

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

HAMILTON DIAS LEITE

**REFLETIVIDADE MAGNÉTICA RESSONANTE
DE RAIOS-X MOLES DE MULTICAMADAS
FeNi/IrMn/Co: PERFIL MAGNÉTICO DA
CAMADA DE Co.**

VITÓRIA
2020

HAMILTON DIAS LEITE

**REFLETIVIDADE MAGNÉTICA RESSONANTE DE
RAIOS-X MOLES DE MULTICAMADAS FeNi/IrMn/Co:
PERFIL MAGNÉTICO DA CAMADA DE Co.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física Mecânica, na área de na área de Magnetismo e Espectroscopia.

Orientador: Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento

VITÓRIA
2020

HAMILTON DIAS LEITE

**REFLETIVIDADE MAGNÉTICA RESSONANTE DE
RAIOS-X MOLES DE MULTICAMADAS FeNi/IrMn/Co:
PERFIL MAGNÉTICO DA CAMADA DE Co.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física, na área de Magnetismo e Espectroscopia.

Apresentada em 27 de Fevereiro de 2020

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Júlio Criginski Cezar
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Dedico esta dissertação ao meu avô Raimundo, que não está mais conosco. Ele sempre foi como um pai para mim e deixou muita saudade.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me dar força e inteligência suficientes para começar e terminar este mestrado.

Ao Valberto por ter me orientado, me aconselhado neste trabalho, bem como se dispôs a resolver muitos problemas.

À Thaís por estar comigo, me apoiar e compartilhar tantas coisas durante estes anos e ser a companheira que completa a minha vida.

À minha mãe por me criar sozinha com minhas irmãs (as quais também agradeço por me amarem muito) e por ter me ensinado todos os meus valores.

Ao meu avô por ser a figura paterna mais próxima que já tive e por sempre me apoiar e me dar conselhos, além de sempre ter sido uma influência muito importante.

À Hanna que por sempre ser como uma irmã para mim.

Ao Ivan por sempre ter um excelente amigo e sempre ter me ajudado e me dado ótimos conselhos.

Ao Alisson por ter contribuído bastante com este trabalho.

Aos integrantes do LEMAG pelo apoio aos meus estudos.

Ao restante da minha família e aos meus professores até hoje.

Aos professores Edson e Buffon pelos conselhos que me ajudaram a não desistir.

Agradeço à CAPES, à FAPES E AO CPNQ pelo apoio às minhas pesquisas.

Agradeço ao Institut NÉEL e ao Jean-Marc Tonnerre.

Agradeço à UFES e ao PPGFis por proporcionar este trabalho possível.

Agradeço também ao CNRS e ao SOLEIL por proporcionar as medidas.

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.”

Paulo Freire

Resumo

Este trabalho tem foco na técnica Refletividade Ressonante Magnética de Raios-X Moles (SXRMR) que engloba fenômenos de absorção, dicroísmo e refletividade de raios X oriundos de heteroestruturas de filmes finos, e é uma técnica elemento seletiva capaz de resolver o perfil magnético e a anisotropia de multicamadas com uma resolução sub-nanométrica (0.4 nm para o Fe). Uma revisão teórica detalhada foi feita e um programa para realizar as relações de Kramers-Kronig na linguagem *Mathematica* foi desenvolvido para obter as componentes reais dos fatores de espalhamento estrutural e magnético de elementos a partir das medidas de absorção e dicroísmo. A SXRMR foi utilizada para resolver a configuração magnética de multicamadas Si(100)/Ta(3)/NiFe(3)/IrMn(5 e 7)/Co(2)/Ta(1) (com espessuras em nanômetros), onde o NiFe e o Co são materiais ferromagnéticos, enquanto o IrMn é um espaçador antiferromagnético. Este sistema possui o efeito de *exchange bias* e acredita-se que uma parede de domínios de Néel se forme no IrMn gerando um acoplamento do tipo mola magnética *exchange spring*. Nesta dissertação, estão apresentados os resultados obtidos para a camada de Co, bem como, o ajuste das curvas de SXRMR obtidas na estação RESOX da linha SEXTANTS do síncrotron SOLEIL/França e as respectivas razões de assimetrias utilizando o programa DYNA desenvolvido no Institut Néel/CNRS/França. Para obter os fatores de espalhamento das amostras, que podem divergir daqueles de amostras volumétricas, medidas de absorção de raios X foram realizadas na linha DEIMOS também do síncrotron de SOLEIL, e posteriormente, as relações de Kramers-Kronig foram aplicadas. A camada de 2 nm de Co apresentou uma magnetização homogênea (dentro do erro). Os resultados de SXRMR indicaram que não há evidências de difusão atômica e hibridização significativa nas interfaces Co/Ta e IrMn/Co.

Abstract

This work is focused on the Soft X-ray Resonant Magnetic Reflectivity (SXRMR) which combines the X-ray absorption, dichroism and reflectivity phenomena emerged from thin film heterostructures and is a selective element technique able to solve the magnetic profile and anisotropy of multilayers within a sub-nanometer resolution (0.4 nm for Fe). Detailed theoretical revision has been done and a program to apply the Kramers-Kronig relations has been developed using the *Mathematica* language in order to obtain the real and imaginary components of the scattering factors of the elements by using X-ray absorption and dichroism measurements. SXRMR has been used to solve the magnetic configuration of Si(100)/Ta(3)/NiFe(3)/IrMn(5 e 7)/Co(2)/Ta(1) multilayers (thickness in nm), where NiFe and Co are ferromagnetic materials, while IrMn is an antiferromagnetic spacer. This system has exchange bias effect and one believes that a Néel domain wall is formed in the IrMn generating an exchange spring coupling. In this dissertation, the results for the Co layer are shown, as well as, the correspondent fittings of the SXRMR curves obtained in the RESOXS station at the SEXTANTS beamline of SOLEIL synchrotron/France and their respective asymmetry ratios by using the Dyna Code developed in the Institute Néel/CNRS/France. In order to obtain the scattering factors of the samples, which can diverge from those related to bulk samples, X-ray absorption measurements were performed at DEIMOS beamline also placed at SOLEIL synchrotron, and after that, the Kramers-Kronig relations have been applied. The 2nm Co layer has a homogeneous magnetization (within the error). The SXRMR results indicate that there is no evidence of atomic diffusion or significant hybridization at the Co/ta and IrMn/Co interfaces.

Lista de Figuras

2.1	Diagrama esquemático da configuração de spins correlacionado ao ciclo de histerese de uma bicamada FM-AFM [1].	6
2.2	Diagrama esquemático de estruturas de spin em tricamadas de NiFe(Py)/FeMn/Co (a) para espessura do FeMn $t_{AF} > 9nm$ com $\theta = \pi$ entre a magnetização do Co e do Py, e b) para $t_{AF} < 9nm$ com $\theta < \pi$ [35].	7
2.3	Esquema de um difratômetro de raios-X, mostrando a dependência dos ângulos θ (raios incidentes) com 2θ (raios difratados).	8
2.4	Feixe com ângulo de incidência θ e comprimento de onda λ refletindo em planos cristalinos paralelos.	9
2.5	Dicroísmo circular magnético de raios X para o modelo de um elétron contendo somente ms (esquerda) e somente ml (direita). Figura modificada da referência [?] extraída de [28].	13
2.6	Espectros de absorção com polarizações circulares opostas μ^+ e μ^- em azul e preto, respectivamente. Espectro de dicroísmo ($\mu^+ - \mu^-$) em vermelho. Ambos na borda de Co da amostra Si(100)/Ta(3)/NiFe(3)/IrMn(7)/Co(2)/Ta(1).	14
2.7	Desenho esquemático de um meio periódico.	16
2.8	Referencial e definição dos ângulos. [46]	18
3.1	Esquema de uma fonte de magnetron sputtering, com destaque para o alvo do material do qual se deseja formar o filme, o substrato, átomos iniciando a deposição, e os ímãs permanentes que colimam o feixe de íons responsáveis pelo sputtering do alvo. [56]	27
3.2	<i>Magnetron Sputtering</i> ATC-ORION 8, projetado pela empresa <i>AJA International-USA</i> [56].	28
3.3	Difratômetro Bruker D8 Discover [57].	29
3.4	Equipamento PPMS modelo Evercool II [41].	30
3.5	Posição da amostra em relação ao campo magnético aplicado no porta amostra do PPMS.	31
3.6	Estação RESOX de raios-X moles no Synchrotron SOLEIL [58].	32
3.7	Câmara de vácuo ultra alto na estação RESOX [58].	32
3.8	Bobinas na Estação RESOX de raios-X moles no Synchrotron SOLEIL [59]. . .	34
3.9	Interface do programa DYNA no software Matlab.	35

4.1	Ciclos de Histerese a temperatura ambiente (a) e com resfriamento com campo (b).	37
4.2	Difratograma de raios-X em altos ângulos e o ajuste teórico para NiFe, IrMn e Co.	38
4.3	Medidas de absorção de raios-x com campo magnético positivo.	39
4.4	Espectro de absorção em verde. Espectro subtraído da função degrau em vermelho. Função degrau em preto. Cálculo da integral da absorção isotrópica Γ em azul.	40
4.5	Espectro de dicroísmo em vermelho com cálculo das integrais p e q em azul. . .	41
4.6	Componente real f' (m') e imaginária f'' (m'') do fator de espalhamento estrutural (magnético) nas proximidades das bordas $L_{2,3}$ do Co na multicamada Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Co(2nm)/Ta(1nm).	42
4.7	Ajuste dos dados de refletividade obtidos em diferentes energias.	43
4.8	Ajuste para calibração de energia levando em conta os dados do Co.	43
4.9	Ajuste dos dados de refletividade e da razão de assimetria (RA) obtidos com energias 776,4 eV (a), 777,2 eV (b) e 790,0 eV (c), e com polarização circular para a esquerda.	45
4.10	Laço elemento seletivo do Co para $E = 777,8\text{eV}$, $\theta = 10,5^\circ$, $q = 1,45\text{nm}^{-1}$ (a). Laço do Fe para $E = 707,8\text{eV}$, $\theta = 11,7^\circ$, $q = 1,45\text{nm}^{-1}$ (b)	46

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de deposição para cada componente das amostras.	29
4.1	Valores das integrais dos espectros de absorção e dicroísmo contribuições orbitais e de spin do momento.	41
4.2	Parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste dos dados no programa Dyna.	42
4.3	Parâmetros magnéticos obtidos pelo ajuste dos dados no programa Dyna. O valor de ϕ é 90°	44

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Teórica	4
2.1	Magnetismo na Matéria	4
2.1.1	Exchange Bias	5
2.1.2	Exchange Spring	7
2.2	Difração de Raios X	7
2.2.1	Difração em altos ângulos	8
2.2.2	Refletividade de Raios X	9
2.3	Absorção de Raios X	11
2.3.1	Dicroísmo Circular Magnético de Raios X	11
2.3.2	Relações de Kramers-Kronig	15
2.4	Refletividade Magnética Ressonante de Raios-X.	16
3	Métodos de Preparação e Caracterização	26
3.1	Preparação das Amostras no Magnetron Sputtering	26
3.1.1	Magnetron Sputtering	26
3.1.2	Amostras Preparadas	28
3.2	Difratômetro de Raios-X	29
3.3	Magnetização	30
3.4	Estação RESOX	31
3.5	Linha Deimos	33
3.6	Softwares Utilizados	33
3.6.1	Kramers-Kronig	33
3.6.2	Dyna	34
4	Resultados	36
4.1	Magnetização Convencional	36
4.2	Medidas de DRX	37

4.3	Dicroísmo Circular Magnético e Fatores de Espalhamento	39
4.4	Refletividade Magnética Ressonante de Raios X Moles	42
5	Conclusão	47
	Referências Bibliográficas	49
A	Programa Desenvolvido	1

Capítulo 1

Introdução

Os filmes finos magnéticos são a base tecnológica de muitos dispositivos. Um grande objeto de pesquisa nesta área são as multicamadas, que são empilhamentos alternados de camadas de espessuras manométricas de diferentes materiais. Nesta dissertação, focalizaremos nosso estudo no sistema de multicamadas de filmes ultrafinos Si(100)/Ta/NiFe/IrMn/Co/Ta, onde o IrMn funciona como camada espessadora, e o NiFe e o Co são materiais ferromagnéticos. Vamos estudar alguns fenômenos importantes que podem aparecer nestes sistemas: o efeito de polarização de troca (*Exchange Bias*), onde há um deslocamento no loop de histerese ao longo do eixo do campo magnético externo em amostras que foram resfriadas com campo aplicado até abaixo da temperatura de Néel ou depositadas sob ação de campo magnético externo [1], e o efeito de *Exchange Spring* em que os acoplamentos entre as camadas magnéticas forma uma estrutura de spin espiral dentro de camada espaçadora antiferromagnética [35]. Para entender estes fenômenos é necessário o conhecimento detalhado da estrutura magnética nas interfaces destes sistemas a qual pode ser obtida, de forma única, utilizando a técnicas de espalhamento e difração de raios-X.

Nos anos 30, foi observado que raios X acima do ângulo crítico de reflexão total para filmes finos mostram máximos e mínimos de intensidade refletida. Essa observação foi feita por Kiessig [2] quando estudava vidro coberto com níquel. Mais tarde, ficou claro que essa técnica poderia ser usada para determinar a espessura e a qualidade das interfaces de filmes finos de heteroestruturas com alta precisão [3].

Entretanto, as investigações de propriedades magneto-ópticas dos materiais só começaram a deslanchar por volta de 1985, quando alguns trabalhos publicados na área mostraram avanços em que o uso de raios X apresentou efeitos de dicroísmo significantes nas bordas de absorção 4f dos terras raras [4]. Um pouco mais tarde foi descoberta a ressonância magnética com raios X ([5], [6]). Com estas descobertas e com o rápido avanço das fontes de radiação síncrotron, houve um grande crescimento nas técnicas que usam feixes de fótons para investigação de propriedades magnéticas.

Desde então estas técnicas vêm sendo usadas amplamente para análises estruturais. O advento das fontes de luz síncrotron possibilitou o uso de raios X com energia controlável e polarização bem definida, possibilitando feixes monocromáticos nas energias de várias transições eletrônicas de materiais específicos. A combinação da refletividade com a possibilidade de sintonizar as energias ressonantes de diversos elementos criou a técnica chamada de XRR (X-Ray Resonant Reflectometry), ou Refletividade Ressonante de Raios-X, uma técnica que proporciona sensibilidade química e especificidade atômica com contraste aprimorado [7].

Um dos maiores avanços no uso de raios X circularmente polarizados foi a descoberta do efeito de Dicroísmo Circular Magnético de raios X, ou XMCD (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*), feita em 1987 por Gisela Schütz e outros [8] [9]. O efeito introduz, especialmente nas transições metálicas $L_{2,3}$ e nas bordas $M_{4,5}$ dos terras-raras, mudanças notáveis no espalhamento atômico em função da orientação relativa entre magnetização da amostra e da polarização do feixe incidente [10] [11]. A magnetização muda o índice de refração da amostra, mudando portanto a refletividade e a absorção dos raios-X, com relação à polarização do feixe. Em resumo, XMCD é uma técnica única que proporciona determinações quantitativas de propriedades seletivas de elementos, simetrias de uma amostra e a obtenção dos momentos magnéticos de spin e orbitais, separadamente [12]. As contribuições orbital e de spin para o momento magnético total são obtidas pela aplicação das regras de soma [13] [14].

Para relacionar as componentes magnéticas e estruturais do espalhamento atômico, recorreremos às relações de Kramers-Kronig. Kramers [15] mostrou que o princípio de causalidade relativístico permite o cálculo do índice de refração real de um meio pelo espectro de absorção. Enquanto Kronig [16] mostrou que a existência de uma relação de dispersão é suficiente e necessária para assegurar a causalidade do sistema.

A combinação das técnicas de XRR com XMCD é a técnica chamada de Reflectividade Magnética Ressonante de Raios X Moles, ou no inglês *Soft X-Ray Resonant Magnetic Reflectivity* (SXRMR). Isso é feito varrendo o ângulo da luz incidente circularmente polarizada nas energias de ressonância e medindo a intensidade da reflexão especular. Enquanto transferência de momento e espalhamento fornece informações estruturais, qualquer combinação de espalhamento e do efeito XMCD proporciona informação magnética espacial e quantitativa. Este método também possibilita, na vizinhança da ressonância de um material magnético, a medida do perfil de profundidade do momento magnético de um elemento escolhido com alta precisão [17].

