

MAXIMILIANO DELANY MARTINS

Estudo do Crescimento Epitaxial e do
Magnetismo de Filmes Ultrafinos de
Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$

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

Área de concentração: Física

Orientador: Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo

Belo Horizonte, Junho de 2001

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Física Aplicada - LFA, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, como parte das atividades do projeto "Síntese e Caracterização de Nanoestruturas Magnéticas", do Programa de Materiais.



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Curso de Pós-Graduação de Física

A presente tese, intitulada “ESTUDO DO CRESCIMENTO EPITAXIAL E DO MAGNETISMO DE FILMES ULTRAFINOS DE Fe SOBRE $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ ” de autoria de MAXIMILIANO DELANY MARTINS submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS em 20 de junho de 2001.

Belo Horizonte, 20 de junho de 2001.

Prof. Waldemar Augusto de Almeida Macedo
Presidente da Comissão
CNEN/CDTN

Prof. Hans-Dieter Erhard Karl-Heinz Pfannes
Departamento de Física/UFMG

Prof. Vagner Eustáquio de Carvalho
Departamento de Física/UFMG

Prof. Dante Homero Mosca Júnior
Departamento de Física/UFPR

Prof. Richard Landers
Instituto de Física/UNICAMP

Agradecimentos

Ao Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo, pela orientação e amizade durante o desenvolvimento desse trabalho. Deixo aqui registradas minhas sinceras palavras de agradecimento.

Aos colegas do Laboratório de Física Aplicada do CDTN, Adriana, Armindo, Éden, Leandro, José Domingos e Pedro.

À direção do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Departamento de Física da UFMG, responsável pela minha formação acadêmica.

À minha mãe e aos meus irmãos, pelo incentivo e carinho.

À minha mui amada família, Eny, Ana Luíza e Beatriz.

A Deus, por todos os meus dias.

*Disse Jesus: Eu sou a ressurreição e a vida.
Quem crê em mim, ainda que morra, viverá;
Quem vive e crê em mim, não morrerá,
eternamente. Crês nisso?
João, 11:25-26*

*No mundo, tereis aflições,
mas tende bom ânimo!
Eu venci o mundo.
João, 16:33*

Resumo

Neste trabalho, investigamos o crescimento, a estrutura e as propriedades magnéticas de filmes ultrafinos de Fe depositados sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, um substrato cúbico de face centrada. Os filmes foram crescidos em condições de epitaxia por feixe molecular, à temperatura de 300 K e 160 K. O modo de crescimento e a estrutura dos mesmos foram investigados por difração de elétrons. O efeito Kerr magneto-ótico (MOKE) e o dicroísmo linear na fotoemissão (LMDAD) foram empregados para explorar as propriedades magnéticas dos filmes de ferro. As medidas de LMDAD foram obtidas com radiação síncrotron, na linha TGM do LNLS, em Campinas.

O emprego da difração rasante de elétrons de alta energia (RHEED), durante o crescimento, permitiu o acompanhamento da evolução do parâmetro de rede no plano em função da espessura do filme depositado. As oscilações de intensidade do feixe especular foram usadas para determinar a espessura dos filmes de Fe. Difração de elétrons de baixa energia (LEED) foi utilizada para avaliar o ordenamento estrutural do substrato, antes de cada deposição, e dos filmes de ferro. A partir de uma aproximação cinemática das curvas LEED $I_{00}(V)$, foi determinada a distância interplanar média entre os planos atômicos paralelos à superfície.

Os resultados aqui obtidos mostraram que os filmes de Fe crescem epitaxialmente sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, sendo que para a deposição à temperatura ambiente apresentam estrutura cúbica de face centrada, com ligeira distorção tetragonal, até uma espessura crítica de aproximadamente 10 monocamadas atômicas (ML). Nessa fase estrutural, até temperaturas tão baixas quanto 150 K, os filmes de Fe não apresentaram nenhum sinal Kerr, o que evidenciou a ausência de ordem ferromagnética. A partir de 10 ML de Fe, observou-se o início de uma transformação estrutural de fcc(100) para bcc(110), similar ao que se observa para o sistema Fe/Cu(100). No caso da deposição a 160 K, o crescimento do Fe é pseudomórfico até uma espessura de ~2 ML. A partir daí, inicia-se uma transformação estrutural muito pronunciada que coincide com aquela observada nos filmes depositados à temperatura ambiente, isto é, a estrutura dos filmes de ferro evolui de fcc(100) distorcida para bcc(110). Os filmes de Fe crescidos e mantidos a 160 K apresentam inicialmente anisotropia magnética perpendicular, e uma transição de reorientação de spins, para anisotropia planar, a partir de ~3,5 ML. Essa reorientação de spins é claramente conectada à transformação estrutural fcc(100) \rightarrow bcc(110).

Abstract

In this work, we investigated the growth, the structure and the magnetic properties of ultrathin Fe films deposited on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, a face-centered cubic substrate. The films were grown at 300 K (RT) and 160 K under molecular beam epitaxy conditions. The growth mode, thickness and structure were determined by electron diffraction techniques. The magnetic properties of the Fe films were investigated *in situ* by magneto-optical Kerr Effect in the longitudinal geometry, and by linear magnetic dichroism in photoemission excited by synchrotron radiation from the TGM beamline at LNLS, Campinas.

The evolution of the in-plane lattice parameter versus film thickness was determined by reflection high energy electron diffraction (RHEED) during deposition. RHEED oscillations were used to determine the film thickness and to calibrate the quartz microbalance. Low energy electron diffraction (LEED) was used to evaluate the structural ordering at the substrate and Fe-films surface. A kinematical approach to the LEED I(V) curves was employed to determine quantitatively the mean vertical interplanar distance.

Our results showed that Fe grows epitaxially on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$. For the RT-growth, the Fe films showed face-centered cubic structure and a slight tetragonal distortion, up to ~ 10 monolayers (ML). For this thickness range, no magnetic Kerr signal was observed at 160 K, indicating absence of ferromagnetic order in the films. Above 10 ML, the onset of a structural transformation was observed, from fcc(100) to bcc(110), as is also observed for Fe/Cu(100). For deposition at 160 K, the Fe growth is pseudomorphic up to ~ 2 ML. From this critical thickness, the same kind of structural transformation observed at RT-growth, fcc(100) \rightarrow bcc(110), was observed. The Kerr and LMDAD measurements at 160 K confirmed that the Fe films grown at 160 K showed perpendicular anisotropy and a spin reorientation, to planar anisotropy, for thickness greater than ~ 3 ML. This spin reorientation is clearly connected with the structural transformation on the Fe films.

Sumário

	Pág.
1. Introdução	
Efeitos magneto-volumétricos em Fe <i>cfc</i> (<i>Fe-gama</i>)	1
2. Epitaxia de Filmes Ultrafinos	11
2.1. Espectroscopia de Elétrons de Baixa Energia	
2.1.1. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (<i>XPS</i>)	14
2.1.2. Espectroscopia de Elétrons <i>Auger</i> (<i>AES</i>)	15
2.2. Crescimento Epitaxial	19
2.3. Caracterização estrutural por difração de elétrons	
2.3.1. Difração de Elétrons de Alta Energia (<i>RHEED</i>)	25
2.3.2. Oscilações <i>RHEED</i>	31
2.3.3. Difração de Elétrons de Baixa Energia (<i>LEED</i>)	35
2.4. Magnetismo de Filmes Ultrafinos	41
2.4.1. Efeito Kerr Magneto-Ótico (<i>SMOKE</i>)	43
2.4.2. Dicroísmo Linear Magnético na fotoemissão	48
3. Arranjo Experimental e Espectroscopia de Elétrons	
3.1. Implantação do Sistema de UHV para Física de Superfícies e Crescimento Epitaxial de Filmes no Laboratório de Física Aplicada do CDTN	51
3.2. Espectroscopia de Elétrons	61
4. Preparação de Amostras	
4.1. Procedimento de preparação do substrato	62
4.2. Crescimento dos filmes de Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$	64

5. Resultados Experimentais	
5.1. Modo de crescimento e a espessura dos filmes de Fe/Cu ₈₄ Al ₁₆ (100)	66
5.2. Dependência do parâmetro de rede no plano com a espessura do filme de Fe	
5.2.1. Deposição a 160 K	70
5.2.2. Deposição a 300 K	74
5.3. Evolução da distância interplanar média dos filmes de Fe	81
5.4. O Magnetismo de Filmes Ultrafinos de Fe/Cu ₈₄ Al ₁₆ (100)	
5.4.1. Resultados obtidos por Efeito Kerr Magneto-Ótico	89
5.4.2. Medidas de dicroísmo linear magnético em fotoemissão	93
6. Discussão dos resultados e Conclusão	98
7. Referências Bibliográficas	103
Apêndice: Artigos publicados	108

1. INTRODUÇÃO

Efeitos magneto-volumétricos em Fe *fcc* (Fe-gama)

O ferro, a temperatura e pressão normais, apresenta estrutura cristalina *cúbica de corpo centrado* (*bcc*, do inglês "*body-centered cubic*"). Essa fase é chamada de Fe- α . A altas temperaturas, sofre uma transição estrutural, passando à fase γ , com estrutura *cúbica de face centrada* (*fcc*, do inglês "*face-centered cubic*") e, posteriormente, antes da fase líquida, apresenta novamente estrutura *bcc*, denominada Fe- δ , como ilustrado no diagrama de fases da figura 1.1. A fase α é ferromagnética, com uma temperatura crítica (T_c) de 770°C, e momento magnético (μ) igual a $2.12 \mu_B$ por átomo de ferro [1].

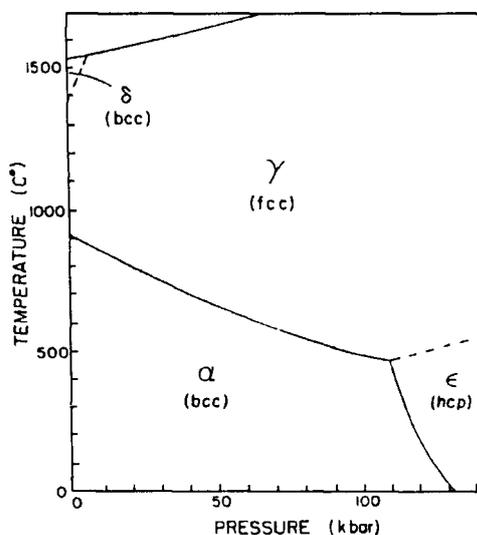


Figura 1.1 - Diagrama de fases do ferro [2].

A fase *fcc* do Fe (Fe- γ) pode ser estabilizada a baixas temperaturas na forma de pequenos precipitados coerentes numa matriz *fcc* de cobre [3, 4] ou CuAl [4] ou ainda na forma de filmes ultrafinos depositados epitaxialmente sobre um substrato metálico com estrutura *fcc* [5].

No caso de precipitados coerentes de Fe *fcc*, os mesmos já foram intensivamente investigados, sendo que, para tamanhos médios suficientemente grandes (~ 300 nm) apresentam ordenamento antiferromagnético abaixo da temperatura de Néel, $T_N \cong 70$ K, e momento magnético por átomo de $\sim 0,7 \mu_B$ [4].

Para filmes ultrafinos de Fe sobre substratos *fcc*, entretanto, a situação é extremamente mais complexa, e será aqui abordada em detalhes. Diferentes resultados de cálculos de estrutura eletrônica sobre a dependência da ordem magnética e também do valor do momento magnético atômico do Fe *fcc*, no equilíbrio, a 0 K, em função do parâmetro de rede, indicam que essa fase apresenta instabilidades magneto-volumétricas. Como ilustrado na figura 1.2, tais instabilidades devem ocorrer para um parâmetro de rede crítico em torno de 3.6 Å, valor que corresponde àquele apresentado pelo Cu [6 - 15].

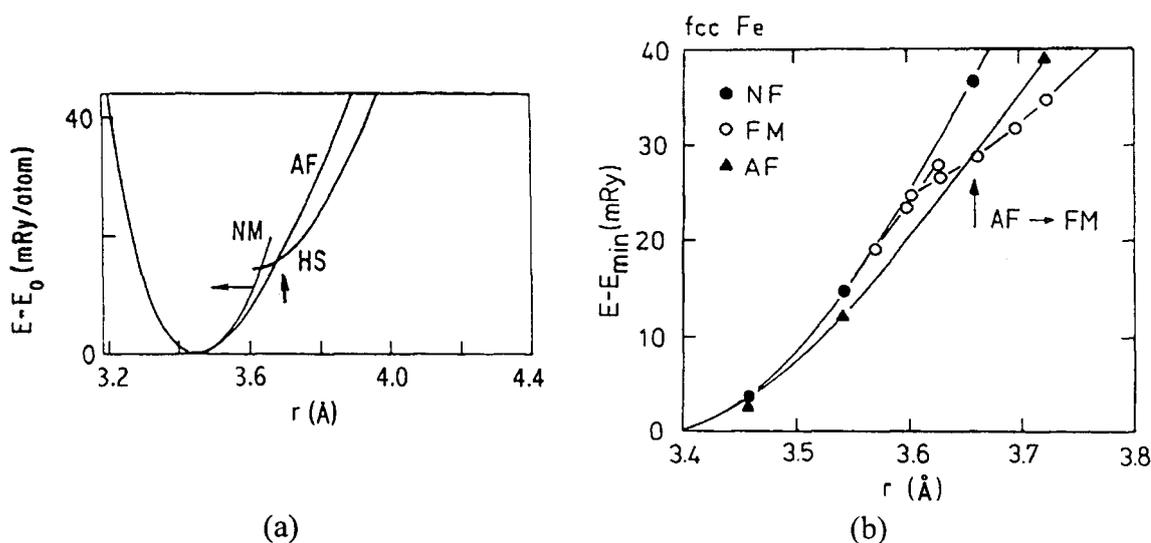


Figura 1.2 – Dependência da energia do estado fundamental em função do parâmetro de rede para o ferro com estrutura *cúbica de face centrada* para as fases não-magnética (NM e NF), ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AF), segundo (a) Moruzzi et. al.[9] e (b) Wang et al.[7].

Dessa forma, entre os sistemas magnéticos epitaxiais, o Fe crescido sobre Cu(100) - *fcc* - tornou-se um teste básico tanto para estudos de teoria de banda extremamente desenvolvidos, acima citados, como para a investigação das correlações entre magnetismo e estrutura, sendo objeto de intensa investigação experimental e teórica. Mais de três centenas de artigos publicados nas últimas décadas sobre o Fe *fcc* na forma de filmes ultrafinos demonstram a complexidade envolvida na determinação do diagrama de fases magnéticas dessa fase que, além de metaestável, pode apresentar *instabilidades magneto-volumétricas*, como já colocado.

Embora existam pequenas diferenças entre os vários cálculos, em linha gerais podemos dividir o diagrama de fases magnéticas do Fe *fcc*, em função do volume atômico,

em três regiões principais: (i) abaixo de $a_0 \sim 3.4 \text{ \AA}$, o Fe γ é não magnético (NM); (ii) entre $\sim 3.6 - 3.7 \text{ \AA}$, o estado antiferromagnético (AF) é energeticamente mais favorável, embora em boa parte deste intervalo as soluções não magnética e antiferromagnética sejam praticamente equivalentes em energia; (iii) acima desses últimos valores, a solução ferromagnética (FM) é energeticamente mais favorável.

Quanto ao valor do momento magnético, dependendo do parâmetro de rede o Fe *fcc* pode apresentar duas situações diferentes. Para valores até $\sim 3.7 \text{ \AA}$, o valor calculado para o momento magnético é em torno de $1 \mu_B$ por átomo. Esse estado é chamado baixo spin (“low spin – LS”). Acima de $\sim 3.7 \text{ \AA}$, o momento magnético assume valores próximos de $2.5 \mu_B$ por átomo, estado chamado alto spin (“high spin – HS”). Os diferentes cálculos mostram que o Fe *fcc* deve apresentar uma transição de fase de primeira ordem, de um estado AF / LS para um estado FM / HS. Sugerem ainda um aumento do momento magnético dos átomos de ferro em função de um aumento do parâmetro de rede (e do volume atômico, conseqüentemente), como ilustrado pela figura 1.3.

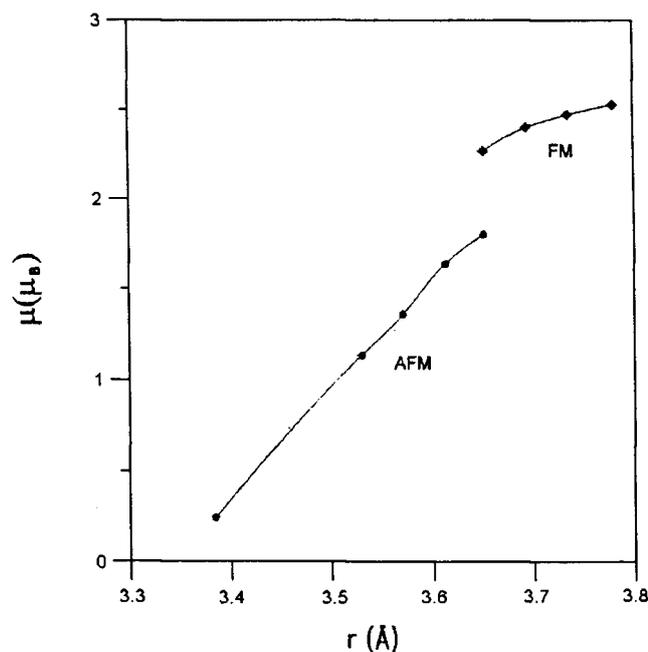


Figura 1.3 – Dependência do momento magnético em função do parâmetro de rede para o ferro com estrutura *cúbica de face centrada* considerando ordenamento ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM), segundo Guenzburger e Ellis [11].

Para filmes de Fe sobre Cu(100), os cálculos mais recentes apontam uma forte dependência do ordenamento magnético com o número de camadas atômicas depositadas sobre o substrato [12 - 15]. Tais resultados indicam que entre 1 e 3 monocamadas atômicas (ML), os átomos de ferro se ordenam ferromagneticamente. Além desse limite, uma estrutura magnética com bicamadas acopladas antiferromagneticamente representaria a situação de menor energia, no caso de filmes com um número par de monocamadas atômicas. Nos filmes com um número ímpar de monocamadas, previu-se a coexistência de diferentes estruturas magnéticas. No que se refere à estrutura cristalográfica do Fe sobre o Cu(100), esses cálculos mostram que a situação energeticamente mais favorável é representada por uma estrutura *fcc* com distorção tetragonal, tal que $c > a$, chamada, em inglês, de “*fcc-like*”, ou “*fcc*” (do inglês, “*face-centered tetragonal*”).

Embora o cobre tenha sido a escolha natural para o estudo do Fe γ , pois apresenta estrutura *fcc* e parâmetro de rede $a_0 = 3.61 \text{ \AA}$, a 20°C, valor comparável àquele extrapolado para o parâmetro de rede de tal fase do ferro à temperatura ambiente ($a_0 = 3.59 \text{ \AA}$) [17], significando uma diferença relativa entre os parâmetros de rede de apenas -0.7%), os resultados experimentais para o sistema Fe/Cu(100) foram controversos durante muitos anos, uma vez que pequenas variações na preparação de filmes em condições similares, em diferentes laboratórios, levavam a resultados conflitantes [1, 17 - 44].

Devemos ressaltar que consideramos particularmente importante para se entender a complexidade dos resultados experimentais obtidos por diferentes autores para o sistema Fe/Cu(100), o fato de o Cu apresentar um parâmetro de rede muito próximo àquele apontado para a instabilidade magneto-volumétrica do Fe *fcc*, isto é, para a transição entre os estados AF / LS \rightarrow FM / HS.

Em 1994, Dongqi Li e colaboradores [26] descreveram um complicado diagrama de fases estruturais e magnéticas para o Fe/Cu(100), apresentado na figura 1.4. Este diagrama representa a dependência do ordenamento magnético e da direção da magnetização de filme de Fe sobre Cu(100) com a espessura e a temperatura de deposição dos filmes, e pode ser considerado como uma síntese dos resultados obtidos para o sistema Fe/Cu(100) até então, até o limite de ~ 10 monocamadas atômicas. Nesse trabalho, as propriedades magnéticas dos filmes de Fe foram estudadas *in-situ* por medidas de efeito Kerr magneto-ótico (MOKE). A estrutura dos filmes foi investigada por técnicas de difração de elétrons de baixas (LEED,

do inglês "Low Energy Electron Diffraction") e de altas energias (RHEED, do inglês "Reflection High Energy Electron Diffraction").

Como se pode observar na figura 1.4, o magnetismo de filmes ultrafinos de Fe crescidos sobre Cu(100) é bastante sensível às condições de preparação e à espessura. De forma geral, o comportamento magnético dos filmes de ferro pode ser dividido em três regiões. Na região I, o filme de ferro é ferromagnético com o *eixo de fácil* de magnetização perpendicular à superfície, sendo que o filme apresenta estrutura cúbica de face centrada com uma distorção tetragonal (*fct*). O limite entre as regiões I e II depende sensivelmente da temperatura de deposição. Na região II, para filmes crescidos à baixa temperatura, o filme é ferromagnético com eixo fácil no plano e estrutura *fct*. Enquanto que o comportamento observado nos filmes crescidos próximos a temperatura ambiente (*RT*, do inglês "Room Temperature") é atribuído a ferromagnetismo na superfície do filme e subcamadas acopladas antiferromagneticamente (ferromagnetismo intracamada e antiferromagnetismo intercadas), com estrutura *fcc*. Finalmente, os filmes mais espessos têm estrutura cúbica de corpo centrado (*bcc*) e são ferromagnéticos com eixo fácil no plano. Os filmes crescidos à temperaturas abaixo da ambiente foram submetidos à um tratamento térmico à temperatura ambiente, com a finalidade de melhorar a morfologia do filme depositado [26].

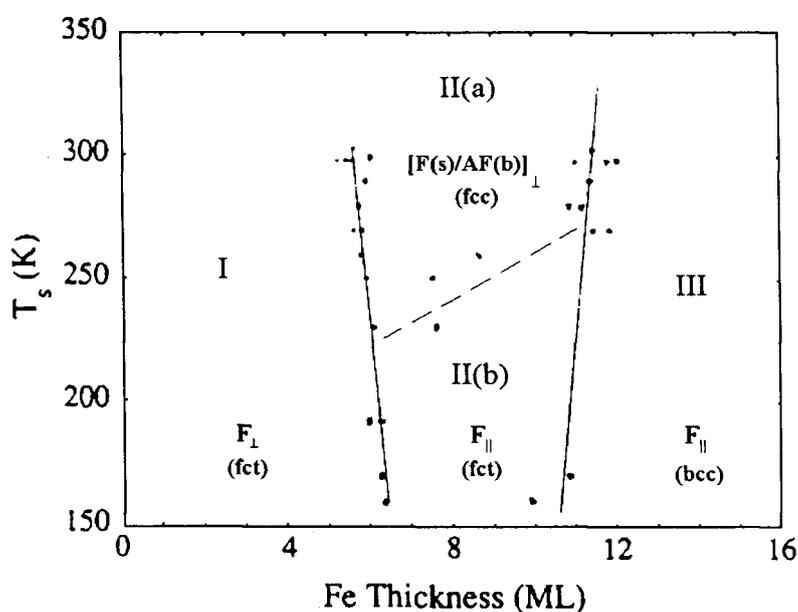


Figura 1.4 – Diagrama de fases magnéticas indicando a dependência com a temperatura de crescimento (T_s) do filme e a espessura dos filmes ultrafinos de Fe sobre Cu(100) [26].

A influência das condições de preparação sobre as propriedades magnéticas e estruturais foi evidenciada nos estudos de filmes ultrafinos de Fe depositados sobre Cu(100) por evaporação à laser (*pulsed laser deposition - PLD*) [43, 44]. Nos filmes ultrafinos de Fe produzidos por PLD observou-se ferromagnetismo no plano do filme e estrutura *fcc* com uma ligeira expansão tetragonal na superfície (~5%) para espessuras entre 2 - 5 ML e acima de ~10ML, onde predomina a fase *bcc*, enquanto que, no intervalo entre 5 - 7 ML, o Fe apresentou magnetização perpendicular. Essa alteração, em relação ao que se observa para os filmes de Fe preparados por evaporação térmica convencional, foi atribuída à melhora no crescimento epitaxial e na morfologia dos filmes depositados em função da alta taxa de deposição instantânea obtida no processo PLD, da ordem de 10^4 ML/min [43].

Novos avanços significativos na compreensão do sistema Fe/Cu(100) só foram alcançados mais recentemente, a partir de estudos completos de LEED [30 - 38]. Uma síntese destes resultados bem como um modelo que correlaciona as propriedades magnéticas microscópicas e macroscópicas de filmes de Fe/Cu(100) pode ser encontrada em *Berger et al.* (1998) [41]. Tais estudos comparam os resultados obtidos para filmes crescidos a temperatura próxima à temperatura ambiente e àqueles obtidos para crescimentos a baixas temperaturas, tipicamente em torno de 150 K. Daqui a diante, por simplicidade, vamos designar estes dois regimes de crescimento por RT e LT, respectivamente.

Os resultados de detalhados estudos de LEED para a estrutura dos filmes de Fe/Cu(100) [30 - 38] comprovaram que, para o crescimento RT, o Fe cresce inicialmente com estrutura *fcc* até aproximadamente 4 ML. A partir de então, o interior do filme assume estrutura *fcc* indicando um perfeito pseudomorfismo sobre o Cu(100) até ~10 ML, quando todo o filme sofre uma transformação e passa a apresentar estrutura *bcc*(110) sobre o Cu(100). No caso do crescimento LT, a fase intermediária não é observada, ou seja, o filme cresce com estrutura *fcc* até ~ 5 ML, espessura a partir da qual sofre o mesmo tipo de transformação para a fase *bcc*(110).

A figura 1.5 mostra o modelo estrutural utilizado para explicar a reconstrução na superfície dos filmes de Fe crescidos sobre Cu(100) para diferentes espessuras. Estes modelos representam os resultados da análise da estrutura da superfície destes filmes por LEED. Nessa figura, (a) representa a superfície Cu(100), ou seja, representa o substrato antes da deposição, onde a célula unitária *fcc* está indicada. Em (b) está representado um

filme de Fe com 6 ML de espessura, portanto na região onde possui estrutura *fcc*. Porém, observa-se que a estrutura sugerida para os átomos de ferro na superfície supõe que eles são deslocados segundo uma modulação periódica, o que também se verifica na posição vertical dos átomos (este efeito não está representado na figura 1.5). E, finalmente, em (c) temos um modelo para a estrutura dos filmes de Fe cuja espessura ultrapassa aquela da transição *fcc* \rightarrow *bcc*(110), $t > 10$ ML. Também está representada a célula unitária na superfície do filme.

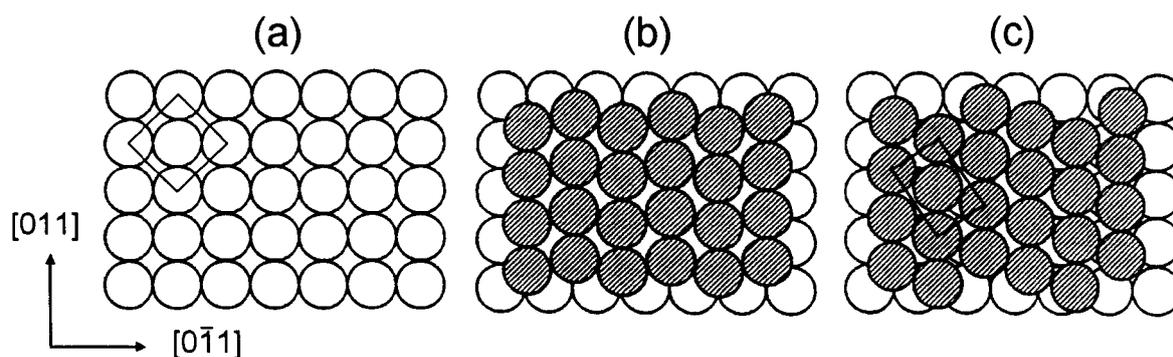


Figura 1.5 – Modelo para a estrutura dos filmes de Fe/Cu(100), para diferentes espessuras, segundo os resultados de LEED obtidos por *Berger et al.* [41]. (a) Superfície do Cu(100) – estrutura *fcc*; (b) filme com $t \sim 6$ ML de Fe sobre o Cu(100) – estrutura *fcc*; (c) filme com $t > 10$ ML de Fe sobre Cu(100) – estrutura *bcc*(110). As direções cristalográficas indicadas se referem ao sistema *fcc*(100).

Visando investigar experimentalmente filmes de Fe com parâmetro de rede maior que o Cu, isto é, nitidamente acima daquele previsto para as instabilidades magneto-volumétricas de tal fase do Fe, outros substratos têm sido usados no estudo de filmes ultrafinos de Fe *fcc*. Nesse sentido, o sistema Fe/Cu₃Au(100) tem sido bastante investigado. [23, 45 - 53]. Embora a liga ordenada Cu₃Au tenha um parâmetro de rede igual a 3.745 Å, representando um aumento de $\sim 3.7\%$ em relação ao parâmetro de rede do cobre puro e, portanto, um grande desajuste de redes, para este valor do parâmetro de rede esperava-se obter filmes de Fe apresentando estrutura *fcc*, ordenamento ferromagnético, e alto spin.

Os primeiros estudos de Fe/Cu₃Au(100) foram conduzidos por *Rochow et al.* [45] e por *Macedo et al.* [23], no final dos anos 80, sendo que postulou-se tratar de Fe *fcc* e ferromagnético. Numa série de estudos mais recentes, *Kirschner* e colaboradores [48 - 51] observaram que os filmes ultrafinos de ferro crescidos sobre Cu₃Au(100) apresentam ordem

ferromagnética, independente da espessura. Além disso, a espessura crítica para a reorientação de spins (i.e. magnetização perpendicular \rightarrow magnetização no plano) depende da temperatura de crescimento, sendo 5.5 ML e 3.5 ML para filmes depositados a 160 K e 300 K, respectivamente. Essa reorientação de spins foi correlacionada com o início de uma transformação estrutural na superfície do Fe, i.e., com o aparecimento de regiões com estrutura $bcc(100)$ no filme $fcc(100)$. Finalmente, filmes mais espessos de Fe sobre $Cu_3Au(100)$ crescem com estrutura $bcc(100)$. Isso representa uma situação bem diferente daquela observada para o sistema Fe/Cu(100). Resultados de *Macedo et al.*, obtidos por LMDAD (do inglês "*Linear Magnetic Dichroism in the Angular Distribution*"), confirmaram a reorientação de spins em torno de 4 ML Fe sobre $Cu_3Au(100)$ à temperatura ambiente [54].

Wuttig e colaboradores determinaram, por LEED, a estrutura de filmes de Fe/ $Cu_3Au(100)$ [52, 53]. Segundo tais resultados, o Fe cresce $bcc(100)$, com uma distorção tetragonal, sobre o $Cu_3Au(100)$ para espessuras maiores do que 3,3 ML pelo menos. Além disso, esse trabalho descarta a hipótese sobre a correlação entre a reorientação de spins e uma transformação estrutural no filme ($fcc \rightarrow bcc$), como postulado por *Kirschner* e colaboradores, e sugere que a competição entre as anisotropias cristalina e de forma é o fator determinante da reorientação de spins em tal sistema. Finalmente, defende a hipótese de que a dependência da espessura de reorientação de spins com a temperatura é devida às mudanças na anisotropia de interface introduzidas pela interdifusão na interface filme/substrato.

Mais recentemente, *Macedo* e colaboradores propuseram a superfície $Cu_{84}Al_{16}(100)$ como uma nova opção de substrato para o estudo da correlação entre as propriedades magnéticas e estruturais em filmes ultrafinos de Fe fcc com parâmetro de rede expandido em relação ao Cu(100) [54, 55]. A liga $Cu_{84}Al_{16}$ ($a_0 = 3,65 \text{ \AA}$), uma solução sólida, com estrutura fcc e parâmetro de rede $\sim 1\%$ maior do que do cobre puro ($a_0 = 3,61 \text{ \AA}$), escolhida com o objetivo de estabilizar a fase ferromagnética do Fe fcc e estudar o efeito da expansão do volume atômico no momento magnético dos átomos de Fe, apresenta o interessante aspecto, a vantagem, de não ter um parâmetro de rede tão maior que o Cu quanto o Cu_3Au , isto é, de estar, no diagrama magnetismo versus volume (figura 1.2), entre o Cu e o Cu_3Au .

Os primeiros resultados experimentais sobre o sistema Fe/ $Cu_{84}Al_{16}(100)$, obtidos por medidas de dicroísmo linear magnético (LMDAD) dos fotoelétrons 3p do Fe [54, 55],

revelaram que os filmes crescidos à RT não apresentam ferromagnetismo no plano, enquanto que filmes crescidos a 150 K apresentam ferromagnetismo no plano (HS) a partir de 2,5 ML. Comparando-se as larguras das assimetrias LMDAD para um filme de 4 ML de Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ e para a superfície limpa de $\alpha\text{-Fe}(100)$, como mostrado na figura 1.6b, o momento magnético médio dos átomos de Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ foi estimado em $2.5 \mu_B$. Entre 4 e 5 ML Fe, constatou-se uma diminuição na intensidade da assimetria LMDAD, observação que foi associada a uma possível perda de ferromagnetismo em subcamadas de Fe (antiferromagnéticas ou paramagnéticas), como o observado para o Fe/Cu(100) [26].

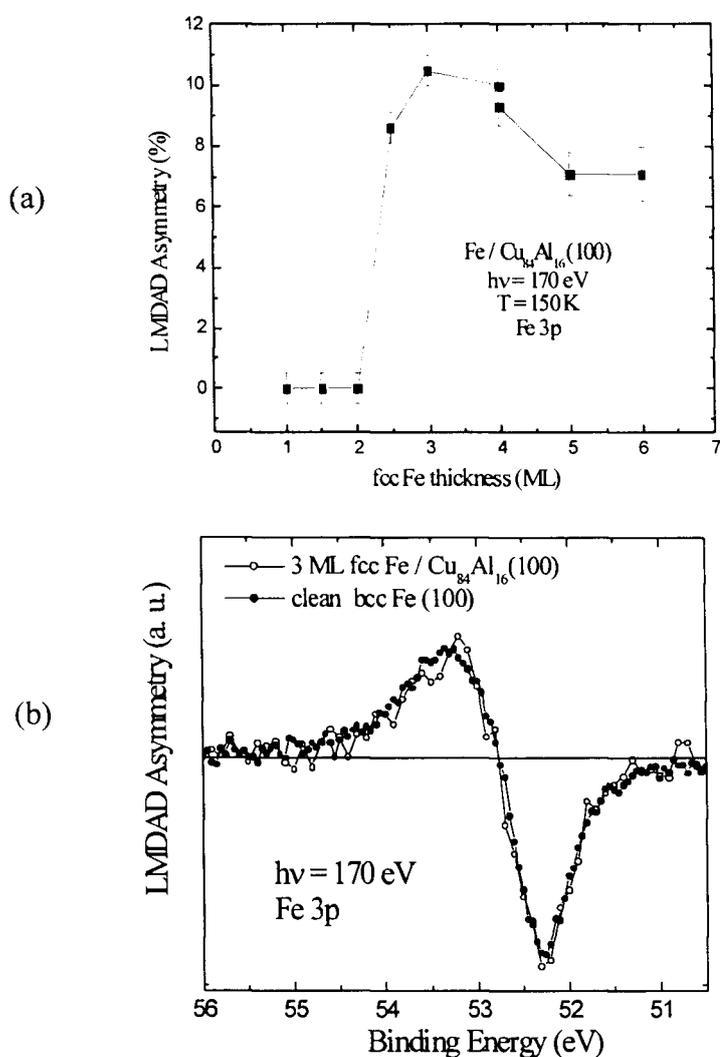


Figura 1.6 – (a) Dependência da intensidade da assimetria LMDAD com a espessura de filmes de Fe crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 150 K; (b) comparação das assimetrias LMDAD normalizadas, obtidas nas mesmas condições experimentais para a superfície limpa de um monocristal de Fe(100) e para um filme de 3 ML Fe/ $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ [55].

Embora diversos estudos sobre Fe *fcc* crescido sobre outros substratos, diferentes de Cu(100) e de Cu₃Au(100), tenham sido publicados, muitos dos resultados experimentais ainda são controversos ou inconclusivos. Para o sistema Fe/Cu₈₄Al₁₆(100), por exemplo, devido a limitações experimentais, uma vez que os estudos anteriores, acima citados, foram conduzidos durante curtos tempos de feixe em anel de radiação síncrotron, o estudo do modo de crescimento e a determinação precisa da estrutura dos filmes ultrafinos de Fe, depositados a diferentes temperaturas, ainda não haviam sido devidamente executados, representando uma lacuna a ser preenchida na investigação de filmes de Fe gama.

Este trabalho teve como objetivo principal investigar o crescimento, a estrutura e o magnetismo de filmes ultrafinos de Fe crescidos em condições de MBE sobre Cu₈₄Al₁₆(100), visando estabelecer, para este sistema, uma clara correlação entre as propriedades magnéticas e estruturais. Para tanto, foi necessário, ainda no escopo desta tese, um esforço bastante significativo na implementação de condições experimentais adequadas à condução da proposta acima descrita.

Na tabela abaixo são apresentados os parâmetros de rede das principais fases e ligas de relevância para o nosso trabalho: Fe *bcc* e *fcc*, Cu, Cu₈₄Al₁₆ e Cu₃Au.

Tabela 1.1 – Parâmetro de rede de fases e ligas de relevância.

Fase	Fe <i>bcc</i>	Fe <i>fcc</i>	Cu	Cu ₈₄ Al ₁₆	Cu ₃ Au
Parâmetro de rede (Å)	2.866	3.579*	3.615	3.651	3.745

* valor extrapolado para temperatura ambiente [17].

2. EPITAXIA DE FILMES ULTRAFINOS METÁLICOS

Nas seções seguintes, são apresentadas as principais técnicas experimentais relacionadas à preparação e à caracterização de filmes ultrafinos epitaxiais magnéticos. Inicialmente, introduzimos a espectroscopia de foto-elétrons excitados por raios-X (XPS) e a espectroscopia de elétrons Auger (AES). Essas são as técnicas de espectroscopia de elétrons de baixa energia de uso mais comum no estudo da superfície de filmes ultrafinos. Neste trabalho, essas técnicas foram amplamente utilizadas com o objetivo de garantir a ausência de contaminação e avaliar a espessura final dos filmes ultrafinos preparados. A seguir, são discutidos os conceitos relacionados ao crescimento epitaxial, com especial ênfase na Epitaxia por Feixe Molecular e, finalmente, é dada uma introdução às técnicas de difração de elétrons comumente utilizadas no estudo do crescimento e da estrutura dos filmes ultrafinos, o LEED e o RHEED.

Antes de avançar no estudo dos processos e técnicas experimentais associados ao crescimento e à caracterização de filmes finos epitaxiais, são introduzidos alguns conceitos e definições importantes no âmbito da Física de Superfícies. É evidente que, para estudarmos a superfície de um sólido, devemos evitar qualquer perturbação que altere as propriedades inerentes à superfície, como por exemplo, a presença indesejada de um gás adsorvido ou reagido na superfície em estudo. Decorre daí a necessidade do ambiente de ultra-alto-vácuo (*UHV*, do inglês “*ultra-high vacuum*”) para a realização de experimentos sensíveis à superfície.

De acordo com a teoria cinética dos gases, a taxa média de colisões por unidade de área e por unidade de tempo de partículas de um gás a temperatura T é dada por [56]

$$Z = bp(M_v T)^{-1/2}, \quad (2.1)$$

onde p é a pressão do gás, M_v a massa atômica (ou molecular) do gás e b , uma constante ($b = 2.63 \times 10^{22} \text{ moléculas cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1/2} \text{ mbar}^{-1}$). Considerando uma superfície limpa à pressão atmosférica (10^3 mbar) e à temperatura ambiente (300 K), a taxa de colisão de moléculas de nitrogênio é da ordem de $10^{23} \text{ moléculas cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Como a densidade média de partículas numa superfície é de $\sim 10^{15} \text{ átomos/cm}^2$, podemos estimar o tempo de formação de uma monocamada de nitrogênio na superfície em $\sim 10^{-8} \text{ s}$, considerando que todo átomo de nitrogênio que atinge a superfície fica adsorvido. Isso significa que imediatamente após

obtermos uma superfície limpa, ela se contaminará por substâncias presentes no ar (água, O₂, N₂, CO₂, CO, etc.), impedindo o estudo de suas verdadeiras propriedades. Em ambiente de UHV ($p \sim 10^{-10}$ mbar), mantidas as mesmas condições, este tempo é de $\sim 10^4$ s, ou seja, teremos a superfície como preparada por algumas horas, possibilitando o efetivo estudo das propriedades daquela superfície. O mesmo pode ser dito a respeito dos filmes ultrafinos, preparados e analisados *in situ*, em ambiente de UHV.

A superfície de um sólido, isto é, a região do mesmo que apresenta propriedades estruturais e eletrônicas diferentes do volume, resume-se, na prática, a poucas monocamadas atômicas. As técnicas experimentais sensíveis apenas à superfície são, via de regra, aquelas baseadas na detecção de elétrons de baixa energia ($E < 1\text{keV}$). As espectroscopias de elétrons de baixa energia são a chave da investigação espectroscópica em Física e Química de Superfícies e a explicação está ilustrado na figura 2.1. A distância que um elétron percorre dentro do sólido, após ser arrancado de algum átomo, até sofrer um choque inelástico é chamada *livre caminho médio inelástico (Inelastic Mean Free Path – IMFP)*. A figura 2.1 mostra a dependência do *IMFP* para elétrons dentro do sólido em função da energia cinética em diferentes elementos. Na figura estes resultados são apresentados em conjunto sem uma distinção clara do elemento. Esses resultados experimentais, independentemente do elemento, parecem obedecer a um comportamento padrão descrito pela expressão semi-empírica [57]

$$\lambda_{IMFP} = \frac{538}{E^2} + 0.41a\sqrt{aE} \quad (2.2)$$

onde a é a dimensão de uma monocamada, em nanômetros, para aquele elemento e E , a energia do elétron, em elétron-Volts. Essa expressão é representada graficamente na figura 2.1 pela a curva contínua.

Como podemos observar na figura 2.1, para elétrons de baixa energia ($\sim 10 - 1000$ eV) o livre caminho médio inelástico dentro de um sólido é da ordem de algumas monocamadas atômicas, ou seja, só aqueles elétrons emitidos de átomos próximos à superfície apresentam alta probabilidade de deixar o sólido, desde que a sua energia seja suficiente para vencer a barreira de potencial da superfície. Portanto, toda informação deles extraída é pertinente aos átomos nas primeiras monocamadas atômicas do material. O ambiente de UHV também é importante para garantirmos que os elétrons de baixa energia que saem da superfície em estudo alcancem o analisador de elétrons, preservando as suas

características inalteradas (energia e momento). Em ambiente de UHV ($p \sim 10^{-10}$ mbar), o IMFP para elétrons com energia cinética de 100 eV, é da ordem de $\sim 10^6$ m.

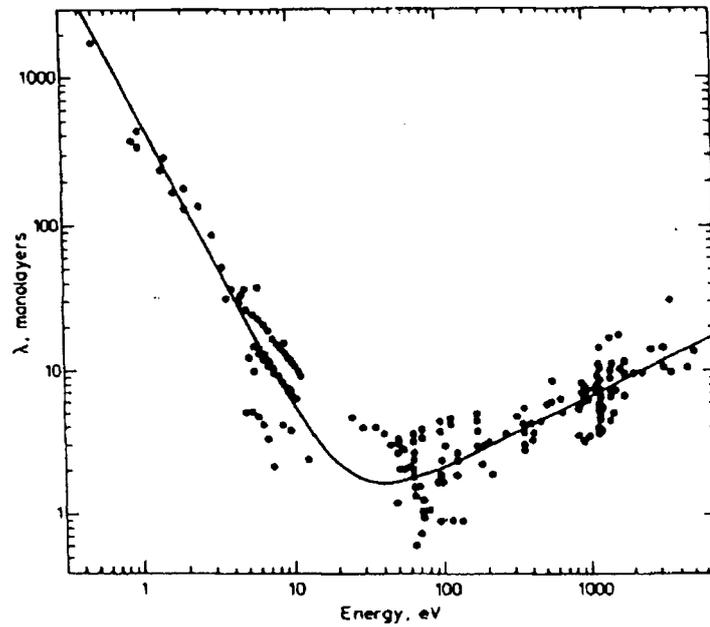


Figura 2.1 - Livre caminho médio inelástico de elétrons nos sólido em função da energia, para diferentes elementos [57].

2.1. Espectroscopia de Elétrons de Baixa Energia

2.1.1. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A fotoemissão refere-se à excitação da superfície de um sólido por fótons de energia suficientemente alta (menor do que centenas de eV). No processo de fotoemissão, um átomo inicialmente no estado fundamental absorve um fóton de energia $h\nu$, e no processo de de-excitação emite um elétron de um nível atômico com energia de ligação E_B . A energia cinética do elétron emitido E_K , de acordo com a conservação de energia, é dada por

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.3)$$

onde ϕ representa o custo em energia que o elétron perde para vencer a barreira de potencial da superfície (função trabalho). Se a energia do fóton incidente for previamente conhecida e medirmos com precisão a energia cinética do elétron emitido, será possível avaliar a energia de ligação do elétron no átomo. Como as energias de ligação dos diferentes níveis atômicos são características específicas de cada espécie química, a espectroscopia dos fotoelétrons fornece uma ferramenta poderosa para a identificação das espécies atômicas numa superfície. Além disso, uma análise mais rigorosa das intensidades relativas das linhas espectrais permite a quantificação dessas espécies.

A figura 2.2(a) é uma representação esquemática do processo de fotoemissão no cobre, onde as grandezas envolvidas estão representadas. Experimentalmente, são disponíveis diversas fontes de excitação por raios X (canhões de raios X), sendo que as fontes mais comuns são as que fornecem radiação característica (K_α) do alumínio ($h\nu = 1453,6 \text{ eV}$) e do magnésio ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$). Essa técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X recebe o nome de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

O uso de fontes de menor energia, baseadas na emissão de linhas características de um gás nobre, é de grande interesse no estudo das bandas de valência dos sólidos. Essa técnica é chamada UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) e, em geral, utiliza radiação de uma lâmpada de Hélio, cujas linhas de emissão tem energia de 21,2 eV e 40,8 eV.

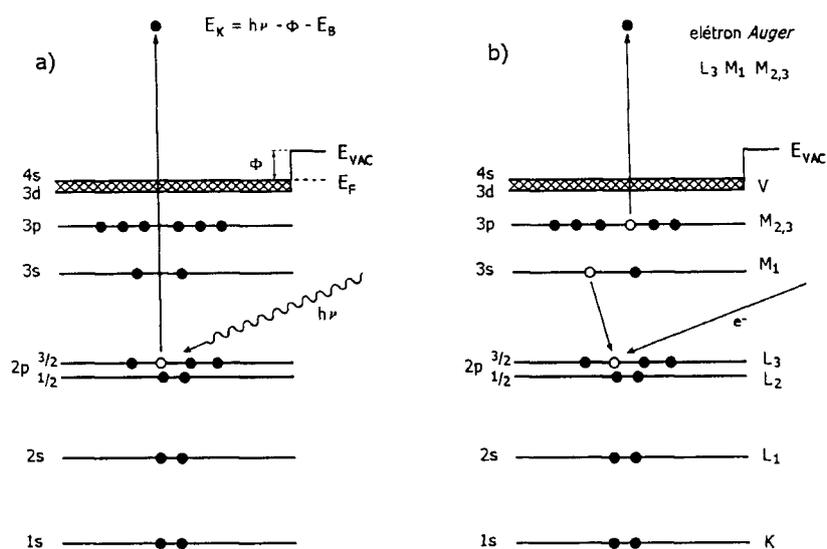


Figura 2.2 – (a) Diagrama do processo de fotoemissão de um elétron $2p_{3/2}$ do cobre, depois da absorção de um fóton com energia $h\nu$ e (b) representação gráfica das transições envolvidas no processo de emissão de um elétron *Auger* $L_3M_1L_{2,3}$, após excitação por feixe de elétrons [58].

2.1.2. Espectroscopia de Elétrons *Auger* (AES)

Uma outra forma de excitar a superfície de um sólido é bombardeá-lo com um canhão de elétrons com energia cinética suficiente para provocar buracos nas camadas eletrônicas do mesmo. Vamos supor que um elétron, de um nível atômico com energia de ligação E_A , foi emitido deixando um buraco naquele nível. Pode ocorrer que um outro elétron, de um nível com energia de ligação E_B ($E_B < E_A$), preencha o buraco deixado no nível A, e a diferença de energia ser ainda suficiente para arrancar um terceiro elétron de um nível com energia E_C . A energia cinética desse terceiro elétron E_K , chamado elétron *Auger*, é dado aproximadamente por

$$E_K = E_A - E_B - E_C \quad (2.4)$$

Como os níveis A, B e C são característicos de uma determinada espécie atômica, a espectroscopia dos elétrons *Auger* também permite a identificação química dos átomos presentes na superfície de um sólido.

A figura 2.2b é uma representação das transições envolvidas no processo de emissão de um elétron *Auger*. A nomenclatura padrão adotada para designar os elétrons *Auger* é baseada na notação espectroscópica dos níveis atômicos envolvidos no processo. Por

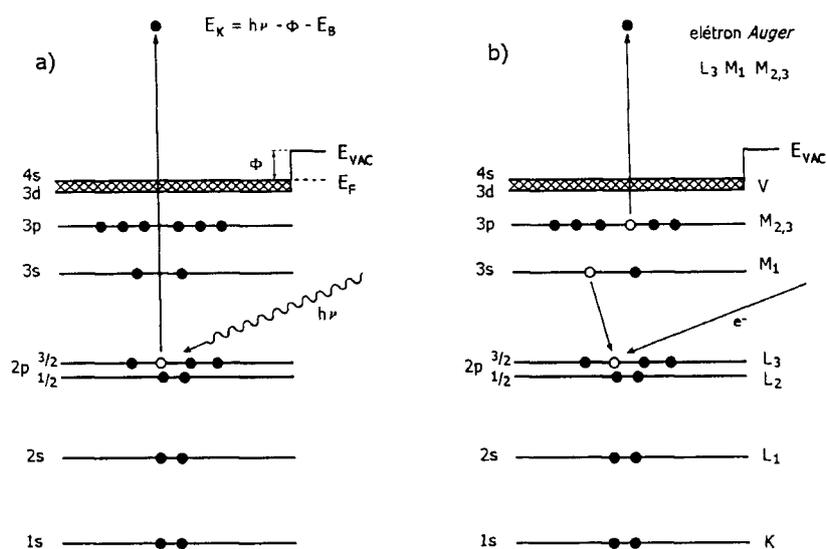


Figura 2.2 – (a) Diagrama do processo de fotoemissão de um elétron $2p_{3/2}$ do cobre, depois da absorção de um fóton com energia $h\nu$ e (b) representação gráfica das transições envolvidas no processo de emissão de um elétron *Auger* $L_3M_1L_{2,3}$, após excitação por feixe de elétrons [58].

2.1.2. Espectroscopia de Elétrons *Auger* (AES)

Uma outra forma de excitar a superfície de um sólido é bombardeá-lo com um canhão de elétrons com energia cinética suficiente para provocar buracos nas camadas eletrônicas do mesmo. Vamos supor que um elétron, de um nível atômico com energia de ligação E_A , foi emitido deixando um buraco naquele nível. Pode ocorrer que um outro elétron, de um nível com energia de ligação E_B ($E_B < E_A$), preencha o buraco deixado no nível A, e a diferença de energia ser ainda suficiente para arrancar um terceiro elétron de um nível com energia E_C . A energia cinética desse terceiro elétron E_K , chamado elétron *Auger*, é dado aproximadamente por

$$E_K = E_A - E_B - E_C \quad (2.4)$$

Como os níveis A, B e C são característicos de uma determinada espécie atômica, a espectroscopia dos elétrons *Auger* também permite a identificação química dos átomos presentes na superfície de um sólido.

A figura 2.2b é uma representação das transições envolvidas no processo de emissão de um elétron *Auger*. A nomenclatura padrão adotada para designar os elétrons *Auger* é baseada na notação espectroscópica dos níveis atômicos envolvidos no processo. Por

exemplo, no processo *Auger* da figura 2.2b, um buraco na camada K é preenchido por um elétron da camada L_1 , culminando com a emissão de um outro elétron do nível $L_{2,3}$. Tal elétron *Auger* é identificado como sendo um elétron $KL_1L_{2,3}$.

XPS e AES são, portanto, técnicas espectroscópicas normalmente encontradas em sistemas de UHV para análise de superfícies. Do ponto de vista experimental, as duas técnicas apresentam vantagens e desvantagens. Os limites de sensibilidade dessas técnicas não são muito diferentes e, dependendo da seção de choque para a fotoemissão ou do fator de sensibilidade do elemento, pode atingir $\sim 0,1$ % atômico. Também a sensibilidade em profundidade é compatível pois está associada ao livre caminho médio inelástico do elétron emitido, que depende principalmente da energia do elétron.

O fator que realmente distingue essas duas técnicas é a resolução lateral. No caso do AES, o uso de lentes eletrostáticas no canhão de emissão termoiónica permite a focalização do feixe de elétrons emitidos, e a obtenção de feixes tão estreitos quanto ~ 2000 Å. O uso de lentes magnéticas e emissão de efeito de campo permite melhorar esse limite para ~ 50 Å. A possibilidade de varrer toda a amostra com um feixe fino, via deflexão eletrostática do feixe, levou à concepção do microscópio de varredura *Auger* (SAM). O SAM conjuga as características da microscopia eletrônica e da espectroscopia *Auger*, o que permite a elaboração de mapas composicionais dos elementos na superfície.

Em XPS, a resolução lateral é, via de regra, muito menor do que em AES. As fontes de raios X convencionais produzem feixes com largura da ordem de milímetros que, geralmente, passam por algum tipo de colimação. Ao contrário das partículas carregadas, é muito complicado focalizar os raios X e impossível defletí-los eletrostaticamente.

