



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Instituto de Física Gleb Wataghin

# Estruturas Magnéticas do EuSe Por Difração Magnética de Raios-X

**LENILSON TORRES BRITO**

*Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Lenilson Torres Brito e aprovada pela Comissão Julgadora.*

---

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin para a obtenção do título de Mestre em Física

---

**Orientador:** Prof. Eduardo Granado Monteiro da Silva

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to the advisor Prof. Eduardo Granado Monteiro da Silva.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Paulo Cesar de Camargo (DF/UFPR)

Financiado pelo CNPq

Campinas-SP, 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

B777e Brito, Lenilson Torres  
Estruturas magnéticas do EuSe por difração magnética de raios-X / Lenilson Torres Brito. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Estruturas magnéticas. 2. Filmes finos. 3. Raios-X – Difração. I. Silva, Eduardo Granado Monteiro da. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Magnetic structures of EuSe by magnetic X-ray diffraction
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Magnetic structures
  2. Thin films
  3. X-rays – Diffraction
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**  
Prof. Eduardo Granado Monteiro da Silva  
Prof. Paulo César de Camargo  
Prof. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo
- **Data da Defesa:** 30-07-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **LENILSON TORRES DE BRITO – RA 077653** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 / 07 / 2010.

**COMISSÃO JULGADORA:**



---

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva - Orientador do Candidato  
DEQ/IFGW/UNICAMP



---

Prof. Dr. Paulo César de Camargo – DF/UFPR



---

Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo – DFMC/IFGW/UNICAMP

# Agradecimentos

Ao término deste trabalho, deixo aqui meus sinceros agradecimentos:

- Aos meus pais, por sempre acreditarem em mim.
- Aos meus tios(as), em especial à minha tia Alda por todo seu carinho e dedicação para com a família. Aos meu primos e primas, pela amizade. À minha avó Teresinha, por suas brigas e conselhos.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Granado, por ter me introduzido ao GPOMS e ao LNLS, podendo com isso usufruir de uma excelente estrutura de trabalho. Queria agradecê-lo, também, por sua paciência comigo durante toda convivência, e acima de tudo sua presença, preocupação e dedicação tanto para me ensinar difração magnética, quanto no auxílio do tratamento dos dados. Ensinaamentos sem os quais essa dissertação não teria sido possível. Enfim, todo o estímulo em sua orientação.
- A Beatriz Díaz Moreno que, de forma enriquecedora, cruzou meu caminho acadêmico. E com isso beneficiei-me de seus insights em relação à difração magnética. Suas idéias permearam meu trabalho.
- Aos meus companheiros nordestinos de república, Samir Coutinho, Daniel Miranda, Leonardo Dantas, Luiz Jorge, pelo companheirismo e principalmente pelos momentos de descontração, que me fizeram matar um pouco da saudade do ambiente caloroso nordestino e no qual me serviram como “válvula de escape” nos fins de semana.
- Ao meu amigo Rickson, com quem convivi pouco tempo aqui na Unicamp, mas cuja amizade e conselhos me auxiliaram e ainda auxiliam muito. Por ter me ajudado a possuir o meu primeiro notebook, o qual foi um “grande companheiro” na escrita dessa dissertação.

- Aos grandes amigos da Pós-graduação, Karl Marx, Lino Holanda, Zenner, Domingos, Renato Pessoa e Humberto Lemos. Pessoas que posso sempre contar quando que precisar.
- Aos meus companheiros de sala, Martha Yolima, Jesús Herazo, pelas conversas construtivas e brincadeiras.
- Aos meus ex-professores da UFPI, Pimentel, Chicão, Paulo Henrique, por todo apoio durante a minha graduação. Em especial, ao professor Humberto Laíno Fulco, por sua amizade e auxílio com as bolsas de iniciação científica, onde tive os primeiros contatos com pesquisa.
- Aos meus ex-companheiros de graduação, Antônio Rodrigues, Marcus Vinícius, Gildário Lima, Alfredo Ennes, Olímpio Sá, Igo Torres, pela amizade e companheirismo durante nossos 4 anos de graduação e que ainda mantemos até hoje.
- A Karene, Dennyse, Karol, Vlândia, Sr. Jodelmar, Sra. Evanilda, pessoas que conviveram e venho tendo o prazer de conviver ao longo desse caminho. Pela amizade, carinho verdadeiro e agradável convívio que compartilham comigo.
- Ao meu grande amigo Jaislan Honório, por sua verdadeira amizade ao longo de todos esses anos de convivência.
- A Danúbia de Sousa Brandão, por todos esses anos de convívio, pelo seu amor, paciência e carinho. Sentimentos que, principalmente durante esse período, contribuíram para incentivar-me ao término desse trabalho;
- Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro e ao LNLS, pela estrutura que me permitiu a realização das medidas de difração magnética.
- E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“...compreendi que a ordem, com o tempo, se faz por si mesma em torno das coisas.”*

Raymond Radiguet

*Aos meus pais Gilberto e Francisca,  
Ao meu irmão Alexandre,  
A minha querida Danúbia*

# Resumo

Esta dissertação apresenta um estudo das estruturas magnéticas em um filme de EuSe por difração magnética de raios-X. Usamos um filme de EuSe de 3200 Å, com uma alta qualidade cristalina e crescido por epitaxia de feixe molecular sobre um substrato de  $BaF_2(111)$ . A difração magnética de raios-X revelou um diagrama de fases exibindo uma forte histerese entre 1.8 K e  $T_N \approx 4.7$  K, no qual duas fases antiferromagnéticas (AFM) foram observadas. Também foi observada uma fase defeituosa e que compete com uma das fases AFM, fazendo com que essas coexistam em uma determinada região de temperatura. Investigamos a intensidade integrada, vetor de propagação  $\vec{k} = [hh\bar{h}]$ , e largura  $\Delta h$  dos picos nas fases magnéticas observadas, como função da temperatura. O acoplamento magnetoelástico neste composto também foi investigado em detalhes através de pequenas anomalias no seu parâmetro de rede longitudinal. Nossos resultados completam e sistematizam estudos prévios neste material, contribuindo para o entendimento de um complexo diagrama de fases em um sistema de Heisenberg clássico com competição de interações de troca de primeiros e segundos vizinhos.

# Abstract

This dissertation presents a study of the magnetic structures of a EuSe film by magnetic x-ray diffraction. We used a 3200 Å thick EuSe film with high crystalline quality, grown by molecular beam epitaxy over a  $BaF_2(111)$  substrate. Magnetic x-ray diffraction revealed a phase diagram with strong hysteresis between 1.8 K and  $T_N \approx 4.7$  K, where two antiferromagnetic (AFM) phases were observed. In addition, a defective phase appears, and competes with one of the AFM phases, leading to a phase coexistence in a given temperature interval. We investigated the integrated intensity, propagation vector  $\vec{k} = [hh\bar{h}]$ , and width  $\Delta h$  of these peaks in the observed magnetic phases as function of temperature. The magnetoelastic coupling in this compound was also investigated in detail through small anomalies in its longitudinal lattice parameter. Our results complete and systematize previous studies in this material, contributing for the understanding of the complex phase diagram of a classical Heisenberg system with competition amongst first and second neighbor exchange interactions.

# Lista de Figuras

1.1	(a) Estrutura cristalina dos calcogenetos de európio. (b) Corte transversal em um dos planos, mostrando sua estrutura FCC. . . . .	4
1.2	Integrais de interação de troca magnética entre os primeiros e segundos vizinhos $J_1$ e $J_2$ para os calcogenetos de európio em função do parâmetro de rede. As linhas sólidas são ajustes polinomiais (Adaptado de ref. [31]) . . . . .	7
1.3	Célula unitária magnética do EuTe. As esferas pretas e azuis representam aos íons de <i>Eu</i> em diferentes direções de magnetização, enquanto as pequenas esferas cinzas representam os lugares dos íons de telúrio. $J_1$ e $J_2$ são as integrais de troca dos spins de Eu. A estrutura AFM tipo II dos íons de $Eu^{2+}$ na subredes FCC são caracterizadas por planos (111) ordenados ferromagneticamente (planos pretos e azuis) com magnetização alternando ao longo da direção [111]. Fonte: Adaptado de [63] . . . . .	10
1.4	Os quatros arranjos antiferromagnéticos tipo II, simetricamente equivalentes, das "folhas" de spin {111} no EuTe. Fonte: Adaptado de [57] . . . . .	11
1.5	Intensidades difratadas pela reflexão magnética ( $\mathbf{1}\frac{1}{2}\mathbf{1}\frac{1}{2}\mathbf{1}\frac{1}{2}$ ) do EuTe a 1.6 K, quando a energia é variada em torno das bordas $L_{II}$ e $L_{III}$ do európio (círculos). A fluorescência medida fora da condição de Bragg também é mostrada (linha sólida) . . . . .	12
1.6	Varreduras $\theta/2\theta$ ao longo da reflexão magnética ( $\mathbf{1}\frac{1}{2}\mathbf{1}\frac{1}{2}\mathbf{1}\frac{1}{2}$ ) em diferentes temperaturas, medidas na borda $L_{III}$ do Eu. . . . .	13

1.7	Ordenamento estrutural e magnético do EuSe. A célula unitária está representada por linhas pretas na figura a esquerda. A direita, são mostradas as diferentes formas de alinhamento dos spins nos planos sucessivos de Eu, quando vistos de uma direção equivalente [111]. . . . .	15
1.8	Padrão de difração de nêutron num monocristal de EuSe ao longo da direção [111], como função da temperatura, a campos nulos, $\vec{H}=0$ . Fonte: Adaptado de [49] . . . . .	16
1.9	Resumo das medidas magnéticas e dilatométricas feitas por <i>Griessen et al.</i> [38] para o EuSe como função da temperatura, em uma linha imaginária. Fonte: Adaptado de [38] . . . . .	17
2.1	Diagrama esquemático de um elétron num processo de espalhamento ressonante na borda $L_3$ de um terra-rara. Fonte: adaptado de [85]. . . . .	26
2.2	As energias das bordas K, L e M das três séries na tabela periódica em que os átomos apresentam momentos magnéticos. Fonte: Adaptado de [85] . . . . .	27
2.3	Visão esquemática da geometria utilizada nos nossos experimentos de polarização. Fonte: Adaptada de [86] . . .	28
2.4	Desenho esquemático mostrando os principais componentes da linha XRD2 . . . . .	30
2.5	<b>(a)</b> Espelho de Raios-X <b>(b)</b> Vista externa da câmara do monocromador <b>(c)</b> Detalhe mostrando os dois cristais de Si(111) no interior da câmara <b>(d)</b> Módulos de fenda . . .	31
2.6	<b>(a)</b> Difratorômetro operando na geometria de 4 círculos; <b>(b)</b> Graus de liberdade para o difratorômetro de 4 círculos, mostrando os ângulos de Euler, $\theta$ , $\chi$ e $\phi$ ; <b>(c)</b> O criostato de circuito fechado de He. Fonte: retirado de [55] . . . . .	32
2.7	Filme de EuSe usado para difração magnética de Raios-X.	32
3.1	Varredura $\theta/2\theta$ ao longo da reflexão (222) do filme de EuSe e do substrato $BaF_2$ em temperatura ambiente. . . . .	34

3.2	Parâmetro de rede quase-cúbico calculado para diferentes reflexões simétricas e assimétricas em função do $\sin^2(\phi)$ .	34
3.3	Sinal de fluorescência em uma varredura em energia em torno da borda de absorção $L_2$ do Eu. . . . .	36
3.4	Varredura entre as reflexões (113) e (222). As medidas foram feitas à temperatura de 3.2 K, com o background ( $T = 10$ K) subtraído. Um ajuste gaussiano dos dados é mostrado e deslocado para melhor visualização. . . . .	36
3.5	Análise de polarização das reflexões (1.75 1.75 2.25), (1.7 1.7 2.3) e (1.5 1.5 2.5), mostrando a natureza magnética dessas reflexões. . . . .	37
3.6	Difração magnética ao longo da direção $[hh\bar{h}]$ , entre as reflexões (222) e (113), <b>(a)</b> aquecendo de 1.8 K a 5 K; <b>(b)</b> resfriando de 5 K a 1.8 K. . . . .	37
3.7	<b>[(a)e(b)]</b> Intensidade integrada, <b>[(c)e(d)]</b> vetor de propagação $\vec{k} = [hh\bar{h}]$ , e <b>[(e)e(f)]</b> largura $\Delta h$ dos picos da fase magnética observada aquecendo e esfriando. As linhas em <b>[(c)e(d)]</b> representam os valores esperados de $h$ para as fases magnéticas: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow, \uparrow\uparrow\downarrow, e \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ . . . . .	39
3.8	Parâmetro de rede longitudinal do filme de EuSe obtido aquecendo-se e resfriando-se a amostra, sucessivamente, obtido a partir da posição da reflexão (222) . . . . .	40

# Lista de Tabelas

1.1	Parâmetro de rede, densidade de massa, densidade molecular e compressibilidade isotérmica para os calcogenetos de európio (adaptado da ref. [20]). . . . .	5
1.2	Propriedades Magnéticas dos Calcogenetos de <i>Eu</i> . . . . .	9

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Calcogenetos de európio (CDE)	1
1.2	Propriedades cristalinas	3
1.3	Propriedades Magnéticas	5
1.4	Telureto e Seleneto de Európio	9
1.4.1	Telureto de európio (EuTe)	9
1.4.2	Seleneto de európio (EuSe)	14
1.5	Modelo de Heisenberg para os calcogenetos de európio	18
<b>2</b>	<b>Técnicas Experimentais</b>	<b>21</b>
2.1	Aspectos Históricos Gerais	21
2.2	Fundamentos Teóricos	22
2.2.1	Raios-X e Magnetismo	22
2.2.2	Difração Magnética de Raios-X (DMRX)	23
2.3	Linha de luz para difração magnética (XRD2)	29
2.4	O Filme de EuSe	31
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>33</b>
3.1	Caracterização estrutural	33
3.2	Fases Magnéticas	35
3.3	Efeitos magneto-elásticos	38
3.4	Discussão	41
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>43</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Neste capítulo versaremos, de uma maneira geral, sobre os membros que compõem a família dos calcogenetos de európio. Tendo em vista o objetivo dessa dissertação, daremos mais ênfase a temas relacionados às suas características magnéticas. Mostraremos que a família dos calcogenetos de európio são sistemas interessantes para se investigar interações de troca em uma estrutura cristalina simples. De fato, dentro dessa série, nós encontramos vários tipos de ordenamentos magnéticos. Uma característica marcante desses materiais é que esses estão próximos dos magnetos ideais de Heisenberg. Além disso, os compostos não dopados são isolantes ou semicondutores, e portanto mecanismos de acoplamentos envolvendo elétrons de condução não estão presentes.

Apresentamos abaixo alguns conceitos fundamentais a respeito dos calcogenetos de európio, bem como temas pertinentes ao trabalho, utilizando para isso dois compostos modelos dessa família, o EuTe, apresentando alguns resultados prévios de difração magnética obtidos por nosso grupo, e o EuSe, mostrando alguns resultados que já existem na literatura, mas os quais serão necessários para análise e comparação com nossos resultados.

### 1.1 Calcogenetos de európio (CDE)

Dentre os calcogenetos de terras raras (*rare-earth chalcogenides*, em inglês) destacamos, particularmente, os calcogenetos de európio. Esses últimos são compostos formados pelos calcogênios: O, S, Se e Te

(que estão localizados na família VIA da tabela periódica), além do íon de európio, sendo representados pela fórmula  $\text{EuX}$ , onde X é um calcogênio.