A técnica de SXRMR pode ser aplicada na determinação do magnetismo na interface de heteroestruturas usadas em dispositivos de injeção de spin, magnetoressistência gigante (GMR), magnetorresistência túnel (TMR), onde a alta polarização de spins é uma questão chave [18] [19]. O método também pode ser aplicado para heteroestruturas de filmes finos com camadas ferromagnéticas, antiferromagnéticas, e não magnéticas [20].

Este trabalho tem como objetivos aplicar a técnica de SXRMR, especificamente na camada ultrafina de Co que compõe o sistema Si(100)/Ta/NiFe/IrMn/Co/Ta, utilizando o software Dyna [46], além de desenvolver um programa próprio para realizar as relações de Kramer-Kronig. vale destacar que este desenvolvimento faz parte de uma pesquisa maior que tem como objetivo verificar a existência do efeito de Exchange Spring na camada espessadora antiferromagnética e como ele varia em função dessa camada espaçadora ativa.

Capítulo 2

Revisão Teórica

2.1 Magnetismo na Matéria

O magnetismo nos sólidos surge do momento magnético líquido dos íons da rede e da interação entre eles [21]. Nos ferromagnetos 3d (Fe, Co, Ni), o acoplamento cooperativo pode ser descrito pela interação quântica de troca direta, escrita empiricamente pelo Hamiltoniano Heisenberg:

$$H = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

onde J_{ij} é a integral de troca S_i é o spin atômico. Os materiais ferromagnéticos (FM) com alinhamento paralelo dos momentos magnéticos possuem $J_{ij} > 0$ e os materiais antiferromagnéticos (AF) com alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos possuem $J_{ij} < 0$: condições determinadas pela minimização do hamiltoniano de energia. A energia de troca é isotrópica, mas também existem termos anisotrópicos que contribuem para a energia magnética livre do material.

A anisotropia magnetocristalina (K) se origina da interação entre o momento orbital magnético do elétron e o campo cristalino, favorecendo o alinhamento da magnetização em direções específicas da rede cristalina devido ao acoplamento spin-órbita [22]. Outra anisotropia importante é a anisotropia de forma E_S , que depende da forma da amostra e tende a alinhar os

momentos magnéticos na direção da dimensão mais longa da amostra. No caso de filmes finos, $E_S = -2\pi M_S^2$, favorecendo o alinhamento dos momentos no plano da amostra. Além disso, alterações na morfologia das amostras, como crescimento colunar, grãos alongados, filmes finos esculpidos e estruturas vicinais induzidas pelo método de deposição, favoreceram a anisotropia uniaxial extra (K_U) em filmes finos [23]. A anisotropia uniaxial extra pode ser adicionada à fonte magnetocristalina quando é usada a deposição de filmes finos magnéticos por incidência oblíqua em um sistema magnetron sputtering confocal [24, 25].

2.1.1 Exchange Bias

O efeito de *Exchange Bias* (EB) foi descoberto em 1956 por Meiklejohn e Bean em sistemas de nanopartículas de Co com superfícies oxidadas [26]. Uma de suas principais características é um deslocamento do centro do ciclo de histerese ao longo do eixo do campo magnético, da posição $H=0$ para uma posição $H \neq 0$, após um resfriamento da amostra (atravessando a temperatura de Néel de transição de fase antiferromagnética) com campo aplicado (RC) [27], ou depositando a amostra sob campo magnético. Este deslocamento é normalmente para a esquerda (figura 2.1) e geralmente acompanhado de um aumento no campo coercivo (H_c). Há casos em que o loop de histerese é deslocado a tal ponto que, após a aplicação de um campo externo em qualquer direção, a direção da magnetização remanescente (M_r) sempre termina na mesma direção.

Geralmente este processo ocorre quando uma superfície de um material ferromagnético (FM) está em contato com uma superfície de um material com ordem magnética diferente, usualmente um antiferromagnético (AF). Neste caso, entra em ação uma interação de troca (ou intercâmbio) na interface entre o FM e o AF. Neste efeito, as propriedades magnéticas do sistema são determinadas principalmente pelos estados magnéticos nas interfaces, ou seja, o campo de EB (H_e) associado depende fortemente da configuração de spins nas interfaces.

Nogués e Schuller [1] descreveram um modelo para o efeito de exchange para uma bicamada de filmes finos composta de materiais FM/AF, crescida sem campo magnético aplicado. Na figura 2.1, a descrição parte da situação a), onde a temperatura do sistema é $T_N < T < T_C$. Ao aplicar um campo magnético externo, os spins do FM tendem a se alinhar com este, enquanto os

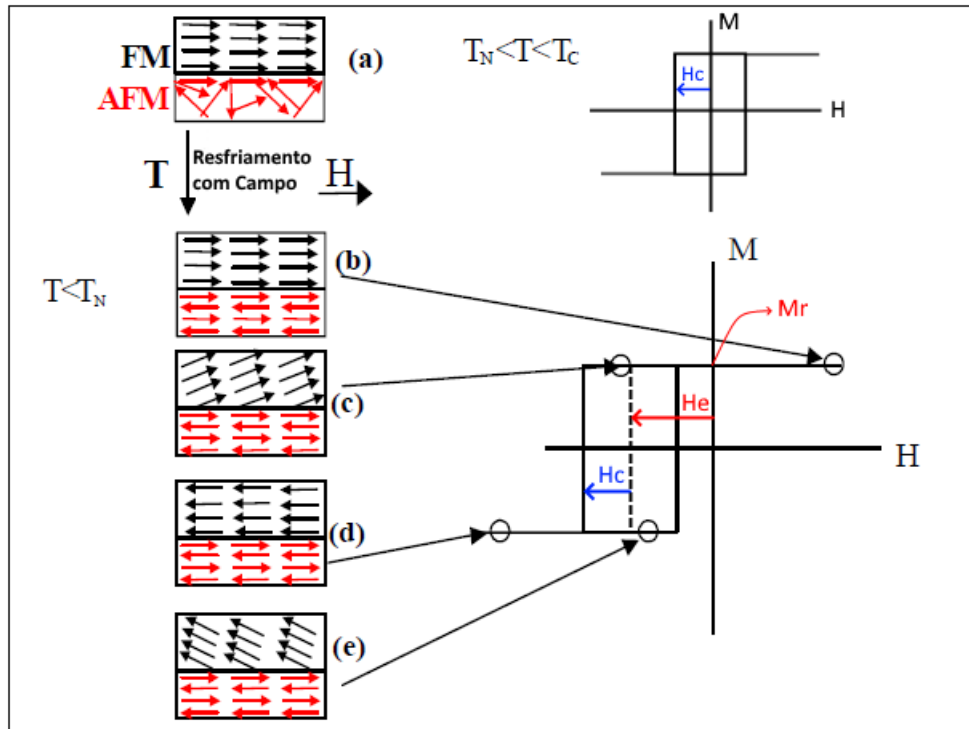


Figura 2.1 – Diagrama esquemático da configuração de spins correlacionado ao ciclo de histerese de uma bicamada FM-AFM [1].

spins da camada AF, ainda no estado paramagnético, permanecem desorientados. No ponto b), ao resfriar o sistema com campo magnético aplicado, até uma temperatura $T < T_N$, o material AF se ordena e seus spins próximos à interface tendem a se acoplar paralelamente aos spins da camada FM. Quando o campo magnético é revertido, no ponto c) os spins da camada FM tendem a girar, entretanto eles estão ancorados aos spins da interface da camada AF devido à sua forte anisotropia, que é bem maior do que a da camada FM [28]. O que acontece aqui é que os spins na interface da camada AF exercem um "torque" sobre os spins da camada FM, tentando mantê-los na posição original. Na situação d), este torque só é vencido se aumentar a magnitude do campo magnético no sentido reverso ao do resfriamento, até o ponto de saturação. No ponto e), a magnetização reverte o sentido do campo magnético aplicado, pois os spins da camada FM giram antecipadamente por ação do "torque" exercido pelos spins da camada AF que está no mesmo sentido do campo.

2.1.2 Exchange Spring

Em um sistema FM/AF com *Exchange Bias*, se houver uma rotação dos spins do FM sob a aplicação de um campo magnético, e se a anisotropia do FM for forte o suficiente, pode se formar uma parede de domínio planar dentro da camada AF [29]. Assim, este sistema composto por um material magnético mole e outro duro acoplados, funcionando como uma mola magnética [30–34]. Para tricamadas do tipo FM/AF/FM [35], é sugerido que os acoplamentos entre as camadas magnéticas formam uma estrutura de spin espiral dentro da camada espaçadora AF. Este tipo de acoplamento entre camadas é chamado de *Exchange Spring*.

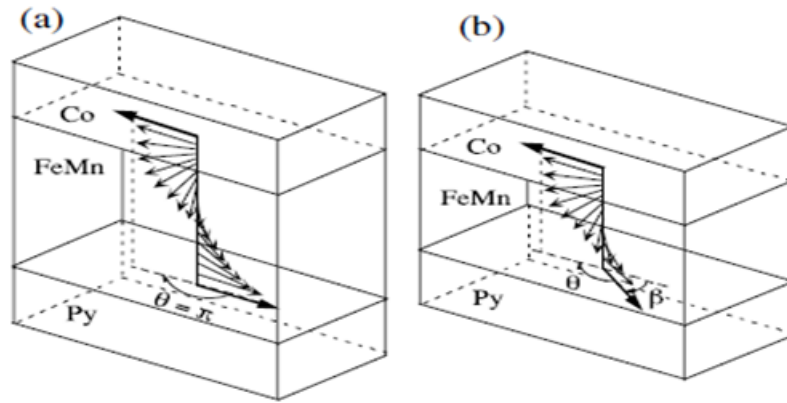


Figura 2.2 – Diagrama esquemático de estruturas de spin em tricamadas de NiFe(Py)/FeMn/Co (a) para espessura do FeMn $t_{AF} > 9nm$ com $\theta = \pi$ entre a magnetização do Co e do Py, e b) para $t_{AF} < 9nm$ com $\theta < \pi$ [35].

2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X [36] é uma técnica não destrutiva que fornece informação estrutural em escala atômica da amostra estudada. O fenômeno ocorre quando feixe de raios X incidente interage com a matéria (sendo espalhado em todas as direções), causando um padrão de interferência das ondas, formando assim o feixe difratado.

Um feixe eletromagnético de raios X incidente interage com as partículas carregadas da matéria, isto é, com elétrons e prótons, mas a principal fonte de interação da luz com a matéria ocorre através dos elétrons [37]. Ao incidir sobre um material, o campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética acelera os elétrons, que oscilam com a mesma frequência. Os elétrons

oscilantes, ligados aos núcleos positivos estacionários, emitem radiação na mesma frequência da onda incidente. Um difratograma de raios X θ - 2θ (figura 2.3) pode ser dividido em duas regiões: ângulos rasantes ($2\theta < 15^\circ$), abaixo da primeira reflexão de Bragg, e altos ângulos ($2\theta > 15^\circ$).



Figura 2.3 – Esquema de um difratômetro de raios-X, mostrando a dependência dos ângulos θ (raios incidentes) com 2θ (raios difratados).

Na região de ângulos rasantes (refletividade) é possível obter a espessura de camadas, a rugosidade e ao grau de interdifusão atômica nas interfaces de multicamadas de filmes finos, enquanto na região de altos ângulos é possível determinar a estrutura cristalina dos materiais.

2.2.1 Difração em altos ângulos

Para altos ângulos, a posição dos picos de difração obedece à lei de Bragg [38].

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde d é a distância entre planos cristalinos, λ é comprimento de onda do feixe incidente e θ é o ângulo de incidência, como mostrado na figura 2.4.

A partir da posição angular de um pico de difração de Bragg é possível encontrar os parâmetros de rede da estrutura cristalina do material estudado, e os índices de Miller **hkl** referentes a um pico de difração de Bragg do cristal a partir do vetor da rede recíproca G e a distância interplanar d associados ao pico de difração [28]. O módulo de G está relacionado à distância d através da expressão:

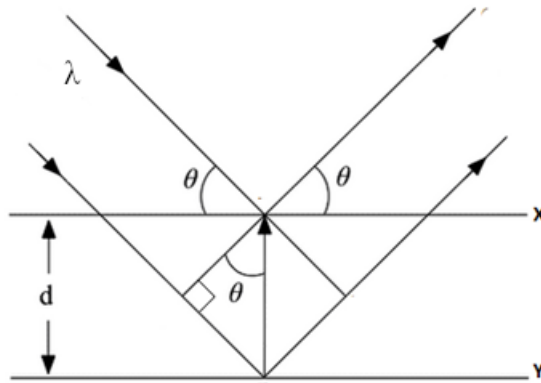


Figura 2.4 – Feixe com ângulo de incidência θ e comprimento de onda λ refletindo em planos cristalinos paralelos.

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad (2.2)$$

2.2.2 Refletividade de Raios X

Em difrações com ângulos rasantes, os efeitos de refração tornam-se significativos. Quando um filme de densidade uniforme é depositado em um substrato, a refletividade normal de Fresnel do substrato fica modulada por oscilações, devido às interferências entre os raios refletidos na superfície da interface ar/filme e filme/substrato [39]. Estas oscilações são chamadas franjas de Kiessig [2].

O período das franjas é inversamente proporcional à espessura da camada. O ângulo formado com o substrato será um ângulo θ' , este ângulo corrigido pode ser obtido através da Lei de Snell.

$$n \cos \theta' = \cos \theta \quad (2.3)$$

É possível definir o índice de refração a partir da amplitude de espalhamento [40]. Assim temos:

$$1 - n = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_a \rho_a \hat{f}_a. \quad (2.4)$$

Onde ρ_a é o número de átomos a por unidade de volume e $\hat{f}_a$ a amplitude de espalhamento

atômico.

A amplitude de espalhamento é escrita pela expressão: $f = f_0 + f' + f''$. Então o índice de refração pode ser escrito como $n = 1 - \delta - i\beta$, onde δ e β são termos de espalhamento e absorção, respetivamente. Estes termos podem ser reescritos em função dos fatores de espalhamento, da forma

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{r_0 \lambda^2 N_{at}}{2\pi} (f_0 + f') \\ \beta &= \frac{r_0 \lambda^2 N_{at}}{2\pi} f'' = \frac{\lambda \mu}{4\pi}\end{aligned}\tag{2.5}$$

Onde μ é o coeficiente de absorção medido experimentalmente e N_{at} é o número de átomos dentro do material, que corresponde ao termo $\sum_a \rho_a$. Os fatores f' e f'' se relacionam pelas relações de Kramers-Kronig que serão descritas na subsecção [2.3.2](#).

Sendo assim, a lei de Bragg pode ser reescrita considerando as refrações entre as camadas:

$$k\lambda = 2t \sin \theta' \tag{2.6}$$

Obtendo a lei de Bragg modificada [\[28\]](#):

$$\sin 2\theta = \left(\frac{k\lambda}{2t}\right)^2 - (2\delta + 2\beta) \tag{2.7}$$

A espessura total do filme pode ser calculada pela lei de Bragg modificada a partir da construção de um gráfico de $\sin^2 \theta$ por n , onde para cada franja de Kiessig de índice k existe uma posição angular associada que satisfaz a equação.

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \tag{2.8}$$

Onde a é o coeficiente angular da curva, ajustada como uma parábola.

Para sistemas mais complexos de multicamadas, costuma-se utilizar programas de ajuste das respectivas curvas de refletividade. Refletividades que ocorram junto à borda de absorção dos

elementos de multicamadas magnéticas, precisam ser calculadas, utilizando uma teoria mais complexa, envolvendo um método matricial que será apresentado na seção 2.4.

2.3 Absorção de Raios X

Quando um feixe de raios X interage com a matéria podem ocorrer efeitos de transmissão, reflexão e absorção. No caso de absorção, a intensidade do feixe incidente diminui proporcionalmente a distância percorrida pelo feixe no material, de modo que:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.9)$$

Onde μ é o coeficiente de absorção linear e depende da densidade do material e do comprimento de onda da radiação incidente.

A Cada elemento químico correlacionam-se energias chamadas bordas de absorção, que são energias onde ocorrem absorção ressonante. Nas proximidades da energia de borda de um elemento ocorre um espalhamento ressonante de carga, onde o fator de espalhamento depende da energia do fóton e possui componentes real (f') e imaginária (f'') [41]. Nestas energias próximas, a parte imaginária (f'') do fator de espalhamento é deduzida diretamente da medida de absorção (convertendo a medida para unidades eletrônicas r_o). A base da relação entre absorção e espalhamento é a conservação da probabilidade nos eventos de espalhamento. As partes reais (f') e imaginárias (f'') do espalhamento estão intrinsecamente ligadas, e esta conexão pode ser resolvida pelas relações de Kramers-Kronig que serão discutidas na subseção 2.3.2.

