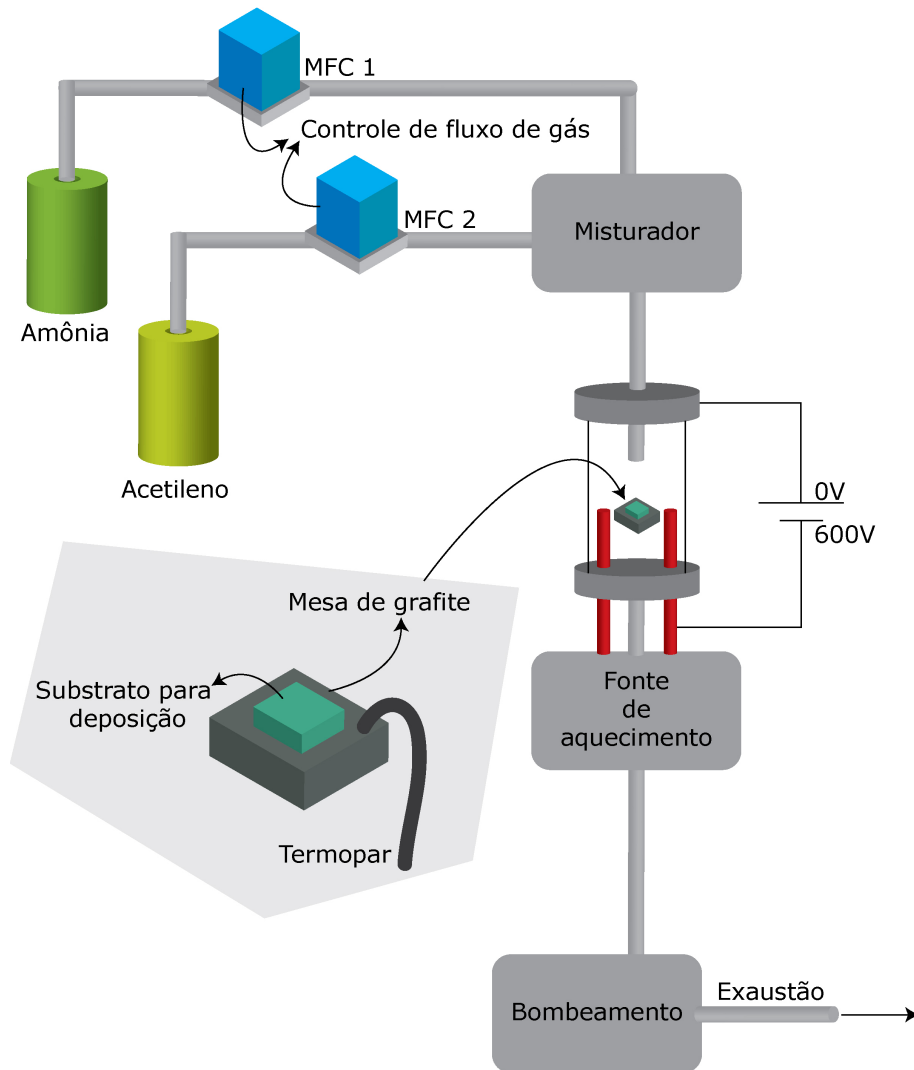


Figura 4.1: Diagrama esquemático do sistema PECVD

da molécula de Acetileno sobre o substrato permite que átomos de Carbono sejam agregados ao substrato formando as estruturas desejadas.

No entanto o excesso de Carbono é indesejável pois produz estruturas como Carbono Amorfo e Grafite. A taxa de fornecimento de Carbono deve ser portanto regulada e isso pode ser feito criando uma atmosfera controlada de um hidrocarboneto misturado a um gás reativo. Uma mistura de Acetileno e Amônia (NH_3) é uma solução adequada. Numa temperatura mais elevada a Amônia dissocia-se e fornece íons bastante reativos que conseguem

controlar o fornecimento de Carbono à amostra. Um ajuste da proporção Acetileno/Amônia consegue produzir uma deposição "limpa", ou seja, sem a presença de estruturas de Carbono indesejadas. Em todas as sínteses de CNT's presente neste trabalho foi utilizada a proporção $C_2H_2 : NH_3 = 40\%$.

O controle da proporção Acetileno/Amônia pode ser feito mediante a injeção controlada dos mesmos com o auxílio de controladores de fluxo de massa (*Mass Flow Controllers - MFC's*) e um sistema de exaustão regulável (observe o diagrama esquemático mostrado na figura 4.1). Ajustando as taxas de entrada e saída dos gases é possível criar uma atmosfera controlada com uma dada proporção Acetileno/Amônia de equilíbrio.

A produção dessa atmosfera exige um pré-ajuste da câmara onde a mesma é criada. Um fator que normalmente prejudica a obtenção desse ambiente controlado é a presença de moléculas de Água adsorvidas na superfície interna da câmara. A eliminação completa de Água no sistema é desejável pois se trata de um fator de difícil controle quando presente. Um aquecimento da câmara em constante bombeamento durante algumas horas serve como pré-tratamento.

Aquecimento Controlado da Amostra

A produção de Nanotubos de Carbono verticalmente alinhados só ocorre no intervalo de temperaturas entre $400^\circ C$ e $800^\circ C$. Além disso sua taxa de crescimento e microestrutura é criticamente dependente da temperatura durante o processo de crescimento. A figura 4.2 mostra o resultado do crescimento em três temperaturas distintas. É nítido que não ocorre a produção de Nanotubos em $300^\circ C$, enquanto em $750^\circ C$ é produzida uma "floresta" de Nanotubos.

Um crescimento uniforme demanda uma fonte de aquecimento estável e um porta-substrato que mantenha a temperatura uniforme em todas as regiões da amostra. O material empregado como porta-substrato aquecedor em nosso caso foi uma peça de grafite pirolítico e o monitoramento da temperatura é feito através de uma ponta de termopar em contato com a superfície superior da peça.

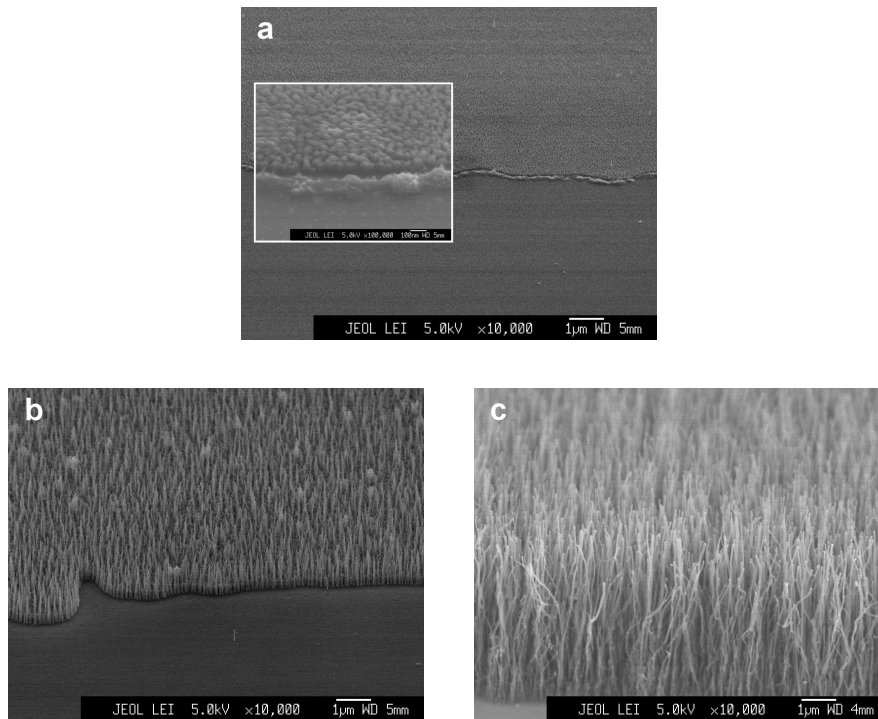


Figura 4.2: Crescimento de estruturas de Carbono em diferentes temperaturas: (a) 300°C , (b) 450°C , (c) 750°C [32]

Aplicação do Campo Elétrico

O grande diferencial da técnica PECVD na produção de Nanotubos de Carbono é justamente a possibilidade de alinhamento das estruturas na direção perpendicular à superfície do substrato. O alinhamento ocorre devido a presença de um campo elétrico na proximidades da superfície do substrato. Existem outras formas de forçar o crescimento dessas estruturas de forma alinhada^[34,35] mas nenhuma com o grau de controle possível num sistema PECVD.^[36]

A aplicação do campo elétrico ocorre devido a uma diferença de potencial aplicada entre o substrato e a carcaça da câmara. Enquanto a carcaça é aterrada ($V = 0V$), um potencial de aproximadamente $-500V$ é aplicado no substrato. A queda de potencial ocorre somente a partir de alguns milímetros acima da superfície do substrato e um forte campo elétrico perpendicular à superfície é criado (campos elétricos de magnitude da ordem de

$10^5 V/m$). O processo de alinhamento não é de fato bem compreendido, o mais provável é que a partícula catalisadora do Nanotubo se comporte como um dipolo elétrico na presença do campo e se mantenha alinhada à medida que o crescimento do Nanotubo ocorre. Note que o uso desse artifício torna o sistema em questão uma espécie de *sputtering* pois os cátions da atmosfera presente são inevitavelmente acelerados em direção à amostra e é preciso cuidado devido a possível corrosão por bombardeamento de íons.

4.1.2 Preparação do Substrato e das Partículas Catalisadoras

Os Nanotubos de Carbono exigem um substrato, no qual são crescidos, e de "sementes": nanopartículas catalisadoras.

Não há muitas restrições ao tipo de substrato adequado ao crescimento de Nanotubos, basicamente deve ser um material que resista às temperaturas típicas do crescimento. Já em relação às partículas catalisadoras, estas devem ser de metais que facilitam a difusão de Carbono, os mais comuns sendo: Níquel, Ferro, Cobalto ou ligas desses elementos com outros metais. Caso o substrato apresente interdifusão facilitada com o metal catalisador, é necessária a deposição de uma barreira de difusão entre os dois elementos.

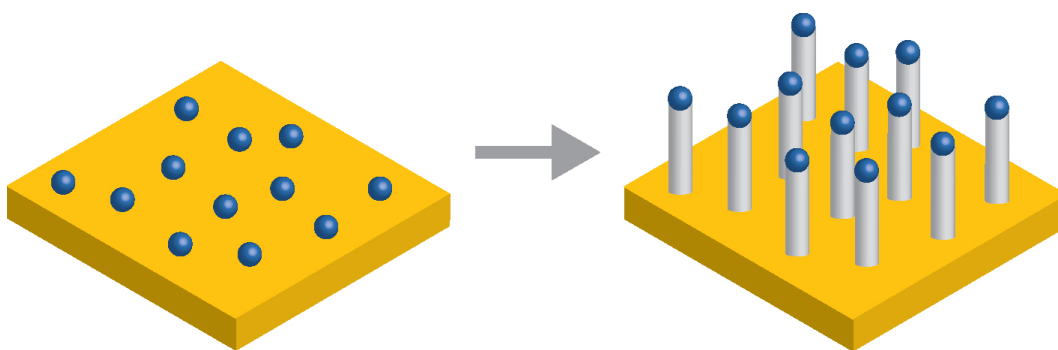


Figura 4.3: Crescimento do tipo de *top growth*. Cada partícula gerada pelo tratamento térmico de um filme fino do metal catalisador origina um Nanotubo de Carbono contendo uma única partícula metálica na ponta.

O processo de síntese das nanopartículas catalisadoras envolve primeiramente a deposição de um filme fino do metal/liga escolhida. A espessura

do filme delimita o tamanho médio da partículas geradas e posteriormente o diâmetro médio dos Nanotubos de Carbono produzidos. No presente trabalho os filmes finos são todos depositados via evaporação com espessura monitorada por uma balança de quartzo. O substrato com filme fino é então levado ao sistema PECVD para tratamento térmico imediatamente antes do crescimento dos Nanotubos de Carbono. O filme metálico coalesce durante o tratamento térmico e forma inúmeras "ilhas" sobre o substrato. Estas são as nanopartículas catalisadoras. Cada partícula recebe Carbono proveniente da atmosfera presente e, a partir do momento que está saturada desse elemento, expulsa-o na parte inferior fomentando a formação de paredes gráficas que originam os tubos. A partícula se mantém no topo das estruturas até o final do processo de crescimento (crescimento do tipo "*top growth*").

4.2 Modos de Crescimento em Filmes Finos Epitaxiais

Uma deposição de átomos sobre um substrato cristalino feita de forma suficientemente lenta na presença de um ambiente extremamente controlado (ultra-alto vácuo) é considerado como um crescimento ou deposição física de filme fino que pode ser epitaxial. Nesse tipo de crescimento, a organização dos átomos depositados sobre um substrato cristalino depende intimamente da afinidade química e da proximidade do parâmetro de rede entre elementos depositados e substrato.

Quando ocorre forte afinidade química e proximidade do valor do parâmetro de rede, a tendência é que o crescimento ocorra por formação de camadas de forma uniforme. Esse tipo de formação é conhecido por crescimento camada por camada ou modo de crescimento Franck-van der Merwe^[37]. Nas figuras 4.4(a), 4.4(b) e 4.4(c) temos desenhos esquemáticos da evolução desse tipo de crescimento. Na figura 4.4(a) observa-se o início da formação da primeira monocamada. A características da afinidade química e casamento do parâmetro de rede são tais que todo átomo depositado sobre a superfície tente se organizar de forma a reproduzir a estrutura cristalina da mesma. Vários platôs são formados ao longo da superfície até que a monocamada seja

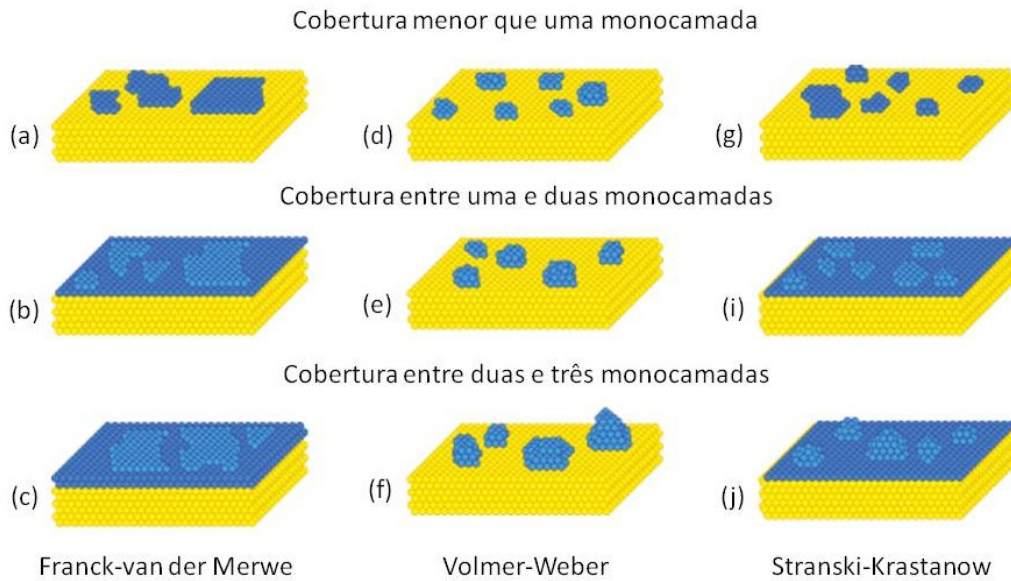


Figura 4.4: Modos de crescimento de filmes finos epitaxiais. Modo Franck-van der Merwe: crescimento camada por camada. Modo Volmer-Weber: crescimento por ilhas. Modo Stranski-Krastanow: crescimento por camadas e ilhas.

completamente preenchida. O processo de crescimento se repete para todas as monocamadas posteriores como pode ser observado nas figuras 4.4(b) e 4.4(c).

O modo de crescimento diametralmente oposto ocorre no caso em que há baixa afinidade química entre átomos depositados e átomos do substrato, assim como respectivos parâmetros de rede discrepantes entre si. Considerando os elementos como metais, naturalmente haverá uma auto-afinidade para os elementos depositados propiciando uma evolução da deposição conhecida como crescimento por ilhas, ou modo de crescimento Volmer-Weber^[38]. As figuras 4.4(d), 4.4(e) e 4.4(f) ilustram a evolução desse tipo de crescimento. A figura 4.4(d) mostra a formação das primeiras ilhas. Com uma taxa de deposição uniforme ao longo da superfície, a tendência é que não haja uma variação grande do diâmetro médio de cada ilha. À medida que a deposição evolui, não ocorre formação de monocamadas completas como no caso do crescimento Franck-van der Merwe. Cada ilha passa a capturar mais elementos depositados de forma a aumentar seu diâmetro médio como mostras as

figuras 4.4(e) e 4.4(f).

Obviamente há inúmeras situações em que a afinidade entre elementos é intermediária. É possível também que na tendência de organização dos átomos depositados ocorra uma competição entre afinidade química e proximidade de parâmetro de rede. Essa situação intermediária resulta em um crescimento misto de camadas e ilhas conhecido como crescimento Stranski-Kratanow. As figuras 4.4(g), 4.4(i) e 4.4(j) mostram a evolução desse tipo de crescimento na situação em que apenas uma monocamada é completamente formada e posteriormente ocorre a evolução das ilhas isoladamente. Esse exemplo pode ser observado quando por exemplo há conflito de tamanho do parâmetro de rede e à medida que a ilha cresce há uma conformação do mesmo.^[39]

Capítulo 5

Ferromagnetismo em Nanopartículas de Pd/Co Encapsuladas em Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados

A síntese de CNTs ^[27-29] abriu um vasto campo de possibilidades para a produção de dispositivos que podem fazer uso da geometria e do tamanho de nanoestruturas. Um dos desafios é a produção de metais encapsulados em CNTs que poderiam ser utilizados em diversas aplicações onde uma terminação condutora e/ou magnética é necessária. ^[40] Normalmente metais de transição $3d$ (por exemplo Fe, Co e Ni) são usados como catalisadores para a formação de CNTs por PECVD. ^[40,41] No entanto, a oxidação dessas partículas ou a formação de carbetos podem degradar suas propriedades ao longo do tempo. Dessa forma, a incorporação de metais nobres nessas nanopartículas seria interessante para aplicação em dispositivos. Diversos grupos já realizaram o crescimento de CNTs terminados por partículas bimetálicas (por exemplo FePt e PdCo). ^[41,42]

Nanopartículas bimetálicas com Paládio são objetos de estudo pertinentes nesse contexto visto que Pd é quimicamente estável e pode formar estruturas ferromagnéticas. ^[3,4,43] A introdução de pequenas quantidades de metais de transição $3d$, por exemplo *Fe*, *Co* e *Ni*, em Paládio pode estabilizar

ferromagnetismo.^[20] Recentemente Fujita *et al.*^[42] reportaram o crescimento de CNTs terminados em nanopartículas de PdCo. Neste trabalho, foram crescidos Nanotubos de Carbono verticalmente alinhados com nanopartículas de PdCo encapsuladas no topo. A técnica de síntese utilizada foi Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD).