As propriedades magnéticas e interações dos calcogenetos de európio foram estudadas extensivamente na década de 60, destacando-se o trabalho de B. T. Matthias *et al.* (1961) [1], que com medidas de condutividade elétrica e magnetização no  $\text{EuO}$ , classificaram esse material como semicondutor ferromagnético com ordenamento em 77 K e com saturação do momento perto de  $7\mu\text{B}$ . Esse foi o primeiro óxido de terras raras encontrado que possui ordem ferromagnética. Esta descoberta, também, abriu a porta para estudos em outros membros do grupo dos calcogenetos de európio. Em 1964, Watcher [2] and Busch *et al.* [4] forneceram uma evidência experimental, por meio de medidas de absorção óptica a baixas temperaturas, que os calcogenetos de európio mantêm-se semicondutores, também, abaixo de sua respectiva temperatura de ordenamento magnético, tornando-se reconhecidos como semicondutores ordenados magneticamente [5, 6, 7]. Esses experimentos também forneceram a primeira evidência de um novo fenômeno magneto-óptico conhecido na literatura como “desvio para o vermelho” (*red shift*, em inglês) das linhas de absorção em seus espectros ópticos para maiores comprimentos de onda. Os CDE exibem um forte efeito magneto-óptico linear [8, 9, 10], fato que vem atraindo interesse para potenciais aplicações no campo da spintrônica e em dispositivos magneto-ópticos [11, 12, 13, 14]. Embora, ainda, a sua utilização tenha sido dificultada pela sua instabilidade no ar e pela dificuldade de elaboração e padronização de filmes finos de alta-qualidade, uma polarização de spin superior a 90% foi observada em filmes epitaxiais dopados com  $\text{EuO}$ , demonstrando com isso o grande potencial do  $\text{EuO}$  para dispositivos em spintrônica [15].

Outro aspecto relevante a respeito dos calcogenetos de európio é a riqueza de distintas propriedades magnéticas. Todos os compostos da família  $\text{EuX}$  apresentam ordenamento magnético muito abaixo da temperatura ambiente. No entanto, um estudo em altas pressões usando difração de nêutrons e medidas de magnetização para o sistema  $\text{EuX}$  (S, Se, Te), num amplo intervalo de parâmetro de rede, reportou um

aumento forte e não-linear de  $T_c$  com aumento da pressão, de maneira diferente para cada composto da família dos CDE [16]. Uma transição de um ordenamento antiferromagnético para ferromagnético foi induzida para EuTe, aplicando pressões de aproximadamente 8 GPa [17]. Os resultados obtidos nas medidas envolvendo pressão foram utilizados para comparar e testar modelos de *troca indireta* (ou *supertroca*) em semicondutores magnéticos. Por causa disso e de outros fatores, os calcogenetos de európio têm atraído muito interesse, e hoje eles são provavelmente um dos semicondutores magnéticos mais estudados.

## 1.2 Propriedades cristalinas

Materiais nos quais os átomos ou moléculas se distribuem de forma organizada e regular por todo o material são classificados como materiais cristalinos ou simplesmente cristais. Esta organização interna dos átomos em um cristal é responsável por uma série de propriedades importantes em aplicações industriais [18].

Os Calcogenetos de Európio EuO, EuS, EuSe e EuTe formam uma série isoestrutural de semicondutores magnéticos com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (FCC), também denominada na literatura de sal de rocha (*rocksalt structure*, do inglês). Esta estrutura tem uma base constituída por um átomo na posição (0 0 0) e outro na posição ( $\frac{1}{2}$  0 0). A ligação química nesses compostos é considerada predominantemente iônica, com uma forte contribuição das forças eletrostáticas entre os cátions e ânions.

Na Figura 1.1, temos uma representação esquemática da estrutura cristalina dos CDE. Em (a), cada átomo é ligado a 6 vizinhos mais próximos (que podem ser visualizados girando a estrutura em torno de um eixo imaginário qualquer) possuindo, portanto, uma simetria octaédrica.

Se pensarmos nesta estrutura para o EuSe, os átomos do Európio e do selênio estão arranjados na forma de um cubo. Este cubo chama-se célula unitária do EuSe. Qualquer porção de EuSe pode ser pensada como uma pilha destes cubos unitários colocados lado a lado e empilha-

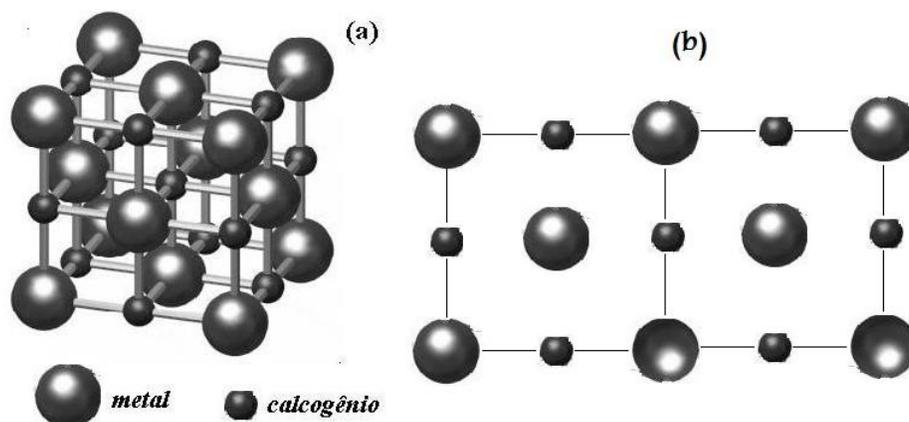


Figura 1.1: (a) Estrutura cristalina dos calcogenetos de európio. (b) Corte transversal em um dos planos, mostrando sua estrutura FCC.

dos. A aresta do cubo é denominada parâmetro da rede cristalina do material. Em termos matemáticos, um cristal é descrito por uma rede de pontos geométricos que satisfazem certas operações de simetria, tais como: reflexão, translação e rotação. Esta rede é conhecida como rede de Bravais [19].

A *Tabela 1.1* ilustra como varia o parâmetro de rede para os compostos da família dos CDE. Observa-se que o valor de  $a_0$  para esses materiais aumenta com o tamanho do ânion, de 5.14 Å para o EuO a 6.60 Å para o EuTe. Uma vez que os calcogenetos de európio formam compostos divalentes do tipo  $Eu^{2+}X^{2-}$ , seu parâmetro de rede pode ser calculado com bastante precisão usando um modelo de esfera dura, usando os diâmetros iônicos dos constituintes [21]. O parâmetro de rede, a densidade de massa  $\rho$ , a densidade molecular,  $N$ , e compressibilidade isotérmica,  $\kappa$ , são dados também na *Tabela 1.1*. O *EuO* é o composto com a maior densidade de moléculas, possuindo a menor compressibilidade da série.

Os calcogênios fazem parte do grupo 16(6A) da tabela periódica, constituído pelos seguintes elementos: *O*, *S*, *Se*, *Te*, *Po* e *Uuh*. Quando formamos compostos com os elementos mais pesados desse grupo (exceto o *Po*, que é radioativo e o *Uuh*, que é sintético) formamos os *calcógenos* (ou *calcogenetos*) tais como os sulfetos, selenetos e teluretos. Apesar de ser o elemento mais abundante do grupo dos calcogênios, os compostos

<i>Composto</i>	$a_0$ (Å)	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$N$ ( $\times 10^{22}$ mol/cm <sup>3</sup> )	$\kappa$ ( $\times 10^{-12}$ cm <sup>2</sup> /dina)
EuO	5.141	8.20	2.94	1.1 $\pm$ 0.2
EuS	5.968	5.75	1.88	1.8 $\pm$ 0.2
EuSe	6.195	6.44	1.68	1.9 $\pm$ 0.4
EuTe	6.598	6.45	1.39	2.5 $\pm$ 0.2

Tabela 1.1: Parâmetro de rede, densidade de massa, densidade molecular e compressibilidade isotérmica para os calcogenetos de európio (adaptado da ref. [20]).

formados com o oxigênio não são referidos comumente como calcógenos. Esses compostos recebem a denominação de *óxidos*. Oxigênio e enxofre são não-metals, enquanto o polônio, selênio e telúrio são semicondutores metalóides, ou seja, suas propriedades eletrônicas os colocam entre metais e isolantes.

### 1.3 Propriedades Magnéticas

A série dos calcogenetos de európio divalente,  $Eu^{2+}X^{2-}$  ( $X = O, S, Se, Te$ ) são considerados sistemas ideais para estudar o ordenamento magnético ferromagnético ou antiferromagnético de Heisenberg como também são sistemas modelo para se entender a natureza das interações magnéticas em semicondutores. Suas propriedades magnéticas são devidas ao semi-preenchimento dos orbitais  $4f$  e a forte localização dos momentos magnéticos dos íons de  $Eu^{2+}$ . Sua descrição envolve uma *interação de troca* de Heisenberg. O  $Eu$  possui número atômico  $Z = 63$ , o que resulta numa configuração eletrônica (no estado fundamental, segundo o diagrama de Linus Pauling):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7$ , onde os subníveis mais energéticos e mais externos são  $4f^7$  e  $6s^2$  respectivamente, e com dois elétrons na camada de valência. O íon  $Eu^{2+}$  perde esses dois elétrons da camada de valência, ficando com a mesma configuração eletrônica do  $Xe$  ( $Xe_{[54]} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ) mais 7 elétrons distribuídos no subnível  $4f^7$ , isto é, com a camada  $4f$  semi-preenchida. A distribuição de densidade da carga dos elétrons nos orbitais  $4f$  está, em maior parte, interna aos orbitais preenchidos  $5s^2$  e  $5p^6$  (que localizam-se em camadas mais externas) da confi-

guração do **Xe** [23]. Mesmo no EuO, cuja separação Eu-Eu é a menor da família (3.6 Å), a sobreposição direta das funções de onda  $4f$  é desprezível, e os elétrons  $4f$  são eficientemente blindados eletrostaticamente contra as perturbações do campo cristalino. A espectroscopia do estado fundamental dos elétrons  $4f$  é  ${}^8S_{7/2}$ , tendo a maior multiplicidade como exigido pelas *regras de Hund* e um momento orbital de  $L = \sum_{-3}^{+3} m_l = 0$ .

Medidas de susceptibilidade paramagnética,  $\chi = C_0/(T - \theta)$  (onde a temperatura paramagnética de Curie,  $\theta(T)$ , depende da temperatura), com  $C_0 = N\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)/3k_B$ , têm mostrado que o momento efetivo dos calcogenetos de európio está perto do valor teórico  $\mu_{eff} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} = 7.937\mu_B$ , mas, geralmente, um pouco maior [24]. Medidas mais cuidadosas de magnetização e susceptibilidade [25], levando, também, em consideração a susceptibilidade dos elétrons de caroço dos íons,  $\chi = C_{exp}/(T - \theta) + \chi_{dia}$ , mostraram, consistentemente, que  $C_{exp}$  (constante de Curie experimental) calculados estavam aproximadamente entre 3.5% e 7.5% maior do que o valor teórico.

Uma propriedade importante e bem aceita desses compostos é que as integrais de troca magnética efetivas entre os primeiros e segundos vizinhos,  $J_1$  e  $J_2$ , respectivamente, são extremamente dependentes das distâncias interatômicas [27, 28]. A interação entre os primeiros vizinhos  $J_1$  é uma *troca direta* positiva que diminui em magnitude com o aumento do tamanho do ânion, aumentando as distâncias *Eu-Eu* (Figura 1.2). Em contraste,  $J_2$  é uma integral de troca indireta através dos calcogênios, podendo inclusive trocar de sinal dependendo do composto da família. Isso é uma peça importante para entender as regras que regem o comportamento magnético dos *EuX* ao longo da série [29, 30], pois todo o comportamento da família dos *EuX* é explicado por uma competição entre interações de primeiros e segundos vizinhos,  $J_1$  e  $J_2$ . Essa sugestão tem sido sustentada por medidas de calor específico [34], difração de nêutrons [35] e ressonância magnética nuclear [36]. Existem, contudo, argumentos teóricos e resultados experimentais que indicaram que nos calcogenetos de európio interações de troca podem abranger também vizinhos mais distantes [6, 37], o que envolveria termos superiores das integrais de troca.

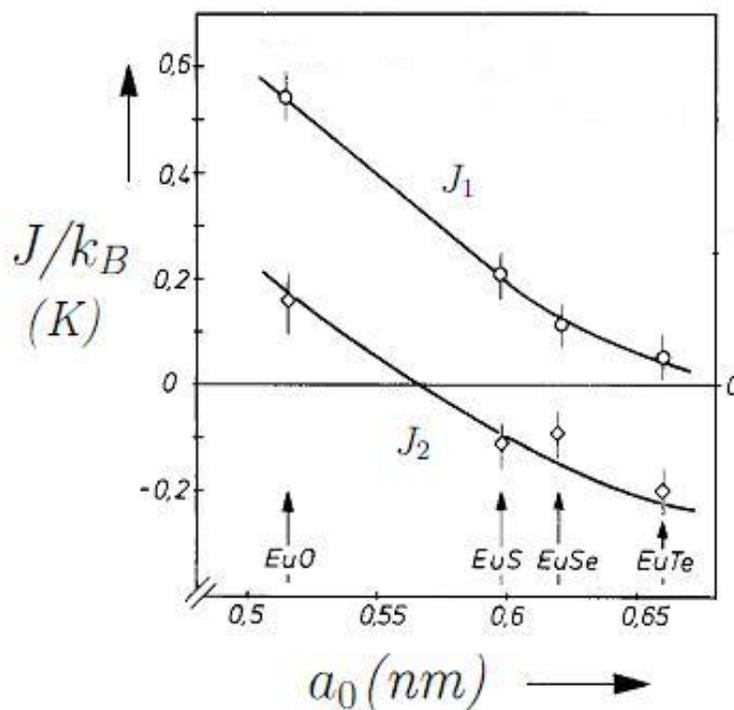


Figura 1.2: Integrais de interação de troca magnética entre os primeiros e segundos vizinhos  $J_1$  e  $J_2$  para os calcogenetos de európio em função do parâmetro de rede. As linhas sólidas são ajustes polinomiais (Adaptado de ref. [31])

Quando  $X$  muda de  $Te$  para  $O$ , o rápido crescimento de  $J_1$  com a diminuição da constante de rede leva a uma mudança no ordenamento de antiferromagnético para ferromagnético, além de um aumento da temperatura de ordenamento magnético  $T_c$ . EuSe corresponde ao caso crítico, onde  $J_1$  e  $J_2$  quase se compensam (como mostra a Figura 1.2), fazendo aparecer várias fases magnéticas e tornando-o conhecido como o semicondutor *metamagnético* da família dos calcogenetos de európio, com temperatura de Néel em torno de 4.6 K.

O principal aspecto em todos os modelos para explicar as várias fases magnéticas encontradas nos  $EuX$  está relacionado com a natureza química dos ânions  $X$  nos  $EuX$ , as “distâncias” (que envolvem os termos de troca  $J_1$  e  $J_2$ ) e a estrutura eletrônica para cada CDE. Para o EuO e EuS, por exemplo, as interações de troca resultante ferromagnéticas são dominantes, tornando esses semicondutores ferromagnéticos no estado

fundamental. Por outro lado, para o EuTe, as interações magnéticas são dominadas por  $J_2$  e o composto se torna um antiferromagneto abaixo da temperatura de Néel,  $T_N=9.6$  K. Experimentos sob pressão são aplicados de forma direta para variar o parâmetro de rede, continuamente, sem mudar o conteúdo químico. O EuSe está na fronteira entre ordenamento FM e AFM, com ferromagnetismo estabilizado aplicando-se uma pressão moderada de 0.5 GPa [42]. Além disso, as temperaturas de ordenamento ferromagnético do EuSe, EuS e EuO aumentam com a pressão [42, 43]. Surpreendentemente, as temperaturas de Néel do EuTe e EuSe são bastante diferentes entre si (9,59 K e 4,60 K, respectivamente), mas para o EuTe não depende de pressão. O estudo completo desses efeitos necessita de mudanças nas distâncias interatômicas por pressão comparadas às que ocorrem entre dois vizinhos da família dos  $EuX$ . Tais estudos requerem pressões acima de 10 GPa. Na Ref. [45], encontra-se um estudo do ordenamento magnético no EuTe utilizando difração de nêutrons e pressões de até 17 GPa, mostrando a estabilidade do ordenamento antiferromagnético. Em [42], um estudo sobre a transição magnética induzida por pressão no EuSe variando  $\chi(T)$ , a campos baixos, entre 1.5 K e 15 K e com pressões de até 15 kbar, mostra que a temperatura de Néel não muda com a pressão e revela uma nova fase ferromagnética que aparece numa região acima de 4.6 K à  $p > 4.5$  kbar.

Os valores das integrais de troca ( $J_1$  e  $J_2$ ), temperaturas de ordenamento ( $T_C$  ou  $T_N$ ), temperaturas de Curie-Weiss ( $\theta$ ), e  $b$  (onde  $\theta(T)=\theta_0+bT$ , para termos lineares) para os compostos  $EuX$  estão resumidos na Tabela 1.2, a seguir. Estes valores (extraídos da referência [26]) foram coletados de resultados experimentais obtidos por difração de nêutrons, medidas de calor específico e outras técnicas relacionadas ao estudo do magnetismo em materiais.