Outra característica importante do XPS e do AES diz respeito à possibilidade de identificar diferentes fases e compostos de um mesmo elemento. No caso da fotoemissão, onde estamos observando diretamente um nível eletrônico, a influência das ligações químicas é mais intensa, especialmente nos níveis mais internos (níveis de caroço). Por exemplo, os elétrons emitidos de níveis de caroço de um elemento oxidado (íon positivo) terão energia cinética menor do que aqueles emitidos do elemento neutro, ou seja, maior energia de ligação. Essa alteração devida às ligações químicas é chamada *desvio químico*. A energia dos elétrons *Auger* também é afetada pelas ligações químicas, no entanto, a interpretação da informação é mais difícil por se tratar de uma transição que envolve três

níveis eletrônicos diferentes. Portanto, a escolha de se usar XPS ou AES dependerá em muito do problema e do enfoque necessário para resolvê-lo.

Um problema típico no estudo de filmes finos e ultrafinos é determinar a espessura nominal do filme depositado sobre o substrato. Se filme e substrato são compostos de diferentes elementos, como no nosso de Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, é possível distinguir a atenuação do sinal do substrato (Cu e Al) devido à cobertura pelas camadas depositadas de filme (Fe) e, nesse caso, pode-se estimar a espessura do filme. A atenuação de uma linha de emissão, inicialmente com intensidade I_0 , após atravessar uma camada homogênea de espessura z , numa direção que faz um ângulo θ com a normal à superfície, pode ser expressa por [57]

$$I(z) = I_0 e^{\left(\frac{-z}{\lambda_E \cos \theta}\right)}, \quad (2.5)$$

onde λ_E é o comprimento de atenuação para elétrons emitidos com energia cinética E , que é considerado em primeira aproximação como o *livre caminho médio inelástico* no sólido.

No caso especial de um filme de Fe crescido sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, a razão de intensidade das linhas *Auger* mais intensas do substrato e do filme (Cu LMM, $E = 920$ eV e Fe LMM, $E = 710$ eV), em função da espessura z do filme, é

$$R(z) = \frac{I_{\infty}^{\text{Fe}}}{I_0^{\text{Cu}}} \frac{\left[1 - e^{\left(\frac{-z}{\lambda_{702} \cos \theta}\right)} \right]}{e^{\left(\frac{-z}{\lambda_{920} \cos \theta}\right)}}, \quad (2.6)$$

onde a I_0^{Cu} e I_{∞}^{Fe} representam a intensidade padrão das linhas *Auger*, medidas com o substrato limpo ($z = 0$), e após a deposição de um filme muito espesso ($z \rightarrow \infty$), respectivamente. Portanto, usando 2.6, é possível determinar a espessura de um filme de Fe depositado sobre o substrato. Na figura 2.3, apresentamos espectros de elétrons *Auger* na região que compreende as linhas de emissão LMM do Fe e do Cu obtidos de filmes ultrafinos de Fe crescidos sobre Cu(100) com diferentes espessuras e o valor da espessura do filme calculado segundo a equação 2.6.

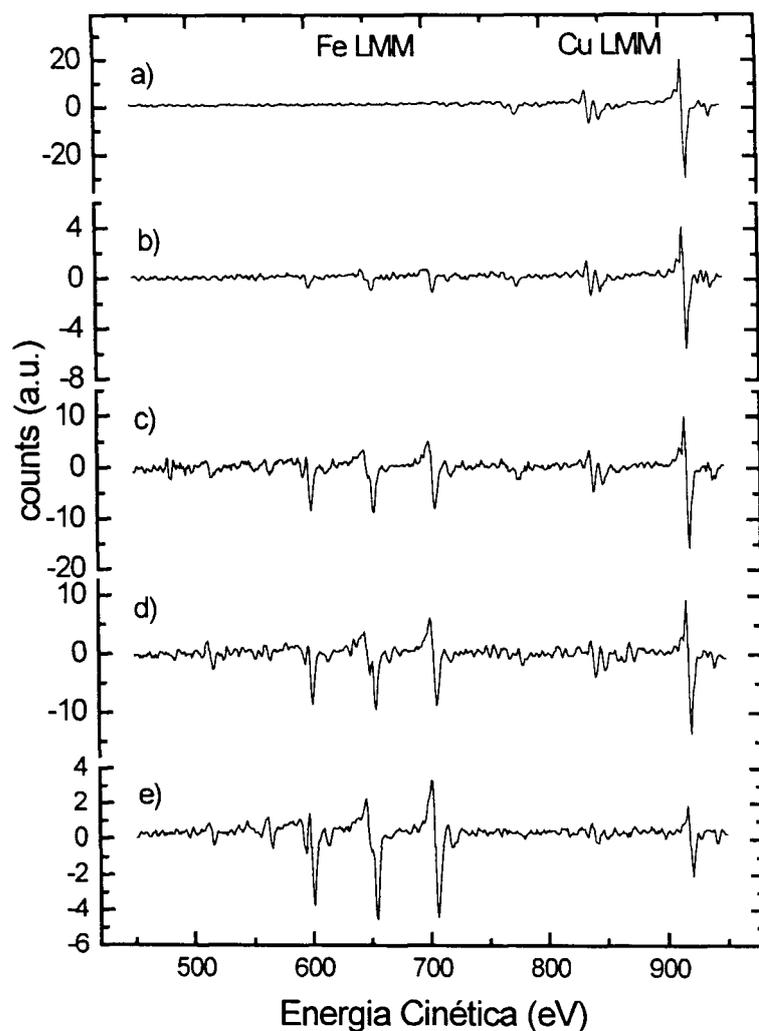


Figura 2.3 – Espectros Auger (derivada do espectro direto) do substrato Cu(100) preparado para deposição (a), e após deposição de Fe, com diferentes espessuras (b – e). O conjunto de linhas Auger LMM características do Cu (776, 849 e 920 eV) e do Fe (560, 598, 651 e 710 eV) estão indicadas na figura. Além delas, observa-se uma linha Auger em ~520 eV devida a presença de oxigênio em alguns dos filmes de ferro. A partir das intensidades relativas das linhas mais intensas do Cu (920 eV) e do Fe (710eV) é possível determinar a espessura do filme depositado (vide eq. 2.6) e estima-se um erro experimental de aproximadamente 10%.

Filme	Espessura
(a)	0 (substrato)
(b)	1.0 ML
(c)	2.5 ML
(d)	3.0 ML
(e)	7.0 ML

2.2. Crescimento Epitaxial

O desenvolvimento de novas técnicas de produção e caracterização de filmes finos propiciou grande impulso na obtenção de novos materiais com estruturas organizadas a nível nanométrico, como por exemplo: filmes epitaxiais ultrafinos, multicamadas magnéticas e nanoestruturas tais como poços e pontos quânticos semicondutores. Paralelamente ao avanço observado nas técnicas experimentais, também o modelamento teórico das propriedades destes sistemas percebeu grande progresso. As novas ferramentas computacionais e o aprimoramento dos modelos teóricos permitem o cálculo bastante preciso das propriedades eletrônicas de sistemas nanométricos. Podemos afirmar que hoje é possível modelar diversas propriedades de um sistema, de tal forma, que apresente características específicas pré-definidas, ao que poderíamos chamar *engenharia de nanoestruturas*. Dentro deste contexto, a produção de estruturas por crescimento epitaxial ou *Epitaxia* é uma ferramenta muito importante e, certamente, das mais poderosas. *Epitaxia é a deposição de uma camada cristalina fina sobre um substrato monocristalino, onde os átomos da camada depositada formam também um monocristal, induzido pelo arranjo existente no substrato*. O termo *Epitaxia* foi cunhado a partir de duas palavras do grego antigo, $\epsilon\pi\iota$ (epi) = colocar sobre, depositar e $\tau\alpha\xi\iota\zeta$ (taxis) = disposição, arranjo, e foi usada pela primeira vez, muito provavelmente, pelo mineralogista francês *Royer*, em 1928. A partir da definição apresentada anteriormente, podemos destacar os principais elementos que caracterizam o processo de crescimento epitaxial: é um processo restrito ao âmbito de filmes finos, que pressupõe a deposição sobre um substrato monocristalino, usado como uma *semente* para o crescimento do filme.

Na *homoepitaxia*, quando substrato e filme são compostos do mesmo material, há um casamento natural entre as redes cristalinas na interface substrato/filme. Portanto, nenhuma deslocação ou deformação das redes cristalinas precisa ser introduzida para casar as estruturas do filme e substrato (figura 2.4). No caso da deposição de um material diferente do substrato (*heteroepitaxia*), algum tipo de deformação na rede do filme e/ou do substrato será introduzida durante o processo de crescimento epitaxial, de forma a permitir o casamento entre as redes cristalinas. A diferença relativa entre os parâmetros de rede do substrato e do filme (*lattice misfit*), expressa por $f = (a_s - a_f)/a_f$, onde a_s e a_f são os parâmetros de rede naturais para o substrato e o filme, respectivamente, e representa uma

grandeza característica da interface substrato/filme. Se f é positiva (negativo), a rede cristalina do filme se expande (contraí) de modo a casar os parâmetros de rede. Para manter o volume inalterado, a deformação longitudinal introduzida na rede cristalina é acompanhada de uma deformação transversal à interface, em sentido oposto, como podemos observar na figura 2.4. A deformação elástica na rede cristalina do filme aumenta a energia do sistema, e pode ocorrer que essa energia, que depende de f e da espessura do filme (t), exceda a energia de formação de defeitos na estrutura, em especial deslocações (*edge dislocations*). Neste caso, a interface substrato/filme sofre relaxação dando origem a deslocações na interface substrato/filme e, além dessa região, o filme cresce com o seu parâmetro de rede natural (figura 2.4). De acordo com a teoria que trata de deformações elásticas/plásticas na interface de um sistema binário, o valor limite de f para o qual a introdução de deformação elástica no filme favorece o crescimento pseudomórfico (substrato e filme com mesmo parâmetro de rede) é de aproximadamente $\sim 9\%$ [61].

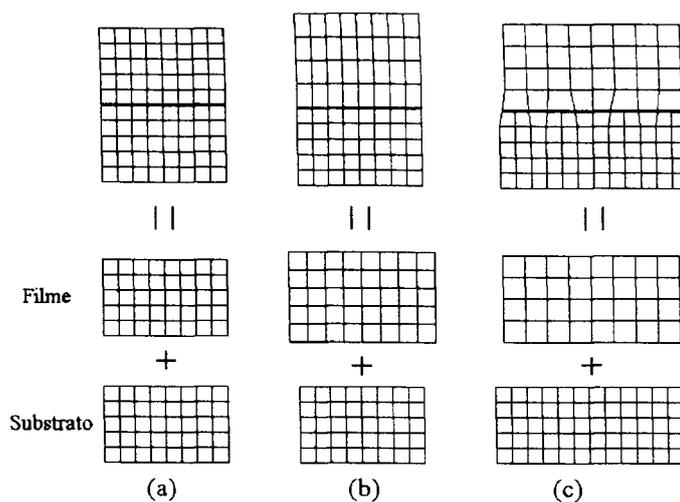


Figura 2.4 – Ilustração esquemática do crescimento epitaxial, (a) homoepitaxia, (b) e (c) heteroepitaxia. (b) Dentro do limite de deformação elástica ($f < \sim 9\%$), a estrutura do filme se deforma de forma a casar as redes do substrato e do filme. (c) Se $f > \sim 9\%$, o casamento dos parâmetros de rede é conseguido via deslocações (*edge dislocations*) na estrutura, na região da interface.

A figura 2.5 é uma representação gráfica da dependência da energia de formação de deslocações na rede (E_D) e deformação elástica da rede (E_e) em relação à diferença relativa dos parâmetros de rede (f) e com a espessura do filme (t), segundo modelo de

Matthews [62]. Como todo o filme sofre deformação elástica, a energia associada a essas deformações é proporcional à espessura do filme depositado e, para um determinado valor crítico, supera a energia devido à introdução de deslocações na rede, que independem da espessura. Isso quer dizer que, mesmo na situação favorável ($f < \sim 9\%$) para o crescimento pseudomórfico, o antagonismo entre a deformação elástica da rede do filme e a introdução de deslocações é um limite físico para a deposição de filmes finos epitaxiais, ou seja, a partir de uma espessura crítica, a formação de deslocações será energeticamente mais favorável do que a deformação elástica de todo o filme. Nesse caso, o filme cresce com estrutura e parâmetro de rede natural, às custas da introdução de deslocações na interface substrato/filme.

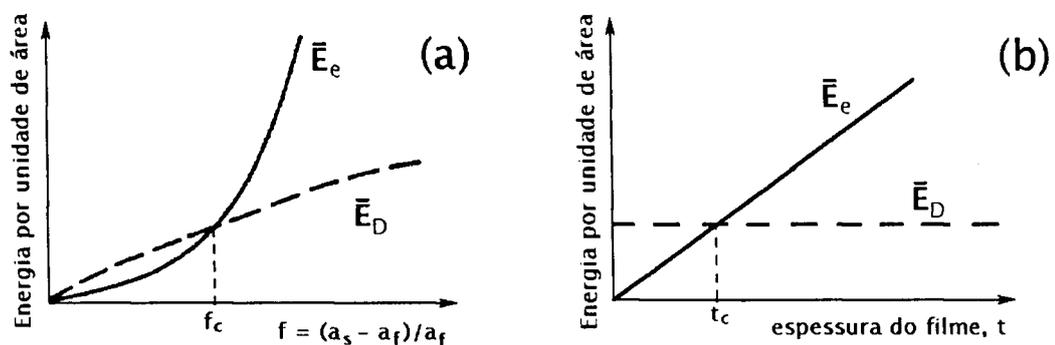


Figura 2.5 – Representação gráfica da densidade de energia devido às deformações elásticas e de deslocações na rede cristalina: (a) dependência com a diferença relativa de parâmetros de rede f ; (b) dependência com a espessura t do filme [59].

De modo geral, fora da região delimitada por f_c e t_c , o casamento das redes cristalinas é conseguido via deslocações formados na rede cristalina, localizadas na região da interface substrato-filme (*edge dislocations*). O filme, além da região de interface, cresce com seu parâmetro de rede natural, não se observando, portanto, o crescimento epitaxial.

Dependendo da evolução na morfologia dos filmes durante o crescimento, os processos epitaxiais podem ser classificados em três modos principais: crescimento camada por camada, crescimento por ilhas e camadas e crescimento por ilhas. Estes diferentes modos de crescimento são apresentados graficamente na figura 2.6.

O modo de crescimento camada por camada, chamado *Modo Franck – van der Merwe*, é caracterizado pela formação de monocamadas completas do filme sobre o substrato. O crescimento é devido à formação de ilhas bidimensionais (ilhas 2D) sobre o substrato, que crescem lateralmente até a coalescência, a medida que o material evaporado se deposita sobre a superfície. Na prática, porém, o que se percebe é que a camada superior começa a se formar mesmo antes da camada inferior estar completamente fechada. No caso do crescimento por ilhas, os átomos que atingem a superfície tendem a se agregar com outros de mesma espécie, formando ilhas que evoluem tridimensionalmente. Este modo de crescimento é chamado *Modo Vollmer – Weber*.

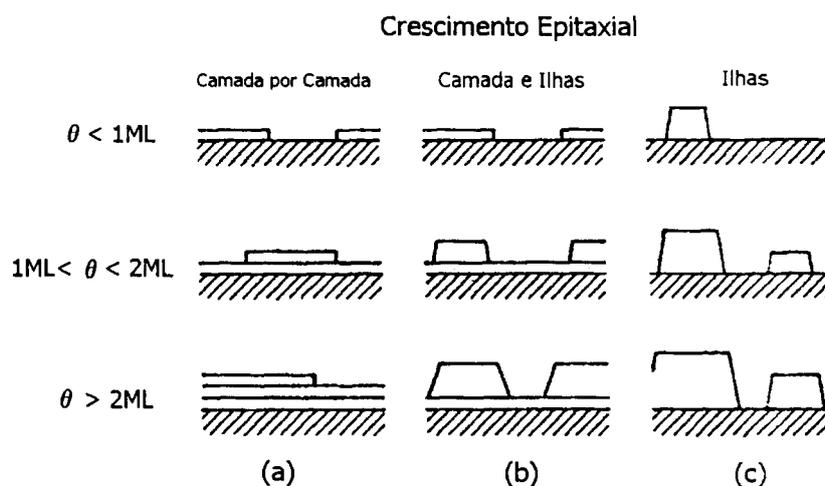


Figura 2.6 – Representação esquemática dos três modos de crescimento epitaxial mais comuns, para diferentes valores da cobertura (θ). (a) Crescimento camada por camada (*Modo Franck – van der Merwe*), (b) crescimento por ilhas e camadas (*Modo Stranski – Krastanov*) e (c) crescimento por ilhas (*modo Vollmer – Weber*).

Em primeira aproximação, o critério que determina a evolução na morfologia do filme epitaxial é a relação entre a tensão superficial das interfaces substrato/vácuo (γ_s), filme/vácuo (γ_f) e substrato/filme (γ_{s-f}). Por definição, a tensão superficial de um material é a energia livre (por unidade de área) característica para a formação de uma nova porção de superfície ou interface. A situação de equilíbrio da tensão superficial entre o substrato e o filme determina a condição limite entre o crescimento camada por camada ou por ilhas.

Escrita em função das tensões superficiais γ_s , γ_f , γ_{s-f} , essa condição pode ser expressa da seguinte maneira [59].

Se	o filme cresce predominantemente
$\gamma_s \geq \gamma_f + \gamma_{s-f}$	camada por camada (modo <i>Franck – van der Merwe</i>) (2.7)
$\gamma_s < \gamma_f + \gamma_{s-f}$	por ilhas 3D (modo <i>Vollmer – Weber</i>) (2.8)

O modo de crescimento misto por camadas e ilhas (*modo Stranski – Krastanov*), pode ser entendido segundo esse modelo se consideramos que dependendo da diferença entre os parâmetros (f) o custo em energia devido a deformação elástica da rede cristalina do filme depositado deve ser considerado no balanço de energia que governa o crescimento do filme, conforme as condições expressas por 2.7 e 2.8. Pode acontecer que, dependendo dos valores das energias de superfície do substrato e do filme, o crescimento por ilhas passe a ser mais favorável do que o crescimento camada por camada a partir de um determinado valor da espessura do filme depositado. Nesse caso, o filme mudaria de modo de crescimento no decorrer do processo de crescimento epitaxial, o que sugere um modo misto de crescimento, por ilhas e camadas,.

Epitaxia por Feixe Molecular – “*Molecular Beam Epitaxy*” (MBE)

Dentre as técnicas experimentais de preparação de filmes finos, a *Epitaxia por Feixe Molecular* é a técnica que exhibe o maior refinamento na produção de sistemas nanoestruturados. O desenvolvimento do MBE foi fator determinante nos avanços obtidos em tecnologia de produção de dispositivos semicondutores, por exemplo. A possibilidade de controle em nível atômico da quantidade de material depositada permite a produção de estruturas com estequiometria, espessura das camadas ou perfil de dopagem, por exemplo, muito precisos.

De maneira geral, o MBE é uma técnica de produção de filmes finos a partir da evaporação muito controlada do material (ou materiais) sobre um substrato monocristalino, em ambiente de ultra alto vácuo ($p \sim 10^{-10}$ mbar). A utilização de fontes individuais e independentes de evaporação em ambiente muito limpo permite a produção de heteroestruturas bastante complexas. Com o uso de células de efusão ou evaporadores por feixe de elétrons é possível depositar tanto materiais metálicos e semicondutores quanto não-metálicos, com grande controle sobre a taxa de evaporação, estequiometria do composto depositado e reduzido nível de contaminação. Além dessas características, o uso de MBE permite um controle extremamente refinado da taxa de crescimento do filme, que pode atingir tipicamente a escala de fração de monocamada atômica por minuto. No capítulo 4, descrevemos com detalhes a câmara de deposição por MBE e os fornos de evaporação utilizados neste trabalho.

2.3. Caracterização Estrutural por Difração de Elétrons

2.3.1. Difração de Elétrons de Alta Energia

O primeiro relato do uso de difração de elétrons de alta energia (RHEED) é atribuído a *Nishikawa* e *Kikuchi*, que, em 1928, observaram spots e linhas no padrão de difração enquanto estudavam cristais de calcita. Também devemos destacar os experimentos pioneiros de *Germer* (1936) sobre difração de elétrons em cristais de galena.

Na década de 50, o RHEED já era disponível comercialmente. No entanto, as condições de vácuo então disponíveis ($\sim 10^{-6}$ mbar) não possibilitaram um avanço efetivo da técnica. Nos anos seguintes, mesmo com os avanços alcançados na obtenção de ultra-alto-vácuo (UHV), RHEED não se tornou uma técnica de uso rotineiro visto que o uso da difração de elétrons a baixa energia (LEED) já havia se tornado comum em sistemas UHV. Isso porque a análise quantitativa de resultados LEED e a própria obtenção de bons resultados é de certa forma mais fácil em LEED do que RHEED. Ter bons resultados com o RHEED requer a utilização de superfícies muito bem preparadas, com terraços monoatômicos muito maiores do que normalmente é exigido pelo LEED.

O interesse em RHEED foi retomado no início da década de 80, com o desenvolvimento das técnicas de deposição, em especial, a epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy – MBE*). Hoje, RHEED é uma ferramenta analítica comumente encontrada em sistemas de *UHV* dedicados à produção e estudo de filmes finos / ultrafinos, sendo que a geometria de incidência rasante representou um fator importante na disseminação do uso desta técnica. A sensibilidade à superfície característica ao RHEED é devido à geometria rasante, isso porque a penetração do feixe na superfície é muito pequena (< 1 nm). Além disso, graças à configuração do experimento, é possível obter a difração de elétrons durante a deposição sem, no entanto, interferir no processo de crescimento, o que possibilita o estudo da evolução estrutural do filme, durante o crescimento e em tempo real.

A relativa facilidade de correlacionar o padrão de difração formado na tela fluorescente e o arranjo dos átomos na superfície e o custo relativamente baixo de implementação da técnica são outros fatores que motivam o emprego de RHEED em sistemas de crescimento e caracterização de filmes finos/ultrafinos.

A figura 2.7 é um diagrama esquemático do arranjo experimental padrão de RHEED. Um feixe de elétrons de alta energia ($\sim 10 - 30$ keV) atinge a superfície da amostra

com ângulo de incidência muito pequeno, tipicamente menor do que 5° . O feixe difratado forma um padrão de difração na tela fluorescente, montada diametralmente oposta ao canhão emissor de elétrons.

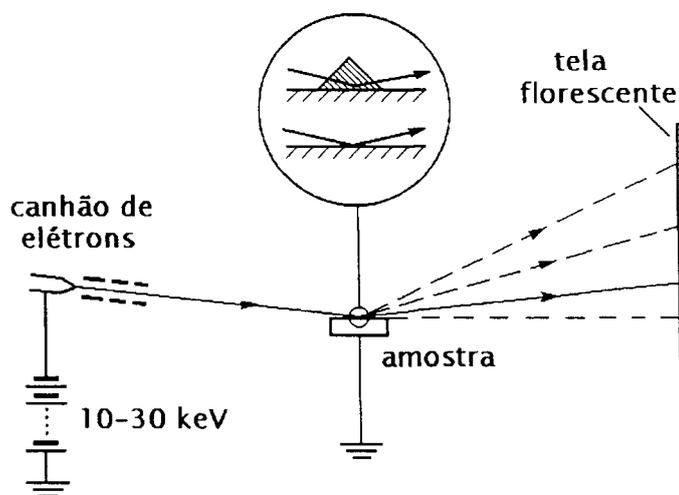


Figura 2.7 - Arranjo experimental típico de uma montagem de RHEED.

Devido à incidência rasante, a informação estrutural contida no padrão de difração RHEED é relativa apenas às primeiras camadas da superfície. Uma maneira simples de estimar a sensibilidade à superfície do RHEED é considerar a espessura média que os elétrons penetram na superfície até sofrerem uma colisão inelástica. Essa distância é o *comprimento de atenuação normal à superfície* e, para elétrons incidentes com energia cinética E e ângulo de incidência α em relação à superfície é dado por $\lambda_{\text{IMFP}}(E) \cdot \sin\alpha$ [57]. Tomando valores típicos de 12 keV e 3° para a energia dos elétrons incidentes e o ângulo de incidência, respectivamente, podemos estimar o comprimento de atenuação normal em < 0.3 nm, ou seja, da ordem de uma monocamada atômica (*monolayer - ML*). Isso torna o RHEED muito sensível à superfície, o que ocasiona um efeito colateral que é a exigência de superfícies muito planas para se conseguir um bom resultado experimental. Caso contrário, o padrão de difração será dominado pelo espalhamento devido a defeitos na superfície da amostra como ilhas, defeitos de empilhamento, degraus, etc.

Outro fator importante a considerar é a sensibilidade lateral do RHEED, ou seja, o quanto a técnica é sensível à ordem estrutural de longo alcance na superfície da amostra. No caso da difração de elétrons a sensibilidade lateral está associada ao *comprimento de coerência* para o espalhamento dos elétrons na superfície. Esse comprimento representa o raio limite da região onde o espalhamento da onda incidente é coerente, ou seja, sofre

interferência e forma um padrão de difração. Dentro desta região, a aproximação da onda plana $A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ é perfeitamente válida. Assim sendo, o comprimento de coerência representa o limite físico da sensibilidade da técnica de difração de elétrons à ordem de longo alcance estrutural da superfície e está basicamente relacionado à dispersão em energia (ΔE) e a abertura angular (2β) do feixe de elétrons incidente. Portanto, a principal limitação da técnica, no que se refere à sensibilidade à estrutura da superfície, está relacionada a parâmetros do feixe incidente, ou em última análise, à qualidade do canhão de elétrons utilizado.

Considerando o princípio de incerteza que relaciona posição e momento para uma partícula, pode-se escrever uma expressão aproximada que correlaciona o comprimento de coerência na difração dos elétrons, δx , com a dispersão em energia e angular do feixe incidente, da forma [58]

$$\delta x \cong \frac{\lambda}{2\beta \sqrt{1 + (\Delta E / 2E)^2}} \quad (2.9)$$

onde $\lambda = \sqrt{150.4 / E}$ é o comprimento de onda não-relativístico dos elétrons incidentes (considerando λ em Å e E em eV). Tomando novamente valores típicos para um experimento RHEED ($E = 12$ keV, $\Delta E \sim 1$ eV e $\beta \sim 10^{-4}$ rad) podemos estimar o comprimento de coerência em ~ 600 Å. Este valor representa o limite de sensibilidade lateral do RHEED, ou seja, uma superfície com patamares ou degraus cuja largura é dessa ordem de grandeza, pelo menos, é considerada completamente plana do ponto de vista de RHEED.

Ao contrário do que se observa nos padrões de difração de raios X (LAUE) ou de elétrons em LEED, as figuras formadas no padrão de difração RHEED típico (figura 2.10) são linhas (*streaks*) ao invés de pontos (*spots*). A seguir, faremos uma análise da origem das figuras de difração RHEED, relacionando-as com o arranjo dos átomos no espaço real, de tal forma a esclarecer a origem das linhas em lugar de pontos como observado num padrão de difração RHEED típico.

O arranjo dos átomos que formam a superfície pode ser representado por uma rede bidimensional de pontos, definida pelos vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , tal que qualquer translação na rede é dada por $\mathbf{R}_{nm} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, onde n e m são números inteiros. A rede recíproca bidimensional equivalente à rede no espaço real é formada pelo conjunto de pontos definidos pelos vetores unitários $\mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n})/\Omega$ e $\mathbf{b}_2 = 2\pi(\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1)/\Omega$, onde $\Omega =$

$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n})$ e \mathbf{n} é o vetor unitário normal à superfície. Uma translação no espaço recíproco é dada por $\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$, onde h e k são números inteiros, chamados *índices de Miller*. A figura 2.5 é uma representação esquemática de uma rede bidimensional retangular, a rede recíproca equivalente e os respectivos vetores unitários.

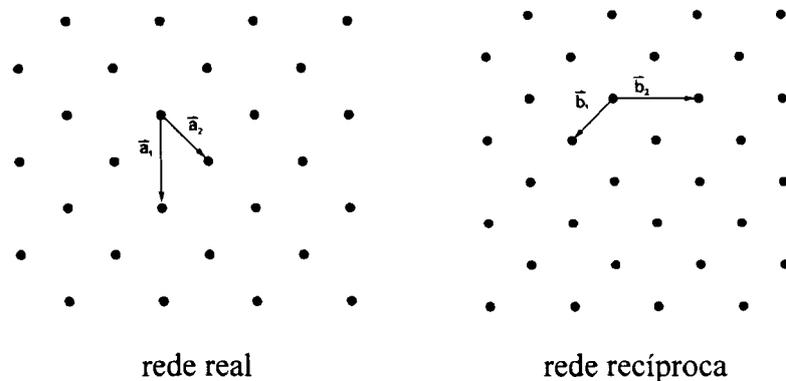


Figura 2.8 – Rede bidimensional de átomos no espaço real (direita) e representação no espaço recíproco (esquerda). (Superfície (100) de um cristal com estrutura fcc)

Um último detalhe deve ser considerado na construção do espaço recíproco equivalente à superfície do cristal. Como consequência da quebra de simetria imposta pela superfície do cristal na direção normal cada ponto da rede recíproca será na verdade constituído por um segmento semi-infinito normal à rede recíproca.. Do ponto de vista da difração esse efeito pode ser considerado positivo pois significa que a condição de difração sempre será satisfeita independente da energia do elétron incidente, como veremos a seguir.

Sejam \mathbf{k} , \mathbf{k}' e \mathbf{G}_{hk} os vetores de onda do elétron incidente, espalhado e da rede recíproca, respectivamente, e α o ângulo de incidência dos elétrons com relação à superfície. Por construção, consideremos que o extremo do vetor de onda \mathbf{k} coincide com a origem do espaço recíproco (0,0) e tomando centro a origem de \mathbf{k} construímos uma esfera cujo raio equivale ao módulo do vetor de onda, $|\mathbf{k}|$. Os pontos p_i onde esta esfera intercepta as linhas verticais da rede recíproca representam condição de difração. O vetor de onda do elétron espalhado \mathbf{k}' é aquele que une a origem da esfera e cada ponto p_i . Esta construção é chamada *esfera de Ewald* e representa uma forma simples de visualizar geometricamente a condição de difração expressa por $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hk}$ (conservação do momento no espalhamento dos elétrons).

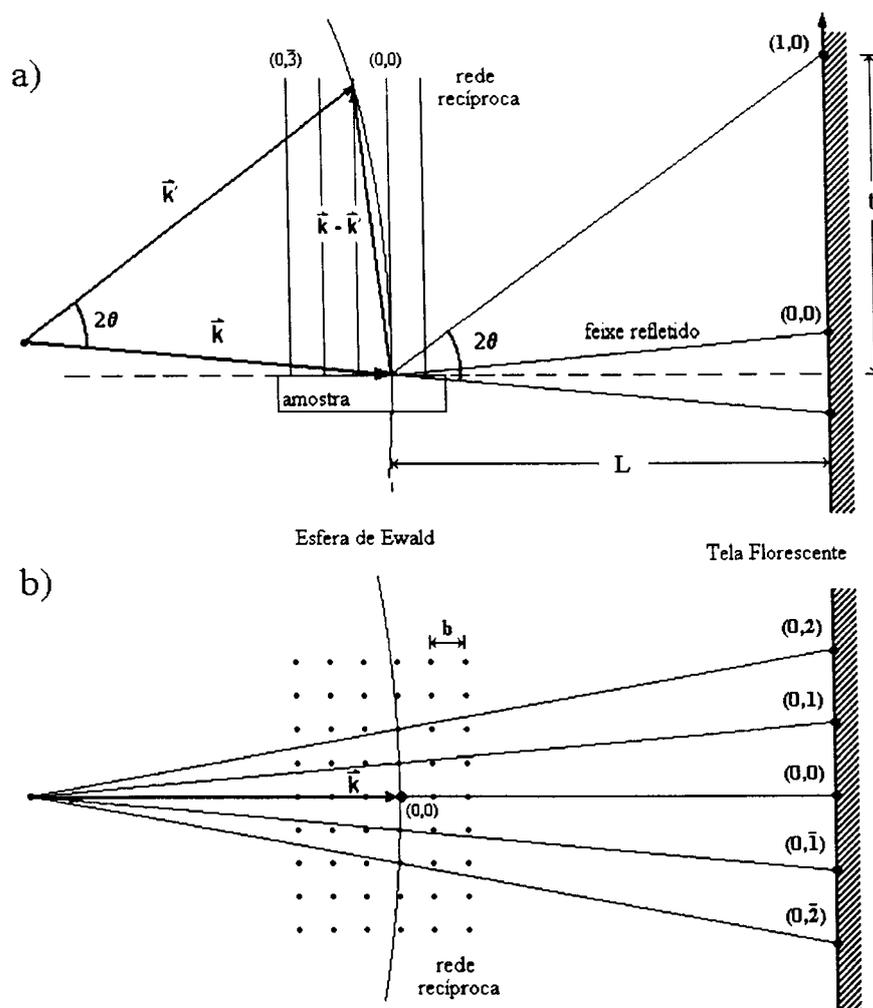


Figura 2.9 – Construção no espaço recíproco da Esfera de Ewald para a difração RHEED numa superfície cristalina. (a) visão lateral, (b) visão superior.

No espaço recíproco, como os elétrons têm alta energia, a esfera de Ewald é muito grande ($|\mathbf{k}| = 56 \text{ \AA}^{-1}$ para $E_k = 12 \text{ keV}$) quando comparada ao parâmetro de rede do cristal ($\sim 3 \text{ \AA}^{-1}$) e, deste modo, ela apenas tangencia as linhas verticais da rede recíproca. Na prática, tanto a esfera de Ewald quanto as linhas da rede recíproca têm uma largura finita, devido a largura experimental na energia dos elétrons (ΔE) e a imperfeições na periodicidade da superfície (defeitos), respectivamente. Este alargamento faz com que a interseção entre a esfera de Ewald e as linhas da rede recíproca sejam barras alongadas ao invés de pontos. Por isso, o padrão de difração formado na tela fluorescente é, em geral, de barras horizontais perpendiculares à sombra deixada pela superfície do cristal. No caso

hipotético de um feixe de elétrons monocromático espalhado por superfície ideal teríamos uma figura de difração composta de pontos muito bem definidos, o que definitivamente não ocorre na prática.

Agora vamos correlacionar geometricamente o padrão de difração RHEED obtido na tela fluorescente com o arranjo dos átomos na rede cristalina da amostra. A distância lateral entre as linhas de difração produzidas no padrão de difração está diretamente relacionada com a separação lateral dos pontos da rede recíproca, ou seja, é uma medida do recíproco do parâmetro de rede. A distância entre uma linha de difração e o centro do padrão de difração (t) e a distância entre a tela fluorescente e a amostra (L) são geometricamente relacionados, segundo a figura 2.9, por

$$t = L \cdot \tan 2\theta \quad (2.10)$$

A condição para interferência construtiva, segunda a *Lei de Bragg*, é dada por

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.11)$$

onde d representa a distância entre dois planos atômicos. Correlacionando o parâmetro de rede na superfície e os vetores de onda da rede recíproca, podemos reescrever (2.11) como

$$\lambda = \frac{2b}{(h^2 + k^2)^{1/2}} \sin\theta \quad (2.12)$$

onde consideramos que a superfície é uma rede quadrada de lado b (h, k são os índices de Miller da rede recíproca). Como no RHEED, o comprimento de onda dos elétrons é muito menor do que o parâmetro de rede ($\lambda \ll b$), o ângulo 2θ é muito pequeno e podemos obter uma expressão que relaciona o parâmetro de rede da superfície com a distância entre as linhas de difração no padrão de difração

$$b = (h^2 + k^2)^{1/2} \frac{\lambda L}{t}. \quad (2.13)$$

Portanto, a distância t medida no padrão RHEED é proporcional ao inverso do parâmetro de rede b . Devido a essa relação simples entre o padrão de difração e o parâmetro de rede da amostra, o RHEED pode ser usado para determinar continuamente o parâmetro de rede, por exemplo, durante o crescimento epitaxial de filmes finos sobre um substrato. Essa foi uma das ferramentas utilizadas neste trabalho para estudar a evolução do parâmetro de rede e da estrutura de filmes ultrafinos de Fe depositados sobre

$\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$. A figura 2.10 mostra um padrão de difração RHEED típico para a superfície limpa e ordenada do monocristal de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$. Como a tela fluorescente é pequena só as linhas de difração de primeira e segunda ordem podem ser observadas.



Figura 2.10 - Padrão de difração RHEED típico para a superfície limpa e ordenada do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$. O spot mais intenso no centro da figura é a reflexão do feixe incidente na superfície da amostra.

2.3.2. Oscilações RHEED

Além de fornecer valiosas informações sobre a estrutura e a morfologia de superfícies, RHEED é também uma ferramenta importante no estudo da dinâmica do crescimento epitaxial. No início da década de 80, observou-se que a intensidade das linhas de difração e, em especial, a intensidade do feixe especular, oscila periodicamente durante o crescimento epitaxial de um filme [63 - 66].

De um modo geral, essas oscilações na intensidade do padrão de difração RHEED, chamadas genericamente de *oscilações RHEED*, estão relacionadas ao crescimento epitaxial camada por camada do filme (modo *Franck - van der Merwe*), onde o período de oscilação corresponde à deposição de uma monocamada completa. Diversos aspectos relativos ao crescimento e às condições de deposição podem influenciar tais oscilações, como por exemplo a taxa de deposição, a temperatura do substrato, o coeficiente de difusão e, evidentemente, o modo de crescimento.

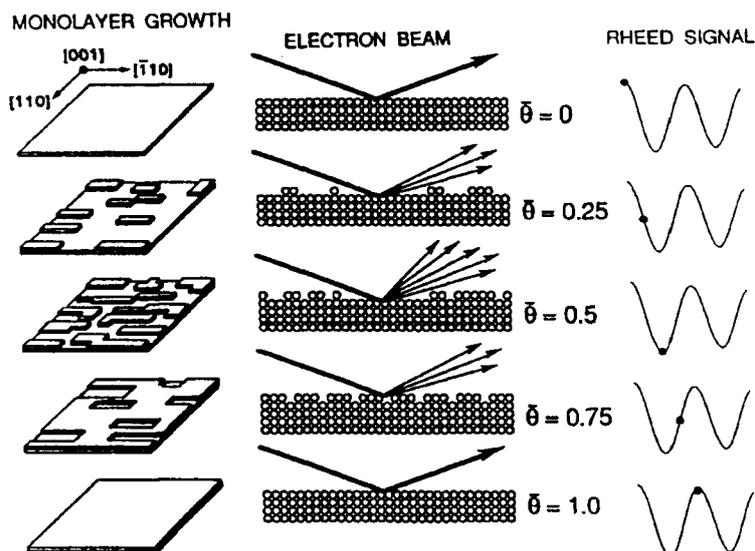


Figura 2.11 – Descrição das oscilações RHEED em função da evolução na morfologia (rugosidade) da superfície durante o crescimento epitaxial [61].

Na figura 2.11, temos uma representação gráfica idealizada, no espaço real, da evolução na morfologia de uma superfície durante o crescimento epitaxial de uma monocamada, onde θ é a cobertura fracionária. Ao lado, estão indicadas curvas de intensidade RHEED. Segundo esse modelo, as oscilações RHEED são causadas pela mudança periódica na coerência do espalhamento de feixe de elétrons, devido às alterações na morfologia da superfície, isto é, na rugosidade da superfície durante o crescimento epitaxial. Baseado nessa interpretação, fica clara a origem da correlação entre o período das oscilações RHEED e a cobertura fracionária de uma monocamada. Apesar de levar em conta apenas os aspectos fenomenológicos, esse modelo permite uma visualização da origem dessas oscilações RHEED.

Apesar de muitos modelos formais para o cálculo das oscilações RHEED terem sido desenvolvidos, ainda não existe consenso sobre a correlação entre as características observadas nas oscilações RHEED com as mudanças na superfície do cristal, durante o crescimento epitaxial. Essa dificuldade em se estabelecer um modelo que explique o processo de difração que origina as oscilações RHEED é devida, principalmente, à forte interação dos elétrons com os átomos na superfície, o que leva a um efeito complexo de espalhamento múltiplo. Juntos, os efeitos do espalhamento múltiplo e da dinâmica do crescimento tornam muito complicado o problema da interpretação dos diversos aspectos observados em tais oscilações.

A seguir, descrevemos os principais modelos teóricos para o cálculo das oscilações RHEED que, de um modo geral, podem ser agrupados em duas classes distintas. De um lado, aqueles que consideram por hipótese o espalhamento dos elétrons do feixe incidente na superfície segundo uma aproximação cinemática e, de outro lado, os modelos mais rigorosos que consideram o espalhamento dinâmico do feixe de elétrons na superfície.

O modelo mais simples e imediato correlaciona as mudanças na morfologia da superfície durante o crescimento com as variações na intensidade da difração, como já descrevemos e, desconsiderando o espalhamento múltiplo dos elétrons na superfície (aproximação cinemática), calcula as oscilações RHEED contabilizando a interferência entre os elétrons refletidos no topo da camada em formação e aqueles refletidos na porção ainda descoberta da camada inferior [67 - 69]. Esse modelo prevê oscilação RHEED durante o crescimento, quando o feixe incidente não satisfaz a condição de Bragg (que nesse caso origina interferência destrutiva), sendo que o mínimo da oscilação corresponde à deposição de meia camada.

No entanto, as oscilações RHEED também são observadas quando o feixe incide na condição de Bragg e nem sempre o máximo da oscilação corresponde à deposição de uma camada completa (desvio de fase) [70, 71]. Essas discrepâncias foram atribuídas ao espalhamento difuso devido à variação da densidade de degraus na superfície durante o crescimento epitaxial. Nesse novo modelo, a variação de intensidade observada quando o feixe de elétrons incide na condição de Bragg é considerada proporcional a densidade de degraus na superfície, enquanto que, para outros ângulos de incidência, os efeitos combinados do espalhamento cinemático e difuso são responsáveis pelos desvios de fase nas oscilações RHEED [72 - 74].

Apesar de extensivamente utilizado, o modelo da densidade de degraus ainda apresenta inconsistências. Alguns resultados recentes de cálculos discordam quanto a contribuição do espalhamento difuso à intensidade das oscilações RHEED, seria diretamente [75] ou inversamente [76] proporcional à variação na densidade de degraus.

Devido à complexidade inerente à simulação do processo de espalhamento dinâmico, os modelos teóricos que consideram, para o cálculo das oscilações RHEED, o espalhamento múltiplo dos elétrons na superfície não produzem ainda resultados compatíveis com os dados experimentais. Isso porque as simplificações geralmente introduzidas tornam esses cálculos muito distintos das condições reais do crescimento. Um

modelo recente, considerando apenas o espalhamento múltiplo elástico dos elétrons no topo da camada em crescimento, obteve bons resultados na simulação dos desvios de fase das oscilações RHEED em função das condições de difração [77, 78]. Esse modelo não inclui a densidade de degraus, e sugere que esta não seria um parâmetro importante na explicação das oscilações RHEED.

Embora não haja ainda consenso sobre a origem dos diversos aspectos observados nas oscilações RHEED. Estas estão diretamente relacionadas ao crescimento camada por camada do filme sobre o substrato e, via de regra, o período das oscilações é correlacionado ao tempo de formação de uma monocamada completa do filme em crescimento.

Esses fatores deram grande impulso na utilização do RHEED, sendo hoje uma técnica experimental padrão para o estudo *in situ* do crescimento epitaxial por MBE. Representa uma ferramenta poderosa na verificação do modo de crescimento camada por camada, na determinação precisa do número de camadas depositadas sobre o substrato e da taxa de crescimento do filme. Em geral, os sistemas de MBE dispõem de uma microbalança de quartzo usada para determinar a taxa de deposição que fornece valores relativos de variação na massa depositada sobre o cristal de quartzo e, portanto precisa ser calibrada. Como o RHEED permite determinar o valor absoluto da taxa de crescimento do filme, é uma ótima fonte de referência para a calibração de taxas de deposição (balanças de quartzo e fornos de evaporação).

2.3.3. Difração de Elétrons de Baixa Energia

A difração de elétrons em sólidos foi observada já na década de 1920. Em 1927, *Davissson e Germer* apresentaram um trabalho pioneiro sobre o espalhamento de elétrons na superfície de Ni(111), o qual é considerado a primeira comprovação experimental do comportamento ondulatório dos elétrons [79]. No entanto, o uso da técnica de difração de elétrons era muito restrito, pois as condições de preparação de superfícies eram bastante desfavoráveis e, como conseqüência, os resultados obtidos dificilmente eram repetitivos.

Em função dos avanços na obtenção de UHV, e no próprio formalismo de interpretação dos resultados experimentais, a difração de elétrons de baixa energia (*LEED* – “*Low Energy Electron Diffraction*”) atingiu a maturidade como uma técnica analítica em meados da década de 1970 e, desde então, devido à alta seção de choque de espalhamento para elétrons de baixa energia, é considerada uma das mais poderosas técnicas para a investigação da cristalografia de superfícies de metais, óxidos e semicondutores [80]. Além disso, como o livre caminho médio inelástico desses elétrons é muito pequeno dentro do sólido, não mais do que algumas monocamadas, os elétrons são espalhados elasticamente nas primeiras monocamadas atômicas da superfície do sólido. ***Portanto, os padrões de difração LEED refletem a simetria e a estrutura, no espaço recíproco, do arranjo bidimensional dos átomos na superfície do sólido investigado.***

O arranjo experimental necessário à LEED é, a princípio, muito simples. Um canhão por emissão termoiônica produz um feixe monocromático de elétrons de baixa energia, que incide sobre a superfície em estudo, geralmente em incidência normal ou muito próximo da normal, e os elétrons retroespalhados nessa superfície após serem acelerados por uma diferença de potencial, atingem uma tela fluorescente colocada em frente à amostra. Uma série de grades metálicas montadas entre a tela e a amostra impede que os elétrons que sofreram espalhamento inelástico atinjam a tela. Desse modo, o padrão de difração LEED é formado apenas pelos elétrons que são espalhados elasticamente na superfície. Nesse arranjo experimental, chamado de *ótica LEED*, a tela fluorescente é composta de uma fina camada de material fluorescente depositado sobre uma janela de vidro, de tal forma que o padrão de difração pode ser observado pelo lado de fora da câmara UHV. A figura 2.12 mostra o diagrama típico de uma ótica LEED.

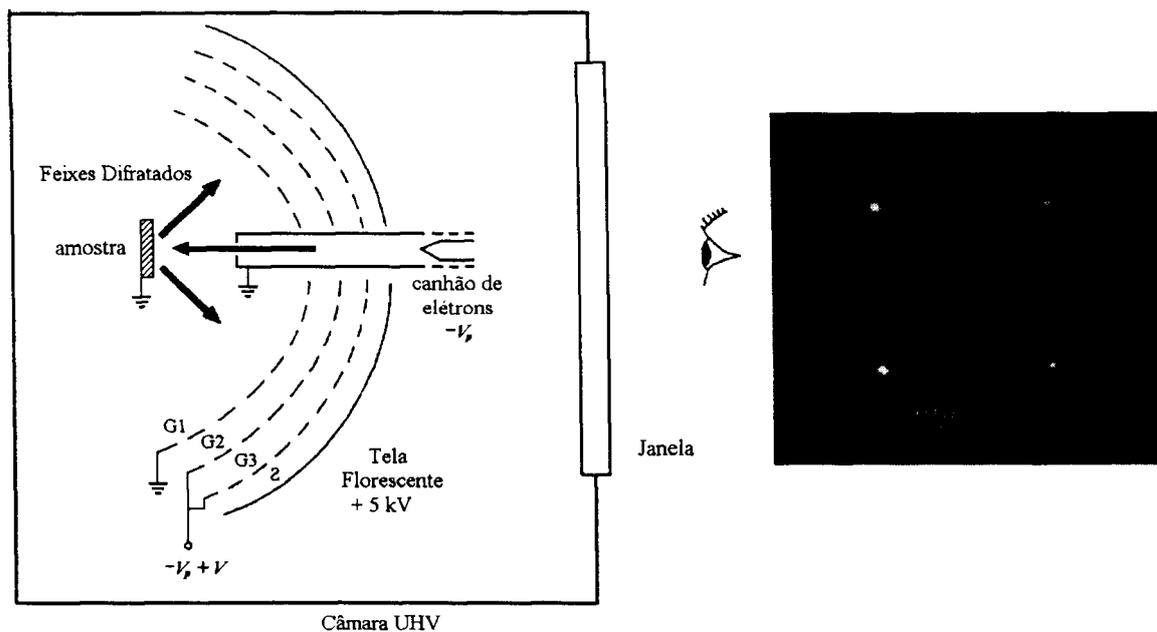


Figura 2.12 – Diagrama esquemático do arranjo experimental LEED e, à direita, um exemplo de padrão de difração LEED, a superfície (100) de um monocristal de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}$ [$E_p = 70 \text{ eV}$].

Como os elétrons de baixa energia interagem fortemente com os átomos, eles são normalmente espalhados diversas vezes antes de emergirem da superfície, ou seja, o espalhamento múltiplo domina o processo de difração dos elétrons de baixa energia. Por esse motivo, a determinação do arranjo real dos átomos na superfície, a partir dos padrões de difração LEED, não é muito simples. A partir de uma análise direta de um padrão de difração é possível obter alguma informação sobre a simetria de uma superfície, ou a presença de reconstrução. Porém, uma análise mais detalhada é necessária para se determinar precisamente a posição dos átomos na superfície. Essa análise é baseada em uma teoria que considera o espalhamento múltiplo dos elétrons na superfície (espalhamento dinâmico).

Para a determinação estrutural de uma superfície usando LEED, devemos levantar as curvas de variação de intensidade em função da energia dos elétrons incidentes, chamadas curvas $I(V)$, para diversas direções de espalhamento. Em seguida, curvas $I(V)$ teóricas são calculadas segundo modelo de espalhamento dinâmico dos elétrons numa superfície com uma estrutura hipotética, escolhida como ponto de partida para o processo de cálculo. As curvas experimentais e teóricas são então comparadas segundo um critério padrão, e o cálculo é repetido com pequenas alterações na estrutura da superfície, até que

seja encontrado melhor acordo entre os dados experimentais e simulados. Ao final, temos a estrutura cristalografia da superfície determinada. Em geral, esse processo requer grande especialização e bons recursos computacionais. Porém, para casos especiais, uma aproximação cinemática, que negligência os múltiplos espalhamentos, pode ser utilizada para interpretar as curvas $I(V)$. Em especial, o espalhamento do feixe especular pode ser interpretado, segundo essa aproximação, com bons resultados. Esse recurso, a aproximação cinemática para a curva LEED $I(V)$ do feixe especular, possibilita a determinação da distância média entre os planos atômicos na direção perpendicular à superfície (*distância interplanar*, a_{\perp}), e tem sido explorado regularmente na caracterização estrutural de filmes ultrafinos e superfícies [40, 43, 45, 48, 51, 81, 82, 112, 113].

O uso da aproximação cinemática na interpretação de curvas $I(V)$ LEED do feixe especular com o objetivo de determinar as distâncias entre os diferentes planos atômicos foi detalhadamente analisado e validado num estudo recente da superfície $(10\bar{1}0)$ do cobalto, elaborado por Barbier e colaboradores [82]. Nesse trabalho, foram determinadas as distâncias entre os 9 primeiros planos atômicos paralelos do $Co(10\bar{1}0)$. Os valores obtidos utilizando a aproximação cinemática foram comparados com outros resultados obtidos por cálculo completo de LEED, e se mostraram coincidentes, validando tal procedimento.

Deve ser enfatizado que o valor obtido por este método representa um valor médio da distância interplanar dentro do limite de profundidade explorado pelos elétrons de baixa energia, tipicamente 3 a 4 monocamadas atômicas. Esse método não é capaz de resolver diferenças nas distâncias entre diferentes planos atômicos, normalmente causadas por relaxação e/ou reconstrução na superfície.

A seguir, faremos uma breve descrição da aproximação cinemática para o espalhamento do feixe especular demonstrando como a distância interplanar média pode ser determinada a partir de uma curva $I(V)$ obtida para esse feixe.

Aproximação Cinemática para a difração de elétrons de baixa energia

Consideremos o espalhamento de elétrons que incidem com energia E e formando um ângulo θ com a superfície de um sólido monocristalino. O comprimento de onda dos elétrons está relacionado com a energia segundo a expressão (não relativística)

$$E = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2} + V_0, \quad (2.14)$$

onde m_e é a massa do elétron, h é a constante de Planck e V_0 é o potencial interno do sólido. Sendo d a distância entre os planos atômicos, a condição para interferência construtiva dos elétrons espalhados, segundo a lei de Bragg, é dada por

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.15)$$

Combinando 2.14 e 2.15, temos uma expressão que determina a energia dos elétrons incidentes tal que a lei de Bragg é satisfeita. Esses valores de energia são dados por

$$E(n^2) = \frac{h^2}{8m_e d^2 \sin^2 \theta} n^2 + V_0. \quad (2.16)$$

Para esses valores de energia dos elétrons, devemos observar picos na curva $I(V)$ do feixe especular, como ilustrado na figura 2.13. A partir da identificação dos picos de Bragg na curva $I_{00}(V)$, é construído o gráfico $E \times n^2$, e o ajuste linear dos pontos experimentais permite determinar os valores de d e V_0 .

Considerando a curva que ajusta os pontos $E(n^2)$ como $y(x) = Ax + B$, podemos determinar as grandezas d e V_0 da seguinte forma:

$$V_0 = B \quad \text{e} \quad d = \frac{h}{\sin \theta \sqrt{8m_e A}}.$$

Substituindo os valores de $h = 4,136 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$ e $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, temos a seguinte expressão, que relaciona a distância interplanar média d , o ângulo θ e a inclinação da curva $E(n^2)$, A :

$$d = \frac{6,132}{\sin \theta \cdot \sqrt{A}} \text{ \AA}. \quad (2.17)$$

O erro relativo associado ao valor da distância interplanar média d , obtido a partir da expressão 2.17, pode ser estimado da seguinte forma:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} + \frac{\Delta A}{2A}, \quad (2.18)$$

onde Δd , $\Delta \theta$ e ΔA são os erros experimentais absolutos na distância interplanar média, no ângulo de incidência do feixe de elétrons e na inclinação da curva $E(n^2)$. O erro experimental no valor do ângulo de incidência foi aqui estimado em $3^\circ \approx 0,052 \text{ rad}$.

