

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Instituto de Física “Gleb Wataghin” – IFGW

Dissertação de Tese de Doutorado

**Contribuição ao Estudo de Terras-Raras e
Metais de Transição por Técnicas
Espectroscópicas de Raios-X Moles usando
Luz Síncrotron**

Flávio César Vicentini^(I e II)

Banca examinadora:

Prof. Dr. Hélio César Nogueira Tolentino^(I e II)
Prof. Dr. Miguel Abbate^(III)
Prof. Dr. Antonio Rubens Britto de Castro^(II)
Prof. Dr. Richard Landers^(II)
Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler^(II)

*Este exemplar corresponde
à versão final da tese de
doutoramento defendida
pelo aluno Flávio César
Vicentini e aprovada pela
comissão julgadora
11/08/99*

28/05/99

^(I)Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – CNPq/MCT

^(II)Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) – UNICAMP

^(III)Departamento de Física - UFPR



197 17866

E IFGW
MADA:
UNICAMP
V662c
Ex.
BC/39621
229/99
 D
R\$ 11,00
00-12-99
D

IF/1205

CM-00137151-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

V662c

Vicentin, Flávio César

Contribuição ao estudo de terras-raras e metais de transição por técnicas espectroscópicas de raios-X moles usando luz síncrotron. - Campinas, SP : [s. n.], 1999.

**Orientador: Hélio César Nogueira Tolentino.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Radiação sincrotrônica. 2. Raios-X moles.
3. Espectroscopia de absorção atômica. I. Tolentino, Hélio César Nogueira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.**

Instituto de Física "Gleb Wataghin"
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil
Tel: (019) 788-5305
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE FLÁVIO CÉSAR VICENTIN APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28/05/99.

COMISSÃO JULGADORA:



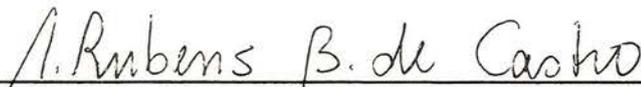
Prof. Dr. Hélio César Nogueira Tolentino (Orientador do Candidato) –LNLS



Prof. Dr. Miguel Abbate – DF/UFPR



Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Antonio Rubens Britto de Castro – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Richard Landers – IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Esta tese foi possível de ser realizada graças ao tempo de feixe concedido pelo LURE, juntamente com o suporte financeiro fornecido pelo CNPq. Ressalto, ainda, o empenho do LNLS que viabilizou o estágio científico para a realização dos experimentos.

Agradeço, particularmente, à orientação do Dr. Hélio Tolentino ao longo de toda esta tese e que primeiramente iniciou-me nos trabalhos com luz síncrotron. Agradeço, de maneira muito especial, ao Dr. Maurizio Sacchi, responsável pela linha de luz SXS do anel SuperACO do LURE, que supervisionou a realização de todos os experimentos, colaborando tanto na sua execução como na análise, interpretação dos resultados obtidos e direcionamento do trabalho, promovendo discussões muito proveitosas. Sem a ajuda de ambos esta tese não poderia ser concluída.

Gostaria de mencionar a colaboração de Francisco Yubero (Paco), Paola Castrucci e Stefano Turchini nos experimentos e análise dos resultados contidos nos capítulos 4 e 5, além da ajuda de Jan Vogel, Stefano Yacobucci e Renault Soazig.

A montagem e comissionamento da linha de luz SXS do LNLS, que consta no capítulo 8, foi realizada em parceria e sob a supervisão do Dr. Miguel Abbate, com quem tive, também, esclarecedoras conversas sobre vários assuntos relacionados com esta tese.

Agradeço, finalmente, ao Prof. Rubens de Castro que esteve sempre disposto a ajudar e resolver algumas dúvidas que apareceram pelo caminho.

Abstract

In this thesis, we have applied different detection modes for soft X-ray spectroscopy experiments, in order to study bulk, electronic and magnetic (via dichroism effect) properties of transition metals and rare earths samples. In addition to total electron yield, which is normally used in this kind of spectroscopy, we have implemented other two modes: transmission and reflection.