Tabela 1.2: Propriedades Magnéticas dos Calcogenetos de *Eu*

	$\theta$		$T_{C,N}$	<i>Magn.</i>	$J_1/k_B$	$J_2/k_B$
	(K)	<i>b</i>	(K)	(Order)	(K)	(K)
EuO	$79 \pm 4$	0.075	69.330	ferro	$+0.606 \pm 0.008$	$+0.119 \pm 0.015$
EuS	$18.7 \pm 1$	0.037	$16.57 \pm 0.02$	ferro	$+0.228 \pm 0.004$	$-0.102 \pm 0.005$
<b>EuSe</b>	$8.5 \pm 1$	0.035	$4.60 \pm 0.1$	antiferro I	$+0.073 \pm 0.01$	$-0.011 \pm 0.01$
			2.8	ferri		
			1.8	antiferro II		
EuTe	$-4.0 \pm 1$	0.045	$9.58 \pm 0.1$	<i>antiferro II</i>	$+0.043 \pm 0.01$	$-0.15 \pm 0.01$

Fonte: Adaptado da de [26]

## 1.4 Telureto e Seleneto de Európio

Nessa seção, falaremos um pouco mais de dois dos compostos dessa família, o EuTe, apresentando alguns resultados de medidas por *difração magnética de Raios-X* realizadas por nosso grupo nesse material, e o EuSe, mostrando alguns resultados que já existem na literatura, mas que ainda há controvérsias.

### 1.4.1 Telureto de európio (EuTe)

Devido ao fato da interação de troca no EuTe ser dominada por  $J_2$ , observa-se nesse material um ordenamento antiferromagnético tipo-II ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ) conforme mostrado na figura 1.3, no qual os spins do európio estão ordenados ferromagneticamente nos planos (111) da rede, e os planos adjacentes estão acoplados antiferromagneticamente uns aos outros, como mostrado na Figura 1.3. Portanto, a célula unitária magnética tem uma constante de rede duas vezes maior que a célula unitária cristalina. Essa estrutura cristalina é compartilhada por outros compostos como o MnO, CoO e o NiO.

Em redes FCC perfeitas, existem quatro formas equivalentes de se obter um ordenamento antiferromagnéticas tipo II, que são formadas por

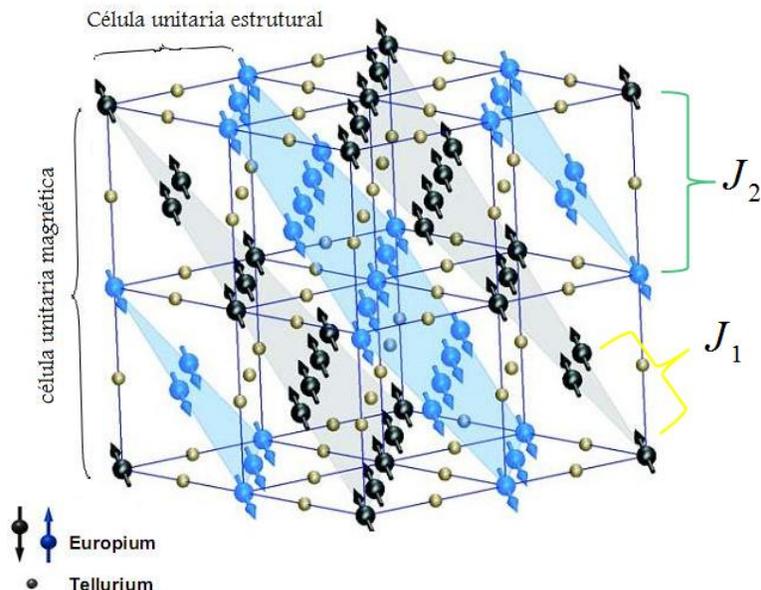


Figura 1.3: Célula unitária magnética do EuTe. As esferas pretas e azuis representam aos íons de  $Eu$  em diferentes direções de magnetização, enquanto as pequenas esferas cinzas representam os lugares dos íons de telúrio.  $J_1$  e  $J_2$  são as integrais de troca dos spins de  $Eu$ . A estrutura AFM tipo II dos íons de  $Eu^{2+}$  na subredes FCC são caracterizadas por planos (111) ordenados ferromagneticamente (planos pretos e azuis) com magnetização alternando ao longo da direção [111]. Fonte: Adaptado de [63]

“folhas” de spins ferromagnéticas sobre a família de planos (111), ( $\bar{1}11$ ), ( $1\bar{1}1$ ), ( $11\bar{1}$ ) (Figura 1.4). Essas quatro configurações são, usualmente, referidas como “domínios- $T$ ”. Em escala macroscópica, no cristal EuTe (*bulk*) livre de *tensões*, todos os quatro domínios- $T$  seriam populados. No entanto, em amostras de camadas epitaxiais de EuTe e super-redes foram observados somente um dos domínios ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ) por difração de nêutrons [57]. Essa preferência observada na formação desses *domínios- $T$*  pode ser explicada por argumentos de energia (abordagem essa feita por *Kepa et al.*[57]). Acredita-se que sua formação esteja associada a uma distorção trigonal na própria rede cúbica, devido a uma tensão causado pelo substrato do filme, e tal distorção favorece energeticamente uma das quatro família de planos  $\{111\}$  equivalentes [58]. Dentro de cada *domínio- $T$* , os spins podem alinhar-se ao longo de qualquer uma das três direções de fácil magnetização  $\langle 11\bar{2} \rangle$ , formando domínios conhecidos como “ $S$ ”.

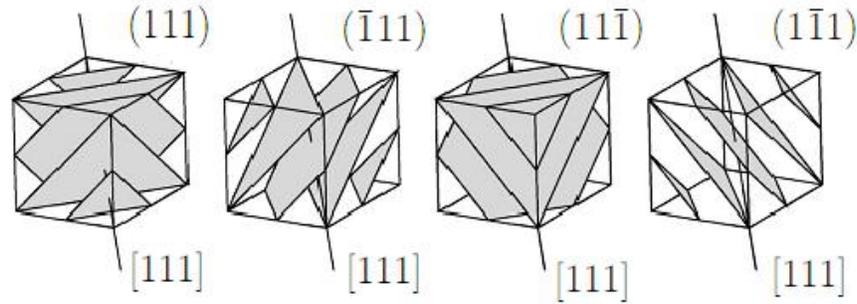


Figura 1.4: Os quatros arranjos antiferromagnéticos tipo II, simetricamente equivalentes, das "folhas" de spin  $\{111\}$  no EuTe. Fonte: Adaptado de [57]

## Difração Magnética Ressonante no EuTe

Usando a técnica de difração magnética de raios-x, nosso grupo estudou o ordenamento magnético de um filme de EuTe, com  $1.5\mu\text{m}$  de espessura, crescidos sobre um substrato de  $\text{BaF}_2$  por epitaxia de feixe molecular (*molecular-beam epitaxy*, MBE). Os resultados apresentados nessa seção foram retirados das referências [52, 53].

O filme fino de EuTe de  $1.5\mu\text{m}$  foi crescido sobre um substrato de  $\text{BaF}_2$  orientado na direção (111), no sistema Riber 32P dedicado a compostos IV-VI e instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais/INPE [53]. As medidas de difração magnética foram feitas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS [59]. Nessas medidas de difração magnética trabalhou-se sempre num *regime ressonante* de energia, no qual os fótons de raios-X estão com energias próximas à borda de absorção do elemento magnético do filme. No caso das terras raras geralmente são utilizadas as transições das bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$ . Isso porque ocorre um aumento em amplitude do espalhamento magnético (em relação ao espalhamento de carga) quando se trabalha desse regime. Mais detalhes sobre a técnica podem ser encontrados no capítulo 2 dessa dissertação.

Em EuTe, foi observado um aumento ressonante de mais de duas ordens de grandeza para a intensidade difratada em pontos semi-inteiros

da rede recíproca, consistente com uma natureza magnética do espalhamento. Nesse trabalho foi estudada a evolução da reflexão magnética  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  com a temperatura, e sua dependência azimutal. Alguns dos resultados são apresentados a seguir (mais detalhes podem ser encontrados nas referências [53, 54]).

### Comportamento ressonante nas bordas $L_{II}$ e $L_{III}$ do Eu

Antes de começar a estudar a difração magnética do filme te EuTe, as bordas de absorção  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do Eu foram localizadas com medidas de fluorescência num intervalo de 200eV em energia, cujos resultados são mostrados na Figura 1.5 (a) e (b). As bordas de absorção  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do Eu, determinadas como o valor máximo na primeira derivada da fluorescência (não mostradas na figura), foram 7609.5 and 6970.9 eV, respectivamente.

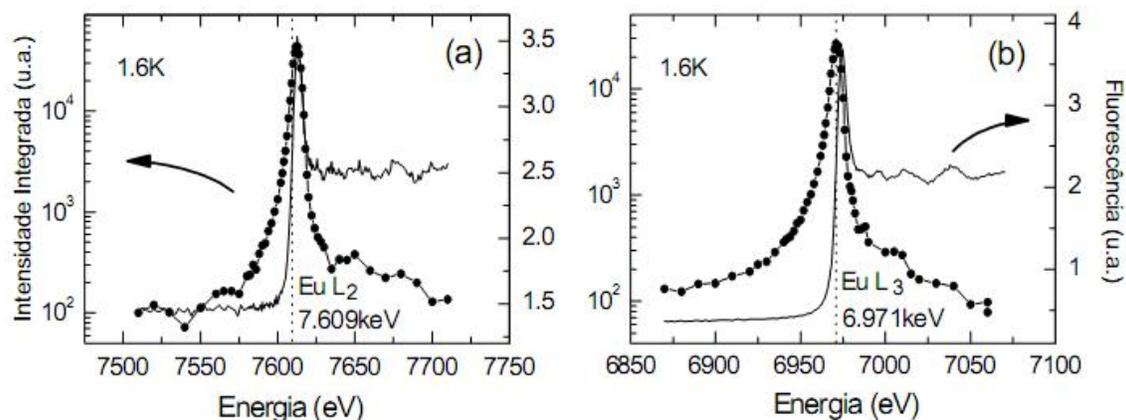


Figura 1.5: Intensidades difratadas pela reflexão magnética  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  do EuTe a 1.6 K, quando a energia é variada em torno das bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do európio (círculos). A fluorescência medida fora da condição de Bragg também é mostrada (linha sólida)

## Influência da temperatura na intensidade do pico magnético de Bragg no EuTe

Tendo localizado as bordas de absorção do Eu, passou-se a investigar o comportamento da difração magnética ressonante próxima dos picos magnéticos. Para investigar a transição para o estado ordenado antiferromagnético, foram feitas varreduras  $\theta/2\theta$  ao longo do pico magnético  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  para diferentes temperaturas entre 1.7 K e 11 K (Figura 1.6).

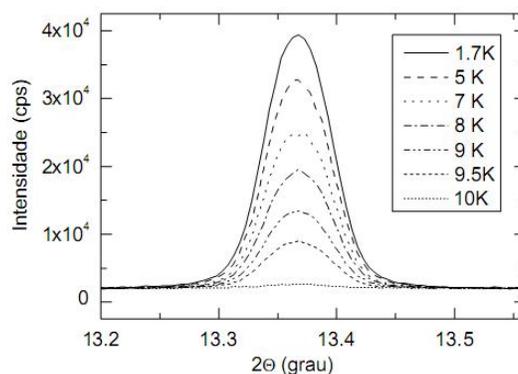


Figura 1.6: Varreduras  $\theta/2\theta$  ao longo da reflexão magnética  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  em diferentes temperaturas, medidas na borda  $L_{III}$  do Eu.

A forma do pico foi sempre simétrica, não denotando gradiente de *tensão* significativo. As intensidades observadas para os picos magnéticos na condição de Bragg atingiram 39.000 cps para a temperatura mais baixa de 1.7 K, diminuindo ao se aumentar a temperatura, como mostra a figura 1.6.

## População dos domínios S no EuTe

Numa primeira aproximação, a intensidade da difração magnética dos raios-x é proporcional ao quadrado do produto escalar entre o vetor de onda espalhado e o momento magnético,  $(\vec{k}' \cdot \vec{m})^2$ . Portanto, uma comparação da intensidade nas diferentes reflexões magnéticas pode dar a percepção sobre a direção dos momentos magnéticos dentro da rede. Comparou-se para isso as intensidades de duas reflexões magnéticas:

$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  e  $(\mathbf{1}\frac{1}{2}\mathbf{1}\frac{1}{2}\mathbf{1}\frac{1}{2})$  e verificou-se que os spins estão contidos nos planos (111).

Os resultados parciais de difração magnética de raios-X para o EuTe apresentados acima permitiram conferir o ordenamento dos spins dentro da rede, além de exibir a dependência com a temperatura desses picos magnéticos e o quanto se ganha em intensidade difratada ao se trabalhar num regime ressonante. Resumindo, a difração magnética de raios-X mostrou o potencial promissor que essa técnica possui para “enxergar” ordenamentos magnéticos em calcogenetos de európio, abrindo caminho para o tema dessa dissertação de mestrado.

### 1.4.2 Seleneto de európio (EuSe)

Nesta seção, apresentaremos alguns resultados de medidas magnéticas para o EuSe que já existem na literatura. Esses resultados são ainda palco de várias discussões, como o diagrama de fase do EuSe.

#### Medidas magnéticas com o EuSe

De todos os compostos da família dos *EuX*, o *EuSe* é o que apresenta mais fases magnéticas em diferentes temperaturas. As fases magnéticas já reportadas na literatura para esse composto estão ilustrados na figura 1.7. Esse “caráter *metamagnético*” o torna especial dentro da série. A origem dessas estruturas de spins,  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ,  $\uparrow\uparrow\downarrow$ ,  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  e seus mecanismos de transformação é um problema que vem atraindo a atenção de pesquisadores.

Uma regra excepcional exibida por esse material é o quase cancelamento dos primeiros e segundos vizinhos nas constantes de troca, levando a um fraco acoplamento magnético entre planos (111) adjacentes.

Medidas de difração de nêutrons para o EuSe (a campos nulos,  $H=0$ ) realizadas por Pickart e Alperin (em 1965 e 1968) indicaram uma estrutura de spin *antiferromagnética* abaixo de  $T_N = 4.7$  K [46, 47]. Wachter, investigando domínios antiferromagnéticos por microscopia de luz polarizada, observou uma atividade óptica induzida magneticamente, que o levou a propor uma estrutura de spin em espiral [3], que mais tarde (em

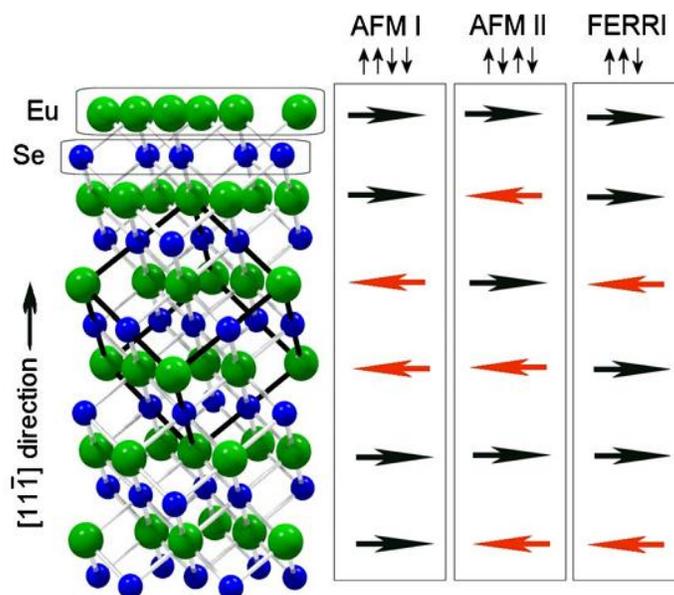


Figura 1.7: Ordenamento estrutural e magnético do EuSe. A célula unitária está representada por linhas pretas na figura a esquerda. A direita, são mostradas as diferentes formas de alinhamento dos spins nos planos sucessivos de Eu, quando vistos de uma direção equivalente  $[111]$ .