2.3.1 Dicroísmo Circular Magnético de Raios X

O efeito do dicroísmo se refere à diferença na absorção da luz incidente devido às diferentes polarizações [42]. Vários fatores podem contribuir com um coeficiente de atenuação para uma polarização da luz, pois a interação entre a radiação incidente e a distribuição eletrônica ge-

ralmente é anisotrópica e pode depender das simetrias locais no material analisado, tais como bandas cristalinas, campos cristalinos e outros.

Já o dicroísmo magnético [43] é devido às assimetrias na distribuição magnética gerada pelos elétrons não pareados. No caso do dicroísmo magnético linear os coeficientes de atenuação são diferentes para uma polarização paralela ou perpendicular ao eixo de fácil magnetização de um material ferro ou antiferromagnético por exemplo.

O dicroísmo circular magnético, que pode aparecer em materiais ferro ou ferrimagnéticos, é uma variação na absorção causada pela orientação relativa da helicidade dos fótons em relação ao eixo de fácil magnetização. Como absorção e espalhamento são duas faces de um mesmo fenômeno, sendo o primeiro relacionado à parte imaginária do segundo, tem-se então que um espalhamento dependente da magnetização é causado por uma absorção dependente da magnetização, e vice-versa. Sendo assim, a física por trás do dicroísmo de raios X e o espalhamento ressonante é a mesma.

As primeiras observações de dicroísmo magnético vieram da atenuação de feixes de raios X passando através de uma lâmina [44] e na fotoemissão com radiação polarizada e não polarizada [45].

Devido à interação de troca, um material ferromagnético 3d tem mais elétrons na sub-banda de valência 3d com spin em uma direção do que em outra, resultando em um momento magnético total líquido [46]. O acoplamento spin-órbita, por sua vez, desdobra a banda 2p em $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. Quando um fóton circularmente polarizado com energia correspondente à diferença de energia entre o estado de caroço 2p e a banda 3d incide sobre a amostra, o elétron 2p absorve o fóton, que por sua vez transfere seu momento angular total (spin+orbital) ao fotoelétron 2p ejetado. Os acoplamentos spin-órbita de fotoelétrons com origem nas sub-bandas $p_{3/2}$ (borda L_3) e $p_{1/2}$ (borda L_2) são opostos, o que acarreta spins com polarização opostas, como mostrado na figura 2.5. Como os spins dos fotoelétrons não se invertem durante a transição, os estados vazios das sub-bandas de valência 3d spin-up (spin-down) funcionam como detetores do fotoelétron excitado com spin-up (spin-down). Considerando a amostra saturada magneticamente em uma direção, supondo que fotoelétrons das sub-bandas $p_{3/2}$ ($p_{1/2}$) possuam spin up (down) caso a polarização circular seja à direita, se invertermos a polarização para à esquerda, os fotoelétrons ejetados possuirão spin invertidos, down(up), respectivamente.

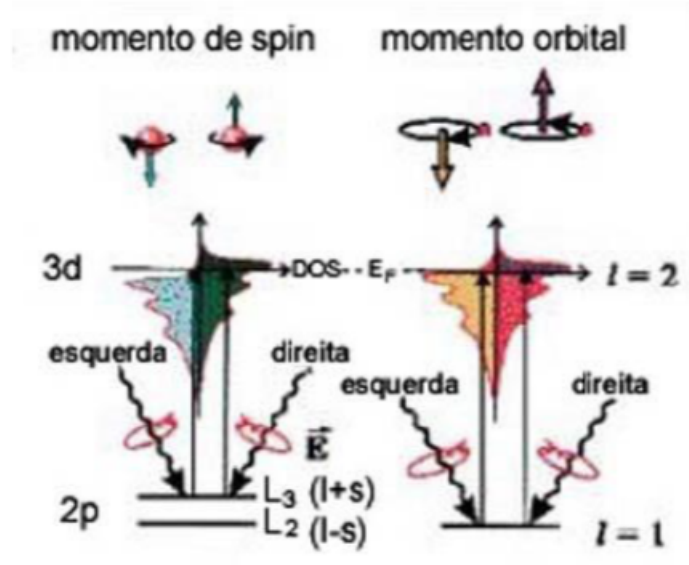


Figura 2.5 – Dicroísmo circular magnético de raios X para o modelo de um elétron contendo somente **ms** (esquerda) e somente **ml** (direita). Figura modificada da referência [?] extraída de [28].

O espectro de dicroísmo circular magnético (figura 2.6) pode ser obtido subtraindo-se as absorções na faixa das bordas L_2, L_3 , mantendo-se a amostra saturada em uma direção e invertendo-se o sentido da polarização circular, ou mantendo-se fixa a polarização circular e invertendo-se a direção da magnetização em estados de saturação. Considerando a condição de efeito dicróico máximo, onde o eixo de quantização, dado pela direção da magnetização, está alinhado com a direção do spin do fóton com polarização 100% circular, [28] e de posse do sinal dicróico, da absorção isotrópica ($\Gamma/2$), e do número de buracos da banda 3d do material calculada por primeiros princípios, pode-se obter as contribuições orbital (m_{orb}) e de spin (m_{spin}) para o momento magnético total, através das regras de soma [13, 14]. Desconsiderando-se a contribuição dipolar para o momento de spin, as regras de soma podem ser escritas [47]:

$$\begin{aligned} m_{orb} &= \frac{-4q \cdot n_h}{3\Gamma} \\ m_{spin} &= \frac{-(6p - 4q) \cdot n_h}{\Gamma} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Onde q é integral do espectro de dicroísmo ($\int(\mu^+ - \mu^-)$) no intervalo de energia abrangendo as bordas L_2 e L_3 , enquanto p é a integral na faixa de energia que abrange apenas a borda L_3 . Γ é a integral da soma dos espectros de absorção com polarização contrárias ($\int(\mu^+ + \mu^-)$). Na

sessão de resultados faremos uma descrição mais ilustrativa de como aplicar as regras de soma.

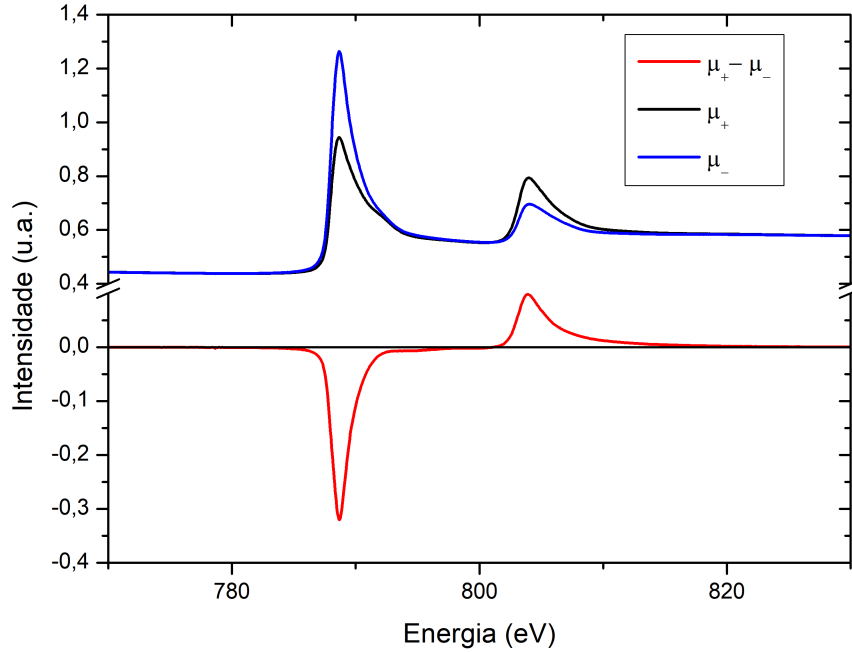


Figura 2.6 – Espectros de absorção com polarizações circulares opostas μ^+ e μ^- em azul e preto, respectivamente. Espectro de dicroísmo ($\mu^+ - \mu^-$) em vermelho. Ambos na borda de Co da amostra Si(100)/Ta(3)/NiFe(3)/IrMn(7)/Co(2)/Ta(1).

O efeito dicroico gera uma contribuição magnética para o fator de espalhamento total ressonante:

$$f_m^{res} = m' + im'' \quad (2.11)$$

onde m'' pode ser deduzido através da medida experimental de absorção por diferentes helicidades de polarização ou diferentes campos magnéticos (XMCD). A parte real m' do fator é obtida à partir de m'' através das relações de Kramers-Kronig m' a partir de m'' .

A variação na absorção fica bem visível quando apresentamos a razão de assimetria magnética R_A [40], na forma:

$$R_A = \frac{H^+ - H^-}{H^+ + H^-} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (2.12)$$

onde H^+ e H^- são refletividades especulares, obtidas ao aplicar um campo magnético paralelo a

ambos o plano da amostra e o plano de difração, medidas para dois sentidos opostos de campo, e as intensidades I^+ e I^- são obtidas ao incidir dois feixes com polarizações circulares com helicidades opostas. A razão de assimetria é utilizada para obter o sinal puramente magnético e separar a contribuição de carga dos espectros [41]. Esta é proporcional ao momento magnético dos elementos que constituem os materiais estudados. Para um feixe de polarização circular incidente em uma configuração de difração num plano vertical, temos que [49]:

$$R_A = \frac{-4\cos^3(\theta)\tau^{1/2}(f'm' + f''m'')}{[1 + \tau\cos^2(2\theta)]|f^{res}|^2} \quad (2.13)$$

onde θ é o ângulo de Bragg e τ é a razão das intensidades de polarização vertical e horizontal (para polarização circular $\tau = 1$).

2.3.2 Relações de Kramers-Kronig

Para ótica, o conceito de causalidade relativística diz que nenhum sinal pode se propagar mais rápido do que a velocidade da luz no vácuo. Quando se leva em conta espalhamento de luz, a causalidade aponta que a onda espalhada não pode existir antes da onda incidente ter alcançado o centro espalhador [50]. Kramers [15] mostrou que o princípio de causalidade relativístico permite o cálculo do índice de refração real de um meio pelo espectro de absorção. Enquanto Kronig [16] mostrou que a existência de uma relação de dispersão é suficiente e necessária para assegurar a causalidade do sistema. As partes real e imaginária do fator de espalhamento atômico, f' e f'' , não são quantidades independentes, elas estão ligadas através das relações de Kramers-Kronig [51]. Estas transformações podem ser expressas de uma forma matemática, em função da energia E dos fótons incidentes:

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' f''(E')}{E^2 - E'^2} dE', \quad (2.14)$$

$$f''(E) = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^\infty \frac{f'(E')}{E^2 - E'^2} dE', \quad (2.15)$$

onde o P que antecede as integrais denota o valor principal da integral de Cauchy.

2.4 Refletividade Magnética Ressonante de Raios-X.

A técnica de Refletividade Ressonante Magnética de Raios-X ou *X-ray resonant magnetic reflectivity* (XRMR) estuda a densidade de magnetização em materiais magnéticos ultrafinos. (artigo magnetic reflectivity). Esta é sensível à orientação e amplitude dos momentos magnéticos locais em uma escala de resolução nanométrica. Desta forma, a técnica permite a seleção de elementos que estão contribuindo para a magnetização do material. Este método é baseado no Efeito Faraday e no seu equivalente Efeito Kerr Magneto-Óptico, do inglês *magneto-optic Kerr effect* (MOKE). Os dois efeitos são a descrição de uma rotação na polarização de um fóton devido à magnetização [46], na transmissão (Faraday) ou na refletividade (Kerr).

Uma vez entendendo as Equações de Maxwell como equações de autovalor, o problema da propagação de ondas eletromagnéticas em meios com índices de refração diferentes se torna um problema matricial [52,53].

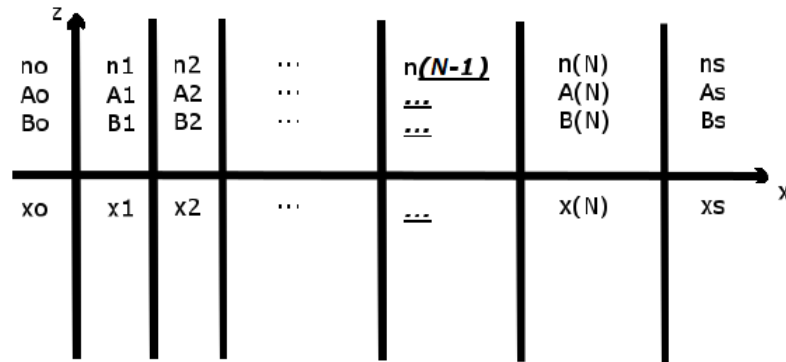


Figura 2.7 – Desenho esquemático de um meio periódico.

Esta metodologia está muito bem descrita em [40, 46, 52–54]. Primeiro deve-se calcular o vetor descolamento para tais meios. Partindo da suposição de um meio com uma resposta linear, tensorial e dispersiva para o campo elétrico e uma resposta linear e escalar para o campo magnético, as relações pertinentes ficam da forma:

$$\mathbf{D}_i = \epsilon_{ij} \mathbf{E}_j. \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}. \quad (2.16)$$

neste caso a permissividade elétrica é escrita não como um escalar, mas como um tensor ϵ_{ij} e a

permeabilidade magnética μ um escalar. $\mathbf{D}$ é o campo de deslocamento, $\mathbf{E}$ é o campo elétrico, $\mathbf{B}$ a indução magnética e $\mathbf{H}$ o campo magnético. Assim, o tensor dielétrico pode ser escrito:

$$\hat{\epsilon} = (1 + \hat{\chi}), \quad (2.17)$$

Assumindo um meio homogêneo, não magnético e não absorvente, o tensor dielétrico se torna real e simétrico

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}, \quad (2.18)$$

de forma que é sempre possível, a partir da escolha apropriada dos eixos, encontrar uma matriz de três componentes diagonais ortogonais com os elementos fora da diagonal iguais a zero.

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Partindo do tratamento quântico do espalhamento atômico feito em [6], a relação entre a permissividade dielétrica e os fatores de espalhamento é dada por:

$$\hat{\chi} = \frac{4\pi}{k_0^2} \sum_a \rho_a \hat{f}_a \quad (2.20)$$

onde ρ_a é o número de átomos a por unidade de volume e $\hat{f}_a$ a amplitude de espalhamento.

Em meios magnéticos, a amplitude de espalhamento pode ser escrita pela expressão:

$$\hat{f}_{e'e} = (\mathbf{e}' \cdot \mathbf{e}) F_0 - i(\mathbf{e}' \times \mathbf{e}) \cdot \mathbf{u} F_1 \quad (2.21)$$

sendo que

$$F_0 = -r_0 f_0 + \frac{3}{4k} [F_{11} + F_{1\bar{1}}] \quad (2.22)$$

$$F_1 = \frac{3}{4k} [F_{11} - F_{1\bar{1}}]. \quad (2.23)$$

onde $\mathbf{e}$ e $\mathbf{e}'$ são os vetores de polarização dos fótons incidente e espalhado, respectivamente, e são equivalentes à direção do campo elétrico em uma descrição clássica: $\mathbf{e} = \frac{\mathbf{E}}{E}$. Também temos que $r_0 f_0$ é o termo de Thomson, sendo r_0 o raio clássico do elétron e f_0 a transformada espacial de Fourier da densidade eletrônica de carga. As funções F_{1m} são proporcionais à probabilidade de absorção de um fóton por um átomo, com momento angular m projetado na direção $\mathbf{u}$ (eixo de quantificação) escolhida como a mesma do momento magnético local, onde $\mathbf{u} = \frac{\mathbf{m}}{m}$. O termo F_1 contém o sinal magnético, que está na diferença $[F_{11} - F_{1\bar{1}}]$ na absorção com momentos angulares $\Delta m = \pm 1$. Aqui foi feita uma aproximação para transições dipolares, ou seja, $\Delta l = 1$ e $\Delta m = 0, \pm 1$, onde negligenciamos as mudanças de fases do fóton se propagando dentro dos orbitais envolvidos em transições fotoelétrico. Esta aproximação é apropriada para raios-X moles.

Explicitando as direções espaciais mostradas na figura 2.8. Aqui $\hat{k}$ é o vetor unitário, $\alpha_y = \cos \alpha$ e $\alpha_z = \sin \alpha$. O referencial (x', y', z') está ligado ao vetor de onda, com $x' = x$ e $\hat{k} = \hat{z}'$.