In total electron yield mode, we have studied the $M_{4,5}$ edges of Er in submonolayer coverages of Er on Si(111), using linearly polarized X-rays. The observed dichroism has been related to the surface crystal field and interpreted quantitatively in the hypothesis of an axial perturbation.

We have determined the absorption coefficients of several rare earths (Gd, Dy, Ho and Er) at the $M_{4,5}$ edges ($3d \rightarrow 4d$ excitations) by measuring the soft X-ray transmission through layers of different thicknesses between 2 and 400 Å. Our results are in good agreement with atomic calculations. Using the absorption coefficients, we were able to determine the complex refraction index at the Er and Ho $M_{4,5}$ edges, using the Kramers-Kronig relations. Also in transmission mode, circular dichroism in a perpendicularly magnetized Ni film has been observed at the Ni $L_{2,3}$ edges, and we determined the $\langle I_z \rangle / \langle S_z \rangle$ ratio.

We have verified the p reflectivity angular dependence between 0.6° and 3.5° in Er and Ho layers, which has been explained using a optical model. We also measured the X-ray reflectivity of a Ni (110) crystal over the photon energy range including the $L_{2,3}$ edges using circularly polarized X-rays, and we observed large variations in the resonante reflectivity according to the relative orientation between sample magnetization and photon helicity. The angular dependence of the dichroism and the use of resonant magnetic reflectivity for drawing hysteresis curves are also discussed. Using the same Ni(110) crystal, we observed a linear dichroism effect in resonant reflectivity, and we measured 8% for the maximum asymmetry ratio to 4° incidence angle. The spectra, considering the magnetization dependence, have been explained with an adapted optical model in order to include magnetic effects.

Finally, we presented the commissioning results of the soft X-ray spectroscopy beamline in operation at the LNLS, which is similar to the LURE beamline used in these experiments.

Resumo

Nesta tese aplicamos diferentes modos de detecção em experimentos envolvendo espectroscopia de raios-X moles, a fim de estudar propriedades de volume, eletrônicas e magnéticas (via efeito de dicroísmo) de amostras formadas por terras-raras e metais de transição. Além da detecção normalmente usada neste tipo de espectroscopia, ou seja, o rendimento total de elétrons, empregamos dois modos alternativos: a transmissão e a reflexão.

Utilizando o rendimento total de elétrons, estudamos as bordas $M_{4,5}$ do Er em sub-monocamadas de Er sobre Si(111), usando raios-X linearmente polarizados. O dicroísmo observado foi relacionado ao campo elétrico cristalino e interpretado quantitativamente considerando-se a hipótese de uma perturbação axial.

Determinamos o coeficiente de absorção absoluto de algumas terras-raras (Gd, Dy, Ho e Er) nas bordas $M_{4,5}$ (excitações $3d \rightarrow 4d$) medindo-se a transmissão através de camadas com diversas espessuras, entre 2 e 400 Å. Nossos resultados estão em bom acordo com aqueles de cálculos atômicos. A partir do coeficiente de absorção determinamos o índice de refração complexo nas ressonâncias $M_{4,5}$ do Er e Ho, fazendo uso das relações de Kramers-Kronig. Também no modo transmissão, observamos o efeito de dicroísmo circular nas bordas $L_{2,3}$ de um filme de Ni com magnetização perpendicular à superfície, determinando assim, a relação $\langle I_z \rangle / \langle S_z \rangle$.

Verificamos a dependência angular da refletividade p , para ângulos de incidência entre 0.6° e 3.5° , em camadas de Er e Ho, explicando-a com o modelo óptico que resulta nas equações de Fresnel. Medimos, ainda, a refletividade de um cristal de Ni(110) na região das bordas $L_{2,3}$, usando-se luz circularmente polarizada, e observamos grandes variações na refletividade ressonante, dependendo da orientação relativa entre a magnetização da amostra e a helicidade dos fótons. Discutimos, também, a dependência angular do dicroísmo circular e o uso da refletividade ressonante magnética para a obtenção de curvas de histerese. Com a mesma amostra de Ni(110), observamos o efeito de dicroísmo linear neste modo de detecção, e medimos um fator de assimetria máximo de 8% para o ângulo de incidência de 4° . Os espectros, para os dois sentidos de magnetização foram explicados com o modelo anterior modificado de tal maneira a incluir o efeito magnético.