1969) foi reportada por *Fischer et al.* [49] por difração de nêutrons. Esses observaram, também, um melhor ajuste experimental nas intensidades para um modelo de estrutura de spins oscilatórios do que o modelo de spins em espiral, propondo, portanto uma estrutura magnética do EuSe em 4.2 K como AFM  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  (Tipo I), com uma oscilação no ordenamento de dos spins ao longo de uma direção  $[111]$ .

O estudo realizado por *Fischer et al.* [49], utilizando difração de nêutrons, para um monocristal de EuSe (a campo nulo), está representado na figura 1.8. Observe em 77.3 K uma fraca intensidade da reflexão (111) e uma forte reflexão nuclear em (222). Quando o filme é esfriado até uma temperatura de 4.2 K, aparecem reflexões puramente magnéticas, atribuídas a uma fase antiferromagnética (Tipo-I), como mencionado acima. Quando o filme é esfriado ainda mais, até uma temperatura de 1.9 K, aparece uma nova fase magnética associada a esses picos, sendo atribuída como antiferromagnética  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  (tipo-II), e com essa, coexiste uma fase ferrimagnética  $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ . Novamente, um modelo espiral (cone) para a primeira fase magnética em 1.9 K não seria uma

explicação satisfatória para os dados experimentais. Note que que a intensidade magnética total cresce quando a temperatura diminui de 4.2 K para 1.9 K (o que já é esperado para uma dependência com a temperatura no ordenamento magnético dos momentos). Detalhes sobre o procedimento experimental e características do cristal de EuSe utilizado por *Fischer et al.* nas medidas de difração de nêutrons, podem ser vistos na referência [49].

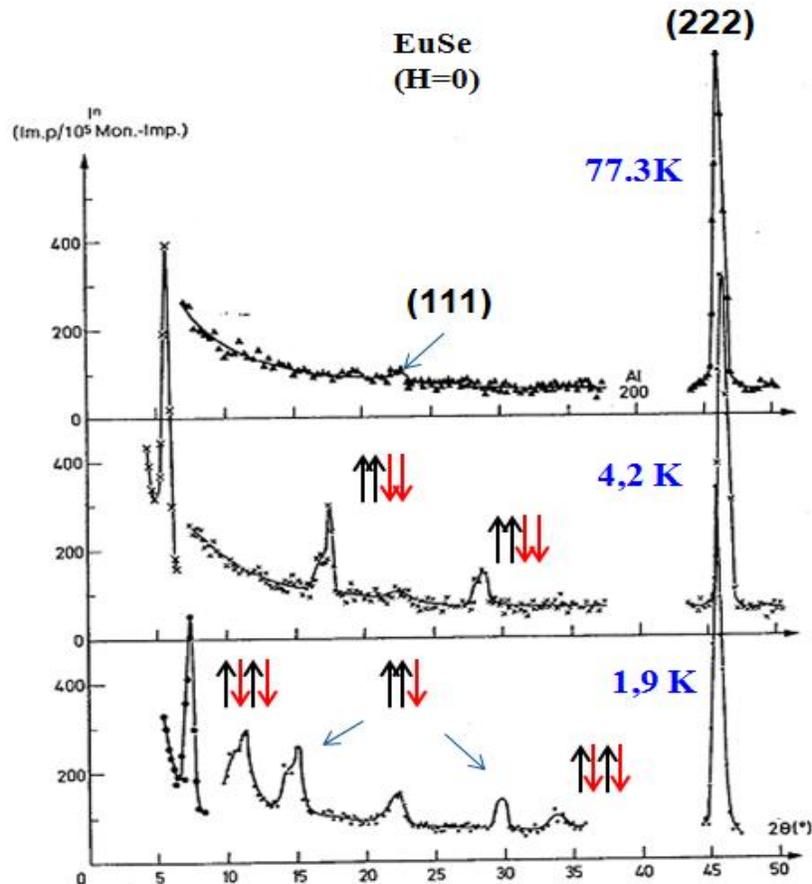


Figura 1.8: Padrão de difração de nêutron num monocristal de EuSe ao longo da direção [111], como função da temperatura, a campos nulos,  $\vec{H}=0$ . Fonte: Adaptado de [49]

*Schwob e Vogt* [44], também, evidenciaram essa coexistência de fases a uma razão de  $\frac{5}{13}$  [44]. O ordenamento magnético, a campos nulos, é conseqüentemente *ferrimagnético* com um momento magnético espontâneo de aproximadamente  $1.7\mu_B$ , para temperaturas abaixo 2.8 K [44]. Na região de  $T < 1.8$  K, é proposta uma estrutura de spin *antifer-*

*romagnética II* ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ) por *Griessen et al.* [38]. Estes últimos usaram medidas magnéticas e dilatométricas para obter um diagrama de fases e determinar as regiões de coexistência e transições de fase envolvidas nas fases magnéticas observadas. Encontraram que os spins tornam-se ordenados  $\uparrow\downarrow\downarrow$  abaixo de 4.6 K e  $\uparrow\uparrow\downarrow$  abaixo de 2.8 K. Descobriram, ainda, significativas contrações na rede em 1,8 K e 2,8 K, e uma pequena expansão em 4,6 K, com o aumento da temperatura. Reunindo os resultados apresentados por *Griessen et al.* [38] e colocando-os sobre um diagrama imaginário, cujo eixo de temperatura “divide” cada região onde cada fase é encontrada, temos para o ordenamento de spins um esquema representado na Figura 1.9.

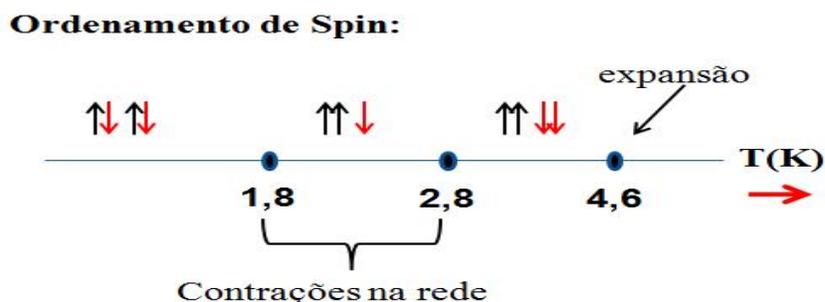


Figura 1.9: Resumo das medidas magnéticas e dilatométricas feitas por *Griessen et al.* [38] para o EuSe como função da temperatura, em uma linha imaginária. Fonte: Adaptado de [38]

A descrição do comportamento histerético de é encontrada, primeiramente nos trabalhos de *Callen e Moura* em 1977 [31]. As temperaturas das transições magnéticas em 4.6 K, 2.8 K e 1.8 K têm sido confirmadas por medidas de calor específico [37]. As fases antiferromagnéticas  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  (Tipo I) e  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  (Tipo II) tornam-se *ferrimagnéticas*  $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  para baixos campos magnéticos aplicados, e estados *ferromagnéticos* (FM) para altos campos [44]. Em suma, o diagrama de fase magnético do EuSe é complexo e ainda existem vários questionamentos a respeito do seu completo estabelecimento. Outros mecanismos têm sido sugeridos, por diferentes autores, como interação spin-rede [38], e *modos de tensão* associados a uma estrutura de spin particular [31]. Cálculos microscópicos extensivos foram realizados para as interações de troca. Na ref. [39], considerou-

se uma *troca direta* entre os primeiros vizinhos e uma *supertroca* para os orbitais dos ânions para os segundos vizinhos. Estudos mais recentes envolveram diferentes descrições do mecanismo de troca indireta e interações do tipo RKKY [40]. A importância de interações de longo alcance é apontada, também, em [41].

## 1.5 Modelo de Heisenberg para os calcogenetos de európio

Para materiais contendo somente *estados-S* para os íons magnéticos, como os compostos EuX, espera-se que a interação de troca seja isotrópica. Uma vez que os EuX são considerados modelos do magnetismo de Heisenberg, o hamiltoniano de troca é descrito por [26]:

$$H_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.1)$$

Onde  $\vec{S}_i$ , na expressão (1.1), é o spin do  $i$ -ésimo íon, e  $J_{ij}$  é constante de troca entre  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$ . Em uma aproximação de campo molecular (*molecular field approximation, MFA*):

$$= - \sum_{nn} \bar{J}_1 \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{nn} - \sum_{nnn} \bar{J}_2 \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{nnn} \quad (1.2)$$

Onde  $\vec{S}_0$ ,  $\vec{S}_{nn}$  e  $\vec{S}_{nnn}$  são os spins médios do átomo “central”, de seus primeiros vizinhos (nearest neighbors) e segundos vizinhos (next-nearest neighbors), respectivamente, e  $\bar{J}_1$  e  $\bar{J}_2$  são as constantes de troca efetivas. Note que é mais conveniente considerar a soma sobre pares equivalentes de interação entre um dado spin  $S_i$  e os outros de seu orbital vizinho pela integral de troca atribuída. A temperatura paramagnética de Curie-Weiss,  $\theta$ , para um ferromagneto (EuO e EuS) está relacionada com duas integrais de troca  $\bar{J}_1$  e  $\bar{J}_2$ , por [41]:

$$k_B\theta = \frac{2}{3}S(S+1)(12\bar{J}_1 + 6\bar{J}_2) \quad (1.3)$$

Para a fase ferrimagnética ( $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ) do EuSe [48], foi encontrado:

$$k_B\theta = \frac{2}{3}S(S+1)(3\bar{J}_1 - 3\bar{J}_2) \quad (1.4)$$

Admitindo que  $\frac{3}{4}$  dos spins estão em fase. A temperatura de Néel de um antiferromagneto ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ) (tipo II, como no EuTe), é [26]:

$$k_B T_N = \frac{2}{3}S(S+1)(-6\bar{J}_2) \quad (1.5)$$

e da outra fase ( $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ) do metamagnético EuSe, temos:

$$k_B T_N = \frac{2}{3}S(S+1)(+6\bar{J}_1) \quad (1.6)$$

As equações acima podem ser derivadas usando as estruturas de spin dadas pelos dados de difração de nêutrons e das estruturas cristalinas FCC dos compostos  $EuX$ . Observe, pelo aparecimento explícito de  $\bar{J}_1$  e  $\bar{J}_2$  no operador isotrópico de troca de Heisenberg  $H_{ex}$ , que somente as interações entre os 12 primeiros vizinhos e 6 segundos vizinhos dos cátions da rede FCC são considerados. Zinn [41] estendeu a interação de troca não só aos primeiros e segundos vizinhos dos íons  $Eu^{2+}$ , mas para vizinhos ainda mais distantes. Portanto,  $\bar{J}_{1,2}$  é, na realidade, uma soma sobre todas as contribuições de troca positivas e negativas,

$$\bar{J}_1 = \sum_{r+} (z_r J_r)_+ / z_1 \quad e \quad \bar{J}_2 = \sum_{r-} (z_r J_r)_- / z_2 \quad (1.7)$$

Com  $z_r$  sendo o número de vizinhos a uma distância  $r$ . O valor individual  $J_{1,2}$  pode ser diferente do valor efetivo  $\bar{J}_{1,2}$ . Além disso, medidas de campos de transferência hiperfina em experimentos de Mossbauer têm dado evidência que  $\bar{J}_{1,2}$  pode, também, ser dependente da temperatura. Por exemplo, considerando a equação (1.2), esta dependência com a temperatura da constante de troca pode nos dar uma explicação qualitativa do fato da temperatura paramagnética de Curie,  $\theta$ , também depender da temperatura. Usando somente correções lineares nos termos, isso pode ser assumido que  $\theta(T) = \theta_0 + bT$ . Agora, temos um significado para o entendimento na melhora na constante de Curie  $C_{exp}$ , descrita na seção 1.3. Inserindo  $\theta(T)$  dentro da equação em  $\chi$ , podemos entender a dependência experimental da constante de Curie,  $C_{exp} = C_0(1+b)$  [26]. Os valores relevantes de  $b$  coletados estão mostrados na tabela 1.2.

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentais

Neste capítulo, trataremos da descrição da técnica experimental utilizada para estudar o comportamento magnético dos filmes finos de EuSe, a *difração magnética de raios x*, que foi realizada na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Abordaremos alguns aspectos conceituais envolvidos na técnica. Também descreveremos os procedimentos experimentais e as condições sobre qual realizamos as medidas de difração magnética. Os dados obtidos, juntamente com a análise envolvida, serão discutidos no capítulo seguinte.

### 2.1 Aspectos Históricos Gerais

Historicamente, os primeiros indícios de aplicações de fótons em estudos de magnetismo iniciaram-se no século XIX. Por exemplo, podemos mencionar o efeito magneto-óptico, iniciado por Faraday [67] e Kerr [68] que demonstraram a influência da magnetização na polarização da luz transmitida e refletida. Na luz visível, por exemplo, temos o fenômeno da polarização induzida por campos magnéticos, que foi descoberto por Zeeman [69]. Desde então, várias outras aplicações têm sido encontradas no domínio do ultra-violeta e raios-X moles (de 0,12 a 3 keV), próximo das bordas de absorção onde o índice de refração dos raios-x diferem da unidade. Na faixa de raios-X duros ( $\approx 3$  a 120 keV), previsões iniciais [70, 71] foram feitas de que os raios-x duros seriam sensíveis à densidade de magnetização longe das ressonâncias. Evidências experimentais desses efeitos foram apresentadas por difração e experimentos de espalhamento

magnético Compton [61]. Mais tarde, descobriu-se que os efeitos de ressonância ocorrem em experimentos de espalhamento de Bragg [61]. Desde então, o aumento na intensidade magnética de espalhamento de raios-x no regime ressonante levou à descoberta de novos recursos em magnetismo, incluindo sensibilidade local a elementos específicos e estrutura local, flutuações críticas magnéticas, contribuições de spin e momento orbital de magnetização, magnetismo de superfície e características detalhadas da estrutura eletrônica [62].

## 2.2 Fundamentos Teóricos

### 2.2.1 Raios-X e Magnetismo

O espalhamento de raios-X é usado para determinar a distribuição de carga elétrica na matéria. Uma vez que os raios-X são ondas eletromagnéticas, nós devemos esperar que eles sejam sensíveis não somente à distribuição de carga, mas também à densidade de magnetização, embora o espalhamento de carga seja o mecanismo dominante e é a base para investigação estrutural em matéria condensada.

Existem dois regimes para a interação dos raios-x com magnetização, dependendo da energia dos fótons: um regime de alta energia, onde as energias atômicas características são negligenciadas, o que leva ao espalhamento magnético normal (não-ressonante) de raios-x, e um regime ressonante, onde a energia do fóton é ajustada por volta dessas energias características. O regime não-ressonante corresponde às previsões iniciais [70, 71], que mostram que na seção de choque do espalhamento dos fótons para os elétrons existe uma correção relativística que depende do spin para o termo clássico de Thomson. A magnitude dessa correção é dada por  $\hbar K/mc$  [72], onde  $K = k_i - k_f$  é o vetor de espalhamento. A parte ressonante pode ser vista como uma analogia ao fenômeno da polarização observado na luz visível. Na faixa dos raios-x, o índice de refração complexo está próximo da unidade o que torna difícil observar os efeitos da polarização. Somente quando a energia dos fótons é ajustada próxima à borda de absorção o dicroísmo magnético e o espalhamento magnético

ressonante de raios-x são observados [73].

### 2.2.2 Difração Magnética de Raios-X (DMRX)

Muito do nosso entendimento das propriedades microscópicas magnéticas dos sólidos vem do espalhamento ou difração de nêutrons.

Na década de 70, surgiram as primeiras indicações teóricas (de forma familiar para os físicos de matéria condensada) da viabilidade de se observar a difração magnética de raios-x para o estudo do magnetismo microscópico na matéria [71]. Em 1972, foi relatado o primeiro trabalho experimental sobre espalhamento magnético por Bergevin e Brunel, onde observaram pela primeira vez o ordenamento antiferromagnético do *NiO*, usando uma fonte convencional de raios-X do CNRS, em Grenoble [72]. Com isso, eles confirmaram a importância dos termos considerados nos trabalhos teóricos de Platzman [71] na seção de choque de espalhamento magnético. Bergevin e Brunel foram, também, os primeiros a realizarem experiências de espalhamento magnético em compostos ferromagnéticos e antiferromagnéticos usando luz síncrotron, e desenvolveram a maior parte dos mecanismos teóricos recentes desta técnica [72, 74].