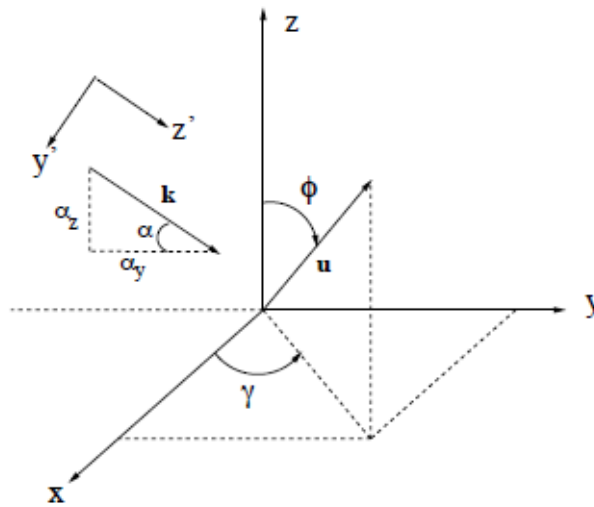


Figura 2.8 – Referencial e definição dos ângulos. [46]

Podemos reescrever a amplitude de espalhamento $\hat{f}_{e'e} = \mathbf{e}'^* \cdot \hat{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{e}$ em forma matricial:

$$\hat{f} = \begin{pmatrix} F_0 & -iu_z F_1 & iu_y F_1 \\ iu_z F_1 & F_0 & -iu_x F_1 \\ -iu_y F_1 & iu_x F_1 & F_0 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Onde $u_x = u \cdot \cos(\phi) \sin(\gamma)$, $u_y = u \cdot \sin(\phi) \sin(\gamma)$ e $u_z = u \cdot \cos(\phi)$.

Assim, reescrevendo o tensor dielétrico com essas condições, temos:

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon & \epsilon_{yz} \\ -\epsilon_{xz} & -\epsilon_{yz} & \epsilon \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

onde:

$$\begin{aligned} \epsilon &= 1 + \frac{4\pi}{k_0^2} \rho F_0, \\ \epsilon_{xy} &= -i \frac{4\pi}{k_0^2} \rho u_z F_1, \\ \epsilon_{xz} &= i \frac{4\pi}{k_0^2} \rho u_y F_1, \\ \epsilon_{yz} &= -i \frac{4\pi}{k_0^2} \rho u_x F_1. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Assim vemos que o tensor dielétrico é antissimétrico, na forma $\epsilon_{ij} = -\epsilon_{ji}$.

Analisando como as ondas eletromagnéticas se propagam em um meio (e como a fase das ondas evolui), podemos partir das equações de Helmholtz para os campos elétrico e magnético:

$$\begin{aligned} \nabla^2 E(\mathbf{e}) + \frac{\omega}{c} n \mathbf{e} E(\mathbf{e}) &= 0, \\ \nabla^2 H(\mathbf{e}) + \frac{\omega}{c} n \mathbf{e} H(\mathbf{e}) &= 0. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Sabendo que, para uma onda plana monocromática de frequência ω , os campos elétrico e mag-

nético podem escritos na forma:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{e}, t) &= \mathbf{E}(\mathbf{e})e^{i\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{e}}, \\ \mathbf{H}(\mathbf{e}, t) &= \mathbf{H}(\mathbf{e})e^{i\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{e}}.\end{aligned}\tag{2.28}$$

E tomando o vetor de onda como solução

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} \mathbf{n},\tag{2.29}$$

onde $\hat{\mathbf{e}}$ é o vetor unitário na direção da propagação da onda. Para determinar a onda cuja polarização é inalterada conforme ela se propaga dentro de um meio, temos [55]:

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) + \hat{\mathbf{e}}\mathbf{E} = 0,\tag{2.30}$$

cuja solução restringe os índices de refração no que diz respeito à permissividade da forma:

$$|n^2 \delta_{i,j} - n_i n_j - \epsilon_{i,j}| = 0\tag{2.31}$$

Considerando que a onda se propaga ao longo do eixo z' , tal que $\mathbf{n} = n(0,0,1)$, as soluções são:

$$n = \epsilon + \frac{\epsilon_{x'z'}^2 + \epsilon_{y'z'}^2 \pm \sqrt{(\epsilon_{x'z'}^2 + \epsilon_{y'z'}^2)^2 - 4\epsilon\epsilon_{x'y'}^2}}{2\epsilon}\tag{2.32}$$

Esta expressão tem quatro soluções correspondendo a quatro ondas, dois pares indo em direções opostas, com dois estados de polarização para cada par.

Em uma aproximação $\epsilon_{i,j}^2 \ll \epsilon$, onde negligenciamos os termos de segunda ordem fora da diagonal da permissividade, o índice de refração se torna:

$$n \approx \sqrt{(\epsilon \pm i\epsilon_{x'y'})},\tag{2.33}$$

e desenvolvendo a permissividade, tem-se:

$$n^{\pm} = \sqrt{1 + \frac{4\pi}{k_0^2} \rho(F_0 \pm u_{z'} F_1)} \approx 1 + \frac{2\pi}{k_0^2} \rho(F_0 \pm u_{z'} F_1). \quad (2.34)$$

Nesta aproximação, o índice de refração depende apenas do componente do momento magnético que está ao longo do vetor de propagação. Generalizando para um referencial arbitrário, o índice de refração é:

$$n^{\pm} = \sqrt{1 + \frac{4\pi}{k_0^2} \rho(F_0 \pm \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} F_1)} \approx 1 + \frac{2\pi}{k_0^2} \rho(F_0 \pm \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} F_1). \quad (2.35)$$

Para achar os estados de polarização correspondentes aos índices de refração, partimos da expressão:

$$\mathbf{D} = \mathbf{n} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{n}). \quad (2.36)$$

Isto nos leva às soluções:

$$\begin{aligned} D_{x'} &= (\epsilon \pm i\epsilon x' y') E_{y'}, \\ D_{y'} &= (\epsilon \pm i\epsilon x' y') E_{y'}, \\ D_{z'} &= 0. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Logo: $D_{y'}/D_{x'} \approx 1$. Assim, os autovalores se propagando em um meio magnético são ondas polarizadas circularmente apenas se determinarmos que termos de ordem superior fora das diagonais podem ser negligenciados. Nesse caso, as ondas circulares têm componentes gerais:

$$D^{\pm} = \mp \frac{D_x^{\pm}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mp 1 \\ i\alpha_z^{\pm} \\ i\alpha_y^{\pm} \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Convencionando o momento angular como $\pm \hbar$ ao longo do eixo de propagação.

As equações de Maxwell impõem condições de fronteira aos componentes planares dos campos eletromagnéticos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$, que devem ser contínuos através da interface. Estes são:

$$\mathbf{E} = \hat{\epsilon}^{-1} \mathbf{D}. \quad (2.39)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{n} \times \mathbf{E}.$$

O tensor da permissividade inverso pode ser escrito, negligenciando os termos de segunda ordem:

$$\hat{\epsilon}^{-1} = \frac{1}{\epsilon} \begin{pmatrix} 1 & -\epsilon xy & -\epsilon xz \\ \epsilon xy & 1 & \epsilon yz \\ \epsilon xz & \epsilon yz & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

Assim os campos eletromagnéticos ficam da forma:

$$\begin{aligned} E_x^\pm &= D_x^\pm \frac{1}{\sqrt{2}\epsilon} (\mp 1 - i\epsilon_{xy}\alpha_z^\pm - i\epsilon_{xz}\alpha_y^\pm) \\ E_y^\pm &= D_x^\pm \frac{1}{\sqrt{2}\epsilon} (\mp \epsilon_{xy} + i\alpha_z^\pm - i\epsilon_{yz}\alpha_y^\pm) \\ E_z^\pm &= D_x^\pm \frac{1}{\sqrt{2}\epsilon} (\mp \epsilon_{xz} + i\epsilon_{yz}\alpha_z^\pm + i\alpha_y^\pm) \\ H_x^\pm &= D_x^\pm \frac{1}{\sqrt{2}\epsilon} n^\pm (i \mp \epsilon_{xy}\alpha_z^\pm \mp \epsilon_{xz}\alpha_y^\pm) \\ H_y^\pm &= D_x^\pm \frac{1}{\sqrt{2}\epsilon} n^\pm \alpha_z^\pm (\pm 1 + i\epsilon_{xy}\alpha_z^\pm + \epsilon_{xz}\alpha_y^\pm) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Podemos simplificar a escrita dos componentes planares do campo magnético

$$\begin{aligned} H_x^\pm &= \mp i n^\pm E_x^\pm \\ H_y^\pm &= -\alpha_z^\pm n^\pm E_x^\pm \end{aligned} \quad (2.42)$$

e construir a matriz de interface do meio m. Essa matriz projeta o estado da polarização da onda

para os componentes planares do campo eletromagnético. A matriz de fronteira A_m é então:

$$A_m = \frac{1}{\sqrt{2}\epsilon} \begin{pmatrix} A_x^{+\downarrow} & A_x^{-\downarrow} & A_x^{+\uparrow} & A_x^{-\uparrow} \\ A_y^{+\downarrow} & A_y^{-\downarrow} & A_y^{+\uparrow} & A_y^{-\uparrow} \\ -in^{+\downarrow}A_x^{+\downarrow} & in^{+\uparrow}A_x^{-\downarrow} & -in^{+\uparrow}A_x^{+\uparrow} & in^{-\uparrow}A_x^{-\uparrow} \\ -\alpha_z^+n^{+\downarrow}A_x^{+\downarrow} & -\alpha_z^-n^{+\uparrow}A_x^{-\downarrow} & \alpha_z^+n^{+\uparrow}A_x^{+\uparrow} & \alpha_z^-n^{-\uparrow}A_x^{-\uparrow} \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

Onde:

$$\begin{aligned} A_x^{\pm\downarrow} &= \mp 1 - i\epsilon_{xy}\alpha_z^{\pm} - i\epsilon_{xz}\alpha_y^{\pm} \\ A_x^{\pm\uparrow} &= \mp 1 + i\epsilon_{xy}\alpha_z^{\pm} - i\epsilon_{xz}\alpha_y^{\pm} \\ A_y^{\pm\downarrow} &= \mp \epsilon_{xy} + i\alpha_z^{\pm}z - i\epsilon_{xz}\alpha_y^{\pm} \\ A_y^{\pm\uparrow} &= \mp \epsilon_{xy} - i\alpha_z^{\pm}z - i\epsilon_{xz}\alpha_y^{\pm} \end{aligned} \quad (2.44)$$

As setas referem-se às ondas incidentes e propagam-se para baixo (-z) em direção ao substrato e ondas que se propagam voltando para a superfície e saindo do material (+z).

Assim, as condições de contorno correspondentes a componentes planares iguais do campo eletromagnético podem ser expressas como:

$$A_{m+1}D_{m+1} = A_mD_m \rightarrow D_{m+1} = A_{m+1}^{-1}A_mD_m \quad (2.45)$$

que fornece o estado de polarização das ondas para baixo e para cima na interface entre dois meios m e (m+1).

As ondas eletromagnéticas sofrem uma mudança na fase quando se propagam dentro do meio, onde a Matriz de Propagação é da forma:

$$P_l = \begin{pmatrix} e^{-i\phi^{+\downarrow}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\phi^{-\downarrow}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\phi^{+\uparrow}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\phi^{-\uparrow}} \end{pmatrix}. \quad (2.46)$$

em que ϕ é a fase da onda. A absorção é levada em conta pelo índice de refração complexo, que vem da parte imaginária da amplitude de espalhamento.

Assim, no caso de multicamadas, multiplicamos as matrizes de cada meio, de forma que o estado final de polarização fica:

$$D_f = \hat{M} D_i = A_f^{-1} \left(\prod_{m=1}^N A_m P_m A_m^{-1} \right) A_0 D_i \quad (2.47)$$

$$D_f = \begin{pmatrix} t_{C^+} \\ t_{C^-} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, D_i = \begin{pmatrix} C_i^+ \\ C_i^- \\ r_{C^+} \\ r_{C^-} \end{pmatrix}$$

onde $\hat{M}$ é a chamada Matriz de Transferência, uma matriz 4x4 que relaciona as amplitudes de polarização das ondas incidente $C_i^\pm$ e refletidas $r_C^\pm$ com as ondas transmitidas $t_C^\pm$ no último meio, definido como o meio em que não há ondas retornando, como um substrato por exemplo. Sabendo as condições iniciais (amplitudes de polarização incidentes), a refletividade, para ambas as polarizações, é obtida através da resolução do seguinte sistema:

$$\begin{pmatrix} t_{C^+} \\ t_{C^-} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} C_i^+ \\ C_i^- \\ r_{C^+} \\ r_{C^-} \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

A refletividade pode então ser expressa como:

$$\begin{pmatrix} r_{C^+} \\ r_{C^-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{C^+C^+} & r_{C^+C^-} \\ r_{C^-C^+} & r_{C^-C^-} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_i^+ \\ C_i^- \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

$$= \frac{1}{d} \times \begin{pmatrix} M_{41}M_{34} - M_{31}M_{44} & M_{42}M_{34} - M_{32}M_{44} \\ M_{43}M_{31} - M_{33}M_{41} & M_{43}M_{32} - M_{33}M_{42} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_i^+ \\ C_i^- \end{pmatrix}.$$

Onde $d = M_{44}M_{33} - M_{34}M_{43}$. Se for necessário considerar as polarizações lineares σ e π , deve-se inserir na equação o termo a mudança de estado de polarização:

$$C^{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma + i\pi). \quad (2.50)$$

Elipsidade e rotação Kerr (quantidade de luz rotacionada $r_{\pi\sigma}/r_{\sigma\sigma}$) para a luz incidente com polarização σ , podem então ser calculadas desta maneira.

Capítulo 3

Métodos de Preparação e Caracterização

3.1 Preparação das Amostras no Magnetron Sputtering

3.1.1 Magnetron Sputtering

A técnica de deposição por *sputtering* (pulverização catódica) é um dos principais métodos de preparação e filmes finos. Esta possui as vantagens de deposição uniforme, de área abrangente e de controle de espessura. Existem três tipos de *sputtering*: planar, íon e *magnetron*. Neste trabalho optamos pelo *magnetron sputtering*, pois esta técnica permite maior controle de taxa de deposição, trabalhar em pressões menores, e deposição com menos rugosidade [56].

O processo consiste em emissão de partículas de um alvo sólido [41]. As partículas do alvo são ejetadas por meio de um bombardeamento de íons de um plasma produzido por um gás de argônio (Ar). O argônio foi escolhido neste caso pela sua abundância, seu uso comercial e seu baixo potencial de oxidação da superfície a ser depositada.

A ionização ocorre devido a um campo elétrico, perpendicular ao plano do alvo, aplicado entre um cátodo (alvo) e um ânodo (chaminé do *magnetron*), que modifica o balanço de cargas positivas e negativas do gás (inicialmente neutro). Este campo então acelera os íons criados no gás, provocando assim colisões entre íons e átomos de Ar, que por sua vez gera uma alta densidade

de elétrons livres e consequentemente uma descarga elétrica (ignição do plasma). Um campo magnético é responsável por manter a estabilidade do plasma.

Se um substrato for colocado na direção das partículas ejetadas, ocorre uma condensação do feixe de átomos ejetados do alvo, que se depositam no substrato gerando um revestimento da ordem de angstroms. A figura 3.1 mostra um esquema destes processos.

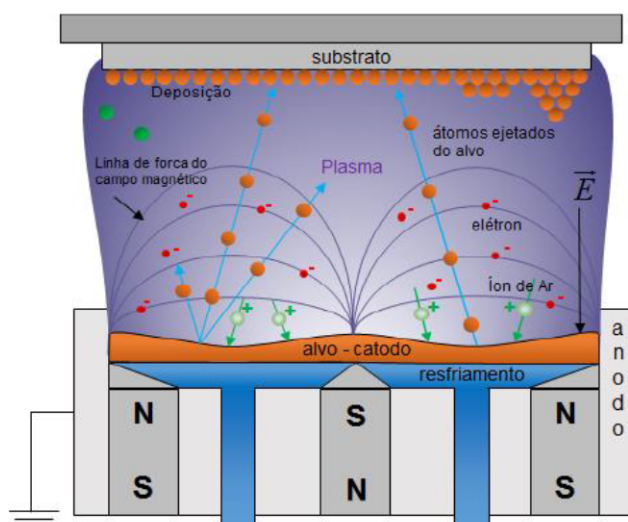


Figura 3.1 – Esquema de uma fonte de magnetron sputtering, com destaque para o alvo do material do qual se deseja formar o filme, o substrato, átomos iniciando a deposição, e os ímãs permanentes que colimam o feixe de íons responsáveis pelo sputtering do alvo. [56]

O campo elétrico pode ser gerado por uma fonte DC (deposição de filmes metálicos) ou uma fonte RF (deposição de materiais isolantes ou de baixa condutividade). Para criar o campo magnético são posicionados ímãs permanentes (magnétons) em uma disposição circular ao redor do alvo e um ímã invertido no centro. As linhas de campo então convergem da borda para o centro. Próximo da superfície do alvo os campos elétrico e magnético são transversais.