Finalmente, mostramos os resultados do comissionamento da linha de luz de raios-X moles construída no LNLS e que é similar a utilizada nos experimentos realizados nesta tese.

Sumário

1	Introdução	1
2	Aspectos teóricos	5
	2.1. Luz Síncrotron	5
	2.2. Espectroscopia de absorção de raios-X	10
	2.3. Dicroísmo linear e circular	15
	2.4. Refletividade ressonante	22
3	Aspectos experimentais de espectroscopia de raios-X moles	33
	3.1. A fonte de luz síncrotron: o anel Super-ACO	33
	3.2. A linha de luz SA-22	34
	3.3. A estação experimental: preparação e análise de amostras	41
	3.4. Detecção: comparação de diferentes métodos	43
4	Estudo da interface Er/Si(111) por dicroísmo linear usando TEY	47
	4.1. Modelo teórico	48
	4.2. Detalhes experimentais	53
	4.3. Resultados e discussões	54
	4.4. Conclusões	59
5	Experimentos de absorção de raios-X moles no modo transmissão	63
	5.1. Medida do coeficiente de absorção de terras-raras nas bordas $M_{4,5}$	64
	5.2. Estudo de propriedades magnéticas do níquel nas bordas $L_{2,3}$	73
6	Refletividade ressonante em incidência rasante	81
	6.1. Introdução	81
	6.2. Montagem experimental	82
	6.3. Resultados e discussões	83
	6.4. Conclusões	94
7	Refletividade ressonante magnética	97
	7.1. Introdução	97
	7.2. Detalhes experimentais	98
	7.3. Dicroísmo circular magnético nas bordas $L_{2,3}$ do níquel	98
	7.4. Dicroísmo linear magnético nas bordas $L_{2,3}$ do níquel	102
	7.5. Conclusões	105
8	A linha de luz de espectroscopia de raios-X moles do LNLS	107
	8.1. Introdução	107
	8.2. Descrição da linha de luz	108
	8.3. Resultados do comissionamento	115
	8.4. Conclusões	125
9	Conclusões e perspectivas	127

1. Introdução

A espectroscopia de absorção de raios-X moles (SXS, da abreviatura em inglês de Soft X-ray Spectroscopy) tem sido empregada com muito êxito para o estudo de sistemas envolvendo materiais magnéticos, e para isso explora geralmente o efeito de dicroísmo [1,2]. Normalmente, os materiais mais estudados são aqueles formados pelos metais de transição (MT) e as terras-raras (TR), devido ao fato das transições eletrônicas excitadas que ficam nesta faixa de energia serem aquelas que trazem informações diretas sobre o comportamento magnético de tais materiais, ou seja, transições que sondam diretamente os estados desocupados $3d$ e $4f$, para os MT e TR, respectivamente, além de poder-se acessar as transições $4s$ e $4p$, mas que são muito mais fracas.

Estes estudos de propriedades magnéticas foram enormemente favorecidos com o uso das fontes de luz síncrotron, aproveitando-se de suas características de alto fluxo de fótons com seletividade em energia e, principalmente, do estado de polarização bem definido da luz emitida.