Como exemplo, mostramos na figura 2.13 a curva LEED $I_{00}(V)$ para a superfície limpa e ordenada do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ obtida com ângulo de incidência de 85° e, ao lado, os respectivos pontos (E, n^2) , bem como a curva do ajuste linear. O valor experimental para a distância interplanar para o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ obtido pelo método aqui descrito foi de $(1.86 \pm 0.07) \text{ \AA}$.

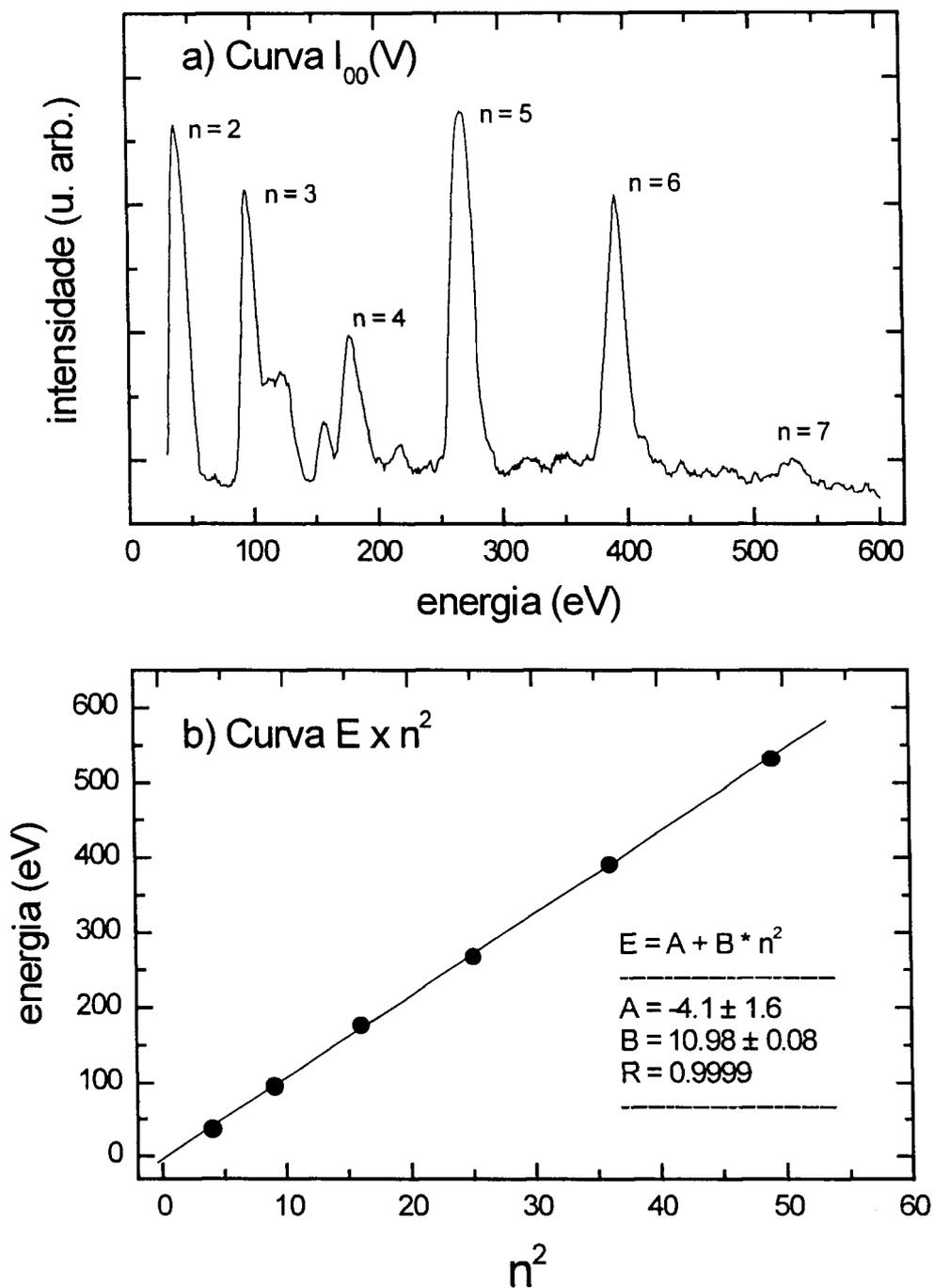


Figura 2.13 – (a) Curva LEED $I_{00}(V)$ (feixe especular) referente à superfície limpa e ordenada do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}$ (100) obtida com ângulo de incidência igual a 85° , e (b) os respectivos pontos $E(n^2)$, bem com o ajuste linear segundo a equação 2.16.

2.4. Magnetismo de Filmes Ultrafinos

No estado sólido, as propriedades magnéticas no volume são bem estabelecidas para os mais diversos compostos. O estudo destas propriedades em superfícies ou em filmes de poucas camadas atômicas constituiu uma nova ciência, ainda em desenvolvimento. No caso dos filmes ultrafinos, as dificuldades surgem, de maneira geral, por dois fatores: a pequena quantidade de material a ser analisada (tipicamente poucas monocamadas atômicas) e a freqüente exigência de análise dos filmes *in situ*, imediatamente após a deposição, de modo a evitar a contaminação indesejada da superfície. Algumas das técnicas que apresentam bons resultados no estudo do magnetismo de filme ultrafinos são a Fotoemissão e Espectroscopias de Elétrons com Resolução de Spin [83], o Efeito *Kerr* magneto-optico na Superfície (**SMOKE**) [84], a Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (**CEMS**) [85, 86] e mais recentemente, as técnicas de dicroísmo magnético, com emprego de radiação síncrotron, como o Dicroísmo Linear Magnético na Distribuição Angular dos Fotoelétrons (**LMDAD**) [87].

Na Espectroscopia de Elétrons com Polarização de Spin [veja ref. 83, capítulo 4], um detetor especial é capaz de contar separadamente os elétrons com spin *up* e *down* que são emitidos pela superfície no processo de emissão, como por exemplo, um *Detetor Mott*. Neste dispositivo os elétrons emitidos da amostra são acelerados ($\sim 100\text{kV}$) contra um alvo de ouro. Os elétrons espalhados em direções simétricas em relação a incidência estarão spin-polarizados. A eficiência deste tipo de detetor é muito pequena, exigindo o uso de fontes de excitação fortes. Por este motivo, é uma técnica comumente encontrada em laboratórios síncrotrons, onde a densidade de radiação incidente é grande. Também a medida do Dicroísmo na Fotoemissão tem seu uso quase que limitado a laboratórios síncrotrons. Nesta técnica, é essencial o uso de radiação polarizada e com razoável intensidade para se conseguir estatística de medida confiável. No caso do SMOKE e CEMS, não há necessidade de radiação síncrotron.

O uso do CEMS é bastante limitado pois o efeito *Mössbauer* não é observado em todos os elementos químicos, e, mesmo no caso mais positivo, do ferro, é limitado à baixa concentração do ^{57}Fe na natureza. Essa desvantagem pode ser contornada pelo uso de ferro enriquecido em ^{57}Fe na preparação dos filmes (evaporação). A espectroscopia *Mössbauer* traz informação das interações hiperfinas do núcleo absorvedor e a sua vizinhança, e tanto

propriedades magnéticas quanto estruturais do filme podem ser exploradas simultaneamente. Em geral, a obtenção de um espectro *Mössbauer* com boa relação sinal/ruído para um filme ultrafino é muito demorada (tipicamente da ordem de dezenas de horas ou até mesmo dias), mesmo quando se emprega ^{57}Fe para produzir estes filmes.

O SMOKE é muito versátil, pois não está limitado a um elemento, não depende de fonte especial de radiação nem de um aparato muito complexo para implementação da técnica. Um laser de baixa potência, um conjunto óptico de polarizadores e um foto-detector são suficientes para o arranjo experimental típico, onde é necessário determinar rotação da polarização da luz devido a interação com a magnetização na superfície da amostra (efeito Kerr magneto-ótico). Esta técnica permite levantar curvas de magnetização, determinar a temperatura crítica de transição e a direção de fácil magnetização (eixo fácil) de superfícies e filmes ultrafinos magnéticos.

Devido à crescente oferta para utilização da radiação síncrotron, especialmente com o surgimento do LNLS (Campinas/SP), aquelas técnicas que demandam maior intensidade de radiação aliadas às características de polarização da radiação síncrotron são cada vez mais empregadas. A utilização de facilidades em laboratórios síncrotrons representa uma ferramenta de grande valor no estudo de filmes ultrafinos magnéticos. Neste trabalho foram utilizadas como técnicas complementares o dicroísmo linear magnético na fotoemissão (LMDAD) e o Efeito Kerr magneto-ótico (MOKE) no estudo das propriedades magnéticas dos filmes ultrafinos de Fe crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$. A seguir, faremos uma breve introdução a essas duas técnicas experimentais.

2.4.1. Efeito Kerr Magneto-Ótico (MOKE)

O fenômeno da rotação da direção de polarização da luz pela reflexão em meios magnéticos é conhecido desde o final do século 19. Em 1877, *John Kerr* observou esse fenômeno ao estudar a reflexão de luz polarizada na superfície polida de um eletroímã. Mais recentemente, *Bader e Moog* utilizaram o efeito Kerr magneto-ótico (MOKE) no estudo das propriedades magnéticas de filmes ultrafinos de Fe crescidos sobre Au(100) [88]. Desde então, o MOKE tem sido extensivamente utilizado na investigação das propriedades magnéticas de filmes ultrafinos e multicamadas magnéticas. A seguir, faremos uma breve descrição do efeito Kerr magneto-ótico, com o objetivo de correlacionar as propriedades magnéticas de um filme (momento magnético e direção de magnetização espontânea) com as mudanças no estado de polarização da luz refletida na superfície desse material. Para uma descrição mais formal do MOKE, vide as referências [84, 88 - 93].

Como veremos a seguir, as três componentes ortogonais da magnetização (m_x , m_y e m_z) dão origem a três efeitos independentes na polarização da luz refletida. O efeito Kerr observado será sensível a apenas uma dessas componentes ou uma combinação delas, dependendo da configuração experimental utilizada, ou seja, da direção da magnetização espontânea no filme em relação ao plano de incidência da luz, do ângulo de incidência e do estado de polarização da luz incidente. No caso da magnetização estar contida no plano da amostra e paralela (perpendicular) ao plano de incidência teremos o efeito Kerr longitudinal (transversal). No caso da magnetização ser perpendicular ao plano da amostra teremos a configuração do efeito Kerr polar. A figura 2.14 ilustra essas três configurações do MOKE.

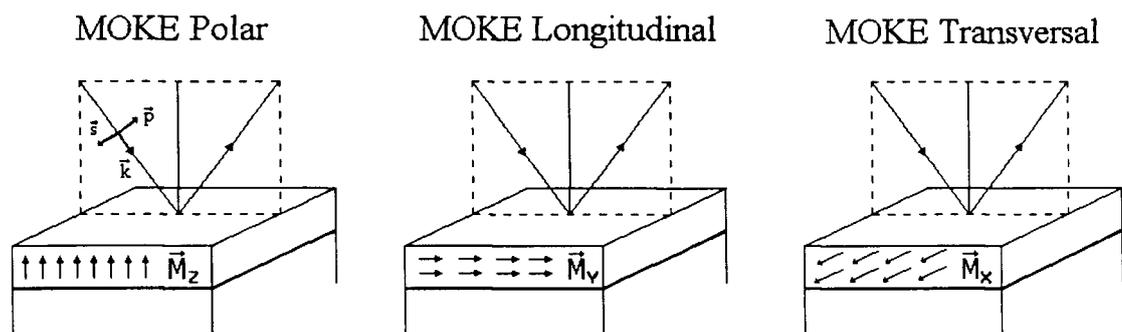


Figura 2.14 – Diagrama das três configurações básicas observadas no efeito Kerr magneto-ótico.

Consideremos luz linearmente polarizada, representada pelo campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ de uma onda plana

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_o e^{i(\vec{k}_o \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.19)$$

onde $\vec{E}_o = E_{os} \vec{s} + E_{op} \vec{p}$ representa a amplitude do vetor campo elétrico da onda incidente escrita no sistema de eixos definido pelos dois estados normais de polarização linear da luz, (s e p, que são os modos perpendicular e paralelo ao plano de espalhamento, respectivamente). Depois de passar pelo elemento polarizador alinhado numa direção que faz um ângulo θ_p com o plano de incidência, a luz polarizada pode ser representada por

$$\vec{E}_o = E_o \sin \theta_p \vec{s} + E_o \cos \theta_p \vec{p} \quad (2.20)$$

A reflexão da luz polarizada na superfície do filme é representada pela matriz de Fresnel \mathbf{R} , e a onda refletida pode ser representada em função da onda incidente e da matriz \mathbf{R} como

$$\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}^r = \mathbf{R} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}^i, \quad (2.21)$$

onde r e i se referem às ondas refletida e incidente, e E_p e E_s são as componentes da luz nas direções p e s, respectivamente.

O campo elétrico da onda refletida, após passar pelo polarizador analisador alinhado numa direção que faz um ângulo θ_a com o plano de incidência, será

$$\vec{E}_f = E'_s \sin \theta_a \vec{s} + E'_p \cos \theta_a \vec{p}. \quad (2.22)$$

Finalmente, a intensidade normalizada de luz observada no foto-detector pode ser calculada por

$$I = \frac{|\vec{E}_f|^2}{|\vec{E}_o|^2} \quad (2.23)$$

A matriz de reflexão de Fresnel \mathbf{R} para a reflexão de luz num filme magnético pode ser escrita em função das componentes da magnetização m_x , m_y e m_z como [90]

$$\mathbf{R} = m_x^2 r^x(Q) + m_y^2 r^y(Q) + m_z^2 r^z(Q) \quad (2.24)$$

onde r^x , r^y e r^z são as matrizes de reflexão que caracterizam os efeitos Kerr transversal, longitudinal e polar, respectivamente, e que dependem, em primeira ordem, da constante magneto-ótica Q (*constante de Voigt*) que caracteriza o material magnético do filme.

Os elementos da matriz de reflexão total \mathbf{R} para a reflexão na superfície de um filme magnético metálico são expressos por [92]

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

onde

$$r_{pp} = \frac{\mu_1 N_2 \cos \theta_1 - \mu_2 N_1 \cos \theta_2 + 2i\mu_1 \mu_2 N_1 N_2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 m_x Q}{\mu_1 N_2 \cos \theta_1 + \mu_2 N_1 \cos \theta_2}; \quad (2.26)$$

$$r_{ps} = \frac{-i\mu_1 \mu_2 N_1 N_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 + m_z \cos \theta_2) Q}{(\mu_1 N_2 \cos \theta_1 + \mu_2 N_1 \cos \theta_2)(\mu_2 N_1 \cos \theta_1 + \mu_1 N_2 \cos \theta_2) \cos \theta_2}; \quad (2.27)$$

$$r_{ss} = \frac{\mu_2 N_1 \cos \theta_1 - \mu_1 N_2 \cos \theta_2}{\mu_2 N_1 \cos \theta_1 + \mu_1 N_2 \cos \theta_2}; \quad (2.28)$$

$$r_{sp} = \frac{i\mu_1 \mu_2 N_1 N_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 - m_z \cos \theta_2) Q}{(\mu_1 N_2 \cos \theta_1 + \mu_2 N_1 \cos \theta_2)(\mu_2 N_1 \cos \theta_1 + \mu_1 N_2 \cos \theta_2) \cos \theta_2}. \quad (2.29)$$

Nas equações acima (2.25 a 2.29), μ_1 e μ_2 são as permeabilidades magnéticas e N_1 e N_2 os índices de refração complexos dos meios 1 e 2, respectivamente. θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e de refração e $\sin \theta_2$ e $\cos \theta_2$ são números complexos calculados segundo a lei de Snell: $N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2$; $\cos^2 \theta_2 + \sin^2 \theta_2 = 1$ e $\text{Re}(N_2 \cos \theta_2) > 0$.

Finalmente, podemos escrever as matrizes de reflexão para o efeito Kerr longitudinal (l), transversal (t) e Polar (p) relacionando a expressão 2.24 com os elementos da matriz de reflexão total \mathbf{R} (equações 2.26 a 2.29).

$$r^x(Q) = r^l = \begin{pmatrix} r_{pp}^l & r_{ps}^l \\ r_{sp}^l & r_{ss}^l \end{pmatrix} \quad r^y(Q) = r^t = \begin{pmatrix} r_{pp}^t & r_{ps}^t \\ r_{sp}^t & r_{ss}^t \end{pmatrix}$$

$$r^z(Q) = r^p = \begin{pmatrix} r_{pp}^p & r_{ps}^p \\ r_{sp}^p & r_{ss}^p \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

A rotação ϕ' e a *elipsidade* ϕ'' introduzidas pela reflexão da luz na superfície magnética são correlacionadas com os coeficientes da matriz de Fresnel da seguinte forma (para uma onda incidente s ou p-polarizada) [92]:

$$\phi_s = \phi'_s + i\phi''_s = \frac{r_{ps}}{r_{ss}} \quad \phi_p = \phi'_p + i\phi''_p = \frac{r_{sp}}{r_{pp}} \quad (2.31)$$

A intensidade de luz observada no foto-detector, após a luz refletida na superfície magnética passar pelo polarizador analisador, que está girado de um ângulo δ da extinção (normalmente δ é muito pequeno), é dada pela equação 2.23,

$$I = |E_p \sin \delta + E_s \cos \delta|^2 \approx |E_p \delta + E_s|^2 \quad (2.32)$$

Substituindo $E_s/E_p = \phi' + i\phi''$, teremos finalmente

$$I = |E_p|^2 |\delta + \phi' + i\phi''|^2 \approx |E_p|^2 (\delta^2 + 2\delta\phi') \quad (2.33)$$

$$I = I_o \left(1 + \frac{2\phi'}{\delta} \right)$$

onde $I_o = |E_p|^2 \delta^2$ é a intensidade observada no foto-detector antes da amostra ser magnetizada.

Logo, a intensidade de luz no foto-detector é função direta da rotação na polarização da luz introduzida pela reflexão na superfície magnetizada e, portanto, a variação na intensidade de luz refletida em uma amostra sujeita a um campo magnético externo variável deve produzir, para uma superfície com ordenamento ferromagnético, uma curva de histerese magnética.

De modo análogo, a elipsidade (ϕ'') também pode ser determinada desde que seja introduzida uma placa de meia-onda entre a amostra e o polarizador analisador. A placa de meia-onda provoca uma diferença de fase de $\pi/2$ entre as componentes s e p. Substituindo $E_s/E_p = i(\phi' + i\phi'') = i\phi' - \phi''$ em 2.32, a intensidade observada no foto-detector é dada por

$$I = I_o (1 + 2\phi''/\delta). \quad (2.34)$$

Consideremos agora as condições experimentais que foram utilizadas nas medidas SMOKE realizadas nos filmes ultrafinos de ferro depositados sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$. Foi utilizada luz incidente com polarização s e os polarizadores mantidos próximos à extinção. Considerando as expressões já apresentadas, a intensidade de luz que chega ao fotodiodo, após ser refletida na superfície e passar pelo polarizador alinhado num ângulo θ_a em relação ao plano de incidência, é dada por :

$$I = \left| r_{ps} E_o \cos \theta_a + r_{ss} E_o \sin \theta_a \right|^2, \quad (2.35)$$

onde r_{ps} e r_{ss} são elementos da matriz de Fresnel. Substituindo valores numéricos do ângulo de incidência ($\theta_1 \sim 45^\circ$), do índice de refração do ferro ($N_2 = 2,92 + 3,46 \cdot i$, para $\lambda = 688 \text{ nm}$ [94]) e desenvolvendo a expressão 2.27, chegamos à seguinte relação entre a intensidade de luz observada no fotodiodo e as componentes da magnetização no filme magnético, considerando o polarizador analisador próximo à extinção ($\theta_a \sim 0^\circ$):

$$I/I_0 = |Q_{Fe}|^2 (2,636 m_z^2 + 0,522 m_z m_y + 0,064 m_y^2) \cdot 10^{-2}, \quad (2.36)$$

onde $I_0 = |E_0|^2$.

A expressão acima mostra que a intensidade medida no fotodiodo é função das componentes polar e longitudinal da magnetização, sendo que a dependência com a componente polar é muito mais intensa. Portanto, para um mesmo filme magnético, no caso de uma anisotropia perpendicular, o sinal MOKE será muito maior ($\sim 5x$) que no caso de uma anisotropia planar.

2.4.2. Dicroísmo Linear Magnético na fotoemissão

Até recentemente, acreditava-se que a fotoemissão de níveis profundos não deveria depender do estado de polarização, tanto circular quanto linear, da radiação de excitação. Contudo, com as novas possibilidades introduzidas pela utilização da radiação síncrotron, verificou-se a existência de dicroísmo magnético circular [95] e linear [96] na fotoemissão de níveis de caroço em materiais ferromagnético. O dicroísmo magnético observado na fotoemissão de compostos ferromagnéticos foi correlacionada à polarização de spin e orbital no nível de caroço originada devido à forte interação (interação de troca) entre o buraco deixado no nível de caroço e os elétrons de valência. É importante salientar que este fenômeno é essencialmente diferente do dicroísmo magnético na absorção de raios X (MXD), onde elétrons dos níveis de caroço são excitados para níveis desocupados da banda de valência (níveis d para os metais de transição). O dicroísmo na absorção de raios X é devido principalmente ao princípio de exclusão de Pauli, ou seja, apenas elétrons com determinado spin e/ou momento angular serão excitados para os níveis desocupados da banda de valência pela radiação polarizada incidente. Na fotoemissão de níveis de caroço os elétrons são arrancados do átomo para o contínuo, portanto nenhuma limitação é imposta e o dicroísmo observado é causado pela interação de troca entre os elétrons na banda de valência e o buraco no nível de caroço [100].

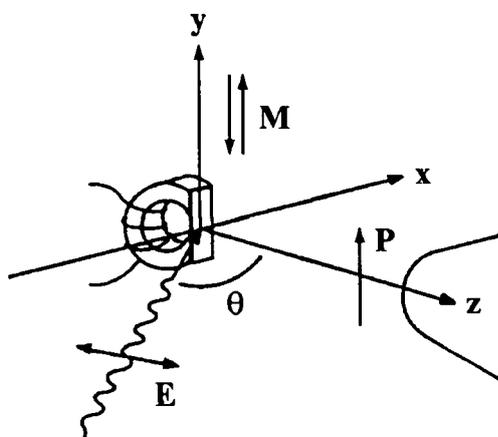


Figura 2.15 – Geometria típica do experimento de LMDAD na fotoemissão de níveis de caroço.

Um pequeno eletroímã é utilizado para magnetizar o conjunto substrato/filme que é colocado fechando o gap do imã. O arranjo é montado dentro da câmara de UHV de tal forma a permitir medidas *in situ* [98].

O dicroísmo magnético linear na distribuição angular (LMDAD) dos foto-elétrons é observado quando radiação linearmente p-polarizada incide na superfície de um filme magnetizado no plano e os fotoelétrons emitidos são coletados segundo as direções indicadas na figura 2.15 [98]. A geometria do experimento, como descrita na figura 2.15, é tal que a reversão no campo externo (i.e. da magnetização do filme, \mathbf{M}) introduz uma chiralidade no sistema de eixos formado pela direção de magnetização, do vetor de polarização da luz incidente e do vetor de onda do fotoelétron emitido. A diferença entre os espectros de fotoemissão obtidos com a magnetização para cima e para baixo é o sinal de LMDAD, sendo que as medidas de LMDAD são obtidas na remanência (campo externo nulo).

A figura 2.16 mostra os espectros LMDAD Fe 3p (para magnetização para cima e para baixo), e a diferença para um monocristal de Fe(100) (3% silício) obtido por Rossi e colaboradores [97]. A diferença normalizada, chamada *Assimetria LMDAD*, é definida por

$$A_{LMDAD} = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}} \quad (2.32)$$

onde I_{\uparrow} e I_{\downarrow} são as intensidades espectrais obtidas com a magnetização para cima e para baixo, respectivamente. Nesse trabalho, Rossi e colaboradores comprovaram experimentalmente que a amplitude da assimetria LMDAD é proporcional ao parâmetro de ordem da magnetização dos átomos na superfície $\langle M_s \rangle$ enquanto que a largura em energia da assimetria LMDAD (distância entre os dois picos mais salientes na curva) é proporcional ao momento magnético local no átomo de ferro. Sendo assim, concluíram que o LMDAD pode ser utilizado como uma técnica de magnetometria de superfície sensível a elemento. Paralelamente, Thole e van der Laan [101, 102], Cherepkov [103] e Menchero [104] calcularam, baseados num modelo atômico de um elétron, o espectro LMDAD para os níveis de caroço e, em especial, para os níveis 2p e 3p do ferro. Esses estudos demonstraram a correlação entre a assimetria LMDAD (amplitude máxima e largura em energia) e os parâmetros que caracterizam o nível atômico: a interação spin-órbita e a interação de troca (campo de spin).

Além disso, devemos salientar que o LMDAD na fotoemissão é uma técnica sensível a elemento, pois toda a análise é extraída da linha espectral, e no nosso caso sensível a superfície, pois é baseada nos elétrons de baixa energia. Devido a essas

características, o LMDAD representa uma ferramenta poderosa no estudo das propriedades magnéticas de filmes ultrafinos magnéticos e superfícies. A exigência de radiação polarizada (raios X ou ultra-violeta de vácuo) limita a sua utilização aos laboratórios síncrotrons. Esse é, com certeza, o maior obstáculo ao uso corrente do LMDAD.

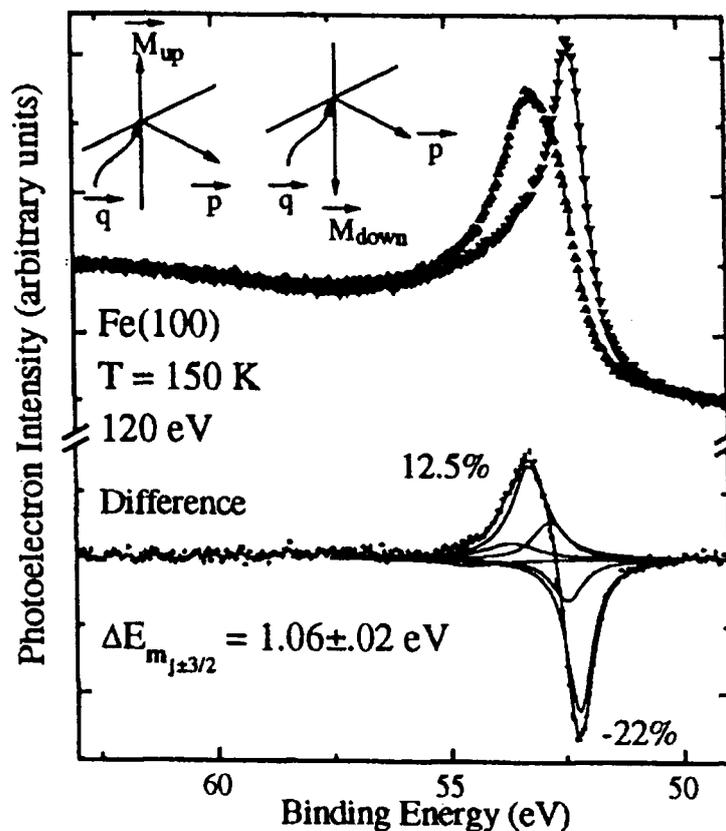


Figura 2.16 – Na parte superior da figura são apresentados espectros de fotoemissão Fe 3p obtidos de um monocristal de Fe(100), à uma temperatura de 150 K com radiação síncrotron linearmente polarizada de 120 eV. O espectro apresentado com triângulos para cima (baixo) foi obtido com o campo externo para cima (baixo), como se observa no sistema de eixos mostrado na parte superior direita da figura, onde q e p representam o momento do fóton incidente e do foto-elétron, respectivamente [97]. A curva da diferença, apresentada na parte inferior da figura, é o dicroísmo LMDAD na fotoemissão do Fe 3p. Além da curva da diferença são apresentados resultados de um ajuste considerando os subníveis $j = 3/2$ ($m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$) e $j = 1/2$ ($m_j = \pm 1/2$) para o nível eletrônico 3p do ferro (sexteto). Esse resultado demonstra que os extremos em amplitude na curva LMDAD coincidem com os subníveis $j = 3/2, m_j = \pm 3/2$ [98].

3. ARRANJO EXPERIMENTAL E ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS

3.1. Implantação do Sistema de UHV para Física de Superfícies e

Crescimento Epitaxial de Filmes no Laboratório de Física Aplicada, CDTN

A fase inicial do trabalho experimental dessa tese consistiu na montagem, implantação e teste de operação de um sistema de ultra-alto vácuo (UHV) voltado para a produção e caracterização de filmes ultrafinos magnéticos e o estudo de física de superfícies no Laboratório de Física Aplicada do CDTN / CNEN. Esse arranjo experimental consiste de um conjunto de câmaras de UHV ($p \sim 10^{-10}$ mbar): uma câmara de análise e outra para a preparação de amostras em condição de epitaxia por feixe molecular (MBE) acoplada diretamente àquela com as técnicas analíticas. Uma terceira câmara, isolada do conjunto principal, permite a entrada/troca rápida de amostras sem a necessidade de quebrar o vácuo de todo o sistema. Esse conjunto experimental foi em grande parte construído na Inglaterra, pela empresa VG Microtech, e recebido pelo LFA no final de 1996.

A câmara de análise, em *mu-metal*, tem forma esférica e é equipada com os seguintes componentes principais:

- Analisador de energia de elétrons, modelo CLAM2, marca *VG Microtech*;
- Fonte de raios X de 300 W, com ânodo duplo alumínio/magnésio, *VG Microtech*;
- Canhão de elétrons (AES), energia até 5 keV, modelo LEG62, *VG Microtech*, com resolução espacial de 2,7 μm , para corrente na amostra de 100 nA ;
- Canhão de íons (*sputtering*), energia até 5 keV, modelo EX05, *VG Microtech*, com resolução espacial de 120 μm , para corrente na amostra de 1 μA ;
- Ótica LEED retrátil de 3 grades, *VG Microtech*;
- Cintilador/fotomultiplicadora para a obtenção de imagens com os elétrons secundários;
- Janelas óticas para visualização do interior da câmara;
- Bomba iônica de 480 l/s, com atuação estendida a gases nobres.
- Bomba de sublimação de titânio, com eletrônica para acionamento programado.

A câmara de preparação de amostras, construída em aço inoxidável, possui quatro portas para instalação das fontes de evaporação, canhão de elétrons e a tela fluorescente para RHEED, uma microbalança de quartzo para a medida da taxa de evaporação dos fornos, e o analisador de gás residual (1-100 uma), usado para determinar a composição da atmosfera dentro da câmara. Ainda nessa câmara, numa posição diferente, foram instalados os acessórios necessários à caracterização das propriedades magnéticas de filmes ultrafinos por efeito Kerr magneto-óptico (SMOKE).

Os equipamentos instalados na câmara de preparação são os seguintes:

- Canhão de elétrons (RHEED), energia até 15 keV, modelo LEG110S, *VG Microtech*, com resolução espacial de 32 μm , para corrente na amostra de 2,3 μA , e, no flange diametralmente oposto, janela ótica com tela fluorescente de 8" com obturador;
- Analisador de gás residual até 100 u.m.a., modelo Safira, marca *VG Microtech*;
- Fornos de evaporação, fabricação própria (veja descrição a seguir);
- Forno de evaporação, modelo EG4, marca *Oxford Applied Research*. Este é um forno muito compacto, montado num único flange CF40, tem capacidade para evaporar até 4 materiais diferentes (na forma de fios ou cadinhos metálicos) aquecidos por feixe eletrônico. Além disso, possui um obturador programável que possibilita a deposição de multicamadas e ligas com composição ajustável;
- Manipulador de amostras, de alta precisão, *VG Microtec*, com 1 metro de curso linear (eixo z) permite que a amostra seja posicionada nas diversas posições dentro desse conjunto de câmaras UHV. A amostra pode ser movimentada livremente, sem a necessidade de manipulação, entre as posições de evaporação, SMOKE, de introdução de amostras (na câmara de preparação) e o ponto focal na câmara de análise. Além disso, o manipular permite ajustar a posição da amostra nas duas direções ortogonais ao eixo z (eixos x e y) e girar em torno do eixo z e em torno da normal à superfície da amostra. A temperatura da amostra é determinada por dois termopares (tipo N) e pode ser controlada dentro do intervalo de 150 K (fluxo de LN_2) a 1000 K (aquecimento resistivo).

- Eletroímã, para as medidas SMOKE, suportado por penetração para rotação. Tal eletroímã foi construído com um núcleo de ferro doce em forma de ferradura e, para o enrolamento, foi usado um fio de cobre isolado com *Kapton*, especialmente preparado para UHV. A corrente máxima no enrolamento é de $\sim 6,5$ A o que equivale a um campo magnético de ~ 1200 Oe.

As figuras 3.1 a 3.4 apresentam diagramas esquemáticos (visão lateral, superior e cortes transversais) da estação experimental UHV instalada no LFA. Os principais componentes do sistema estão indicados nestes diagramas. As geometrias utilizadas nos experimentos SMOKE e RHEED são apresentadas em detalhes nos cortes transversais da câmara de UHV, mostrados na figura 3.3 e 3.4, respectivamente.

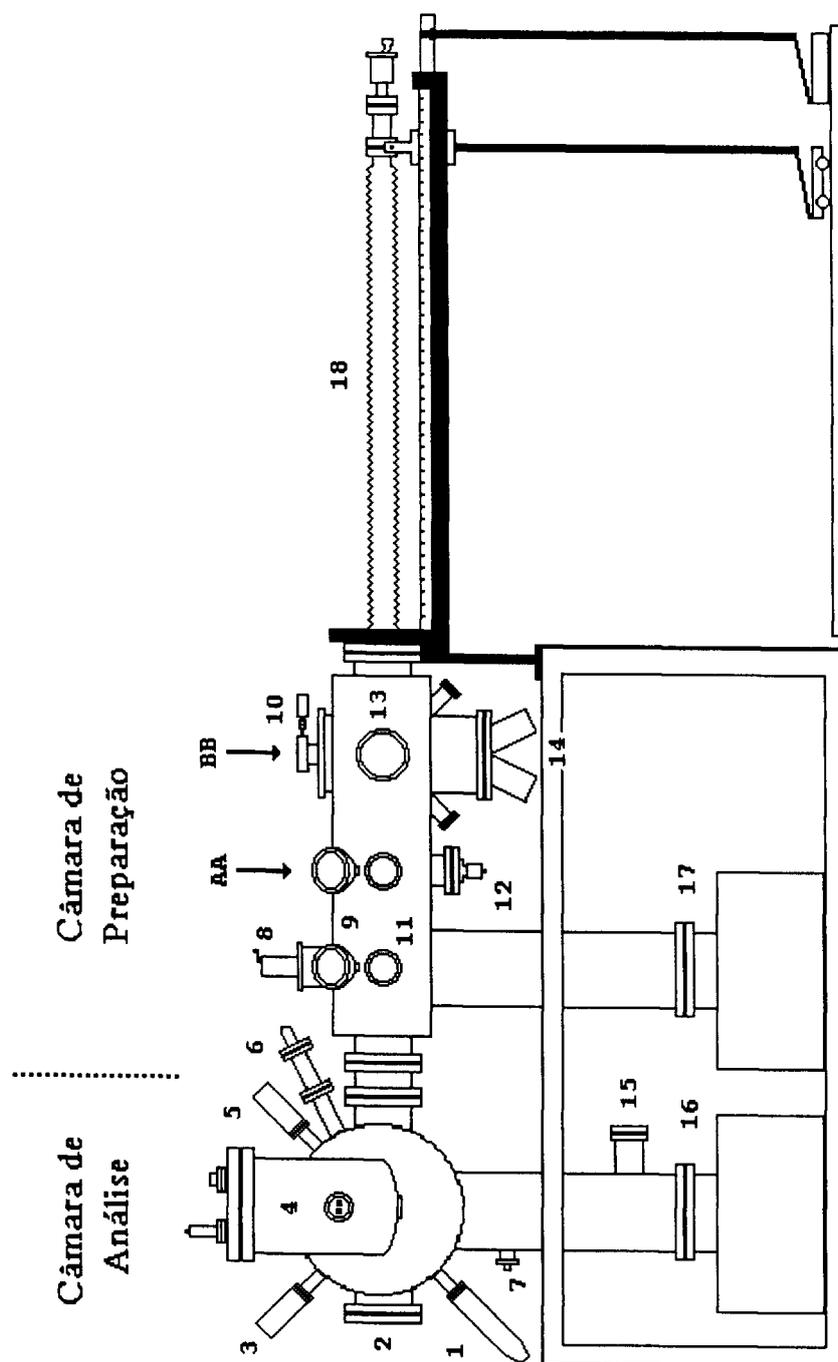


Figura 3.1 – Diagrama esquemático – visão lateral – da estação experimental UHV instalado no Laboratório de Física Aplicada do CDTN/CNEN. Veja legenda a seguir.

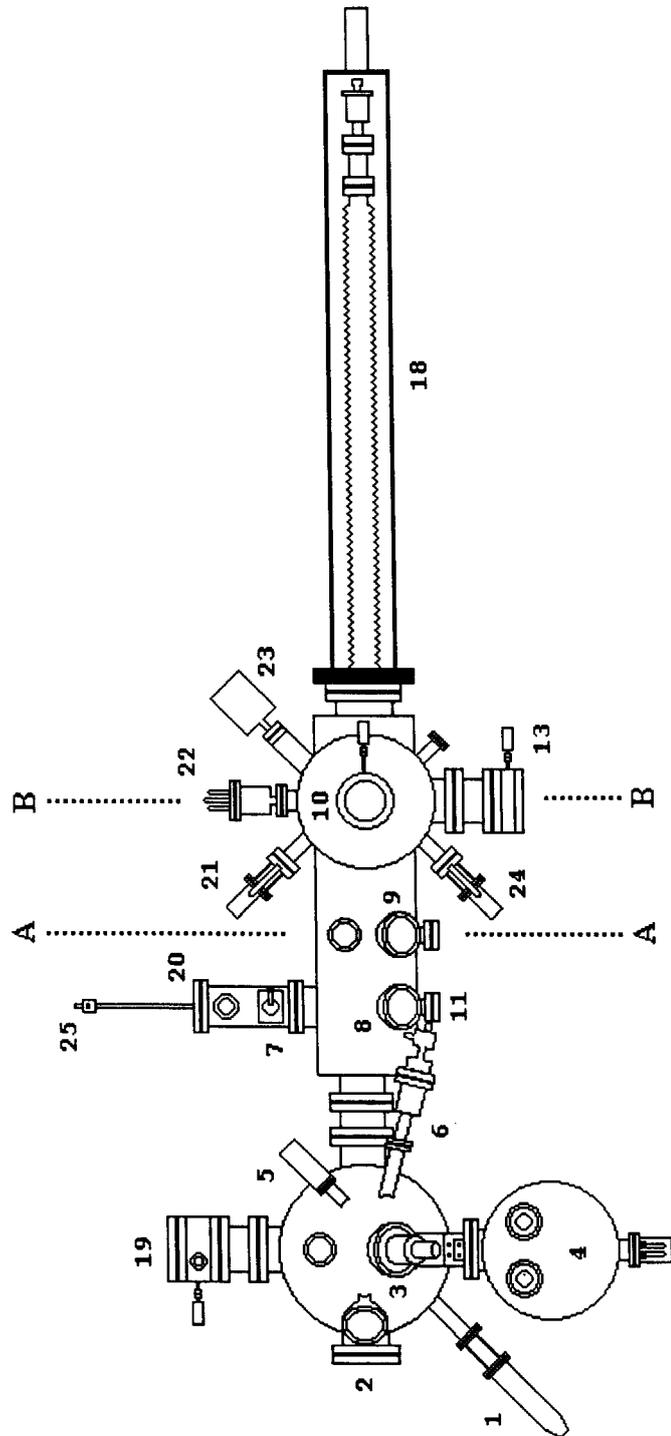


Figura 3.2 – Diagrama esquemático – visão superior – da estação experimental UHV instalado no Laboratório de Física Aplicada do CDTN/CNEN. Veja legenda a seguir.

Legenda das figuras 3.1 e 3.2 – Principais componentes da estação experimental UHV:

- 1) fonte de raios X (Al $K\alpha$ e Mg $K\alpha$);
- 2) Janela ótica;
- 3) canhão de elétrons *AES* (5 keV);
- 4) analisador de elétrons – CLAM2;
- 5) cintilador/fotomultiplicadora;
- 6) canhão de íons;
- 7) *ion gauge*;
- 8) válvula de gaveta;
- 9) janelas óticas;
- 10) janela ótica e obturador;
- 11) posição do garfo para a introdução de amostras;
- 12) suporte do eletroímã (rotação);
- 13) tela fluorescente *RHEED* com obturador;
- 14) flanges para evaporadores (4);
- 15) bomba de sublimação a titânio (*TSP*);
- 16) bomba iônica;
- 17) bomba iônica;
- 18) porta-amostra e manipulador de alta precisão com 1000 mm de curso linear;
- 19) Ótica *LEED* (RVL);
- 20) câmara de introdução rápida de amostras (*FEAL*);
- 21) microbalança de quartzo montado com movimento linear de 100 mm;
- 22) canhão de elétrons para *RHEED* (15 keV);
- 23) analisador de gás residual (espectrômetro de massa, 1-100 u.m.a.);
- 24) obturador de evaporação;
- 25) transferidor linear de amostras.

Cortes transversais à câmara UHV, mostrados em detalhes nas figuras 3.3 e 3.4:-

AA – plano do SMOKE

BB – plano do RHEED

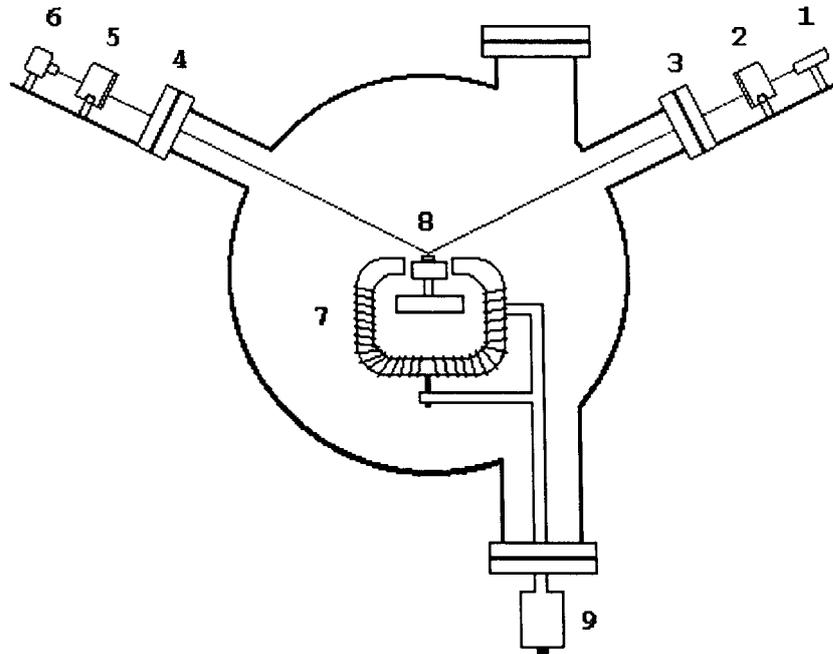


Figura 3.3 – Corte transversal AA mostrando a geometria do experimento *SMOKE*.

Componentes:

- 1) diodo laser;
- 2) polarizador tipo Glen-Thompson;
- 3) janela ótica;
- 4) janela ótica;
- 5) polarizador analisador tipo Glen-Thompson;
- 6) foto-diodo;
- 7) eletroímã;
- 8) porta-amostras;
- 9) suporte do eletroímã montado sobre uma penetração de rotação e elétrica para UHV.

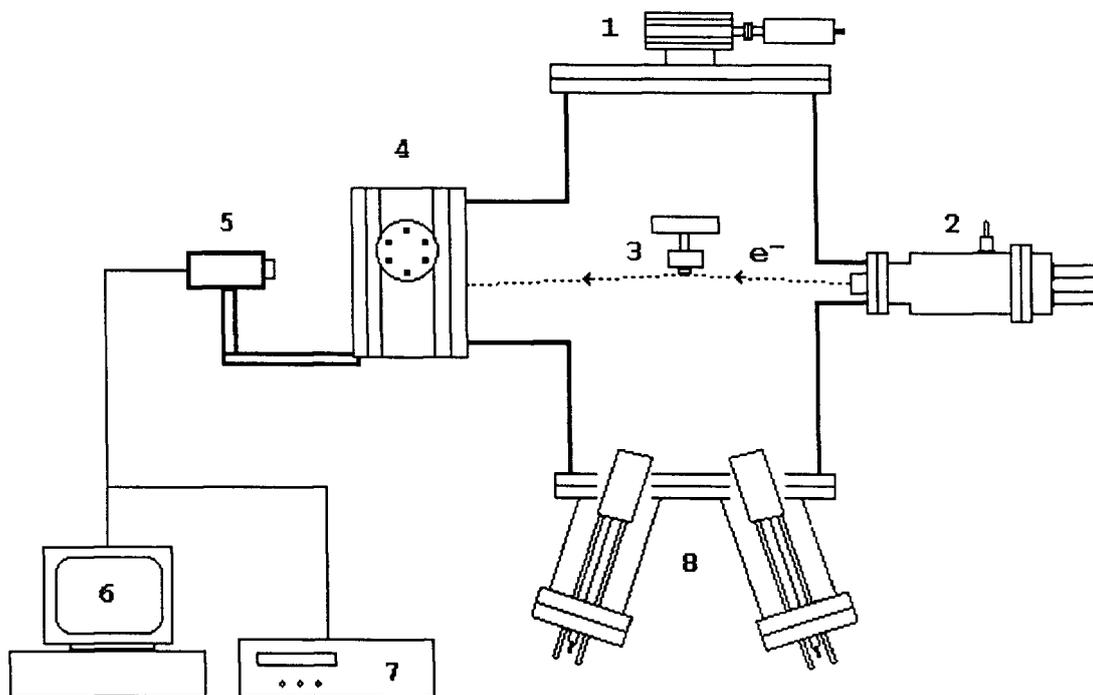


Figura 3.4 – Corte transversal à câmara UHV mostrando a geometria do experimento *RHEED*.

Componentes:

- 1) janela ótica;
- 2) canhão de elétrons *RHEED* (15 keV);
- 3) porta-amostras;
- 4) janela fluorescente *RHEED*;
- 5) câmara de vídeo *CCD*;
- 6) microcomputador com placa de digitalização de sinal de vídeo e software de aquisição e controle (ee-ScanRL - Hans-Peter Braun, Duisburg/Alemanha) da difração de elétrons;
- 7) videocassete *S-VHS*;
- 8) fornos de evaporação.

Fornos de Evaporação

A figura 3.5, mostra o diagrama esquemático dos fornos de evaporação construídos no laboratório. Esse projeto é uma adaptação de fornos de evaporação desenvolvidos no Laboratório de Física Aplicada, da Universidade de Duisburg, cujas características principais são: taxa de deposição pequena (da ordem de $1 \text{ \AA}/\text{min}$) e muito estável; utiliza quantidade muito pequena do material a ser evaporado (cadinhos cerâmicos com volume de $\sim 1 \text{ cm}^3$); são refrigerados a água e, portanto, oferecem baixa perda de calor para o ambiente ao redor e apresentam baixo nível de contaminação do filme depositado.

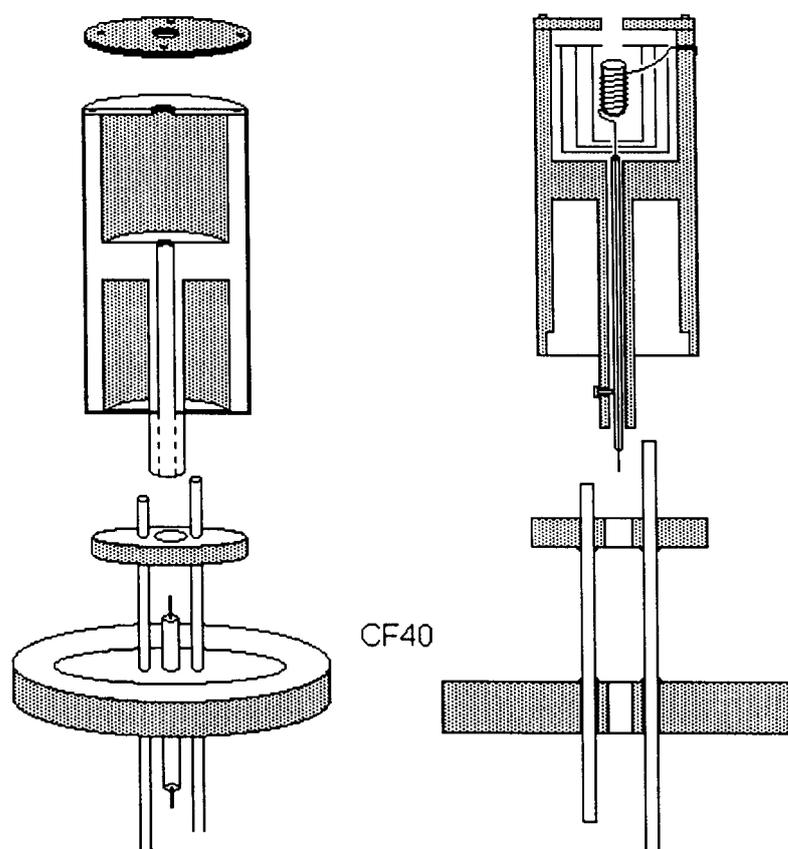


Figura 3.5 – Diagrama esquemático dos fornos de evaporação construídos no LFA/CDTN. No corte transversal à direita é mostrada a montagem interna do forno: o cadinho de alumina envolto na resistência de aquecimento é circulado por uma blindagem térmica constituída de folhas de molibdênio. As conexões elétricas da resistência são feitas pelo corpo do forno (carcaça do equipamento) e através da penetração elétrica para UHV soldada no flange CF40, junto com a tubulação de circulação de água.

Esses fornos, cujo corpo é construído em cobre eletrolítico, permitem a deposição de materiais (não refratários) por aquecimento resistivo de um cadinho de alumina ou de metal refratário. O cadinho é suportado no centro do forno por uma resistência de aquecimento, feita com fio de tungstênio enrolado em redor do cadinho. Esse núcleo, constituído do cadinho mais a resistência de aquecimento, é isolado termicamente das paredes do forno por blindagens construídas com folhas de molibdênio. Na parte inferior do forno há uma câmara de refrigeração por onde circula água durante o uso do forno. Tal refrigeração evita o aquecimento da região ao redor do evaporador e o conseqüente aumento da pressão na câmara durante a deposição, de modo o forno apresenta uma grande estabilidade para taxas de evaporação da ordem de $\text{\AA}/\text{min}$ (para o Fe), com a pressão de base mantida em 10^{-10} mbar. As principais dimensões desses fornos e do cadinho em alumina são apresentadas na figura 3.6.

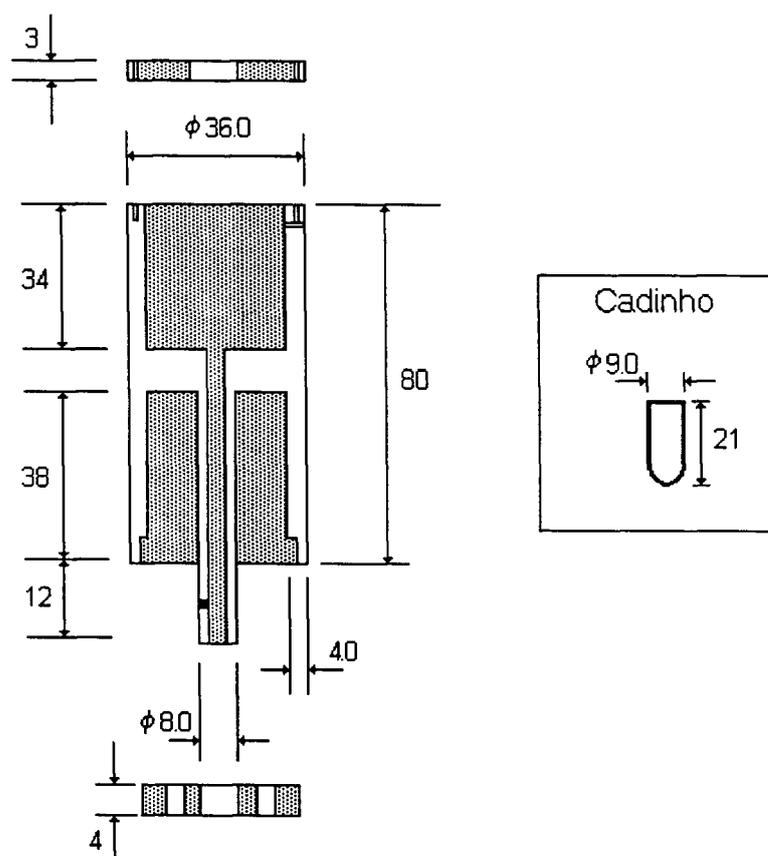


Figura 3.6 – Principais dimensões (em mm) do forno de evaporação construído no LFA/CDTN e do cadinho em alumina utilizado (quadro à direita).

3.2. Espectroscopia de Elétrons

A partir da instalação de todo o arranjo experimental, iniciamos uma fase de testes dos equipamentos e de utilização das diversas técnicas experimentais disponíveis, visando a colocação do sistema de UHV em rotina operacional no que se refere, principalmente, à espectroscopia de elétrons.

Determinamos a resolução experimental do sistema para XPS, utilizando a linha 3d da prata, o ânodo de alumínio ($Al_{K\alpha}$, $h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de excitação, e o analisador de elétrons modelo CLAM2. A resolução total obtida foi de 0,90 eV, como ilustrado abaixo, na figura 3.7.