O LEMAG/UFES está equipado com um *Magnetron Sputtering* (figura 3.2) ATC-ORION 8, projetado pela empresa *AJA International-USA*.

O *Magnetron Sputtering* é equipado com uma câmara cilíndrica, com diâmetro de 42 cm e 4 *Magnetrons* de 2" (2 para alvos magnéticos e 2 para alvos não magnéticos). A câmara principal pode acomodar mais *Magnetrons*, um *electron beam* e um evaporador térmico. Por meio de bombas de vácuo: uma bomba mecânica e uma turbo molecular, a pressão no interior da câmara pode chegar até a ordem de 10^{-8} Torr, o que garante filmes com baixas rugosidades e interfaces



Figura 3.2 – *Magnetron Sputtering* ATC-ORION 8, projetado pela empresa *AJA International-USA* [56].

bem definidas. No interior da câmara principal existe um porta substrato giratório capaz de produzir filmes com alta homogeneidade.

3.1.2 Amostras Preparadas

Duas amostras foram preparadas no *Magnetron Sputtering*: Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(5nm)/Co(2nm)/Ta(1nm) e Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Co(2nm)/Ta(1nm). Os parâmetros de deposição foram: Temperatura do substrato: 296 K; Pressão de base: $8 \cdot 10^{-8}$ Torr; Posição vertical do porta substrato: 38 mm; Rotação do porta substrato: 30 rpm; Fluxo: 20 sccm; Taxas de deposição: Co - 0,080 nm/s; NiFe - 0,078 nm/s; Ta; 0,072 nm/s; IrMn - 0,077nm/s. As taxas de deposição foram estimadas *in-situ* utilizando uma balança de cristal de quartzo (que fica dentro do *Sputtering* e definidas com maior precisão através do ajuste das curvas de refletividade, obtidas no difratômetro de raios-X do LEMAG, de monocamadas com 50 nm de cada material depositado.

A tabela 4.1 abaixo apresenta a potência (P), a tensão (V) e a corrente (I) para cada elemento depositado.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição para cada componente das amostras.

P (W)	V (eV)	I (mA)	
<i>Ta</i>	107	355	304
<i>NiFe</i>	120	403	301
<i>IrMn</i>	74	358	208
<i>Co</i>	120	391	308

3.2 Difratorômetro de Raios-X

Para as medidas de difração de raios-X foi utilizado um Difratorômetro Bruker D8 Discover (figura 3.3).

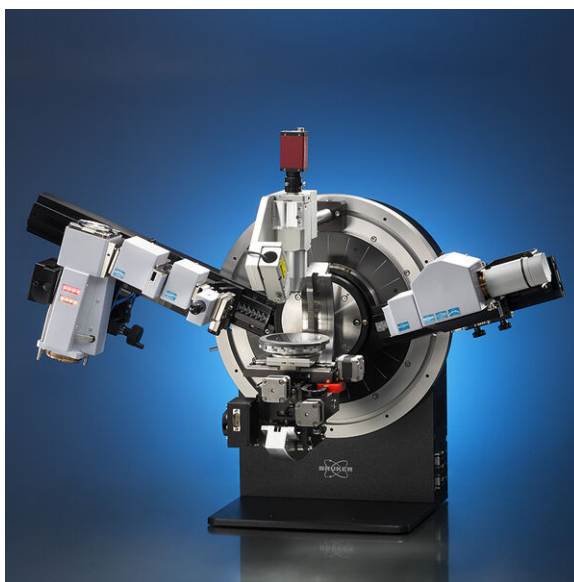


Figura 3.3 – Difratorômetro Bruker D8 Discover [57].

Este difratorômetro de raios-x é multifuncional e possui alta resolução, possibilitando medidas em filmes finos ou pó, na configuração de altos ângulos, refletividade em ângulos rasantes, curva rocking, podendo operar em $\theta - 2\theta$ acoplado ou desacoplado. A fonte de raios-X é $Cu - K_{\alpha mdio}$ (0,15418 nm). A ótica do feixe incidente é selecionada por espelho parabólico de reflexão única acoplado a um compressor de feixe feito de um monocristal. O goniômetro possui um passo mínimo de 0.0005° em theta. Dois detetores podem ser usados: um cintilador com análise de altura de pulso e um detetor de área Vantec.

3.3 Magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas utilizando o equipamento PPMS (*Physical Properties Measurement System*) da marca *Quantum Design*. O procedimento de medida consiste em prender a amostra em uma haste, não magnética e não condutora, dentro do equipamento, onde é ligado um campo magnético variante.



Figura 3.4 – Equipamento PPMS modelo Evercool II [41].

As medidas foram feitas utilizando o módulo VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) da mesma marca, acoplado ao PPMS. O módulo funciona baseado na lei de Indução de Faraday, onde uma variação de fluxo magnético induz uma força eletromotriz. A amostra foi colocada para vibrar perto de uma bobina sensível e o sinal elétrico adquirido, associado à vibração, é proporcional à Magnetização. O substrato de Si (100) foi marcado na parte de baixo indicando a orientação [110] . Este então foi colocado no porta amostra do VSM (figura 3.5), de modo que a marca fizesse um ângulo θ com relação à direção do campo magnético aplicado. Assim, quando o ângulo $\theta = 0^\circ$ a direção do campo magnético aplicado e a direção [110] do substrato de silício ficaram alinhadas como mostrado na figura abaixo. O software MultiVu foi utilizado para extrair os ciclos de Histerese à temperatura ambiente.

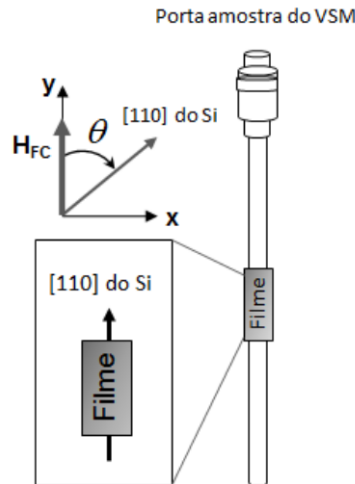


Figura 3.5 – Posição da amostra em relação ao campo magnético aplicado no porta amostra do PPMS.

3.4 Estação RESOX

RESOX (*Resonant Soft X-Ray Scattering*) [40] é uma estação localizada na linha de raios-X moles SEXTANTS do Synchrotron SOLEIL. A estação RESOX (figura 3.6) usa um ondulador que permite trabalhar em uma gama de energias entre 50 e 1700 eV com luz 100% linearmente ou circularmente polarizadas, com alta resolução em energia e spot micrométrico.

O monocromador na entrada da linha é composto de 5 redes de difração (G1-5) e se move para selecionar a rede apropriada em função da energia, da resolução e do fluxo desejados. A escolha do comprimento de onda segue a rotação da rede. Uma configuração de espelhos curvos é posicionada antes da estação RESOX para fazer a focalização do feixe. A estação é equipada com uma câmara de vácuo ultra alto (figura 3.7), detectores de fotodiodo ou 2D, difratômetro UHV e 4 bobinas que produzem campos de 0.18 T. A estação pode operar em temperaturas de 10 K até temperatura ambiente e com ângulos de incidência de 0° a 85° . As características do feixe utilizado são: fluxo superior à $5 \cdot 10^{12}$ fótons por segundo incidentes na amostra; resolução ($\frac{\Delta E}{E} \geq 10000$; polarização linear ou circular próximas de 100%; tamanho do feixe na amostra: $200 \mu m^2$.

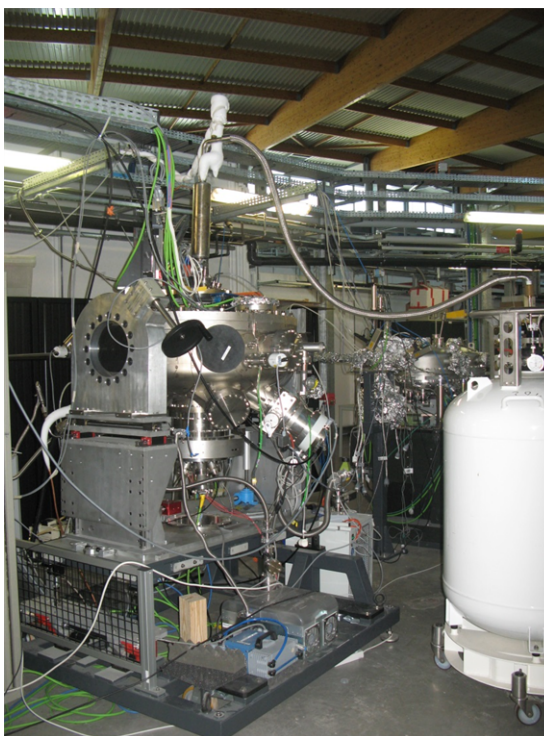


Figura 3.6 – Estação RESOX de raios-X moles no Synchrotron SOLEIL [58].

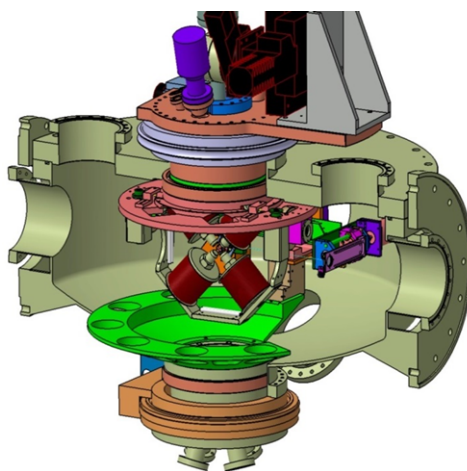


Figura 3.7 – Câmara de vácuo ultra alto na estação RESOX [58].

3.5 Linha Deimos

A linha de DEIMOS (*Dichroism Experimental Installation for Magneto-Optical Spectroscopy*), localizada no Synchrotron SOLEIL, é uma linha dedicada ao estudo de propriedades magnéticas e eletrônicas usando luz polarizada [59].

A linha trabalha com uma faixa de energia entre 350 – 2500 eV. Sua resolução ($E/\Delta E$) está entre 6000 e 10000 em toda a faixa de energia. São duas fontes, sendo a primeira: APPLE II HU52; e a segunda: EMPHU65 com uma taxa de inversão de polarização de 10Hz. O fluxo no braço óptico é de 2×10^{15} fótons/s. A parte óptica é constituída de dois espelhos com dois ângulos de incidência (garantindo uma boa rejeição harmônica em toda a faixa de energia). A linha ainda possui grades de difração VGD com 1200 e 1600 linhas e grades de multicamadas para a faixa de energia >1500 eV, além de um sistema Wolter de pós-focagem. O design óptico é pensado para dar alta estabilidade e alta pureza espectral. Os detetores da linha são de absorção nos modos: contagem total de elétrons, fluorescência ou transmissão. A polarização é variável (circular ou linear contínua), onde a fonte EMPHU65 fornecerá uma taxa de comutação de 10Hz entre as polarizações circulares esquerda e direita. Os tamanhos do feixe na amostra são de $80 \times 80 \mu m^2$ e de $800 \times 800 \mu m^2$. O fluxo na amostra é de 6×10^{12} fótons/s.

A linha ainda possui bobinas eletromagnéticas (figura 3.8) fornecendo um campo de +/- 1 Tesla a uma taxa de comutação de 10Hz e a uma temperatura de 20K-1000K.

3.6 Softwares Utilizados

3.6.1 Kramers-Kronig

Para calcular as relações de Kramers-Kronig para os fatores de espalhamento, tanto estruturais quanto magnéticos, desenvolvemos um programa no software *Mathematica*. O programa parte dos dados coletados de absorção (parte imaginária do fator estrutural) e dicroísmo (parte imaginária do fator magnético) interpolados para fazer as integrais. O código do programa está descrito no apêndice desta dissertação.



Figura 3.8 – Bobinas na Estação RESOX de raios-X moles no Synchrotron SOLEIL [59].

3.6.2 Dyna

DYNA [46] (*Dynamic x-ray reflectivity simulation program*) é uma ferramenta de simulação para analisar perfis estruturais, magnéticos e eletrônicos ao longo da direção de crescimento das camadas ultrafinas. Este opera em regimes com ou sem ressonância para multicamadas isotrópicas, anisotrópicas e magnéticas. O programa simula a refletividade convencional de raios-x ou óptica, refletividade de raios-x ressonante (ou "anômala"), "refletometria orbital", refletividade de raios-x ressonantes magnéticos com aplicações em camadas magnéticas ou anisotrópicas, em materiais duros ou moles. O Dyna é um projeto de código aberto em andamento, que usa o ambiente Matlab, estando a mudança para o Python + Qt. Sua interface pode ser vista na figura 3.9.

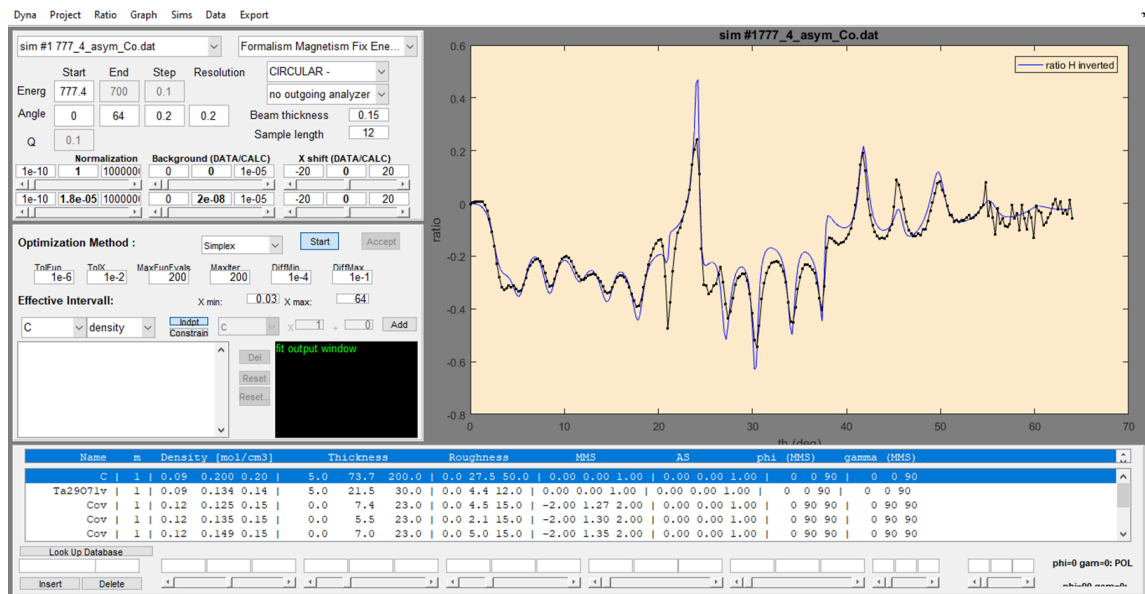


Figura 3.9 – Interface do programa DYNA no software Matlab.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Magnetização Convencional

A figura 4.1 mostra os ciclos de histerese das amostras como preparadas Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(5nm)/Co(2nm)/Ta(1nm) (figura 4.1a) e Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Co(2nm)/Ta(1nm) (figura 4.1b), à temperatura ambiente (preto) e após aquecimento sem campo magnético até 400 K, seguido de resfriamento, com campo magnético de 500 Oe, desde 400 K até 300 K, aplicado a 70° em relação à direção planar [110] do substrato de Si (em vermelho).