Até muito recentemente, o modo de detecção usado em SXS resumia-se no rendimento total de elétrons (TEY), pois o rendimento de fluorescência é baixo e a pequena penetração dos fótons inibe o uso do modo em transmissão. Como as medidas em TEY são bastante sensíveis à superfície da amostra, sendo analisadas apenas as primeiras monocamadas, aparecem fortes restrições quanto ao vácuo e à limpeza das amostras, que visam reduzir a contaminação da superfície estudada e assim possibilitar a obtenção de resultados confiáveis. Somente na faixa de raios-X duros ($>6\text{keV}$) o modo de detecção em transmissão é difundido, já que o feixe pode atravessar normalmente amostras com espessuras da ordem de alguns μm , além da facilidade em conseguir-se substratos praticamente transparentes aos raios-X duros [3]. Estas limitações experimentais foram superadas nos últimos anos, primeiramente com as técnicas de deposição de filmes finos "*in situ*" de maneira bastante controlada, sendo possível obter-se coberturas inferiores a uma monocamada sobre substratos preparados de maneira a minimizar a absorção dos raios-X moles, e ainda à possibilidade da aplicação de fotodiodos de estado sólido para a detecção, que mostraram uma excelente resposta para estes fótons, além da compatibilidade com alto vácuo.

Um dos objetivos deste trabalho é buscar modos alternativos de detecção para SXS até então raramente empregados, devido principalmente a limitações experimentais e também à falta de familiaridade com as vantagens e interpretação dos resultados de cada um. O modo de detecção em TEY não é descartado neste trabalho, do qual aproveitamos toda a sua potencialidade quando exploramos o dicroísmo linear induzido por campo cristalino em amostras com submonocamadas. Também implementamos o uso de dois outros modos de detecção: a transmissão e a reflexão. Mostramos a viabilidade, as vantagens e limitações na aplicação de cada um deles. Ressaltamos a utilização destes modos de detecção no estudo de sistemas magnéticos via efeito de dicroísmo, aplicando-os particularmente a uma amostra modelo de níquel. No caso da reflexão, apresentamos um tratamento teórico a partir do modelo ótico e fazemos a comparação com os nossos espectros experimentais, obtendo um bom acordo. Assim, introduzimos um possível modelamento para a análise de resultados em reflexão, que pode ser adaptado a qualquer sistema específico que pretende-se estudar. Neste modelo para o cálculo da refletividade é fundamental conhecer-se o coeficiente de absorção absoluto do elemento na região das ressonâncias. Para isso, tornou-se fundamental os resultados provenientes de medidas de transmissão, também realizadas neste trabalho.

U
N
-
V
T
F

Alguns poucos grupos têm contribuído ao estudo de propriedades magnéticas dos materiais utilizando o modo reflexão para a detecção de raios-X moles. O trabalho pioneiro de refletividade de raios-X moles em materiais magnéticos foi realizado por C.-C. Kao e colaboradores [4] que observaram efeitos magnéticos nas bordas $L_{2,3}$ do Fe, usando-se luz linearmente polarizada. Mais tarde, com luz circularmente polarizada, o mesmo grupo constatou uma grande assimetria em refletividade magnética de multicamadas de Co, até superior (80%) à taxa de polarização da luz incidente (75%) [5]. Sacchi e colaboradores [6,7] realizaram medidas de refletividade magnética, tanto com polarização linear como circular, para um monocristal de Ni(110) e multicamadas de Fe/Co, e mostraram também, similarmente ao trabalho de D. Alders para amostras de NiO [8], que a refletividade ressonante com dependência angular é útil para reforçar linhas espectroscópicas finas, aumentando as informações experimentais relacionadas às propriedades do estado fundamental desses sistemas.

Nesta mesma linha de trabalho, novas perspectivas podem ser abertas, como por exemplo, adotar o procedimento inverso ao que realizamos nesta tese e extrair a partir da dependência angular da refletividade, o índice de refração complexo na região das ressonâncias. Podemos ainda aproveitar esta dependência para, através da conexão existente entre a parte real do índice de refração e o ângulo crítico, realçar estruturas do espectro e, com isso, colaborar para um refinamento do cálculo de multipletos. Outra possibilidade da refletividade ressonante é a variação da profundidade de análise, conseguida alterando-se o ângulo de incidência da luz.