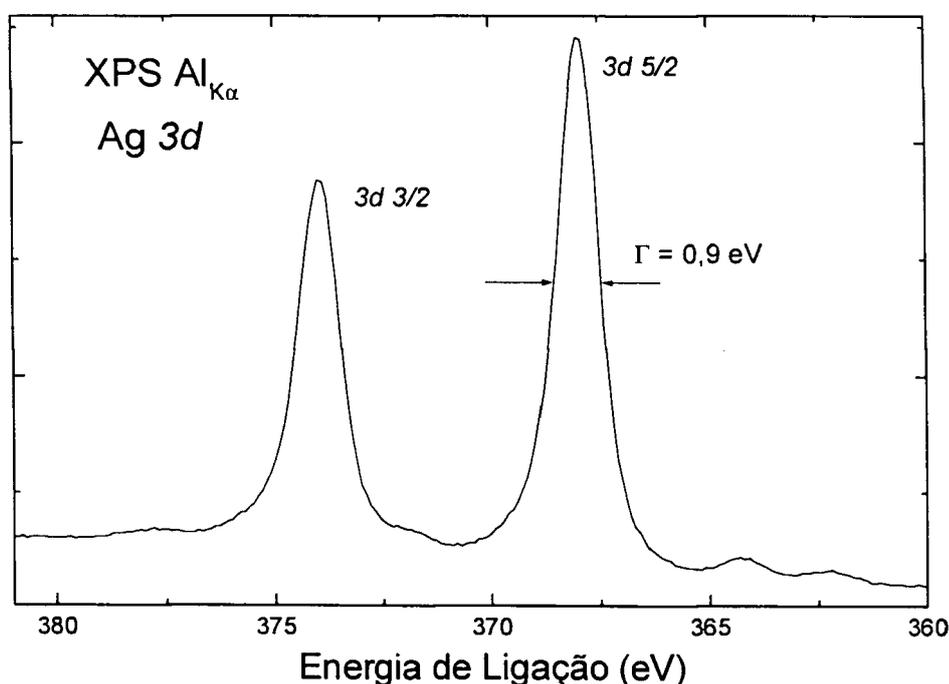


Figura 3.7 – Espectro de foto-elétrons excitados por raios X da linha Ag 3d de uma folha de prata.

Dando início ao uso rotineiro do nosso sistema de UHV para a análise de superfícies, realizamos, em colaboração com pesquisadores do Laboratório de Materiais da UFPr e do Laboratório de Filmes Finos da UFRGS, o estudo de reações de interface em filmes de CaF_2 crescidos sobre Si(111). Esse trabalho contribuiu significativamente para a acumulação de experiência em espectroscopia de elétrons, e os resultados inéditos obtidos foram publicados recentemente [105, 106].

4. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

4.1. Procedimento de preparação do substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$

Os experimentos de crescimento de filmes ultrafinos de Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ e a conseqüente caracterização estrutural e magnética desses filmes foi realizada utilizando o arranjo experimental descrito em detalhes na seção 3.1. A pressão de base neste sistema era tipicamente melhor do que 2×10^{-10} mbar.

Antes de cada deposição de ferro, a superfície do substrato de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ foi cuidadosamente preparada de modo a se obter uma superfície livre de contaminação, plana e estruturalmente bem ordenada. O processo de preparação da superfície do substrato envolveu a aplicação de ciclos de *sputtering* por íons de Ar^+ , com energia cinética na faixa de 0,7 a 1,5 keV, seguido de recozimento à uma temperatura típica de 350°C (*annealing*). A ausência de contaminação significativa, principalmente de oxigênio, enxofre e carbono, e o ordenamento estrutural na superfície foram avaliados por espectroscopia de elétrons *Auger* (AES) e difração de elétrons de baixa energia (LEED), respectivamente.

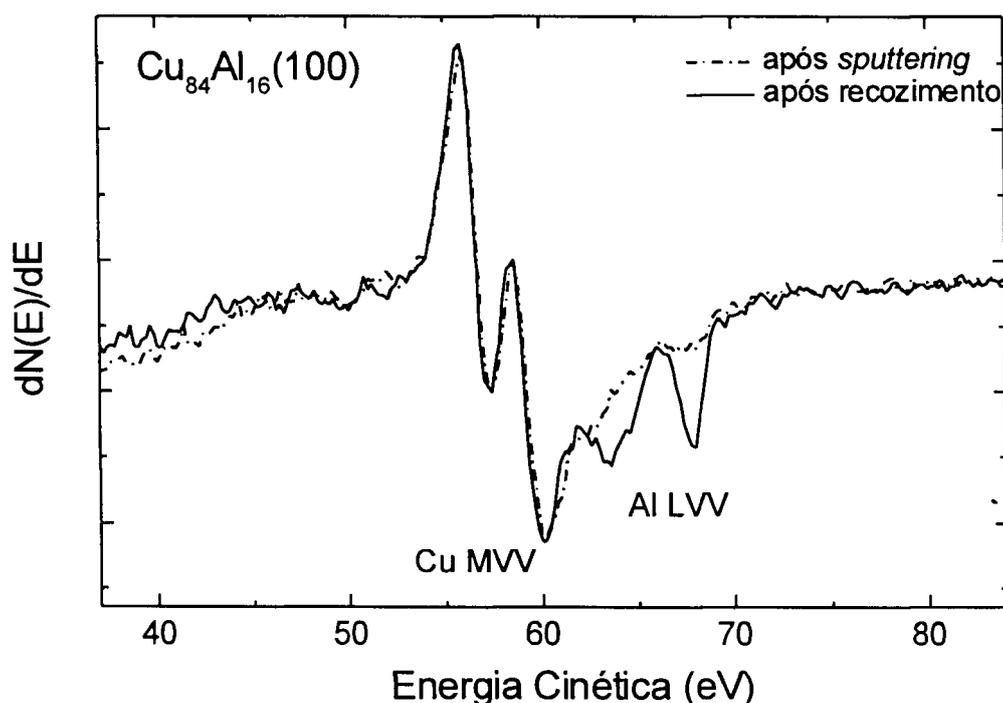


Figura 4.1 – Espectros *Auger* (derivado) do substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ após *sputtering* por Ar^+ (1keV, 45 minutos) e após recozimento a 300°C por 15 minutos. O aumento relativo da linha Al LVV (68eV) em relação à linha Cu MVV (60 eV) é devido à restituição da composição original.

De um modo geral, a liga CuAl tem a superfície enriquecida em cobre devido ao *sputtering* preferencial do alumínio. No entanto, após o recozimento, a estequiometria original da superfície é reconstituída devido à difusão do alumínio para a superfície [107, 108]. O alumínio tem energia de superfície ligeiramente menor do que o cobre ($E_{Al} = 316 \text{ mJ/m}^2$; $E_{Cu} = 323 \text{ mJ/m}^2$), o que explica a difusão do alumínio para a superfície sem, no entanto, promover a formação de aglomerados [109].

Os efeitos do *sputtering* e do recozimento do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, isto é, o empobrecimento em alumínio e a recuperação da composição da superfície do substrato são evidenciados nos espectros *Auger* obtidos apresentados na figura 4.1. As linhas observadas nas energias de 58 e 60 eV são devidas a transições *Auger* MVV no cobre, enquanto que a linha em 68 eV corresponde a uma transição *Auger* KVV no alumínio. A linha em 64 eV não é observada em alumínio puro e foi relacionada a um desdobramento da linha Al KVV na liga $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}$ [108].

Em relação à estrutura cristalográfica da superfície do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, não se constatou a presença de um padrão LEED que evidenciasse uma possível reconstrução da superfície. Tal resultado está em acordo com resultados anteriores obtidos por espalhamento de He^+ de baixa energia, onde se constatou que a liga $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}$ é desordenada, com os átomos de alumínio substituindo aleatoriamente átomos de cobre na estrutura cristalográfica [109]. Na figura 4.2 são apresentados padrões LEED para a superfície do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, após o procedimento de preparação acima descrito, nas energias de 73 eV e 120 eV.



Figura 4.2 – Padrões LEED do substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ após o procedimento de preparação, obtidos nas energias de 73 eV (a) e 120 eV (b). Esses padrões não apresentam sinal de reconstrução da superfície fcc(100) do substrato.

4.2. Crescimento dos filmes de Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$

Neste trabalho foram produzidos filmes de ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ depositados em duas temperaturas diferentes: à temperatura ambiente 300K (RT) e a 160 K (LT), temperatura obtida mantendo-se um fluxo de nitrogênio líquido (LN_2) através dos capilares do manipulador de amostra. Foram utilizados evaporadores com aquecimento resistivo ou por feixe de elétrons, carregados com fios de ferro de alta pureza ($>99.99\%$), e com taxas de deposição na faixa de $0.3 - 1 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$. A taxa de deposição dos filmes de ferro foi determinada por uma microbalança de quartzo, e os valores obtidos foram comparados com aqueles obtidos por AES, a partir da comparação das intensidades relativas das linhas *Auger* do Fe e do Cu, e das oscilações RHEED. Os valores fornecidos pelas diferentes técnicas foram sempre equivalentes, considerando um erro experimental de $\sim 10\%$.

Os espectros *Auger* para a superfície limpa do substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, e para um filme típico de ferro de $\sim 13 \text{ ML}$ são apresentados na figura 4.3. Vê-se que após a deposição, a contaminação do ferro com oxigênio e carbono é da ordem do limite de detecção da espectroscopia *Auger*, estimado em $\sim 1\%$.

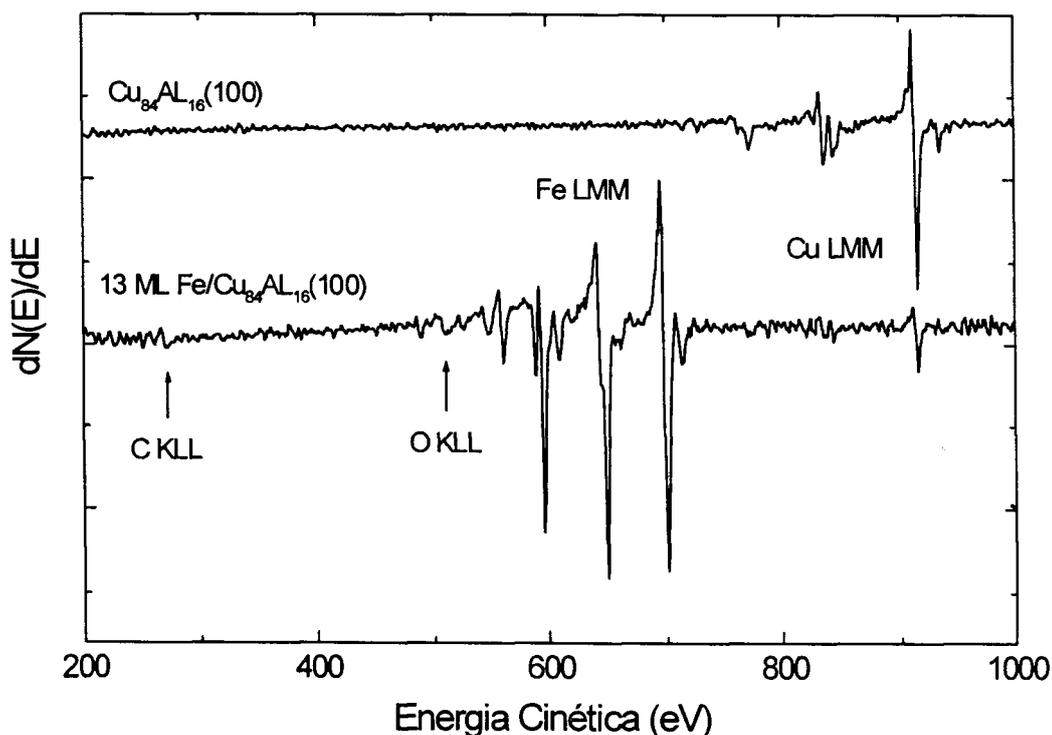


Figura 4.3 – Espectros *Auger* (derivado) do substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ preparado e após a deposição de 13 ML de Fe. A quantidade de carbono e oxigênio na superfície do filme de ferro é da ordem do limite de sensibilidade da espectroscopia *Auger* ($\sim 1\%$).

O modo de crescimento dos filmes ultrafinos de ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, a espessura e o parâmetro de rede no plano foram investigados por difração de elétrons de alta energia (RHEED), utilizando o arranjo experimental disponível na câmara de preparação de amostras e o sistema automático de aquisição e análise de imagens *ee-ScanRL*. Tal sistema permite que os padrões de difração RHEED obtidos durante uma deposição sejam continuamente armazenados em fita (padrão *S-VHS*), para uma posterior análise detalhada dos padrões de difração do filme depositado.

Após a deposição, a amostra era movida imediatamente da câmara de preparação para a câmara de análise, onde eram obtidos padrões de difração LEED e curvas $I(V)$ LEED do feixe especular (feixe 00). Para os filmes crescidos à baixa temperatura (LT), também eram obtidas curvas LEED $I_{00}(V)$, após o filme ser aquecido à temperatura ambiente e depois resfriado novamente (o tempo total deste procedimento de aquecimento era de ~ 30 min). Esse tratamento térmico será chamado de *TRT*.

Na figura 4.4 são apresentados típicos padrões LEED obtidos dos filmes de ferro depositados sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura de 160 K, para as espessuras de ~ 2 ML, $\sim 2,5$ ML e ~ 4 ML de Fe. Esses padrões comprovam a boa qualidade do crescimento epitaxial dos filmes de ferro sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ crescidos à baixa temperatura, embora seja evidente um alargamento das figuras de interferência em função do acréscimo na espessura do filme depositado.

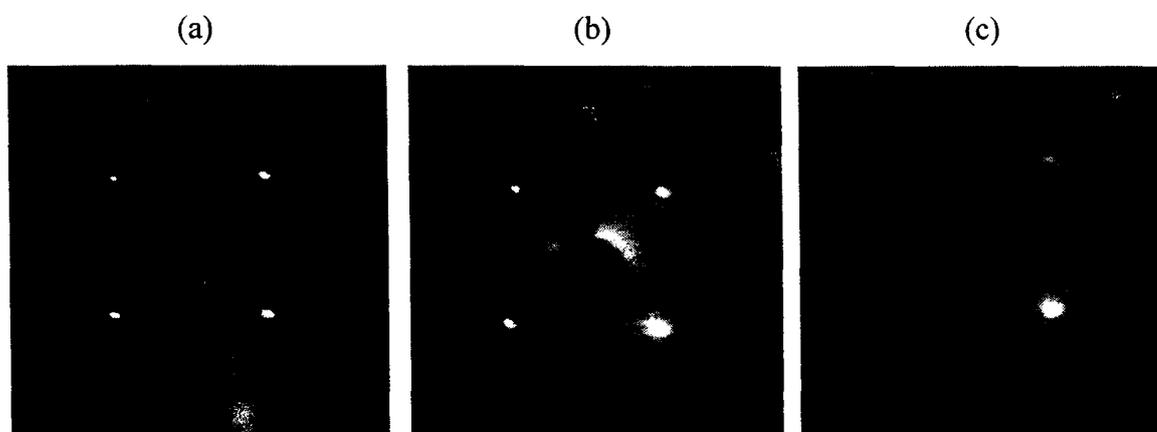


Figura 4.4 – Padrões LEED de filmes ultrafinos de ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, crescidos e medidos a 160 K: (a) $\sim 2,0$ ML Fe, $E = 142$ eV; (b) $\sim 2,5$ ML Fe, $E = 142$ eV; (c) $\sim 4,0$ ML Fe, $E = 120$ eV.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A seguir, apresentamos os resultados experimentais do estudo do crescimento epitaxial, da estrutura e do magnetismo de filmes ultrafinos de Ferro depositados sobre o substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$.

Devido à geometria de incidência rasante, o uso de RHEED possibilita a investigação da evolução do *parâmetro de rede no plano* (a_{\parallel}) durante o crescimento de um filme, sem a necessidade de interrupção do processo de crescimento. Além disso, as oscilações RHEED permitem investigar o modo de crescimento e a espessura do filme depositado.

Após cada deposição, a *distância interplanar média* (a_{\perp}) nos filmes depositados era determinada a partir de uma aproximação cinemática da curva LEED $I(V)$ para o feixe especular, como descrito no seção 2.3. A distância interplanar é a distância ente dois planos adjacentes paralelos à superfície do monocristal e, no caso da superfície fcc(100), equivale à metade do parâmetro de rede.

A dependência do parâmetro de rede no plano e da distância interplanar com a espessura do filme de ferro foi investigada para duas temperaturas de deposição diferentes, 160 K (LT) e 300 K (RT). Os resultados demonstraram que o ferro cresce coerentemente sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ até uma espessura crítica que, como veremos, depende fortemente da temperatura de deposição. Este mesmo efeito foi observado para o caso de filmes ultrafinos de ferro crescidos sobre $\text{Cu}(100)$ [41].

5.1. Modo de crescimento e espessura dos filmes de $\text{Fe}/\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$

O modo de crescimento e a espessura dos filmes ultrafinos de ferro depositados sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ foram determinados por difração de elétrons de alta energia (RHEED). Como descrito no capítulo 3, o RHEED é muito sensível à ordem estrutural e a morfologia no plano do filme e, devido à geometria de incidência rasante, apenas as monocamadas atômicas mais externas da superfície contribuem para a difração dos elétrons incidentes. No caso de superfícies suficientemente planas, ou seja, superfícies que apresentam patamares cuja largura seja pelo menos da mesma ordem de grandeza que o comprimento de coerência

do RHEED, o padrão de difração consiste de linhas verticais perpendiculares à sombra deixada pela borda da amostra. Pontos difusos observados no padrão de difração RHEED estão geralmente correlacionados com a difração do feixe de elétrons em defeitos 3D na superfície do filme.

A figura 5.1 mostra um padrão de difração RHEED típico para a superfície limpa e ordenada do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, tomado com o feixe de elétrons incidindo ao longo da direção $\langle 001 \rangle$, com energia de 11 keV e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$. Como se observa, o padrão de difração é composto de linhas verticais paralelas o que indica que o substrato apresenta uma superfície plana e ordenada, pronta para um experimento de deposição de um filme de Fe. A mancha larga observada sobre a linha central é devida ao feixe de elétrons incidente, que reflete specularmente na superfície.

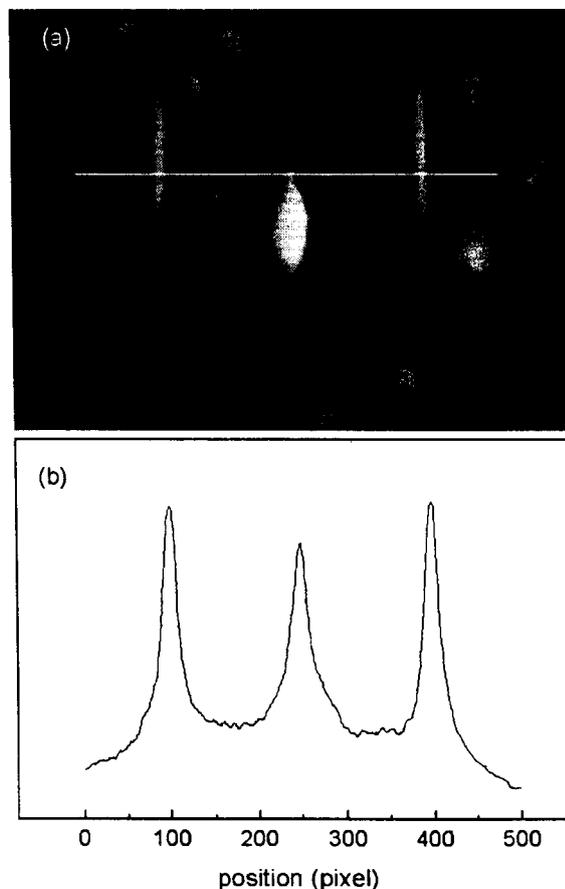


Figura 5.1 – (a) Padrão de difração RHEED da superfície limpa e ordenada do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, com o feixe incidindo ao longo da direção $\langle 001 \rangle$ ($E \sim 11$ keV, ângulo de incidência $\sim 3^\circ$). As linhas verticais observadas correspondem aos pontos da rede recíproca $(-1,0)$, $(0,0)$ e $(1,0)$, respectivamente. (b) Perfil de intensidade obtido ao longo da linha horizontal indicada em (a).

A distância entre dois picos adjacentes é proporcional ao recíproco do parâmetro de rede no plano (vide capítulo 3).

No caso de crescimento epitaxial camada por camada (modo Stranski-Krastanov), a intensidade do feixe especular oscila periodicamente durante a deposição devido a mudança na rugosidade (morfologia) do filme. Essas oscilações periódicas na intensidade da difração RHEED, durante o crescimento camada por camada, são conhecidas genericamente por *oscilações RHEED* e, conforme discussão apresentada no capítulo 3, o período de oscilação corresponde ao tempo de crescimento de uma camada completa do filme sobre o substrato.

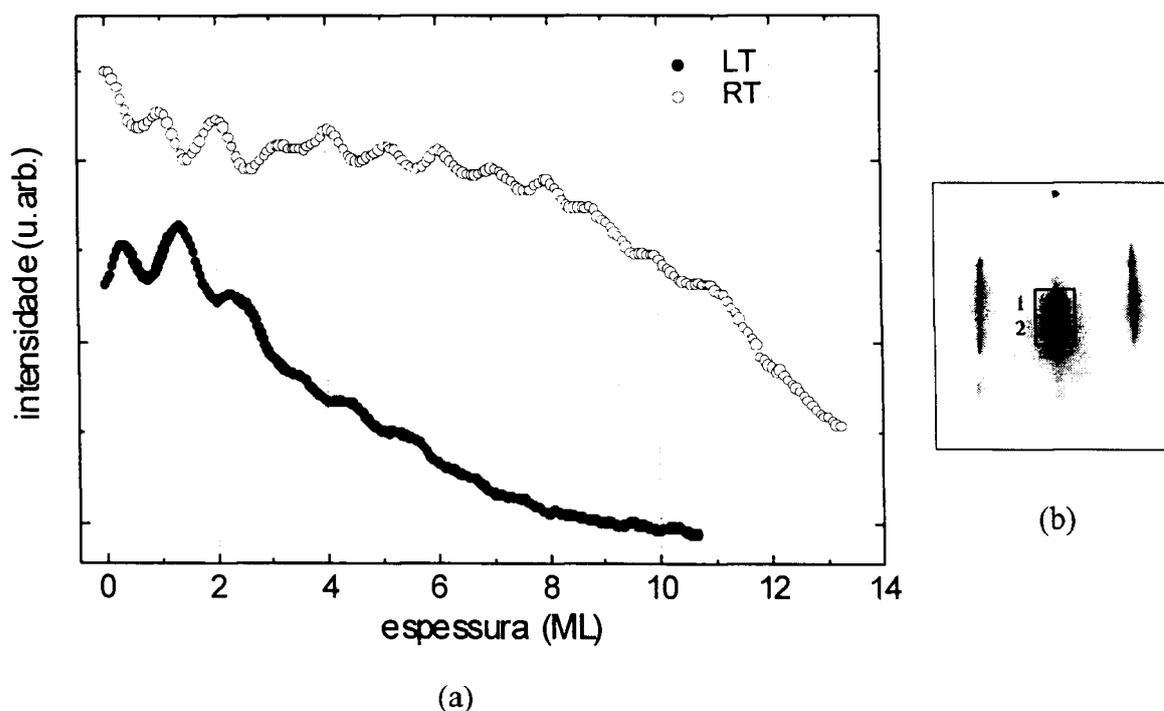


Figura 5.2 – (a) Variação da intensidade do feixe RHEED especular durante a deposição do filme de ferro sobre Cu₈₄Al₁₆(100), para as temperaturas de 160 K (LT) e 300 K (RT). Estas curvas foram coletadas em porções diferentes do feixe refletido, por isso apresentam diferença de fase de 180°.

(b) Padrão de difração mostrando as regiões onde foram coletadas as curvas de variação de intensidade para a deposição a LT (região 1) e RT (região 2).

Na figura 5.2, apresentamos típicas *oscilações RHEED* obtidas durante a deposição de ferro sobre o Cu₈₄Al₁₆(100), para as duas temperaturas de crescimento, RT e LT. A diferença de fase ($\phi = 180^\circ$) observada entre as curvas de intensidade mostradas na figura 5.2 é devida à escolha de diferentes regiões sobre o feixe especular para a coleta dos dados, como indicado no quadro à direita. As regiões 1 e 2 apresentadas na figura de difração indicam as porções onde o feixe sofre espalhamento especular e não-especular. Na região central (1), que representa a condição de espalhamento especular, o feixe de elétrons é

espalhado coerentemente enquanto que, na região fora do centro (2), o espalhamento é predominantemente incoerente. Por esse motivo a intensidade do feixe especular nestas regiões oscila em anti-fase durante o crescimento do filme [67].

Os resultados de oscilações RHEED aqui apresentados, ou seja, a taxa de crescimento dos filmes determinada a partir do valor do período das oscilações RHEED, foram comparados e estão em acordo com aqueles obtidos pelo uso da microbalança de quartzo e da espectroscopia *Auger* (intensidade relativa das linhas *Auger* do Fe e do Cu) para a determinação da espessura final dos filmes ultrafinos de ferro depositados.

Observando a figura 5.2, percebemos que as oscilações RHEED são mais evidentes e se prolongam até maiores espessuras para a deposição à temperatura ambiente do que para a deposição a 160 K. O comportamento dessas curvas sugere que o crescimento epitaxial dos filmes de ferro sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ é predominantemente no modo camada por camada, pelo menos até aproximadamente 6 e 12 monocamadas atômicas para a deposição a 160 K e 300K, respectivamente. Além disso, tais resultados sugerem que os filmes depositados à temperatura ambiente teriam uma morfologia mais uniforme (terraços grandes e baixa densidade de ilhas tridimensionais) e, por isso, apresentam oscilações RHEED mais pronunciadas.

5.2. Dependência do parâmetro de rede no plano (a_L) com a espessura do filme de Fe

Como apresentado no capítulo 2, a distância entre as linhas de difração no padrão RHEED é proporcional ao recíproco do parâmetro de rede no plano. Com objetivo de obter valores mais precisos para as distâncias observadas no padrão de difração RHEED durante a deposição do filme de Ferro sobre o substrato desenvolvemos uma ferramenta de cálculo computacional que, seguindo um procedimento padrão de ajuste por mínimos quadrados, ajusta lorentzianas aos picos observados no perfil de intensidade RHEED tomada ao longo de uma direção perpendicular às linhas de difração RHEED.

A figura 5.1b mostra o perfil de intensidade RHEED obtido ao longo da linha indicada no padrão RHEED (figura 5.1a). Esse procedimento de ajuste por lorentzianas permite determinar a distância entre as linhas de difração com erro experimental menor do que 1%. Como a variação da distância entre duas linhas adjacentes no padrão RHEED está relacionada à variação do recíproco do parâmetro de rede no plano, essa metodologia permite detectar variações da ordem de 0.01 Å no parâmetro de rede no plano, *durante* a deposição do filme de Fe.

5.2.1. Deposição a 160 K

A figura 5.3 mostra os perfis de intensidade RHEED, tomados como descrito anteriormente, para o substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ limpo e após a deposição de 5.6 ML de Ferro à temperatura de 160 K. Para os filmes de ferro, a diminuição da distância entre dois picos adjacentes em relação aquele apresentado pelo substrato implica numa *expansão* do parâmetro de rede no plano. Essa expansão foi estimada em $(8 \pm 1) \%$ em relação ao parâmetro de rede do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$.

A partir dos padrões RHEED obtidos durante as deposições dos filmes de ferro e armazenados em fita (padrão *S-VHS*), foram obtidos perfis de intensidade RHEED para as diferentes espessuras dos filmes de ferro aqui investigadas.

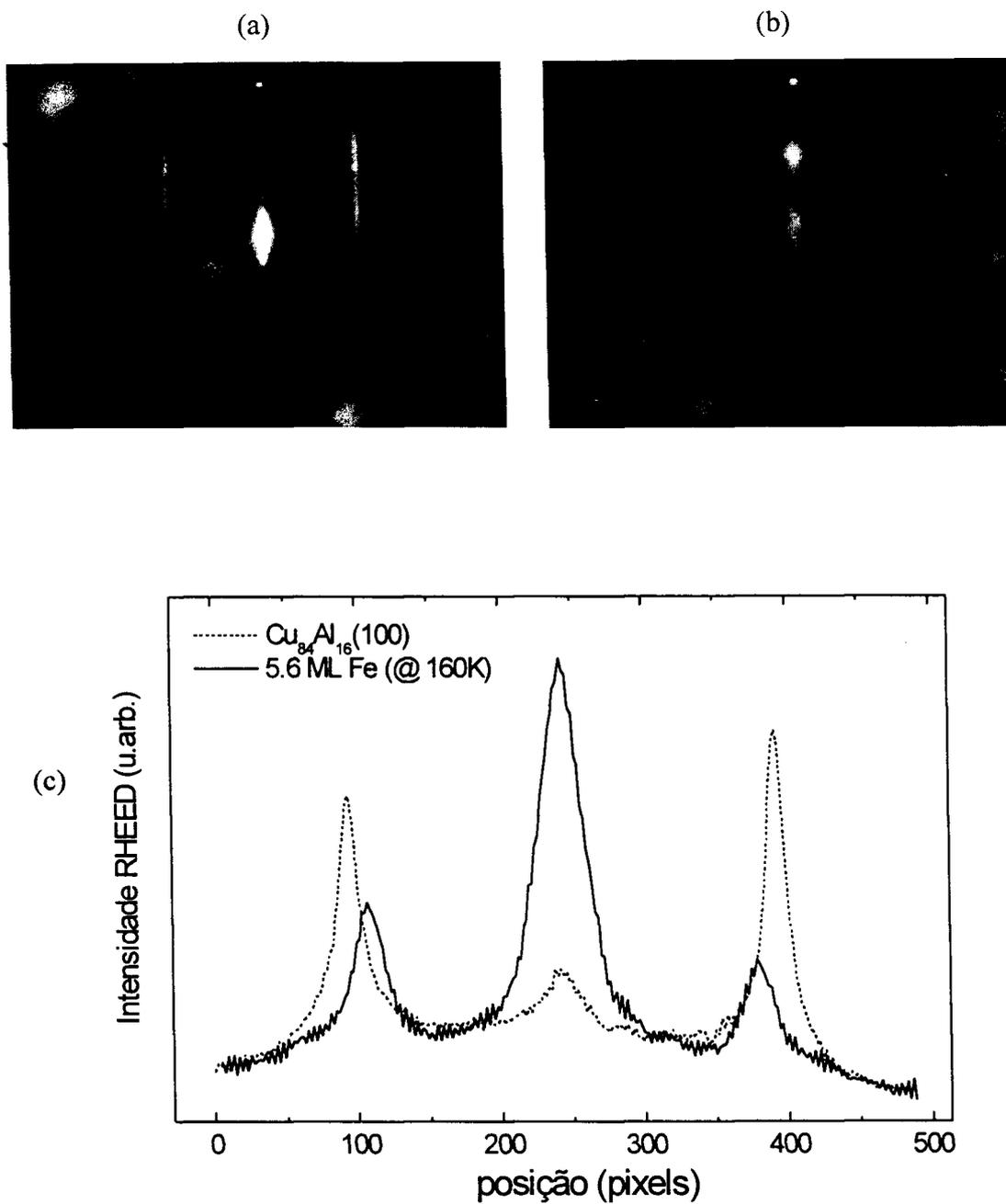


Figura 5.3 – Padrões de difração RHEED para o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ (a) como preparado e (b) após a deposição de 5,6 ML de Ferro a 160 K. (c) Comparação entre os perfis de intensidade RHEED obtidos de (a) e (b). A diminuição da separação entre as linhas de difração indica uma expansão de ~8% do parâmetro de rede no plano para o filme de Ferro em relação ao substrato.

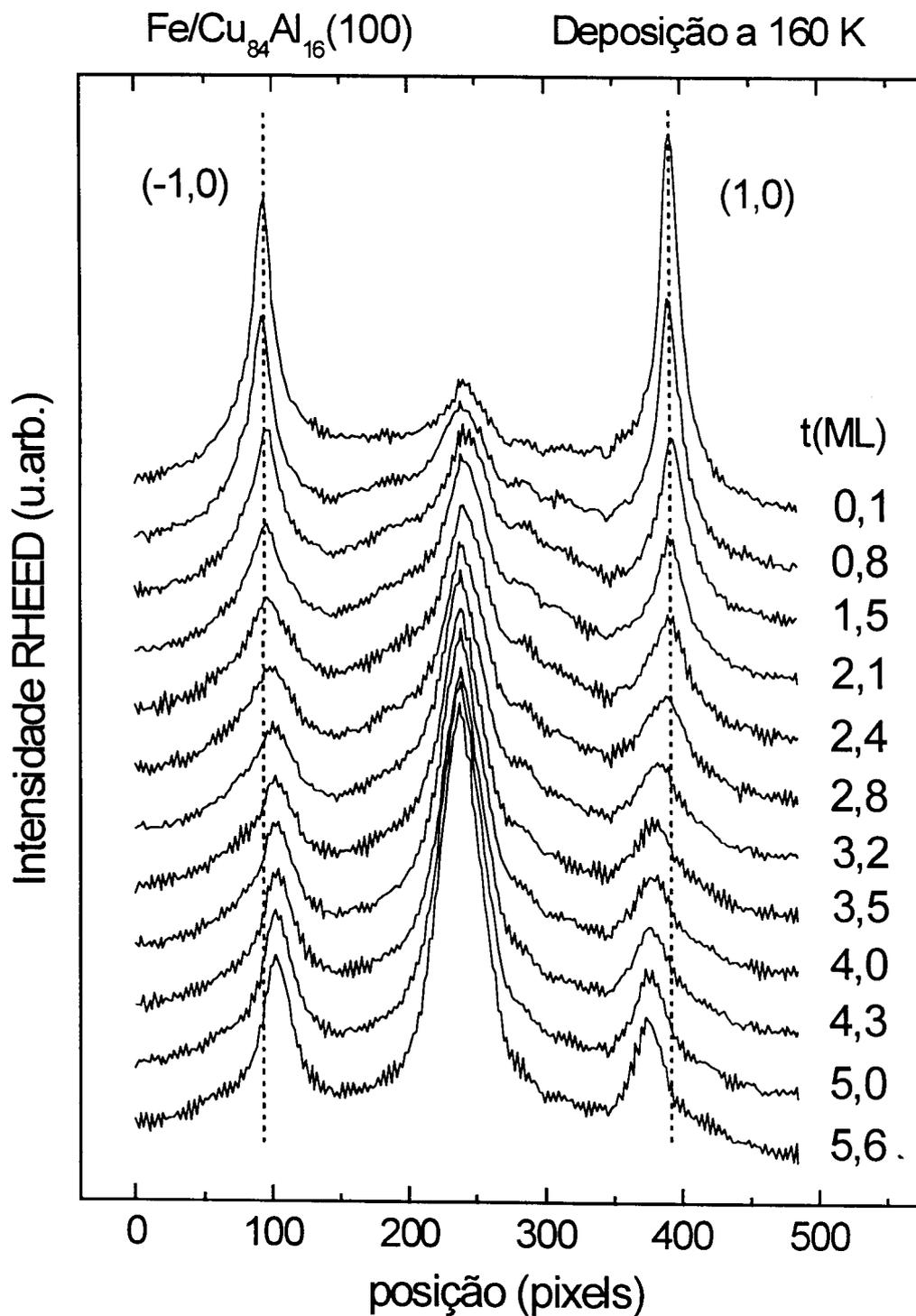


Figura 5.4 – Perfis de intensidade RHEED ao longo da linha indicada na figura 5.1a, para diferentes espessuras (indicadas à direita), durante a deposição do filme de Ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 160 K.

A figura 5.4 mostra alguns desses perfis de intensidade RHEED para diferentes espessuras de Ferro depositado sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à 160 K, na faixa de 0,1 a 5,6 ML. Observando estas curvas percebe-se uma diminuição progressiva da distancia entre os picos relativos a difração (-10) e (10), iniciando numa espessura de aproximadamente 2,4 ML de Fe. No total foram coletados aproximadamente 125 perfis de profundidade RHEED durante a deposição do filme de ferro que, em seguida, foram ajustados automaticamente por uma rotina de mínimos quadrados considerando lorentzianas centradas em cada um dos picos. A variação do parâmetro de rede no plano, relativo ao valor para o substrato, com a espessura do filme de ferro, determinada a partir desse ajuste nos perfis de intensidade RHEED, é apresentado na figura 5.5. Dos resultados, fica evidente que, a partir de ~ 2.5 ML, o parâmetro de rede no plano sofre uma expansão progressiva que atinge um valor de $\sim 8\%$ para uma espessura de ~ 5.5 ML de Fe. Essa mudança é um claro indício de que o ferro apresenta uma transformação estrutural durante o crescimento sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 160 K.

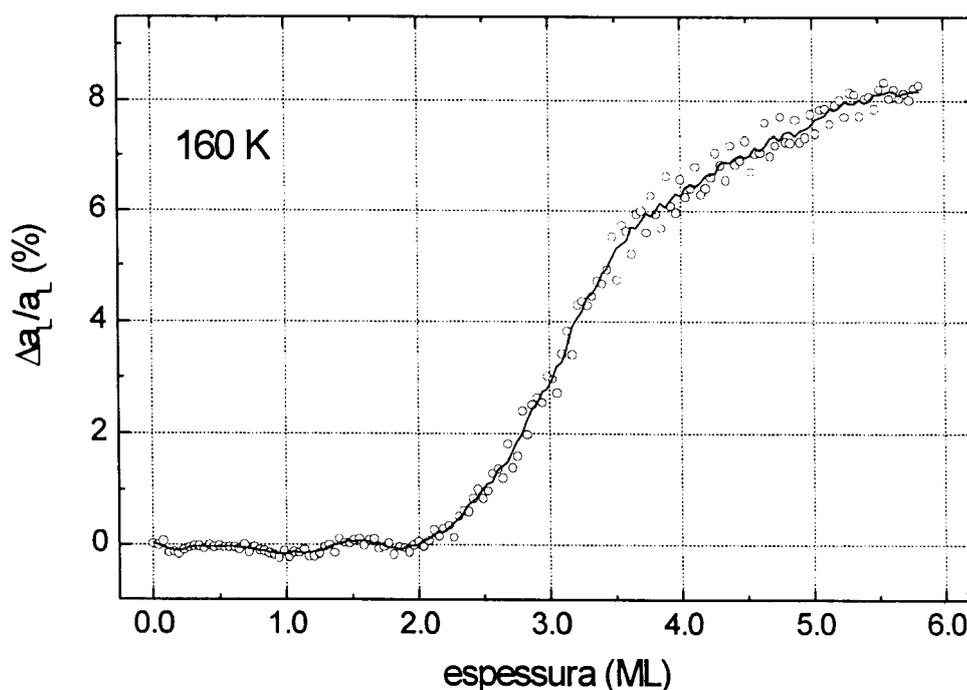


Figura 5.5 – Evolução da variação do parâmetro de rede no plano, relativo ao valor do substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ ($a_0 = 3.65 \text{ \AA}$), durante o crescimento do filme de ferro a 160 K. A linha contínua é uma curva suave ligando os pontos experimentais.

5.2.2. Deposição a 300 K

As figuras 5.6, 5.7 e 5.8 mostram resultados típicos da análise dos perfis de intensidade RHEED obtidos durante a deposição de ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura ambiente (300K). Neste caso, os perfis foram tomados no intervalo de espessuras de 0 a 13 ML de Fe. As mudanças observadas nos perfis de intensidade RHEED sugerem que, a partir de ~10 ML inicia-se uma transformação estrutural, o surgimento de uma nova fase, cujo parâmetro de rede no plano é maior do que aquele apresentado pelo substrato. Essa nova fase, que chamaremos fase 2, coexiste com a fase estrutural observada desde o início do crescimento do filme (fase 1) e que corresponde à parte do filme de ferro que cresce coerentemente sobre o substrato *fcc*.

A figura 5.8 mostra a variação no parâmetro de rede no plano, calculado a partir do ajuste automático nos perfis de intensidade RHEED, para filmes de ferro depositados à temperatura ambiente. Tal resultado é comparado com aqueles obtidos para deposição à 160 K. Esse resultado permite observar que os filmes de ferro depositados a RT crescem ligeiramente contraídos sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ até ~10 ML e, a partir daí, sofrem uma progressiva expansão, atingindo 7 % quando a espessura do filme de ferro atinge 13,3 ML.

A rotina de ajuste aqui utilizada também fornece, além da variação do parâmetro de rede no plano, a largura à meia altura (Γ) das linhas de difração. Essa largura Γ é devida fundamentalmente à rugosidade na superfície da amostra, ou seja, fornece uma medida do tamanho médio dos terraços na superfície [110]. Desconsiderando o efeito do alargamento devido à instrumentação, em geral pequeno, a largura da linha de difração RHEED corresponde ao recíproco do limite inferior da largura dos terraços na superfície da amostra. Isso quer dizer que um aumento na largura de linha Γ implica em diminuição na largura média dos terraços na superfície e, conseqüentemente, um aumento na rugosidade do filme.

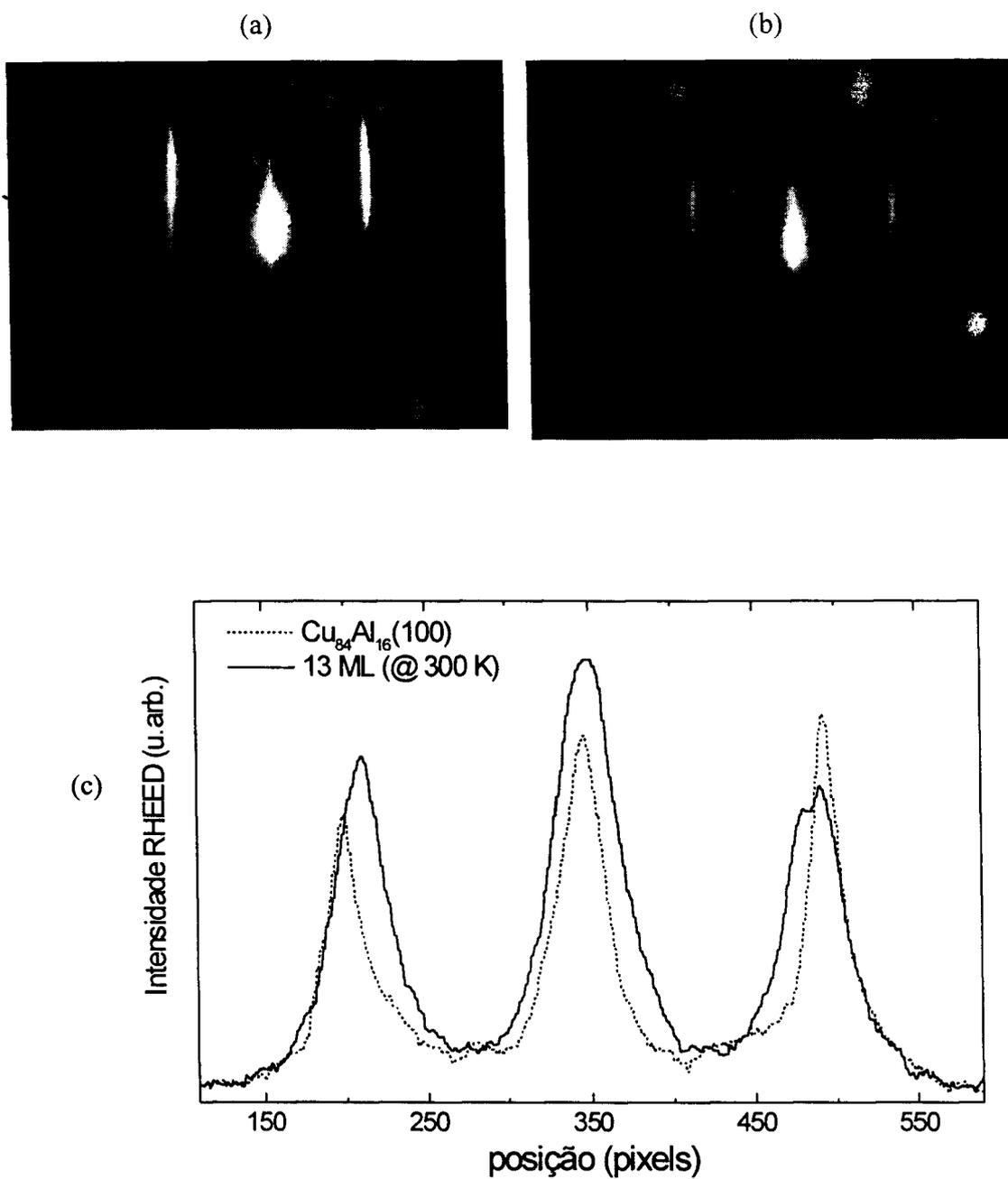


Figura 5.6 – Padrões de difração RHEED: (a) para o substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ e (b) após a deposição de 13 ML de ferro a 300 K. Em (c) são apresentados perfis de intensidade RHEED obtidos dos padrões (a) e (b).

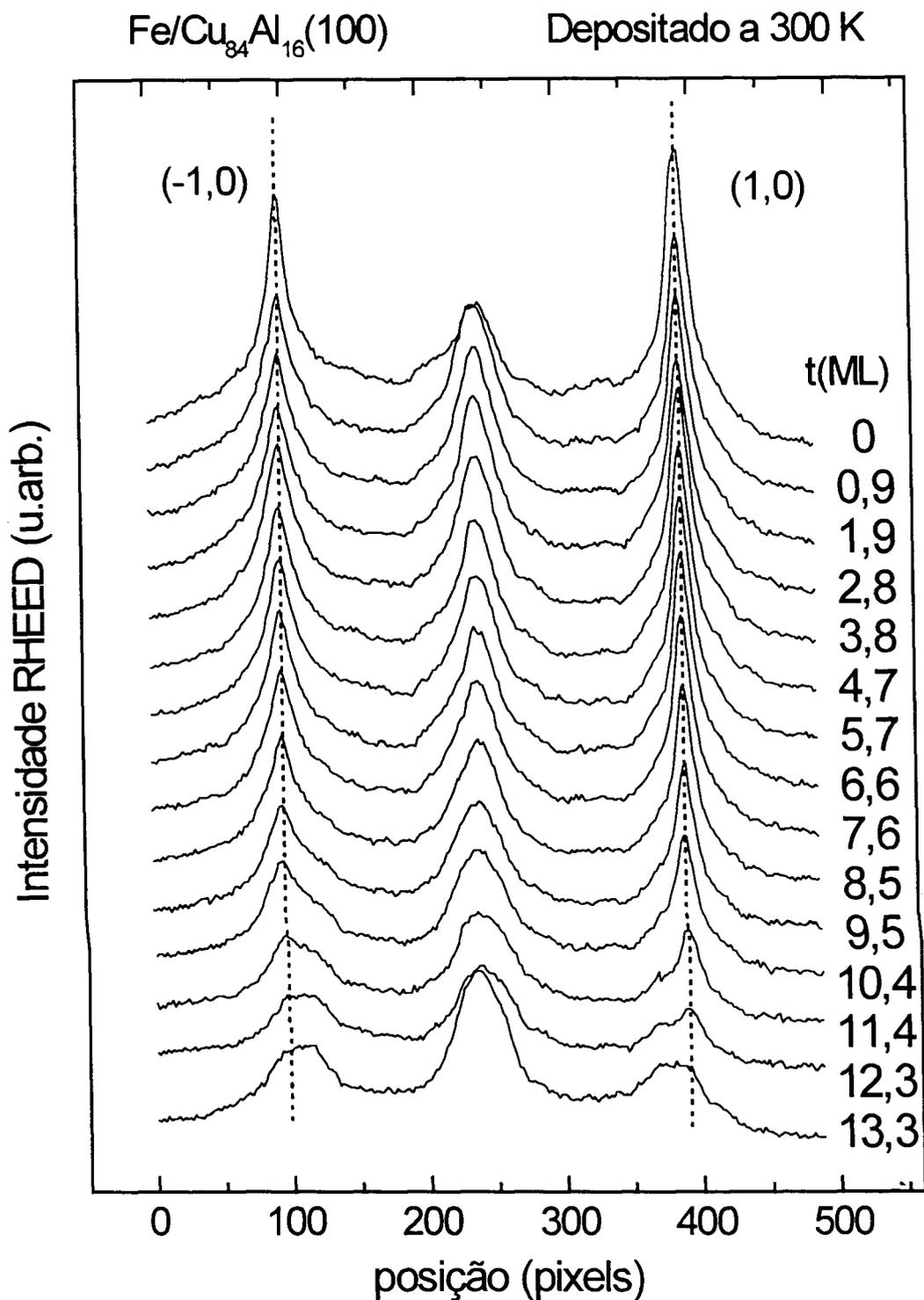


Figura 5.7 – Perfis de intensidade RHEED tomados ao longo da linha indicada na figura 5.1a, durante a deposição do filme de ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura de 300 K. A espessura estimada do filme depositado está indicada ao lado de cada curva.

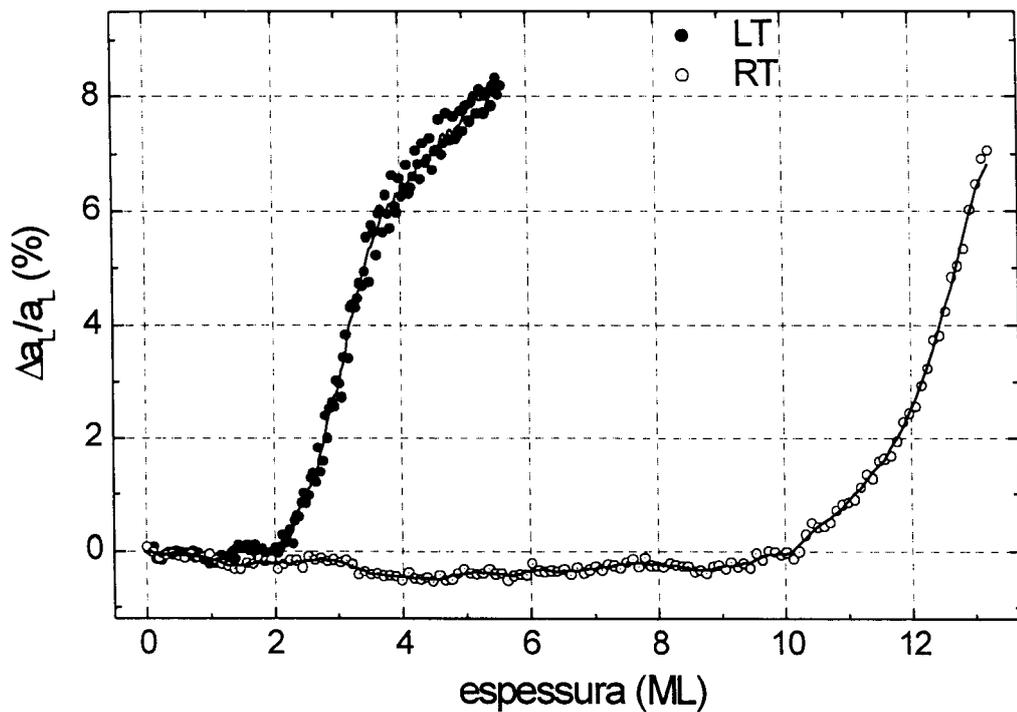


Figura 5.8 – Dependência do parâmetro de rede no plano, relativo ao valor obtido para o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ ($a_0 = 3.65 \text{ \AA}$), durante o crescimento de ferro a diferentes temperaturas, 160 K (LT) e 300 K (RT). Os valores do parâmetro de rede apresentados na figura foram obtidos do padrão de difração RHEED, de acordo com a discussão apresentada no capítulo 3.

A figura 5.9 mostra a variação relativa da largura Γ da linha (1,0) de difração RHEED medida durante o crescimento de ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a diferentes temperaturas, 160 K (LT) e 300 K (RT). Os valores apresentados foram calculados em relação ao valor obtido para o substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ imediatamente antes de cada deposição. Tais resultados demonstram que na deposição à temperatura ambiente os filmes crescem com uma morfologia muito mais uniforme (menor rugosidade) do que para a deposição a 160 K, como esperado. Além disso, para a deposição à RT é possível observar a variação periódica na morfologia devido ao crescimento camada por camada do filme de ferro sobre o substrato. Essa variação aparece como uma oscilação periódica da largura de linha cujos mínimos correspondem à deposição de uma camada completa do filme sobre o substrato. É isso o que se observa para o caso da deposição à RT, pelo menos no início da deposição. Numa segunda fase da deposição, a ausência de oscilações na largura de linha

sugere que a largura média dos terraços permanece inalterada. Finalmente, para espessuras maiores do que ~ 10 ML, observa-se um aumento progressivo na largura de linha que coincide com o aumento no parâmetro de rede no plano.

O comportamento da largura de linha na deposição a 160 K é pronunciadamente diferente. A largura de linha aumenta continuamente desde o início da deposição até ~ 3.2 ML de Fe, e passa então a diminuir. Nenhuma oscilação foi observada no intervalo de espessura investigado.

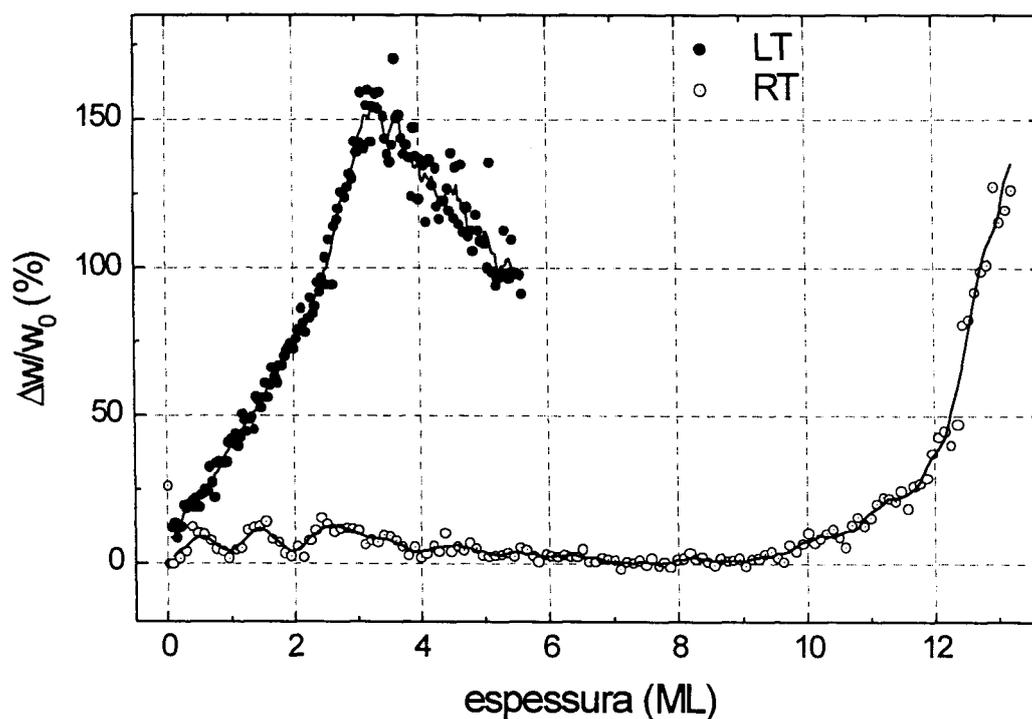


Figura 5.9 – Variação da largura Γ da linha (1,0) de difração RHEED, relativa ao valor obtido para o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, durante o crescimento de ferro a diferentes temperaturas, 160 K (LT) e 300 K (RT). Os valores apresentados correspondem ao resultado do ajuste por mínimos quadrados nos perfis de intensidade RHEED, como descrito no texto.