O processo de resfriamento com campo magnético serve para induzir o efeito de exchange bias na interface FM/AF. O efeito de EB negativo é evidentemente constatado no deslocamento dos laços de histerese para a esquerda, ao longo do eixo do campo magnético, quando o processo de resfriamento com campo é aplicado. Os laços são formados de duas regiões associadas com os dois materiais magnéticos que compoem as multicamadas: o NiFe e o Co. Isto ficará mais evidente quando mostrarmos os laços elemento seletivos obtidos por SXRMR. Para amostras com o espaçador ativo AF menos espesso (figura 4.1 a), o laço do Co está no terceiro quadrante, centrado em campos negativos ($H_{EB}^{Co} = -480\text{Oe}$), enquanto o NiFe, está centrado em campo nulo ($H_{EB}^{NiFe} = 0\text{Oe}$). No caso da amostra mais espessa, $H_{EB}^{Co} = -300\text{Oe}$ (terceiro quadrante) e $H_{EB}^{NiFe} = +270\text{Oe}$ (primeiro quadrante). Isto indica que a campos nulos, os momentos magnéticos do Co e do NiFe apontam em direções opostas na amostra mais espessa, possivelmente

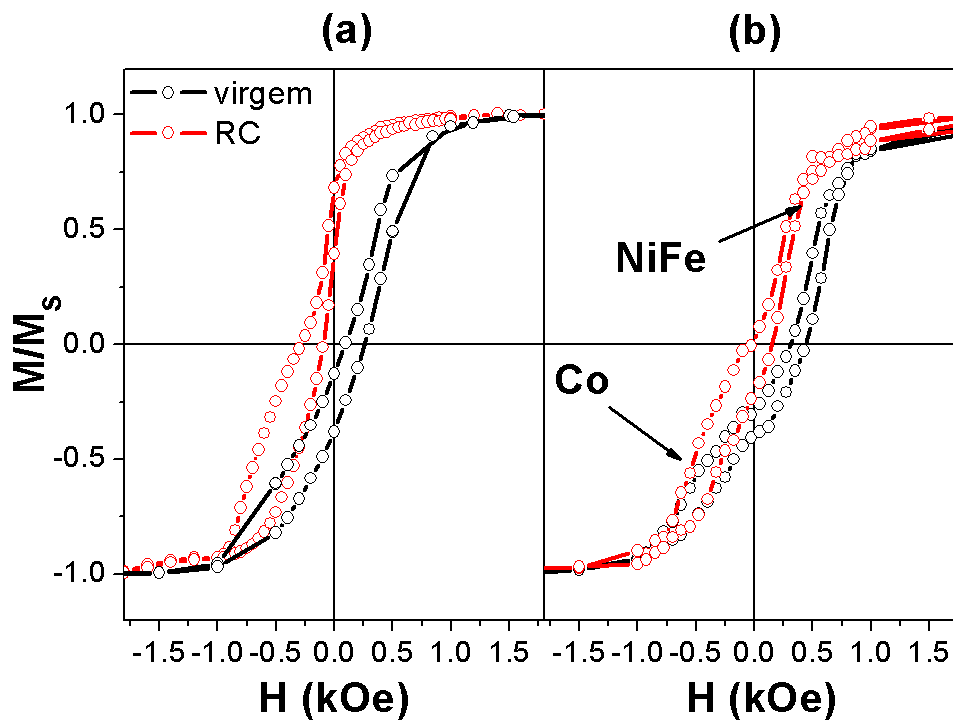


Figura 4.1 – Ciclos de Histerese a temperatura ambiente (a) e com resfriamento com campo (b).

devido à formação de uma parede de domínio dentro do IrMn, que se assemelha a uma mola magnética.

O fato da defasagem angular, entre as magnetizações do Co e NiFe, a campo magnético nulo, aumentarem com a espessura, segue o comportamento de mola magnética proposto por Yang e colaboradores [35] no sistema NiFe/FeMn/Co, também encontrado para o sistema NiFe/IrMn/Co [29]. Os últimos dois trabalhos citados, tratam de amostras de filmes finos magnéticos mais espessos, enquanto as camadas magnéticas de nossas amostras estão no limite ultra-fino (2-7 nm), possibilitando a análise de um sistema magneticamente rico via SXRMR, uma técnica elemento seletiva com resolução sub-nanométrica que pode desvendar o perfil magnético das camadas e verificar a possível existência de uma mola magnética dentro do AF.

4.2 Medidas de DRX

As medidas de DRX foram feitas em altos ângulos na configuração $\theta - 2\theta$). Como exemplo, o difratograma da amostra de Si(100)/Ta(3)/NiFe(3)/IrMn(7)/Co(2)/Ta(1), espessura em nm,

(Figura 4.2) mostra linhas de difração das estruturas fcc do NiFe, Co e IrMn com orientação preferencial (111). O pico de Bragg do IrMn (azul) está posicionado em $2\theta = 41,5^\circ$ e tem franjas de Pendelösung [60] obedecendo a seguinte relação:

$$I(q) = \left[\frac{\sin(nqd_{111}/2)}{\sin(qd_{111}/2)} \right]^2$$

onde d_{111} é a distância interplanar (111) do IrMn e n é o número de planos, sendo nd igual a espessura da camada de IrMn.

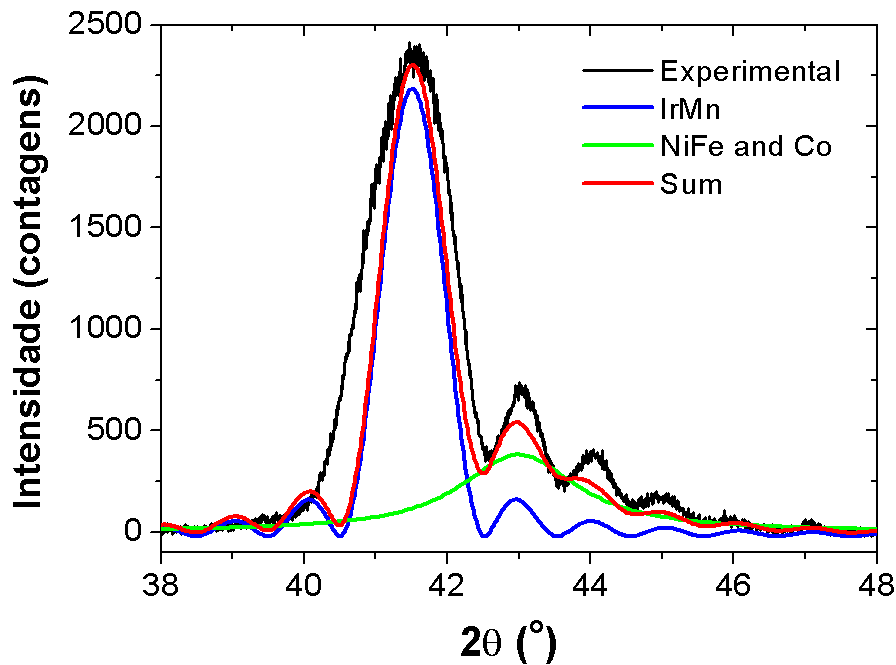


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X em altos ângulos e o ajuste teórico para NiFe, IrMn e Co.

A presença de franjas de Pendelösung na primeira ordem de difração indica que a camada de IrMn é muito bem empilhada e possui alta cristalinidade e interfaces bem definidas, sendo uma boa candidata para o estudo da anisotropia magnética. O ajuste das franjas leva aos seguintes parâmetros: $d = 0,215(5)$ nm, $n = 43$. Para o cálculo de espessura podemos utilizar a expressão $t = \lambda \cos(90^\circ - 2\theta) \sin(2\theta) / \delta$ da referência [61], onde $\delta = 0,50(5)^\circ$. A espessura calculada foi $t = 7,76(8)$ nm. A soma das reflexões (111) do NiFe e do Co (verde) foi separada pelo método da deconvolução e está centrada em $2\theta = 43,0^\circ$. É importante dizer que as franjas da reflexão (111) do IrMn só se tornaram perceptíveis (emergindo acima do ruído) devido à presença das reflexões (111) do NiFe e do Co que adicionaram ao nível de ruído.

4.3 Dicroísmo Circular Magnético e Fatores de Espalhamento

As medidas de absorção de raios-x nas bordas $L_{2,3}$ do Co da amostra Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Co(2nm)/Ta(1nm) em condição de saturação magnética realizadas na linha DEI-MOS/SOLEIL podem ser observadas na figura 4.3. Quatro pares de medidas foram obtidos para campos positivos (Hp) e negativos (Hm), onde cada par era composto de espectros obtidos para polarizações circulares à direita (Ip) e à esquerda (Im). Na figura 4.3 pode-se ver as 8 medidas de absorção com campo magnético positivo. Este procedimento melhora a estatística dos dados. Para cada direção de campo magnético foi obtida uma média dos resultados para Ip e Im. Obtivemos, então, os espectros de dicroísmo e de absorção isotrópica para Hp e Hm. Posteriormente, foi feita uma média dos espectros de dicroísmo e de absorção isotrópica obtidos para Hp e Hm.

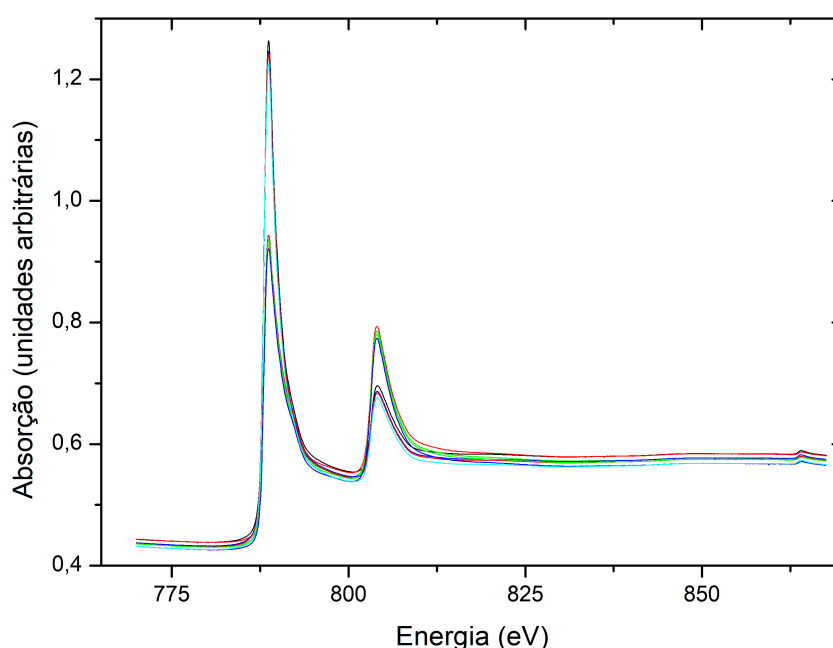


Figura 4.3 – Medidas de absorção de raios-x com campo magnético positivo.

Para o cálculo das regras de soma, foram utilizadas as integrais demonstradas nas figuras 4.4 e 4.5. O espectro de absorção isotrópica é a média dos espectros com polarizações circulares contrárias, enquanto o espectro de dicroísmo é obtido da diferença destes. A contribuição do espectro contínuo, modelado por uma função com dois degress (4.4), deve ser extraída do

espectro de absorção isotrópica.

Os saltos dos degraus ocorrem na posição dos picos de absorção das bordas L_3 e L_2 , respectivamente. A altura do degrau L_3 é $2/3$ da intensidade média $h=0,135$ dos últimos 15 eV do espectro de absorção isotrópica, enquanto a do degrau L_2 é $1/3$ deste valor. A função degrau é dada por [28]:

$$E = \frac{2}{3}h/(1 + e^{-\Delta_{L_3}(X-X_3)}) + \frac{1}{3}h/(1 + e^{-\Delta_{L_2}(X-X_2)}). \quad (4.1)$$

Onde $X_3 = 778,2\text{eV}$ e $X_2 = 793,5\text{eV}$ são as posições dos picos de absorção e $\Delta_{L_3} = 2,71\text{eV}$ e $\Delta_{L_2} = 3,20\text{eV}$ as larguras de linha a meia altura das linhas L_3 e L_2 respectivamente.

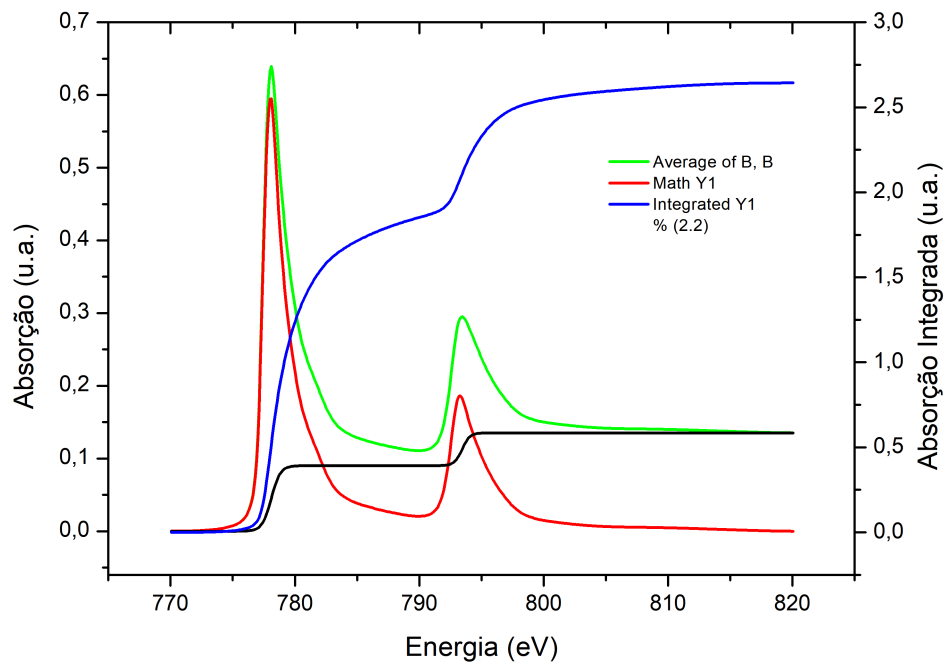


Figura 4.4 – Espectro de absorção em verde. Espectro subtraído da função degrau em vermelho. Função degrau em preto. Cálculo da integral da absorção isotrópica Γ em azul.

Os valores das integrais obtidos por este método e o cálculo das contribuições de orbital e spin para o momento magnético total estão explicitados na tabela 4.1. A razão m_{orb}/m_{spin} é de aproximadamente 0,1, que está dentro do esperado. Porém, encontramos uma redução nos valores absolutos de aproximadamente 15% em relação aos valores de bulk, que pode estar associada

à hibridização ou difusão atômica na interface, bem como efeitos de dimensionalidade, e até mesmo a validade das regras de soma, onde erros de 10% (20%) são aceitáveis para m_l (m_s) no caso do Co [62, 63]. Este fato será esclarecido na discussão dos resultados de SXRMR.

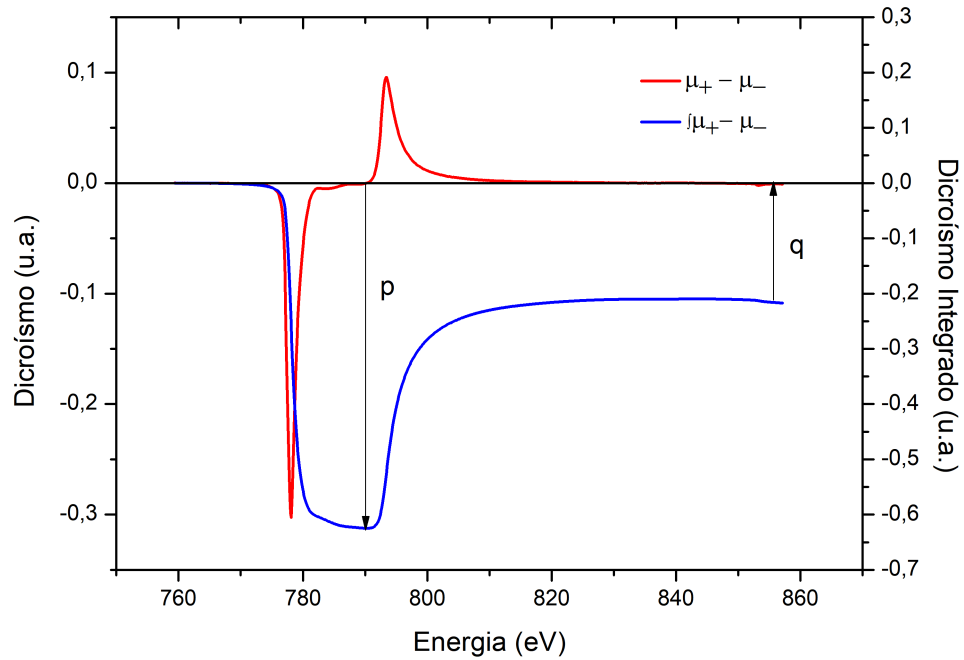


Figura 4.5 – Espectro de dicroísmo em vermelho com cálculo das integrais p e q em azul.