No presente trabalho, reunimos alguns experimentos em SXS usando os modos de detecção citados anteriormente. A seguir, descrevemos o que é discutido em cada parte: **capítulo 2:** focalizamos, de maneira resumida, a base teórica que julgamos importante na compreensão dos estudos aqui realizados, a qual inclui princípios de espectroscopia de absorção, dicroísmo e cálculo da refletividade;

capítulo 3: são apresentados os aspectos experimentais, onde damos ênfase especial ao cálculo da taxa de polarização da luz síncrotron que chega na amostra;

capítulo 4: usamos o **TEY** como detecção num estudo que mostra a relação entre dicroísmo linear e campo elétrico cristalino para uma interface Er/Si e uma camada de siliceto de érbio;

capítulo 5: determinamos o valor absoluto do coeficiente de absorção, nas bordas $M_{4,5}$, de algumas TR, e o modo **transmissão** aparece como o mais adequado para isso. Mostramos, também, sua viabilidade ao estudo de dicroísmo circular, exemplificado para uma amostra tendo um filme de níquel;

capítulos 6 e 7: mostramos a dependência angular da **refletividade** ressonante não magnética para camadas de TR (Er e Ho) e modelizamos os espectros com a ajuda das medidas em transmissão do capítulo 5. Extendemos a refletividade ao caso magnético, através do efeito de dicroísmo linear e circular de um cristal de Ni;

capítulo 8: finalmente, apresentamos a linha de luz SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e na qual colaboramos nas fases de projeto, montagem e comissionamento.

Referências

- [1] G. van der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, J.B. Goedkoop, J.C. Fuggle, J.-M. Esteve, R.C. Karnatak, *Phys. Rev. B* **34**, 6529 (1986);
- [2] S.W. Lovesey and S.P. Collins, *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, Clarendon Press – Oxford, p. 120 – cap. 4 (1996);
- [3] C. Giorgetti, *Étude des propriétés magnétiques d'alliages intermetalliques de terre rare – metal de transition par dichroïsme circulaire magnétique des rayons X*, tese de doutoramento, Universidade Paris-Sud (1994);
- [4] C.-C. Kao, J.B. Hastings, E.D. Johnson, D.P. Siddons, G.C. Smith e G.A. Prinz, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 373 (1990);
- [5] C.-C. Kao, C.T. Chen, E.D. Johnson, J.B. Hastings, H.J. Lin, G.H. Ho, G. Meigs, J.-M. Brot, S.L. Hulbert, Y.U. Idzerda, C. Vettier, *Phys. Rev. B* **50**, 9599 (1994);
- [6] M. Sacchi, J. Vogel, S. Iacobucci, *J. Magn. Magn. Mat.*, **147**, L11 (1995);
- [7] M. Sacchi, A. Mirone, *Phys. Rev. B* **57**, 8408 (1998);
- [8] D. Alders, *Epitaxial Transition Metal Oxide Films Studied by High Energy Spectroscopy*, tese de doutoramento, Universidade de Groningen (1996).

2

d
lo
a
n
re
lu
o
c
a
P
re
er

2

ca

er
ob
da
de
sí
ac

ci
su
ca
ve
ór
ór

2.1

a e
co

el
un
ca
ma
mo

2. Aspectos teóricos

Neste capítulo apresentamos alguns tópicos teóricos que julgamos necessários para o desenvolvimento e melhor compreensão do tratamento da parte experimental desta tese. Está longe do nosso propósito esgotar ou fornecer alguma contribuição importante para estes assuntos, que encontram-se exaustivamente detalhados na literatura da área. Iniciamos com a nossa ferramenta básica: a luz síncrotron, mostrando suas principais características e expressões relevantes. Passamos, então, para as técnicas espectroscópicas, fundamentadas na interação da luz com a matéria, e discutimos os mecanismos envolvidos para o surgimento dos espectros, onde estão armazenadas muitas informações que, se adequadamente interpretadas, esclarecem o comportamento da natureza para os sistemas estudados. Um efeito que aparece e permite acessar as propriedades magnéticas da matéria é o dicroísmo, o qual tratamos na seção seguinte. Podemos utilizar modos diversos de detecção para a aquisição dos espectros e enfatizamos a reflexão ressonante, tanto para o caso magnético como não-magnético, e que tem começado a ser empregada nos últimos anos.