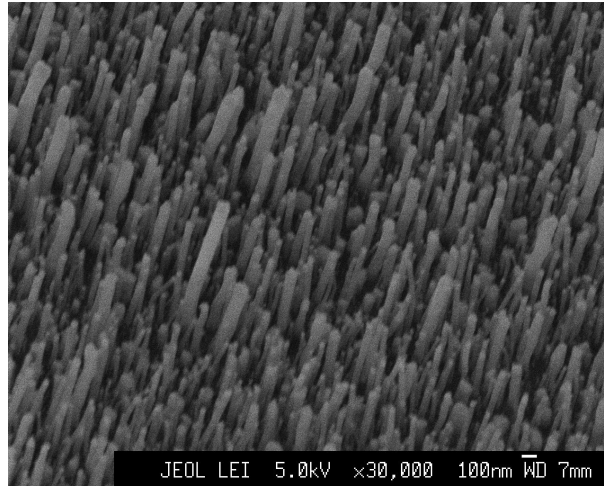


Figura 5.1: Imagem típica de uma floresta de Nanotubos de Carbono verticalmente alinhados ao substrato. [32]

5.1 Crescimento das Nanoestruturas de Pd/Co por PECVD

Inicialmente depositamos um filme fino de $Pd(5nm)/Co(5nm)$ por evaporação sobre um substrato de Si recoberto com SiO_2 nativo. Essa amostra foi colocada sobre uma pequena mesa de grafite dentro da câmara PECVD. Todo o processo de crescimento foi mantido sob vácuo por uma bomba mecânica rotatória após uma pressão base de 8×10^2 mbar. A mesa foi aquecida localmente até a temperatura de $500^\circ C$ na presença de Amônia (NH_3) numa taxa de 200 sccm (sccm = centímetro cúbico por minuto padrão), alcançando a pressão de 2,5 mbar. Monitoramos a temperatura com um termopar posto sobre a mesa. Utilizando controladores de fluxo de massa (MFCs) podemos controlar/monitorar a taxa de fluxo de gás injetado na câmara diretamente

sobre a amostra por um tubo metálico aterrado. Sob essas condições, o filme de Pd/Co se aglomera em nanopartículas adequadas para catalisar o crescimento de CNTs. A mesa de grafite foi então submetida a uma tensão negativa de $-600V$ ao mesmo tempo que Acetileno (C_2H_2) foi injetado numa taxa de 60sccm. Um plasma de Acetileno+Amônia foi gerado com uma corrente de íons de 100mA. Após a injeção de Acetileno ocorreu o crescimento de fato dos CNTs e durante esse processo a temperatura no substrato foi mantida a $600^\circ C$. O tempo de deposição desse trabalho foi de 30 minutos. Após esse processo temos por toda a superfície uma "floresta" homogênea de CNTs verticalmente alinhados ao substrato conforme podemos observar na micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostrada na figura 5.1. Nessa micrografia não é possível observar as partículas de Pd/Co no topo dos CNTs.

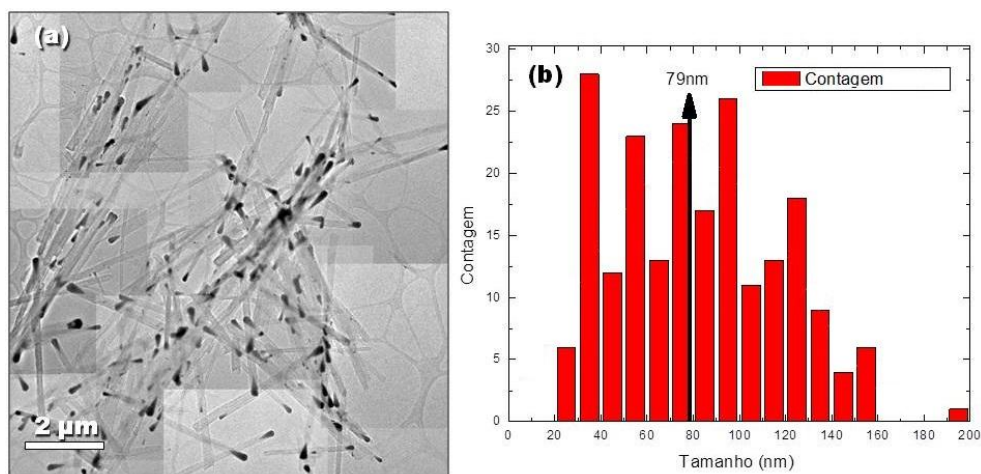


Figura 5.2: (a) Composição de 16 micrografias de TEM de aproximadamente $3 \times 3 \mu m^2$, constituindo uma visão panorâmica de vários CNTs, todos indicando uma partícula na ponta. (b) Histograma do diâmetro das partículas (seção transversal ao eixo do tubo). O diâmetro médio é de $(79 \pm 30) nm$.

Os CNTs foram retirados do substrato por raspagem e colocados sobre uma grade de transmissão para serem analisados por TEM. Essa amostra foi analisada por um TEM modelo 300kV JEM no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS. Na figura 5.2(a) podemos observar vários CNTs distribuídos sobre uma película fina de Carbono amorfo depositado sobre a

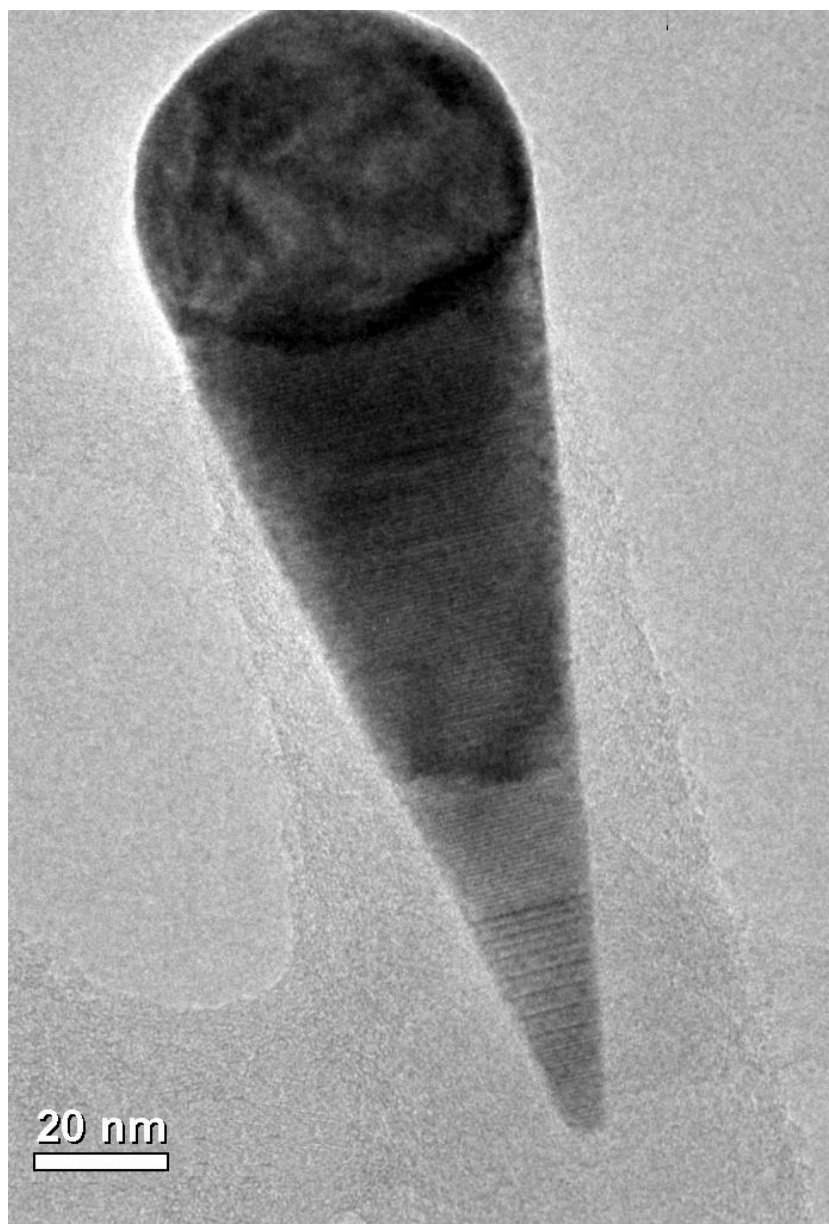


Figura 5.3: Micrografia TEM de alta resolução de uma única nanopartícula de PdCo em forma de gota. As nanopartículas são compostas por um caroço aproximadamente esférico seguido de uma cauda cônica envolvidas pela estrutura tubular de múltiplas paredes do CNT. Na cauda cônica as franjas perpendiculares ao eixo do CNT sugerem uma orientação cristalográfica entre a partícula e as paredes gráficas do Nanotubo.

grade de transmissão. Essa película serve de suporte mecânica para nossa amostra.

A distribuição de tamanho dos CNTs e das nanopartículas do topo mostra-se razoavelmente uniforme e o diâmetro médio das nanopartículas calculado com base no histograma mostrado na figura 5.2 é de $(79 \pm 30)nm$. O comprimento dos CNTs é de $(3,1 \pm 0,7)\mu m$ e a densidade de CNTs sobre todo o substrato é estimada em $(6 \times 10^9 cm^{-2})$. É notório que todos os CNTs possuem sua nanopartícula de PdCo em forma de gota localizada no topo. Trata-se de uma amostra bastante homogênea.

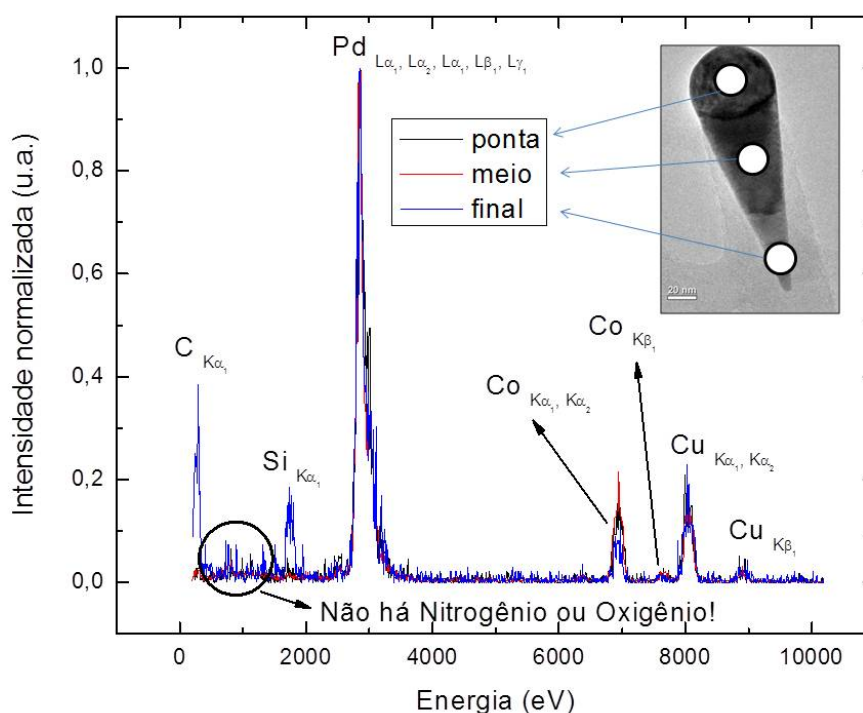


Figura 5.4: Espectro de EDS de três diferentes regiões da partícula mostrando o sinal de Pd e de Co. O sinal de Cu e C são provenientes da grade de transmissão.

Uma micrografia de alta resolução de uma nanopartícula isolada é apresentada na figura 5.3. Podemos notar que esta se encontra completamente encapsulada dentro do CNT. Essa imagem foi feita com o caroço da partícula alinhado ao longo do eixo de zona [001]. Não é possível observar franjas de-

vido a planos orientados devido a espessura do caroço da partícula, cerca de 60nm . Todas as partículas têm a mesma razão de aspecto 3 : 1 e exibem um caroço aproximadamente esférico com uma cauda cônica, ambos cristalinos. Provavelmente há uma orientação cristalográfica definida entre o caroço e a cauda visto que, quando alinhamos o caroço segundo um eixo de zona, diversas franjas devido a planos orientados são observadas na cauda. O fato das franjas da cauda estarem dispostas de forma perpendicular ao eixo do CNT sugere uma orientação cristalográfica preferencial entre ambos.

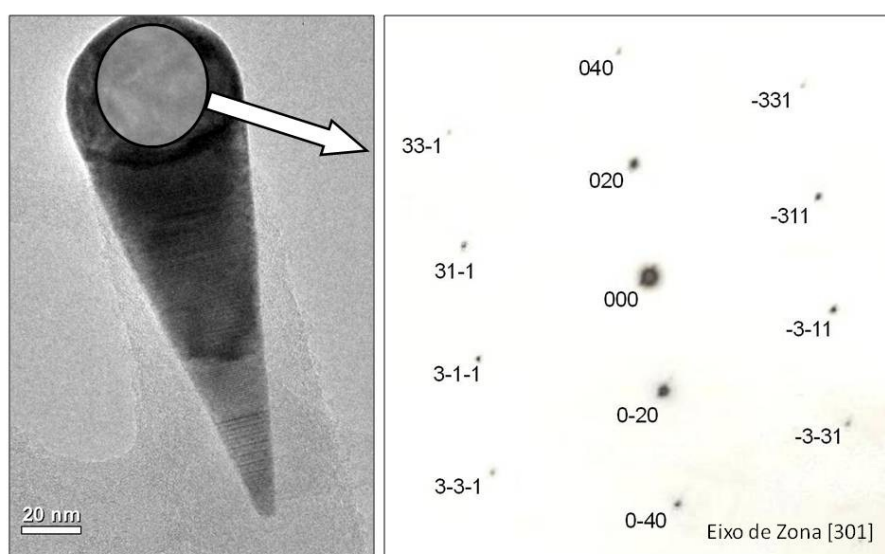


Figura 5.5: Padrão de difração de elétrons tomado no centro da partícula alinhada ao longo do eixo de zona $[301]$ mostrando uma estrutura bastante próxima ao Pd fcc *bulk*.

O perfil químico da partícula pode ser determinado com uma análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS) com resolução espacial, técnica presente no equipamento TEM utilizado. A figura 5.4 mostra o espectro EDS de três regiões da partícula e indica uma concentração de Pd em relação a Co aproximadamente constante. Nenhum traço de Oxigênio ou Nitrogênio foi encontrado.

Na figura 5.5 temos uma Difração de área selecionada (SAD) do caroço no eixo de zona $[301]$ mostrando uma estrutura cristalográfica do tipo fcc próxima ao Pd *bulk*. A determinação da estrutura é possível após análise

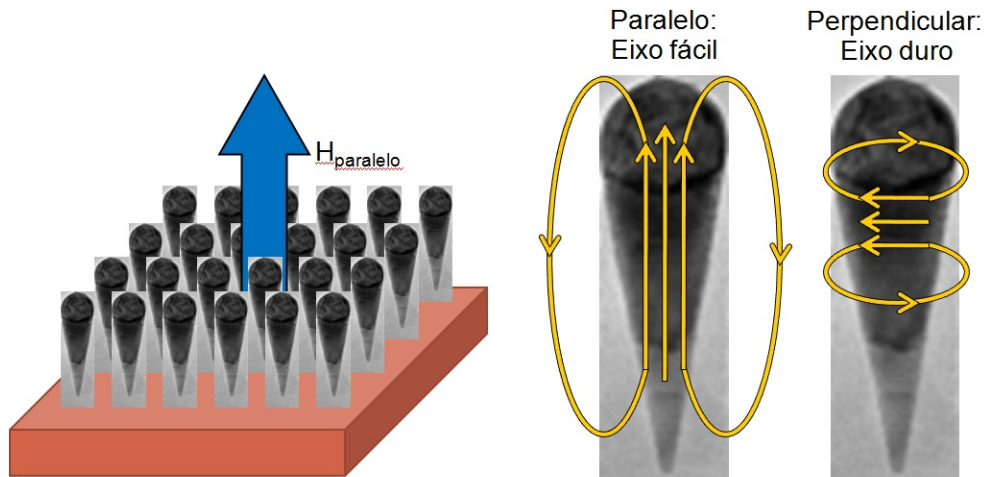


Figura 5.6: diagrama esquemático da aplicação do campo magnético. As linhas orientadas amarelas representam um esboço das linhas de campo magnético geradas pela magnetização da partícula quando submetidas a um campo magnético externo paralelo e perpendicular ao eixo dos Nanotubos. A anisotropia de forma da partícula implica no eixo fácil de magnetização na direção paralela aos Nanotubos.

comparativa com um banco de dados. A estrutura cristalina da cauda é a mesma do carço.