A técnica de difração magnética de raios-x cresceu e foi aperfeiçoada ao longo dos 10 anos a partir dos primeiros resultados apresentados por Bergevin e Brunel. Um grande saldo conceitual ocorreu quando Blume e Gibbs mostraram que, usando teoria de perturbação não-relativista até segunda ordem, deveria haver algum aumento da intensidade na difração quando a energia dos fótons de raios-x incidentes fosse sintonizada próxima das bordas de absorção dos íons magnéticos presentes no material a ser estudado. Mostrou-se, com isso, a importância e característica peculiar do regime ressonante na difração magnética, isto é, dispersão anômala dependente de spin, que pode dar maior intensidade nos picos de Bragg em pontos no espaço recíproco diferente das reflexões de carga [76, 77]. O avanço mais significativo nas técnicas de difração magnética, principalmente no regime ressonante, veio com a aplicação regular das técnicas de radiação síncrotron, surgindo daí os primeiros trabalhos no metal terra-rara hólmio [80] e em super-redes de U [81, 79], e Gibbs com estudos extensivos explorando a questão da polarização no Ho [78, 76].

Atualmente, experimentos de difração magnética de raios-X fazem parte da rotina dos usuários de luz síncrotron no mundo, onde existem linhas de luz construídas e dedicadas a esses experimentos. Ela pode ser usada como complementar à difração de nêutrons, podendo ser até mesmo mais eficiente do que essa última. De fato, a atitude sobre o papel do espalhamento magnético de raios-x evoluiu desde o trabalho pioneiro de Bergevin e Brunel. A riqueza potencial do processo de ressonância ainda não está totalmente apreciada, e abordagens teóricas ainda são necessárias para relacionar as intensidades magnéticas com as propriedades magnéticas do material.

Na seção seguinte, apresentaremos uma formulação para a difração de raios-X, levando em consideração a interação entre fótons e spins, apresentando a seção de choque para o espalhamento de raios-X e relacionando aos aspectos teóricos mais relevantes dessa descrição quantitativa. Uma formulação mais robusta, baseada em segunda quantização e onde os efeitos relativísticos são mais detalhados, pode ser encontrado em [77].

## Fundamentos da Difração Magnética de Raios-X (DMRX)

A seção de choque total para o espalhamento elástico de raios-x de um conjunto de átomos é [86]:

$$\left(\frac{d\rho}{d\Omega}\right) = r_0^2 \left| \sum_n e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_n} f_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \hbar\omega) \right|^2 \quad (2.1)$$

Onde  $r_0 = 2.8 \times 10^{-15} \text{m}$  é o comprimento de espalhamento de Thomson,  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  são os vetores de onda incidente e espalhado,  $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  é o vetor transferência de número de onda do fóton e  $f_n$  representa a amplitude de espalhamento do  $n$ -ésimo átomo. Essa amplitude é derivada dentro da teoria de perturbação de segunda ordem [77] e contém contribuições sensíveis à magnetização em cada local, o que dá origem ao espalhamento magnético de raios-x. Como comentamos na seção 2.2.1, os dois regimes do espalhamento magnético podem ser distinguidos de tal abordagem, o *espalhamento ressonante* (com a energia do fóton incidente sintonizada perto de uma borda de absorção de uma espécie magnética na amostra)

e *espalhamento não-ressonante* (com a energia do fóton longe da borda de absorção). Podemos escrever:

$$f_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \hbar\omega) = f_n^{carga}(\mathbf{Q}) + f_n^{nonres}(\mathbf{Q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') + f_n^{res}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \hbar\omega) \quad (2.2)$$

onde,  $f_n^{carga}$  é familiar ao espalhamento de Thomson,  $f_n^{nonres}$  é a amplitude não-ressonante de espalhamento magnético, e a amplitude de espalhamento ressonante magnético está contida no termo  $f_n^{res}$ .

A amplitude de espalhamento não-ressonante pode ser escrita como [77]

$$f_n^{nonres}(\mathbf{Q}) = -i \left( \frac{\hbar\omega}{mc^2} \right) \langle M_{nonres} \rangle = -i \left( \frac{\hbar\omega}{mc^2} \right) \left[ \frac{1}{2} L_n(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{A} + S_n(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{B} \right] \quad (2.3)$$

, onde  $\langle M_{nonres} \rangle$  é a parte da amplitude que expressa a dependência da magnetização, e  $L_n(\mathbf{Q})$  e  $S_n(\mathbf{Q})$  são as transformadas de Fourier da densidade de magnetização orbital e de spin no  $n$ -ésimo átomo, respectivamente. Os vetores  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  contêm a dependência da polarização dessas duas contribuições para o espalhamento e essas expressões estão explícitas na equação (14) da referência [77], derivadas para o espalhamento magnético puro.

O espalhamento ressonante surge de processos de espalhamento de segunda ordem. Eles podem ser considerados como correspondentes à absorção de um fóton incidente, à criação de um estado intermediário (excitado) de curta duração, e ao decaimento desse estado de volta ao estado fundamental através da emissão de um fóton espalhado elasticamente. Para espalhamento de Bragg, esse processo é coerente. Na Figura 2.1, temos um diagrama esquemático diagrama de níveis de energia ilustrando o espalhamento ressonante para um íon de terra-rara na borda de absorção  $L_3$ .

Transições elétricas multipolares descrevem um processo de excitação ressonante. O termo de dipolo  $E_1$  (vide figura 2.1), por exemplo, envolve transições de  $\Delta l = \pm 1$ , onde  $l$  é o número quântico orbital. As

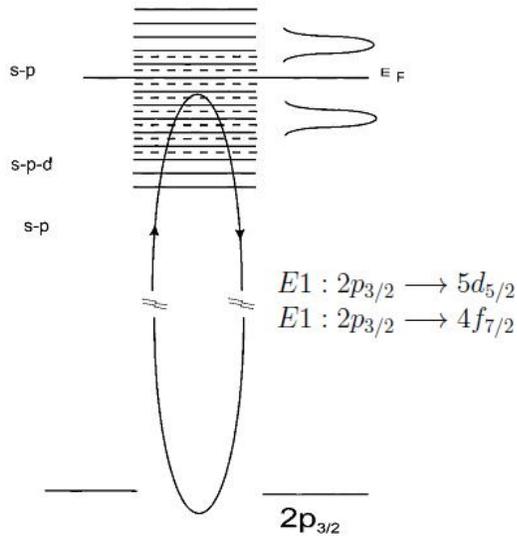


Figura 2.1: Diagrama esquemático de um elétron num processo de espalhamento ressonante na borda  $L_3$  de um terra-rara. Fonte: adaptado de [85].

transições  $E_1$  são, portanto,  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$  e  $d \rightarrow f$ , e são nessas energias onde o melhoramento no espalhamento magnético de raios-X ressonante será o maior, desde que as camadas de valência sejam polarizadas. Nos íons de terras raras, como o európio, as ressonâncias das bordas  $L_{2,3}$  envolvem transições dipolares ( $2p \rightarrow 5d$ ) e quadrupolares ( $2p \rightarrow 4f$ ), embora menos prováveis, entre os orbitais atômicos [80, 86]. As bordas mais utilizadas para o estudo de difração para vários elementos magnéticos da tabela periódica estão ilustradas na Figura 2.2.

A amplitude de espalhamento ressonante é dada por [83]

$$f_n^{res}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \hbar\omega) = -\frac{1}{m} \sum_c \left( \frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O_\lambda(\mathbf{k}) | c \rangle \langle c | O_{\lambda'}^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega} + \frac{1}{m} \sum_c \left( \frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O_{\lambda'}^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | O_\lambda(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\frac{\Gamma}{2}} \quad (2.4)$$

Onde  $E_a$ ,  $|a\rangle$  e  $E_c$ ,  $|c\rangle$  são as energias e funções de onda dos estados iniciais e intermediários do sistema, respectivamente;  $\Gamma$  é o tempo de vida

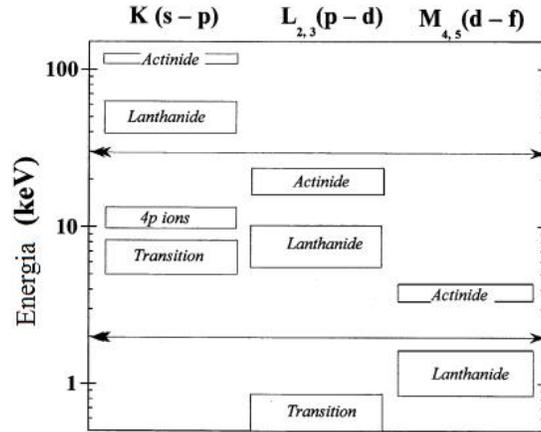


Figura 2.2: As energias das bordas K, L e M das três séries na tabela periódica em que os átomos apresentam momentos magnéticos. Fonte: Adaptado de [85]

inverso do estado intermediário;  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  são os vetores de onda dos fótons incidentes e espalhados, respectivamente; e  $m$  é a massa de repouso dos elétrons. O operador  $O_\lambda(\mathbf{k})$  é dado por

$$O_\lambda(\mathbf{k}) = \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} (P_i \hat{\epsilon}_\lambda - i\hbar \hat{\epsilon}_\lambda (\mathbf{k} \times \mathbf{S}_i)), \quad (2.5)$$

onde o índice  $\lambda$  do fóton de polarização incidente(espalhado)  $\hat{\epsilon}_\lambda(\hat{\epsilon}'_\lambda)$ ;  $P_i$  e  $S_i$  são os momentos de spin do  $i$ -ésimo elétron, respectivamente; e o índice  $i$  corre ao longo de todos os elétrons no sítio  $n$ . Os dois termos na equação (2.4) contêm toda a dependência do espalhamento da energia do fóton incidente.

Em um experimento de espalhamento de raios-X ressonante, a energia do fóton incidente  $\hbar\omega$  é sintonizada na vizinhança de uma borda de absorção, isto é,  $\hbar\omega = E_c - E_a$ . Se o segundo termo, ressonante, em (2.4) é dependente da magnetização no sítio  $n$ , então ele pode dar origem ao espalhamento magnético. Este é o caso se, por exemplo, os níveis de energia intermediários são separados por interações de troca, produzindo mudanças no denominador ressonante [79]. Em geral, essa sensibilidade decorre do acoplamento spin-órbita, que deve estar presente em pelo menos um dois níveis envolvidos na ressonância, e dos efeitos de troca. Se a

transferência de momento é definida como um vetor de onda magnético, a soma sobre estados intermediários é, então, diferente de zero, e isto leva ao espalhamento magnético ressonante [77, 79]. A amplitude desse sinal ressonante dependerá da sobreposição dos estados inicial e excitado, permitida pelo princípio de exclusão de Pauli [84], enquanto o caráter magnético dependerá da polarização magnética do estado intermediário [61].

Ao contrário da dependência de polarização no espalhamento de carga, que depende apenas da polarização do feixe incidente e o ângulo de espalhamento, o processo de espalhamento de ressonância magnética envolve mudanças da polarização com uma dependência angular determinada pela direção da magnetização local. Como já comentamos na seção anterior, o espalhamento de raios-X é sensível não somente à distribuição de carga, mas à densidade de magnetização. E, portanto, em medidas de difração magnética é importante determinar o estado de polarização do feixe difratado pelo material em questão. Assim, podemos diferenciar o que é contribuição de momento orbital e de spin [61].

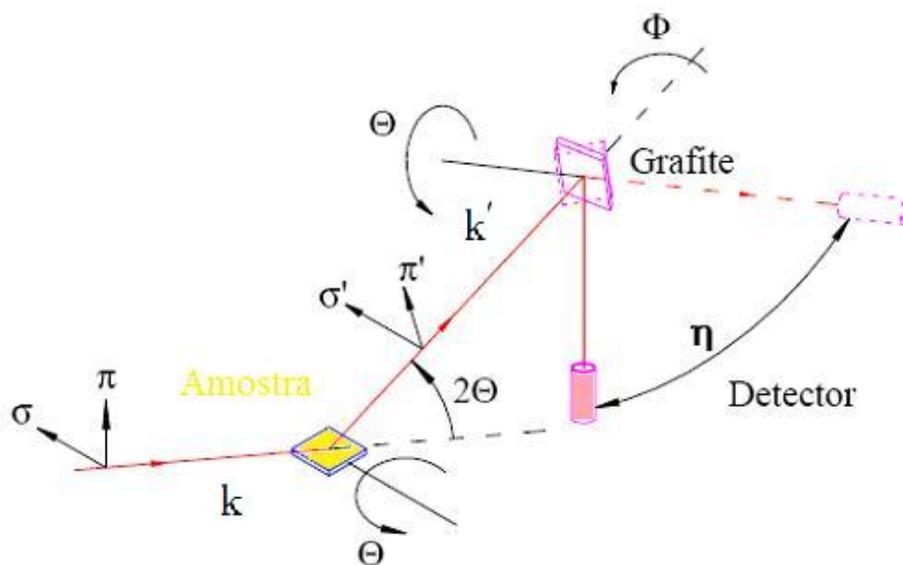


Figura 2.3: Visão esquemática da geometria utilizada nos nossos experimentos de polarização. Fonte: Adaptada de [86]

Uma visão esquemática da geometria utilizada na análise da po-

larização é mostrada na Figura 2.3. O feixe de raios-X incide sobre a amostra pela esquerda, e faz um ângulo  $\theta$  em relação à superfície e aos planos de Bragg (00L). O sistema de coordenadas é escolhido de forma que as componentes polarizadas  $\sigma$  dos feixes incidente e espalhado são normais ao plano de difração (gerado pelo vetor de onda incidente e espalhado  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$ ), enquanto a componente  $\pi$  encontra-se dentro do plano de difração. O feixe difratado passa por um cristal analisador que possui uma reflexão  $2\theta$  próxima de 90 graus para o comprimento de onda utilizado. Os resultados de polarização para nossas amostras de EuSe serão apresentados no capítulo seguinte.

## 2.3 Linha de luz para difração magnética (XRD2)

Os resultados de difração magnética para o filme de EuSe apresentados nessa dissertação foram obtidos na linha de Luz XRD2 do LNLS-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Resolvemos, então, fazer uma ligeira descrição do funcionamento da linha XRD2, mostrando seus componentes principais.

A linha XRD2 está instalada depois de um dipolo magnético inserido no anel (figura 2.4). Seu primeiro componente óptico é um espelho cilíndricamente curvável e recoberto por Rh. Esse espelho tem como finalidade permitir variar a divergência vertical do feixe e suprimir os harmônicos de mais alta energia. O espelho possui um sistema de monitoramento de posição que permite controlar de forma precisa sua altura e ângulo de incidência do feixe. A seguir, tem-se um monocromador constituído de um cristal Si(111) plano refrigerado e um segundo cristal curvável Si(111) para permitir a focalização sagital do feixe para diferentes valores de energia. A vantagem de se usar os cristais de Si(111) nessa configuração é que podemos focalizar uma intensidade maior sobre um mesmo tamanho da amostra. Utilizando esse monocromador, conseguimos focalizar um feixe de 30 mm de largura por 1 mm de espessura em um feixe monocromatizado a uma distância de 7.94 m, em relação ao monocromador, com uma área de 2.0(H) x 0.6(V) mm<sup>2</sup> [55]. Além disso, o feixe possui um fluxo de  $\approx 5.10^{10}$  fótons por segundo para as energias

utilizadas, de  $7300 \pm 400$  eV [54].