2.1. Luz síncrotron

A luz síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por partículas relativísticas e carregadas (elétrons ou pósitrons) movendo-se em uma órbita fechada, geralmente circular.

Na década de 40, foram construídos muitos aceleradores circulares de elétrons de alta energia, voltados ao estudo de colisões entre partículas. A luz síncrotron foi primeiramente observada em 1947 [1] num acelerador síncrotron de 70MeV construído pela General Electric, daí o nome da radiação emitida. Nesta época os aceleradores eram prejudicados pela emissão dessa radiação, que provocava uma perda de energia das partículas carregadas. Assim, a luz síncrotron, indesejável e parasita, não foi muito explorada até o início dos anos 70, quando aceleradores dedicados ao uso dessa radiação foram finalmente construídos.

Nos últimos anos a luz síncrotron tornou-se uma ferramenta poderosa tanto para uso científico como tecnológico, em áreas como ciência dos materiais, cristalografia, física de superfícies, química, biofísica e medicina, aproveitando-se, entre outras, das seguintes características dessa luz: 1) espectro contínuo e de alta intensidade para energias desde o infravermelho até a região de raios-X; 2) feixe de luz extremamente colimado na direção tangencial à órbita das partículas carregadas; 3) polarização linear com o campo elétrico paralelo ao plano da órbita; 4) polarização circular acima e abaixo do plano da órbita; 5) estrutura temporal do feixe.

2.1.1. Princípio físico da radiação síncrotron

A emissão de luz por partículas carregadas em movimento pode ser descrita aplicando-se a eletrodinâmica clássica. A radiação ocorre sempre que campos elétricos e magnéticos tenham componentes ortogonais entre si, fazendo então o vetor de Poynting não nulo.

O fenômeno de emissão de luz por uma partícula é compreendido analisando-se o campo elétrico gerado pela carga em três possíveis situações: repouso, movimento uniforme ao longo de uma dada direção e acelerada. No primeiro caso, temos que o campo coulombiano gerado pela carga é radial e independente do tempo e como a carga está parada, não existe um campo magnético e conseqüentemente qualquer radiação emitida. Isto também aplica-se à situação de movimento uniforme, pois podemos considerar um sistema de referência movendo-se com

velocidade constante, assim a carga comporta-se como na situação de repouso, não aparecendo um campo radiante a grandes distâncias da carga. No caso da carga sujeita a uma aceleração, aparecerá um movimento em relação a este referencial adotado (com velocidade constante) e, então, o campo elétrico puramente radial sofrerá uma distorção (figura 2.1), provocando a emissão de luz. No momento imediatamente anterior à aceleração, as linhas de campo são radiais desde o ponto A ao infinito; durante a aceleração, que tem uma duração de Δt , surgem novas linhas de campo provenientes da carga, agora localizada entre os pontos A e B . Essas novas linhas devem juntar-se às linhas radiais antigas que, devido à velocidade finita da luz, não sofrerão perturbação alguma à distâncias superiores a $c\Delta t$. Cessando a ação da aceleração, aparece uma componente do campo que é não-radial, e então um campo magnético, fazendo agora o vetor de Poynting diferente de zero e causando a emissão de radiação a partir dessa carga acelerada. Obviamente, não existiria perturbação no campo elétrico original se a velocidade de propagação dos campos eletromagnéticos fosse infinita, fazendo com que o campo radial em todos os pontos do espaço acompanhasse instantaneamente o movimento da carga.