O comportamento magnético global e possíveis mecanismos de reversão da magnetização analisados por Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM). Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente com campos magnéticos aplicados perpendicular e paralelamente ao eixo dos CNTs. Na figura 5.7 pode ser visto uma típica curva de histerese ferromagnética com um momento magnético médio de saturação de $3,5 \times 10^{-4} emu$ e um campo coercivo de aproximadamente $100 Oe$ para ambas as orientações. Uma pequena diferença na forma da curva para campos paralelo e perpendicular ao eixo dos CNTs que pode ser atribuída à anisotropia magnética uniaxial da amostra, referente às anisotropias de forma e cristalina das partículas de PdCo. Esse comportamento anisotrópico é desejável por exemplo em mídias de armazenamento magnético. Para uma melhor determinação do campo de saturação, a derivada segunda (d^2m/dH^2) da magnetização (destaque na figura 5.7) mostra que para campos acima de $1500 Oe$ não há alteração na curvatura,

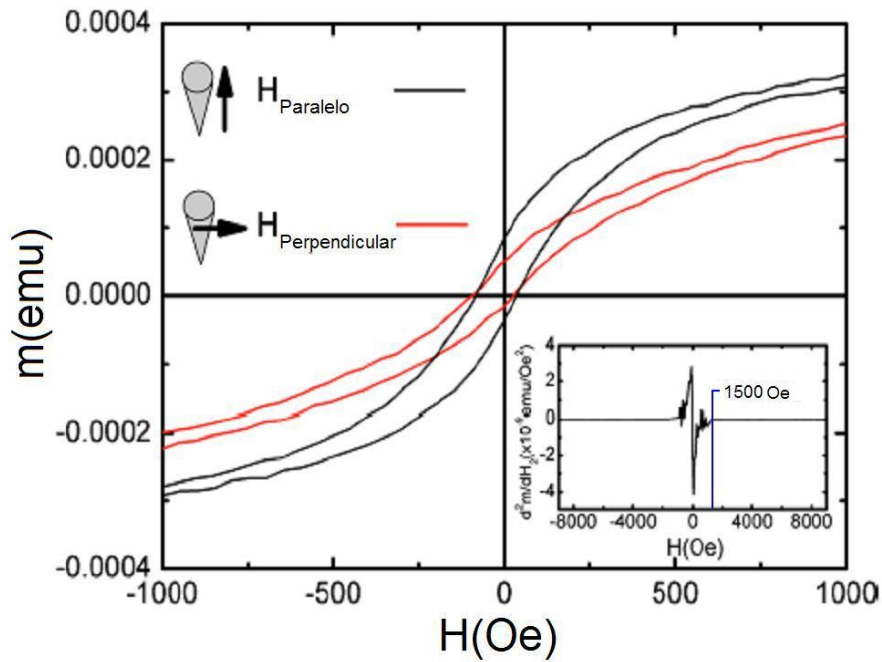


Figura 5.7: Magnetização como função do campo magnético aplicado para as partículas de *PdCo*. Note a diferença no formato da curva para campos aplicados perpendicular ou paralelamente ao eixo dos CNTs. Uma pequena coercividade de aproximadamente 100 *Oe* também pode ser observada. O destaque mostra a derivada segunda da magnetização paralela, na qual pode ser inferido um campo de saturação de 1500 *Oe*.

portanto qualquer resposta magnética acima desse valor é devido apenas a um comportamento paramagnético residual. Devemos destacar que na remanência as nanopartículas retêm apenas 25% da magnetização total em ambas as direções, fato não esperado para uma nanopartícula de domínio único com perfeita anisotropia uniaxial. Este fato pode ter origem numa estrutura de domínios magnéticos favorecidas pelo tamanho das nanopartículas ($\sim 100nm$), interações magnéticas dipolares (não consideradas neste trabalho) ou simples superparamagnetismo.

Medidas de magnetização simples sempre fornecem o comportamento global da amostra. De forma a confirmar as contribuições de Pd e Co para a magnetização total, medidas de XMCD foram realizadas. Essas foram feitas nas linhas de luz SGM (ao longo das bordas L_2 e L_3 do Co) e SXS (bor-

das L_2 e L_3 do Pd) do LNLS* (Campinas, SP) no modo de detecção *Total Electron Yield*. As medidas foram realizadas com polarização circular fixa e campo magnético de $+8000Oe$ e $-8000Oe$ para cada energia do fóton de raio-x medido.^[44] A polarização circular foi obtida coletando a porção inferior da radiação síncrotron emitida pelos dipolos, dessa forma conseguimos 65% dos fótons incidentes com polarização circular.

5.2 Observação de Ferromagnetismo em Nanopartículas de PdCo Encapsuladas em Nanotubos de Carbono

Nas figuras 5.8(a) e 5.8(b) os espectros de absorção e a diferença XMCD para ambas as bordas atômicas L são mostradas. A contribuição individual do Co e do Pd para o estado de magnetização do material é determinada pelas regras de soma do XMCD^[17-19], essas nos permitem inferir diretamente os momentos orbital e de spin dos átomos. De acordo com essas regras para as bordas L2 e L3, os momentos podem ser obtidos respectivamente de $m_{orb} = -4q(10 - n)/3r$ e $m_{spin} = -(6p - 4q)(10 - n)/r$, onde q é a área integrada do sinal XMCD sob as duas bordas L2 e L3, p é a área integrada do sinal XMCD sob a borda L3 e r é a soma das áreas integradas de todo o espectro de absorção para campos magnéticos positivo e negativo. O valor n é o número de ocupação na banda 3d para Cobalto e 4d para Paládio.

A tarefa de medir r de forma confiável é extremamente difícil dentro das condições experimentais que possuíamos. Pudemos somente determinar a razão $m_{orb}/m_{spin} = 2q/(9p - 6q)$, que pode ser determinado diretamente do cálculo de p e q . Encontramos $m_{orb}/m_{spin} = (0,12 \pm 0,05)$ para o Cobalto e $m_{orb}/m_{spin} = (0,07 \pm 0,05)$ para o Paládio. Esses valores devem ser comparados a 0,099 para o Cobalto *bulk*^[19] e 0,09 para filmes de Paládio^[45], o que indica que nanopartículas magnéticas com propriedades próximas à PdCo *bulk* foram formadas. Desta forma o caráter magnético do Paládio se deve à sua presença numa liga de Cobalto, provavelmente possuindo momento

*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

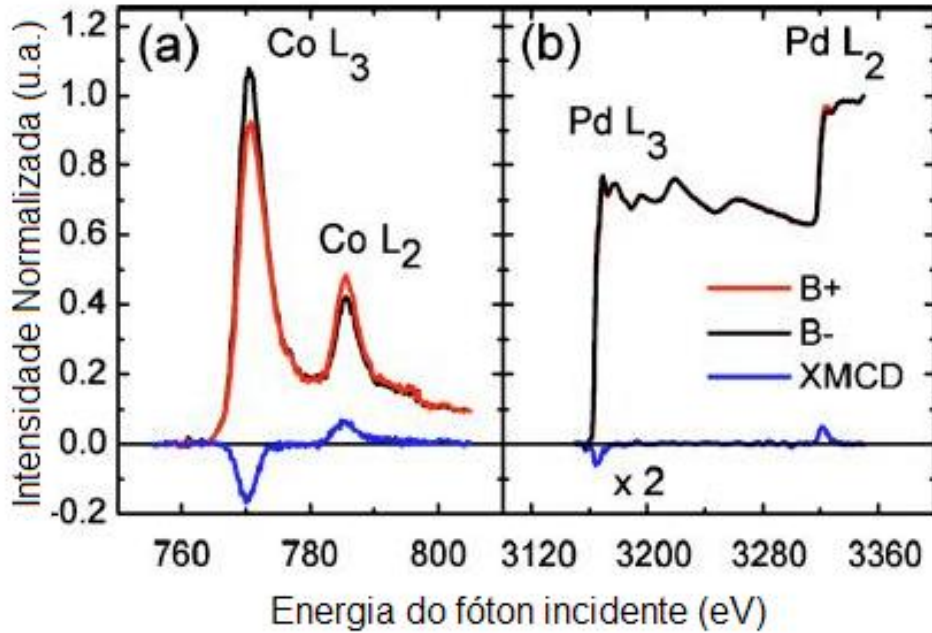


Figura 5.8: Espectro normalizado de absorção de raios-x das bordas $L_{2,3}$ do Cobalto (a) e do Paládio (b) das nanopartículas de PdCo encapsuladas nos CNTs. Em ambos os espectros uma linha de base linear foi subtraída. Na parte inferior a diferença das curvas normalizada pelo grau de polarização circular é mostrada, da qual a razão m_{orb}/m_{spin} para ambos os átomos foi determinada: $(m_{orb}/m_{spin})_{Co} = (0,12 \pm 0,05)$ e $(m_{orb}/m_{spin})_{Pd} = (0,07 \pm 0,05)$.

magnético induzido pelos átomos de Cobalto.

Este trabalho pode auxiliar possíveis aplicações de CNTs associados à nanopartículas magnéticas. Nanotubos orientados e regularmente espaçados terminados por nanopartículas magnéticas podem ser utilizados em mídias de armazenamento magnético, onde a anisotropia de forma seria extremamente importante para carregar informação magnética. Poderíamos também imaginar esse material como injetores de elétrons spin polarizados, nesse caso elétrons seriam conduzidos ao longo do CNT e a nanopartícula orientaria os spins dos elétrons. ^[46]

5.3 Influência do Conteúdo de Cobalto no Ferromagnetismo em Nanoestruturas de PdCo

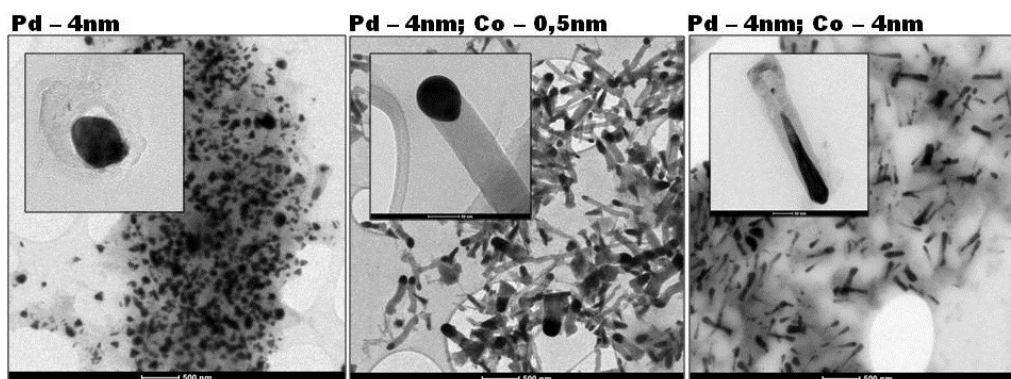


Figura 5.9: Micrografias de TEM de três amostras com proporção de Pd/Co distintas: $Pd-4nm/Co-0nm$, $Pd-4nm/Co-0,5nm$ e $Pd-4nm/Co-4nm$. Note que basta uma pequena presença de Cobalto para haver formação de CNT. A proporção em espessura 1:1 parece maximizar a anisotropia de forma da partícula catalisadora.

A presença de Ferro, Cobalto ou Níquel como metal catalisador é essencial para o crescimento de uma amostra homogênea de CNT's verticalmente alinhados sobre uma superfície. A quantidade de metal também influencia bastante na qualidade da síntese. Não há crescimento de CNT's tanto na falta quanto no excesso de metal catalisador. A figura 5.9 mostra micrografias TEM de uma série de crescimento de CNT's em função da proporção Pd/Co na partícula. Nas três amostras uma espessura de Paládio de $4nm$ foi depositada sobre um substrato de Si/SiO_2 . Em uma das amostras não foi depositado Cobalto, enquanto nas outras duas amostras houve a deposição de espessuras de Cobalto correspondentes a $0,5nm$ e $4nm$. Um filme metálico com espessura a partir de $10nm$ impede a formação de CNT's, por isso a proporção $Pd-4nm/Co-4nm$ foi escolhida como situação limite. Após o crescimento as amostras foram raspadas e depositadas em filmes de Carbono próprios para análise por TEM. As micrografias das partículas isoladas permitem uma visualização mais detalhada da morfologia das partículas. É possível observar que não há formação de CNT's quando se utiliza so-

mente Paládio como catalisador ($Pd - 4nm/Co - 0nm$), consegue-se apenas partículas aproximadamente esféricas encapsuladas por Carbono. Uma pequena quantidade de Cobalto ($Pd - 4nm/Co - 0,5nm$) já é suficiente para o crescimento de CNT's. Uma quantidade maior de Cobalto na proporção força um alongamento da partícula ao longo da cavidade do CNT, o que nos referimos como anisotropia de forma da partícula catalisadora. Aparentemente a uma proporção 1 : 1 em espessura para Paládio e Cobalto tende a maximizar a anisotropia de forma da partícula.

O foco da investigação neste ponto foi a análise do comportamento magnético da partícula catalisadora, torna-se importante portanto uma magnetometria média das amostras. A figura 5.10 mostra medidas de VSM das amostras antes de serem raspadas e analisadas por TEM, trata-se de curvas de magnetização das amostras logo após o crescimento por PECVD. A figura 5.10(a) mostra a curva de magnetização referente à amostra $Pd - 4nm/Co - 0nm$. Há um comportamento ferromagnético aparente (não necessariamente atribuído à nanopartícula), no entanto não é possível identificar anisotropia magnética. O VSM da amostra $Pd - 4nm/Co - 0,5nm$ é mostrado na figura 5.10(b) e indica um comportamento magnético semelhante. Na curva de magnetização da figura 5.10(c) podemos finalmente detectar evidente comportamento ferromagnético e anisotropia magnética. Conforme esperado, foi encontrado um eixo de fácil magnetização paralelo ao eixo dos CNT's. Para essa configuração de campo magnético externo aplicado foi encontrado um campo remanente $H_r \sim 600 Oe$ e um campo de saturação $H_{sat} \sim 6000 Oe$. O eixo duro de magnetização por sua vez apresentou campo remanente $H_r \sim 150 Oe$ e campo de saturação $H_{sat} \sim 10000 Oe$. Assim como uma maximização da anisotropia de forma, a proporção 1 : 1 em espessura de Pd/Co indica uma maximização da anisotropia magnética. As medidas de VSM foram realizadas pelo grupo de pesquisa do Professor Kléber Pirola do Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp.

Um fato interessante é notado quando analisamos CNT's - e portanto partículas - isoladas da amostra $Pd - 4nm/Co - 4nm$: a maioria das partículas catalisadoras se apresentam como monocristais de Pd/Co. Na figura 5.11(a) temos uma imagem de campo claro de um CNT isolado. Esse tipo de imagem maximiza o contraste de massa/espessura observado. Na figura 5.11

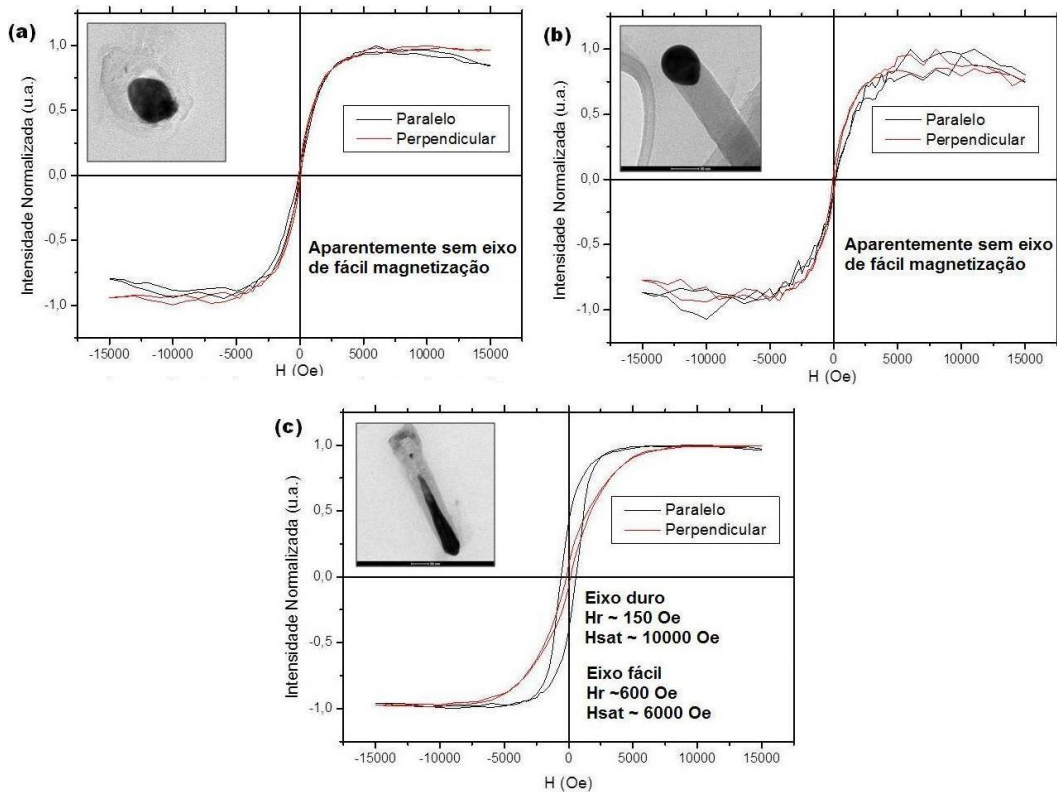


Figura 5.10: Nas imagens (a), (b) e (c) temos as curvas de magnetização obtidas por VSM das proporções referentes à $Pd - 4nm/Co - 0nm$, $Pd - 4nm/Co - 0,5nm$ e $Pd - 4nm/Co - 4nm$. Aparentemente não há anisotropia magnética em (a). Em (b) não é observada mudança no comportamento magnético em relação a (a) mesmo com uma pequena anisotropia de forma na partícula catalisadora. Tanto em (a) quanto em (b) o campo remanente é inferior a $60 Oe$. Em (c) verificamos o papel crucial da presença de Cobalto para o comportamento ferromagnético, anisotropia magnética e de forma.