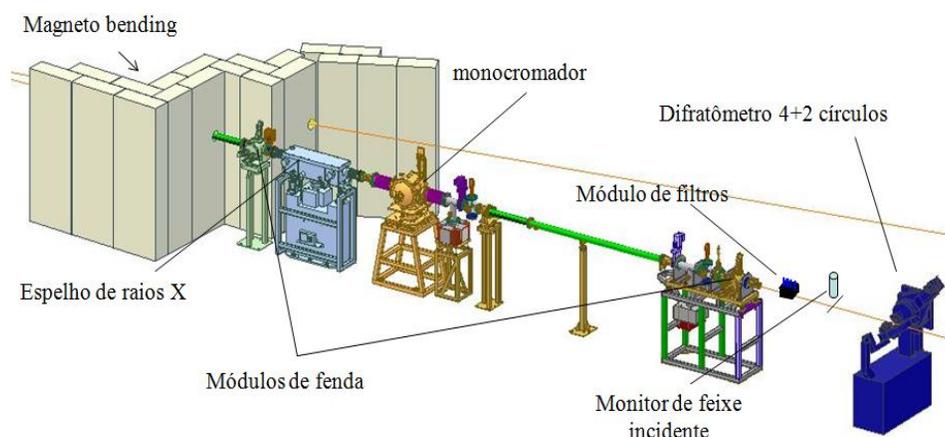


Figura 2.4: Desenho esquemático mostrando os principais componentes da linha XRD2

Ao longo de seu trajeto, o feixe passa por dois módulos de fenda, que são utilizados para definir o feixe de raios X. O primeiro, localizado imediatamente antes do espelho, possui lábios refrigerados, e o segundo está localizado na cabana experimental, próximo a amostra. Entre os elementos da linha, são inseridas câmaras de vácuo em forma de cilindro, por onde passa o feixe de raios-x já colimado, para evitar a perda de intensidade do feixe por absorção do ar. Na figura 2.5 mostramos os componentes descritos acima. Para maiores detalhes consultar [59].

## Difratorômetro 4+2 círculos

O equipamento principal instalado na linha é o difratorômetro de 4+2 círculos (marca HUBER) ajustado para medidas na geometria de planos de espalhamento vertical, tem uma geometria de quatro círculos, com uma possível extensão para uma configuração de 4+2 círculos adicionando um analisador  $\theta - 2\theta$  [figura 2.6(a)]. O difratorômetro possui 6 graus de liberdade angular. Três para orientar a amostra colocada na cabeça do goniômetro:  $\theta$ ,  $\chi$  e  $\phi$ . Um, onde fixamos o detetor que se move de um ângulo  $2\theta$ . Os outros são usados para análise em energia do feixe difratado, quando é acoplado um goniômetro menor  $\theta - 2\theta$  no braço  $2\theta$ .

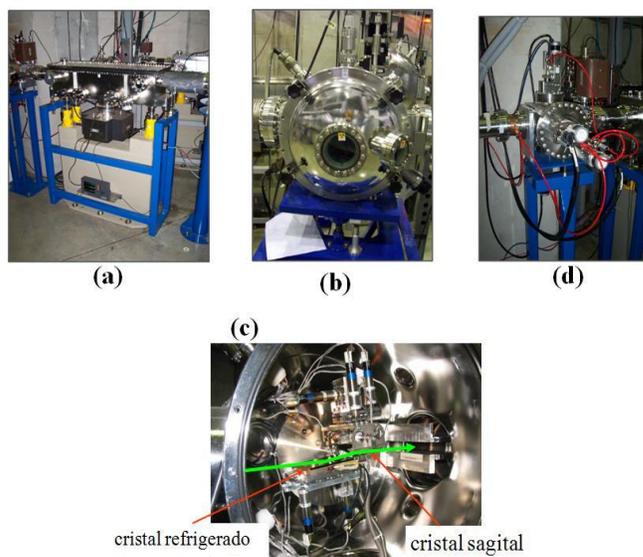


Figura 2.5: (a) Espelho de Raios-X (b) Vista externa da câmara do monocromador (c) Detalhe mostrando os dois cristais de Si(111) no interior da câmara (d) Módulos de fenda

Nas nossas medidas, trabalhamos na geometria de quatro círculos [55].

Para as experiências de difração magnética de raios-X em função da temperatura, foi acoplado ao difratômetro um criostato [figura 2.6(c)] com dois circuitos de hélio: um fechado, Displex, e um circuito aberto, Joule Thomson, que permite atingir uma temperatura de  $\approx 1.7$  K, com estabilidade de 1 mK, com *overshoot* menor do que 10 mK.

## 2.4 O Filme de EuSe

A amostra utilizada para nossos experimentos de difração magnética foi filme monocristalino de EuSe(111), com  $0.32 \mu\text{m}$  de espessura, crescido em ultra alto vácuo pelo método de epitaxia de feixe molecular (MBE) sobre um substrato de BaF<sub>2</sub>(111), a  $420^\circ\text{C}$ . O Eu e Se foram separados por células de efusão evaporado com uma taxa de fluxo de 1:2. Uma camada de cobertura policristalina de BaF<sub>2</sub> de  $1000 \text{ \AA}$  foi depositada em cima da do filme à temperatura ambiente para protegê-lo da oxidação (figura 2.7).

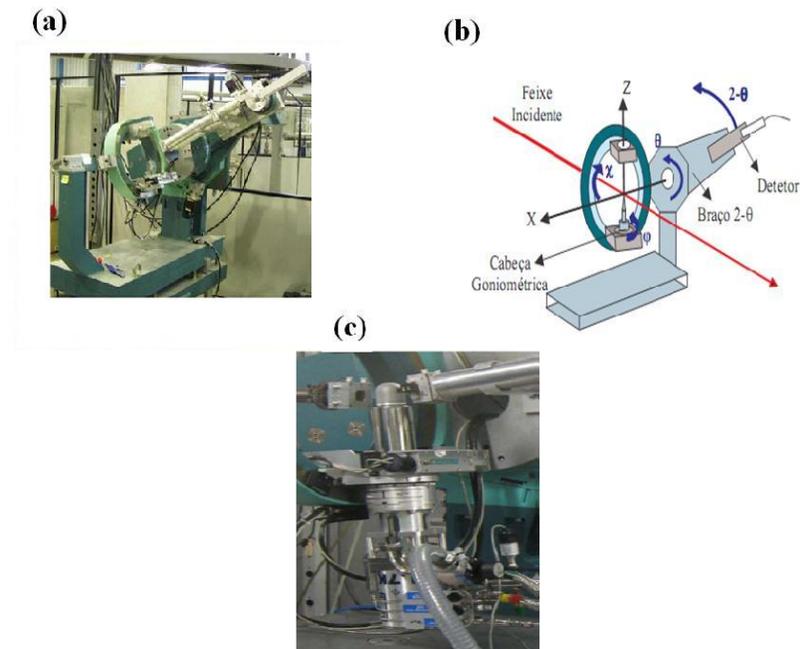


Figura 2.6: (a) Difratorômetro operando na geometria de 4 círculos; (b) Graus de liberdade para o difratômetro de 4 círculos, mostrando os ângulos de Euler,  $\theta$ ,  $\chi$  e  $\phi$ ; (c) O criostato de circuito fechado de He. Fonte: retirado de [55]

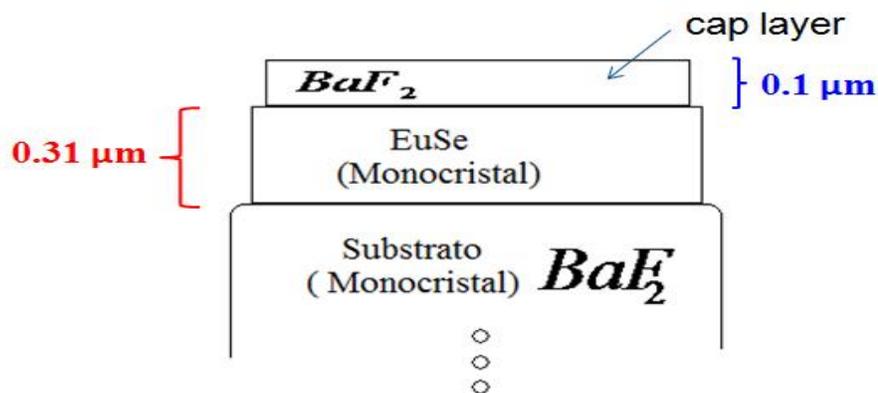


Figura 2.7: Filme de EuSe usado para difração magnética de Raios-X.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados das medidas de difração magnética de raios-X realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, bem como os estudos preliminares das medidas de caracterização estrutural realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais, INPE.

### 3.1 Caracterização estrutural

Antes de realizarmos os experimentos com difração magnética de raios-x, foi feita uma caracterização estrutural do filme de EuSe. Foi empregada a técnica de difração de raios-x de alta resolução, hoje uma ferramenta importante em laboratórios de materiais e dispositivos, através da qual é possível extrair informações sobre a uniformidade de camadas epitaxiais, a espessura delas, a qualidade cristalina relacionada com a densidade de defeitos, a mosaicidade, o estado de tensão e o grau de relaxamento. Essa caracterização foi realizada em um difratômetro Philips X'Pert de raios-X de alta resolução, instalado no LAS/INPE, na configuração *triplo eixo* do difratômetro. A difração de Raios-X de alta resolução foi empregada para se obter uma caracterização detalhada da qualidade cristalina e o estado de tensão no filme de EuSe. Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente e analisada pela colaboradora Beatriz Díaz Moreno, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Foram feitas varreduras em torno da reflexão (222) do  $BaF_2$  e em torno

de outras reflexões simétricas e assimétricas do EuSe. A Figura 3.1 mostra as varreduras  $\theta/2\theta$  ao longo da direção [hhh] do filme e do substrato  $BaF_2$ . Várias franjas de interferência podem ser observadas, denotando a boa qualidade cristalina e interfaces acentuadas da amostra. A Figura 3.1 mostra também uma simulação feita usando teoria dinâmica de difração de Takagi-Taupin [32, 33], mostrando o acordo com os resultados experimentais. Os parâmetros estruturais do filme de EuSe podem ser obtidos ajustando-se os espectros calculados pela teoria dinâmica de difração de Takagi-Taupin, aos medidos no difratômetro de alta resolução.

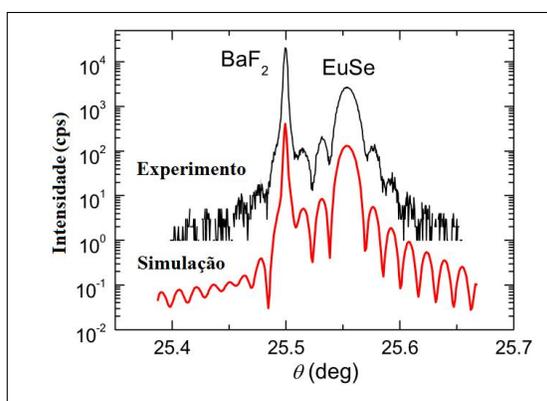


Figura 3.1: Varredura  $\theta/2\theta$  ao longo da reflexão (222) do filme de EuSe e do substrato  $BaF_2$  em temperatura ambiente.

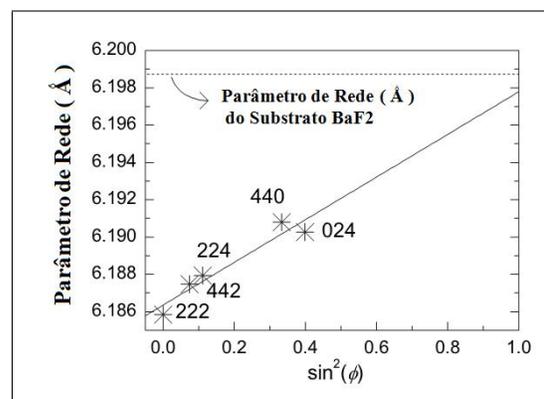


Figura 3.2: Parâmetro de rede quase-cúbico calculado para diferentes reflexões simétricas e assimétricas em função do  $\sin^2(\phi)$ .

O estado de tensão do filme de EuSe foi investigado medindo várias reflexões HKL com diferentes *off-sets*  $\phi$  (ângulos formado entre 2 vetores, um que aponta sempre na direção [hhh] do filme e o vetor da rede recíproca associado a cada reflexão). A figura 3.2 mostra os parâmetros de rede obtidos a partir das posições  $2\theta$  dos picos das cinco reflexões. Uma vez que os parâmetros de rede estão aproximadamente em uma linha reta quando plotados em função de  $\sin^2(\phi)$ , nós concluímos que o filme de EuSe está submetido a uma tensão constante através da sua profundidade. A linha sólida na figura 3.2 é um ajuste linear, demonstrando que o parâmetro de rede no plano do filme de EuSe quase coincide com

o do substrato  $BaF_2$ . Isso indica que o nosso filme está submetido a uma deformação expansiva biaxial e uma compressão perpendicular ao plano, fazendo com que a célula unitária não seja realmente uma célula unitária cúbica. No entanto, a fim de permitir uma comparação direta entre os nossos resultados e algumas descrições na literatura para monocristais volumétricos de EuSe, escolhemos representar os parâmetros de rede, reflexões de Bragg, e vetores de propagação magnética em relação à célula unitária “quase-cúbica”, como mostra a figura 1.7.

## 3.2 Fases Magnéticas

Para as medidas de difração magnética de Raios-X, trabalhamos sempre no regime ressonante, porque, como vimos, há um aumento na amplitude no sinal do espalhamento magnético. Então, ao colocamos a amostra no criostato, resfriamos até a temperatura mais baixa permitida pelo criostato, entre 1.7 K e 1.8 K. Considerando a grande sensibilidade das fases magnéticas a temperatura e a história térmica no EuSe, a estabilidade da temperatura das nossas medidas é um parâmetro crítico e esteve sempre abaixo de 1 mK.

A figura 3.3 mostra uma medida de fluorescência em torno da borda de absorção  $L_{II}$  do Eu. Esta medida foi tomada variando-se a energia do monocromador e medindo-se o sinal emitido pela amostra fora da condição de Bragg. Para as medidas de difração magnética ressonante que se seguiram, fixamos a energia em  $E = 7.614$  keV, ligeiramente acima da borda de absorção  $L_{II}$ , onde o sinal magnético devido ao  $Eu^{2+}$  é máximo (vide ref. [53]).

A figura 3.4 mostra a difração de raios-X no espaço recíproco, na direção  $[hh\bar{h}]$ , e entre as reflexões (113) e (222), após resfriar a amostra a 3.2 K. O background, medido a 10 K ( $> T_N$ ), foi subtraído das medidas a 3.2 K ( $< T_N$ ). Cinco picos foram observados na fase magnética. A figura 3.5 mostra uma análise da polarização do feixe espalhado. Para esse estudo, foi colocado um polarímetro com um analisador de grafite altamente orientado (HOPG), cuja reflexão (003) está próxima de  $90^\circ$  para o

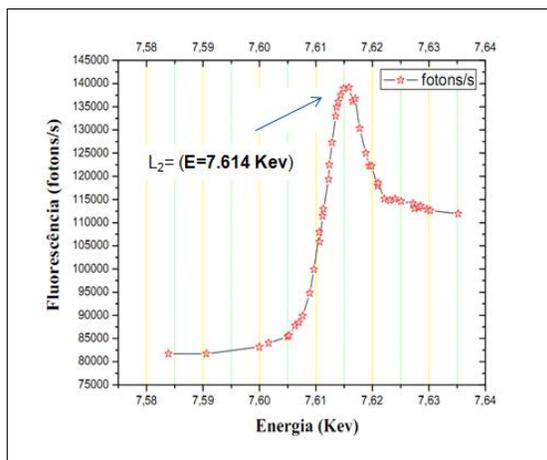


Figura 3.3: Sinal de fluorescência em uma varredura em energia em torno da borda de absorção  $L_2$  do Eu.

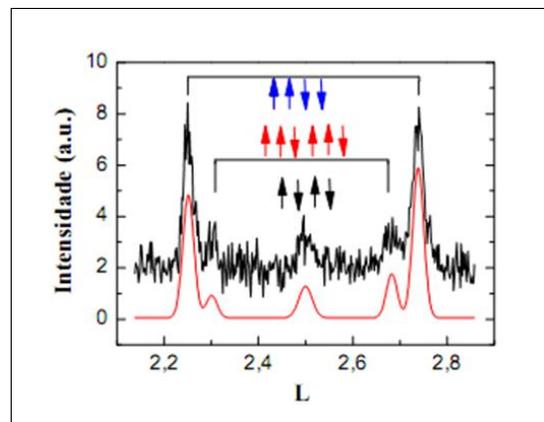


Figura 3.4: Varredura entre as reflexões (113) e (222). As medidas foram feitas à temperatura de 3.2 K, com o background ( $T = 10$  K) subtraído. Um ajuste gaussiano dos dados é mostrado e deslocado para melhor visualização.

comprimento de onda utilizado ( $\lambda = 1.628$  Å) no braço  $2\theta$  do difratômetro (vide figura 2.3 para um esquema de polarização). Observamos uma mudança  $\sigma \rightarrow \pi'$  no feixe espalhado, indicando a natureza magnética destes picos. As intensidades dos picos magnéticos mais fortes na ressonância foram de, aproximadamente,  $10^{-6}$  vezes mais fracos do que os picos de carga. Os cinco picos magnéticos observados indicam coexistência de três fases magnéticas para essa temperatura, uma vez que cada par de “picos simétricos” corresponde a mesma fase, como ilustrado na figura 3.4.