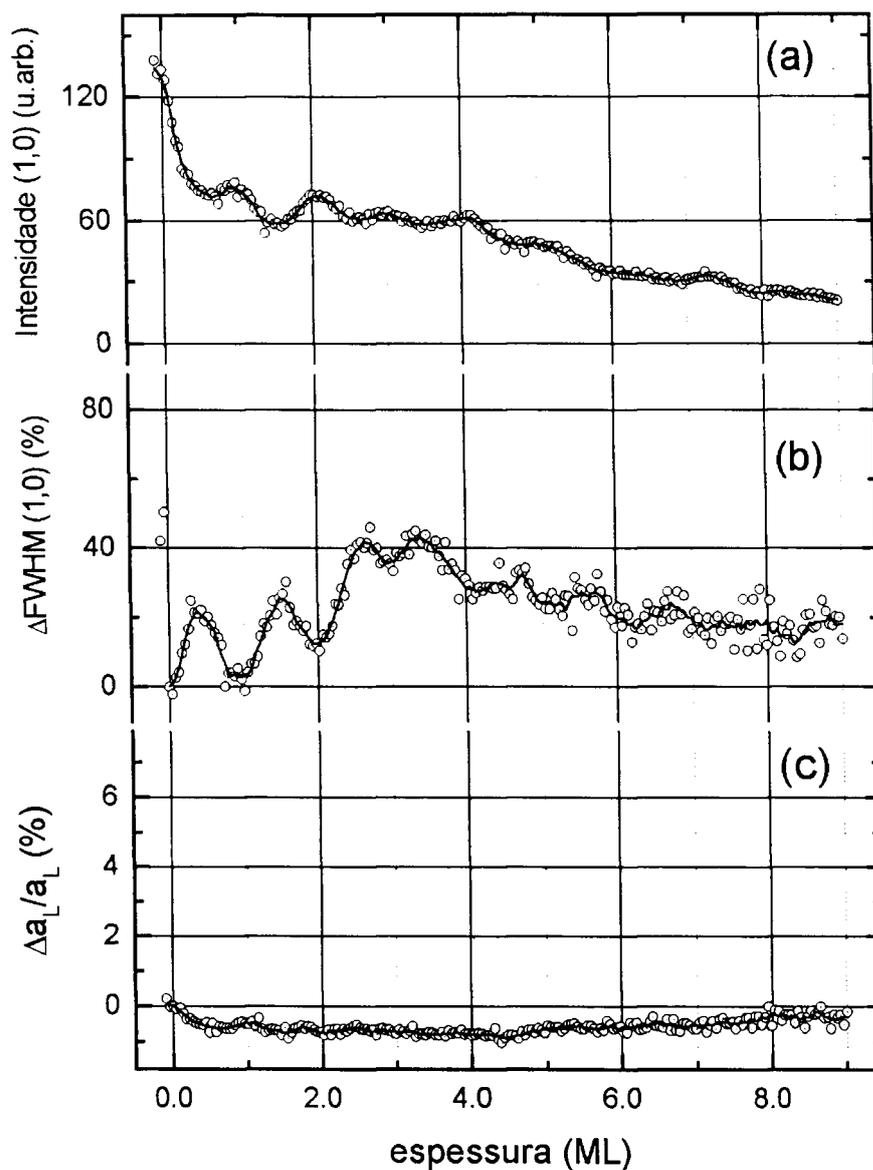


Figura 5.10 – Este gráfico mostra o resultado do ajuste por lorentziana na linha de difração (1,0) durante a deposição de ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura ambiente. A taxa de deposição deste filme foi de $\sim 0,25 \text{ ML min}^{-1}$ e o tempo de deposição 35 min. Na figura apresentamos a dependência com a espessura da intensidade máxima da linha (1,0) (a); e a variação relativa da largura de linha (1,0) (b) e do parâmetro de rede no plano (c).

Na figura 5.10 apresentamos o resultado de uma análise mais detalhada dos perfis de intensidade RHEED para um filme de ferro crescido sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura ambiente até uma espessura final de 9,2 ML. Os valores apresentados correspondem ao resultado do ajuste por lorentzianas nos perfis de intensidade RHEED durante a deposição de filme de ferro, como descrito anteriormente. Na figura 5.10 (a) e (b) apresentamos a

variação da intensidade máxima e da largura Γ para a linha de difração (1,0) e, em (c), a variação do parâmetro de rede no plano em função da espessura do filme de ferro depositado. Observamos que a intensidade máxima e a largura de linha oscilam periodicamente em antifase. O máximo na intensidade da difração RHEED corresponde à situação de menor rugosidade do filme e, portanto, maior largura média dos terraços. Por esse motivo o máximo na intensidade coincide com o mínimo na largura de linha da difração RHEED, como pode ser observado. Ao longo do crescimento do filme, o parâmetro de rede no plano apresenta uma contração, que atinge $\sim 1\%$ para a espessura de 4 ML de Fe, mas recupera um valor igual ao do substrato para ~ 9 ML de Fe. Os perfis de intensidade das linhas de difração RHEED (0,0) e (1,0) para o substrato antes da deposição e após a deposição de 4 e 9 ML de Fe são apresentados na figura 5.11. Observando a posição das linhas de difração mostradas na figura é evidente o aumento na separação das linhas de difração para a espessura de 4 ML de Fe, se comparado à separação observada no filme de 9 ML de Fe, que equivale àquela observada no substrato.

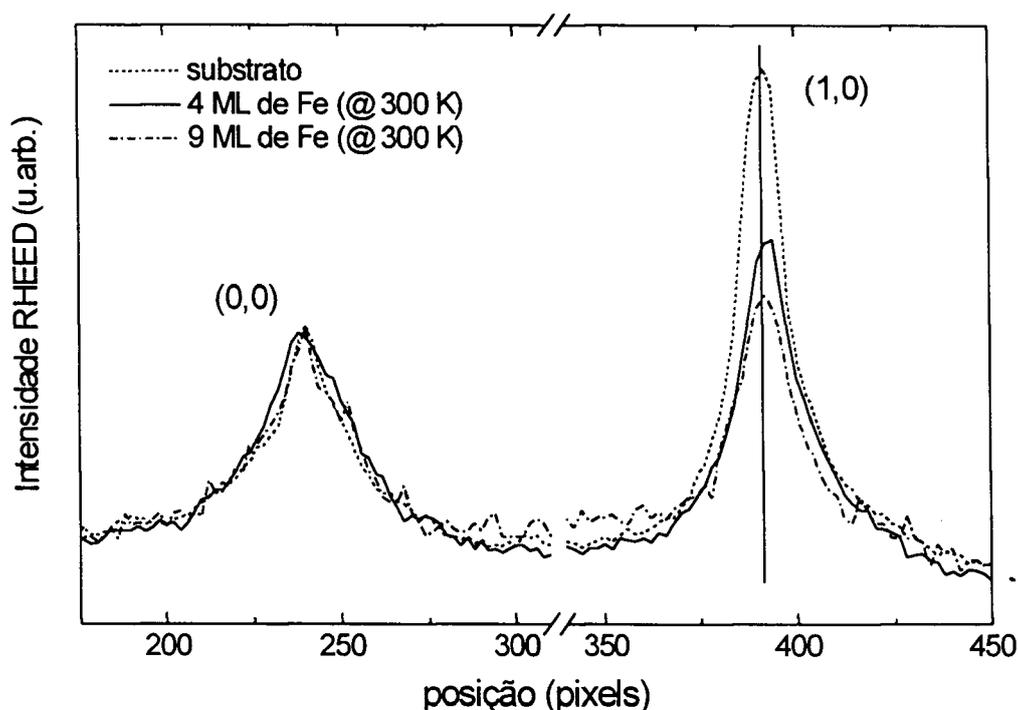


Figura 5.11 – Perfil de intensidade das linhas de difração RHEED (0,0) e (1,0) para diferentes espessuras de ferro durante o crescimento sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura de 300 K.

Esses perfis se referem ao experimento apresentado na figura 4.10 e correspondem à difração RHEED no $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ e após a deposição de 4 e 9 ML de Fe.

5.3. Evolução da distância interplanar média nos filmes de Fe

Com o objetivo de aprofundar a investigação das transformações estruturais observadas durante o crescimento dos filmes de ferro sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, a distância interplanar entre as camadas atômicas nos filmes de ferro foi investigada *in situ* por difração de elétrons de baixa energia (LEED), logo após a deposição de cada filme de ferro. O procedimento utilizado para avaliar a distância interplanar é baseado na aproximação cinemática para a difração especular do feixe de elétrons na superfície da amostra, como descrito anteriormente no capítulo 2. O valor obtido para a distância entre os planos atômicos por este método representa um valor médio dentro do limite de profundidade explorado pelos elétrons de baixa energia, tipicamente 3 a 4 monocamadas atômicas. O procedimento experimental adotado consistia em coletar as curvas $I_{00}(V)$ LEED logo após a deposição do filme de ferro sobre o substrato, mantendo a mesma temperatura de deposição.

Para os filmes depositados a 160 K, investigamos ainda a variação na distância interplanar média logo após a amostra ser submetida a um curto recozimento à temperatura ambiente, isto é, ser aquecida até ~ 300 K, mantida nessa temperatura por ~ 10 min, e então ser novamente resfriada até 160 K, procedimento realizado num tempo total de ~ 30 min. Após este tratamento, foram obtidas novas curvas $I_{00}(V)$ LEED.

Associando um número de ordem n (índice de cada difração Bragg) à energia de cada um dos máximos de intensidade nas curvas LEED $I_{00}(V)$, que correspondem a condição de interferência construtiva determinada pela lei de Bragg, obtêm-se um conjunto de pontos $E(n^2)$. Este conjunto de pontos é ajustado supondo uma dependência linear entre E e n^2 , de acordo com a aproximação cinemática do espalhamento dos elétrons. A inclinação (A) do ajuste linear dos pontos experimentais $E(n^2)$ é relacionada com a distância interplanar média (a_{\perp}) entre as camadas atômicas por [seção 2.3.3]

$$A = \frac{h^2}{8m_e a_{\perp}^2 \sin^2 \theta} \quad (5.1)$$

onde m_e é a massa do elétron e θ , o ângulo de incidência do feixe de elétrons.

Na figura 5.12, apresentamos as curvas $I_{00}(V)$ LEED obtidas para os filmes crescidos à temperatura ambiente (a) e os pontos experimentais $E(n^2)$ com os respectivos ajustes lineares (b). Na figura 5.13 são apresentados resultados similares, obtidos para filmes de ferro crescidos a 160 K. Essas curvas LEED foram tomadas com uma inclinação típica de $\sim 5^\circ$ da amostra em relação à normal superfície.

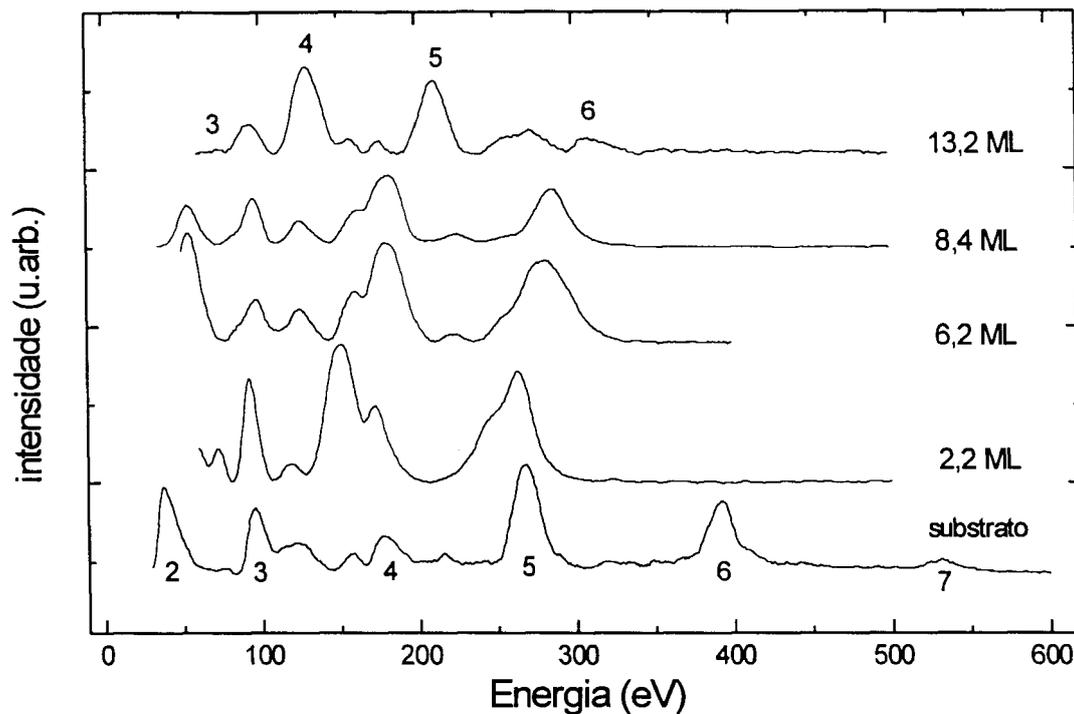
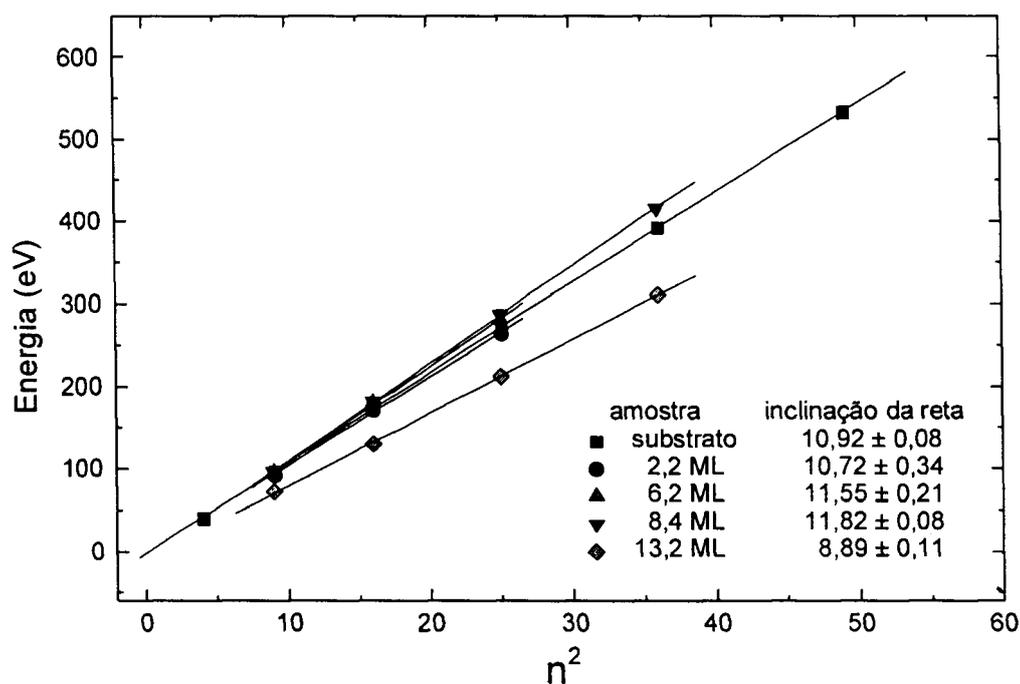
(a) curvas LEED $I_{00}(V)$.(b) pontos $E(n^2)$ e ajustes lineares.

Figura 5.12 – Curvas $I_{00}(V)$ LEED para o substrato e para filmes de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura ambiente, com espessura final de 2,2, 6,2, 8,4 e 13,2 ML (a). Pontos $E(n^2)$ obtidos das curvas $I_{00}(V)$ LEED e os respectivos ajustes lineares, supondo uma aproximação cinemática do espalhamento dos elétrons (b).

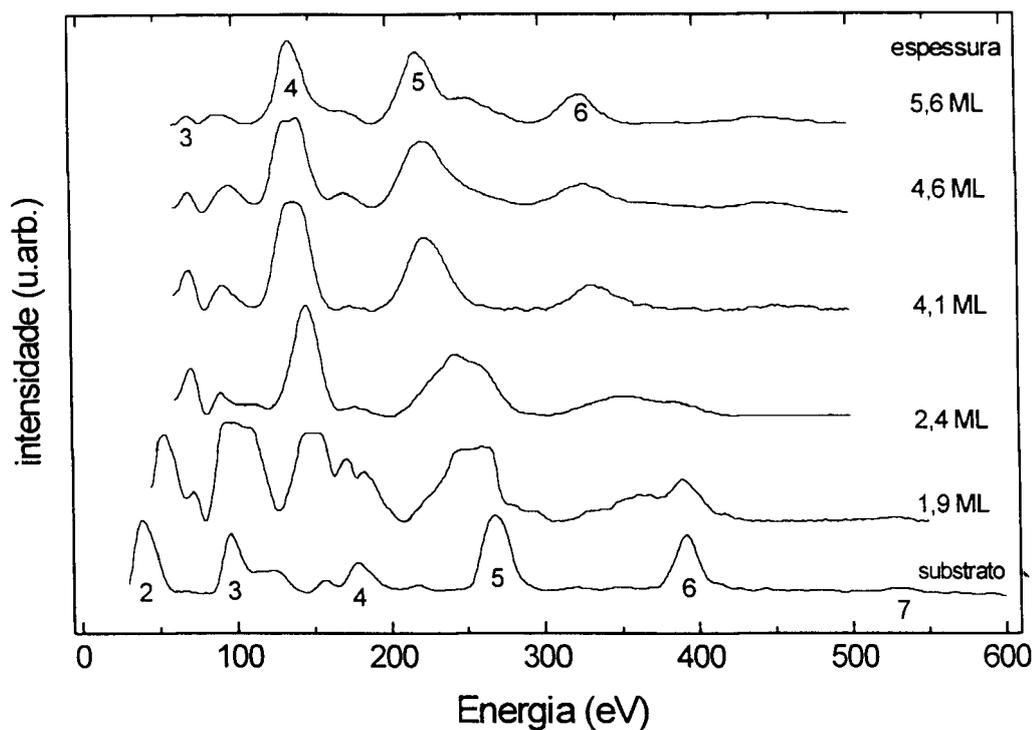
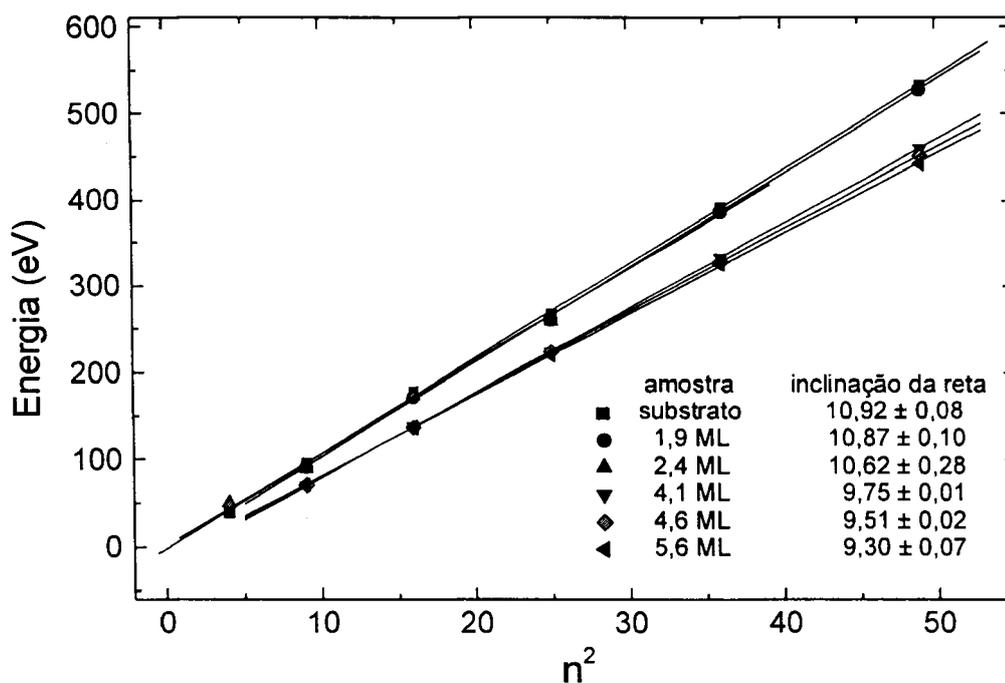
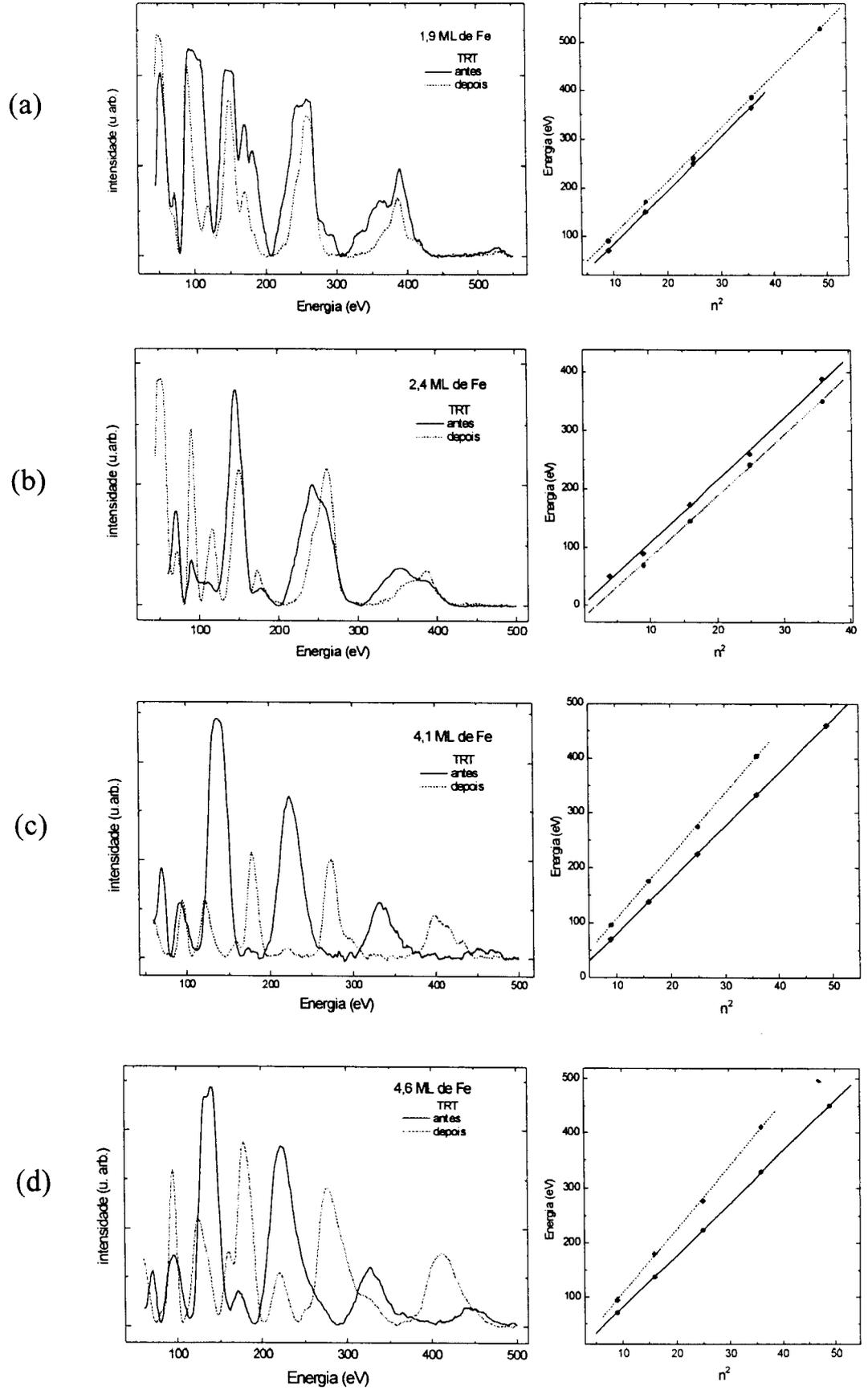
(a) curvas LEED $I_{00}(V)$ (b) pontos $E(n^2)$ e ajustes lineares

Figura 5.13 – Curvas $I_{00}(V)$ LEED para o substrato e para filmes de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 160 K, com espessura final de 1,9, 2,4, 4,1, 4,6 e 5,6 ML (a). Pontos $E(n^2)$ obtidos das curvas $I_{00}(V)$ LEED e os respectivos ajustes lineares, supondo uma aproximação cinemática do espalhamento dos elétrons (b).



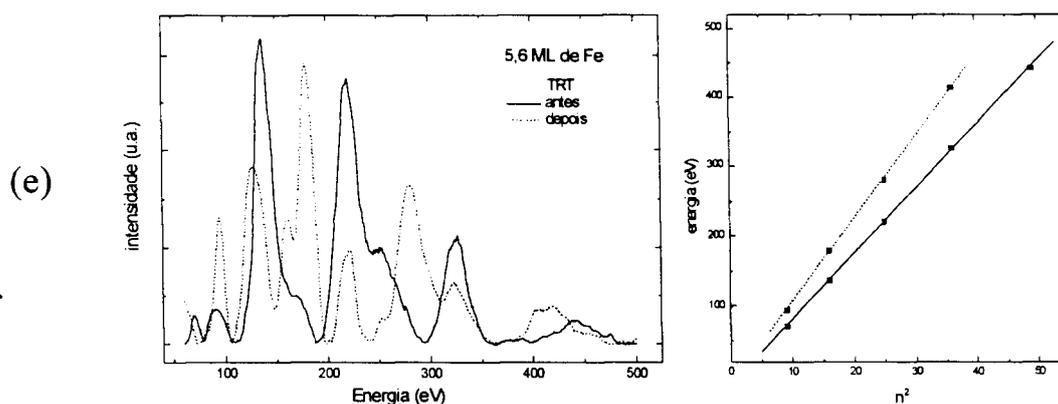


Figura 5.14 – Curvas $I_{00}(V)$ LEED para filmes de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à 160 K e após o recozimento à ~ 300 K, com espessura final de 1,9 ML (a); 2,4 ML (b); 4,1 ML (c); 4,6 ML (d) e 5,6 ML (e). Do lado esquerdo, os pontos $E(n^2)$ obtidos das curvas $I_{00}(V)$ LEED e os ajustes lineares.

O efeito do tratamento térmico à temperatura ambiente na distância interplanar média entre as camadas atômicas dos filmes depositados a 160 K, investigado por LEED, é apresentada na figura 5.14, bem como os pontos $E(n^2)$ e o ajuste linear para cada espessura.

Os resultados LEED apresentados nas figuras 5.12 a 5.14 são sumarizados na figura 5.15, onde é apresentada a dependência da distância interplanar média (a_{\perp}) entre as camadas atômicas em função da espessura final e da temperatura de deposição para os filme de ferro depositados sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$. Tal figura mostra, ainda, o efeito do recozimento à temperatura ambiente nos filmes depositados a LT. O valor de referência adotado equívale a $1,86 \pm 0,03$ Å, que representa o valor experimental obtido para a distancia interplanar média na superfície do substrato $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$.

Para os filmes depositados à temperatura ambiente, observamos que a distância interplanar média sofre uma contração máxima de $\sim 4\%$, durante o crescimento até a espessura de ~ 8 ML. Entretanto, para o filme mais espesso (13,2 ML), a distância interplanar média é expandida de $\sim 10\%$ em relação ao valor apresentado pelo substrato. Esse comportamento é compatível com a evolução do parâmetro de rede no plano (a_{\parallel}) com a espessura do filme, como apresentada na figura 5.8. Como não é possível obter as curvas LEED $I_{00}(V)$ durante a deposição do filme, o conjunto de valores obtidos para a distância interplanar média é muito limitado quando comparado ao conjunto de valores obtidos para o parâmetro de rede no plano. No entanto, é notável a similaridade quando se compara a evolução dos valores de a_{\perp} e a_{\parallel} em função da espessura do filme de Fe. No caso da

deposição à temperatura de 160 K, observamos uma expansão progressiva na distância interplanar média, a partir da espessura de ~ 2 ML, que atinge o valor de $\sim 8\%$ para o filme de espessura de 5,6 ML. Neste caso, também se observa uma compatibilidade entre a evolução da distância interplanar média e o parâmetro de rede no plano (figura 5.5) com a espessura do filme de Fe.

Para esses filmes, depositados a 160 K, observamos um efeito peculiar na distância interplanar média quando submetidos ao recozimento à temperatura ambiente. O que se observou foi uma contração muito acentuada neste parâmetro, passando de uma expansão de até $\sim 8\%$ para uma contração de até $\sim 4\%$, valores esses que corresponde aos valores obtidos para os filmes depositados à temperatura ambiente. Essa contração acentuada na distância interplanar média após o tratamento térmico sugere que a transformação estrutural em curso no filme depositado à 160 K ainda está incompleta pelo menos até 5,6 ML.

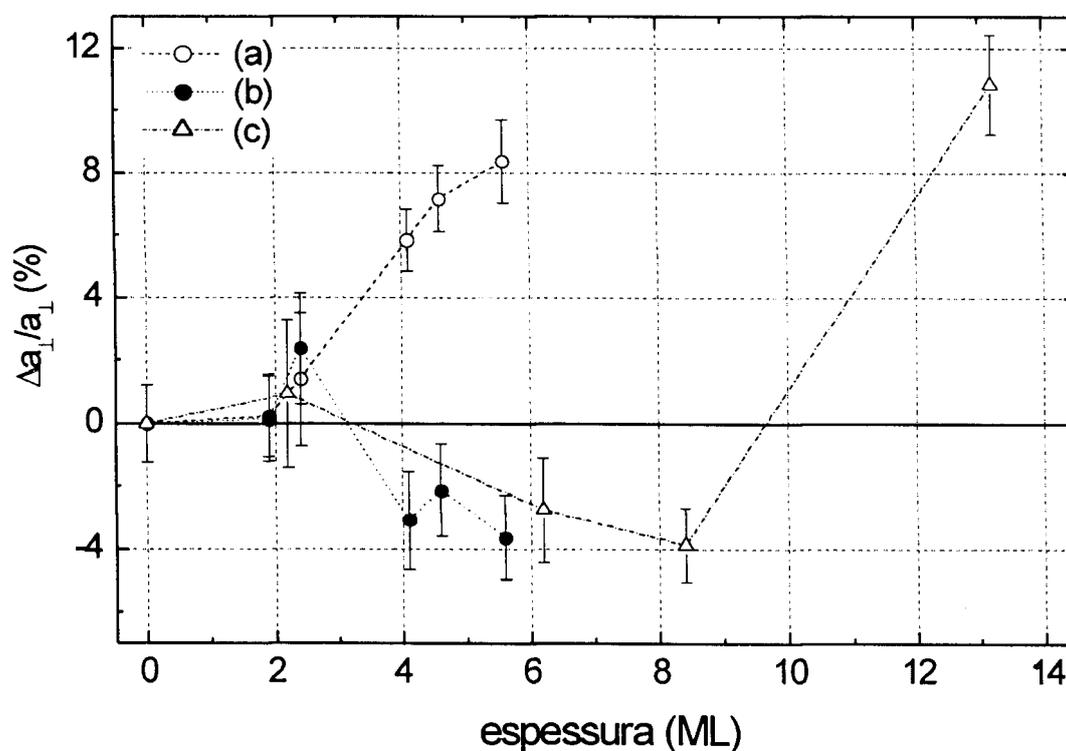


Figura 5.15 – Gráfico da dependência da distância interplanar média entre as camadas atômicas em função da espessura do filme de ferro crescido sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$: (a) depositado a 160 K, (b) após recozimento a ~ 300 K (b) e como preparado a 300 K (c). A linha pontilhada unindo os pontos experimentais é um guia para os olhos.

As grandes mudanças na distância interplanar média dos filmes de Fe, observadas a partir de ~2 ML e ~9 ML para deposições a LT e RT, respectivamente, sugerem que os filmes de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ sofrem uma transformação estrutural com o aumento da espessura.

As mudanças observadas nos perfis das curvas LEED $I(V)$ fornecem outro forte indício de que a estrutura dos filmes de ferro passa por uma transformação à medida que a espessura do ferro aumenta, uma vez que o perfil de uma curva LEED $I(V)$ representa uma assinatura da estrutura cristalografia da superfície. Observando as curvas LEED $I(V)$ apresentadas nas figuras 5.12 a 5.14, fica evidente uma acentuada mudança nos perfis das curvas obtidas dos filmes de ferro, se comparadas à curva obtida para o substrato.

5.4. O Magnetismo de Filmes Ultrafinos de Fe/Cu₈₄Al₁₆(100)

O estudo das propriedades magnéticas dos filmes ultrafinos de ferro crescidos sobre Cu₈₄Al₁₆(100) apresentado a seguir teve como objetivo complementar os resultados obtidos por *Macedo* e colaboradores [54, 55]. Esses resultados, anteriores ao nosso trabalho e já discutidos no capítulo 2, demonstraram que os filmes de ferro sobre Cu₈₄Al₁₆(100), no limite de poucas camadas atômicas, não apresentam magnetismo no plano quando crescidos à temperatura ambiente, mesmo quando medidos a 160 K. No entanto, para os filmes crescidos a 160 K, observou-se magnetismo no plano a partir de ~2,5 ML. Tais resultados foram obtidos por dicroísmo linear magnético na distribuição angular dos fotoelétrons, utilizando radiação síncrotron. A seguir apresentamos os nossos resultados para as propriedades magnéticas de filmes ultrafinos de ferro crescidos sobre Cu₈₄Al₁₆(100) e, no capítulo seguinte, faremos a correlação das propriedades magnéticas e estruturais observadas para este sistema.

Nesse trabalho, as propriedades magnéticas dos filmes de ferro crescidos sobre Cu₈₄Al₁₆(100) foram investigadas por efeito Kerr magneto-ótico (SMOKE) e dicroísmo linear magnético na distribuição angular dos fotoelétrons (LMDAD). As medidas de SMOKE foram realizadas no LFA/CDTN, sendo que os detalhes do arranjo experimental acoplado ao sistema UHV com a finalidade de realizar medidas de SMOKE foram anteriormente descritos no capítulo 3. Além do SMOKE, também utilizamos a técnica de dicroísmo linear magnético (LMDAD) na fotoemissão excitada com radiação síncrotron. Como o nosso interesse esteve limitado ao regime de umas poucas monocamadas atômicas de Fe, foi necessário determinar as propriedades magnéticas (e estruturais) dos filmes de ferro *in situ*, em UHV, logo após a deposição, evitando qualquer tipo de contaminação que pudesse modificar as propriedades dos mesmos.

5.4.1. Resultados obtidos por Efeito Kerr Magneto-Ótico

Como descrito em detalhes no capítulo 2, essa técnica experimental está baseada na determinação da rotação do plano de polarização da luz incidente devido à interação da luz polarizada com o filme ferromagnético. A geometria do experimento disponível no nosso sistema de UHV foi tal que apenas o *efeito Kerr magneto-ótico longitudinal* (SMOKE longitudinal) pode ser empregado, modo sensível às componentes perpendicular (m_z) e longitudinal (m_y) da magnetização da amostra (vide eq. 2.36).

As medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando um diodo laser vermelho ($\lambda = 670$ nm), alinhado tal que a luz que incidia na amostra, após passar por um polarizador, apresentava polarização *s*. O sinal de modulação do amplificador *lock-in* foi utilizado para modular em amplitude a luz do laser. O polarizador analisador era alinhado próximo à extinção de modo que o fotodiodo detectava a componente com polarização *p* da luz refletida na amostra.

A variação do sinal SMOKE longitudinal em função da espessura de filmes de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 150 K, e medidos à mesma temperatura, é apresentada na figura 5.16. Como pode ser observado, o filme com espessura menor do que aproximadamente 1 ML não apresentou nenhum sinal Kerr. Para os filmes com espessura maior do que $\sim 1,4$ ML foram observadas histereses magnéticas bem definidas, sendo que a intensidade do sinal SMOKE variou linearmente com a espessura do filme de ferro, enquanto que o valor da coercividade diminuiu de ~ 1000 Oe para ~ 500 Oe. A partir de $\sim 3,5$ ML, observamos grande redução tanto da intensidade Kerr como da coercividade do filme, ~ 100 Oe, valor esse que permaneceu constante até $\sim 5,6$ ML, a maior espessura investigada. Nessa região, a intensidade Kerr apresentou menor crescimento com o aumento da espessura de Fe.

No limite de filmes ultrafinos, a intensidade do sinal MOKE depende diretamente da espessura do filme ferromagnético, e é essa propriedade que caracteriza o MOKE sensível à superfície (SMOKE) [82]. A espessura crítica que define a fronteira entre o MOKE e o SMOKE depende do comprimento de penetração da luz no meio, sendo tipicamente poucas centenas de Ångstrons.

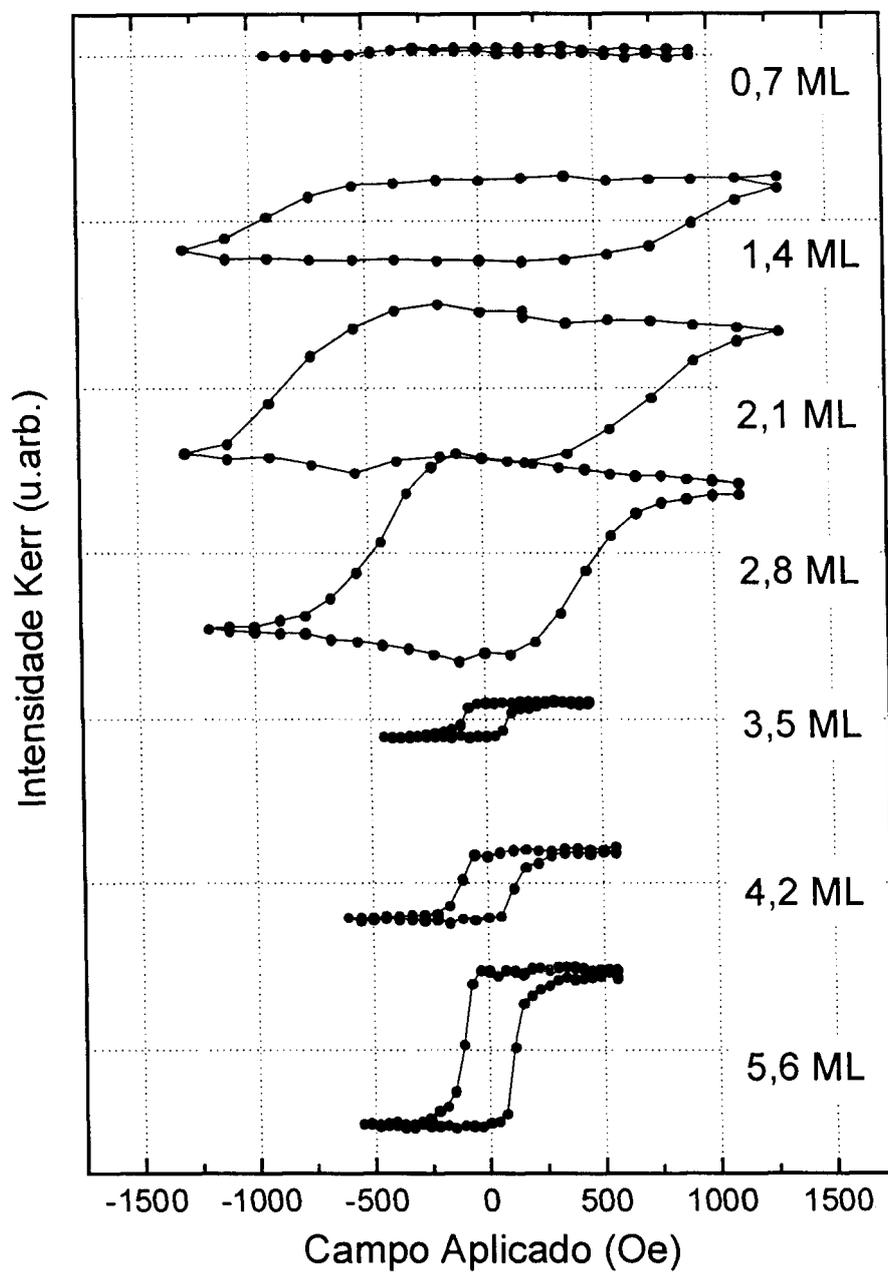


Figura 5.16 – Variação do sinal SMOKE longitudinal obtido em filmes ultrafinos de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 150 K. Essas curvas foram obtidas após a deposição sucessiva de ferro sobre o substrato, mantendo a temperatura da amostra constante.

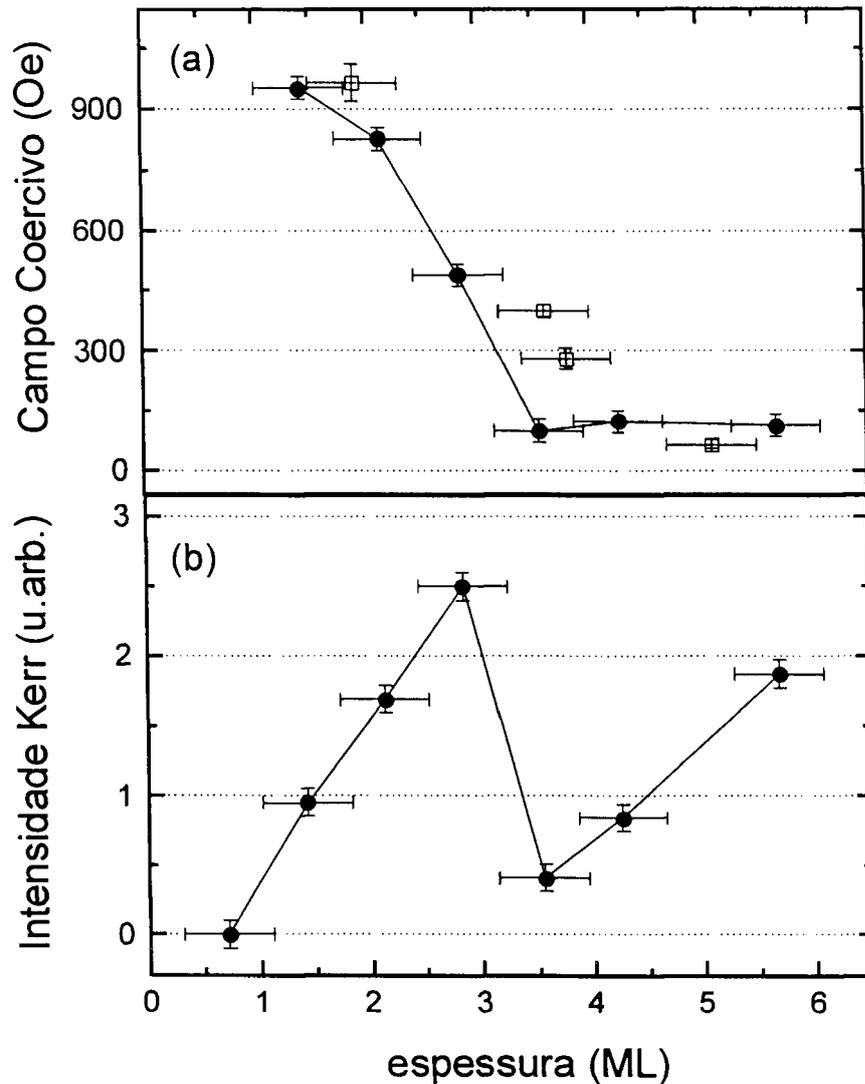


Figura 5.17 – Dependência da intensidade Kerr (a) e do campo coercivo (b) obtidos por SMOKE longitudinal em função da espessura, para os filmes ultrafinos de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 150 K. Em (a), os pontos cheios foram obtidos das medidas apresentadas na figura 5.16, enquanto que os outros pontos são de medidas não apresentadas aqui.

Acima de 3 ML, a forma (quase) quadrada das histereses magnéticas obtidas indica que a direção de magnetização espontânea dos filmes está contida no plano da amostra (anisotropia planar), ou, em outras palavras, que a energia relativa à anisotropia planar (ou anisotropia de forma) supera a energia de anisotropia de superfície (ou anisotropia perpendicular).

A figura 5.17 apresenta a variação da intensidade Kerr e do campo coercivo (H_c) com a espessura do filme de ferro crescido sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 150 K. Os pontos representados por círculos cheios foram obtidos das curvas apresentadas na figura 5.16, enquanto que os outros pontos apresentados no gráfico do campo coercivo (quadrados abertos) foram obtidos de medidas em diferentes filmes de ferro depositados sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, não apresentadas aqui. Acima de ~ 3 ML, embora a intensidade no sinal Kerr aumente linearmente em função da espessura do filme de ferro, os resultados demonstram que nem todas as camadas de ferro contribuem para o sinal Kerr observado, sugerindo a existência de subcamadas (~ 3 ML) não magnéticas. Abaixo da espessura de ~ 3 ML, a diminuição do campo coercivo com o aumento da espessura do filme de ferro é uma indicação de que a energia associada à anisotropia perpendicular diminui em relação à anisotropia planar.

Embora a geometria utilizada seja sensível tanto à componente polar quanto longitudinal da magnetização, não foi possível determiná-las isoladamente. No entanto, como a dependência do sinal Kerr com a componente polar é muito maior do que a dependência com a componente longitudinal (vide eq. 2.36) a redução abrupta da intensidade, a partir de ~ 3 ML, é consistente com uma mudança da anisotropia, de perpendicular para planar, a partir de ~ 3 ML.

Os resultados SMOKE nos sugerem que filmes de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ apresentam magnetização espontânea perpendicular no intervalo de espessuras entre ~ 1 ML e ~ 3 ML, e, a partir dessa espessura, a magnetização espontânea está no plano. **Em outras palavras, o comportamento observado sugere que o sistema Fe/ $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ crescido a 150 K sofre reorientação de spins para uma espessura de $3,0 \pm 0,3$ ML.** Considerando os erros experimentais na determinação de espessuras de filmes ultrafinos, esse valor está em acordo com o valor apontado por *Macedo et al.* ($2,5$ ML) para a reorientação de spins em filmes de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 150 K [55], bem como com os resultados LMDAD apresentados a seguir.

As mudanças no magnetismo dos filmes de ferro crescidos sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 150 K, acima apontadas, estão diretamente correlacionadas a uma transformação estrutural observada a partir de ~ 2 ML, como determinado por RHEED e LEED. A correlação entre a estrutura e o magnetismo observado nos filmes ultrafinos de ferro crescido sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ é o tema central do nosso estudo e será abordado no próximo capítulo.

5.4.2. Medidas de dicroísmo linear magnético em fotoemissão

Durante o período deste trabalho, executamos ainda, na linha TGM do LNLS, em Campinas, o estudo, por dicroísmo linear magnético na distribuição angular dos fotoelétrons (LMDAD), do magnetismo de filmes ultrafinos de ferro crescidos *in situ*, nas mesmas condições aqui descritas, sobre diferentes substratos *fcc*, a saber, Cu(100), Cu₃Au(100) e Cu₈₄Al₁₆(100). Embora o objetivo de tais experimentos tenha sido investigar a influencia do volume atômico no momento magnético do Fe- γ , tendo em vista previsões do aumento do mesmo com volume crescente [7 - 16], como ilustrado na figura 1.3 (em experimentos LMDAD realizados nas mesmas condições experimentais, a largura em energia da assimetria magnética, definida como a separação em energia dos dois picos da curva, i.e., o “*magnetic splitting*”, como mostrado na figura 1.6, é proporcional ao momento magnético [97]), esse estudo envolveu medidas de Fe/Cu₈₄Al₁₆(100), que fazem, portanto, parte do contexto desta tese, e que serão aqui apresentadas e discutidas.

A figura 5.18 apresenta os resultados de LMDAD para filmes de ferro crescidos a 160 K sobre Cu₈₄Al₁₆(100), obtidos também a 160 K, utilizando fótons de 170 eV e uma montagem (manipulador e eletromagneto) adaptada ao sistema de UHV do Laboratório de Física de Superfícies do IFGW / UNICAMP, e a linha TGM (“toroidal grating monochromator”) do LNLS. São apresentadas curvas de fotoemissão magnética para a linha $3p$ do Fe, bem como as respectivas assimetrias LMDAD. Filmes com espessura de até ~ 3 ML não apresentaram qualquer sinal de dicroísmo magnético. Uma vez que tais experimentos são sensíveis apenas à ordem magnética no plano da amostra [97, 98], fica clara a ausência de ordem ferromagnética no plano da amostra, em acordo com os resultados anteriores de Macedo e colaboradores [55].

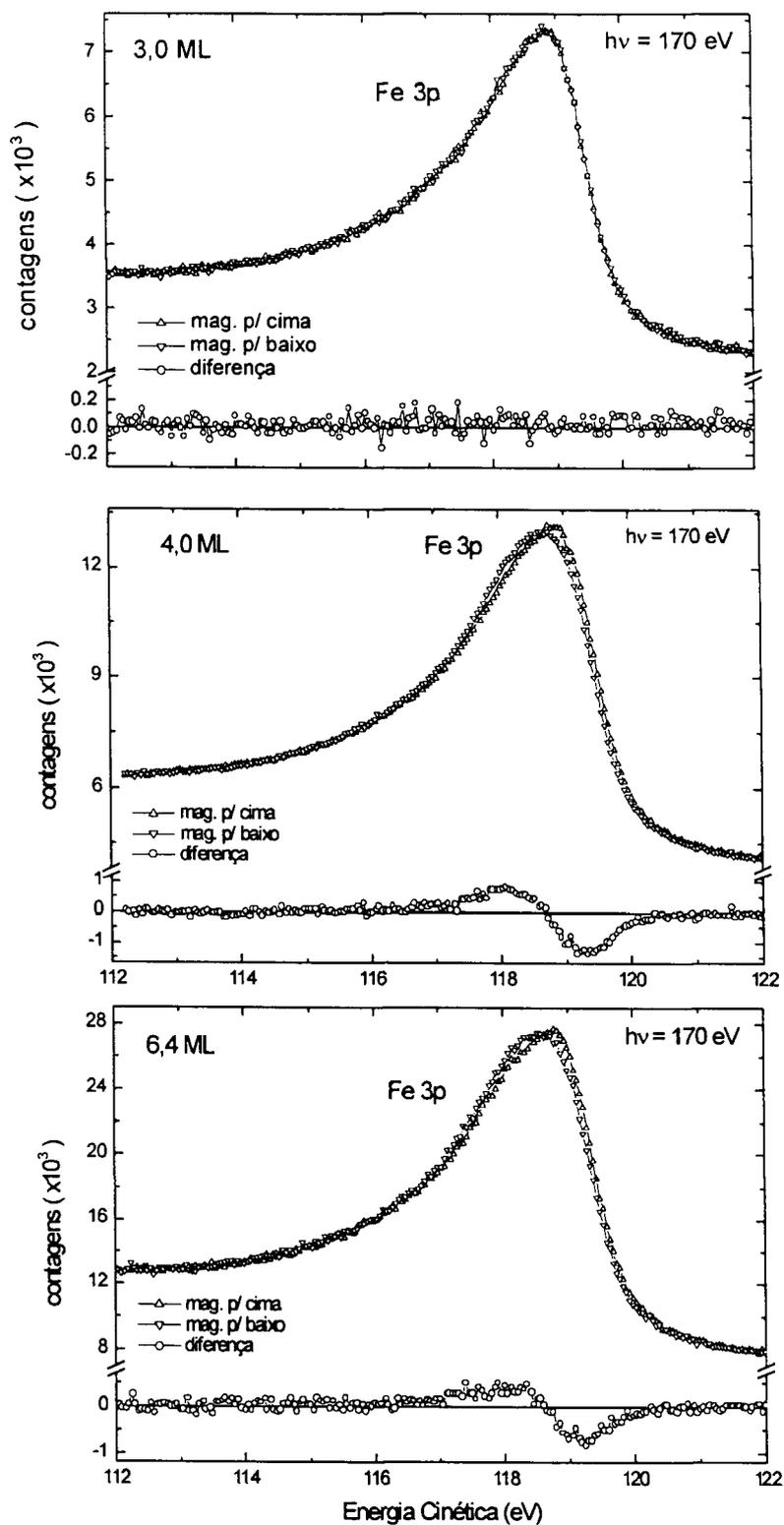


Figura 5.18 – Espectros de fotoemissão da linha Fe 3p nos filmes de Fe/Cu₈₄Al₁₆(100) depositados a 160 K, com o campo externo aplicado no plano da amostra, em direções opostas (para cima e para baixo), excitados por radiação síncrotron de 170 eV.