Tabela 4.1 – Valores das integrais dos espectros de absorção e dicroísmo contribuições orbitais e de spin do momento.

p	q	Γ	n_h	m_{orb}	m_{spin}
-0,6242	-0,2100	5,28	2,43	0,13	1,33

O espectro de absorção isotrópica, convertido para unidades eletrônicas, representa a parte imaginária do fator de espalhamento estrutural (f''), enquanto o espectro de dicroísmo, convertido em unidades eletrônicas e dividido por dois, é a parte imaginária do fator de espalhamento magnético (m'') [17, 64].

As componentes real f' (m') e imaginária f'' (m'') do fator de espalhamento estrutural (magnético) estão mostradas na figura 4.6. As componentes reais, f' e m' do fator de espalhamento foram obtidas a partir de um programa desenvolvido no software *Mathematica* para calcular as relações de Kramers-Kronig.

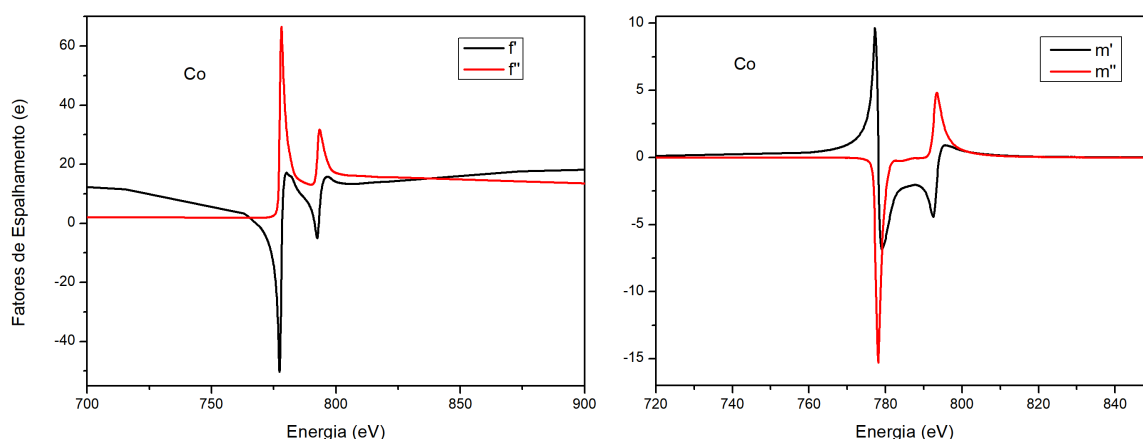


Figura 4.6 – Componente real f' (m') e imaginária f'' (m'') do fator de espalhamento estrutural (magnético) nas proximidades das bordas $L_{2,3}$ do Co na multicamada Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Co(2nm)/Ta(1nm).

4.4 Refletividade Magnética Ressonante de Raios X Moles

O primeiro passo foi fazer medidas de refletividade em energias fora das bordas de absorção dos elementos constituintes das camadas para obter os parâmetros estruturais da amostra. Foram realizadas medidas para as energias 8042 eV (difratômetro convencional com tubo de Cu), 750 eV, 679,4 eV e 599,3 eV (linha RESOXS). Os dados foram ajustados no programa Dyna, como mostrado na figura 4.7.

Um ajuste simultâneo das curvas obtidas em várias energias garante a confiabilidade e refinamento dos resultados. A partir dos ajustes da figura 4.7, obtivemos os parâmetros estruturais mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste dos dados no programa Dyna.

Camada	Densidade (mol/cm^3)	Espessura (Å)	Rugosidade (Å)
$Ta_{29}O_{71}$	0.11(1)	22(4)	3(1)
Co	0.147(2)	7(1)	6(2)
Co	0.150(1)	12(2)	0
$Ir_{20}Mn_{80}$	0.123(2)	9(2)	8(1)
$Ir_{20}Mn_{80}$	0.120(4)	57(3)	0
$Ir_{20}Mn_{80}$	0.118(5)	4(1)	0
$Ni_{80}Fe_{20}$	0.150(1)	26(2)	3(1)
$Ni_{24}Fe_6Ta_{70}$	0.11(2)	3(2)	5(1)
Ta	0.085(1)	29.3 (8)	3(1)
Si	0.0830(1)	-	4.4(4)

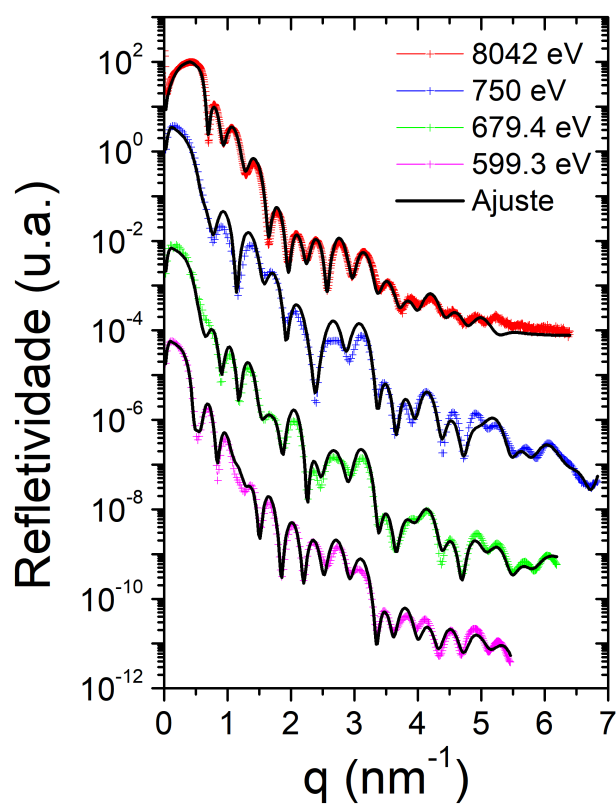


Figura 4.7 – Ajuste dos dados de refletividade obtidos em diferentes energias.

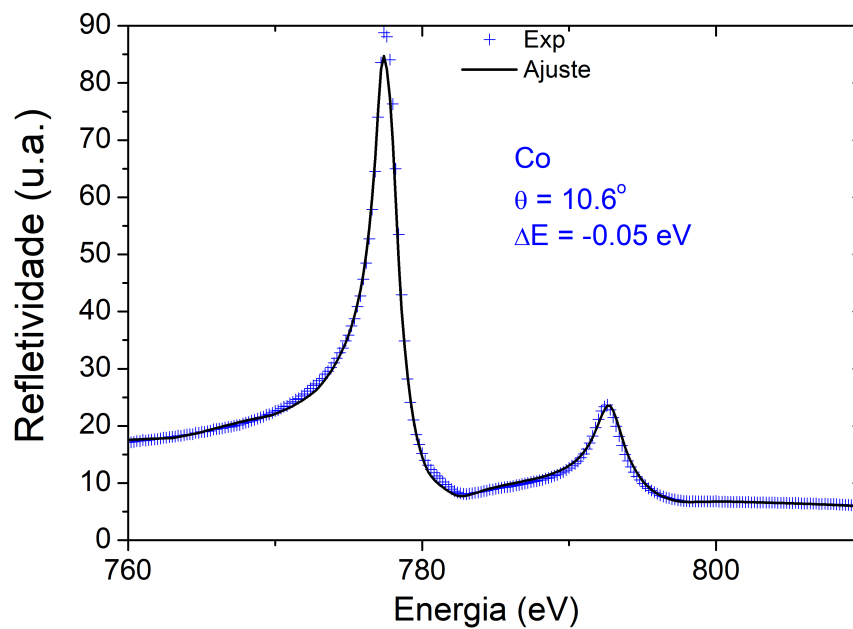


Figura 4.8 – Ajuste para calibração de energia levando em conta os dados do Co.

Tabela 4.3 – Parâmetros magnéticos obtidos pelo ajuste dos dados no programa Dyna. O valor de ϕ é 90° .

Camada	Densidade (mol/cm^3)	Espessura ($\text{\AA}$)	Rugosidade ($\text{\AA}$)	mms	gamma ($^\circ$)
Co	0.147(3)	6.9(4)	4.7(3)	0.98(6)	90
Co	0.148(1)	5.5(1)	0	0.99(3)	90
Co	0.150(1)	7.5(3)	0	1.03(1)	90

Os dados estruturais (densidade, espessura e rugosidade) extraídos dos ajustes das curvas de refletividade em função do ângulo foram utilizados para ajustar a curvas de refletividade em função da energia (figura 4.8), para calibrar a energia da linha. Com este procedimento, pode-se estimar o desvio de energia entre os medidores da linha e a expectativa teórica que é de $\Delta E = 0,05 eV$ e está dentro do erro experimental, não necessitando de refazer um refinamento do ajuste das curvas em função do ângulo com uma nova energia.

Para obter os parâmetros magnéticos da camada de Co, foram realizadas 3 medidas de refletividade, com polarização circular para a esquerda, em diferentes energias próximas da borda L_3 de absorção do cobalto para cada campo positivo (Hp) e negativo (Hm) (figura 4.9).

Para obter os parâmetros magnéticos mostrados na tabela 4.3 foi necessário ajustar tanto as refletividades quanto as razões de assimetria decorrente da inversão dos campos. O valor mms é o momento total normalizado pelo valor médio, enquanto os valores de $\phi = 90$ e $\gamma = 90$, indicam que o momento magnético está no plano e saturado na direção do fóton incidente. A camada de Co teve que ser dividida em 3 subcamadas para que o ajuste fosse refinado e o perfil magnético foi determinado. O perfil magnético dos momentos na camada de Co é homogêneo dentro do erro experimental. Não há sinais de difusão atômica para o Co, já que não foi detectada a formação de ligas CoTa ou IrMnCo nas interfaces. Os detalhes do perfil magnético em profundidade só pôde ser resolvido com a aplicação da SXRMR: um exemplo simples que apresenta o poder desta técnica. Assim, conclui-se que a redução no valor do momento do Co encontrada através das regras de soma aplicadas às medidas de XMCD, estão correlacionadas com a validade das regras de soma.

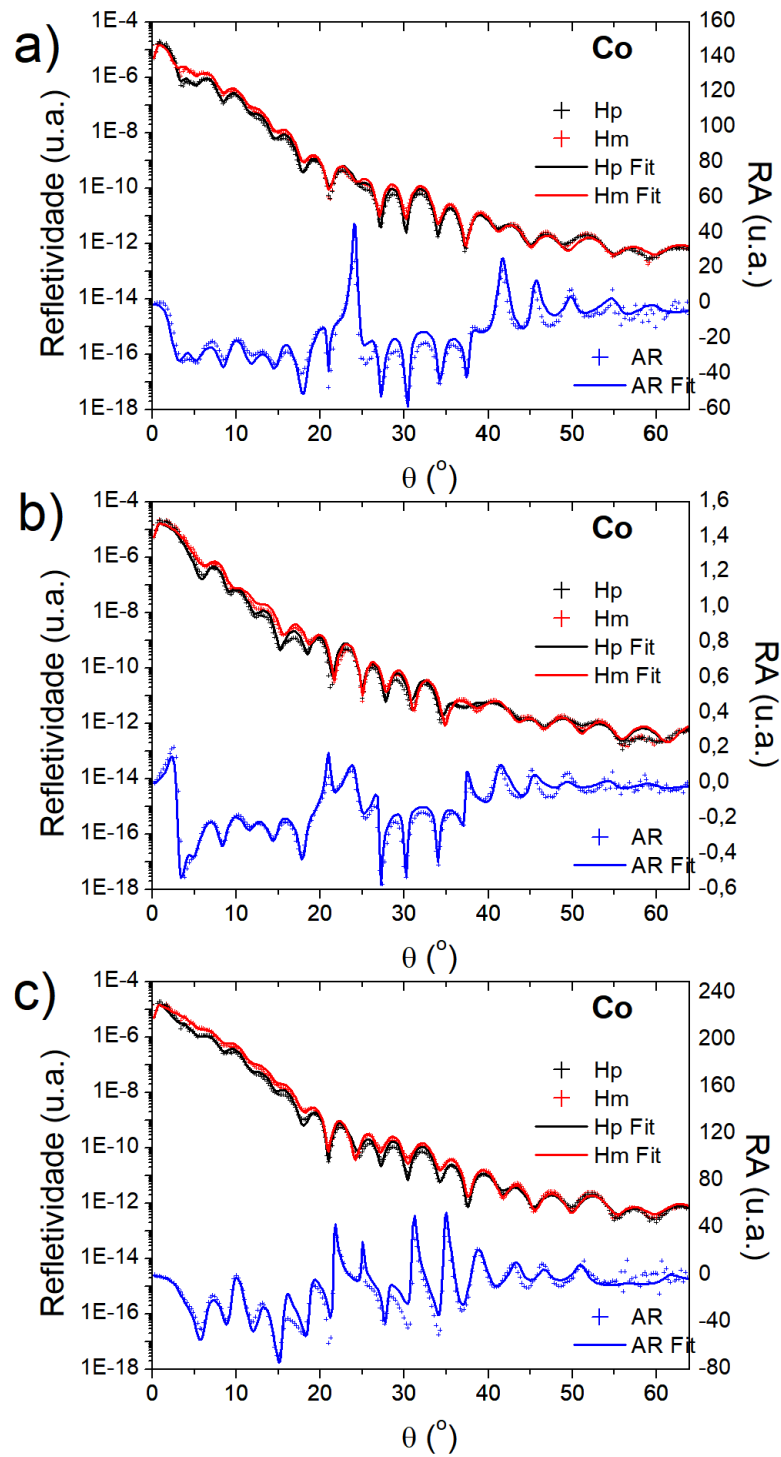


Figura 4.9 – Ajuste dos dados de refletividade e da razão de assimetria (RA) obtidos com energias 776,4 eV (a), 777,2 eV (b) e 790,0 eV (c), e com polarização circular para a esquerda.

Abaixo, na figura 4.10 estão apresentados os laços elemento seletivos do Co (a) e do Fe (b), respectivamente, obtidos com o vetor de onda $q_z = 1,45 \text{ nm}^{-1}$. Verificamos que realmente o laço do Co está no terceiro quadrante, enquanto o do Fe presente na camada de NiFe está no primeiro, condizente com o acoplamento *exchange spring*.

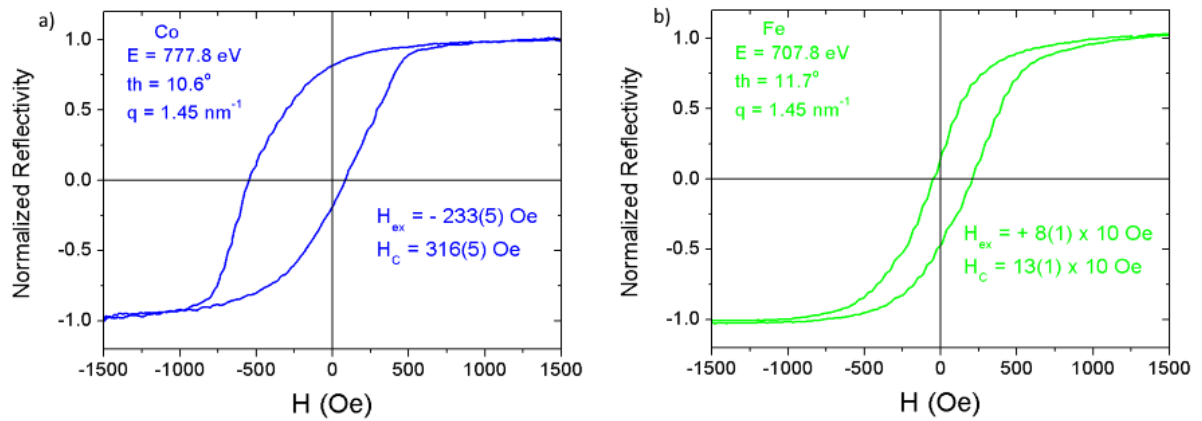


Figura 4.10 – Laço elemento seletivo do Co para $E = 777,8 \text{ eV}$, $\theta = 10,5^\circ$, $q = 1,45 \text{ nm}^{-1}$ (a). Laço do Fe para $E = 707,8 \text{ eV}$, $\theta = 11,7^\circ$, $q = 1,45 \text{ nm}^{-1}$ (b)

Capítulo 5

Conclusão

A metodologia teórico-experimental de utilização da técnica SXRMR par resolver o perfil magnético em profundidade de hereoestruturas de filmes finos é apresentada em detalhes. Medidas de Absorção de raios X e SXRMR das multicamadas Si(100)/Ta(3)/NiFe(3)/IrMn(5 e 7)/Co(2)/Ta(1) (espessuras em nm) com *exchange bias* foram obtidas, à temperatura ambiente, na linha DEIMOS e SEXTANTS do síncrotron de SOLEIL, respectivamente. Os laços de histerese convencionais destas multicamadas apresentaram duas regiões distintas associadas com o NiFe e o Co (materiais magnéticos). Para a amostra com o espaçador ativo AF menos espesso, o laço do Co está centrado em campos negativos, enquanto o NiFe, está centrado em campo nulo. No caso da amostra mais espessa, o laço está centrado em campos negativos para o Co e positivos para o NiFe, fato ainda mais evidente quando se apresenta os laços elemento seletivos obtidos por SXRMR dessa amostra mais espessa. Este comportamento encontrado nesta multicamada sugere a presença de uma parede de domínios de Néel dentro do IrMn formando uma mola magnética *exchange spring*. A SXRMR é capaz de verificar o acoplamento via o IrMn, entretanto nesta dissertação, apenas o perfil magnético em profundidade da camada de Co está apresentado , como um exemplo de aplicação da técnica.