Para investigarmos as dependências dos picos magnéticos com a temperatura, fizemos varreduras no espaço recíproco na direção  $[hh\bar{h}]$  entre as reflexões (113) e (222), em regime de temperaturas variando de 1.8 e 5 K, sob aquecimento e resfriamento do filme de EuSe (vide figura 3.6). Nota-se, claramente, um comportamento histerético no equilíbrio das fases magnéticas em função da temperatura.

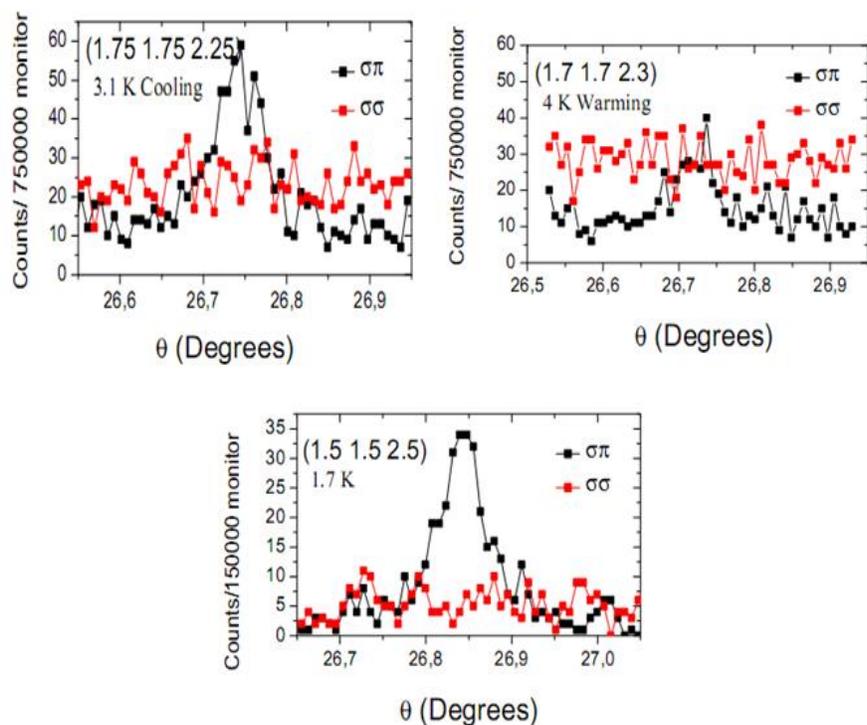


Figura 3.5: Análise de polarização das reflexões (1.75 1.75 2.25), (1.7 1.7 2.3) e (1.5 1.5 2.5), mostrando a natureza magnética dessas reflexões.

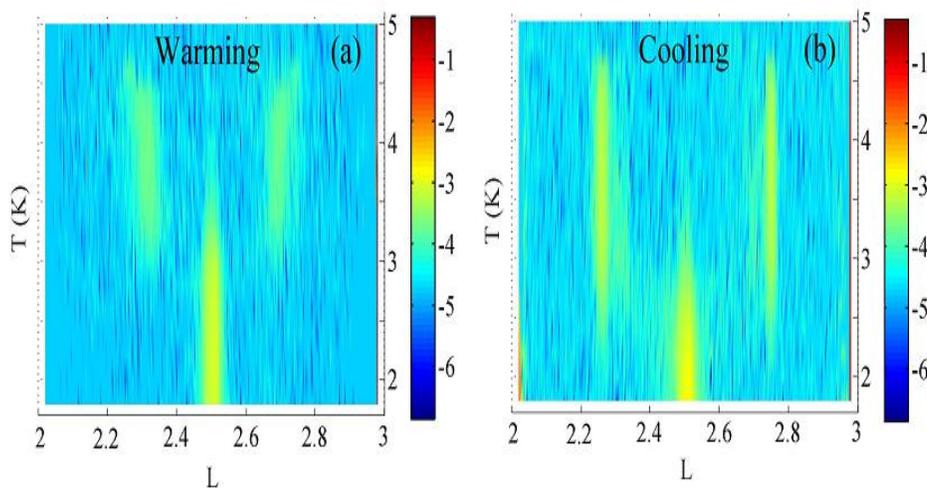


Figura 3.6: Difração magnética ao longo da direção  $[hh\bar{h}]$ , entre as reflexões (222) e (113), (a) aquecendo de 1.8 K a 5 K; (b) resfriando de 5 K a 1.8 K.

As figuras 3.7(a)-3.7(f) mostram a intensidade integrada, o vetor de propagação  $\vec{k}=[hh\bar{h}]$ , e a largura  $\Delta h$  dos picos das fases magnéticas observadas como função da temperatura, aquecendo e resfriando. Em 1.8 K [Fig. 3.7(a)], a única fase magnética observada é a fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ , com  $\vec{k}_{II} = [\frac{1}{2}\frac{1}{2} - \frac{1}{2}]$ . O vetor de propagação  $\vec{k}_{II}$  associado a esta fase continua fixo para todas as temperaturas na qual é observado [Fig. 3.7(c)]. Quando a amostra é aquecida até  $\approx 3$  K, outra fase aparece, com um vetor de propagação  $\vec{k}_{III}$  próximo a  $[\frac{1}{3}\frac{1}{3} - \frac{1}{3}]$  e dependente da temperatura [Fig. 3.7(a) e Fig. 3.7(c)]. Claramente, esta fase é identificada como ferromagnética  $\uparrow\uparrow\downarrow$  em estudos anteriores [49, 38]. Os picos de Bragg para esta fase são consideravelmente mais largos do que para a fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  [Fig. 3.7(e)], indicando um maior nível de defeitos magnéticos e/ou pequenos domínios magnéticos. Acima de  $\approx 3.5$  K, a fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  desaparece. No aquecimento adicional, os picos de Bragg da fase defeituosa ficam mais estreitos e seu vetor de propagação move-se gradualmente, com um salto final para  $\vec{k}_I \approx [\frac{1}{4}\frac{1}{4} - \frac{1}{4}]$ , imediatamente abaixo da temperatura de Néel,  $T_N \approx 4.7K$ .

No resfriamento [Fig. 3.7(b)], é notável a competição equilibrada entre os diferentes estados magnéticos. Imediatamente abaixo de  $T_N$ , existe uma coexistência entre a fase defeituosa e uma fase com picos de Bragg estreitos (com  $\vec{k}_I = [\frac{1}{4}\frac{1}{4} - \frac{1}{4}]$ , associado à fase  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  [31]). As intensidades dessas fases mostram uma tendência similar no resfriamento, com um aumento perto de  $T_N$ , e um enfraquecimento abaixo de  $\approx 2,5$  K, quando a fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  cresce novamente e domina.

Resultados idênticos no que diz respeito aos mostrados nas Figs. 3.6 e 3.7 foram obtidos para varreduras ao longo das direções  $[h\bar{h}h]$  e  $[\bar{h}hh]$ , que foram tomadas após a realização de rotação de  $120^\circ$  no ângulo azimutal da amostra em torno da direção  $[hhh]$ . Por outro lado, não foram observados picos magnéticos na direção  $[hhh]$ .

### 3.3 Efeitos magneto-elásticos

A alta resolução obtida pela difração de raios-X por luz síncrotron [72, 74] é uma ferramenta muito útil, particularmente para medir sutis

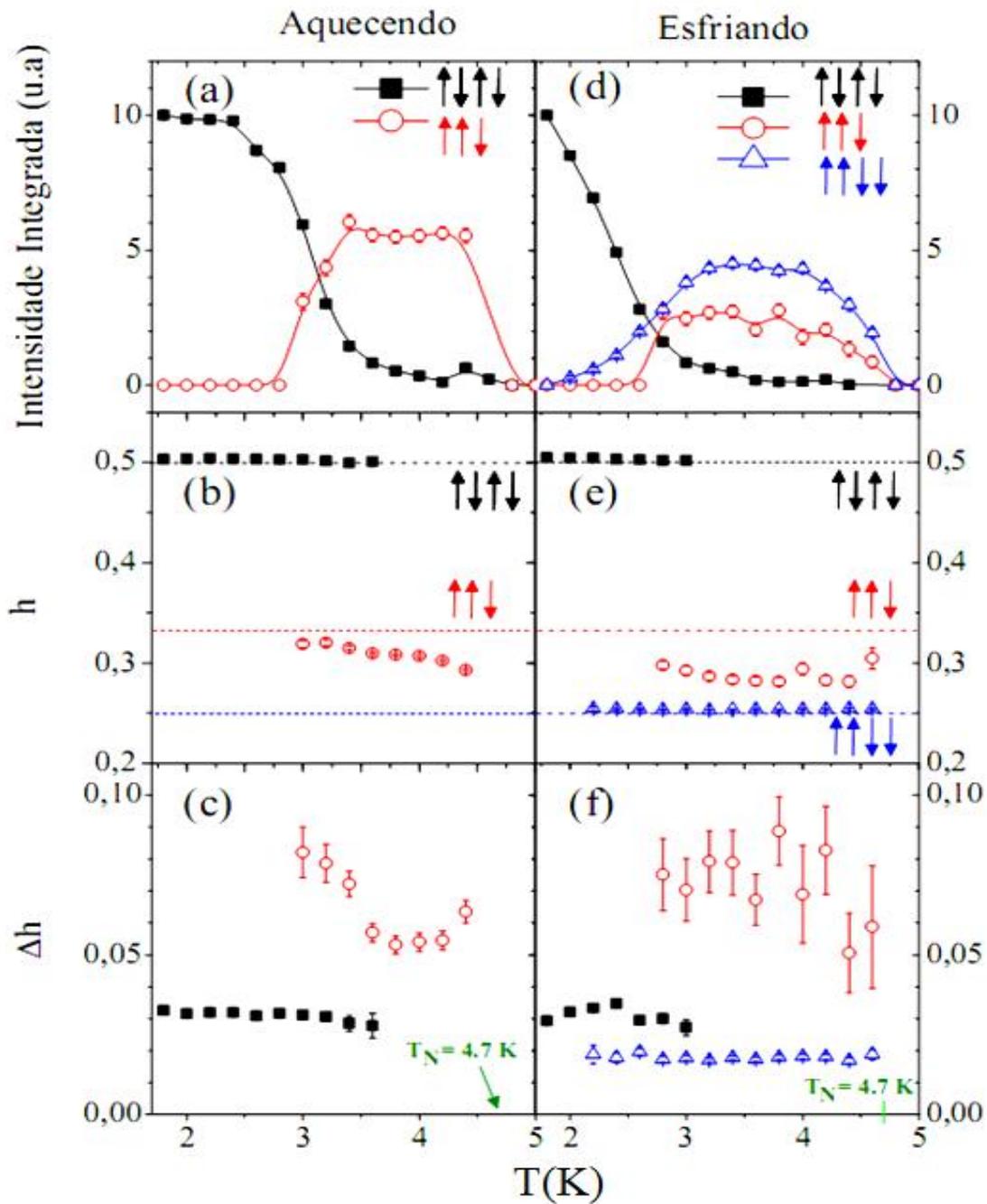


Figura 3.7: [(a)e(b)] Intensidade integrada, [(c)e(d)] vetor de propagação  $\vec{k} = [hh\bar{h}]$ , e [(e)f)] largura  $\Delta h$  dos picos da fase magnética observada aquecendo e esfriando. As linhas em [(c)e(d)] representam os valores esperados de  $h$  para as fases magnéticas:  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ,  $\uparrow\uparrow\downarrow$ , e  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ .

distorções magneto-elásticas na estrutura que normalmente acompanham as transições magnéticas. Para estudar os efeitos de magnetostricção no filme de EuSe, o feixe incidente foi colimado para diminuir a largura instrumental e aumentar a resolução. Além disso, um cristal analisador de Si(111) foi colocado na frente do detector. Com esta configuração otimizada, a posição da reflexão (222) no EuSe foi monitorada em função da temperatura, em sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento. O resultado para o parâmetro de rede longitudinal, obtido como função da temperatura, é ilustrado na figura 3.8.

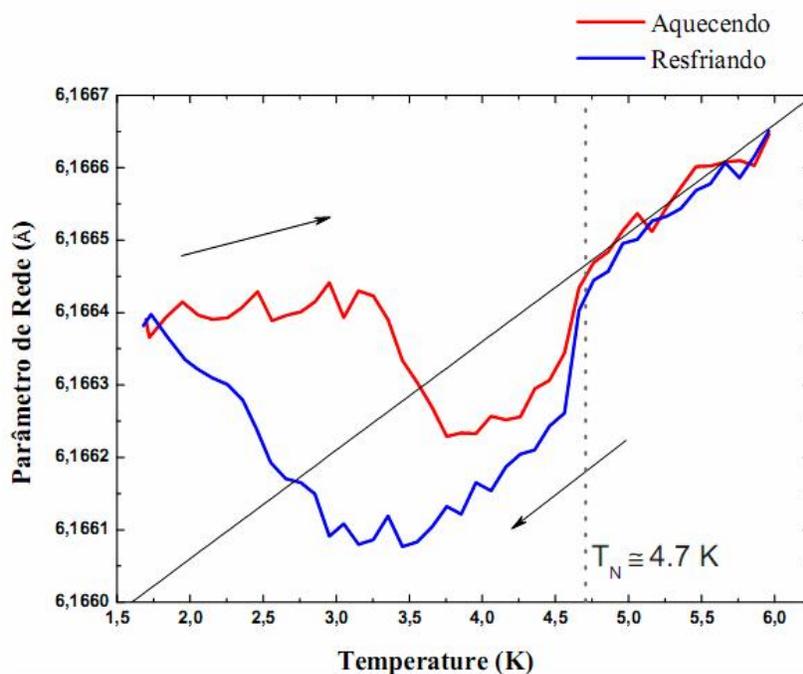


Figura 3.8: Parâmetro de rede longitudinal do filme de EuSe obtido aquecendo-se e resfriando-se a amostra, sucessivamente, obtido a partir da posição da reflexão (222)

O comportamento apresentado nos sucessivos ciclos de temperatura foi reproduzível, tornando esse resultado muito significativo. Na região paramagnética, acima 4.7 K, o parâmetro de rede sofre uma expansão térmica convencional. A linha reta na figura 3.8 é resultante de um ajuste linear feito para temperaturas acima de 5 K, resultando em um coeficiente de expansão térmica de  $15 \times 10^{-6} K^{-1}$ , similar ao valor encontrado na literatura,  $13.1 \times 10^{-6} K^{-1}$  a 300 K [26]. O desvio deste comportamento a temperaturas abaixo de 4.7 K é devido aos efeitos

de acoplamento magneto-elástico. Uma histerese é observada no ciclo de temperatura, aquecendo e esfriando, claramente associada à histerese das fases magnéticas do filme (vide figura 3.8). Abaixo de 4.7 K e resfriando, ocorre uma rápida contração na rede, coincidente com uma transição de fase para a fase  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ . Logo abaixo de 3 K, o parâmetro de rede aumenta progressivamente, claramente correlacionando com a aparecimento da fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ , como mostram as figuras 3.6(a) e 3.7(b). Percorrendo a curva de volta, no ciclo de aquecimento, observamos que o parâmetro de rede é quase constante enquanto a fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  é dominante, até  $\approx 3.2$  K. Para regiões acima desta temperatura, ocorre uma contração na rede, coincidindo com o surgimento da fase emergente ferrimagnética. Em torno de 4.7 K, observa-se uma expansão da rede associada à transição paramagnética.

### 3.4 Discussão

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram em detalhe o aparecimento das fases magnéticas em cada faixa de temperatura, bem como as regiões de coexistência, quando aquecemos e esfriamos o filme de EuSe. Esses resultados contrastam com os resultados de *Rumpf et al.* [75] para um filme de EuSe, crescidos sobre um substrato de  $BaF_2$  por MBE, onde, utilizando medidas magneto-ópticas e magnetometria SQUID, não observaram a fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ . Nossos resultados com difração magnética provam a existência dessa fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  em um filme de EuSe.