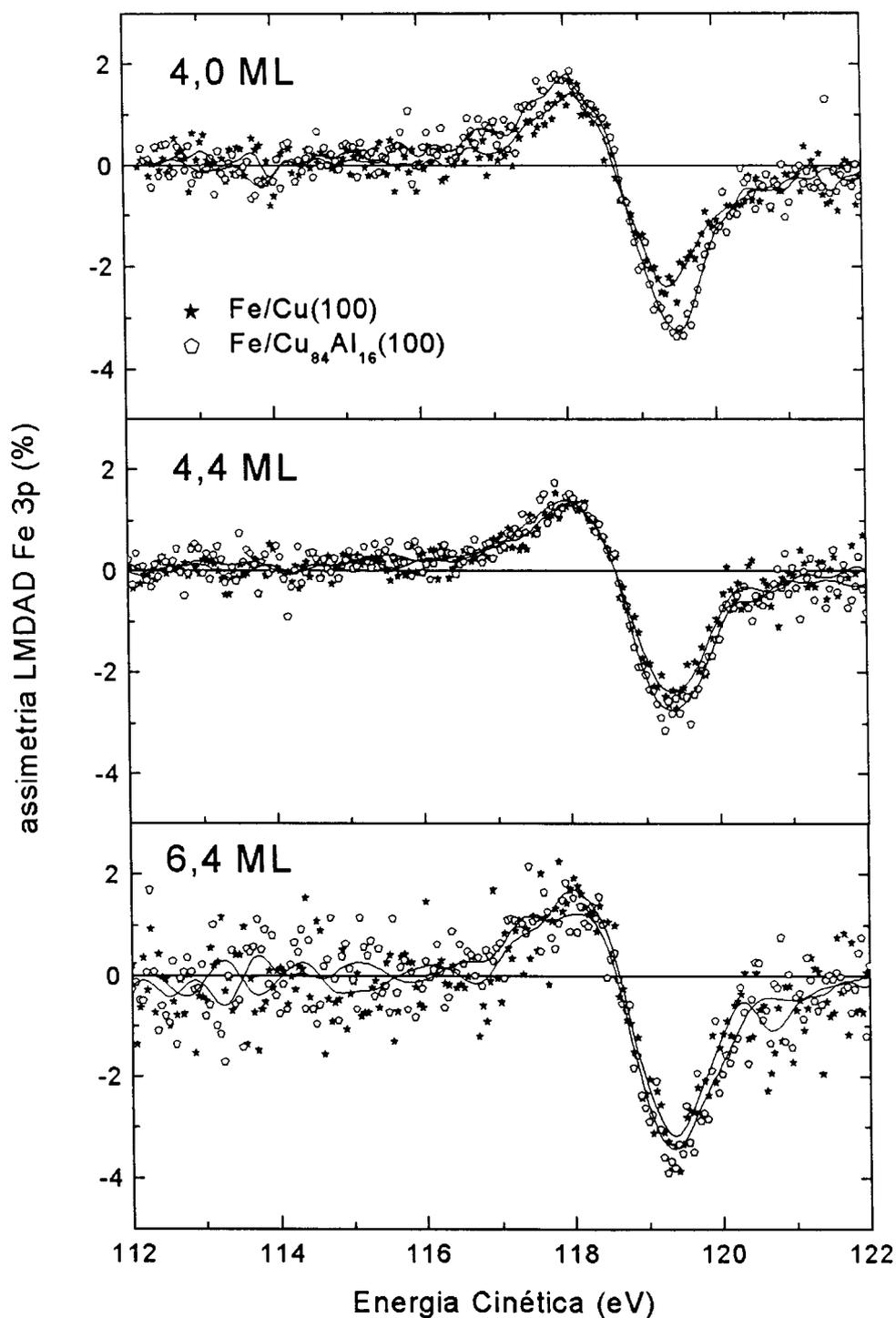


Figura 5.19 – Curvas de assimetria LMDAD na linha de fotoemissão Fe 3p, obtida com radiação síncrotron $h\nu = 170$ eV, para os filmes de ferro crescidos sobre Cu(100) e Cu₈₄Al₁₆(100), com espessura final de 4,0; 4,4; 6,4 e 6,6 ML, como indicado ao lado de cada curva. Os filmes foram depositados e medidos à temperatura de 160 K. Os pontos experimentais são indicados por estrelas cheias [Fe/Cu(100)] e pentágonos vazados [Fe/Cu₈₄Al₁₆(100)]. As linhas contínuas resultam de uma operação de suavização matemática nos dados experimentais.

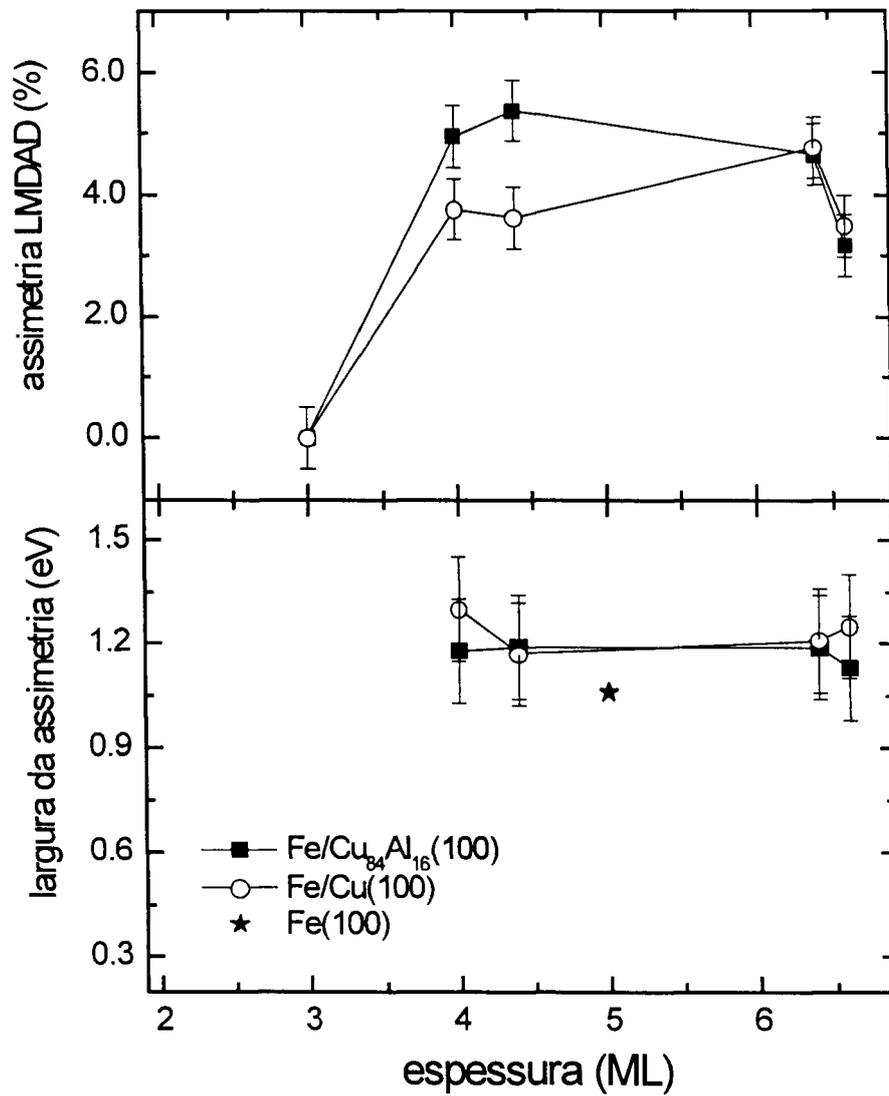


Figura 5.20 – Dependência da intensidade e da largura em energia da assimetria LMDAD do pico 3p do Fe com a espessura, para filmes ultrafinos de Fe crescidos sobre Cu(100) e Cu₈₄Al₁₆(100) à temperatura de 160 K. As linhas contínuas são um guia para os olhos.

Na figura 5.19, esses resultados são comparados com as assimetrias LMDAD obtidas de filmes de Fe de mesma espessura depositados simultaneamente sobre Cu(100). A largura em energia e a amplitude da assimetria magnética LMDAD para a linha 3p do Fe, determinadas a partir das curvas, como as acima colocadas, para as diferentes espessuras de Fe sobre Cu(100) e $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ a 160 K, são mostradas na figura 5.20. Lembrando que, para uma mesma geometria de medida, a largura da assimetria LMDAD é proporcional ao momento magnético, esses resultados indicam que, dentro da resolução experimental obtida, os átomos dos filmes de Fe crescidos sobre Cu(100) e sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ apresentam momento magnético atômico equivalentes.

O valor da largura em energia da assimetria LMDAD para a linha de fotoemissão Fe 3p obtido para a superfície de um monocristal de Fe(100) por Rossi e colaboradores foi de $1,06 \pm 0,01$ eV [97]. Este valor é representado pela estrela na figura 5.20 (a barra de erro é menor do que o tamanho da figura que representa o ponto experimental). Os valores obtidos para a largura da assimetria LMDAD dos filmes de Fe sobre Cu(100) e $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ são maiores do que o valor obtido para superfície do Fe(100). No entanto, como estes resultados estão contidos na região abrangida pelo erro experimental, a comparação entre esses valores é imprecisa.

Portanto, estes resultados de LMDAD confirmaram o ferromagnetismo no plano de filmes de Fe sobre $\text{Fe}/\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ com espessuras maiores do que ~ 3 ML, mas não nos permitiram comparar com precisão o momento magnético de $\text{Fe}/\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ com o observado para uma superfície de Fe(100) e mesmo para Fe/Cu(100). **Devemos ainda enfatizar que tais experimentos representaram as primeiras medidas de dicroísmo linear magnético em fotoemissão realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.**

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

Os resultados apresentados no capítulo anterior, sobre a estrutura, isto é, a dependência do parâmetro de rede no plano e da distância interplanar média com a espessura e a temperatura de preparação dos filmes de Fe crescidos sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, bem como as correlações com propriedades magnéticas observadas para os mesmos, são discutidos a seguir.

O crescimento do ferro **depositado à temperatura ambiente** pode ser dividido em dois regimes diferentes, delimitados pela espessura crítica t_c de ~ 10 ML. Para o regime de espessuras abaixo de 10 ML, os resultados sumarizados nas figuras 5.8 e 5.15 demonstram que o ferro apresenta parâmetro de rede no plano e a distância interplanar média ligeiramente contraídos em relação ao substrato de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$. Para $\sim 6,2$ ML Fe, por exemplo, determinamos um volume atômico de $11,73 \text{ \AA}^3$ e a razão de deformação tetragonal (c/a) igual a 0,98. Esse volume atômico é compatível com o valor esperado para a fase Fe- γ , o que sugere que as camadas atômicas de Fe depositadas sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, até a espessura de ~ 10 ML, adotam estrutura cúbica de face centrada (Fe- γ) ligeiramente distorcida ($c/a \neq 1$), chamada de “fcc-like” (“face-centered cubic”) ou “fct” (“face-centered tetragonal”).

Do ponto de vista do magnetismo, esses filmes não apresentaram ferromagnetismo no plano, como visto por SMOKE longitudinal a 160 K, em acordo com o observado nas medidas de LMDAD [55]. Esses resultados estão ainda em acordo com o observado por espectroscopia Mössbauer em filmes de 5 ML Fe/ $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ depositados à temperatura ambiente, e medidos à 35 K e 300 K [112]. Devido à dificuldade de acesso a tais resultados, esses espectros Mössbauer são apresentados na figura 6.1. Para 5 ML de $^{57}\text{Fe}/\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura ambiente, tais resultados confirmam a existência de Fe- γ (singleto) e de um dubleto correspondendo a $\sim 1,2$ ML de Fe na interface Fe/substrato. O filme é paramagnético à RT e apresenta ordenamento antiferromagnético abaixo de ~ 35 K, resultado que é compatível com o observado para precipitados coerentes de Fe fcc em matriz de $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ [4].

Para os valores do volume atômico e da razão c/a aqui obtidos, resultados de cálculos de estrutura de bandas indicam que o Fe fcc deve se apresentar no estado

antiferromagnético [15]. Resultados teóricos publicados muito recentemente já consideram o Fe fcc sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, o substrato aqui utilizado ($\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$), e indicam que o ferro sobre esse substrato deve ter, como configuração energética mais favorável, um ordenamento em bicamadas acopladas ferromagneticamente ($\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) [111].

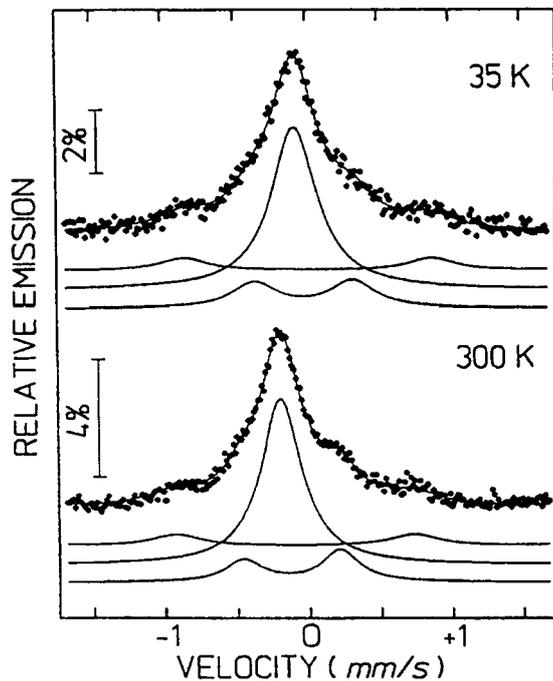


Figura 6.1 – Resultados Mössbauer para 5 ML de ^{57}Fe depositado sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ à temperatura ambiente e medidos à 35 K e 300 K, obtidos por *Schatz* [112]. O singleto e o dubletos utilizados para ajustar o espectro Mössbauer correspondem à fase Fe- γ ($\Gamma = 0.32 \pm 0.02$ mm/s e $\delta = -0.09 \pm 0.02$ mm/s, medidos à 300 K) e à interface filme/substrato ($\Gamma = 0.32 \pm 0.02$ mm/s, $\delta = 0.02 \pm 0.01$ mm/s e $\Delta E_Q = 0.67 \pm 0.02$ mm/s). Os picos em $-0,9$ e $+0,7$ mm/s não devem ser considerados pois são devido ao Fe- α no porta-amostra.

A partir da espessura crítica de ~ 10 ML, observa-se um progressivo aumento do parâmetro de rede no plano, atingindo, para 13 ML de Fe, uma expansão de 7% em relação ao substrato (figura 5.8). A distância interplanar média também aumenta e, para ~ 13 ML, é 11% maior do que o valor medido para o substrato (figura 5.15). As modificações estruturais observadas sugerem que o ferro, a partir de 10 ML, passa a sofrer uma transformação estrutural, indo de uma estrutura muito próxima a fcc(100) para uma estrutura muito próxima à bcc(110), como o observado para Fe/Cu(100).

Em relação ao modo de crescimento dos filmes depositados a RT, os resultados RHEED (oscilações de intensidade e de largura das linhas) sugerem que o Fe cresce camada por camada sobre o $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, sem alteração considerável da rugosidade em relação àquela observada na superfície limpa do substrato.

Para **deposição à baixa temperatura** (160 K), os resultados aqui obtidos demonstram que o comportamento dos filmes de Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ é significativamente diferente daquele observado na preparação à temperatura ambiente. No regime inicial, limitado a apenas ~ 2 ML, observou-se que a morfologia original não é conservada. O progressivo aumento da largura de linha da difração RHEED (figura 5.9) sugere um significativo aumento da rugosidade média da superfície. O parâmetro de rede no plano e a distância interplanar média do ferro permanecem inalterados em relação ao valor apresentado pelo substrato (figuras 5.5 e 5.15), resultando, nesse regime inicial, num crescimento pseudomórfico do Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, com volume atômico de 12.12 \AA^3 e razão c/a unitária. A partir dessa espessura crítica de 2 ML, há o início da transformação estrutural do Fe, passando de uma estrutura fcc(100) para uma estrutura similar à bcc(110), caracterizada pelo aumento progressivo tanto do parâmetro de rede no plano quanto da distância interplanar média, como acima discutido.

No que se refere às propriedades magnéticas, os resultados aqui obtidos por SMOKE longitudinal e/ou por LMDAD demonstram que acima de ~ 3 ML, os filmes de Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ depositados à 160 K são ferromagnéticos e com magnetização espontânea no plano. Os resultados SMOKE mostrados na figura 5.17 sugerem ainda que até 3 ML, os filmes de Fe/ $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ são ferromagnéticos e com anisotropia perpendicular de spins. O aparecimento de magnetização no plano acima de 3 ML de Fe está indubitavelmente ligado ao início da transformação estrutural dos filmes de Fe, de fcc(100) para bcc(110). Esses resultados são consistentes com os resultados anteriores de *Macedo et al.* [55] e com resultados Mössbauer obtidos por *Schatz e Keune* para 4 ML $^{57}\text{Fe}/\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ depositados à 160 K [112].

Trabalho muito recente publicado por *Kang et al.* sobre filmes finos de Fe crescidos à temperatura ambiente sobre $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}(100)$, substrato fcc que apresenta parâmetro de rede de $3,66 \text{ \AA}$, praticamente idêntico aquele do $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}$, mostra resultados estruturais bastante similares aos aqui observados. Quanto às propriedades magnéticas, ao contrário de nossos resultados, observaram ferromagnetismo nos filmes depositados à temperatura ambiente (perpendicular para espessuras menores do que ~ 2 ML e no plano acima dessa espessura). A comparação desses resultados mostra que não apenas o volume atômico, mas também a química de interface tem grande influência no magnetismo de filmes ultrafinos de Fe sobre substratos fcc [113].

Consideremos agora os efeitos do recozimento até a temperatura ambiente sobre a distância interplanar média dos filmes de ferro depositados a 160 K. Como apresentado na figura 5.15, tal tratamento térmico provoca clara contração dos filmes, resultando em distâncias interplanares médias iguais aquelas apresentada por filmes depositados a RT. Tal alteração na estrutura nos sugere que, pelo menos até a espessura de 5,6 ML de Fe (a maior espessura de filme submetido ao recozimento), a transformação fcc \rightarrow bcc ainda é incompleta e meta-estável. Além de uma possível influência na morfologia do filme, o recozimento de Fe/Cu₈₄Al₁₆(100) até a temperatura ambiente pode promover a interdifusão de elementos de liga (Cu e Al) na interface Fe-substrato [55]. É possível que tal efeito induza um relaxamento da rede na interface e a uma menor espessura efetiva do filme de ferro puro, contribuindo para o favorecimento da estrutura fcc(100).

Em conclusão, neste trabalho investigamos as propriedades estruturais e magnéticas de filmes ultrafinos de Fe crescidos sobre Cu₈₄Al₁₆(100) a duas temperaturas diferentes, 300 K e 160 K. Os filmes depositados à temperatura ambiente crescem sobre o Cu₈₄Al₁₆(100) com estrutura cúbica de face centrada, e com pequena distorção tetragonal até uma espessura crítica de \sim 10 ML. Nessa fase estrutural, até temperaturas tão baixas quanto 150 K, os filmes de ferro apresentam ausência de ordem ferromagnética no plano. A partir de 10 ML de Fe, há o início de uma transformação estrutural de fcc(100) para bcc(110), similar ao já observado para o sistema Fe/Cu(100). No caso da deposição a 160 K, observamos que o crescimento do ferro sobre o Cu₈₄Al₁₆(100) é pseudomórfico até uma espessura de \sim 2 ML. A partir daí, inicia-se uma transformação estrutural muito pronunciada. Tais mudanças coincidem com aquelas observadas nos filmes depositados à temperatura ambiente, isto é, a estrutura dos filmes de ferro evolui de fcc(100) distorcida para uma bcc(110). Nossos resultados mostram que os filmes de ferro crescidos e mantidos a 160 K apresentam inicialmente anisotropia magnética perpendicular e uma transição de reorientação de spins, para anisotropia planar, a partir de \sim 3,5 ML. *Essa reorientação de spins está claramente conectada à transformação estrutural acima descrita.* Os resultados aqui obtidos estão sumarizados de forma esquemática na tabela 6.1, abaixo.

Tabela 6.1 – Fases estruturais e magnéticas do Fe/Cu₈₄Al₁₆(100) depositado à 160K e 300K.

Fases estruturais do Fe sobre Cu ₈₄ Al ₁₆ (100)		
Temperatura de deposição	Temperatura ambiente (300 K)	
Espessura crítica (t _c)	~10 ML	
Regime	Espessura < t _c	Espessura > t _c
Estrutura	fcc(100)	bcc(110)
Modo de crescimento	Camada por camada (2D)	Por ilhas (3D)
Parâmetro de rede no plano ^a (a _L)	-0,3 % (@ 6,2 ML)	7 % (@ 13 ML)
Distância interplanar média ^b (a _⊥)	-2,8 % (@ 6,2 ML)	11 % (@ 13 ML)
Volume atômico estimado ^c (Å ³)	11,73 (@ 6,2 ML)	11,33 (@ 13 ML)
Ordem magnética ^d	NM / AF ^e	(FM, no plano)
Temperatura de deposição	Baixa temperatura (160 K)	
Espessura crítica (t _c)	~2 ML	
Regime	Espessura < t _c	Espessura > t _c
Estrutura	fcc(100)	bcc(110)
Modo de crescimento	misto (2D e 3D)	Por ilhas (3D)
Parâmetro de rede no plano ^a (a _L)	0 % (@ 1,9 ML)	8,2 % (@ 5,6 ML)
Distância interplanar média ^b (a _⊥)	-0,3 % (@ 1,9 ML)	7,8 % (@ 5,6 ML)
Volume atômico estimado ^c (Å ³)	12,12 (@ 1,9 ML)	11,15 (@ 5,6 ML)
Ordem magnética ^{d, f}	FM, perpendicular	FM, no plano

a) Variação relativa do parâmetro de rede no plano em relação ao valor do substrato (3,65 Å)

b) Variação da distância interplanar média em relação ao valor do substrato (1,825 Å)

c) Volume atômico calculado como : $v_a = v_p/n$, onde v_p é o volume da célula primitiva e n o número de átomos na célula primitiva, sendo que $n = 2$ (4) se a estrutura é bcc (fcc).

d) AF = antiferromagnetismo, FM = ferromagnetismo, NM = não-magnético.

e) Ordenamento antiferromagnético presumivelmente observável para $T < \sim 35K$ [112].

f) A espessura em que se observa a reorientação de spins é ~3 ML, valor um pouco maior do que a espessura crítica que define o início da transformação estrutural.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Wuttig, B. Feldmann, T. Flores, Surf. Sci. **331-333** (1995) 659.
- [2] T. Takahashi, W. A. Bassett, Science **145** (1964) 483.
- [3] J. B. Newkirk, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. **209** (1957) 1214.
- [4] W. A. A. Macedo, Tese de Doutorado, Universidade de Duisburg, Alemanha 1988; W. Keune et al., Physica B **39** (1989) 269.
- [5] W. A. Jesser, J. W. Matthews, Philos. Mag. **15** (1967) 1097; **17** (1968) 595.
- [6] J. Kübler, Phys. Lett. **81A** (1981) 81.
- [7] C. S. Wang, B.M. Klein, H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1852.
- [8] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, K. Schwarz, P. Mohn, Phys. Rev. **B 34** (1986) 1784.
- [9] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, J. Kübler, Phys. Rev. **B 39** (1989) 6957.
- [10] T. Kraft, P.M. Marcus, M. Scheffler, Phys. Rev. **B 49** (1994) 11511.
- [11] D. Guenzburger, D. E. Ellis, Phys. Rev. **B 51** (1995) 12519.
- [12] T. Asada, S. Blügel, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 507.
- [13] Y. Zhou, W. Zhang, L. Zhong, X. Nie, D.-S. Wang, J. Magn. Magn. Mat. **167** (1997) 136.
- [14] E. G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, J. Magn. Magn. Mat. **198-199** (1999) 551; J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) L35.
- [15] P.M. Marcus, V.L. Moruzzi, S.-L. Qiu, Phys. Rev. **B 60** (1999) 369.
- [16] H. C. Herper, E. Hoffmann, P. Entel, Phys. Rev. **B 60** (1999) 3839.
- [17] S. H. Lu, J. Quinn, D. Tian, F. Jona, P. M. Marcus, Surf. Sci. **209** (1989) 364; H. A. Hoff, G.L. Waytena, J.W. Glesener, V.G. Harris, D.P. Pappas, Surf. Sci. **326**(1995)252.
- [18] C. Liu, E.R. Moog, S.D. Bader, J. Appl. Phys. **64** (1988) 5325; Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2422.
- [19] M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann, F. Meier, D. Pescia, J. Appl. Phys. **64** (1988) 5321.
- [20] W. A. A. Macedo and W. Keune, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 475.
- [21] D.P Pappas, K.-P. Kämper, H. Hopster, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 3179;
- [22] D.P Pappas, K.-P. Kämper, B.P. Miller, H. Hopster, D.E. Fowler, A.C. Luntz, C.R. Brundle, Z.-X. Shen, J. Appl. Phys. **69** (1991) 5209.
- [23] W. A. A. Macedo, W. Keune, R. D. Ellerbrock, J. Magn. Magn. Mat. **93** (1991) 552.
- [24] J. Thomassen, F. May, B. Feldmann, M. Wuttig and H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3831.

- [25] K. Kalki, D. D. Chambliss, K. E. Johnson, R. J. Wilson, S. Chiang, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 18344.
- [26] Dongqi Li, M. Freitag, J. Pearson, Z.Q. Qiu, S.D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3112.
- [27] N. Memmel, Th. Detzel, *Surf. Sci.* **307-309** (1994) 490.
- [28] A. Schatz, S. Dunkhorst, S. Lingnau, U. von Hörsten, W. Keune, *Surf. Sci.* **310** (1994) L595.
- [29] R. D. Ellerbrock, A. Fuest, A. Schatz, W. Keune, R.A. Brand, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3053.
- [30] M. Wuttig, B. Feldmann, *Surf. Sci.* **282** (1993) 237.
- [31] M. Wuttig, B. Feldmann, J. Thomassen, F. May, H. Zillgen, A. Brodde, H. Hannemann, H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **291** (1993) 14.
- [32] H. Zillgen, B. Feldmann, M. Wuttig, *Surf. Sci.* **321** (1994) 32.
- [33] S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen, M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 765.
- [34] P. Bayer, S. Müller, P. Schmailzl, K. Heinz, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 17611.
- [35] P. Schmailzl, K. Schmidt, P. Bayer, R. Döll, K. Heinz, *Surf. Sci.* **312** (1994) 73.
- [36] S. Müller, P. Bayer, A. Kinne, P. Schmailzl, K. Heinz, *Surf. Sci.* **322** (1995) 21.
- [37] S. Müller, P. Bayer, A. Kinne, C. Reischl, R. Metzler, K. Heinz, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 723.
- [38] K. Heinz, S. Müller, P. Bayer, *Surf. Sci.* **337** (1995) 215; *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 942.
- [39] W. Keune, A. Schatz, R. D. Ellerbrock, A. Fuest, K. Wilmers, R. A. Brand, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 4265.
- [40] M. Zharnikov, A. Dittschar, W. Kuch, C. M. Schneider, J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4620.
- [41] A. Berger, B. Feldmann, H. Zillgen, M. Wuttig, *J. Magn. Magn. Mat.* **183** (1998) 35.
- [42] A. Schatz, W. Keune, *Surf. Sci.* **440** (1999) L841.
- [43] H. Jenniches, J. Shen, C. V. Mohan, S. S. Monoharan, J. Barthel, P. Ohresser, M. Klua, J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1196.
- [44] M. Weinelt, H. Baier, S. Schwarz, Th. Fauster, *Surf. Sci.* **454-456** (2000) 746.
- [45] R. Rochow, C. Carbone, Th. Dodt, F. P. Johnen, E. Kisker, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 3426.
- [46] D. Tillman and E. Kisker, *Solid State Commun.* **100** (1996) 415.
- [47] D. J. Keavney, D. F. Storm, J. W. Freeland, I. L. Grigorov, J. C. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 4531.

- [48] F. Baudelet, M.-T. Lin, W. Kuch, K. Meinel, B. Choi, C. M. Schneider, J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12563.
- [49] M.-T. Lin, J. Shen, J. Giergiel, W. Kuch, H. Jenniches, M. Klaua, C. M. Schneider, J. Kirschner, *Thin Solid Films* **275** (1996) 99.
- [50] M.-T. Lin, J. Shen, W. Kuch, H. Jenniches, M. Klaua, C. M. Schneider, J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 5886.
- [51] M.-T. Lin, J. Shen, W. Kuch, H. Jenniches, M. Klaua, C. M. Schneider, J. Kirschner, *Surf. Sci.* **410** (1998) 290.
- [52] B. Feldmann, B. Schirmer, A. Sokoll, M. Wuttig, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 1014.
- [53] B. Schirmer, B. Feldmann, M. Wuttig, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 4984.
- [54] W. A. A. Macedo, F. Sirotti, A. Schatz, D. Guarisco, G. Panaccione and G. Rossi, *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181** (1998) 1262.
- [55] W. A. A. Macedo, F. Sirotti, G. Panaccione, A. Schatz, W. Keune, W. N. Rodrigues, G. Rossi, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11534.
- [56] M. Prutton, *Introduction to Surface Physics*, Oxford UP, Oxford, 1994.
- [57] M. P. Seah e W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1** (1979) 2; D. Briggs e M. P. Seah, *Practical Surface Analysis v.1*, John Wiley, Chichester, 1990.
- [58] D. J. O'Connor, B. A. Sexton e R. St. C. Smart (eds), *Surface Analysis Methods in Materials Science*, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [59] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [60] D. P. Woodruff e T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science 2nd Ed.*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [61] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, 1992.
- [62] J. W. Matthews, *J. Vac. Sci. Tech.* **12** (1975) 126.
- [63] J. J. Harris, B. A. Joyce, P. J. Dobson, *Surf. Sci.* **103** (1981) L90.
- [64] C. E. C. Wood, *Surf. Sci.* **108** (1981) L441.
- [65] J. M. Van Hove, C.S.Lent, P.R.Pukite, P.I.Cohen, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 1** (1983) 741.
- [66] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, N. Norton, *Appl. Phys. A* **31** (1983) 1.
- [67] T. Shitara, D. D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave, B. A. Joyce, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6815.
- [68] P. I. Cohen, P. R. Pukite, J. M. Van Hove, C. S. Lent, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 1251.
- [69] D. Papajová, M. Veselý, *Vacuum* **49** (1998) 297.
- [70] P. J. Dobson, B. A. Joyce, J. H. Neave, J. H. Neave, *J. Cryst. Growth* **81** (1987) 1.

- [71] J. Zhang, J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce, *Appl. Phys. A* **42** (1987) 317.
- [72] S. Clarke, D. D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2235; *Phys. Rev B* **36** (1987) 9312.
- [73] J. Sudijono, M. D. Johnson, C. W. Snyder, M. B. Elowitz, B. G. Orr, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2811.
- [74] S. L. Dudarev, D. D. Vvedensky, M. J. Whelan, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 14525.
- [75] U. Korte, P. A. Maksym, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2381.
- [76] S. L. Dudarev, D. D. Vvedensky, M. J. Whelan, *Surf. Sci.* **324** (1995) L355.
- [77] Y. Horio, A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **298** (1993) 261.
- [78] W. Braun, L. Däweritz, K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4935.
- [79] C. J. Davisson, L. H. Germer, *Phys. Rev.* **30** (1927) 705.
- [80] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London, 1974.
- [81] A. Amiri Hezaveh, G. Jennings, D. Pescia, R. F. Willis, K. Prince, M. Surman, A. Bradshaw, *Solid State Comm.* **57** (1986) 329.
- [82] A. Barbier, P. Ohresser, V. da Costa, B. Carriere, J.-p. Deville, Preparation and characterization of $Co(10\bar{1}0)$ surfaces, *Surf. Sci.* **405** (1998) 298.
- [83] J. A. C. Bland, B. Heinrich (eds.), *Ultrathin Magnetic Structures I*, Springer-Verlag, Berlin 1994.
- [84] S. D. Bader, *J. Magn. Magn. Mat.* **100** (1991) 440; Z. Q. Qiu, S. D. Bader, *J. Magn. Magn. Mat.* **200** (1999) 664; idem, *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 1243.
- [85] T. Shinjo, *Surf. Sci. Rep.* **12** (1991) 49.
- [86] T. Shinjo, W. Keune, *J. Magn. Magn. Mat.* **200** (1999) 598.
- [87] F. Sirotti, G. Rossi, *Phys. Rev B* **49** (1994) 15682.
- [88] S. D. Bader, E. R. Moog, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 3729; idem, *Superlattices Microstruct.* **1** (1985) 543.
- [89] G. Metzger, P. Pluvinage, R. Torguet, *Ann. Phys.* **10** (1965) 5;
- [90] R. P. Hunt, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1652.
- [91] J. M. Florczak, E. Dan Dahlberg, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 7520.
- [92] Z. J. Yang, M. R. Scheinfein, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 6810.
- [93] S. D. Bader, J. L. Erskine in *Ultrathin Magnetic Structures II*, J. A. C. Bland, B. Heinrich (eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [94] D. R. Lide (editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, 77th Edition, CRC Press, 1996-1997.

- [95] L. Baumgarten, C. M. Schneider, H. Petersen, F. Schäfers, J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 492.
- [96] Ch. Roth, F. U. Hillebrecht, H. B. Rose, E. Kisker, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3479.
- [97] F. Sirotti, G. Panaccione, G. Rossi, Phys. Rev **B 52** (1995) R17063.
- [98] G. Rossi, F. Sirotti, N. Cherepkov, F. Combet Farnoux, G. Panaccione, Solid State Commun. **90** (1994) 557.
- [99] G. Rossi, G. Panaccione, F. Sirotti, N. A. Cherepkov, Phys. Rev **B 55** (1997) 11483.
- [100] G. Rossi, G. Panaccione, F. Sirotti, S. Lizzit, A. Baraldi, G. Paolucci, Phys. Rev **B 55** (1997) 11488.
- [101] B. T. Thole, G. van der Laan, Phys. Rev. **B 44** (1991) 12424; Phys. Rev. **B 48** (1993) 210; Phys. Rev. **B 49** (1994) 9613.
- [102] G. van der Laan, Phys. Rev. **B 51** (1995) 240; J. Magn. Magn. Mat. **148** (1995) 53.
- [103] N. Cherepkov, Phys. Rev **B 50** (1994) 13813.
- [104] J. G. Menchero, Phys. Rev **B 57** (1998) 993; J. G. Menchero, Tese de doutorado, Universidade da Califórnia em Berkeley, Estados Unidos, 1997.
- [105] N. Mattoso, D. H. Mosca, W. H. Schreiner, I. Mazzaro, S. R. Teixeira, W. A. A. Macedo, **M. D. Martins**, J. Vac. Sci. Technol. **A 16** (1998) 2437.
- [106] C. M. Lepienski, N. Mattoso, D. H. Mosca, W. H. Schreiner, I. Mazzaro, S. R. Teixeira, W. A. A. Macedo, **M. D. Martins**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **522**(1998)457.
- [107] R. J. Baird, T. J. Potter, J. Vac. Sci. Technol. **A 3** (1985) 1371.
- [108] A. Pashusyk, Vacuum **44** (1993) 997.
- [109] L. Zhu, E. Zur Muhlen, D. J. O'Connor in *Proceedings of the 8th Australian Conference on Nuclear Techniques of Analysis*, 1993, Sydney.
- [110] Dongqi Li, J. Keavney, J. Pearson, S. D. Bader, J. Pege, W. Keune, Phys. Rev. **B 57** (1998) 10044.
- [111] M. Friák, M. Šob, V. Vitek, Phys. Rev. **B 63** (2001) 052405.
- [112] A. Schatz, Tese de Doutorado, Universidade de Duisburg, Alemanha, 1996.
- [113] S. S. Kang, W. Kuch, J. Kirschner, Phys. Rev. **B 63** (2001) 024401.

APÊNDICE: ARTIGOS PUBLICADOS

Apresentamos a seguir uma lista de artigos publicados durante o trabalho de tese.

- 1) N. Mattoso, D. H. Mosca, W. H. Schreiner, I. Mazzaro, S. R. Teixeira, W. A. A. Macedo, and **M. D. Martins**
Structural and heteroepitaxy induced by rapid thermal annealing of CaF_2 films on Si(111)
Journal of Vacuum Science and Technology **A 16** (1998) 2437-2441.
- 2) C. M. Lepienski, N. Mattoso, D. H. Mosca, W. H. Schreiner, I. Mazzaro, S. R. Teixeira, W. A. A. Macedo, and **M. D. Martins**
Annealing effects on nanoscratch behavior of CaF_2 thin films growth on Si(111)
Materials Research Society Symposium Proceedings **522** (1998) 457-462.
- 3) J. D. Ardisson, **M. D. Martins**, A. I. C. Persiano, I. Mazzaro, and W. A. A. Macedo,
Structural and magnetic properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$: bulk and thin films
Hyperfine Interaction **C 3** (1998) 417-420.
- 4) **M. D. Martins**, L. H. F. Andrade, P. L. Gastelois, W. A. A. Macedo
Growth, structure, and magnetic properties of Fe monolayers on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$
Journal of Applied Physics **89** (2001) 6680-6682.
- 5) **M. D. Martins** and W. A. A. Macedo
Structural and Magnetic Properties of Fe on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$
Physica Status Solid A **189** (2002) 269-275.
- 6) J. Ebert, M. Ghafari, B. Stahl, H. Hahn, **M. D. Martins**, and W. A. A. Macedo
GMR in Granular CuFe with a Face Centered Tetragonal Structure of Iron.
Physica Status Solid A **189** (2002) 677-684.

Structural change and heteroepitaxy induced by rapid thermal annealing of CaF₂ films on Si(111)

N. Mattoso,^{a)} D. H. Mosca, and W. H. Schreiner

Departamento de Física, Laboratório de Materiais, UFPR, Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba-PR, Brazil

I. Mazzaro

Departamento de Física, Laboratório de Ótica de Raios-X e Instrumentação, UFPR, Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba-PR, Brazil

S. R. Teixeira

Laboratório de Filmes Finos, Instituto de Física, UFRGS, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil

W. A. A. Macedo and M. D. Martins

Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, 30161-970 Belo Horizonte-MG, Brazil

(Received 13 November 1997; accepted 6 March 1998)

In this article we show that heteroepitaxial CaF₂ films can be induced on Si(111) with a rapid thermal anneal. The change from preferentially oriented polycrystals to a single crystal with type-*B* epitaxy is visible by different structural techniques. The x-ray photoelectron spectroscopy results indicate the presence of a reacted layer at the CaF₂/Si interface with a pronounced increase of fluorine atoms at this interface. Transmission electron microscopy results show that big structural changes occur due to the thermal pulse. © 1998 American Vacuum Society.

[S0734-2101(98)07004-3]

I. INTRODUCTION

The heteroepitaxial growth of CaF₂ on Si(111) has recently received much attention due both to fundamental interest and potential technological applications for the future such as very-high-speed integrated circuits (ICs) and optoelectronic devices.

In particular, CaF₂ is a material almost isomorphous to Si. At room temperature the lattice parameter mismatch between these two materials is only of 0.6%. Heteroepitaxial fluoride films grow on Si(111) in two possible orientations. Type-*A* growth occurs when the CaF₂ crystallographic orientation matches that of the substrate, while in type-*B* epitaxy, the orientation is rotated 180° around the surface normal $\langle 111 \rangle$ axis.¹ Ohmi *et al.*² showed that the role of the first layers through a so-called two-step growth method can be very effective for growing rotational twin-free CaF₂ films. The CaF₂/Si interface has attracted several efforts in fundamental research. Tromp and Reuter³ found that a Ca silicide is formed at the CaF₂/Si interface in films deposited at 770 °C. Cho *et al.*⁴ reported on a new method to grow CaF₂ films on Si(111), which exhibit type-*A* epitaxy with good crystalline quality, based on a heating ramp during the initial 5 min of the deposition at low temperatures. The epitaxial growth of CaF₂ at low deposition temperatures indicated that at up to 8 monolayers the type-*A* epitaxy are formed even when submitted to a subsequent thermal annealing at 600 °C for 30 min.² We found only one article about the use of rapid-thermal anneal (RTA) in the deposition of CaF₂ films grown on Si(111).⁵ Singh *et al.*⁵ have reported on films almost free

of tensile planar strain and free of defects employing RTA *in situ* at the deposition. That exploratory work opens some questions about the crystalline structure of annealed films, the reasons for reduced planar strain and defects, as well as details of the CaF₂/Si interface.

In this article we show that a low film deposition temperature, followed by RTA *in situ*, leads to high quality type-*B* epitaxial CaF₂ films on Si(111).

II. EXPERIMENT

The CaF₂ films were deposited by sublimation of CaF₂ with a resistively heated tantalum crucible in a BALZERS UMS 500P ultrahigh vacuum (UHV) machine with a base pressure of 1×10^{-8} mbar. The film thickness was controlled by a quartz crystal microbalance. The nominal thickness for different CaF₂ samples was of 40, 150, and 300 nm and the deposition rate was stabilized at 0.1 nm/s. The substrates, commercial Si(111) wafers cut off-axis by 2.5°, were cleaned by dipping in HF immediately before loading. During deposition the substrates were kept at 300 °C. After deposition some of these samples were annealed *in situ* at 1000 °C for 1 min. The heating during the film deposition and during the flash was accomplished using a halogen lamp located at the back of the Si wafer.

We employed ω -scan rocking curve and asymmetrical χ scan x-ray diffraction geometries using Cu $K_{\alpha 1}$ radiation to characterize the samples, as well as reflectometry measurements with grazing angle reflected x rays to probe the true thickness and interface roughness of the films. The CaF₂ interfaces were investigated *ex situ* with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with Mg K_{α} radiation (1253.6 eV), us-

^{a)}Electronic mail: mattoso@fisica.ufpr.br

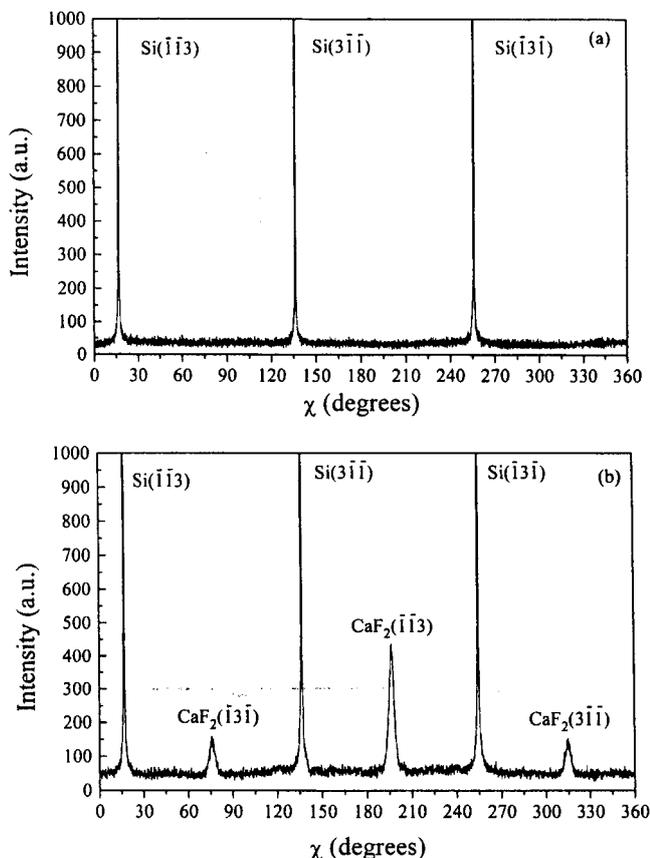


FIG. 1. Asymmetric χ scan of the (311) planes for a 40 nm CaF_2 thin films. (a) Diffraction for the unannealed film. (b) Result for the rapid thermally annealed film. The χ scans were obtained using a (111) channel-cut Ge four crystal monochromator, the radiation having a grazing incidence of 0.8° with respect to the sample plane. The detector was placed fixed at 56° with respect the incident beam and at 79.52° with respect to $\langle 111 \rangle$ direction, where the (311) diffraction is expected. The samples were rotated by 360° to record the signal.

ing an UHV system with a base pressure of 2×10^{-10} mbar and a CLAM2 analyzer at 50 eV pass energy. Depth profiles were investigated using Ar^+ sputtering at 2.75 kV. The morphology and the microstructure of the samples were investigated by transmission electron microscopy (TEM) as well as selected area electron diffraction (SAED), using a JEOL 1200EX-II microscope operating at 120 kV.

III. RESULTS

Figure 1 shows an asymmetric χ scan of the samples probing the (311) diffraction lines of CaF_2 and Si. In Fig. 1(b) the label on the peaks helps to show that the epitaxy of the CaF_2 (40 nm) film with RTA is type B, that is, the lattices of CaF_2 and Si are rotated relatively to the $\langle 111 \rangle$ axis by 180° . For comparison, we show in Fig. 1(a) the χ scan of the sample with the same thickness but without RTA. In this sample the type-B epitaxy is absent.

X-ray reflectivity results are shown in Fig. 2 for both 40 nm samples, with and without RTA. These curves show a large difference in roughness and in the true thickness of CaF_2 films. Qualitatively, the sample with RTA has a more

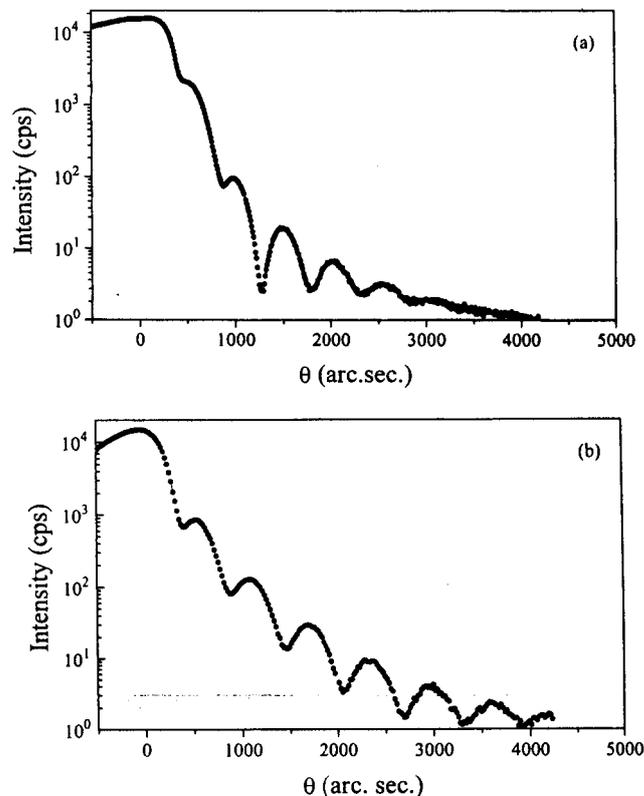


FIG. 2. X-ray reflectivity of 40 nm CaF_2 film deposited on Si(111). (a) Curve reflectivity profile of the sample without RTA while (b) is referent to the sample with RTA. These measurements were performed in a double axis diffractometer using a first crystal monochromator a Si(111) bulk crystal.

abrupt interface as compared to the sample without RTA. The thicknesses were calculated using the spacing between Kiessig fringes.⁶ For the sample with RTA the true thickness is 26.3 ± 0.2 nm, while the sample without RTA is 30.9 ± 0.2 nm. This indicates that at the interface of the sample without RTA much less interdiffusion is present while RTA promotes a strong interdiffusion and probably reactions as well. In addition, x-ray diffraction ω scan results show a very low strain level for the sample without RTA (see Table I). A small broadening of the Si(111) peak observed in ω scans for the 40 nm sample with RTA show that the Si substrate is slightly expanded due to CaF_2 film on the top.

Figure 3 shows the calcium (Ca 2p) XPS spectra of the 40 nm samples with and without RTA near the interface. As the samples have different true thicknesses, as can be seen in

TABLE I. Full width half maximum (FWHM) of the Si(111) line for a wafer of silicon without film, for a 40 nm CaF_2 film without RTA and for a 40 nm CaF_2 film with RTA. The ω scans were performed using a Si(111) bulk crystal as the first crystal monochromator in a double axis diffractometer.

Samples	FWHM (arcsec)
Wafer-Si(111)	11.10
CaF_2 (40 nm)/Si(111) without RTA	11.21
CaF_2 (40 nm)/Si(111) with RTA	14.83

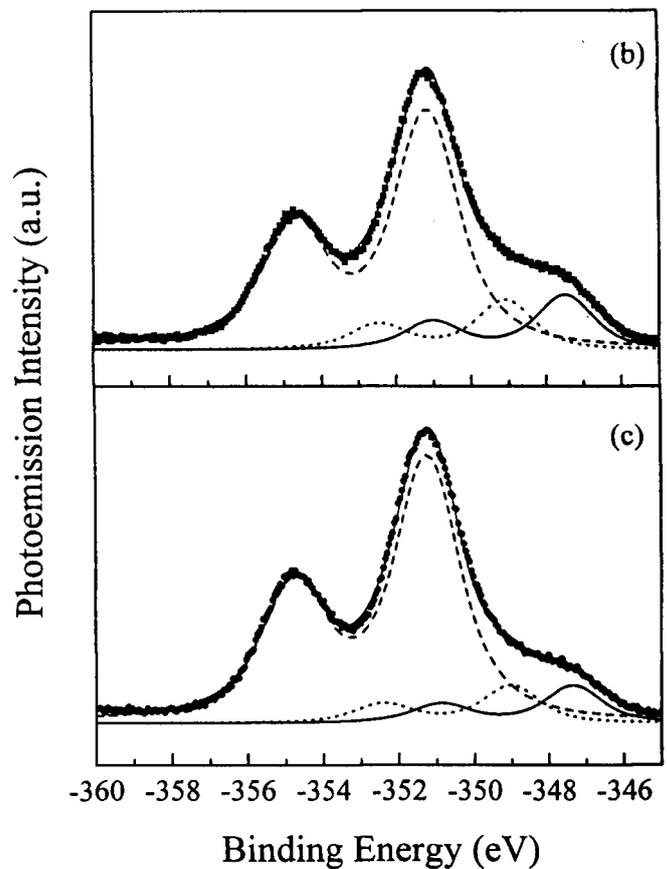
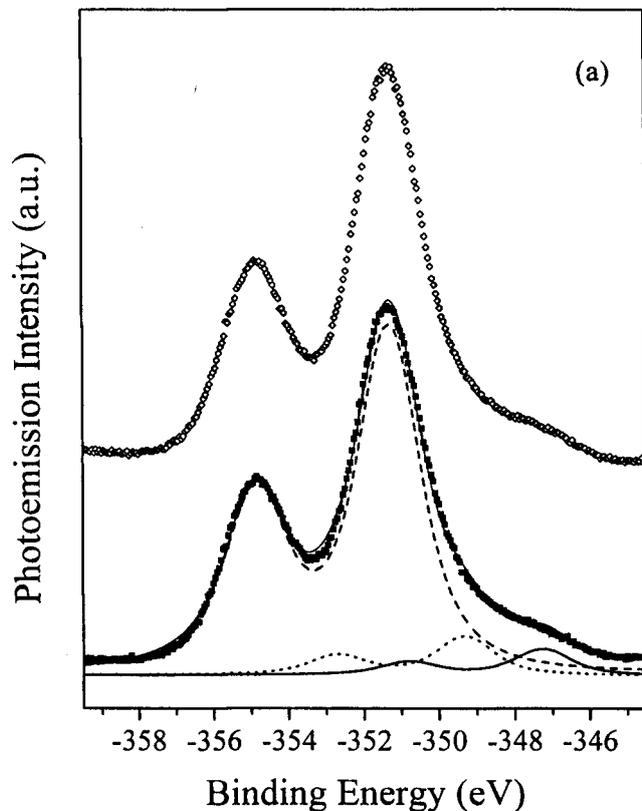


FIG. 3. Deconvoluted XPS spectra of 40 nm CaF_2 films. (a) Ca $2p$ spectra to samples with (○) and without (●) RTA for Ca/Si ratio is equal to 0.80 in both samples. (b) and (c) spectra with Ca/Si ratio equal to 0.24 for samples with and without RTA, respectively. In this figure the dashed line corresponds to Ca-F bonds, the dotted line corresponds to Ca-O bonds and solid line corresponds to Ca-Si bonds.

x-ray reflectivity curves, we adopted the criteria of Hong and Dillingham,⁷ who use the Ca/Si ratio to compare equivalent points in different samples. Figure 3(a) shows the XPS spectra at the same Ca/Si ratio in the samples at a point in front of the CaF_2/Si interface. Both samples present similar spectra with less evidence of bonding between Ca-O and Ca-Si. Using the same criteria, for a point after the CaF_2/Si interface, both the samples present a much more pronounced Ca-Si bonding. Therefore the samples with RTA present relatively 64% more Ca-Si bonds in comparison with the sample without RTA. These results are shown in Figs. 3(b) and 3(c). The depth profile (not shown) reveals that the interdiffusion layer is reduced by 40% in the sample with RTA, relative to the sample without RTA and the presence of 7 at. % Si at the surface of the sample with RTA.

Figure 4 shows the F/Ca ratio obtained by XPS profiling. This ratio increases 48% at the CaF_2/Si interface for the sample with RTA relative to the 40 nm sample without RTA. This indicated that half of Ca-F bonds present at the interface were broken. In contrast, the sample without RTA shows a relative decrease of about 6% at an equivalent point at the interface. This suggest that a fluorine evolution during the deposition of the sample without RTA can be occurring.

Figure 5 shows the TEM results. In the 40 nm sample with RTA [Fig. 5(b)], we find no grains in the otherwise

smooth film. Misfit dislocations along the growth direction are clearly visible and we can estimate a dislocation density of about 10^{10} cm^{-2} . The inset [Fig. 5(f)] shows the SAED of the $10 \mu\text{m}^2$ portion shown in Fig. 5(b) and we see a clear monocrystalline structure. By contrast, Fig. 5(a) shows an

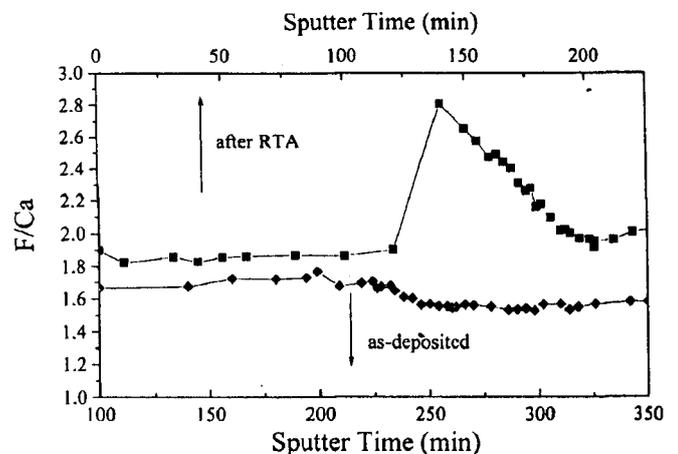


FIG. 4. Ratio of F/Ca concentrations sputter time for 40 nm samples with and without RTA. The top axis corresponds to the sample with RTA (square dots) and the bottom axis corresponds to the sample without RTA (diamond dots).