O programa desenvolvido no *software Mathematica* se mostra eficiente para obter os fatores de espalhamento (tanto estruturais quanto magnéticos) associados ao Co e IrMn através das relações de Kramers-Kronig, entretanto somente os resultados para o Co são apresentados. O desenvolvimento deste programa é essencial para executar os ajustes e análises dos dados de de

SXRMR. O código gerou os fatores compatíveis com aqueles obtidos para filmes finos (comparados com as tabelas do DYNA), além de não apresentarem divergências nos cálculos.

O ajuste simultâneo das curvas de SXRMR em 4 energias diferentes, fora das bordas de absorção dos elementos 3d, forneceu valores refinados de densidade, espessura e rugosidade, apresentando o perfil estrutural dentro de cada camada que constitui a heteroestrutura, onde as camadas foram fatiadas em sub-camadas. De posse dos dados estruturais, o ajuste das curvas de SXRMR e as respectivas razões de assimetria em três energias diferentes nas bordas $L_{2,3}$ do Co forneceu o perfil magnético dentro da camada de Co que teve que ser fatiada em 3 sub-camadas. Os resultados informam que a camada de 2 nm de Co é magneticamente homogênea dentro do erro experimental e que a redução do momento total obtida das regras de soma aplicadas aos resultados de XMCD não são provenientes de difusão atômica ou hibridização significativa nas interfaces Co/Ta e IrMn/Co, mas sim atreladas à validade da regra de soma e do erro experimental admitido para o Co.

Como já mencionado, este trabalho faz parte de uma investigação maior que tem como objetivo verificar o efeito *exchange spring* variando a espessura do espaçador antiferromagnético (IrMn) nas multicamadas estudadas. A técnica de SXRMR se apresenta como uma ferramenta elemento seletiva poderosa para estudar o perfil magnético em profundidade de camadas ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou antiferromagnéticas.

Referências Bibliográficas

- [1] NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. **Exchange bias**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 192, n. 2, p. 203–232, 1999.
- [2] KIESSIG, H. **Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen**. Annalen der Physik, 1931.
- [3] MACKE, S; GOERING, E. **Magnetic reflectometry of heterostructures**. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, v. 26, p. 363201, 2014.
- [4] GIBBS, D. et al. **Magnetic x-ray scattering studies of holmium using synchrotron radiation**. Phys. Rev. Lett., v. 55, n. 2, p. 234–237, jul. 1985.
- [5] BLUME, M; GIBBS, D. **Polarization dependence of magnetic x-ray scattering**. Physical Review B, v. 37, n. 4, p. 1779–1789, 1988.
- [6] HANNON, J. P. et al. **X-Ray Resonance Exchange Scattering**. Phys. Rev. Lett., v. 61, n. 10, p. 1245–1248, 1988.
- [7] SMITH, J. V. **Synchrotron X-ray sources: Instrumental characteristics. New applications in micro-analysis, tomography, absorption, spectroscopy and diffraction**. Analyst, v. 120, p. 1231–1245, 1995.
- [8] SCHÜTZ, G. et al. **Absorption of Circularly Polarized X-Rays in Iron**. Phys. Rev. Lett., v. 58, n. 7, p. 737–740, 1987.
- [9] VAN DER LAAN, G. et al. **Experimental proof of magnetic x-ray dichroism**. Physical Review B, v. 34, n. 9, p. 6529–6531, 1986.

- [10] GOEDKOOOP, J. B. et al. **Calculations of magnetic x-ray dichroism in the 3d absorption spectra of rare-earth compounds**. Physical Review B, v. 37, n. 4, p. 2086–2093, 1988.
- [11] CHEN, C. T. et al. **Soft-x-ray magnetic circular dichroism at the L_{2,3} edges of nickel**. Physical Review B, v. 42, n. 11, p. 7262–7265, 1990.
- [12] SCHÜTZ, G.; GOERING, E.; STOLL, H. **Magnetism studied with circularly polarized X-rays**. International Journal of Materials Research, v. 102, n. 7, p. 773–783, 2011.
- [13] CARRA, P. et al **X-ray circular dichroism and local magnetic fields**. Phys. Rev. Lett., v. 70, p. 694-697, 1993.
- [14] THOLE, B. T. et al **X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization**. Phys. Rev. Lett., v. 68, p. 1943-1946, 1992.
- [15] KRAMERS, H.A.**La diffusion de la lumière par les atomes**. Atti del Congresso internazionale dei fisico Transactions of Volta Centenary Congress, v. 2, p. 545–557, 1927.
- [16] KRONIG, R. L. **On the Theory of Dispersion of X-Rays**. J. Opt. Soc. Am., v. 12, n. 6, p. 547–557, jun. 1926.
- [17] TONNERRE, J. et al. **Soft X-Ray Resonant Magnetic Scattering from a Magnetically Coupled Ag /Ni Multilayer**. Physical Review Letters, v. 75, n. 4, p. 740–743, 1995.
- [18] BINASCH, G. et al. **Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange**. Physical Review B, v. 39, n. 7, p. 4828–4830, 1989.
- [19] BAIBICH, M. N. et al.**Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices**. Physical Review Letters, v. 61, n. 21, p. 2472–2475, 1988.
- [20] MERINO, Isabel. **Fenômenos de Exchange Bias e Exchange Spring em Tricamadas NiFe/IrMn/Co: A Influência da Textura Cristalográfica da camada de IrMn**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [21] HURD, C. M. **Varieties of Magnetic Order in Solids**. Contemporary Physics. v. 2, n.5, p. 469-493. 1982.

- [22] PASSOS, A. P. **Exchange bias. Magnetism and magnetic resonance in solids.** John Wiley e Sons, Chichester, 1998.
- [23] BARRANCO, A. et al. **Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices***Progress in Materials Science.* 76, p. 59–153, 2016.
- [24] BERTELLI, T. P. Bertelli, et al. **Magnetic anisotropy of Co thin films: Playing with the shadowing effect, magnetic field and substrate spinning.** *J. Magn. Magn. Mater.* 426, p. 636–640, 2017.
- [25] KROHLING, A. C. et al. **Spin valve heterostructures built using the shadowing effect: Setting NiFe and Comagnetization directions for non-collinear couplings***Appl. Phys. Lett.* 111, p. 262404, 2017.
- [26] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. **New Magnetic Anisotropy.** *Phys. Rev.*, v. 105, n. 3, p. 904–913, 1957.
- [27] SILVA, Franciscarlos Gomes. **Propriedades de Exchange Bias e Congelamento de Spins de Superfície em Nanopartículas Magnéticas.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 2009.
- [28] NASCIMENTO, Valberto Pedruzzi. **Estudo das Interfaces Nas Multicamadas NiFe / FeMn / NiFe.** 2005. Tese de Doutorado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2005.
- [29] CASTRO, I. L. **The role of the (111) texture on the exchange bias and interlayer coupling effects observed in sputtered NiFe/IrMn/Co trilayers.** *J. Appl. Phys.*, v. 113, p. 203903, 2013.
- [30] MAURI, D. et al. **Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate.** *J. Appl. Phys.*, v. 62, p. 3047, 1987.
- [31] SCHULTHESS, C.; BUTLER W. H. **Consequences of Spin-Flop Coupling in Exchange Biased Films.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, p. 4516, 1998.
- [32] STILES, D.; MCMICHAEL, R. D. **Model for exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers.** *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 3722, 1999.
- [33] FULLERTON, E. E. et al. **Exchange-spring behavior in epitaxial hard/soft magnetic bilayers.** *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 12193, 1998.

- [34] O'DONOVAN, V. et al. **Pinpointing Chiral Structures with Front-Back Polarized Neutron Reflectometry**. Phys. Rev. Lett. v. 88, p.067201, 2002.
- [35] YANG, F. Y; CHIEN, C. L. **Spiraling Spin Structure in an Exchange-Coupled Antiferromagnetic Layer**. Phys. Rev. Lett. v. 85, p. 2597, 2000.
- [36] ALAYO, Willian. **Anisotropia Magnética e Acoplamento de Troca em Multicamadas de Metais de Transição**. Tese de Doutorado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2007.
- [37] COELHO, Letícia Gonçalves Nunes. **Espalhamento ressonante de raios X aplicado ao estudo de nano-estruturas**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [38] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Boston: Addison-Wesley, 1978.
- [39] VAN DER LEE, A. **Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications**. Solid State Sciences, v. 2, n. 2, p. 257–278, 2000.
- [40] JAL, Emmanuelle. **Réflexivité magnétique résonante de rayons X mous: une sonde de la distribution d'aimantation complexe au sein de films minces**. Tese de Doutorado. Université de Grenoble, 2013.
- [41] MIRANDA, Murilo Cecco. **Perfil Magnético da Multicamada MgO (001)/ Fe / Ta. 2018**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.
- [42] LOVESEY, S. W.; COLLINS, S. P. **X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials**. Oxford: Clarendon Press, 1996.
- [43] WU, Si et al. **The Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3. ed. Oxford: Academic Press, 2017.
- [44] DUDA, L.C. et al. **Magnetic dichroism in L_{2,3} emission of Fe, Co, and Ni following energy-dependent excitation with circularly polarized x-rays**. Phys. Rev. B, v. 50, n. 22, p. 16758–16761, 1994.
- [45] GETZLAFF, M. et al. **Magnetic Dichroism in Photoemission with Unpolarized Light**. Phys. Rev. Lett., v. 73, n. 22, p. 3030–3033, nov. 1994.

- [46] ELZO, M. et al. **X-ray resonant magnetic reflectivity of stratified magnetic structures: Eigenwave formalism and application to a W/Fe/W trilayer**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 324, n. 2, p. 105–112, 2012.
- [47] CHEN, L. et al. **Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt**. Physical review Letters, v. 75, n. 1, p. 152–155, 1995.
- [48] STÖHR, J. **Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 200, p. 470-497, 1999.
- [49] QIU, Z. Q.; BADER, S. D. **Surface Magneto-Optic Kerr Effect**. Review of Scientific Instruments, v.71, p.1243, 2000.
- [50] AFONSO, Ricardo José da Silva. **As relações de Kramers-Kronig. Monografia de Conclusão de Curso**. Instituto de Física de São Carlos, 2018.
- [51] VICENTIN, Flávio César. **Contribuição ao Estudo de Terras-Raras e Metais de Transição por Técnicas Espectroscópicas de Raios-X Moles usando Luz Síncrotron**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- [52] YARIV, A.; YEH, P. **Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation**. Nova Yorque: John Wiley and Sons, 1984.
- [53] YEH, P. **Optical Waves in Layered Media**. Nova Yorque: John Wiley and Sons, 1998.
- [54] LEITE, Hamilton Dias. **Propagação da Luz em Meios Periódicos Unidimensionais: Cristais Fotônicos**. Monografia de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [55] LANDAU, L. D. et. al. **Electrodynamics of continuous media**. Pergamon Press, 1984.
- [56] KROHLING, Alisson Carlos. **Anisotropia Unidirecional anômala induzida em bicamadas NiFe/IrMn**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.
- [57] Disponível em: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-discover-family.html>. Acesso em 20 de Setembro de 2019.

- [58] JAOUEN, Nicolas et al. **An apparatus for temperature-dependent soft X-ray resonant magnetic scattering**. Journal of Synchrotron Radiation, v. 11, n. 4, p. 353–357, jul. 2004.
- [59] Disponível em: <https://www.synchrotron-soleil.fr/en/beamlines/deimos>. Acesso em 20 de Setembro de 2019.
- [60] MAJKRAZAK, C. F. **Neutron diffraction studies of thin films multilayers structures**. Physica B, v.136, p.69, 1986.
- [61] STACY, W. T.; JANSSEN M.M. **X-ray pendellösung in garnet epitaxial layers**. Crystal Growth v.27, p. 282-286, 1974.
- [62] Wu R., Freeman A. J. **First Principles Investigation of the Validity and Range of Applicability of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rule**. Phys. Rev. Lett., v. 71, n. 21, p. 3581-3584, 1993.
- [63] Wu R., Freeman A. J. **Limitation of the Magnetic-Circular-Dichroism Spin Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term**. Phys. Rev. Lett., v. 73, n. 14, p. 1994-1997, 1994.
- [64] TONNERRE. J. M. et al. **Depth-resolved magnetization distribution in ultra thin films by soft X-ray resonant magnetic reflectivity**. Eur. Phys. J. Special Topics, v. 208, p. 177-187, 2012.

Apêndice A

Programa Desenvolvido

Nesta seção mostramos o programa desenvolvido no software *Mathematica* para calcular as relações de Kramers-Kronig. *SetDirectory[NotebookDirectory[]]*

(*Importar os dados obtidos.*)

Imp = Import["f2.dat", "Table"];

*(*Imp = Import["m2.dat", "Table"];*)*

*(*****)*

*(*h = 4.135667 * 10⁻¹⁵;(constante de plank em eV.s.*)*

*v = 299792458.0;(*velocidade da luz.*)*)*

*(*Intervalo de pontos para a integral.*)*

p =;

n =;

*(*Intervalo de pontos para o plot*)*

q =;

$m =;$

(*****)

$For[l = p, l \leq n, l++ ,$

(*Energia.*)

$Subscript[E, l] = Imp[[l, 1]];$

(*Fatores estruturais (f2) e magneticos (m2) imaginários.*)

$Subscript[f2, l] = Imp[[l, 2]];$

(* $Subscript[m2, l] = Imp[[l, 2]];$ *)

$table1 = Table[Subscript[E, l], Subscript[f2, l], l, p, n];$

(* $table2 = Table[Subscript[E, l], Subscript[m2, l], l, p, n];$ *)

]

$ListPlot[Table[Subscript[E, l], Subscript[f2, l], l, q, m]]$

(* $ListPlot[Table[Subscript[E, l], Subscript[m2, l], l, q, m]]$ *)

(*****)

(Interpolação dos dados.*)

$Fi = Interpolation[table1, InterpolationOrder \rightarrow 1];$

(* $Mi = Interpolation[table2, InterpolationOrder \rightarrow 1];$ *)

$Plot[Fi[x], x, 600, 730]$

(* $Plot[Mi[x], x, 700, 900]$ *)

(*****)

(*****)

(*Relações de Kramers-Kronig para os fatores estruturais Fi-Fr.*)

For[l = p, l <= n, l + +,

Subscript[f1, l] = -(2/Pi) * NIntegrate[(x * Fi[x])/(x^2 -

\!\ (\ * SubsuperscriptBox[\ (E\), \ (l\), \ (2\)]\)),

x, Subscript[E, p] - 0.1, Subscript[E, l], Subscript[E, n] + 0.1,

Method -> PrincipalValue];

table3 = Table[Subscript[E, l], Subscript[f1, l], l, p, n];

]

ListPlot[Table[Subscript[E, l], Subscript[f1, l], l, q, m]]

(*****)

(*Relações de Kramers-Kronig para os fatores magnéticos Mi-Mr.*)

(*For[l = p, l \ [LessEqual] n, l + +,

Subscript[m1, l] = -(2/Pi) * NIntegrate[(x * Mi[x])/(x^2 - Subsuperscript[E,

l, 2]), x, Subscript[E, p] - 0.1, Subscript[E, l], Subscript[E, \ n] + 0.1, PrincipalValue -> True];

table4 = Table[Subscript[E, l], Subscript[m1, l], l, p, n];

]

ListPlot[Table[Subscript[E, l], Subscript[m1, l], l, q, m]]*)

```
(*****)
```

```
(*Exportar os novos fatores reais para um arquivo .dat.*)
```

```
Export["f1.dat",table3,"Table"];
```

```
(*Export["m1.dat",table4,"Table"];*)
```

```
(*****)
```