(b) temos uma imagem de campo escuro do mesmo CNT e na figura 5.11(c) temos o padrão de difração correspondente. Não há muita liberdade de rotação da amostra dentro do TEM ($< 20^\circ$), é necessário analisar inúmeros CNT's isolados para encontrar algum em particular que esteja suficientemente próximo a um alinhamento com um eixo de zona baixo o suficiente para tornar a tarefa de indexação possível. A figura 5.11(c) mostra que esse

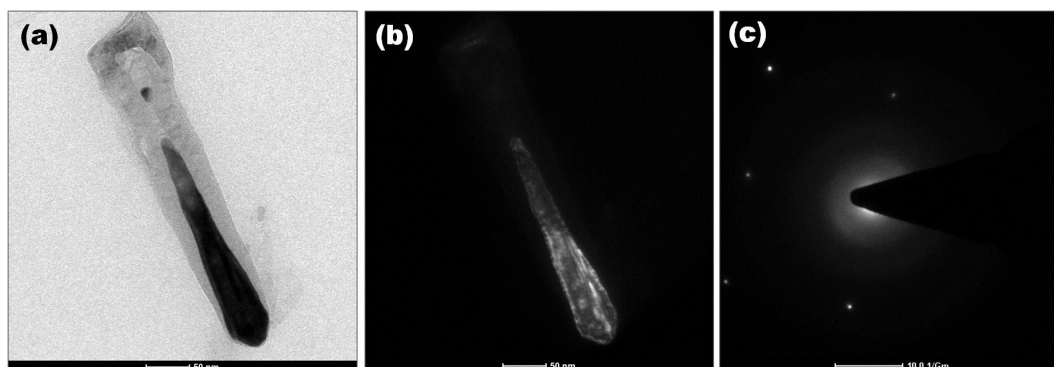


Figura 5.11: (a) Imagem de campo claro de um único CNT com sua partícula de Co/Pd encapsulada; (b) Imagem de campo escuro da mesma partícula. Nessa imagem podemos identificar um único monocristal de uma liga de Co/Pd. (c) Padrão de difração da partícula orientado na direção [100].

CNT em particular estava apropriadamente próximo a um alinhamento com o eixo de zona mais baixo possível: (100). Após preciso alinhamento da amostra em relação ao feixe eletrônico e utilizando um dos feixes difratados, a imagem da figura 5.11(b) foi gerada. A iluminação praticamente uniforme mostra que toda a partícula encontra-se na forma de um único monocristal, provavelmente uma liga de PdCo onde a estrutura *fcc* do Paládio foi preservada. Em várias outras partículas foi possível fazer análise semelhante, sem no entanto ser possível a indexação do padrão de difração correspondente. Esse resultado demonstra um crescimento bastante homogêneo relativo à produção de partículas monocristalinas ferromagnéticas.

A espectroscopia XMCD nas bordas L_3 e L_2 do Paládio é coerente com os resultados referentes ao comportamento magnético global das amostras obtidos por VSM. Não são observados os picos referentes às bordas L na figura 5.12(a), referente à amostra $Pd - 4nm/Co - 0nm$, uma evidência clara de que não há Paládio ferromagnético. Resultado semelhante foi obtido com a amostra $Pd - 4nm/Co - 0,5nm$. Na figura 5.12(b) temos o espectro XMCD da amostra $Pd - 4nm/Co - 4nm$. Os picos L_3 e L_2 são evidentes. Não foi possível determinar o momento magnético orbital e de spin por átomo de Paládio para essa amostra devido ao alto nível de ruído do sinal. Uma hipótese para a má qualidade do espectro XMCD é a quantidade ínfima de

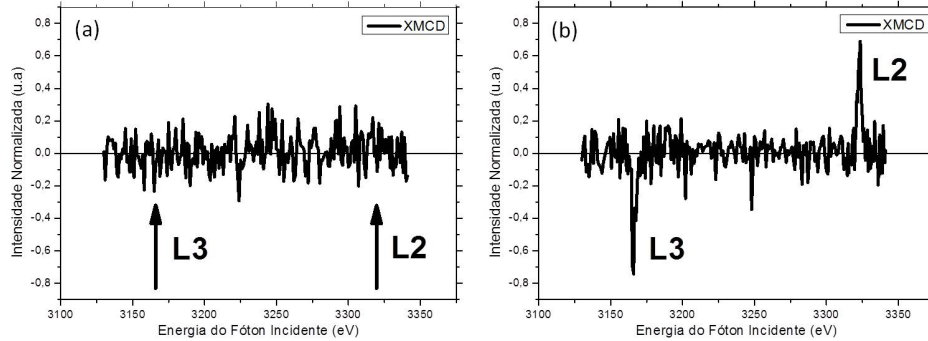


Figura 5.12: (a) Espectro XMCD da amostra $Pd - 4nm/Co - 0nm$. A ausência dos picos referentes às bordas L_3 e L_2 mostra de forma categórica que não há comportamento ferromagnético referente aos átomos de Paládio da amostra. Os resultados XMCD da amostra $Pd - 4nm/Co - 0,5nm$ é bastante semelhante. (b) Espectro XMCD da amostra $Pd - 4nm/Co - 0nm$. O ferromagnetismo devido ao Paládio é evidente. A razão m_{orb}/m_{spin} foi estimada entre 0,00 e 0,04.

material presente para análise. Após inúmeras medidas foi possível extrair um espectro XMCD médio com alguma informação quantitativa. Somente a estimativa de uma faixa de valores entre 0,00 e 0,04 para a razão m_{orb}/m_{spin} do Paládio foi determinada: $(m_{orb}/m_{spin})_{Pd} = (0,00 - 0,04)$. De qualquer forma é importante frisar que vê-se claramente no XMCD a impressão digital típica de comportamento ferromagnético para os átomos de Paládio: pico de intensidade negativa ao longo da borda L_3 com correspondente pico de intensidade positiva ao longo da borda L_2 .

Capítulo 6

Estudo do Comportamento Magnético de Nanoestruturas Metálicas sobre Au(110)

6.1 Momento Orbital Gigante em Nanoestruturas de Cobalto sobre Au(110)

Quando nanopartículas são formadas em uma superfície, espera-se uma mudança no número de coordenação médio dos átomos das mesmas, visto que, em sistemas de baixa dimensionalidade, a proporção de átomos no volume em relação aos átomos na superfície cai drasticamente. Um efeito magnético anômalo em particular pode ser observado: o crescimento exagerado do momento magnético orbital por átomo - momento orbital gigante. Esse efeito foi indubitavelmente determinado por *Gambardella et al*^[7] utilizando XMCD, demonstrando a relevância dessa técnica de análise para o estudo de propriedades magnéticas de sistemas ultra-reduzidos - até mesmo em escala sub-nanométrica.

Neste trabalho visamos a produção e a análise das propriedades magnéticas e estruturais de sistemas constituídos de Cobalto com baixa dimensionalidade sobre superfícies de Au(110) atômica e planas.

6.1.1 Crescimento de Nanoestruturas de Cobalto por Evaporação por Feixe de Elétrons

Para a realização de nosso estudo, produzimos camadas de *Co* sobre uma superfície de Au(110) pelo método de evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*) dentro de uma câmara de crescimento acoplada a uma câmara de análise (figura 6.1).^[44] A pressão de base da câmara de crescimento é inferior a $2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. Antes da deposição de *Co*, a superfície de Au(110) foi submetida a vários ciclos de *sputtering* na presença de Argônio (15 minutos a $1,5 \text{ KeV}$ seguidos de 30 minutos a $1,0 \text{ KeV}$) e *annealing* (20 minutos a 750 K) para garantir um perfeito ordenamento da superfície. É conhecido que a superfície de Au na direção (110) se reordena numa geometria conhecida como *missing row*. O resultado desse tratamento é verificado *in situ* com a análise do padrão LEED formado. Na figura 6.2 temos à esquerda uma figura esquemática da superfície de Au(110) reordenada num padrão do tipo *missing row* e o padrão LEED extraído da superfície de Au(110) obtida. O padrão LEED observado é compatível com uma superfície de Au(110) de alta cristalinidade em toda sua extensão. A utilização de Ouro como substrato é adequada pois trata-se de um substrato com baixa reatividade e relativa facilidade de preparação. Em particular temos uma baixa contaminação por Oxigênio para substratos dessa natureza, fator indesejável na produção de filmes finos de metais de transição como o Cobalto.

É necessário um controle refinado da deposição de Cobalto para induzir a formação de nanofios de Cobalto ao longo das canaletas provenientes das *missing rows*. A quantidade de Cobalto depositada numa dada região pode ser fator crítico para a formação desse tipo de estrutura. Uma deposição em forma de cunha é portanto adequada, pois ao longo da superfície teremos diferentes quantidades de Cobalto aglomeradas. A geometria da evaporação de Cobalto pode ser visualizada à direita na figura 6.2. Essa geometria favorece o crescimento de um filme de Cobalto em formato de cunha ao longo da superfície (quando há deposição em grande quantidade). Assim temos a vantagem de podermos analisar várias regiões da amostra com espessuras de *Co* distintas. A evaporação foi realizada usando uma fio de Cobalto bombardeado por um feixe de elétrons. A taxa de deposição média foi equivalente

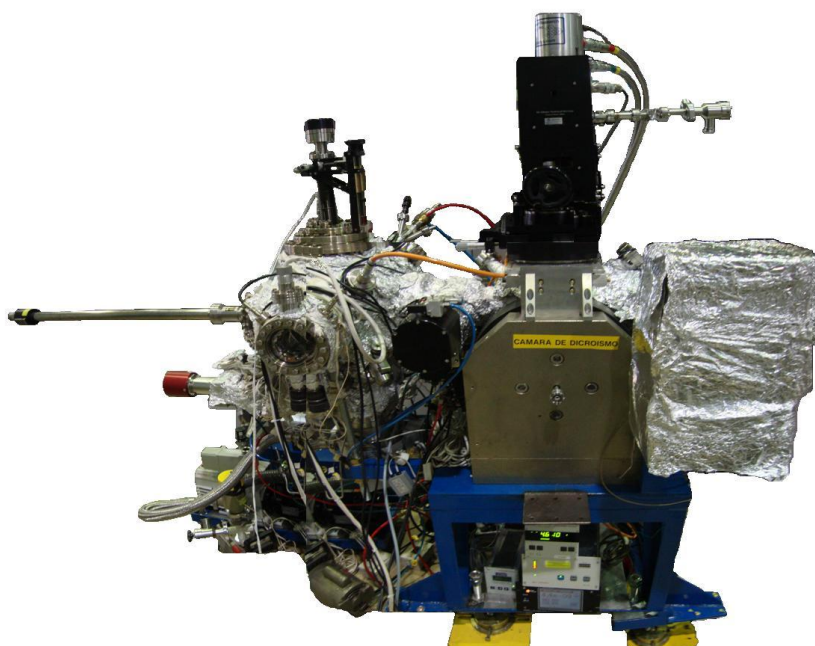


Figura 6.1: Câmara de crescimento e câmara de análise XMCD construída no LNLS para análise de materiais magnéticos. A câmara de deposição encontra-se à esquerda e a câmara para análise XMCD (câmara de dicroísmo) encontra-se à direita. A câmara de crescimento é equipada com um analisador de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e a câmara XMCD possui um eletroímã capaz de produzir campos magnéticos da ordem de 1 Tesla.

a $0,1 ML/min$ com a superfície de Au(110) mantida à temperatura ambiente. A calibração da taxa de deposição foi realizada num experimento anterior com os mesmos ajustes utilizando Ferro como fonte e analisada por XPS (*X-ray Photo-electron Spectroscopy*). O tempo total da deposição foi de 15 minutos gerando uma cobertura média equivalente a $1,5 ML$ de Cobalto. Esses parâmetros foram ajustados na tentativa de obter uma variação da espessura de uma a duas monocamadas de Cobalto ao longo da superfície. Um padrão LEED da amostra após a deposição de Cobalto pode ser visualizado na figura 6.2 logo abaixo do diagrama da deposição em cunha. Não se observa mais o padrão limpo da superfície de Au(110), no entanto ainda é possível identificar alguns pontos de difração referentes ao substrato. Há um indicativo da deposição de aglomerados de Cobalto (Clusters de Cobalto) com preser-

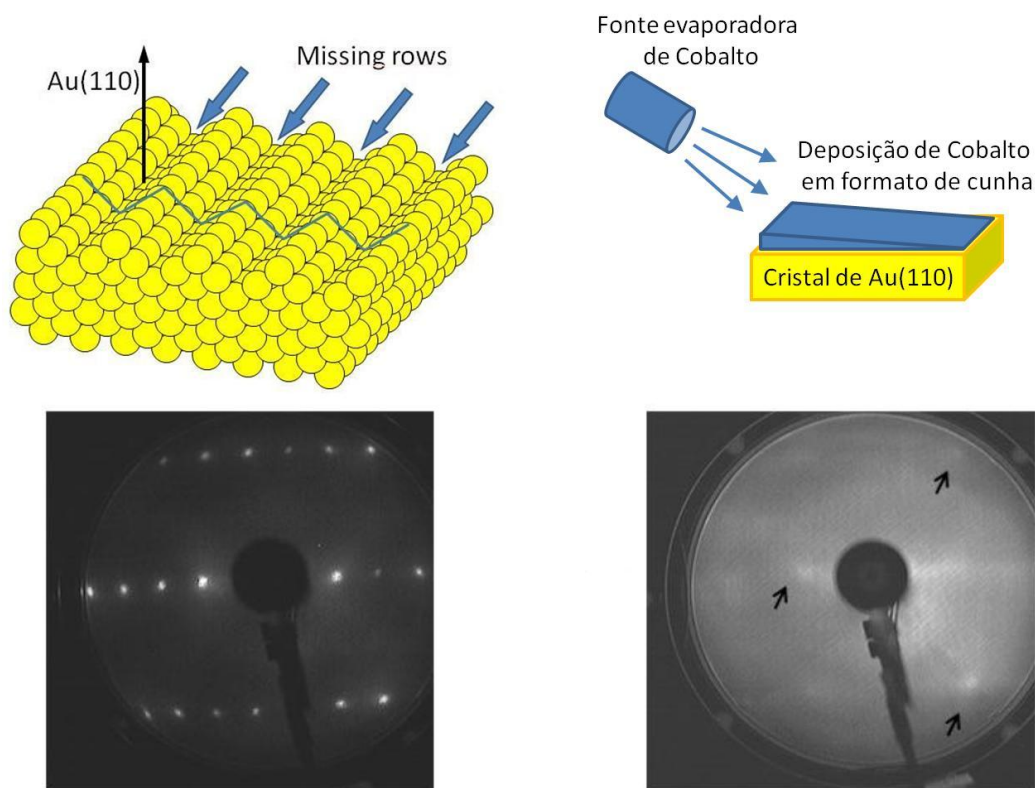


Figura 6.2: Diagrama da geometria do processo de crescimento de uma espessura variável Co em formato de cunha sobre uma superfície atômica plana de Au(110). O ângulo entre a fonte de Cobalto e a superfície do substrato foi de 45° . Observe os respectivos padrões LEED (energia dos elétrons = 79eV) antes da evaporação (esquerda) e após a evaporação de Cobalto (direita). O padrão LEED da evaporação de Cobalto mostrada é se refere a uma deposição equivalente a 4 monocamadas de Cobalto. Observe as setas indicando que alguns *spots* referentes à superfície de Au(110) ainda são visíveis.

vação da ordem cristalina do substrato sem interdifusão Ouro/Cobalto. Uma outra amostra com uma quantidade maior de Cobalto (4 monocamadas) e deposição homogênea também foi produzida para estudos comparativos.

Após o crescimento a amostra foi transferida em UHV (*Ultra High Vacuum*) para a câmara anexa preparada para análise de materiais por radiação Síncrotron. A análise do comportamento magnético é portanto uma análise com crescimento *in-situ*.

6.1.2 Espectros de Absorção de Raios-X e XMCD para diferentes espessuras de Cobalto

As medidas de absorção de raios-X (XAS) foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP) na linha de luz PGM. Trata-se de uma linha com ondulator do tipo EPU (Elliptically Polarizing Undulator), um dispositivo de inserção de 3ª geração, voltada para análise magnética de materiais (XMCD), iniciativa bastante recente na pesquisa com radiação síncrotron no Brasil.^[47] Os espectros de absorção foram extraídos com polarização circular para a direita ao longo das bordas L_2 e L_3 do Cobalto. Quando pertinente, um campo magnético de $0,6T$ foi aplicado sobre a amostra na direção do feixe de luz incidente e em ambos os sentidos. São as primeiras análises confiáveis de XMCD *in situ* em nanoestruturas no Brasil e um dos primeiros resultados da recém-inaugurada linha de luz PGM.

A figura 6.3(a) mostra três espectros de absorção de raios-X (XAS). Cada espectro foi feito em regiões da amostra com diferentes espessuras. Podemos associar a espessura da região analisada com a integral abaixo da curva de XAS correspondente, visto que a integral da intensidade espalhada é proporcional à quantidade de Cobalto da área analisada. A partir de uma calibração prévia do espectro XAS em uma amostra de espessura conhecida, podemos inferir as espessuras associadas a cada espectro XAS. Uma amostra de calibração foi produzida pelo Professor Abner de Siervo, colaborador neste trabalho, com espessura determinada mediante controle da corrente de deposição e análise por Difração de Fotoelétrons (XPD - X-ray Photo-Electron Diffraction). Não foi utilizada nenhuma relação geométrica devido à deposição em ângulo para determinar a espessura de Co ao longo da extensão da amostra. Dessa forma, mapeando a amostra de relevo variável e coletando os respectivos espectros XAS, podemos fazer uma série de medidas em função da espessura média de Cobalto local.