Um fato notável para os picos magnéticos encontrados nos nossos resultados é que os mesmos picos magnéticos correspondentes às fases  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ,  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  e à fase defeituosa ferrimagnética ( $\uparrow\uparrow\downarrow$ ) são observados nas direções  $[hh\bar{h}]$ ,  $[h\bar{h}h]$ ,  $[\bar{h}hh]$ , mas não na direção normal do filme  $[hhh]$ . Isso demonstra a existência de domínios AFM com vetores de propagação ao longo das direções oblíquas  $[hh\bar{h}]$ ,  $[h\bar{h}h]$ , e  $[\bar{h}hh]$ , mas não ao longo da direção especular  $[hhh]$ . Apesar de todas as quatro direções serem equivalentes em monocristais volumétricos, este não é o caso para o filme epitaxial estudado aqui, cuja simetria é parcialmente quebrada pela tensão na direção  $[hhh]$ .

Estados de tensão afetam as distâncias entre os átomos, e, portanto, as constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$ . Como falamos anteriormente no capítulo introdutório a respeito de alguns resultados já existentes na literatura sobre o comportamento *metamagnético* do EuSe, esses resultam do estreito equilíbrio entre essas constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$ ,  $J_1 \approx |J_2|$ . Com o mesmo número de primeiros e segundos vizinhos entre os planos (111), a constante de acoplamento inter-planar, proporcional a  $J_1 + J_2$ , é muito fraca. Assim, outras interações, como dipolar, de quarta ordem, e magneto-elásticos tornam-se importantes para definir o ordenamento de spin [38]. Qual destas interações é predominante ainda não é bem conhecido.

Nossos estudos magneto-elásticos mostram um comportamento histerético e certas distorções na rede, e que estão bem correlacionados com transições magnéticas quando percorremos o ciclo de temperatura da amostra, com a fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ , produzindo uma expansão ao longo da direção normal da amostra, enquanto as fases  $\uparrow\uparrow\downarrow$  e  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  produzem contrações ao longo da mesma.

# Capítulo 4

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, as estruturas magnéticas de um filme de EuSe foram determinadas por difração magnética de raios-X. Aproveitando a forte ressonância observada na borda  $L_{II}$  do Eu, onde a ordem de grandeza do espalhamento magnético aumenta em relação ao de carga, medimos os picos de Bragg magnéticos em sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento do filme de EuSe, fazendo varreduras no espaço recíproco entre as reflexões (222) e (113). A reflexão estrutural (222) também foi medida em ciclos de temperatura semelhantes para o estudo dos efeitos magnetoelásticos que acompanham transições de fase magnéticas. Três fases magnéticas distintas foram observadas abaixo 4.7 K:  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ,  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ , e uma fase defeituosa com  $k_{III}^{\vec{r}} \approx [\frac{1}{3}\frac{1}{3} - \frac{1}{3}]$ , anteriormente identificada como uma fase ferrimagnética ( $\uparrow\uparrow\downarrow$ ). O fato, observado pela primeira vez em nosso trabalho, de que esta fase é incomensurável em relação à rede cristalina indica a existência de falhas de empilhamento magnético nesta fase. A tensão biaxial elástica para ter coibido a população de domínios magnéticos com vetores de propagação  $[hhh]$ , enquanto que os outros três domínios oblíquos foram igualmente populados. Foi apresentada uma imagem detalhada do comportamento com a temperatura das fases magnéticas, seus intervalos de coexistência e efeitos de histerese, que nunca haviam sido apresentados na literatura. As transições magnéticas foram estreitamente relacionados às deformações magneto-elásticos do filme de EuSe, com a fase  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ , produzindo uma expansão na rede, e a fase  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ , juntamente com a fase defeituosa, produzindo contrações na rede.

Dentre os calcogenetos de európio, o composto EuSe apresenta, dependendo da temperatura, diversas fases magnéticas. Essa mesma multiplicidade de fases é observada para o mesmo, para diferentes valores de campo magnético externo [87]. Existem, também, trabalhos para o composto EuSe relatando o aumento da temperatura de Curie por pressões induzidas acima de 14.8 GPa [16], causando uma mudança em suas fases magnéticas. As medidas envolvendo campo magnético externo e pressões induzidas citadas nas Refs. [16, 87], foram realizadas por difração de nêutrons. Medidas de magnetização envolvendo altos campos realizadas por *McGuire et al.* [88] indicaram um ordenamento ferromagnético para o EuSe e algum tipo de fase intermediária para campos baixos [88]. A natureza dessa fase intermediária serviu de motivação para os estudos de difração de Nêutrons com campos aplicados até 8000 Oe [87]. Eles sugeriram um comportamento oscilatório para essa fase intermediária a baixos campos. No entanto, apresentaram dificuldades experimentais, como a baixa relação razão sinal / ruído decorrente da alta absorção, decorrentes da alta absorção do Eu. Isso sugere a possibilidade de executarmos medidas de difração magnética em um filme de EuSe para vários campos magnéticos externos.

# Referências Bibliográficas

- [1] B. T. Matthias, R. M. Bozorth and J. H. Van Vleck, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 160 (1961).
- [2] Wachter, P., *Helv. Phys. Acta* **37**, 637 (1964).
- [3] P. Wachter, *Phys. Kondens. Materie* **7** (1968)
- [4] G. Busch, P. Junod and P. Wachter, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 11 (1964).
- [5] G. Busch, P. Junod , M. Risi and O. Vogt, *Proc. Int. Conf. on semiconductors* 727 (1964).
- [6] T. R. McGuire, B. E. Argyle, M. W. Shafer and J. S. Smart, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 17 (1962).
- [7] S. Van Houten, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 215 (1962).
- [8] J. Schoenes and P. Wachter, *IEEE Trans. Magnetics. Mag.* **12**, 81 (1976).
- [9] A. B. Henriques, A. Wiersts, M. A. Manfrini, G. Springholz, P. H. O. Rappl, E. Abramof and A. Y. Ueta, *Phys. Rev. B* **72**, 155337 (2005).
- [10] A. B. Henriques, M. A. Manfrini, P. H. O. Rappl and E. Abramof, *Phys. Rev. B* **77**, 035204 (2008).
- [11] G. Springholz, T. Schwarzl, W. Heiss, G. Bauer, M. Aigle, H. Pascher, and I. Vavra , *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1225 (2001).
- [12] J. Trbovic, C. Ren, P. Xiong, and S. von Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082101 (2005).

- [13] T. S. Santos, J. S. Moodera, K. V. Raman, E. Negusse, J. Holroyd, J. Dvorak, M. Liberati, Y. U. Idzerda, and E. Arenholz, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 147201 (2008).
- [14] G. X. Miao, M. Muller and J. S. Moodera, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 076601 (2009).
- [15] A. Schmehl, V. Vaithyanathan, A. Herrnberger, S. Thiel, C. Richter, M. Liberati, T. Heeg, M. Röckerath, L. Fitting Kourkoutis, S. Mühlbauer, P. Böni, D. A. Muller, Y. Barash., J. Schubert and Y. Idzerda, J. Mannhart, *Nature Materials* **6**, 882 (2007).
- [16] I. N. Goncharenko and I. Mirebeau, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1082 (1998).
- [17] M. Ishizuka, Y. Kai, R. Akimoto, M. Kobayashi, K. Amaya and S. Endo, *J. Magn. Magn. Mater.* **166**, 211 (1997).
- [18] C. Kittel , *Introduction to Solid State Physics*, 8 ed. John Wiley & Sons (2005).
- [19] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2.ed. Addison-Wesley Publishing Company, New York (1978).
- [20] F. Levy and P. Wachter, *Solid State Commun.* **8**, 183 (1970).
- [21] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* , Cornell University Press (1960).
- [22] A. Jayaraman, A. K. Singh, A. Chatterjee, and S. U. Devi, **9**, 2513 (1974).
- [23] A. J. Freeman and R. B. Frankel, *Quantum Theory of Atoms, Molecules, Solid-State* O.P. Lowdin ed. Academic Press, New York (1966).
- [24] G. Busch and P. Watcher, *Phys. Kondens. Materie* **5**, 232 (1966).
- [25] U. Kobler and K. J. Fischer, *Z. Phys.* **B20**, 391 (1975).

- [26] P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Elsevier North-Holland, Amsterdam) vol. **2**, 511 (1979).
- [27] T. R. McGuire and M. W. Shafer, *J. Appl. Phys.* **35**, 984 (1964).
- [28] P. Wachter, *Crit. Rev. Solid State Sci* **3**, 189 (1972).
- [29] L. Passell, O. W. Dietrich, and J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. B* **14**, 4897 (1976).
- [30] H. G. Bohn, W. Zinn, B. Dorner, *Phys. Rev. B* **22**, 5447 (1980).
- [31] H. Callen and M. A. de Moura, *Phys. Rev. B* **16**, 4121 (1977).
- [32] S. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn*, **26**, 1239 (1969).
- [33] T. Bull. *Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **87**, 469 (1964).
- [34] D. C. McCollum and J. Callaway, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 376 (1962).
- [35] G. Will, S. J. Pickert, H. A. Alperin and R. Nathans, *Phys. Chem. Solids* **24**, 1679 (1963).
- [36] S. H. Charapmand and E. L. Boyd, *Phys. Rev. A* **133**, 811 (1964).
- [37] H. W. White, D. C. McCollum and J. Callaway, *Phys. Lett. A* **25**, 388 (1967).
- [38] R. Griessen, M. Landolt and H. R. Ott, *Solid State Commun.* **9**, 2219 (1971).
- [39] T. Kasuya , *Crit. Rev. Solid State Sci* **3**, 131 (1972).
- [40] L. Liu, *Solid State Commun.* **46**, 83 (1983); S. Lara , R. M. Xavier and C. A. Taft , *Solid State Commun.* **24**, 635 (1977).
- [41] W. Zinn, *J. Magn. Magn. Mater.* **3**, 23 (1976).
- [42] H. Kadomatsu, M. Kurisu, T. Hihara, K. Kojima, and T. Kanigai-chi, *Solid State Commun.* **42**, 509 (1982).

- [43] P. Schwob and O. Vogt, *Phys. Lett. A* **24**, 2703 (1968).
- [44] P. Schwob and O. Vogt, *Phys. Lett.* **22**, 374 (1966).
- [45] I. N. Goncharenko and I. Mirebeau, *Europhys. Lett.* **37**, 633 (1997).
- [46] S. J. Pickart and H. A. Alperin, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **1032** (1965).
- [47] S. J. Pickart and H. A. Alperin, *J. Phys Chem. Solids* **29**, 414 (1968).
- [48] P. Schwob *Phys. Kondens. Materie* **10**, 186 (1969).
- [49] P. Fischer, W. Halg, W. von Wartburg, P. Schwob and O. Vogt, *Phys. Kondens. Mater* **9**, 249 (1969).
- [50] E. Granado, P. G. Pagliuso , F. Yokaichiya , J. L. Sarrao, *Physical Review B* **69**, 144411 (2004).
- [51] E. Granado, B. Uchoa, A. Malachias, R. Lora-Serrano , Harry Westfahl Jr. , *Phys. Rev. B* **74**, 214428 (2006).
- [52] B. Diaz, E. Granado, E. Abramof, P. H. O. Rappl, V. A. Chitta, A. B. Henriques, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242511 (2008).
- [53] B. Díaz, E. Granado, E. Abramof, P. H. O. Rappl, V. A. Chitta, A. B. Henriques, *Phys. Rev. B* **78**, 134423 (2008).
- [54] Díaz, Beatriz Leonila Moreno. *Multicamadas magnéticas de telureto de európio e semicondutores IV-VI crescidas por epitaxia de feixe molecular*, Tese de Doutorado, São José dos Campos: Inpe, 2008.
- [55] Cris. Adriano, *Estudos de propriedades estruturais e magnéticas de filmes epitaxiais de MnAs sobre GaAs(001)*, Tese de Mestrado, Campinas: Unicamp, 2004.
- [56] B. Díaz, E. Granado, E. Abramof, L. Torres, R. T. Lechner, G. Springholz and G. Bauer, *Phys. Rev. B* **81**, 184428 (2010).

- [57] H. Kupa, G. Springholz, T. M. Giebultowicz, K. I. Goldman, C. F. Majkrzak, P. Kacman, J. Blinowski, S. Holl, H. Krenn, and G. Baue, *Phys. Rev. B* **68**, 024419 (2003).
- [58] Y. Shapira and T. B. Reed, *Phys. Rev. B* **5**, 2657 (1972).
- [59] C. Giles, M. G. Hönnicke, R. T. Lopes, H. S. Rocha, O. D. Gonçalves, I. Mazzaro and C. Cusatis *J. Synchrotron Rad.* **10**, 421 (2003).
- [60] T. M. Giebultowicz, *Physica E*, **10** 411 (2001).
- [61] S. W. Lovesey, Collins, S. P., *X-ray scattering and absorption by magnetic materials*. Clarendon Press, Oxford. New York: Oxford University Press Inc. (1996).
- [62] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics. John Wiley & Sons.*(2001).
- [63] E. Schierle<sup>1</sup>, E. Weschke<sup>1</sup>, A. Gottberg, W. Söllinger, W. Heiss, G. Springholz, and G. Kaindl, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267202 (2008).
- [64] H. Fukumaa, T. Komatsubara, T. Suzukia, S. Kuniia, E. Kaldis, and T. Kasuyaa, *J Magn Magn Mater.* **31** , 431 (1983).
- [65] J. Schoenes, *Z. Phys. B* **20**,345 (1975); *J. Phys. Cond. Matt.* , **15** S707 (2003).
- [66] M. Umehara , *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, 177 (1998)).
- [67] M. Faraday, *Trans. Roy. Soc. (London)* **5**, 592 (1846).
- [68] J. Kerr, *Phil. Mag* **3** 339 (1877).
- [69] P. Zeeman, *Research in Magneto-Optics* (McMillan, London) (1913).
- [70] M. Gell-Mann and M. L. Golberger, *Phys. Rev.* **96**, 1433 (1954).
- [71] P. M. Platzman and N. Tzoar, *Phys. Rev. B* **2**, 3536 (1970).

- [72] F. de Bergevin and M. Brunel, *Acta. Cryst.* **A37**, 314 (1981).
- [73] C. Vettier, *J Magn Magn Mater.* **129**, 59 (1994).
- [74] F. de Bergevin and M. Brunel, *Acta. Cryst.* **A37**, 324 (1981).
- [75] P. Rumpf, W. Granitzer, W. Kellner, R. Kirchschrager, S. Janecek, H. Pascher, and H. Krenn *Acta. Phys. Pol A* **105**, 621 (2004).
- [76] D. Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills, and C. Vettier, *Phys Rev. Lett.* **61**, 1241 (1988).
- [77] M. Blume, *J. Appl. Phys.* **57**, 3615 (1985).
- [78] K. Namikawa, M. A. T. Nakajima, and H. Kawata, *J. Phys. Soc. Japan* **54**, 4099 (1985).
- [79] J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988).
- [80] D. Gibbs, D. E. Moncton, K. L. Amico, J. Bohr, and B. H. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 234 (1985).
- [81] C. Vettier, D. B. McWhan, E. M. Gyorgy, J. Kwo, and B. M. Buntschuh, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 757 (1986).
- [82] D. Gibbs, J. Hill and C. Vettier., *Phys Stat. Sol. B* **215**, 667 (1999).
- [83] M. Blume, *Resonant Anomalous X-ray Scattering: Theory and Practice*, ed. G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer, (Elsevier Science, Amsterdam), 495 (1994).
- [84] G. M. Watson, B. D. Gaulin, Doon Gibbs, T. R. Thurston, P. J. Simpson, S. M. Shapiro, G. H. Lander, H. J. Matzke, S. Wang and M. Dudley, *Physical Review B* **53**, 686 (1996).
- [85] G. H. Lander, *J Magn Magn Mater.* **242-245**, 3-8 (2002).
- [86] Doon Gibbs, *J Magn Magn Mater.* **104-107**, 1489-1595 (1992).
- [87] S.J. Pickart and H. A. Alperin, *J. Phys. Chem. Solids.* **29**, 414 (1967).

- [88] T. McGuire, F. Holtzberg and R. Joenk , *J. Phys. Chem. Solids.* **29** , 410 (1968).