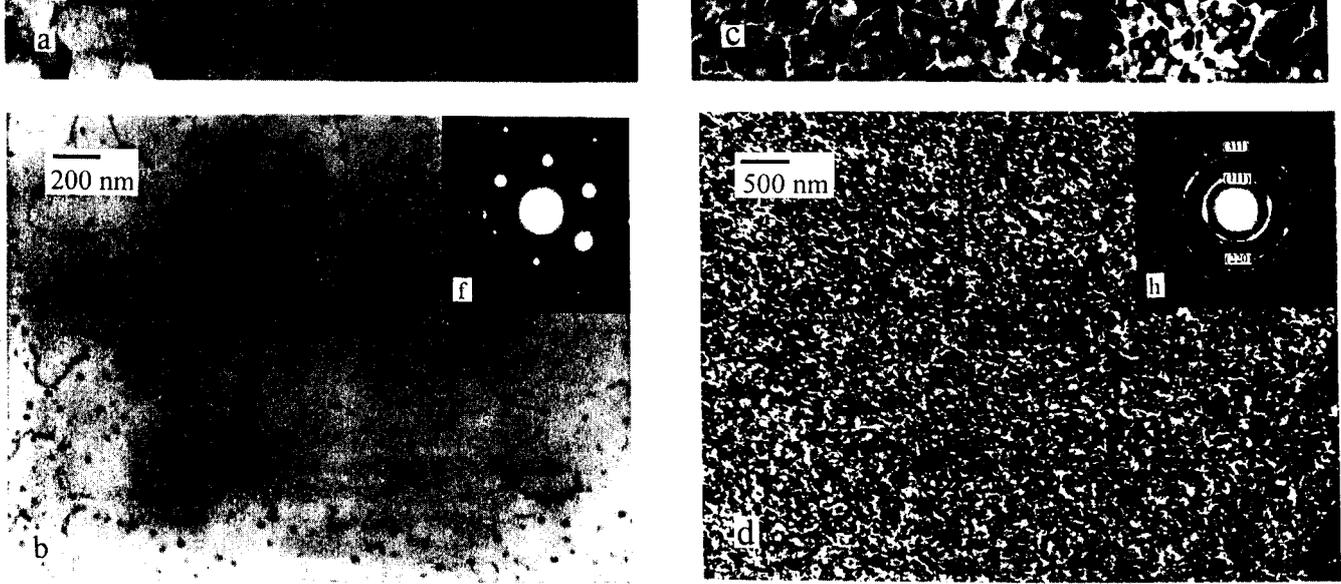


FIG. 5. TEM results for (a) 40 nm sample without RTA, (b) 40 nm sample with RTA, (c) 150 nm sample with RTA, and (d) 300 nm sample with RTA. (e), (f), (g), and (h) are the insets showing the selected area electron diffraction patterns of the main figures, respectively.

average grain size of around 24 nm for the 40 nm film without RTA, evidencing its polycrystalline character. The inset [Fig. 5(e)] shows the SAED of the portion displayed in Fig. 5(a) and we find a clear polycrystalline structure with a (111) texture as evidenced by the rings intensity. For the 150 nm sample with RTA Fig. 5(c) shows a morphology with grains and cracks. The average grain size is around 200 nm and the width of the cracks is of about 17 nm. The SAED of this sample [see Fig. 5(g)] shows fanlike decorated (220) spots. The average-angle value of this decoration is a fan of 9.5° . This angle represents the average angle of rotation between grains, characterizing a mosaic structure. For the 300 nm sample, we observe in Fig. 5(d) grains with an average size of 46 nm and cracks of about 23 nm. The insert, Fig. 5(h), shows the polycrystalline structure without an in-plane texture. Table II shows the dependency of the average grain size with the film thickness.

IV. DISCUSSION

The application of RTA in CaF_2 films grown on Si substrates is well known. Pfeiffer *et al.*⁸ use an *ex situ* RTA to

obtain best quality CaF_2 films on Si(100). Singh *et al.*⁵ have shown that best results are obtained when RTA is applied *in situ* at the deposition, i.e., without vacuum break, to CaF_2 films deposited on Si(111) at room temperature. Cho *et al.*⁴ applied a thermal ramp in the first stage of the deposition, leading to a better quality of CaF_2 films compared to those obtained at low deposition temperatures. In our case, the samples are grown at 300°C and after that they are submitted to RTA *in situ* at 1000°C for 1 min by a halogen lamp situated at the back side of Si substrates. This characteristic RTA promotes a thermal pulse from the substrate to

TABLE II. Average grain size of CaF_2 films with and without RTA. The values of grain size were obtained by TEM micrographs and the thickness are nominal values used in the deposition.

Sample	Average grain size (nm)
$\text{CaF}_2(40 \text{ nm})/\text{Si}(111)$ without RTA	24
$\text{CaF}_2(40 \text{ nm})/\text{Si}(111)$ with RTA	>1000
$\text{CaF}_2(150 \text{ nm})/\text{Si}(111)$ with RTA	200
$\text{CaF}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}(111)$ with RTA	46

the CaF₂ film. This thermal pulse produces mainly three effects in the CaF₂ films. First, the thermal pulse promotes a strong reaction between CaF₂ and Si at the interface as can be seen by the XPS results as well as by the x-ray reflectivity measurements. XPS analysis clearly shows evidences of a Ca silicide formation, a partial consumption of original CaF₂ films, and an accumulation of fluorine at the interface. A reduction in the roughness at the interface by RTA is inferred by x-ray reflectivity measurements. Tromp and Reuter³ reported on the presence of this Ca silicide with a bond length very close to the bond length of CaSi₂. Second, the TEM results show that RTA induces a morphologic change improving the polycrystalline structure to a single crystal structure. Generally, the increase of the sample thickness for the same thermal annealing produces a decrease in average grain size as well as in the crystalline quality, as can be seen in Table II. The microcracks observed in Figs. 5(c) and 5(d), not present in the 40 nm samples, can be explained by a reduction in elastic constants as a function of the thickness, using Karanikas *et al.*⁹ results on the basis of Brillouin light scattering measurements. Since the thermal pulse is the same for all samples, the presence of microcracks should be much more favorable to thin samples. The third effect is the stabilization of type-*B* epitaxy of the CaF₂ films due to the thermal pulse. The χ scan results clearly indicate that type-*B* epitaxy is absent in the as-deposited samples and present after RTA. In this aspect, Ohmi *et al.*² suggest a kind of potential barrier to explain the transition from type-*A* epitaxy to type-*B* epitaxy in their results. Now, we show in this work that type-*B* epitaxy can be reached even for low temperature deposited samples submitted to RTA. Possibly the energy of the thermal pulse associated with a Si diffusion is sufficient to break the CaF₂ bonds enhancing the Ca silicide formation, which give the necessary conditions to promote the transition of polycrystalline to single crystal type-*B* epitaxy.

V. CONCLUSIONS

We report on the effect of *in situ* RTA application on the structure and morphology by different techniques to CaF₂

films grown on Si(111). Our structural results show that films grown at low deposition temperatures can be single crystalline with type-*B* heteroepitaxy after an *in situ* RTA. The production of single crystals depends on the sample thickness which determines the propagation time of the isochronous thermal pulse. Furthermore, the application of RTA leads to sharper interfaces in comparison with as-deposited samples. In this process the formation of a Ca silicide is inevitable.

In summary, this study demonstrates that, in spite of the mostly phenomenological approach, the thermally induced diffusional flux and reaction near the CaF₂/Si interface can indeed contribute to the epitaxial mechanism. Therefore, further XPS research on CaF₂ films in the near future might include studies on duration of the applied thermal pulse as well as diffusional mechanism.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported financially by PADCT/CNPq/PRONEX/MCT, CAPES, FBB and FAPERGS, Brazilian agencies. Thanks are due to Centro de Microscopia Eletrônica/UFPR for the TEM use access.

¹L. J. Schowalter and R. W. Fathauer, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**, 367 (1989).

²S. Ohmi, K. Tsutsui, and S. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **33**, 1121 (1994).

³R. M. Tromp and M. C. Reuter, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1756 (1988).

⁴C.-C. Cho, H. Y. Liu, B. E. Gnade, T. S. Kim, and Y. Nishioka, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 769 (1992).

⁵R. Singh, A. Kumar, R. P. S. Thakur, P. Chou, J. Chaudhuri, V. Gondhalekar, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1567 (1990).

⁶A. Naudon, J. Chihab, P. Goudeau, and J. Mimault, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 460 (1989).

⁷Y. Hong and T. R. Dilligham, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2298 (1993).

⁸L. Pfeiffer, J. M. Phillips, T. P. Smith III, W. M. Augustyniak, and K. W. West, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 947 (1985).

⁹J. M. Karanikas, R. Sooryakumar, and J. M. Phillips, *J. Appl. Phys.* **65**, 3407 (1989).

ANNEALING EFFECTS ON NANOSCRATCH BEHAVIOR OF CaF₂ THIN FILMS GROWTH ON Si(111)

C. M. Lepienski*, N. Mattoso*, D. H. Mosca*, W. H. Schreiner*, I. Mazzaro**, S. R. Teixeira***, W. A. A. Macedo**** and M. D. Martins****.

* - Lab. de Materiais, Dept. de Física, UFPR. C. Postal 19081, 81531-990, Curitiba-PR, Brazil.

** - Lab. de Ótica de Raios-X e Instrumentação, Dept. de Física, UFPR. Caixa Postal 19081, 81531-990, Curitiba-PR, Brazil.

*** - Lab. de Filmes Finos, Inst. de Física, UFRGS. Caixa Postal 15051, 91501-970, Porto Alegre-RS, Brazil.

**** - Lab. de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, 30161-970, Belo Horizonte-MG, Brazil.

ABSTRACT

CaF₂ films with 40 nm depth were grown on Si(111) wafers by thermal evaporation in UHV machine and submitted at a RTA in situ. Three different lateral forces were observed to affect behavior during the scratch. This corresponded to three different compositions at different profiles: the CaF₂ film, the interface region and the silicon substrate. The XPS spectrum shows the presence of calcium silicide at the interface region. The X-ray reflectivity measurements show that the interfaces are sharpest in annealed samples. This is in accordance with nanoscratch results, showing that the intermediary value for the friction coefficient is due the calcium silicide interface layer.

INTRODUCTION

The heteroepitaxial growth of CaF₂ on Si(111) has recently received much attention due both to fundamental interest and potential technological applications such as very-high-speed integrated circuits (IC's) and optoelectronic devices.

In particular, CaF₂ is a material almost isomorphous to Si. At room temperature the lattice parameter mismatch between these two materials is only 0.6% at room temperature. Heteroepitaxial fluoride films grow on Si(111) in two possible orientations. Type-A growth occurs when the CaF₂ crystallographic orientation matches of the substrate, while in type-B epitaxy, the orientation is rotated 180° around the surface normal <111> axis[1]. The CaF₂/Si interface has attracted several efforts in fundamental research. Tromp and Reuter[2] found that a Ca silicide is formed at the CaF₂/Si interface in films deposited at 770 °C.. The epitaxial growth of CaF₂ at low deposition temperatures indicated that up to eight monolayers the type-A epitaxy are formed even when submitted to a subsequent thermal annealing at 600 °C for 30 min[3]. We have show that the application of RTA (Rapid Thermal Annealing) in situ of 1000 °C during 1min in CaF₂ films grown at 300 °C, promotes the type-B epitaxy with the presence of Ca silicide at interface[4].

In this article, we show the influence of the annealing time in the nanoscratch behavior of CaF₂ thin films.

EXPERIMENT

The CaF₂ films were deposited by sublimation of CaF₂ with a resistively heated tantalum crucible in a BALZERS UMS 500P ultra-high vacuum (UHV) machine with a base pressure of 1×10^{-8} mbar. The film thickness was controlled by a quartz crystal microbalance. The nominal thickness for different CaF₂ samples was 40 nm and the deposition rate was stabilized at 0.1 nm/s. The substrates, commercial Si(111) wafers cut off-axis by 2.5°, were cleaned by dipping in HF immediately before loading. During deposition, the substrates were kept at 300 °C. After deposition, some of these samples were rapidly thermally annealed in situ at 1000 °C for 1, 1.5 and 5 min. The heating during the film deposition and during the flash was accomplished using a halogen lamp located at back of the Si wafer.

We employed χ -scan x-ray diffraction geometries, using Cu K _{α 1} radiation to characterize the samples, as well as reflectometry measurements with grazing angle reflected X-rays to probe the true thickness and interface roughness of the films. The CaF₂ interfaces were investigated ex-situ with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with Mg K _{α} radiation (1253.6 eV), using a UHV system with a base pressure of 2×10^{-10} mbar and a CLAM2 analyzer at 50 eV pass energy. Depth profiles were investigated using Ar⁺ sputtering at 2.75 kV. The nanomechanic tests of the samples were made with a NanoIndenter II with a Berkovich diamond indenter tip [5]. The nanoscratch tests were performed using the available scratch option for NanoIndenter equipped to measure the tangential forces during the scan. A linearly increasing load was applied during the scratch translation of the sample. A Berkovich diamond tip was used to perform the scratch, using the lateral face of the inverted triangular pyramid. The nanoscratch tests were performed with a relative velocity of 5 μ m/s, scanning a total distance of 300 μ m. The load increases linearly during the scratch, with the maximum load in the range from 2000 μ N to 4000 μ N. Four scratches, spaced 50 μ m apart, were made on each sample for each maximum load. The scratches were performed independently of in-plane crystalline directions of the Si(111) substrate.

RESULTS

Fig.1 shows an asymmetric χ -scan of the samples probing the (311) diffraction lines of CaF₂ and Si. In Fig.1b, the label on the peaks helps to show that the epitaxy of the CaF₂(40 nm) film annealed during 1 min is type-B. The lattices of CaF₂ and Si are rotated relatively to the <111> axis by 180°. For comparison, we show in Fig.1a the χ -scan of the sample with the same nominal thickness but without RTA. In this sample, the type-B epitaxy is absent.

X-ray reflectivity results are shown in Fig. 2 for both nominal 40 nm samples, without RTA and annealed during 1 min. These curves show a large difference in roughness and in the true thickness of CaF₂ films. Qualitatively, the sample annealed during 1 min has a more abrupt interface as compared to the sample without RTA. The thickness of the films was calculated using the spacing between Kiessig fringes [6]. For the sample annealed during 1 min the true thickness is $26.3 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$, while the sample without RTA is $30.9 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$. This indicates that at the interface of the sample without RTA much less interdiffusion is present, while RTA promotes a strong interdiffusion and probably reactions as well.

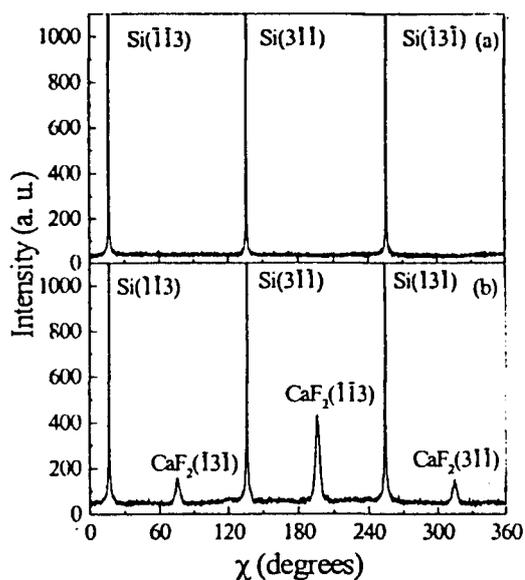


Fig. 1 - Asymmetric χ -scan of the (311) planes for a 40 nm CaF_2 thin films. (a) shows the diffraction for the unannealed film. (b) shows the result for the rapid thermally annealed film during 1 min. The χ -scans were obtained using a (111) channel-cut Ge four crystal monochromator, the radiation having a grazing incidence of 0.8° with respect to sample plane. The detector was placed fixed at 56° with respect the incident beam and at 79.52° with respect to $\langle 111 \rangle$ direction, where the (311) diffraction is expected. The samples were rotated by 360° to record the signal.

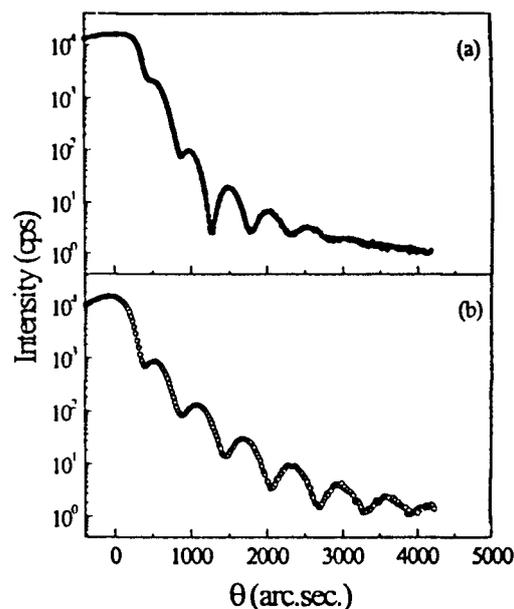


Fig. 2 - X-ray reflectivity of 40 nm CaF_2 film deposited on Si(111). (a) shows the curve reflectivity profile of the sample without RTA while (b) is referent to the sample annealed during 1 min. These measurements were performed in a double axis diffractometer using as first crystal monochromator a Si(111) bulk crystal.

The depth profile show in Fig.3, reveals that the interdiffusion layer is reduced by 40% in the sample annealed during 1 min, relatively to sample without RTA and the presence of 7 at.% Si at the surface of the sample annealed during 1 min. The calcium (Ca 2p) XPS spectra (not showed) of the 40 nm samples without RTA and annealed during 1 min, near the interface reveals that, when it is used the Ca/Si ratio to compare equivalent points in different samples, both samples present similar spectra, with smaller evidence of bonding between Ca-O and Ca-Si at a point before the interface. Using the same criteria, for a point after the CaF_2/Si interface, both the samples present a much more pronounced Ca-Si bonding. Therefore, the sample annealed during 1 min present relatively 64% more Ca-Si bonds in comparison with the sample without RTA.

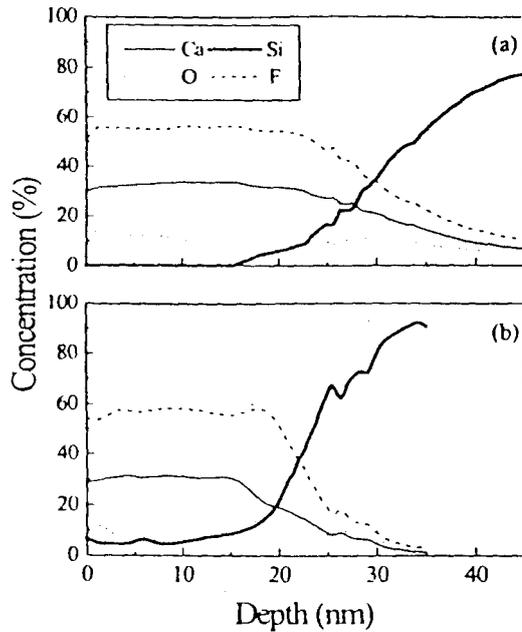


Fig. 3 -XPS depth profile of 40 nm (nominal) CaF_2 films. (a) shows the depth profile to sample without RTA and (b) is the depth profile to sample with RTA (1 min).

In Fig. 4 it is shown the variation scratch result for samples of CaF_2 , with and without RTA, for a maximum load of $4000 \mu\text{N}$ for different annealing times. The load increases linearly from the position $400 \mu\text{m}$ until the maximum value at position $100 \mu\text{m}$. After the scratch a maximum depth of around 25 nm was observed for all samples. These values are comparable with the thickness of the films, as shown in the figures 2 and 3. The friction coefficient shows a quickly increase in the low loads region. At intermediary loads different behavior can be observed for annealed and without RTA samples. Friction coefficient increases almost continuously for the sample without RTA. However, for the 1min annealed sample, Fig. 4b, at intermediary load region, a plateau of constant coefficient of friction is observed followed by another plateau 14.9 % larger than the first one, at region of high loads. These different behaviors for the two samples indicated a well defined CaF_2/Si interface in the annealed sample and a not well defined interface for the sample without RTA. It could be analyzed in terms of the atomic profile results for both samples, shown in figure 3. The first plateau, at intermediary loads, could be associated to the CaF_2 and the final plateau with a complete film removal process, i.e. in Si substrate. For annealing times of 1.5 min, it can also be observed a third plateau for the friction coefficient, at the intermediary load values (6.2 % larger than the first one) and another one, at high loads, 14.0 % larger than the first one and 7.3 % larger than the second plateau, as can be seen in Fig. 4c. In Fig. 4d, it can be observed a first plateau occurring at higher loads as compared

with results showed in Fig. 4b and 4c, and a second plateau 7.6 % larger than the first one, at high loads.

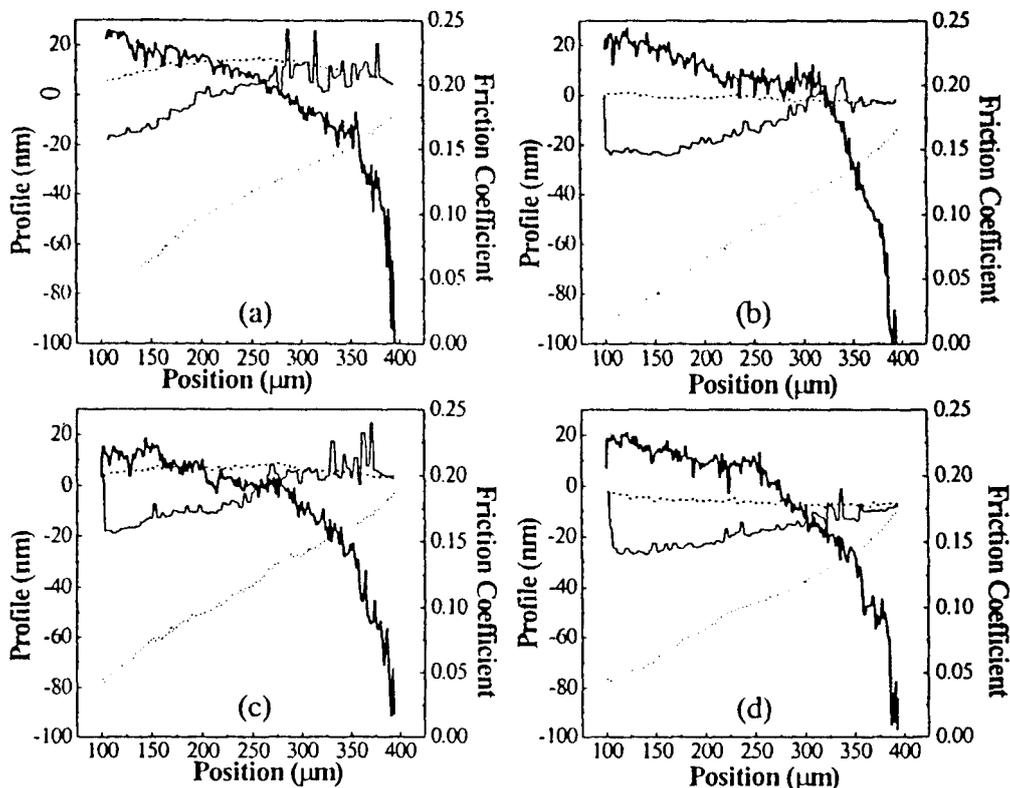


Fig. 4 – The nanoscratch results for the samples (a) $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ without RTA, (b) with annealing time of 1 min, (c) with 1.5 min of annealing time and (d) with 5 min of annealing time. In this figure, the thick solid line represent the friction coefficient curve, the dashed line represent the profile before the scratch test, the dot line represent the profile during the scratch test and the thin solid line the profile after the scratch test, to maximum load of 4000 μN . These are typical curves for all the samples.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The application of RTA in CaF_2 films grown on Si substrates are well known. Pfeiffer et al. [7] use an ex-situ RTA to obtain best quality CaF_2 films on Si(100). Singh et al. [8] have shown that best results are obtained when RTA is applied in situ at the deposition, i. e. without vacuum break, to CaF_2 films deposited on Si(111) at room temperature. Recently, we showed [4] that the RTA in situ application produce a big structural change in the samples annealed by 1 min (mosaic crystal) as compared with the samples without RTA (polycrystalline), due the thermal pulse from the back side of the substrate, as can be seen in figure 1. This thermal pulse promote a strong reaction between CaF_2 and Si at the interface as can be seen by the XPS results as well as

by the X-ray reflectivity measurements, as well as a considerable Si concentration increase in the CaF_2 film. The nanoscratch tests clearly show a sensible well defined plateau at friction coefficient curves. These curves suggest that a possible explanation to second and first plateaus observed in Fig 4 c and 4d respectively, is the detection of Ca silicide layer that increase with the annealing time. In consequence, to sample annealed during 5 min, we believed that almost all samples are reacted. It is reasonable if us observe that the sample annealed during 1 min has about 7 at.% of Si in CaF_2 film. The change in the friction coefficient curves to samples without RTA and the sample annealed during 1 min can be ascribed probably, to main two effects: the structural change, the existence of a well defined CaF_2/Si interface.

In summary, this study demonstrates that, in spite of the mostly phenomenological approach, the thermally induced diffusional flux and reaction near CaF_2/Si interface indeed can contribute to understand friction coefficient curves. Further XPS and nanoscratch test research on CaF_2 films in the near future might include studies on annealing rates of the applied thermal pulse as well as diffusional mechanism.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported financially by PADCT/CNPq/PRONEX/MCT, CAPES, FBB and FAPERGS, Brazilian agencies.

REFERENCES

1. L. J. Schowalter and R. W. Fathauer, CRC Crit. Rews. in Sol. St. and Mat. Sciences, **15**, p. 367 (1989).
2. R. M. Tromp and M. C. Reuter, Phys. Rev. Lett., **61**, p. 1,756 (1988).
3. S. Ohmi, K. Tsutsui and S. Furukawa, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, p. 1,121 (1994).
4. N. Mattoso, D. H. Mosca, W. H. Schreiner, I. Mazzaro, S. R. Teixeira, W. W. A. Macedo and M. D. Martins, accepted to publication in J.Vac. Sci. Technol. A (1998).
5. W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res., **7**, p. 1,564 (1992).
6. A Naudon, J. Chihab, P. Goudeau and J. Mimault, J. Appl. Cryst., **22**, p. 460 (1989).
7. L. Pfeiffer, J. M. Phillips, T. P. Smith III, W. M. Augustyniak and K. W. West, Appl. Phys. Lett., **46**, p. 947 (1985).
8. R. Singh, A. Kumar, R. P. S. Thakur, P. Chou, J. Chaudhuri, V. Gondhalekar and J. Narayan, Appl. Phys. Lett., **56**, p. 1,567 (1990).

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF
 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ AND $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$: BULK AND THIN FILMS

J. D. Ardisson¹, M. D. Martins¹, A. I. C. Persiano², I. Mazzaro³ and W. A. A. Macedo¹

¹Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear,
 31270-010 Belo Horizonte, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil

Abstract - We have studied the structural and magnetic properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ powders and of thin films deposited on Ti substrates starting from these alloy targets. For $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ powders, the presence of 1.5 atom per formula unit (f.u.) of interstitial fluorine in the compound expands the cell volume by about 1.5%, enhances the Curie temperature to 130° C and probably induces a spin reorientation from basal to the c-axis. Thin films grown from $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ targets on Ti substrates at room temperature have shown low level of crystallisation. Films of Pr-Fe-F presented higher stability regarding oxidation, when compared with films grown without interstitial F atoms. For the films, by *in-situ* CEMS measurements we have observed a large increase of the magnetic hyperfine field for targets with 1.5 F atoms per f. u.

Since the first work by Coey et. al. on the effect of interstitial nitrogen on the magnetic properties of R_2Fe_{17} compounds [1], a lot of effort has been invested to acquire a better understanding of these systems [1-7]. More recently, some authors have conjectured that other additions such as Cl, F or O could also improve the magnetic properties or even produce better results than N [8-10]. Considering these predictions we decided to investigate the effect of the addition of halogen atoms to R_2Fe_{17} compounds. Ardisson et al. [11] have demonstrated that the addition of about one fluorine atom per formula unit (f.u.) induces ferromagnetic order in R_2Fe_{17} (R = Pr, Nd, Sm) at room temperature.

In this work we report on the increase of fluorine content in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ to 1.5 F atom per f.u. We present also preliminary results on Pr-Fe and Pr-Fe-F thin films prepared by DC sputtering starting from $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ alloys. The structural and magnetic properties of these compounds (alloys and films) were characterised by X-ray diffraction (XRD), ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy (MS) and vibrating sample magnetometry (VSM).

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ powders were prepared by arc melting using the primary components with purity better than 99.9% in appropriate proportions, systematically higher than the 2:17 stoichiometry, in order to compensate the evaporation of Pr. The alloy constituents were encapsulated under high purity Ar atmosphere and, after melting, submitted to a homogenisation heat treatment at 1100° C for a week. The homogeneous alloys were then crushed and sieved to particles size smaller than 60 µm. The fluorine incorporation has been performed by keeping the 2:17 powder at 220° C for 35 days. Full details regarding the halogen addition technique is under patent requisition [12]. By controlling the mass increase with fluorination, the F concentration was estimated to be 1.5 atom per f.u. Thin films from $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ alloys were grown on Ti foils by DC sputtering by using plasma of high purity Ar gas (5N). The Ar pressure during sputtering was 0.2 mbar, after evacuating the sputter chamber down to 10⁻⁷ mbar. Before deposition, the target surfaces were cleaned by sputtering during 60 minutes. For the prepared films, ⁵⁷Fe conversion electron Mössbauer spectroscopy measurements were done *in-situ*, in the growth chamber.

Figure 1 shows the X-ray diffractograms ($\text{Cu K}\alpha$) of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ alloys before (a) and after (b) the fluorination for 35 days at 200°C . The analysis indicates that the addition of the halogen atoms preserves the crystal structure of the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ alloy but increases its cell volume by about 1.5%, with larger increase in the basal plane than in the c direction, resulting in $a = 8.63\text{ \AA}$ (8.56 \AA) and $c = 12.44\text{ \AA}$ (12.43 \AA) after (before) the fluorination. Upon fluorination some disproportionation of the original 2:17 phase occurs, as demonstrated by the broad peak observed in Fig. 1b, corresponding to the (101) line of $\alpha\text{-Fe}$. XRD indicates that the above mentioned reaction produces small particles of metallic iron and, probably, of PrF_3 , the most stable Pr-F-phase. The absence of peaks due to PrF_3 in the diffractograms could be attributed to the small volumetric fraction estimated for this phase.

Figure 2 shows the room temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ before (a) and after (b) the fluorination. The spectrum in Fig. 2(b) displays clearly the peaks of $\alpha\text{-Fe}$, in agreement with XRD. The inner part of the spectrum in Fig. 2(b) reveals that by F-incorporation paramagnetic $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ becomes ferromagnetic [11] and a positive variation of the weighted average isomer shift $\Delta\delta$ of 0.04 mm/s takes place (Mössbauer parameters listed in Tab. I). In contrast to the set of seven six-lines subspectra observed in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.0}$ [11], the fit of such a spectrum involved a set of only four well defined sextets (widths fixed to 0.30 mm/s) with intensity ratios 2:3:6:6. This result suggests that the increase of fluorine content to 1.5 atom per f.u. induces a spin reorientation from basal to the c axes, at room temperature, as observed for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ [3]. The change in isomer shifts (δ) upon fluorination, toward more positive values, can be attributed to both lattice expansion and charge transfers. The value of $\Delta\delta/\Delta\ln V$ observed for $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ (equal to 2.2 mm/s) is significantly higher than the typical values of close-packed structure due exclusively to volume expansion ($\Delta\delta/\Delta\ln V$ of 1 mm/s [3]), which indicates that a significant charge transfer from the iron atoms to the fluorine atoms seems to occur.

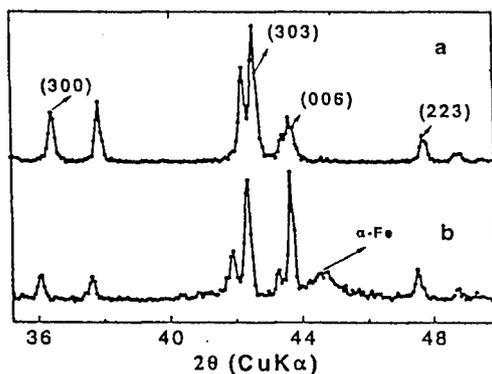


Fig. 1. X-ray diffractograms of the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ (a) before and (b) after the fluorination process for 35 days at 200°C .

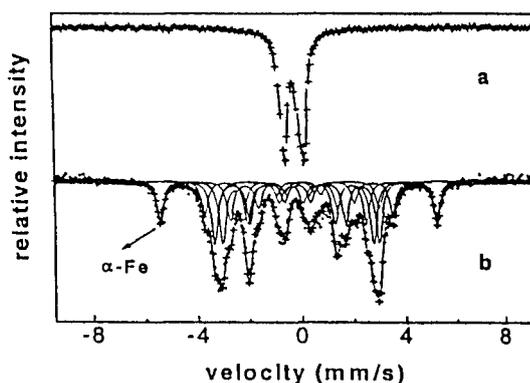


Fig. 2. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ at room temperature (a) before and (b) after F-addition at 200°C for 35 days.

Figure 3 shows XRD patterns of two films grown on Ti substrates by sputtering from (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and (b) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ compounds, obtained with monochromatized $\text{Co K}\alpha$ radiation. The thickness of the films was always in the $2\text{ }\mu\text{m}$ range. The most intense diffraction lines observed in Fig. 3 belongs to Ti substrates. The (303) peak of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ was also identified together with the (101) line of $\alpha\text{-Fe}$. The presence of $\alpha\text{-Fe}$ in the films may be associated with the decomposition process of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ into $\alpha\text{-Fe} + \text{Pr}_2\text{O}_3$, when exposed to ordinary atmosphere [10,13-14], since $\alpha\text{-Fe}$ is not observed by in-situ CEMS directly after depositions (see below). It is interesting to observe that in

Table 1.- Hyperfine parameters of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ compounds at room temperature.

Alloy	site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{hf} (T)	area (%)
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	-	-0.114	0.620	0	100
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$	6c	-0.059	-0.06	24.4	12.4
	9d	-0.010	0.001	17.2	16.5
	18f	-0.058	0.003	19.6	24.8
	18h	-0.131	0.016	20.9	24.8
	(α -Fe)	0.000	0.001	33.0	17.4
mean value	-	-0.074	-	20.2	-

films grown by starting from the target of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ the α -Fe(101) line does not appear (Fig. 3(b)). From this, it is evident that interstitial fluorine in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ inhibits the process of degradation of the alloy when exposed to air. The broadening of the diffraction lines observed for pure and fluorinated Pr-Fe films may be associated to the low level of crystallisation in these samples. In Fig. 3(b) it can be also observed that Ti diffraction lines shift toward lower angles, indicating an increase of 0.6% of the lattice parameter for the Ti substrates, without structural changes, certainly due to fluorine migration into the substrate during the deposition process, to be further investigated. The increase of F content to 1.5 atom per f.u. resulted in an enhancement of the critical temperature T_C to 130° C for $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$, a value about three times higher than the one obtained for $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.0}$ [11].

In-situ room temperature Mössbauer spectra of (a) Pr-Fe and (b) Pr-Fe-F thin films grown on Ti from $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ targets, respectively, are shown in Figure 4. The spectrum in Fig.4(a) can be fitted to $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ($\delta = -0.114$ mm/s, $\Delta = 0.630$ mm/s) with a spectral area of 52% and the remaining spectral area corresponds to a magnetic hyperfine field distribution with $\delta = -0.120$ mm/s and a mean hyperfine field $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ of 6.3 T. Contrary to the observation by XRD, α -Fe is absent in Mössbauer spectra of Pr-Fe and Pr-Fe-F films, reinforcing the supposition of decomposition of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ in α -Fe + Pr_2O_3 , when exposed to ordinary atmosphere [11]. Spectra of Pr-Fe-F films (Fig.4(b)) were fitted with two hyperfine field distributions. The inner distribution with 14% of the

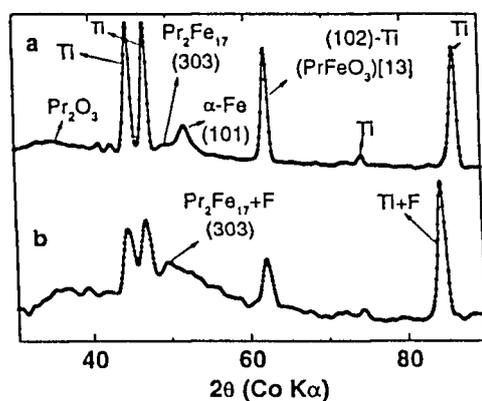


Fig. 3. X-ray diffractograms of thin films grown on Ti substrates from (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and (b) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ alloy targets.

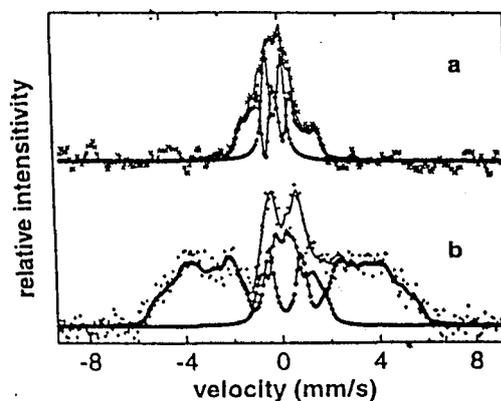


Fig. 4. In-situ ^{57}Fe Mössbauer spectra at RT of thin films grown on Ti substrates from (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and (b) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ alloy targets

spectral area has $\delta = -0.059$ mm/s and $\langle B_{hf} \rangle = 4.2$ T and the outermost distribution with 86% of the spectral area has $\delta = 0.02$ mm/s and $\langle B_{hf} \rangle = 22$ T. A better understanding of the structure of the films is still matter of our work.

VSM measurements on films sputter-grown from $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ targets were carried out at room temperature under a maximum magnetic field of 0.5 T parallel to the films surfaces. For Pr-Fe films we have observed that the saturation magnetisation (M_S) and coercivity (H_c) increases from 48 to 71 emu/g and from 150 to 285 Oe when the film thickness goes from 1.6 to 2.6 μm , respectively. The observed increase of H_c may be caused by domain wall pinning due to formation of an intergranular Pr-rich phase [15]. Films of Pr-Fe-F have shown lower M_S and H_c (59 emu/g and 102 Oe, respectively), suggesting that the presence of interstitial fluorine atoms in the films inhibits the formation of intergranular phases in these systems.

In conclusion, our results have shown that the increase of interstitial F in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ to 1.5 F atom per f.u. induces a volume expansion of 1.5% and enhances the critical temperature T_C to 130° C, a value about 3 times higher than in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.0}$. The fit of the Mössbauer spectra with only four sites suggests a spin reorientation from basal to the c-axis in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$. Thin films grown from $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{F}_{1.5}$ targets on Ti substrates at RT have shown low level of crystallization. Films of Pr-Fe-F presented higher stability regarding oxidation, when compared with films grown without interstitial F atoms. For the films, by *in-situ* CEMS measurements we have observed a large increase of the magnetic hyperfine field for targets with F, to be investigated.

References

- [1] J.M.D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mater. 87 (1990) L251.
- [2] H. Sun, J.M.D. Coey, Y. Otani and D.P.P. Hurley, J. Phys. Condens. Mat. 2 (1990) 6465.
- [3] B.P. Hu, H.S. Li, H. Sun and J.M.D. Coey, J. Phys. Cond. Mater. 3 (1991) 3983.
- [4] G.J. Long, O.A. Prigle, F. Grandjean and K.H.J. Buschow, J. Appl. Phys. 27 (1992) 10.
- [5] O. Isnard, S. Miraglia, M. Guillot, D. Fruchart, K.H. Buschow, J. App. Phys. 76 (1994) 6035.
- [6] A.I.C. Persiano, J.D. Ardisson, F.A. Batista, C.C. Colucci and S.Gama, J. Magn. Magn. Mater. 136 (1994) 149.
- [7] K. Koyama, J. Kajitani, Y. Morii, H. Fujii, M. Akayama, Phys. Rev. B 55 (1996) 11414.
- [8] M. Fähnle and T. Beuerle, Phys. Stat. Sol. B 177 (1993) k95.
- [9] Qi-Nian Qi, H. Sun and J.M.D. Coey, Hyp. Int. 68 (1991) 27.
- [10] S. Gama, C.A. Ribeiro, F.A.O. Cabral, C.C. Colucci, J.D. Ardisson and A.I.C. Persiano, J. Appl. Phys 79 (1996) 5973.
- [11] J.D. Ardisson, F.A. Batista, L.O. Ladeira, A.I.C. Persiano, Appl. Surf. Sci. 9 (1996) 243.
- [12] J.D. Ardisson, A.I.C. Persiano, L.O. Ladeira and F.A. Batista, Patent Requisition PI 79-01-631-4 (1997), Brazil.
- [13] M. Marezio, J.P. Remeika and P.D. Demier, Acta Cryst. B 26 (1970) 2008.
- [14] S Lütkehoff, M. Neumann and A. Slebarski, Phys. Rev. B 52 (1995) 13808.
- [15] C.C. Colucci, S.Gama and C.A. Ribeiro, J. Alloys Compounds 194 (1993) 181.

Growth, structure, and magnetic properties of Fe monolayers on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$

M. D. Martins, L. H. F. Andrade, P. L. Gastelois, and W. A. A. Macedo^{a)}
*Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CP 941,
30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil*

We present experimental results on the growth and structure of Fe overlayers deposited on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ and discuss the correlation between the structural and magnetic properties of this system. Fe films 1–6 monolayers (ML) thick were grown under molecular beam epitaxy conditions onto the clean substrate at 160 K. Electron diffraction was applied to investigate the structure of the Fe films. The magnetic properties were investigated *in situ* by surface magneto-optical Kerr effect in the longitudinal geometry. Our results show that the onset of in-plane ferromagnetism around 3.5 ML of Fe coincides with structural changes that suggest a transformation within the Fe films from a fcc-like (100) to a bcc-like (110) structure with increasing Fe thickness, starting from 2.5 ML.
© 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1355321]

The correlation between growth, structure, and magnetism of ultrathin Fe films on fcc substrates, particularly Cu and Cu alloys, has attracted much attention for more than a decade and even today is a matter of significant interest in surface magnetism. As demonstrated by theoretical calculations, fcc Fe (γ -Fe) should present strong magneto-volume instabilities; depending on the atomic volume the ground state of bulk metastable fcc Fe can present nonmagnetic, antiferromagnetic, or ferromagnetic (FM) high- and low-spin order.^{1–3} Moreover, the magnetic moment of FM fcc Fe atoms should increase monotonically with the lattice parameter.^{1–4} For ultrathin Fe films on Cu(100), different theoretical studies have predicted the existence of metastable spin states depending on the Fe thickness.^{5–7} Experimentally, Fe on Cu(100) is a well-studied system, which shows a complex correlation between magnetic and structural properties and these properties depend strongly on the thickness of the Fe and on the growth conditions.^{8–11} fcc Fe can also be obtained by epitaxial growth on other suitable fcc substrates to vary the expansion or contraction of the lattice parameter regarding Cu. Fe on Cu–Au alloys,^{12–15} and on Co,¹⁶ among others, represent an expansion of the lattice parameter in relation to Fe/Cu(100), and diamond (100)¹⁷ represents a contraction of the Fe lattice. We have been studying ultrathin Fe films grown on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$,^{18,19} a fcc substrate with lattice parameter of 3.65 Å, which is 1% larger than pure Cu, matches the calculated atomic volume of the ferromagnetic high-spin γ -Fe,^{1–3} and was chosen in order to favor the stabilization of that phase of fcc Fe.

In previous studies, the magnetic properties of Fe monolayers (MLs) grown on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ were determined by linear magnetic dichroism in core level photoemission (LMDAD).^{18,19} These works have shown that Fe films (1–6 ML thick) grown at 160 K on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ present in-plane ferromagnetism starting from ~ 2.5 ML, and that annealing at room temperature destroys the in-plane ferromag-

netic order of these Fe films in a nonreversible way.¹⁸ In these studies, the structural properties of the Fe monolayers on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ were not sufficiently well characterized due to experimental limitations. Here, we present a complementary study on the structure and magnetism of Fe monolayers grown epitaxially at low temperature on the same $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate and discuss the correlation between the structural and magnetic properties of this system. The structure of the Fe films was investigated by low energy electron diffraction (LEED) and reflection high-energy electron diffraction (RHEED), and the magnetic properties were determined by surface magneto-optical Kerr effect (SMOKE) measurements in the longitudinal geometry. The substrate temperature during Fe deposition was kept at 160 K [low temperature (LT) growth]. We investigated also changes in the structural and magnetic properties of the LT-grown films after a rapid annealing at room temperature. Results for films grown at room temperature will be published elsewhere.²⁰

All the experiments were carried out in an ultrahigh vacuum system equipped with standard techniques for preparation and analysis of thin films and surfaces including different evaporators, quartz microbalance, residual gas analyzer, x-ray photoelectron, and Auger electron spectroscopies (AES), LEED, and RHEED. The system was also equipped with instruments to measure magneto-optical Kerr effect in the longitudinal geometry *in situ* by using a diode laser beam with wavelength of 670 nm and a movable electromagnet. The base pressure in the chamber was better than 2×10^{-10} mbar. Fe overlayers (1–6 ML thick) were grown under molecular beam epitaxy conditions onto a clean $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate. The surface of the substrate was previously prepared by cycles of Ar^+ sputtering at 1 keV and annealing at temperatures between 350 and 450 °C. This preparation procedure was repeated until a clean and well-ordered surface was obtained, as confirmed by AES and LEED, respectively. The Fe films were deposited from a high purity Fe wire (99.99%) which was heated by electron bombardment. The deposition rate was typically ~ 1 Å/min.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: wmacedo@urano.cdn.br

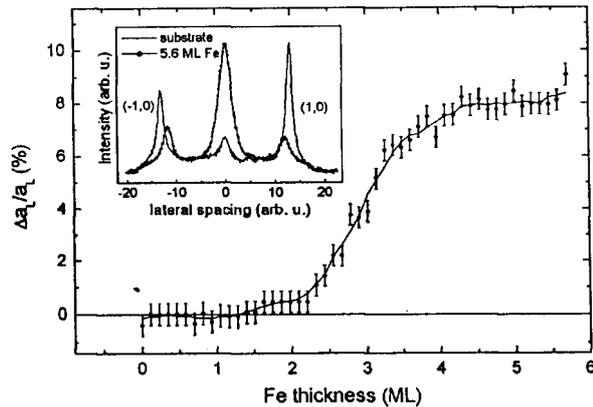


FIG. 1. Evolution of the in-plane lateral spacing during deposition of Fe on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(001)$ at 160 K, as determined by RHEED. $\Delta a_1/a_1$ represents the variation regarding the clean substrate. (Inset) RHEED intensity profile measured perpendicular to the streaks for the clean $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate and for a 5.6 ML thick Fe film, as deposited at 160 K.

The Fe films were grown at 160 K (LT). The freshly prepared Fe films were found to be free from contamination, as determined by AES. RHEED (electron energy up to 15 keV) was used to investigate the growth mode, thickness, and structure of the ultrathin Fe films. A recording system with a charge coupled device camera, a S-VHS video recorder, and a dedicated software for the data processing (EEscan) completed the RHEED setup. In this way, the electron diffraction patterns of the surface were recorded while depositing Fe, and were further analyzed. The structure of the deposited films was also investigated by intensity measurements of the LEED specular beam versus electron energy [$I(V)$ curves]. The magnetism of the Fe monolayers was investigated *in situ* by longitudinal SMOKE. Films grown at LT were submitted to a rapid annealing up to room temperature [~ 30 min of total heating time, 10 min @ room temperature (RT)] and the structural and magnetic properties were then measured again at 160 K.

Figure 1 shows a typical evolution of the in-plane lateral spacing of the Fe atoms versus films thickness during deposition at 160 K, as determined by RHEED. This spacing is obtained from the distance between two adjacent diffraction streaks in the RHEED patterns. Each point in the curve represents the relative variation of the lateral spacing in the Fe film as compared to the lateral spacing of the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ surface (3.65 Å). As can be seen, up to about 2.5 ML Fe, the lateral spacing does not change and matches the substrate lattice parameter. Above this thickness, a progressive increase of this distance is observed and, at 4 ML of Fe, a value 8% larger than the substrate is reached. Moreover, it has been observed that the measured lateral expansion is connected to a significant change in the relative intensities of the RHEED $(\bar{1},0)$ and $(1,0)$ streaks, as shown in the inset of Fig. 1. This change suggests a small rotation in the growth direction of the Fe film, as observed for Fe on $\text{Cu}(100)$.^{10,21}

The average vertical interplanar spacing of the Fe atoms in the film was determined *in situ* by LEED after deposition. The (00) diffraction beam intensity curves were collected as

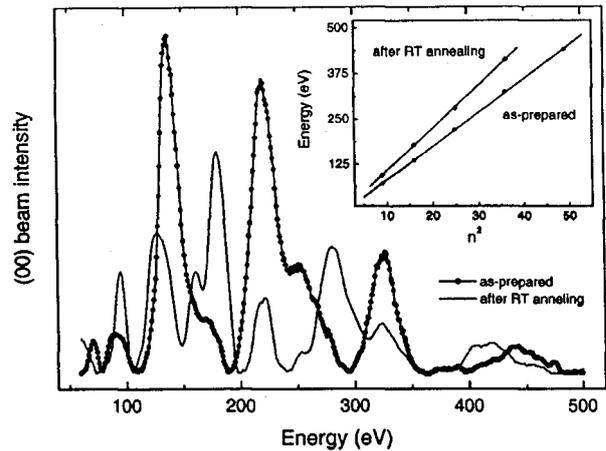


FIG. 2. LEED $I_{00}(V)$ curves for a 5.6 ML thick Fe film on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(001)$, as deposited at 160 K, and after annealing at room temperature. The respective $E(n^2)$ curves are shown in the inset, where the straight lines represent linear regression fittings based in a kinematic approximation for the (00) diffraction beam intensity curves.

a function of the electron energy [$I_{00}(V)$ curves] after film deposition and a kinematic approximation was used to calculate the vertical interplanar distance.²² The peaks observed in the LEED $I_{00}(V)$ curves correspond to the constructive interference condition for the electron wave (Bragg condition). Considering that the electrons suffer only simple scattering in the diffraction process (the kinematic approximation), the vertical interplanar distance a_p can be evaluated by using the expression

$$a_p = n \pi \hbar / [(2m(E_p + V_0))^{1/2} \sin \theta],$$

where E_p is the primary electron energy of the Bragg peak of order n , V_0 is the additional energy shift due to the average inner potential in the crystal, m the electron mass, and θ the incident angle with respect to the sample surface. Finally, a linear fitting of the E_p versus n^2 points extracted from the $I(V)$ curves gives the vertical interplanar distance a_p .²²

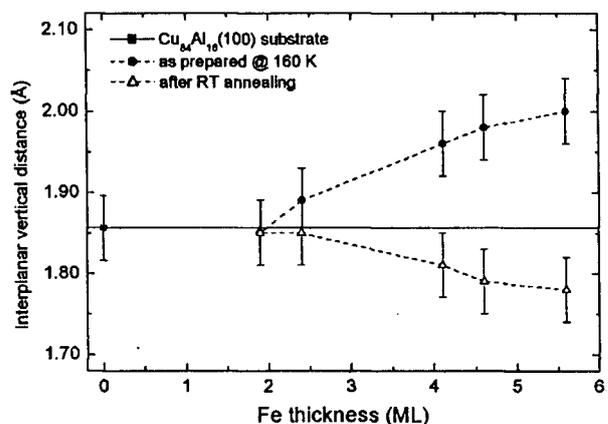


FIG. 3. Dependence of the vertical interplanar spacing vs thickness for Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ as-deposited at 160 K (solid circles), and after annealing at room temperature (open triangles). The dashed lines are guides to the eye.

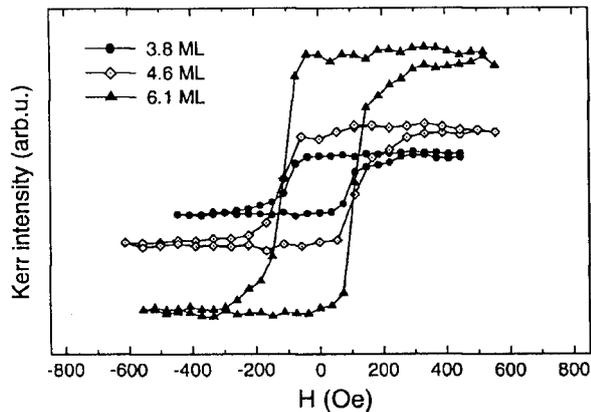


FIG. 4. Longitudinal SMOKE hysteresis loops for different ultrathin Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, grown and measured at 140 K. No magnetic signal was measured for thicknesses ≤ 3.0 ML.

Figure 2 illustrates the determination of the vertical interplanar distances. It shows LEED $I_{00}(V)$ curves for a 5.6 ML thick Fe film on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, as deposited at 160 K, and after annealing at room temperature, and the respective $E(n^2)$ curves (inset). In the inset, the straight lines represent linear regression fittings based in a kinematic approximation of the (00) diffraction beam intensity, as described above. These film, as-prepared, present a vertical interplanar distance of $2.00 \pm 0.05 \text{ \AA}$, and after RT annealing the vertical spacing decreases to $1.80 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

The dependence of the vertical interplanar spacing as a function of the film thickness for as-deposited and annealed films is displayed in Fig. 3 (circles). For as-deposited films, the LEED $I(V)$ results show a linear increase of the interplanar spacing with Fe thickness reaching a value 8% larger than the lattice parameter of the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate for 5.6 ML. It must be observed that this structural evolution resembles the evolution of the lateral spacing with increasing Fe thickness, shown in Fig. 1, and it is evidence of a structural transformation within the Fe films during the growth at low temperature. The RHEED and LEED results, i.e., the lattice expansion and the small rotation in the growth direction suggest that, for low temperature growth starting from 2.5 ML, as the Fe thickness increases up to ~ 5 ML the structure of the Fe film changes from fcc like [100] to a bcc like [110], similar to the observed for the growth of Fe on Cu(100) at low temperature.¹⁰

Effects of annealing at room temperature on the in-plane lateral and interplanar distances of Fe films deposited at 160 K were also investigated by RHEED and LEED measurements. By annealing, the Fe films preserve the lateral spacing (within $\pm 2\%$) and a clear contraction of the interplanar spacing is observed, to a distance very close to that of the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate, as shown in Fig. 3 (open triangles).