Na figura 6.3(b) podemos observar três curvas: em preto e vermelho temos os espectros XAS com campo magnético aplicado sobre a amostra na mesma direção e direção contrária ao vetor de onda incidente respectivamente; em azul temos o típico espectro XMCD gerado pela diferença entre os espectros preto e vermelho. O comportamento ferromagnético é evidente quando os

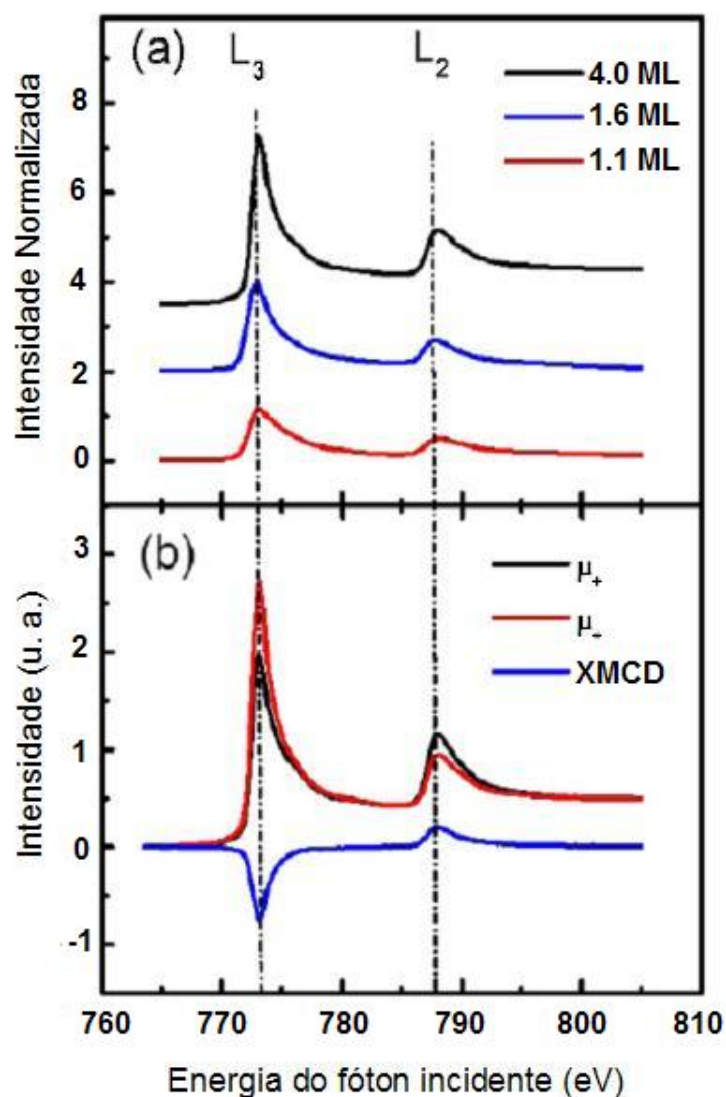


Figura 6.3: (a) Espectro XAS em função da cobertura de Co evaporado sobre Au(110). O valor da integral do espectro XAS é proporcional à quantidade de Cobalto. (b) Em preto e vermelho temos os espectros XAS com campo magnético aplicado sobre a amostra na mesmo sentido e sentido contrário ao sentido do vetor de onda do fóton incidente. Em azul temos o espectro XMCD correspondente. Espectros referentes a quantidade de Cobalto equivalente a 4ML.

espectros XAS em preto e vermelho são superpostos: a intensidade espalhada ao longo da borda L_3 é maior para a situação de campo magnético e vetor de onda em sentidos opostos em comparação com a situação de campo magnético e vetor de onda em sentidos iguais, enquanto ao longo da borda L_2 o comportamento é inverso. Essa situação é bem apresentada no espectro XMCD (curva em azul) onde temos diferenças negativas ao longo da borda L_3 e positivas ao longo da borda L_2 . O exemplo mostrado na figura 6.3(b) se refere à amostra de $4ML$, porém reflete o comportamento magnético ao longo de toda a amostra.

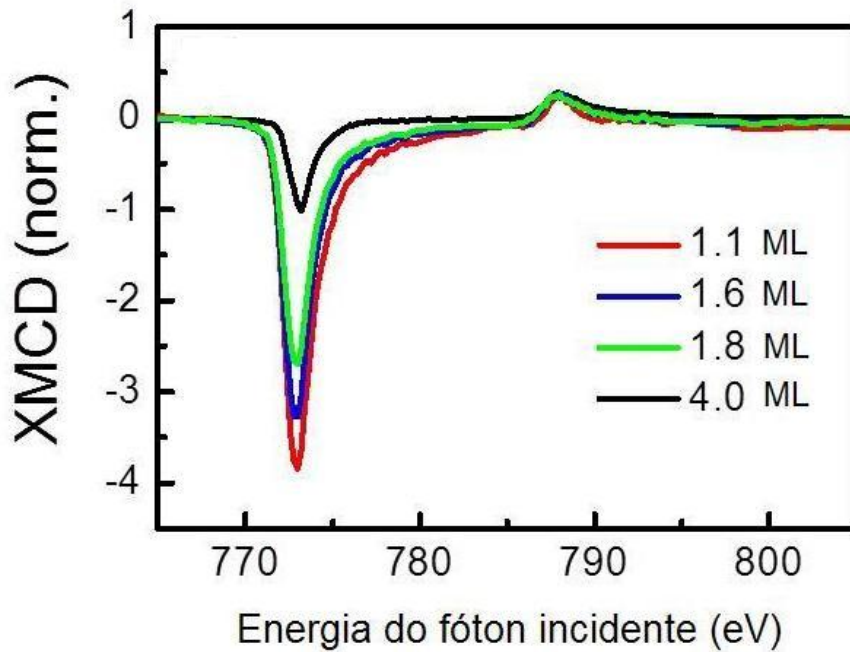


Figura 6.4: Espectros XMCD para diferentes espessuras de Cobalto.

A figura 6.4 mostra uma série de medidas XMCD em função da espessura da amostra. Todos os dados foram normalizados pelo pico presente na borda L_2 de todos os espectros. Dessa forma podemos observar claramente o aumento relativo gradual do pico presente na borda L_3 à medida que a espessura da amostra diminui. De acordo com as Regras de Soma, podemos inferir o momento magnético orbital por átomo (μ_{orb}) para diferentes espessuras de Co depositadas: quanto maior a diferença de intensidade na borda

L_3 , maior o momento magnético orbital por átomo. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez por *Gambardella et al.*^[7] para campos magnéticos extremamente altos ($\sim 7T$) e temperaturas baixas ($\sim 5K$). O gráfico da figura 6.4 mostra a assinatura típica do momento orbital gigante decorrente da diminuição do número de coordenação para os átomos de Cobalto. É importante frisar que observamos esse efeito com um campo magnético relativamente baixo ($0,6T$) e à temperatura ambiente, o que é surpreendente devido ao comportamento superparamagnético intrinsecamente presente em materiais de tamanho reduzido.^[48,49]

6.1.3 Quantificação do Momento Orbital Gigante em Nanoestruturas de Co/Au(110) à Temperatura Ambiente

A aplicação das Regras de Soma para XMCD nos espectros da figura 6.4 é necessária para determinar os momentos orbital (m_{orb}) e de spin (m_{spin}) por átomo de Cobalto. Essas regras fornecem os parâmetros mencionados mediante integração de intervalos do espectro XMCD. Em nosso caso devemos levar em consideração o fator de correção devido à fração de fótons incidentes circularmente polarizados e ao ângulo entre direção dos fótons incidentes e direção do momentos magnéticos:^[19]

$$m_{spin} = - \left(\frac{1}{P \cos(\theta)} \right) \frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \times \\ \times (10 - n_{3d}) \left(1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle} \right) \quad (6.1)$$

$$m_{orb} = - \left(\frac{1}{P \cos(\theta)} \right) \frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d}) \quad (6.2)$$

O termo $(1/P \cos(\theta))$ nas equações 6.1 e 6.2 é o fator de correção, onde P é a porcentagem de fótons incidentes circularmente polarizados e θ é o ângulo entre o momento magnético da amostra e o vetor de onda do fóton incidente.

O grau de polarização circular P é a razão entre a quantidade de fótons circularmente polarizados numa dada direção e a quantidade total de fótons.

Em nosso caso o grau de polarização P foi determinado num experimento anterior utilizando um filme de Ferro de referência e momentos orbital e de spin da literatura.^[50] O grau de polarização obtido para os fótons incidentes em nosso experimento foi de $P = 0,80$.

A análise do ângulo θ entre vetor de onda e momento magnético provoca uma discussão imediata referente a dois pontos: a saturação do momento magnético da amostra e o comportamento superparamagnético dos aglomerados de Cobalto.

O comportamento superparamagnético é inevitável em sistemas reduzidos e envolve uma competição entre energia térmica e energia magnética. O resultado pode ser uma precessão do momento magnético da amostra em torno de um eixo e/ou seguidas inversões (*flipping*) entre dois estados anti-paralelos definidos pela anisotropia magnética presente. No caso de aglomerados de Cobalto sobre substratos metálicos, a anisotropia é na maioria das vezes perpendicular à superfície^[50-53], impedindo inversões de momento em temperaturas razoavelmente baixas, porém permitindo precessão em torno do eixo de anisotropia. Com a aplicação de um campo magnético nessa mesma direção, haverá precessão de domínios magnéticos e um momento magnético coletivo não será estabilizado a menos que o campo magnético aplicado seja extremamente alto.^[7]

6.1.4 Determinação do Momento Angular Orbital com Ângulo de Precessão Médio: Fixação do Momento Angular de Spin *a Priori*

A figura 6.4 mostra claramente o comportamento ferromagnético em vários pontos da amostra com quantidade de cobalto distintas (possivelmente aglomerados). Podemos portanto concluir que estamos numa situação em que há magnetismo coletivo mesmo sem necessariamente alcançar saturação da amostra ($B = 0,6T$) e apesar do comportamento superparamagnético devido às dimensões reduzidas. Se considerarmos que o momento angular de spin é um parâmetro que não possui uma forte dependência estrutural^[7,12] e é, portanto, conhecido *a priori*, podemos então encontrar um ângulo médio para cada espessura de Cobalto conforme pode ser observado ao isolar o termo

$\cos(\theta)$ na Regra de Soma para o momento angular de spin:

$$\cos(\theta) = - \left(\frac{1}{m_{spin}} \right) \left(\frac{1}{P} \right) \frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \times \\ \times (10 - n_{3d}) \left(1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle} \right) \quad (6.3)$$

O valor $n_{3d} = 7, 20$ foi utilizado como o número de ocupação dos elétrons $3d$ para Cobalto. Seguindo a metodologia de *Chen et al.*^[19], utilizamos $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle = 0,0026$, onde $\langle T_z \rangle$ é o valor esperado do operador momento de dipolo e $\langle S_z \rangle$ é igual a metade do momento angular de spin.

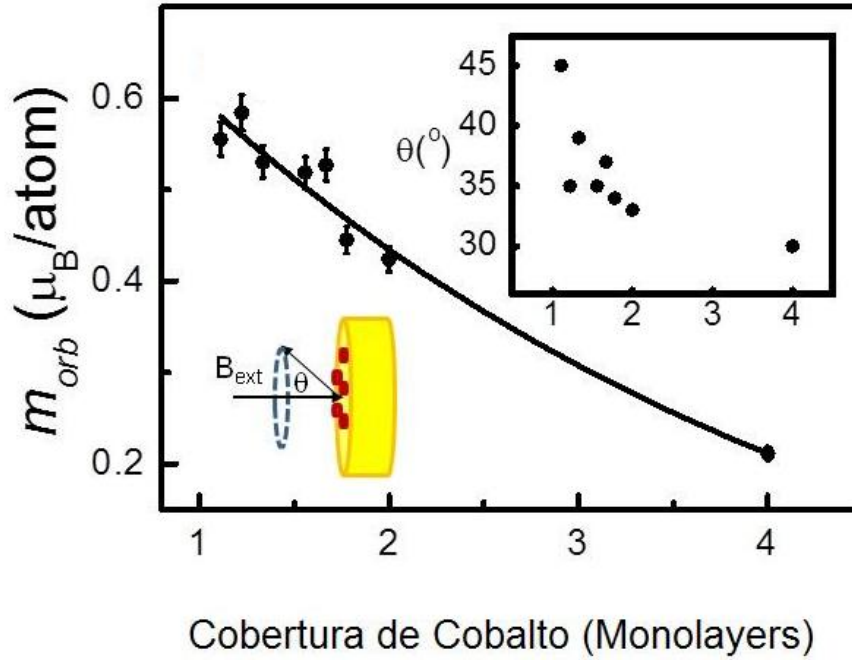


Figura 6.5: Momento orbital de aglomerados de Cobalto em função da espessura equivalente de Cobalto. No canto superior direito temos o ângulo médio de precessão do momento orbital em função da espessura equivalente de Cobalto.

Fixando o valor de $m_{spin} = 2, 11 \mu_B/atomo$ foi possível estabelecer uma relação entre o ângulo médio θ e a espessura do Cobalto correspondente que pode ser visualizada no canto superior direito da figura 6.5. Podemos observar uma variação do ângulo θ entre 30° e 45° indicando uma tendência

de alinhamento campo/momento facilitado quando temos uma quantidade maior de Cobalto. Da mesma forma podemos estabelecer a relação entre momento angular orbital e quantidade de Cobalto (gráfico maior da figura 6.5). O crescimento do momento orbital à medida que a quantidade de Cobalto decresce é evidente. Esse fenômeno foi observado por *Gambardella et al.* numa escala de tamanho ainda mais reduzida como pode ser visto na figura 6.6. Há uma enorme diferença na obtenção de nossos resultados em relação ao de *Gambardella et al.*, pois o campo magnético aplicado é muito mais fraco ($0,6T \ll 7T$) e o experimento foi realizado à temperatura ambiente ($285K \gg 4K$). Nossa metodologia se mostra bastante apropriada para análise magnética de nanoestruturas em alta temperatura com campo magnético aplicado de magnitude apenas suficiente para estabilizar um comportamento ferromagnético numa dada direção, mesmo se a magnetização da amostra não estiver completamente saturada.

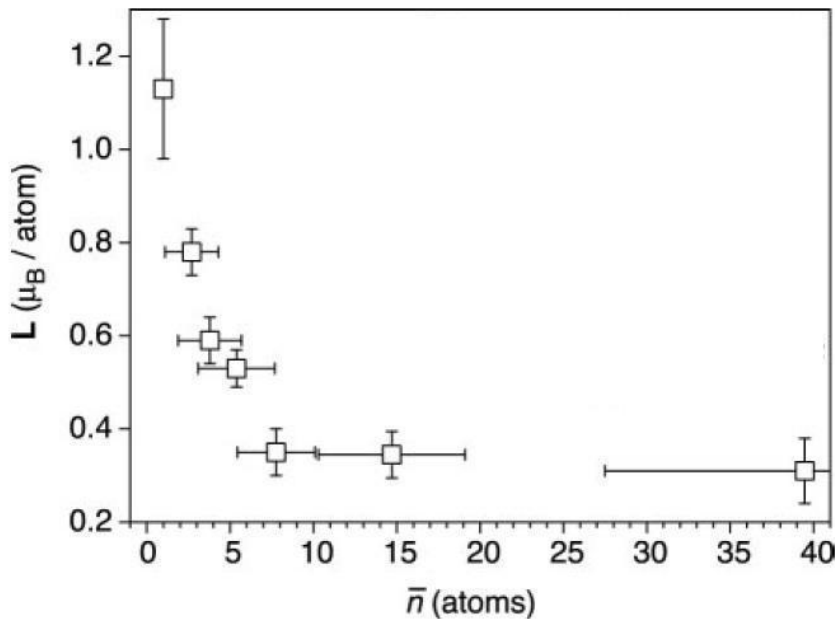


Figura 6.6: Aumento do momento magnético orbital em função do aumento do número médio de átomos de Cobalto de cada partícula. Átomos de Cobalto sobre superfície de Platina ($Pl(110)$). [7]

É importante frisar que ângulo médio θ não é uma função simples do

campo magnético aplicado, pois depende também da anisotropia magnética local que varia com a quantidade de Cobalto. Também é importante comentar que mesmo se fosse considerada uma variação do momento de spin, o resultado observado seria muito pouco alterado. No experimento de *Gambardella et al.*, o momento de spin estimado foi de $2,08 - 2,11\mu_B/\text{atomo}$. Essa variação resultaria em momentos orbitais de $0,20 - 0,22\mu_B/\text{atomo}$ para $4ML$ de Cobalto em nosso caso.

Os resultados obtidos neste trabalho são fundamentais para a aplicação de nanopartículas em dispositivos que demandam nanopartículas magnéticas à altas temperaturas. Com o aumento do momento magnético orbital, o comportamento ferromagnetismo pode ser estabilizado em altas temperaturas, mesmo com superparamagnetismo presente. Mostramos claramente que a técnica adequada para analisar suas propriedades magnéticas é o XMCD.

6.2 Análise XMCD de Nanoestruturas de Paládio sobre Au(110)

Na busca por observar um comportamento magnético anômalo em estruturas constituídas de átomos de Paládio isolados de sistemas notoriamente ferromagnéticos (*Fe, Co, Ni*), uma cobertura de Paládio em forma de cunha foi depositada sobre uma superfície limpa de Au(110).

A metodologia de investigação para *Pd/Au(110)* foi a mesma do estudo da cobertura de Cobalto tratada na seção 6.1. Uma cobertura de Paládio em formato de cunha com variação de espessura entre uma e duas monocamadas foi depositada em uma superfície de *Au(110)* previamente tratada (vide Subseção 6.1.1). no entanto não foi possível observar qualquer indício de comportamento ferromagnético para os átomos de Paládio para essa amostra conforme pode ser observado no espectro XMCD apresentado na figura 6.7. A amostra foi analisada em toda sua extensão, sempre apresentando espectro XMCD com ausência de picos nas bordas L_3 e L_2 do Paládio.

Mesmo com esse resultado não é descartada a formação de nanoestruturas ferromagnéticas de Paládio pura - sem a presença de outros elementos que induzam momento magnético - sobre superfícies não magnéticas. É de

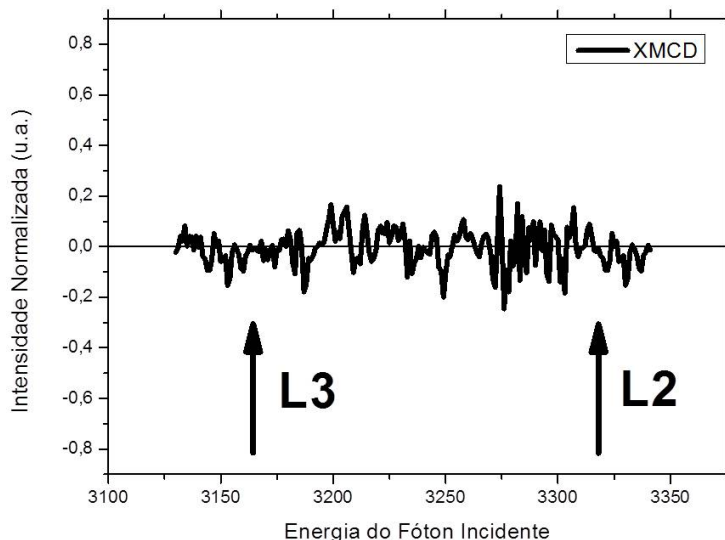


Figura 6.7: XMCD típico obtido na análise de uma cobertura de Paládio sobre uma superfície de Au(110). Conforme pode ser constatado nas energias correspondentes às bordas L_3 e L_2 do Paládio, não há comportamento ferromagnético presente.

se cogitar que com uma condição experimental mais adequada - um fluxo mais intenso de fótons incidentes por exemplo - fosse possível revelar momentos magnéticos extremamente pequenos. Uma outra possibilidade para o fato de não ter obtido ferromagnetismo é a ausência de empacotamento da estrutura cristalina do tipo *hcp*. Vários trabalhos teóricos sustentam que é possível um comportamento ferromagnético para estruturas de Paládio empacotadas em estruturas *hcp*^[8-10], poderíamos portanto estar fora desse cenário. É necessário um estudo mais aprofundado para obter um possível comportamento ferromagnético em nanoestruturas de Paládio sobre Au(110).

Capítulo 7

Conclusão

No capítulo 5 buscamos produzir nanopartículas de Paládio encapsuladas em Nanotubos de Carbono verticalmente alinhados via o método de crescimento PECVD, no entanto somente com a presença de Cobalto ocorre a síntese. Utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Elétrons e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X foi possível quantificar as sínteses obtidas. A partícula encapsulada produzida é uma liga de *PdCo fcc* com composição química homogênea ao longo de seu volume e alta anisotropia de forma. O formato se assemelha a uma gota com razão de aspecto 3 : 1, sendo a maior dimensão ao longo do eixo do Nanotubo. A amostra escolhida para estudo do comportamento magnético apresentou uma distribuição de tamanho dos diâmetros das nanopartículas de $(79 \pm 30)nm$ e comprimento dos nanotubos igual a $(31,1 \pm 0,7)\mu m$. A densidade de Nanotubos de Carbono sobre o substrato foi de $(6,9 \pm 0,9)cm^{-2}$. Todos os Nanotubos apresentam uma única partícula de PdCo situada no topo. As partículas são constituídas de poucos grãos cristalinos e aparentam ter uma orientação cristalográfica preferencial em relação ao eixo do Nanotubo. O comportamento magnético global da floresta de Nanotubos produzida foi determinado por Magnetometria de Amostra Vibrante e nos revelou um comportamento ferromagnético com campo coercivo de 100 *Oe* e momento magnético de saturação $3,5 \times 10^{-4}emu$. O campo de saturação foi de 1500 *Oe*. Cerca de 25% da magnetização total é mantida na remanência. Utilizando Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X foi possível ob-

servar que tanto Paládio quanto Cobalto contribuem para o comportamento ferromagnético global. A razão m_{orb}/m_{spin} foi determinada para ambos os elementos: $(m_{orb}/m_{spin})_{Co} = (0,12 \pm 0,05)$ e $(m_{orb}/m_{spin})_{Pd} = (0,07 \pm 0,05)$. Os valores obtidos são bastante próximos a Cobalto *bulk* (0,099)^[19] e a filmes de Paládio em multicamadas *Pd/Fe*(0,09)^[45].

Ainda no capítulo 5, foi mostrada a influência da fração de Cobalto em relação ao Paládio na síntese e no comportamento magnético das nanopartículas encapsuladas. Na ausência de Cobalto não há formação de Nanotubos de Carbono, são formadas partículas de Paládio esféricas paramagnéticas - provavelmente superparamagnéticas - recobertas de Carbono. Ocorre síntese de Nanotubos de Carbono quando há pouco Cobalto presente. A morfologia e comportamento magnético nesse caso são bastante semelhantes ao primeiro caso, com uma tendência de alongamento da partícula ao longo da cavidade do Nanotubo. Numa proporção semelhante de Cobalto e Paládio ocorre formação de Nanotubos com obtenção de ferromagnetismo. Há uma tendência de maximização de anisotropia magnética e de forma nesse cenário.

O capítulo 6 apresenta a investigação acerca de possíveis comportamentos magnéticos anômalos em nanoestruturas metálicas sobre uma superfície de *Au*(110): *Co/Au*(110) e *Pd/Au*(110). Foi possível observar o comportamento ferromagnético das nanoestruturas de Cobalto e o momento magnético orbital por átomo em função da espessura local de Cobalto. O fenômeno de momento orbital gigante em nanoestruturas de Cobalto foi observado e quantificado em temperatura ambiente. Um método para obtenção à temperatura ambiente de momento orbital por átomo de nanoestruturas foi estabelecido ao propor a fixação *a priori* do momento de spin por átomo visto que esse parâmetro não é muito sensível à mudanças na estrutura cristalina para aglomerados monoelementares. a mesma proposta de estudo não pode ser realizada em nanoestruturas de Paládio sobre *Au*(110) pois não foi observado comportamento ferromagnético para os átomos de Paládio nesse caso. É necessário um aparato experimental mais sofisticado para observar hipotéticos momentos magnéticos extremamente pequenos. Também é possível que ocorra ferromagnetismo somente quando o Paládio apresenta empacotamento da estrutura cristalina do tipo *hcp* e provavelmente a amostra sintetizada não possua este empacotamento.

Referências Bibliográficas

- [1] Roa, D. B., Barcelos, I. D., de Siervo, A., Pirola, K. R., Lacerda, R. G., and Magalhães-Paniago, R. *Appl. Phys. Lett.* 96 (253114) (2010).
 - [2] Getzlaff, M., *Fundamentals of Magnetism*. Springer, 1st ed. (2007).
 - [3] Shinohara, T., Sato, T., and Taniyama, T. *Physical Review Letters* 91, 197201 (2003).
 - [4] Sampedro, B., Crespo, P., A., Litrán, R., López, J. C. S., Cartes, C. L., Fernandez, A., Ramírez, J., Calbet, J. G., and Vallet, M. *Physical Review Letters* 91, 237203 (2003).
 - [5] Hernando, A., Sampedro, B., Litrán, R., Rojas, T. C., Sánchez-López, J. C., and Fernandez, A. *Nanotechnology* 17, 1449 (2006).
 - [6] Sawicki, M., Stefanowicz, W., and Ney, A. *Semicond. Sci. Technol.* 26, 064006 (2011).
 - [7] Gambardella, P., Rusponi, S., Veronese, M., Dhessi, S. S., Grazioli, C., Dallmeyer, A., Cabria, I., Zeller, R., Dederichs, P. H., Kern, K., Carbone, C., and Brune, H. *Science* 300, 1130 (2003).
 - [8] Alexandre, S., Anglada, E., Soler, J., and Yndurain, F. *Physical Review B* 74, 054405 (2006).
 - [9] de Siervo, A., de Biasi, E., Garcia, F., Landers, R., Martins, M. D., and Macedo, W. A. A. *Physical Review B* 76, 075432 (2007).
-

-
- [10] Hüger, E. and Osuch, K. *Europhys. Lett.* 63, 90 (2003).
- [11] Delin, A., Tossati, E., and Whet, R. *Physical Review Letters* 92 (5), 057201 (2004).
- [12] Hernando, A., Crespo, P., and García, A. *Physical Review Letters* 96, 057206 (2006).
- [13] Scherz, A., Spin dependent x-ray absorption spectroscopy of 3d transition metals: systematics and applications. Dissertation.de ISBN 3898257797, 9783898257794 (2004).
- [14] Schütz, G., Wagner, W., Wilhelm, W., Kienle, W., Zeller, P., Frahm, R., and Materlik, G. *Phys. Rev. Lett.* 58, 737–740 (1987).
- [15] Garcia, F., “Estudo da Instabilidade Magnética do Co por Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X nos Compostos RCo_x ($x = 2$ ou $x = 3$).” *Tese de Doutorado* (2000).
- [16] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloë, F., “Quantum Mechanics, volume 2.” *Wiley Interscience Publication* (1995).
- [17] Thole, B. T., Carra, P., Sette, F., and van der Laan, G. *Phys. Rev. Lett.* 68, 1943 (1992).
- [18] Carra, P., Thole, B. T., Altarelli, M., and Wang, X. *Phys. Rev. Lett.* 70 (694) (1993).
- [19] Chen, T., Idzerda, Y. U., Lin, H.-J., Smith, N. V., Meigs, G., Chaban, E., Ho, G. H., Pellegrin, E., and Sette, F. *Phys. Rev. Lett.* 75, 152 (1995).
- [20] Crangle, J. and Scott, W. R. *J. Appl. Phys.* 36 (921) (1965).
- [21] Nieuwenhuys, G. J. *Adv. Phys.* 24 (515) (1975).
- [22] Vogel, J., Fontaine, A., Cros, V., Petroff, F., Kappler, J.-P., Krill, G., Rogalev, A., and Goulon, J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 165, 96–99 (1997).
-

-
- [23] Sonobe, Y., Muraoka, H., Miura, K., Nakamura, Y., Takano, K., Moser, A., Do, H., Yen, B., Ikeda, Y., Supper, N., and Weresin, W. *IEEE Transactions on Magnetism* 38, 2006 (2002).
- [24] Suzuki, M., Muraoka, H., Inaba, Y., Miyagawa, H., Kawamura, N., Shimatsu, T., Maruyama, H., Ishimatsu, N., Isohama, Y., and Sonobe, Y. *Physical Review B* 72, 054430 (2005).
- [25] Edington, J. W., Practical electron microscopy in materials science. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (1976).
- [26] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E. *Nature* 318 (14), 162 (1985).
- [27] Iijima, S. *Nature* 354 (7), 56 (1991).
- [28] Iijima, S., Ajayan, P. M., and Ichihashi, T. *Physical Review Letters* 69 (21), 3100 (1992).
- [29] Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P., and Provecio, P. N. *Science* 282, 1105 (1998).
- [30] Huang, Z. P., Xu, J. W., Ren, Z. F., Wang, J. H., Siegal, M. P., and Provecio, P. N. *Applied Physics Letters* 73 (26), 3845 (1998).
- [31] Teo, K. B. K., Lee, S.-B., Chhowalla, M., Semet, V., Binh, V. T., Groening, O., and A. Loiseau, M. C., Pirio, G., Legagneux, P., Pribat, D., Hasko, D. G., Ahmed, H., Amaratunga, G. A. J., and Milne, W. I. *Nanotechnology* 14, 204–211 (2003).
- [32] Roa, D. B., "Nanofibras de Carbono Verticalmente Alinhadas: Estudo do Catalisador por Microscopia Eletrônica de Transmissão." *Dissertação de Mestrado* (2008).
- [33] Bell, M. S., Lacerda, R. G., Teo, K. B. K., Rupesinghe, N. L., Amaratunga, G. A. J., Milne, W. I., Chhowalla, M., Shinohara, T., Sato, T., and Taniyama, T. *Appl. Phys. Lett.* 85, 1137 (2004).
-

-
- [34] Chiu, C., Tsai, T., Tai, N., and Lee, C. *Surface and Coatings Technology* 200, 3215–3219 (2006).
- [35] Zhang, J., Li, W., Soga, T., Jimbo, T., and Tanji, T. *Materials Sciences and Applications* 3, 213–217 (2012).
- [36] Mann, M., Zhang, Y., Teo, K. B. K., Wells, T., Gomati, M. M. E., and Milne, W. I. *Microelectronic Engineering* 87, 1491–1493 (2010).
- [37] Franck, F. C. and van der Merwe, J. H. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 198, 265 (1949).
- [38] Volmer, M. and Weber, A. *Z. Phys. Chem.* 119, 277 (1926).
- [39] Ângelo Malachias de Souza, “Espalhamento de raios-X em ilhas auto-construídas de InAs.” *Dissertação de Mestrado* (2002).
- [40] Fujita, T., Hayashi, Y., Tokunaga, T., and Yamamoto, K. *Appl. Phys. Lett.* 88, 243118 (2006).
- [41] Schäffel, F., Täschner, C., Rümmeli, M. H., Neu, V., Wolff, U., Queitsch, U., Pohl, D., Kaltofen, R., Leonhardt, A., Rellinghaus, B., Büchner, B., and Schultz, L. *Appl. Phys. Lett.* 94, 193107 (2009).
- [42] Fujita, T., Hayashi, Y., Tokunaga, T., Butler, T., Rupesinghe, N. L., Teo, K. B. K., and Amaratunga, G. A. J. *Appl. Phys. Lett.* 90, 133116 (2007).
- [43] T. Taniyama, E. O. and Sato, T. *Europhys. Lett.* 38, 195 (1997).
- [44] Figueiredo, J. S., Basílio, R., Landers, R., Garcia, F., and de Siervo, A. *Journal of Synchrotron Radiation* 16 (346) (2009).
- [45] Vogel, J., Fontaine, A., Cros, V., Petroff, F., Kappler, J.-P., Krill, G., Rogalev, A., and Goulon, J. *Phys. Rev. B* 55, 3663 (1997).
-

-
- [46] Sahoo, S., Kontos, T., Schönenberger, C., and Sürgers, C. *Appl. Phys. Lett.* 86, 112109 (2005).
- [47] Cesar, J. C., Fonseca, P. T., Rodrigues, G. L. M. P., de Castro, A. R. B., Neuenschwander, R. T., Rodrigues, F., Meyer, B. C., Ribeiro, L. F. S., Moreira, A. F. A. G., Pition, J. R., Raulik, M. A., Donadio, M. P., Seraphin, R. M., Barbosa, M. A., de Siervo, A., Landers, R., and de Brito, A. N., “The U11 PGM beam line at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory.” *J. of Physics - Conference Series (in press)* (2012).
- [48] Garcia-Palacios, J. L. and Lázaro, F. J. *Phys. Rev. B* 55, 1006 (1997).
- [49] Hickey, B. J., Howson, M. A., Greig, D., and Wiser, N. *Phys. Rev. B* 53, 32 (1996).
- [50] Sander, D. *J. Phys.: Condens. Matter* 16, R603 (2004).
- [51] Xie, Y. N. and Blackman, J. A. *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 3163 (2004).
- [52] Strandberg, T. O., Canali, C. M., and MacDonald, A. H. *Phys. Rev. B* 73, 144415 (2006).
- [53] Morel, R., Brenac, A., Portemont, C., Deutsch, T., and Notin, L. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308, 296 (2007).
-

Apêndice A

Observation of Ferromagnetism in PdCo Alloy Nanoparticles Encapsulated in Carbon Nanotubes

Observation of ferromagnetism in PdCo alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes

Daniel Bretas Roa, Ingrid David Barcelos, Abner de Siervo, Kleber Roberto Pirota, Rodrigo Gribel Lacerda et al.

Citation: *Appl. Phys. Lett.* **96**, 253114 (2010); doi: 10.1063/1.3454781

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3454781>

View Table of Contents: <http://apl.aip.org/resource/1/APPLAB/v96/i25>

Published by the [AIP Publishing LLC](#).

Additional information on *Appl. Phys. Lett.*

Journal Homepage: <http://apl.aip.org/>

Journal Information: http://apl.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://apl.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://apl.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT



CRYSTALLINE MIRROR SOLUTIONS

A NEW PARADIGM IN OPTICAL COATINGS

Low thermal noise reflectors for precision interferometry

www.crystallinemirrors.com

Observation of ferromagnetism in PdCo alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes

Daniel Bretas Roa,¹ Ingrid David Barcelos,¹ Abner de Siervo,^{2,3} Kleber Roberto Pirota,² Rodrigo Gribel Lacerda,¹ and Rogério Magalhães-Paniago^{1,a)}

¹*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970 Belo Horizonte, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, Brazil*

³*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 13084-971 Campinas, Brazil*

(Received 14 April 2010; accepted 24 May 2010; published online 24 June 2010)

Carbon nanotubes terminated by PdCo catalyst nanoparticles were grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Transmission electron microscopy reveals that these nanoparticles have a droplike shape and are completely encapsulated inside multiwalled nanotubes. Magnetization measurements showed the existence of a permanent magnetization with a small shape anisotropy effect. The magnetization of both cobalt and palladium was confirmed by x-ray magnetic circular dichroism. These results show that nanotubes ended by magnetic PdCo nanoparticles can be grown and could be used in magnetic storage media and electrical spin injection. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3454781]

The synthesis of carbon nanotubes (CNTs) (Ref. 1) has opened up the possibility of production of several devices taking advantage of the geometry and size of these nanostructures. One of the challenges in their production is the encapsulation of metals inside these nanotubes, which could be used in several applications where a conductive and/or magnetic end is necessary.² Usually 3d transition metals (e.g., Fe, Ni, and Co) are used as catalysts for the formation of CNTs by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD).^{2,3} However, the oxidation of these particles or formation of carbides may degrade their properties over time. Therefore, the incorporation of noble metals in these nanoparticles would be very interesting for application purposes. Several groups have already accomplished the growth of CNTs ended by bimetallic nanoparticles (e.g., FePt and PdCo).^{3,4}

Bimetallic nanoparticles with palladium are ideal candidates, since Pd is chemically stable and it can become ferromagnetic.^{5,9} The introduction of small amounts of 3d transition metals such as Fe, Ni, and Co in palladium stabilizes its ferromagnetism.⁶ Fujita *et al.*⁴ have recently reported the growth of CNTs terminated by PdCo nanocomposites. They have observed, however, a composition separation which resulted in inhomogeneous nanoparticles. In the present work, we have grown CNTs with homogeneous PdCo nanoparticles starting from a Pd(5 nm)/Co(5 nm)/Si film. Transmission electron microscopy (TEM) confirmed the formation of CNTs terminated by drop-shaped nanoparticles, with an aspect ratio of 3:1. Vibrating sample magnetometry (VSM) measurements at room temperature confirmed their ferromagnetism. To prove that an alloy magnetic nanostructure was formed, the separate magnetization of both cobalt and Pd was confirmed by x-ray magnetic circular dichroism (XMCD).

CNTs were grown using a home built PECVD setup with the substrate located on a resistively heated graphite stage. The substrate temperature was measured using a thermocouple attached directly to the upper surface of the stage.