The in-plane ferromagnetism of the ultrathin Fe films (0.8 and 6.1 ML thick) grown on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ at low temperature was investigated *in situ* by longitudinal SMOKE.²³ Starting from ~ 3.5 ML, a clear square hysteresis loop can be observed. Figure 4 shows typical longitudinal SMOKE loops for the Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, measured at 140 K immediately after deposition, in an applied magnetic field up to 600 Oe, as calibrated with a Hall probe. The MOKE intensity increases linearly with Fe thickness while the coercivity remains constant, around 100 Oe. For thickness > 3.5 ML, the ultrathin Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ are ferromagnetic, with in-plane easy axis, in agreement with previous LMDAD results.¹⁸ Moreover, by comparing Figs. 1 and 4, our results show that the onset of in-plane ferromagnetism in LT-grown films is clearly connected to the onset of expansion of the lateral spacing, i.e., to the onset of distortion of the fcc-like structure. After annealing at RT, no magnetic loop has been obtained at LT, presumably due to the observed interplanar contraction and to Al interdiffusion.¹⁸

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian Agencies CNEN, CNPq, and FAPEMIG.

- ¹V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, and J. Kübler, *Phys. Rev. B* **39**, 6957 (1989), and references therein.
- ²T. Kraft, P. M. Marcus, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **49**, 11511 (1994).
- ³M. Uhl, L. M. Sandratskii, and J. Kübler, *J. Magn. Magn. Mater.* **103**, 314 (1992).
- ⁴D. Guenzburger and D. E. Ellis, *Phys. Rev. B* **51**, 12519 (1995).
- ⁵T. Asada and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 507 (1997).
- ⁶R. Lorenz and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **58**, 5197 (1998).
- ⁷P. M. Marcus, V. L. Moruzzi, and S.-L. Qiu, *Phys. Rev. B* **60**, 369 (1999).
- ⁸D. Li, M. Freitag, J. Pearson, Z. Q. Qiu, and S. D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3112 (1994).
- ⁹R. D. Ellerbrock, A. Fuest, A. Schatz, W. Keune, and R. A. Brand, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3053 (1995).
- ¹⁰S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen, and M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 765 (1995).
- ¹¹W. A. A. Macedo and W. Keune, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 475 (1988).
- ¹²F. Baudalet, M.-T. Lin, W. Kuch, K. Meinel, B. Choi, C. M. Schneider, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12563 (1995); M.-T. Lin, J. Shen, W. Kuch, H. Jenniches, M. Klaua, C. M. Schneider, and J. Kirschner, *ibid.* **55**, 5886 (1997).
- ¹³R. Rochow, C. Carbone, Th. Dodt, F. P. Johnen, and E. Kisker, *Phys. Rev. B* **41**, 3426 (1990).
- ¹⁴W. A. A. Macedo, W. Keune, and R. D. Ellerbrock, *J. Magn. Magn. Mater.* **93**, 552 (1991).
- ¹⁵D. J. Keavney, D. F. Storm, J. W. Freeland, I. L. Grigorov, and J. C. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4531 (1995).
- ¹⁶W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Surf. Sci.* **334**, 10 (1995).
- ¹⁷D. Li, D. J. Keavney, J. Pearson, S. D. Bader, J. Pege, and W. Keune, *Phys. Rev. B* **57**, 10004 (1998).
- ¹⁸W. A. A. Macedo, F. Sirotti, G. Panaccione, A. Schatz, W. Keune, W. N. Rodrigues, and G. Rossi, *Phys. Rev. B* **58**, 11534 (1998).
- ¹⁹W. A. A. Macedo, F. Sirotti, A. Schatz, D. Guarisco, G. Panaccione, W. Keune, and G. Rossi, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 1262 (1998).
- ²⁰M. D. Martins and W. A. A. Macedo (unpublished).
- ²¹H. Zillgen, B. Feldmann, and M. Wuttig, *Surf. Sci.* **321**, 32 (1994).
- ²²J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic, New York, 1974).
- ²³Z. Q. Qiu and S. D. Bader, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 664 (1999).

Structural and Magnetic Properties of Fe on Cu₈₄Al₁₆(100)

M. D. MARTINS¹) and W. A. A. MACEDO

*Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear,
CP 941, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil*

(Received May 1, 2001; accepted September 30, 2001)

Subject classification: 61.14.Hg; 68.55.Jk; 75.70.Ak; S1.1

The structure and magnetism of epitaxial ultrathin Fe films deposited on Cu₈₄Al₁₆(100) single crystal have been investigated by electron diffraction and surface magneto-optical Kerr effect (SMOKE). The correlation between structural and magnetic properties was explored for Fe films grown at two different temperatures, 160 K (LT) and 300 K (RT). The results show that the Fe films on Cu₈₄Al₁₆(100) undergo a sensitive structural change, starting from a critical thickness, which depends on the deposition temperature. The critical thickness was estimated as ≈ 2 atomic monolayers (ML) and ≈ 10 ML for Fe films deposited at LT and RT, respectively. The SMOKE measurements show that the Fe films deposited at RT are non-magnetic up to ≈ 10 ML, whereas the Fe films deposited at LT are ferromagnetic, starting from ≈ 1.5 ML. The magnetic anisotropy of the LT-grown films changes from out-of-plane to in-plane at ≈ 3.5 ML Fe. The spin reorientation transition in the LT-grown Fe ultrathin films is connected to a fcc (100) to bcc (110) structural transformation.

Introduction The metastable fcc Fe stabilized as epitaxial ultrathin films at room temperature has been deeply explored for more than a decade and even today is a matter of significant interest in surface magnetism. Part of this interest is motivated by the complex magnetic behavior of fcc iron predicted by theoretical calculations for the dependence of the magnetic ground state and the magnetic moment (μ) versus atomic volume. As demonstrated by these calculations, fcc Fe (γ -Fe) should present strong magnetovolume instabilities; depending on the atomic volume the ground state of bulk metastable fcc Fe can be non-magnetic (NM), antiferromagnetic (AFM) or ferromagnetic (FM) with high and low magnetic moment [1, 2]. The lattice parameter determines the ground state of γ -Fe and a magnetovolume instability is predicted at 3.66 Å (or an atomic volume of 12.25 Å³) indicating a first-order phase transition from the antiferromagnetic and low-spin ($1.1\mu_B$ per atom) phases to the ferromagnetic high-spin state ($\mu = 2.5\mu_B$ per atom). The magnetic moment of FM fcc Fe atoms increases monotonically with the lattice parameter [1–3]. Recent theoretical studies have predicted the existence of metastable spin states depending on the Fe thickness for ultrathin Fe films on different fcc substrates [4].

Experimentally, Fe on Cu(100) was the system chosen to stabilize fcc Fe as epitaxial ultrathin films at room temperature. Due to the small lattice misfit between Cu (3.615 Å at 20 °C) and fcc Fe (lattice parameter 3.59 Å at 20 °C, as extrapolated from the high temperature γ -Fe phase), the epitaxy of fcc Fe on Cu should be favored [5]. In fact, Fe/Cu(100) is a well-studied system which shows a complex correlation between magnetic and structural properties depending on the thickness of the Fe film and the growth conditions [5–11]. It was observed that magnetic and structural properties of Fe films deposited on Cu depend sensitively on deposition temperature [7] and prepara-

¹) Corresponding author; Fax: +55 31 3499-3390; e-mail: mdm@cdtn.br

tion procedure, as obtained by conventional thermal evaporation [6–10] or pulsed laser deposition [11]. Fcc Fe can be obtained by epitaxial growth on other suitable fcc substrates to vary the atomic volume of the fcc Fe phase regarding to Cu. Fe on Cu-Au alloys [12–15] and on Co [16], among others, represent an expansion of the lattice parameter in relation to Fe/Cu(100), and diamond (100) [17] represents a contraction of the Fe lattice. We studied ultrathin Fe films grown on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ [18, 19], a fcc substrate with a lattice parameter of 3.65 Å, which is 1% larger than pure Cu. The $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate has a lattice parameter between Cu (3.61 Å) and Cu_3Au (3.74 Å). We chose $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ in order to favor the stabilization of the FM, high-spin phase of fcc Fe since its lattice parameter matches the calculated atomic volume of the ferromagnetic high-spin γ -Fe [1].

In previous studies, the magnetic properties of Fe monolayers (ML) grown on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ were determined by linear magnetic dichroism in core level photoemission (LMDAD) [18] and surface magneto-optical Kerr effect (SMOKE) [19]. The results have shown that Fe films (1 to 6 ML thick) grown at 160 K on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ present in-plane ferromagnetism starting from ≈ 2.5 ML, and that annealing at room temperature destroys the in-plane ferromagnetic order of these Fe films in a non-reversible way. Here, we present a complementary study on the structure and magnetism of Fe monolayers epitaxially deposited on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ and discuss the correlation between the structural and magnetic properties of this system. The growth and structure of the Fe films were investigated by low energy electron diffraction (LEED) and reflection high-energy electron diffraction (RHEED). The magnetic properties were determined by SMOKE measurements in the longitudinal geometry and at magnetic fields up to 1300 Oe. The Fe films were deposited at two different temperatures, 160 K (LT-growth) and 300 K (RT-growth), and the magnetic properties were investigated at temperatures as low as 150 K. The changes of the structural and magnetic properties of the LT-grown films after a rapid annealing at room temperature were also investigated.

Experimental Procedures The film preparation and the analysis were carried out in an ultrahigh vacuum (UHV) system equipped with standard techniques for deposition and analysis of thin films and surfaces including different evaporators, quartz microbalance, residual gas analyzer, X-ray photoelectron (XPS) and Auger electron spectroscopies (AES). In addition, electron diffraction techniques (LEED and RHEED) were used to study the film structure. The magnetic properties could be explored in situ by using a diode laser (670 nm) and an electromagnet mounted inside the vacuum chamber. The base pressure in the system was better than 2×10^{-10} mbar.

Epitaxial Fe overlayers (<13 ML thick) were grown under molecular beam epitaxy conditions onto a clean $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(001)$ substrate by electron beam evaporation of a high purity Fe wire (99.99%). The Fe films were grown at two different temperatures, 160 K (LT) and room temperature (RT), and the deposition rate was typically ≈ 0.5 ML/min. The surface of the substrate was previously prepared by cycles of Ar^+ sputtering at 1 keV and annealing at temperatures between 350 and 450 °C. This preparation procedure was repeated until a clean and well-ordered surface was obtained, as confirmed by AES and LEED, respectively. No contamination signal (C, O, S) was detected in the freshly prepared Fe films, as determined by AES. Reflection high-energy electron diffraction (electron energy up to 15 keV) was used to investigate the growth mode, thickness and structure of the ultrathin Fe films. A recording system with a CCD camera, a

S-VHS video recorder and a dedicated software for the data processing (eeScan-RL) completed the RHEED setup. In this way, the electron diffraction patterns of the surface were recorded while depositing Fe, and were further analyzed. The structure of the deposited films was also investigated by intensity measurements of the LEED specular beam versus electron energy (LEED $I_{00}(V)$ curves). Due to the SMOKE setup in a longitudinal configuration (s-polarized light reaching the film at 45° and signal detection near the extinction, i.e. crossed polarizers condition), the Kerr signal depends both on the longitudinal and polar magnetization components [20]. After growth and SMOKE measurements, films grown at LT were submitted to a rapid annealing up to room temperature (≈ 30 min of total heating time, 10 min at room temperature) and the structural and magnetic properties were then measured again at 160 K.

Results and Discussion Figure 1 presents typical evolutions of the in-plane lateral spacing a_L of the Fe films during deposition at 160 and 300 K, as determined by RHEED. The in-plane lateral spacing is inversely proportional to the distance between two adjacent diffraction streaks in the RHEED patterns. Each point plotted in this figure represents the relative variation of the in-plane lateral spacing in the Fe film as compared to the lateral spacing of the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ surface (3.65 \AA). The evolution of a_L during the Fe film growth was obtained from the electron diffraction patterns stored during the deposition. As can be seen in Fig. 1, for LT-growth the in-plane lateral spacing does not change up to about ≈ 2 ML of Fe and matches the substrate lattice parameter. Above this thickness, a progressive increase of this distance is observed and at ≈ 5.5 ML of Fe, a value 8% larger than that of the substrate is reached. For the room temperature deposition, the Fe film grows epitaxially on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ with a small in-plane contraction (less than 1%). The in-plane lateral spacing starts to increase around a critical thickness of 10 ML of Fe, reaching $\approx 7\%$ expansion at 13 ML. Moreover, it has been observed that the measured lateral expansion is connected to a significant change in the relative intensities of the RHEED $(\bar{1}, 0)$ and $(1, 0)$ streaks [21]. This change suggests a small rotation in the growth direction of the Fe film, as observed for Fe on Cu(100) [8].

The average vertical interplanar distance of the Fe atoms in the films was determined by LEED. The (00) diffraction beam intensity curves were collected as a function of the electron energy (LEED $I_{00}(V)$ curves) after film deposition and a kinematic approximation was used to calculate the vertical interplanar distance [22]. The periodic peak

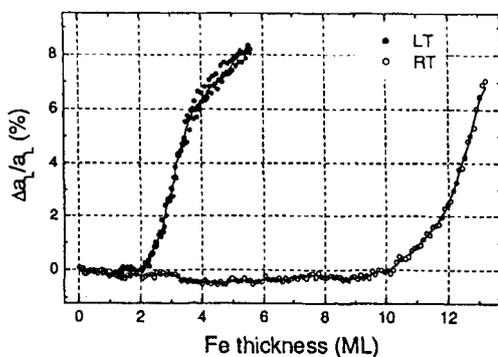


Fig. 1. Evolution of the in-plane lateral spacing a_L during deposition of Fe on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ at 160 K (LT) and 300 K (RT), as determined by RHEED. $\Delta a_L/a_L$ represents the variation of a_L with respect to the clean substrate

sequence observed in LEED $I_{00}(V)$ curves corresponds to the constructive interference condition for the electron wave (Bragg condition). Considering that the electrons suffer only simple scattering in the diffraction process (the kinematic approximation), the electron energy E that satisfies the Bragg condition is linearly correlated to the square of the Bragg peak index n , as shown by the expression

$$E(n^2) = \frac{1}{8m} \left(\frac{h}{a_p \sin \theta} \right)^2 n^2 + V_0, \quad (1)$$

where V_0 is the additional energy shift due to the average inner potential in the crystal, m the electron mass, and θ the incident angle with respect to the sample surface. Therefore, the vertical interplanar spacing a_p can be evaluated by a linear fitting of the $E \times n^2$ points extracted from the $I_{00}(V)$ curves. The kinematical approach of the LEED $I(V)$ curves was recently investigated and validated in a study of the $\text{Co}(10\bar{1}0)$ surface [23].

Figure 2a shows, as an example of the kinematic approach, LEED $I_{00}(V)$ curves for the clean surface of the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate, for 5.6 ML and 13 ML thick Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, deposited at 160 and 300 K, respectively. The energetic positions of the Bragg peak sequences in each LEED curve versus n^2 are plotted in Fig. 2b. The straight lines represent linear regression fittings based on a kinematic approximation of the (00) diffraction beam intensity. Taking the slope of these linear fitting curves, the average vertical interplanar distance a_p was evaluated as described above. The experimental values obtained for the interplanar distance of the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate is $1.86 \pm 0.03 \text{ \AA}$. The results for the 5.6 ML (LT) and 13 ML (RT) thick Fe films grown on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ are $2.01 \pm 0.03 \text{ \AA}$ and $2.06 \pm 0.03 \text{ \AA}$, respectively.

The dependence of the vertical interplanar distance on the film thickness for LT- and RT-deposited Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ is displayed in Fig. 3. For LT-deposited films, the LEED results show a linear increase of the interplanar distance, starting from 2 ML Fe, and a value 8% larger than the substrate interplanar distance is observed for a ≈ 5.5 ML thick Fe film. The interplanar distance shows a distinct behavior for the Fe films grown at RT. The values obtained for ≈ 6 and ≈ 8 ML thick Fe films show a small contraction relative to the substrate, while a 13 ML thick film is expanded by

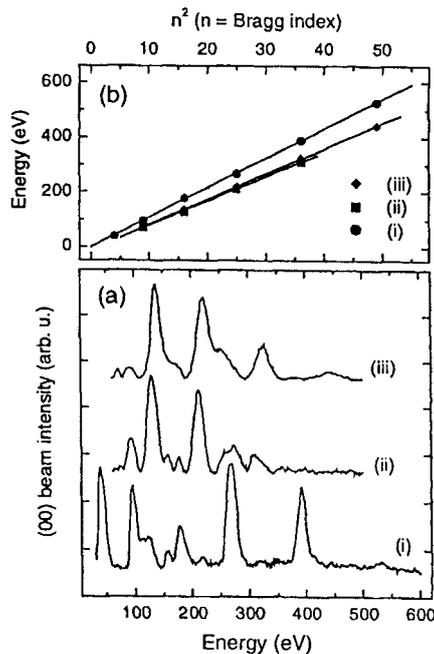


Fig. 2. a) LEED $I_{00}(V)$ curves for (i) the clean surface of the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate, and for a (ii) 5.6 ML and (iii) 13 ML thick Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ deposited at 160 K and 300 K, respectively. b) $E(n^2)$ points relative to these $I(V)$ curves, where the straight lines represent linear regression fittings based on a kinematic approximation for the energy position of the diffraction Bragg peaks, as described in the text

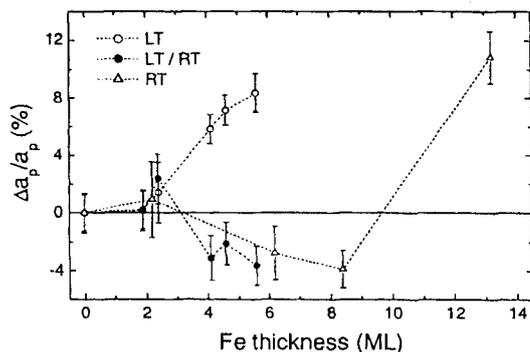


Fig. 3. Vertical interplanar distance a_p versus thickness of Fe films deposited on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ at 160 K (LT, open circles) and 300 K (RT, open triangles). Values of a_p for the LT-grown films after the thermal treatment at room temperature are also presented (LT/RT, solid circles). The dashed lines are guides to the eye

11% with respect to the interplanar distance of the clean substrate. It must be observed that this structural evolution resembles the evolution of the lateral spacing with increasing Fe thickness, shown in Fig. 1, and it is evidence of a structural transformation within the Fe films during the film growth for both deposition temperatures. The RHEED and LEED results, i.e. the lattice expansion and the small rotation in the growth direction, suggest that for low temperature growth, starting from ≈ 2 ML, as the Fe thickness increases up to ≈ 5 ML, the structure of the Fe film changes from fcc-like [100] to a bcc-like [110], as also observed for the growth of Fe on Cu(100) at low temperature [8, 24]. For the films deposited at room temperature, an initial slightly contracted phase is observed up to ≈ 10 ML, when a similar structural transformation starts within the deposited Fe films.

Effects of rapid annealing at room temperature on the in-plane lateral and interplanar distances of Fe films deposited at 160 K were also investigated by RHEED and LEED measurements. Due to this annealing, the Fe films preserve the lateral spacing within $\pm 2\%$ and a clear contraction of the interplanar distance is observed, to a distance very close to that of the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate, as shown in Fig. 3.

The magnetic properties of the ultrathin Fe films were investigated in situ by longitudinal SMOKE at temperatures as low as 150 K. No longitudinal Kerr hysteresis loops were observed for the Fe films grown on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ at room temperature. This result is in accordance with previously reported LMDAD data [18]. It was also observed by conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) that a 5 ML thick ^{57}Fe film deposited at RT on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ presents a non-magnetic spectrum at 300 and 35 K [25]. Figure 4 shows typical longitudinal SMOKE loops for Fe films (< 6 ML thick) on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, measured at 150 K, immediately after deposition and in an applied magnetic field up to 300 Oe, as calibrated with a Hall probe. The results show that the LT-grown Fe films are ferromagnetic for thicknesses greater than ≈ 1.5 ML. The Kerr hysteresis loops are rounded and show a relatively large coercivity, which decreases with increasing Fe thickness up to 2.8 ML. Starting from ≈ 3.5 ML, clear square hysteresis loops can be observed. The SMOKE intensity increases linearly with Fe thickness while the coercivity remains constant around 100 Oe. The sharp reduction observed in the intensity of the loops between 2.8 and 3.5 ML Fe is indication of a spin reorientation transition. For thicknesses > 3.5 ML, the ultrathin Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ are present in-plane easy axis, in rough agreement with previous LMDAD results [18]. Moreover, by comparing Figs. 1 and 4, our results show that the onset of in-plane ferromagnetism in LT-grown films is clearly connected to the onset of expansion of the lateral spacing, i.e. of distortion of the fcc-like

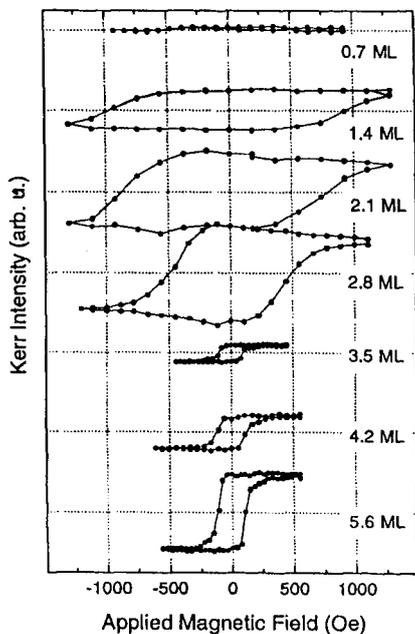


Fig. 4. Evolution with thickness of the longitudinal SMOKE hysteresis loops for ultrathin Fe films on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$, grown and measured at 140 K

structure. The observed magnetic behavior, i.e. the initial large coercivity which decreases abruptly to a constant value (≈ 100 Oe), suggests a spin reorientation from out-of-plane to in-plane magnetization within the Fe films at ≈ 3.5 ML. After annealing at RT, no magnetic loop has been obtained at LT, presumably due to the observed interplanar contraction and to Al interdiffusion [18].

Conclusion In conclusion, the growth, and the structural and magnetic properties of ultrathin Fe films deposited on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ were investigated by RHEED, LEED, and longitudinal SMOKE. At low temperature (160 K), the epitaxial growth of Fe on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ is pseudo-

morphic up to ≈ 2 ML and, as the Fe thickness increases from 2 to 5 ML, a gradual lattice expansion occurs. This is consistent with a structural transition from fcc-like (100) to bcc-like (110), similar to what is observed for Fe films grown on $\text{Cu}(100)$ at low temperature. The onset of in-plane ferromagnetic order at ≈ 3.5 ML is connected to the observed structural transition. For annealing at room temperature, the lack of ferromagnetic order could be related not only to Al interdiffusion, as observed in reference [18], but also to the contraction of the interplanar spacing. For RT-deposition, the in-plane and interplanar distances are contracted relative to the $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ substrate up to 10 ML of Fe. The MOKE results show that the RT-grown Fe films are non-magnetic (or antiferromagnetic with $T_N < 35$ K) up to 10 ML of Fe. These results suggest the growth of γ -Fe overlayers on $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$ at room temperature up to a critical thickness of ≈ 10 ML. Above the critical thickness, a structural transformation (fcc \rightarrow bcc) occurs.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian Agencies CNEN, CNPq and Fapemig.

References

- [1] V. L. MORUZZI, P. M. MARCUS, and J. KÜBLER, *Phys. Rev. B* **39**, 6957 (1989), and references therein.
- [2] T. KRAFT, P. M. MARCUS, and M. SCHEFFLER, *Phys. Rev. B* **49**, 11511 (1994).
- [3] D. GUENZBURGER and D. E. ELLIS, *Phys. Rev. B* **51**, 12519 (1995).
- [4] T. ASADA and S. BLÜGEL, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 507 (1997).
R. LORENZ and J. HAFNER, *Phys. Rev. B* **58**, 5197 (1998).
E. G. MORONI, G. KRESSE, and J. HAFNER, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L35 (1999).
P. M. MARCUS, V. L. MORUZZI, and S.-L. QIU, *Phys. Rev. B* **60**, 369 (1999).

- M. FRIAK, M. ŠOB, and V. VITEK, Phys. Rev. B **63**, 052405 (2001).
- [5] S. H. LU, J. QUINN, D. TIAN, F. JONA, and P. M. MARCUS, Surf. Sci. **209**, 364 (1989).
- [6] W. A. A. MACEDO and W. KEUNE, Phys. Rev. Lett. **61**, 475 (1988).
- [7] D. LI, M. FREITAG, J. PEARSON, Z. Q. QIU, and S. D. BADER, Phys. Rev. Lett. **72**, 3112 (1994).
- [8] S. MÜLLER, P. BAYER, C. REISCHL, K. HEINZ, B. FELDMANN, H. ZILLGEN, and M. WUTTIG, Phys. Rev. Lett. **74**, 765 (1995).
- [9] R. D. ELLERBROCK, A. FUEST, A. SCHATZ, W. KEUNE, and R. A. BRAND, Phys. Rev. Lett. **74**, 3053 (1995).
- [10] M. ZHARNIKOV, A. DITTSCHAR, W. KUCH, C. M. SCHNEIDER, and J. KIRSCHNER, Phys. Rev. Lett. **76**, 4620 (1996).
- [11] H. JENNICHES, J. SHEN, CH. V. MOHAN, S. SUNDAR MANOHARAN, J. BARTHEL, P. OHRESSER, M. KLAUA, and J. KIRSCHNER, Phys. Rev. B **59**, 1196 (1999).
- [12] R. ROCHOW, C. CARBONE, TH. DODT, F. P. JOHNEN, and E. KISKER, Phys. Rev. B **41**, 3426 (1990).
- [13] W. A. A. MACEDO, W. KEUNE, and R. D. ELLERBROCK, J. Magn. Magn. Mater. **93**, 552 (1991).
- [14] D. J. KEAVNEY, D. F. STORM, J. W. FREELAND, I. L. GRIGOROV, and J. C. WALKER, Phys. Rev. Lett. **74**, 4531 (1995).
- [15] F. BAUDELET, M.-T. LIN, W. KUCH, K. MEINEL, B. CHOI, C. M. SCHNEIDER, and J. KIRSCHNER, Phys. Rev. B **51**, 12563 (1995).
- M.-T. LIN, J. SHEN, W. KUCH, H. JENNICHES, M. KLAUA, C. M. SCHNEIDER, and J. KIRSCHNER, Phys. Rev. B **55**, 5886 (1997).
- [16] W. L. O'BRIEN and B. P. TONNER, Surf. Sci. **334**, 10 (1995).
- [17] D. LI, D. J. KEAVNEY, J. PEARSON, S. D. BADER, J. PEGE, and W. KEUNE, Phys. Rev. B **57**, 10004 (1998).
- [18] W. A. A. MACEDO, F. SIROTTI, A. SCHATZ, D. GUARISCO, G. PANACCIONE, W. KEUNE, and G. ROSSI, J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 1262 (1998).
- W. A. A. MACEDO, F. SIROTTI, G. PANACCIONE, A. SCHATZ, W. KEUNE, W. N. RODRIGUES, and G. ROSSI, Phys. Rev. B **58**, 11534 (1998).
- [19] M. D. MARTINS, L. H. F. ANDRADE, P. L. GASTELOIS, and W. A. A. MACEDO, J. Appl. Phys. **89**, 6680 (2001).
- [20] Z. Q. QIU and S. D. BADER, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 664 (1999), and references therein.
- [21] M. D. MARTINS, Ph. D. Thesis, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte (Brazil) 2001.
- [22] J. B. PENDRY, Low Energy Electron Diffraction, Academic Press, New York 1974.
- [23] A. BARBIER, P. OHRESSER, V. DA COSTA, B. CARRIERE, and J.-P. DEVILLE, Surf. Sci. **405**, 298 (1998).
- [24] H. ZILLGEN, B. FELDMANN, and M. WUTTIG, Surf. Sci. **321**, 32 (1994).
- [25] A. SCHATZ, Ph.D. Thesis, Duisburg University, Duisburg (Germany) 1996.

GMR in Granular CuFe with a Face Centered Tetragonal Structure of Iron

J. EBERT (a), M. GHAFARI (a), B. STAHL (a), H. HAHN (a), M. D. MARTINS (b),
and W. A. A. MACEDO (b)

(a) *Materials Science Department, Thin Films Division,
Darmstadt University of Technology, Petersenstr. 23, D-64287 Darmstadt, Germany*

(b) *Laboratorio de Fisica Aplicada, CNEN, 31270-010 Belo-Horizonte, Brazil*

(Received May 1, 2001; accepted September 30, 2001)

Subject classification: 75.50.Tt; 75.70.Cn; 75.70.Pa; S1.1; S1.3

Granular thin CuFe films with a face centered tetragonal (fct) structure of Fe clusters in Cu matrix show a giant magnetoresistance effect. The samples were prepared by co-deposition of ^{57}Fe and Cu metal in Ultra High Vacuum. The role of the scattering of conduction electrons at the interface between Fe ultrafine particles and Cu matrix has been studied by Mössbauer spectroscopy and magnetoresistivity measurements. The ratio of Fe atoms located at Cu/Fe interface and in the ultrafine particles (bulk) was resolved by Mössbauer spectroscopy. In the system consisting of ultrafine fct-Fe particles imbedded in Cu matrix the giant magnetoresistance effect is not correlated to the ratio of interface/bulk in contrast to observations in FeAg granular system. The spin-dependent scattering of conduction electrons occurs within the ferromagnetic fct-Fe particles.

Introduction Granular thin films with isolated Fe clusters of few nanometers size embedded in the Cu matrix show giant magnetoresistance effect (GMR). Granular $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ can be prepared by co-evaporation of Fe and Cu under UHV conditions. The structure of the iron clusters in Cu matrix is strongly related to the Fe concentration. For $x > 35$, the structure of Fe particles in Cu matrix is body centered cubic (bcc) while below $x < 22$ a face centered cubic (fcc) or face centered tetragonal (fct) have been observed. Fe clusters remain fcc or fct as long as their size is so small to keep the lattice coherency with the Cu matrix. In situ EXAFS measurements during the deposition show that the Fe atoms aggregate together in form of clusters which are intermixed by Cu matrix at the interface. Different orientation of the magnetization of the isolated Fe particles have an influence on the electrical properties and lead to the observed GMR effect. The GMR effect is attributed to the spin dependent scattering of electrons which occurs within the ferromagnetic particles [1, 2] or at interfaces to the non-magnetic metals [2, 3]. It has been conceived [4] that in granular systems with bcc-Fe the interfacial scattering of conduction electrons deforming the magnitude of the GMR effect. However, the influence of interfaces on GMR effect in granular systems with fcc-Fe or fct-Fe has not been investigated. Wakoh et al. [5] have shown that the magnitude of GMR ratio depends on the Fe content and the fabrication methods. According to the theoretical calculations the magnetic ground state of γ -Fe is related to the lattice parameters. Depending on lattice parameters the Fe could be non-magnetic, antiferromagnetic or ferromagnetic [6, 7]. A first order phase transition from antiferromagnetic to ferromagnetic state is predicted at 3.66 Å lattice spacing. The coherent participates in Cu with a lattice parameter of 3.61 Å correspond to γ -Fe with antiferromagnetic state. The fcc magnetic moment is predicted to increase monotonically with

increasing lattice spacing [8]. The fct-Fe are in high-spin state with a ferromagnetic coupling of atoms [9–11]. Because of the low magnetic moment of γ -Fe, the GMR effect is very low (about 1%) [12]. However, Fe clusters with a fct structure show GMR effects up to 23% at low temperatures [5]. The fct-Fe clusters are in a ferromagnetic state with a magnetic hyperfine field distribution. The most probable magnetic hyperfine field (27 T) is about 20% less than α -Fe at 5 K. Because of the high spin state of the fct-Fe, the study of the magnetoresistance of fct-Fe is advantageous in comparison to fcc-Fe particles.

The aim of the present work is to determine the correlation between the magnetic structure within the nanoparticles and the GMR effect. Especially the role of the interfacial scattering on the GMR effect will be of interest. For this purpose, two representative samples with different Fe concentrations ($\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ and $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$) have been studied in detail. Mössbauer spectroscopy as a local probe gives the possibility to reveal the structural and magnetic properties at the different Fe sites in the CuFe system. The local structure of fcc-Fe and fct-Fe atoms and the distribution of Fe in Cu matrix can be identified by the hyperfine interactions [9, 11, 13, 14]. For example, fcc-Fe participants in Cu matrix at room temperature are characterized by a single line with an isomer shift of $\text{IS} = -0.11$ mm/s relative to α -Fe and a magnetic hyperfine field of about 2.3 T at 4.2 K. The Fe atoms with 12 Cu atoms as nearest neighbors have a single line with an isomer shift of 0.22 mm/s. A quadrupole splitting (QS) of about 0.64 mm/s and an isomer shift of 0.19 mm/s have been reported for Fe agglomerates consisting of two, three or more atoms [15].

Above the magnetic transition temperature, the local structure of fct-Fe is characterized by an asymmetric quadrupole splitting distribution with an average value of 0.38 mm/s and an isomer shift of -0.04 mm/s. From the Mössbauer parameter it is possible to distinguish between the local atomic environments of the Fe atoms within the Fe particles and Fe atoms located at the interfaces between Cu matrix and Fe particles. In addition, the ratio of Fe atoms in Cu/Fe interface and within particles can be derived from the relative intensity of the Mössbauer spectra.

Experimental Clusters of fct-Fe dispersed in Cu matrix with a thickness of about 100 nm were prepared by co-evaporation of Fe and Cu in an ultra high vacuum MBE system with a base pressure of about 10^{-8} Pa. In the present report the results of measurements of two samples with Fe concentrations of 9 at% and 12 at% are presented. An electron mini beam evaporation source with quartz rate monitor and a K-cell were used to co-deposit ^{57}Fe and Cu, respectively. ^{57}Fe and Cu were deposited on polyamide substrates with a deposition rate of 0.01 nm/s for Fe and variable rates of 0.1–0.16 nm/s for Cu. The temperature of the substrate during the deposition was about 330 K. The chemical compositions of granular samples were verified by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. A standard dc four-point technique was used to measure the electrical resistivities at different temperatures and in applied magnetic fields up to 5 T parallel to the film plane and the current direction. Depth-selective conversion electron Mössbauer spectroscopy (DCEMS), integral conversion electron Mössbauer spectroscopy (ICEMS) and transmission Mössbauer spectroscopy were used to determine the microscopic properties. The isomer shift (IS) values given in the present work are relative to bcc-Fe at room temperature.

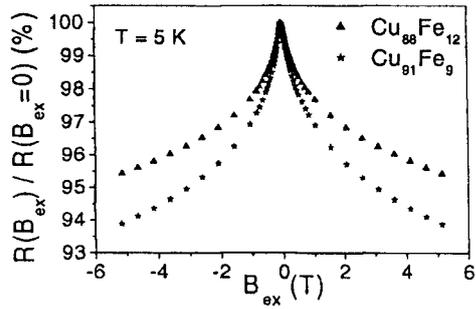


Fig. 1. Electrical resistance $R(B_{ex})/R(B_{ex}=0)$ vs. external magnetic field for CuFe films measured at 5 K.

In situ XPS analysis of samples in the MBE chamber shows no sign of oxidation. For resistivity and Mössbauer measurements at different temperatures the samples were transferred from the MBE chamber to an ambient atmosphere. The GMR

Mössbauer measurements were performed in He atmosphere.

DCEMS measurements after exposition to the ambient atmosphere show the formation of oxides (Fe^{3+}) in a depth of about 2 nm from the top of the surface. The relative intensities of Fe oxide to Fe clusters in a depth of 5 nm is about 50%. The oxidation starts at the interface between Fe and Cu. Because of the low amount of oxidation (about 1%) in comparison to the whole film (100 nm), the influence of oxidation on the GMR is insignificant.

Results and Discussion

Magnetotransport measurements Figure 1 shows the external field, B_{ex} , dependence of the relative resistivity $R_{rel}(B_{ex}) = R(B_{ex})/R_{max}$ at 5 K, R_{max} is the maximum value of the resistance. The studied FeCu samples did not saturate even at 5 T, therefore the given definition was used. At 5 T a maximum GMR of 7% and 5% was obtained for samples with Fe concentration of 9 at% and 12 at%, respectively. The magnitude of the GMR effect depends on the Fe concentration. In order to understand the concentration dependence of GMR effect in these systems, Mössbauer spectroscopy was used to clarify the atomic structure of the Fe clusters.

Mössbauer measurements The Mössbauer spectra and the quadrupole splitting (QS) distribution of granular CuFe samples measured at 300 K are shown in Fig. 2. The details for the determination of the QS distribution are given in Ref. [16]. The Mössbauer spectrum of CuFe with low Fe concentration at room temperature consists of a weak asymmetric QS distribution with an average value 0.38 mm/s. The asymmetry of QS is caused by the relation between IS and QS. Similar to the metallic sys-

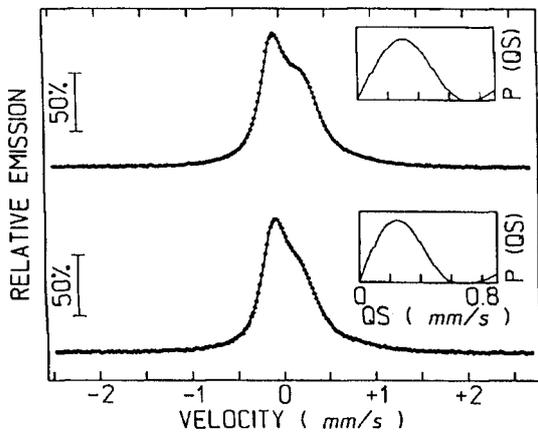


Fig. 2. Mössbauer spectra and quadrupole distributions, $P(QS)$, of CuFe granular films measured at 300 K. Top: $Cu_{91}Fe_9$; bottom: $Cu_{88}Fe_{12}$

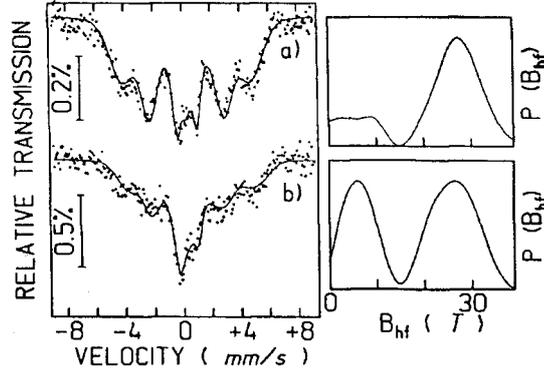


Fig. 3. Mössbauer spectra and the magnetic hyperfine field distributions, $P(B_{hf})$, of granular a) $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ and b) $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ samples measured at 5 K

tion of CuFe Films are shown in Fig. 3. The details of the analysis of the magnetic spectra are given in Ref. [18]. The magnetic hyperfine distributions of CuFe samples at 5 K can be deconvoluted into two components: a magnetic hyperfine distribution with a most probable field of 27 T and a low field component with an average magnetic field of 6 T. The average hyperfine field and the form of the low field component are consistent with the Mössbauer parameters of Fe atoms at the interface between Fe and Cu [9]. Therefore, this component is attributed to Fe atoms at the interface between the fct-Fe particles and the Cu matrix. The relative intensities of two components in Mössbauer spectra are related to the Fe concentration in the particles and at the interfaces. For $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ and $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ films, the relative intensities of the low field components are 23% and 40%, respectively. From this observation it can be concluded that in CuFe granular films the particle size decreases with increasing Fe concentration. In other words, the increase of the Fe concentration results in an increase of the interface/bulk ratio. This conclusion is confirmed by the relaxation phenomena in these systems. The fct-Fe clusters are single domains with sizes of few nanometers. The clusters are in a superparamagnetic state. Above a defined temperature known as blocking temperature the magnetic hyperfine interaction disappears. In the superparamagnetic state the magnetization anisotropy energy is comparable to the thermal energy. The magnetization direction fluctuates between the energy minima with a relaxation time, τ , given by

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT). \quad (1)$$

The pre-exponential factor τ_0 is of the order 10^{-9} – 10^{-11} s. The energy barrier between two magnetization directions, ΔE , is determined by the magnetic anisotropy energy and the volume of the particles. The time scale, τ , which is required for the magnetic hyperfine interactions in the case of Mössbauer spectroscopy is about $\tau = 10^{-8}$ s. Above the blocking temperature at which the magnetic hyperfine interactions are not resolved, a single line or a QS should be observed. Below the blocking temperature the magnetization vector fluctuates in directions close to the easy direction of magnetization (collective magnetic excitations) [16] with a time scale shorter than 10^{-8} s. The observed magnetic hyperfine field of small particles below the superparamagnetic state is an average magnetic hyperfine field, which is smaller than the magnetic hyperfine field of a bulk sample. The measured magnetic hyperfine field, B_{hf} , is given by [19]

$$B_{hf} = B_0[1 - 1/2(k_B T/KV) - 1/2(k_B T/KV)^2 - 5/4(k_B T/KV)^3 - 37/8(k_B T/KV)^4], \quad (2)$$

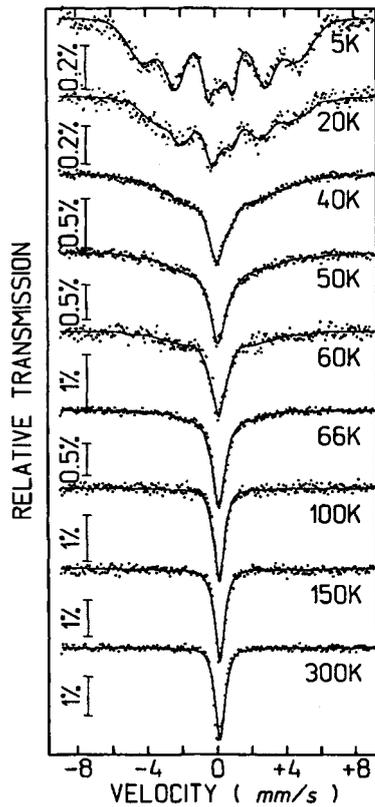


Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ film vs. temperature measured in zero external field

where B_{hf} , B_0 , k_B , K and V are the measured hyperfine field, the hyperfine field in the absence of the fluctuations, the Boltzmann constant, the anisotropy constant, and the volume of the particle, respectively.

The Mössbauer spectra of the $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ films and the average hyperfine field as a function of temperature are shown in Figs. 4 and 5. Due to the collective magnetic excitations, the average magnetic hyperfine field of small Fe particles decreases linearly with increasing temperature. According to Eq. (2) the energy barrier between easy directions can be estimated from the decrease of the average hyperfine field with temperature. The average hyperfine field at every temperature is a superposition of the collective magnetic excitations of particles and temperature dependence of magnetization (for example spin waves, temperature dependence of spontaneous magnetization, Brillouin function). In order to determine KV , the magnetic hyperfine field of bulk sample without collective magnetic excitations should be known. The temperature dependence of the average hyperfine field of fct-Fe bulk samples [10] between 4.2 and 60 K

shows a decrease of about 5.5 T. Assuming a linear decrease of the hyperfine field of bulk samples with increasing temperature in the range $4.2 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$, the ratio of the magnetic hyperfine field of particle, B_{hf} (particle), to the magnetic hyperfine field of bulk, B_{hf} (bulk), was plotted as a function of temperature in Fig. 6.

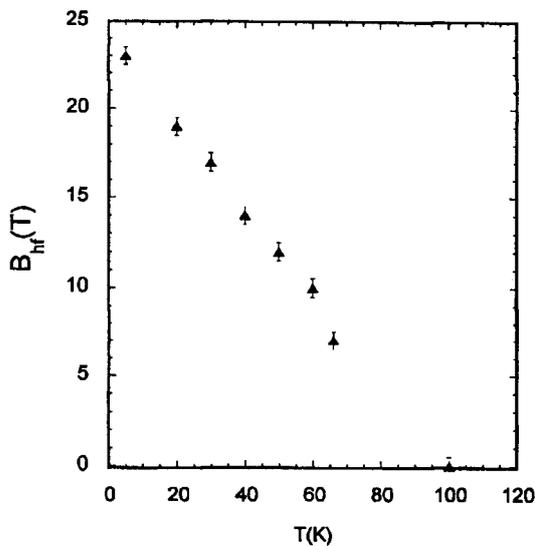


Fig. 5. Average magnetic hyperfine field of granular $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ film vs. temperature

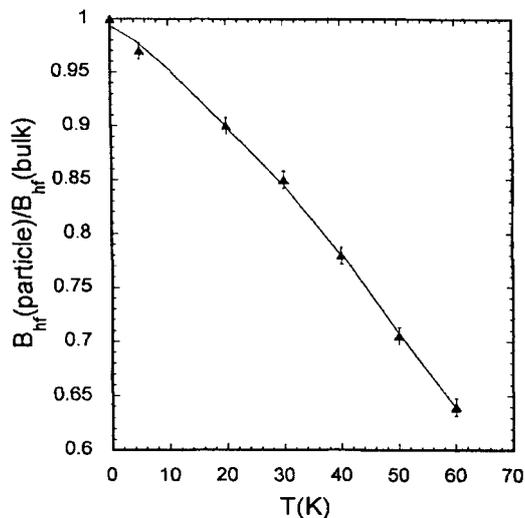


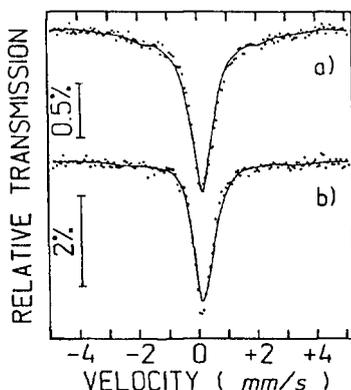
Fig. 6. Ratio of the magnetic hyperfine field of particles, $B_{\text{hf}}(\text{particle})$, to the magnetic hyperfine field of bulk, $B_{\text{hf}}(\text{bulk})$, vs. temperature

The assumption of a decrease of the magnetic hyperfine field as a function like T^2 or $T^{3/2}$ does not change the value of energy barrier in essential manner. The best fit of data in Fig. 6 with Eq. (2) was achieved for a value of the energy barrier of $KV = 1.5 \times 10^{-2}$ eV.

The derived energy barrier is an average value which describes the temperature dependence of the hyperfine field in zero external field. Because of

the size distribution of the magnetic particles, there exists a probability for the small particles to fluctuate between the easy directions at temperatures below the blocking temperatures. As a consequence of the size distribution of the magnetic particles, the relaxation time and the blocking temperature are not well defined. The relaxation time exponentially depends on the particle size (Eq. (1)). At 100 K, however, all the particles are in a superparamagnetic state. Above the blocking temperature, $T_B = 100$ K, the Mössbauer spectra consist of a paramagnetic component. The fct-Fe clusters with large particles show a ferromagnetic spectrum even at 300 K [9].

The Mössbauer spectra of $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ and $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ samples at 66 K are shown in Fig. 7. The Mössbauer spectrum of $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ film consists of a broad unresolved magnetic component and a paramagnetic component. The Mössbauer spectrum of the $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ sample, however, shows only a paramagnetic component. This shows a faster relaxation time of $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ film in comparison to the $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ sample. In agreement with former measurements the fast relaxation of the magnetization directions in $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ film can be interpreted as a consequence of the lower particle size of $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ sample in comparison to the $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ films.



Above the the superparamagnetic state (150 K), the magniitude of GMR effect in an external field of 5 T is about 3%. The spin-relaxation process in every particle changes the occupancy of spin up and spin down of Fe 3d electrons. Similar to the multilayers with GMR effect [20], after the reorientation with relaxa-

Fig. 7. Mössbauer spectra of a) $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_9$ and b) $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ samples measured at 66 K

tion times faster than 10^{-8} s, the majority electrons of 3d band with spin up become the minority electrons of the Fe 3d bands with spin down, and the minority Fe 3d electrons with spin down become the majority electrons with spin up. Because of the different orientation of spins in the particles, the GMR effect can be explained in the framework of the anisotropic scattering of electrons with spin up and down within the ferromagnetic particles. The decrease of GMR magnitude with increasing temperature is explained in the terms of electron–magnon scattering and inelastic scattering by phonons [21].

Relation of the interface/bulk ratio to the magnitude of GMR The increasing interface/bulk ratio leads to a decrease of the magnitude of GMR effect in fct-Fe granular systems. This shows that the magnitude of the GMR effect is not affected by the interfacial scattering of the conduction electrons. This trend is caused by the weak magnetic moment of Fe atoms at the interfaces. The average value of magnetic hyperfine fields of 6 T at the interfaces proves that in granular fct-Fe systems, the Fe atoms at the interface between fct-Fe and Cu matrix are magnetically weak. This results in a moderate spin dependent scattering at the interfaces. On the other hand, the increase of Fe concentration in CuFe systems causes an increase of the intermixing between Cu and Fe. This leads to an increase of the thickness of the interfaces between Cu and Fe. The weak magnetic interfaces form a barrier between the Cu matrix and the ferromagnetic fct-Fe clusters which results in an additional scattering of electrons. The additional scattering causes a decrease of the spin dependent scattering within the fct-Fe clusters. In opposite to the fct-Fe particle, the Fe moments at the interface between bcc-Fe particles and Cu or Ag matrix are about 3% less than bulk α -Fe. In this case the spin dependence of scattering at the interface between Cu and bcc-Fe plays the predominant role for the GMR effect. In fct-Fe clusters, however, the interface between Fe and Cu is a scattering center for all electrons. The spin dependent scattering occurs within Fe clusters. The increase of the interfaces reduces the number of electrons with a spin dependent scattering. The result is a decrease of the magnitude of GMR effect with increasing cluster size.

Conclusion The results of Mössbauer spectroscopy and GMR measurements show that the spin dependent scattering at interfaces is determined by the magnitude of magnetic moments of the interface atoms. The weakly magnetic or non-magnetic interfaces form additional scattering centers for the electrons and thus cause a decrease of the GMR effect. For the magnitude of GMR effect, the magnetic state of the interfaces is the dominant factor.

References

- [1] A.E. BERKOWITZ, J.R. MITCHELL, M.J. CAREY, A.P. YOUNG, S. ZHANG, F.E. SPADA, F.T. PARKER, A. HÜTTEN, and G. THOMAS, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [2] J. BASS and W.P. PRATT, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 274 (1999).
- [3] J.Q. XIAO, J.S. JIANG, and C.L. CHIEN, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- [4] C. ALOF, B. STAHL, M. GHAFARI, and H. HAHN, *J. Appl. Phys.* **88**, 4212 (1999).
- [5] K. WAKOH, T. HIHARA, T.J. KONNO, K. SUMIYAMA, and K. SUZUKI, *Mater. Sci. Eng. A* **217/218**, 326 (1996).
- [6] V.L. MORUZZI, P.M. MARCUS, and J. KÜBLER, *Phys. Rev. B* **39**, 6957 (1989).
- [7] M. UHL, L. M. SANDRASTSKI, and J. KÜBLER, *J. Magn. Magn. Mater.* **103**, 314 (1992).

- [8] T. KRAFT, P. M. MARCUS, and M. SCHEFFLER, *Phys. Rev. B* **49**, 11511 (1994).
- [9] W. KEUNE, A. SCHATZ, R. D. ELLERBROCK, A. FUBST, K. WILMERS, and R.A. BRAND, *J. Appl. Phys.* **79**, 4265 (1996).
- [10] K. SUMIYAMA, K. NISHI, Y. NAKAMURA, V. MANNS, B. SCHOLZ, M. PRIVIK, W. KEUNE, W. STAMM, G. DUMPICH, and E.F. WASSERMANN, *J. Magn. Magn. Mater.* **96**, 329 (1991).
- [11] A.P. KURIN, L. CHENG, D.W. LEE, Z. ALTOUNIAN, and D.H. RYAN, *J. Appl. Phys.* **85**, 5738 (1999).
- [12] O. DURAND, J.M. GEORGE, J.R. CHILDRESS, S. LEQUIEN, A. SCHUHL, and A. FERT, *J. Magn. Magn. Mater.* **121**, 140 (1993).
- [13] T. EZAWA, W.A.A. MACEDO, U. GLOS, W. KEUNE, K.P. SCHLETZ, and U. KIRSCHBAUM, *Physica B* **161**, 281 (1989).
- [14] V. KUNCSEK, M. ROSENBERG, A.R. YAVARI, and G. FILOTI, *J. Alloys Compd.* **289**, 270 (1999).
- [15] K. KIRISCHEL, S. NASU, U. GONSER, W. KEUNE, J. LAUER, and D.L. WILLIAMSON, *J. Phys. (France)* **41**, C1-417 (1980).
- [16] G. LE CAER and J.M. DUBOIS, *J. Phys. E* **12**, 1083 (1989).
- [17] M. GHAFARI, U. GONSER, H.G. WAGNER, and M. NAKA, *Nucl. Instrum. Methods* **199**, 197 (1982).
- [18] R.A. BRAND, J. LAUER, and W. KEUNE, *Phys. Rev. B* **31**, 1630 (1985).
- [19] S. MØRUP, *J. Magn. Magn. Mater.* **37**, 39 (1983).
- [20] I. MERTIG, in: *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*, 24. IFF-Ferienkurs (1993).
- [21] A. FERT and L. PIRAUX, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 338 (1999), and references therein.

MAXIMILIANO DELANY MARTINS

Estudo do Crescimento Epitaxial e do
Magnetismo de Filmes Ultrafinos de
Fe sobre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(100)$

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

Área de concentração: Física

Orientador: Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo

Belo Horizonte, Junho de 2001