Gas flow rates were controlled independently using mass flow controllers and the combined gases were fed into the chamber through a metal pipe which was grounded, acting as an anode for the plasma discharge. The plasma was generated by a dc power supply. The chamber was maintained at vacuum using a rotary pump, with a base pressure of 8×10^{-2} mbar. The substrate was sequentially coated by thermal evaporation of a double layer of metal catalysts [Pd(5 nm)/Co(5 nm)/Si]. Our CNT growth procedure consisted of loading this Pd/Co/Si film onto the graphite stage and heating to 500 °C in NH₃ [200 SCCM (SCCM denotes cubic centimeter per minute at STP) flow rate, achieving a pressure of 2.5 mbar]. At these conditions, the thin film PdCo catalyst agglomerates into nanoparticles suitable for seeding nanotube growth. The dc plasma was then immediately initiated, and C₂H₂ was added into the gas flow as the carbon feedstock for the growth of multiwalled nanotubes.⁷ The plasma dc bias was maintained at 600 V, with a current of typically 100 mA. The gas flow rates were 200 SCCM for NH₃ and 60 SCCM for C₂H₂. The heater temperature was regulated to maintain the temperature stably at 600 °C throughout the deposition (~30 min). After this process a forest of vertically aligned nanotubes was formed all over the substrate.

The nanoparticles were analyzed with a 300 kV JEM transmission electron microscope. In Fig. 1(a) one can see several nanotubes distributed over a transmission grating with a Lacey-type carbon film deposited on top. The size distribution of both nanotubes and nanoparticles is quite uniform and the average diameter of the nanoparticles was determined to be (79 ± 30) nm. The length and density of our CNTs are (3.1 ± 0.7) μm and $(6.9 \pm 0.9) \times 10^9$ cm⁻², respectively. It should be noted that all nanotubes are perfectly terminated by homogeneous droplike PdCo nanoparticles, which explains the response to magnetic fields applied parallel and perpendicular to them. In Fig. 1(b) a TEM micrograph of an isolated PdCo nanoparticle is shown, where one can see that the nanoparticles are completely encapsulated inside the CNTs. The image was taken with the particle center oriented along the [001] zone axis. No fringes due to

^{a)}Electronic mail: rogerio@fisica.ufmg.br.

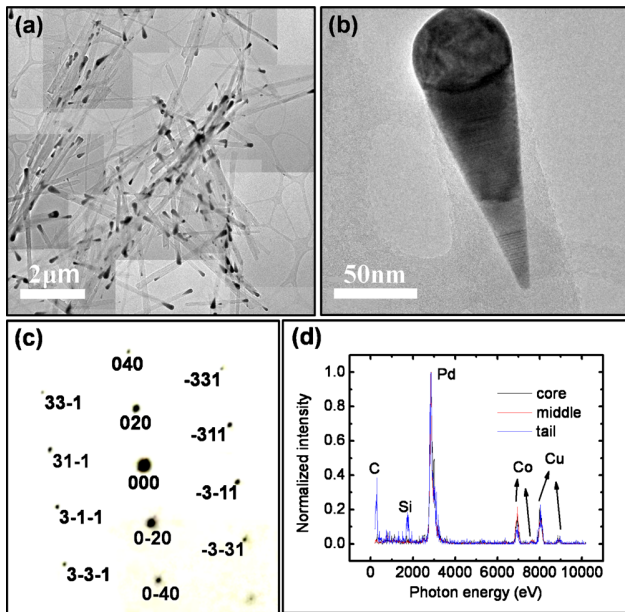


FIG. 1. (Color online) (a) Composition of 16 TEM micrographs of approximately $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ producing an overview of the distribution of several CNTs, which all have encapsulated PdCo nanoparticles. (b) High resolution TEM of a single drop-shaped PdCo nanoparticle. The nanoparticles are composed of a spherical core followed by a conical tail. (c) Electron diffraction pattern (taken at the center of the particle) aligned along the [301] zone axis identifying a structure close to palladium fcc. (d) EDS spectrum of three different regions of the particle, showing the signal from Pd and Co. The signal for Cu and C is from the transmission grating.

oriented planes can be seen due to the thickness of the nanoparticle of approximately 60 nm. All particles have the same 3:1 aspect ratio and exhibit a spherical core and a conical (crystalline) tail, where several stacking faults are visible.^{8,9} There is probably a defined crystallographic orientation between the core and the conical extension, since once we orient the core along one zone axis several fringes due to oriented planes are visible. Selected area electron diffraction [Fig. 1(c)] showed that the structure of the particle core is the same of the tail [close to pure palladium, face-centered cubic (fcc) with $a=0.389$ nm], with the possible presence of stacking faults in between them. Analysis by energy dispersive spectroscopy [EDS, Fig. 1(d)] of three different regions of the particle indicated that the concentration of Pd and Co is nearly constant. No residual content of oxygen and nitrogen was observed.

To analyze the global magnetic properties and possible magnetization reversal mechanisms, VSM measurements were done at room temperature for magnetic fields applied parallel and perpendicular to the CNTs axis. As seen in Fig. 2, the PdCo nanoparticles exhibit a typical ferromagnetic hysteresis curve, at room temperature, with a saturation net magnetic moment of 3.5×10^{-4} emu and a coercive field of about 100 Oe for both orientations. A slight difference in shape can be seen for fields applied parallel and perpendicular to the tubes axes, which can be ascribed to a uniaxial magnetic anisotropy, desired for magnetic storage media, with contributions from crystalline and shape anisotropy of the PdCo nanoparticles. For a better determination of the saturation field, the second derivative (d^2m/dH^2) of the magnetization (inset of Fig. 2) shows that for fields above 1500 Oe no change in curvature is seen, which reveals that the

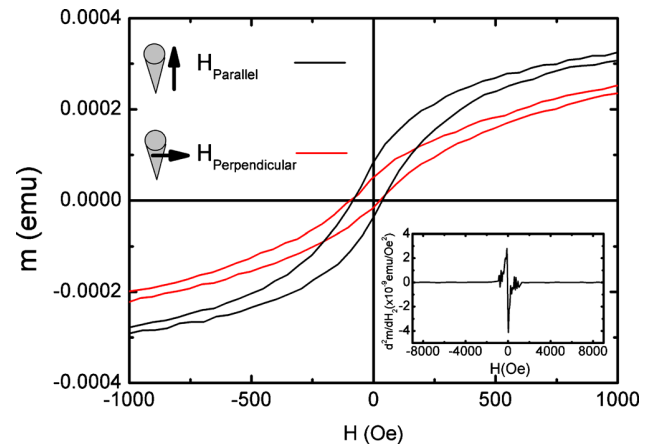


FIG. 2. (Color online) Magnetization as a function of magnetic field for PdCo nanoparticles is noticeable as the slight difference in lineshape for fields applied perpendicular and parallel to the CNT axis. A small hysteresis of ≈ 100 Oe is also observed. The inset shows the second derivative of the parallel magnetization, from which a saturation field of ≈ 1500 Oe was inferred.

additional magnetic response above this field is due to residual paramagnetic material. It should be also pointed out that in remanence the nanoparticles retain only about 25% of the total magnetization in both directions, not expected for a single domain nanoparticle with perfect uniaxial anisotropy. This fact could have origin in a magnetic domain structure favored by the nanoparticles size (~ 100 nm) or in magnetic dipolar interactions (not considered in this work).

Simple magnetization measurements always give us the global behavior of the sample. In order to confirm the contributions of both cobalt and palladium to the total magnetization, we have XMCD measurements of this sample. The XMCD experiments were done at beamlines SGM (near the cobalt L2 and L3 edges) and SXS (Pd L2 and L3 edges) at the Brazilian synchrotron light source (Campinas, SP) in total electron yield mode. Measurements were performed with fixed circular polarization and alternating the magnetic field of 8000 Oe for each x-ray photon energy measure.¹⁰ Circular polarization was obtained by collecting the synchrotron light below the electron orbit planet, obtaining thereby a beam with 65% of circular polarization.

In Figs. 3(a) and 3(b) both the absorption spectra as well as the XMCD difference are shown for both atomic L edges.

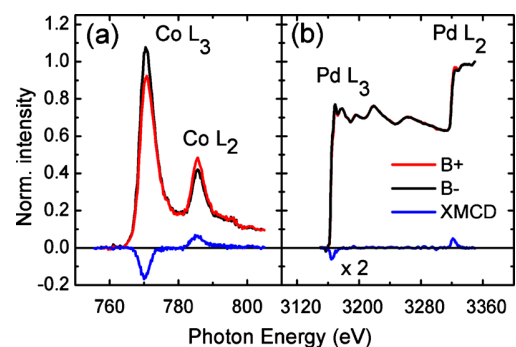


FIG. 3. (Color online) Normalized x-ray absorption spectra at the $L_{2,3}$ edges of cobalt (a) and palladium (b) of PdCo nanoparticles in CNTs. In all spectra a linear background was subtracted. At the bottom the difference curves normalized by the degree of circular polarization are shown, from which the magnetization of both atoms was determined.

The separate magnetization state of cobalt and palladium can be determined following the XMCD sum rules,^{11,12} which allow us to infer directly the orbital and spin momentum of the atoms. According to these rules for $L_{2,3}$ edges,¹¹ the orbital and spin momentum can be obtained from $m_{\text{orb}} = -4q(10-n)/3r$ and $m_{\text{spin}} = -(6p-4q)(10-n)/r$, where q is the integrated area of the XMCD signal over the two (L_3 and L_2) edges, p the integrated area of the XMCD signal over the L_3 edge, and r the sum of the integrated areas of the absorption spectrum for positive and negative magnetic fields. n is the occupation number in the $3d$ band for cobalt and the $4d$ band for palladium.

Considering that it was extremely difficult to measure r reliably, we could only determine the ratio $m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}} = 2q/(9p-6q)$, which can be inferred directly from p and q . We found $m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}} = (0.12 \pm 0.05)$ for cobalt and (0.07 ± 0.05) for palladium. These values should be compared with 0.099 for bulk cobalt¹² and up to 0.09 for palladium films,¹³ which indicates that magnetic nanoparticles with properties close to bulk PdCo were formed. Future studies will focus on minimizing the Co content of these nanoparticles (to control the chemical reactivity) and changing its shape anisotropy, while maintaining the magnetic properties.

One can argue about possible applications of nanotubes terminated by magnetic PdCo nanoparticles. As already suggested in previous works,^{3,4} oriented and regularly spaced nanotubes ended by magnetic nanoparticles could be used in magnetic storage media, where the shape anisotropy would also be very important to retain the magnetic information. These nanotubes could also be used for electrical injection, where the magnetization of nanoparticles is essential to polarize the electron spins before injection.¹⁴

This work was financed by Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT—NanoCarbono). The technical assis-

tance of F. Vicentim (beamline SGM), and P. de Tarso (SXS) and the staff of the Microscopy Center (LME) of LNLS is gratefully acknowledged. The authors also gratefully acknowledge the financial support from CNPq, FAPESP, and FAPEMIG.

¹S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).

²See, e.g., T. Fujita, Y. Hayashi, T. Tokunaga, and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 243118 (2006).

³F. Schäffel, C. Täschner, M. H. Rummeli, V. Neu, U. Wolff, U. Queitsch, D. Pohl, R. Kaltfen, A. Leonhardt, B. Rellinghaus, B. Büchner, and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 193107 (2009).

⁴T. Fujita, Y. Hayashi, T. Tokunaga, T. Butler, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, and G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133116 (2007).

⁵See, e.g., T. Taniyama, E. Ohta, and T. Sato, *Europhys. Lett.* **38**, 195 (1997); T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).

⁶J. Crangle and W. R. Scott, *J. Appl. Phys.* **36**, 921 (1965); G. J. Nieuwenhuys, *Adv. Phys.* **24**, 515 (1975).

⁷M. S. Bell, R. G. Lacerda, K. B. K. Teo, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1137 (2004).

⁸Although the magnetism in Pd was previously ascribed to the presence of stacking faults, (Ref. 9) the alloying with Co is clearly the most important factor for the magnetization of Pd (see, e.g., Ref. 6).

⁹B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. Sánchez López, C. López Cartes, A. Fernandez, J. Ramirez, J. González Calbet, and M. Vallet, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237203 (2003).

¹⁰J. J. S. Figueiredo, R. Basílio, R. Landers, F. Garcia, and A. de Siervo, *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 346 (2009).

¹¹P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993); B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *ibid.* **68**, 1943 (1992).

¹²C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).

¹³J. Vogel, A. Fontaine, V. Cros, F. Petroff, J.-P. Kappler, G. Krill, A. Rogalev, and J. Goulon, *Phys. Rev. B* **55**, 3663 (1997).

¹⁴S. Sahoo, T. Kontos, C. Schönenberger, and C. Sürgers, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112109 (2005).

Apêndice B

Room Temperature Observation
of the Orbital Angular Moment
Enhancement of Cobalt Clusters
Grown on Au(110)

Room temperature observation of the orbital angular moment enhancement of cobalt clusters grown on Au(110)

Daniel Bretas Roa¹, Diogo Duarte dos Reis¹, Abner de Siervo^{2,3} and Rogério Magalhães-Paniago¹

¹*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970 Belo Horizonte, Brazil*

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

³*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 13084-971 Campinas, Brazil*

Abstract

The precise determination of the orbital moment of transition metal clusters is an essential ingredient for miniaturization of magnetic bits. Here, pure cobalt clusters were deposited on Au(110) with a coverage of 1 to 4 monolayers. Their magnetization was confirmed by x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) applying a low magnetic field at room temperature. By fixing the value of the spin moment, the angle between the magnetic field and the cluster magnetization as well as the orbital moment were derived using XMCD sum rules. This allowed us to observe the enhancement of the orbital moment as cobalt coverage decreases.

PACS numbers 61.46.Bc, 75.75.-c, 78.20.Ls

The expansion of magnetic storage capabilities inevitably requires miniaturization of magnetic bits. To achieve this goal two solutions have been proposed: fabrication of magnetic vortices, where competition between exchange and dipolar interactions stabilizes a specific magnetic (non-homogeneous) configuration [1], and growth of magnetic clusters, where structural and magnetic properties can be modified to reach magnetic memories requirements [2]. Thereby, in the last case orbital angular moment enhancement and giant anisotropy can be achieved, particularly in 3d transition metals [3]. This effect occurs due to the reduction in coordination number of magnetic atoms on atomically flat surfaces [4]. Clusters of atoms will favor an atomic-like situation and therefore they will confine the 3d orbitals, leading to the enhancement of the orbital angular moment, as predicted for free metallic magnetic atoms.

When magnetic properties of clusters on surfaces is investigated, superparamagnetic behavior inevitably is present [5,6]. This phenomenon occurs due to the competition between thermal and magnetic energies with results in precession and/or flipping between two anti-parallel states defined by the magnetic anisotropy. In the case of cobalt clusters on metallic substrates this anisotropy is often perpendicular to the surface [7-10], which forbids flipping at reasonably low temperatures but still results in precession around the anisotropy direction, i.e., perpendicular to the surface. Therefore, if a magnetic field is applied in this direction, small magnetic domains will precess and therefore may not stabilize a magnetic moment unless they are subjected to a very high magnetic field [3]. In the search of materials with enhanced orbital angular moment, one therefore suffers from the need of a setup with high magnetic fields and extremely low temperatures. The observation of novel magnetic materials is jeopardized by this situation.

We present here a simple and straightforward solution to this problem. The method is based on magnetic moment determination by x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) and on the fact that one can obtain a net magnetization of the clusters even applying a low magnetic field (on the order of 0.5 Tesla). By previously knowing the spin angular moment per atom one can use this parameter to infer the orbital moment. This procedure is appropriate due to the fact that spin magnetic moment per atom does not have a strong structural dependence [3,4].

To apply our method, we have grown cobalt clusters on an atomically flat Au(110) surface. The orbital moment of the cluster as a function of cobalt coverage was determined

using XMCD sum rules of the integrated intensities at the L_3 and L_2 x-ray absorption edges [11]. This method is appropriate as long as the magnetic field is high enough to stabilize a net magnetic moment of the clusters in a fixed direction, even if the magnetization of the clusters is not completely saturated.

For this experiment, cobalt clusters were grown on a Au(110) substrate in a standard ultra-high vacuum chamber (base pressure lower than 2×10^{-10} mbar) [12]. Prior to cobalt evaporation, the Au(110) surface was prepared with several cycles of Ar⁺ sputtering (15 minutes at 1.5KeV plus 30 minutes at 1.0 KeV) followed by annealing (20min at 750K). After this procedure the substrate exhibited a sharp LEED diffraction pattern (see figure 1(a), compatible with extended clean terraces. Au is a nearly ideal substrate to growth reactive materials due to its slow reactivity and ease of preparation, especially due to its low contamination with oxygen.

The evaporation of cobalt was performed using an electron-beam source with an average deposition rate of 0.1 equivalent monolayers per minute on the Au(110) surface kept at room temperature. Calibration of the evaporation rate was performed by x-ray photoelectron spectroscopy before the experiment using a Fe source and using the same evaporation setup. Considering the evaporation time of 15 minutes, the average cobalt coverage was of 1.5 equivalent monolayers. The geometry of evaporation was intentionally slanted to induce a variation of coverage from 1 to 2 monolayers from one end of the substrate to the other (figure 1(b)).

After the cobalt evaporation, the exhibited LEED pattern was consistent with formation of cobalt clusters, once we still can see a weak pattern of the underlying substrate (see arrows in figure 1(c)), indicating that the ordered Au(110) surface was nearly unchanged underneath the clusters. This is an indication that there was no cobalt/gold interdiffusion). After the evaporation of cobalt, the sample was transferred under UHV to the magnet [12] of the new undulator EPU-type PGM beamline at the Brazilian Synchrotron Light Source (Campinas, SP) [13], where the XMCD experiment was performed *in-situ*. Measurements were done with right circular polarization near the cobalt L_2 and L_3 edges and changing the direction of the applied magnetic field of 0.6 Tesla. The degree of circular polarization was determined by measuring the magnetic moment of the reference Fe film prior to the experiment and using the spin and orbital moments from the literature [8].

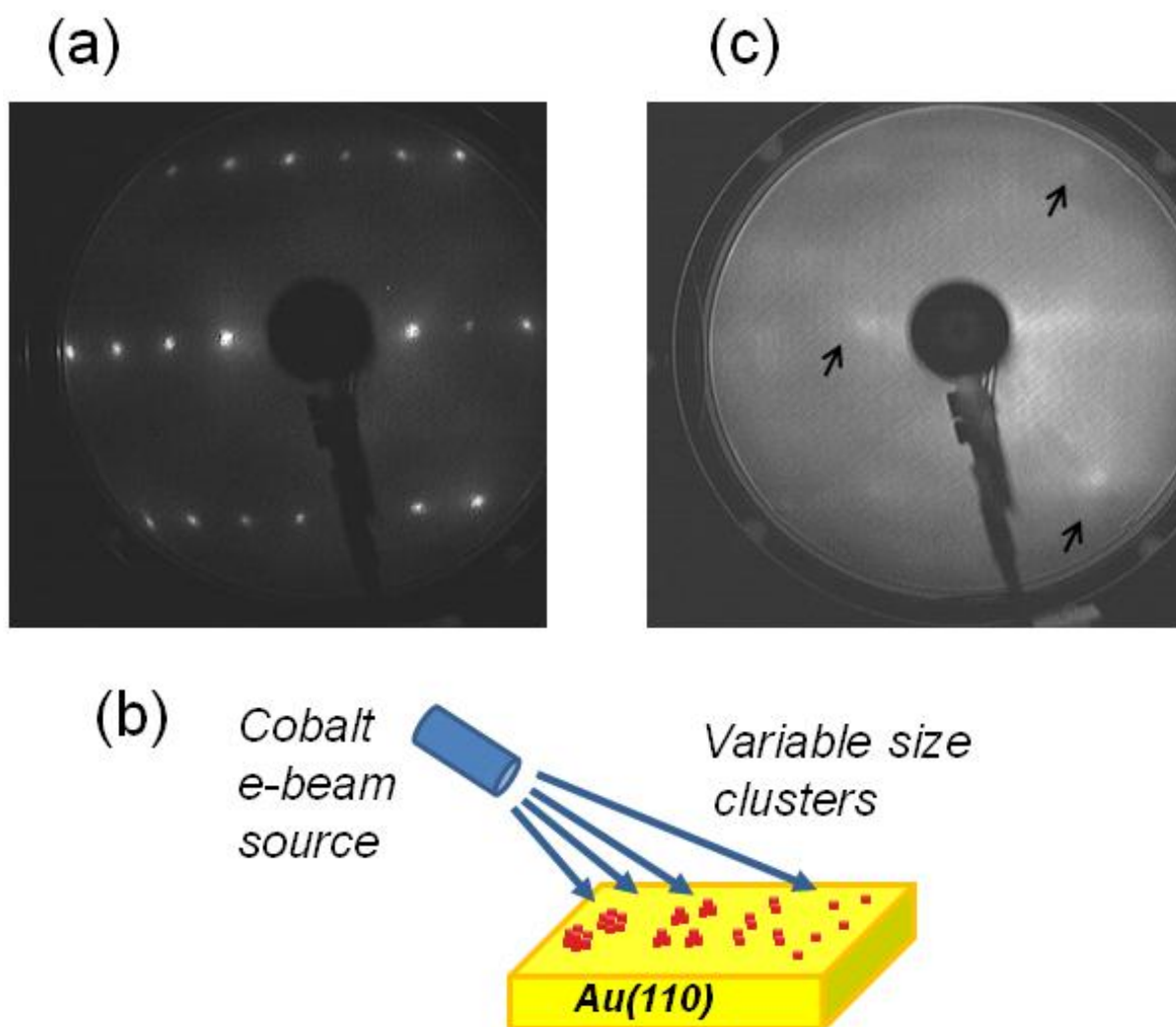


Figure 1. LEED patterns of Au(110) (a) before the evaporation of cobalt (electron energy = 79eV). (b) Evaporation geometry of cobalt on the Au(110) substrate. The coverage of cobalt was varied along the substrate due to the shallow angle between the electron beam source and the substrate surface of 45 degrees. (c) LEED pattern the evaporation of the equivalent of 4 monolayers of cobalt. The LEED spots of the underlying substrate are still visible.

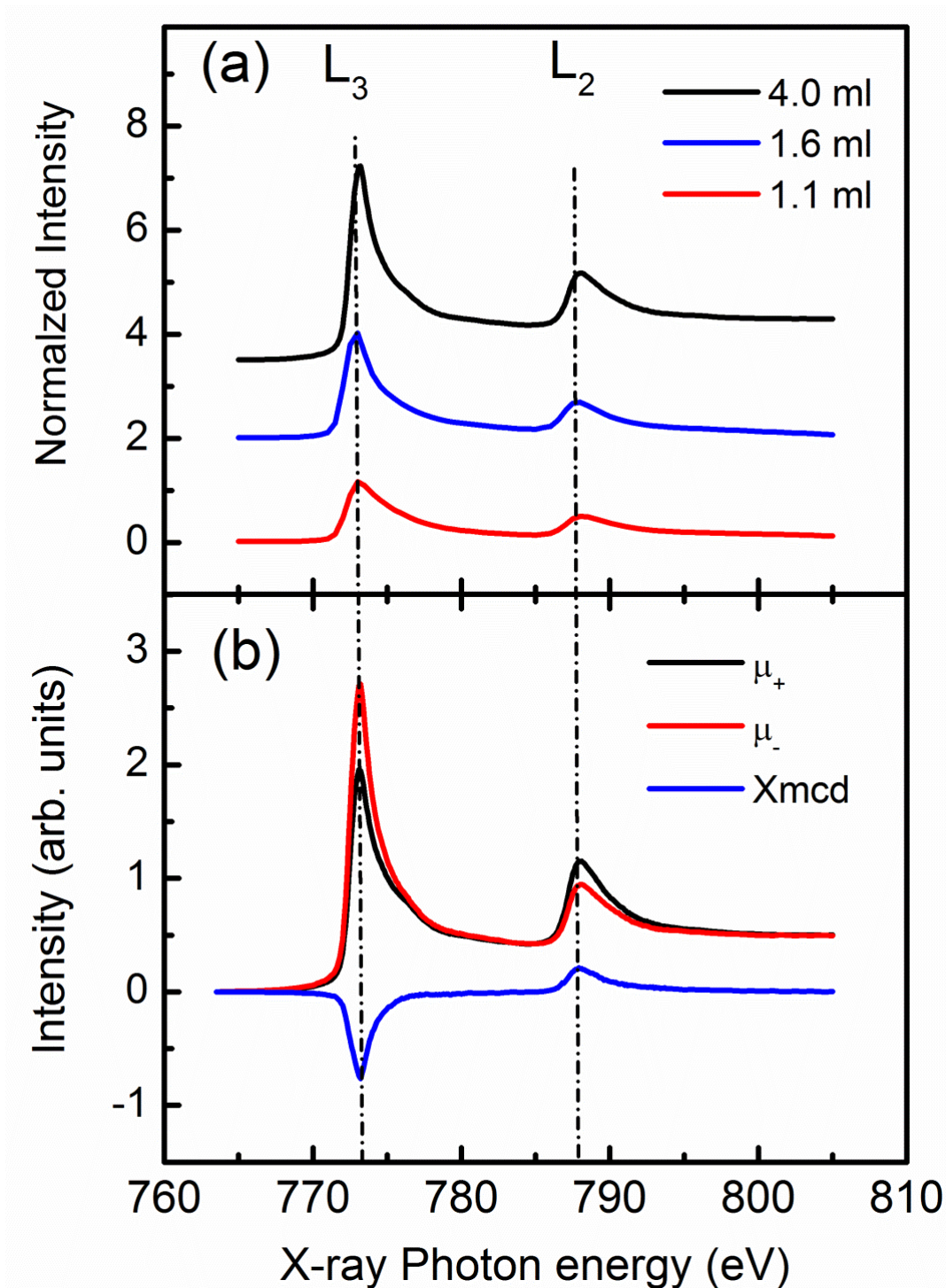


Figure 2 - a) X-ray absorption spectra of cobalt clusters (background subtracted) with circular photon polarization and no applied magnetic field, showing the change of integrated intensity as a function of coverage. A small shift of the L₃ and L₂ edges is also visible for 4 monolayers, due to influence of the crystal field present in larger clusters. This sample was grown separately. b) X-ray absorption spectra for right (μ_+) and left (μ_-) circular polarizations for 4 monolayers of cobalt, from which the XMCD signal ($\mu_+ - \mu_-$) was obtained.

Figure 2(a) shows the typical X-ray absorption spectra for coverages of 1 to 4 monolayers for magnetic fields applied parallel and anti-parallel to the photon direction. Measurements at 10 different position of the substrate in steps of approximately 1 mm (from one of end of the substrate to the other) allowed us to determine the absorption spectra for several different coverages. Figure 2(b) shows the absorption spectra for circularly polarized light and a magnetic field applied parallel (μ_+) and anti-parallel (μ_-) to the photon direction. to the respective absorption edge. The subtracted data ($\mu_+ - \mu_-$) in figure 2(b) (XMCD), exhibit the typical dichroism signal from a magnetic cluster with a non-zero net magnetic moment (albeit not completely saturated).

In figure 3(a) the XMCD signals are shown for both atomic L edges and different cobalt coverages. The spin and orbital magnetic moments of Cobalt can be determined following the XMCD sum rules[8]. According to these rules, the orbital and spin moment can be obtained from the integrated area of the XMCD signal over the two (L_3 and L_2) edges [11]:

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

$$m_{orbital} = - \left(\frac{1}{P \cos(\theta)} \right) \frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d}) \quad (2)$$

where m_{spin} and m_{orb} are the spin and orbital magnetic moments (in units of μ_B /atom), $n_{3d} = 7.20$ is the occupation number of the 3d electrons for cobalt. The L_3 and L_2 limits are the integration ranges related to each edge (770-785eV for L_3 and 785-795eV for L_2). $\langle T_z \rangle$ is the expectation value of magnetic dipole operator and $\langle S_z \rangle$ is equal to half of m_{spin} . We used $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle = 0.0026$, following *Chen et al.* [11]. The term $1/P \cos(\theta)$ takes into account the polarization degree P of the incoming circular polarized light (in our case $P = 0.80$) and θ defines the angle between the photon and the magnetic moment directions (see lower inset of figure 3(b)).

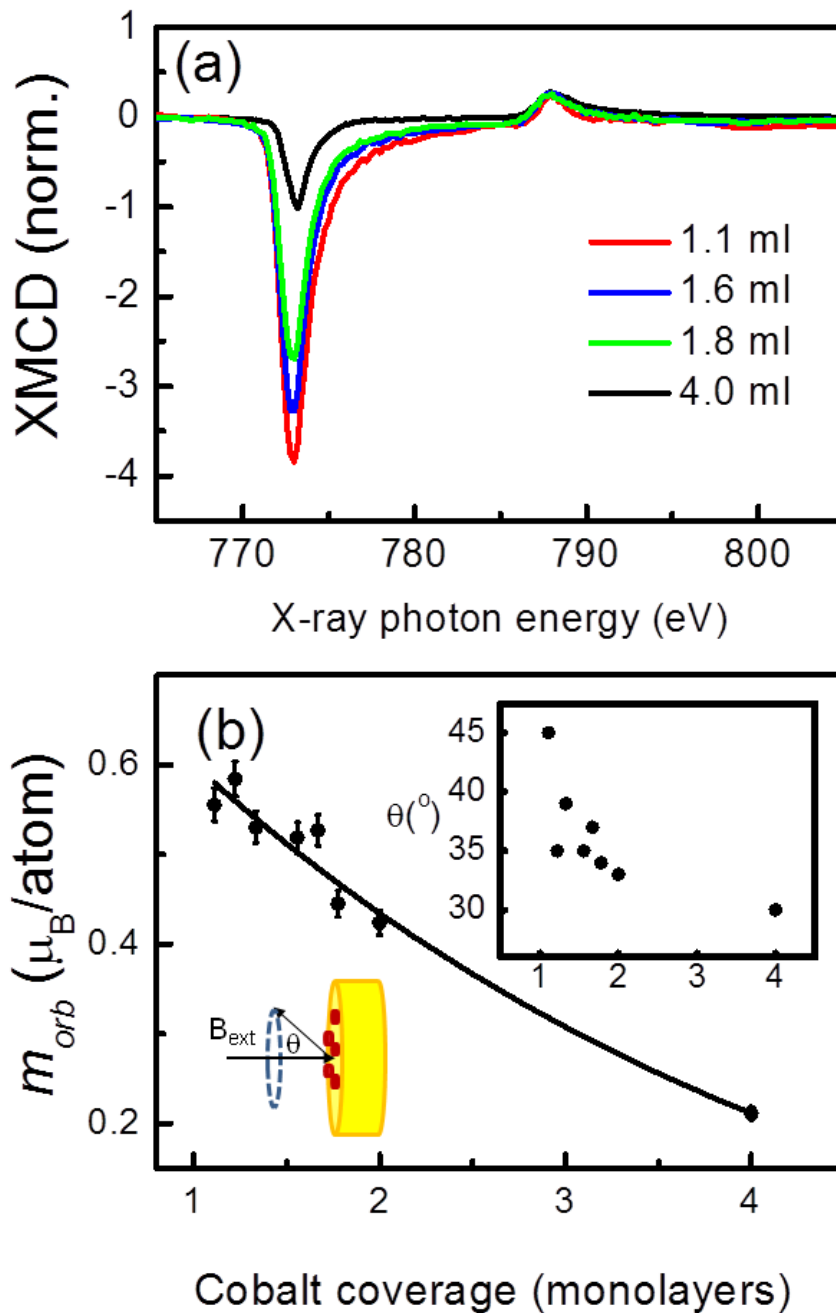


Figure 3 (a) X-ray XMCD spectra at the L_2 and L_3 edges of cobalt as a function of coverage (in monolayers), normalized to the intensity of the L_2 edge. One clearly sees the change in L_2/L_3 ratio due to the change in orbital moment. (b) Orbital moment of cobalt clusters as a function of coverage, showing its enhancement for lower cobalt coverage. The upper inset shows the average value of the angle θ derived from equation (1) and fixing the spin moment to 2.11. The lower inset shows the angle θ formed between the applied magnetic field (parallel to the photon incident direction) and the cobalt cluster precessing total magnetic moment.

By fixing the value of $m_{spin} = 2.11$ it was possible to infer directly the angle θ between the photon incident direction and average precession angle of the total magnetic moment of the clusters. This angle varied from 30 to 45 degrees (see inset of figure 3(b)) indicating that, although the magnetic moments were not completely saturated, the combination of magnetic field plus the surface anisotropy were strong enough to force a net total magnetization of the clusters. In this way we determined the term $(1/P\cos(\theta))$ by the expression for spin magnetic moment for each individual coverage. This value of $1/P\cos(\theta)$ was used as an input for equation (2), allowing us to directly determine the orbital moment as a function of coverage. In figure 3(b) m_{orb} is shown as a function of coverage. It is clearly seen that m_{orb} increases as the coverage decreases.

Several experimental details should be pointed out regarding the variation of θ as a function of coverage. First, the average angle θ is not a single function of the applied field, since the anisotropy changes as a function of coverage [3]. Second, there is a weak variation of the spin moment as a function of cobalt coverage. In a similar experiment [3], it was estimated that the spin moment variation is from 2.08 to 2.11. For 4 monolayers of cobalt this would lead to a variation of m_{orb} from 0.22 to 0.20. Therefore, a small variation in the spin moment is not enough to modify significantly the values of m_{orb} we have obtained. Finally, the relationship between cobalt coverage and cluster size could not be obtained, since this would require an in-situ microscopy measurement. Therefore, the plot in figure 3(b) only provides the relationship between orbital moment and cobalt coverage (and not the cluster size).

In summary, we have determined the orbital moment of cobalt clusters grown on atomically clean Au(110) surfaces. The cluster orbital moment was determined as a function of cobalt coverage using the XMCD sum rules of the integrated intensities at the L_3 and L_2 x-ray absorption edges and the predicted orbital moment, enhancement as cobalt coverage decreases was observed. This procedure is appropriate since the spin magnetic moment of these clusters does not have a strong structural dependence. The only requirement is that the magnetic anisotropy is strong enough to avoid flipping of the magnetic moment of the clusters, even if precession of the magnetic moments of the clusters is present, i.e., when the magnetization of the clusters is not completely saturated. This method can be used as a standard procedure for similar magnetic systems where the orbital moment is unknown.

This work was supported by Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT – NanoCarbono). The technical assistance of Gustavo Lorencini and Paulo de Tarso at beamline PGM of the Brazilian Synchrotron Facility is gratefully acknowledged. The authors also gratefully acknowledge the financial support from CNPq, FAPEMIG and FAPESP.

References

- [1] T. Shinjo, T. Okuno, R. Hassdorf, K. Shigeto and T. Ono, *Science* **289**, 930 (2000).
- [2] M. H. Pan et al, *Nanoletters* **5**, 87 (2005).
- [3] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone and H. Brune, *Science* **300**, 1130 (2003).
- [4] Origin of Orbital Ferromagnetism and Giant Magnetic Anisotropy at the Nanoscale, A Hernando, P Crespo and M García, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057206 (2006).
- [5] Anisotropy effects on the nonlinear magnetic susceptibilities of superparamagnetic particles , J. L. Garcia-Palacios and F. J. Lázaro, *Phys. Rev. B* **55** , 1006 (1997).
- [6] Enhanced magnetic anisotropy energy density for superparamagnetic particles of cobalt. B. J. Hickey, M. A. Howson, D. Greig, and N. Wiser, *Phys. Rev. B* **53**, 32 (1996).
- [7] Magnetic anisotropy of nanoscale cobalt particles, Y N Xie, J A Blackman, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 3163 (2004).
- [8] The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films, D Sander, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R603 (2004).
- [9] Magnetic Anisotropy of Isolated Cobalt Nanoplatelets, T. O. Strandberg, C. M. Canali and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **73**, 144415 (2006).
- [10] Magnetic anisotropy in icosahedral cobalt clusters, R Morel, A Brenac, C Portemont, T Deutsch, L Notin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308**, 296 (2007).
- [11] C. T. Chen, Y.U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).

[12] J. J. S. Figueiredo, R. Basilio, R. Landers, F. Garcia and A. de Siervo, *Journal of Synchrotron Radiation* **16**, 346 (2009).

[13] J. C. Cesar, P. T. Fonseca, G. L. M. P. Rodrigues, A. R. B. de Castro, R. T. ; Neuenschwander, F. Rodrigues, B. C. Meyer, L. F. S. Ribeiro, A. F. A. G. Moreira, J. R. Pition, M. A. Raulik, M. P. Donadio, R. M. Seraphin, M. A. Barbosa, A. de Siervo, R. Landers, A.N. de Brito, *The U11 PGM beam line at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory*, J. of Physics - Conference Series, 2012 (in press).