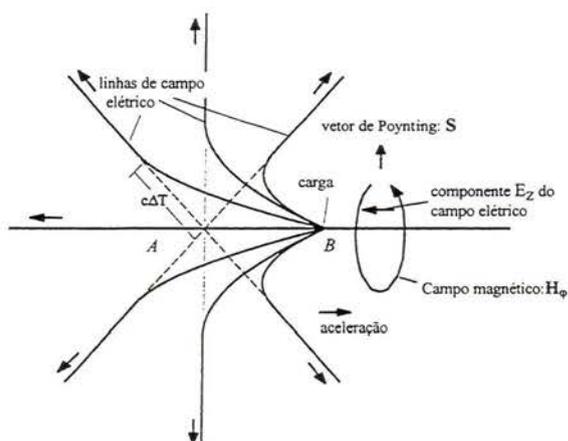


Figura 2.1. Campo eletrostático criado por uma carga acelerada provocando a distorção do campo e o aparecimento da radiação síncrotron.

2.1.2. Teoria da radiação síncrotron

O campo eletromagnético de uma carga em movimento

O efeito de radiação de luz ocorre quando temos uma partícula carregada movendo-se sobre uma trajetória \vec{R} , portanto sujeita a uma aceleração. Esta carga gera um campo elétrico \vec{E} que é medido no tempo t por um observador localizado no ponto P , conforme a figura 2.2. Devido à distância \vec{r} entre a carga e o observador, a radiação resultante $\vec{E}(t)$ no ponto P tem que ser emitida pela partícula num tempo t' anterior a t , ou seja, $t' = t - r(t')/c$. Então, os campos calculados num tempo t , dependem da posição e velocidade da carga neste tempo retardado, t' .

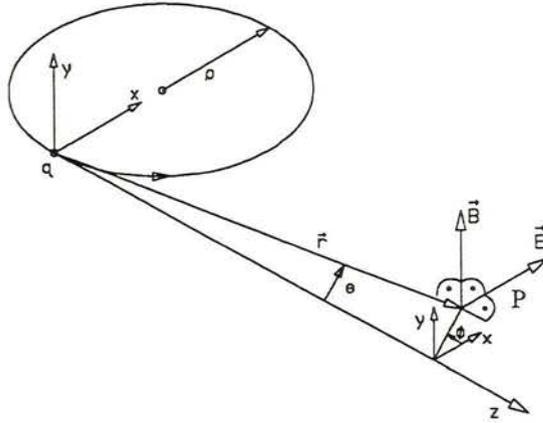


Figura 2.2. Campos distantes para uma carga acelerada transversalmente.

As expressões para os campos elétrico e magnético, levando-se em conta o tempo retardado, são dadas por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2 (1 - \vec{n} \cdot \vec{\beta})^3} \left\{ (\vec{n} - \vec{\beta})(1 - \beta^2) + \frac{r}{c} \left(\vec{n} \times \left[(\vec{n} - \vec{\beta}) \times \dot{\vec{\beta}} \right] \right) \right\}_{ret} \quad (2.1)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{\vec{n} \times \vec{E}}{c} \quad (2.2)$$

onde $\vec{\beta} = \vec{v}/c$, sendo \vec{v} a velocidade da carga. Outro parâmetro que normalmente aparece relacionando β é dado por: $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$, que também tem a ver com a energia das partículas, $E = \gamma mc^2$. Como a radiação síncrotron é observada a grandes distâncias, desprezamos o termo que decresce com $1/r^2$ na equação (2.1) e não depende da aceleração e consideramos somente o campo distante, dado por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 c} \left\{ \frac{\vec{n} \times \left[(\vec{n} - \vec{\beta}) \times \dot{\vec{\beta}} \right]}{r(1 - \vec{n} \cdot \vec{\beta})^3} \right\}_{ret} \quad (2.3)$$

Neste caso os campos \vec{E} e \vec{B} são perpendiculares a \vec{n} .

Potência radiada

A potência radiada através de uma área unitária é dada pelo vetor de Poynting, \vec{S} :

$$\vec{S} = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{\mu_0} = \frac{1}{\mu_0 c} \left[\vec{E} \times (\vec{n} \times \vec{E}) \right] = \frac{\vec{n} E^2}{\mu_0 c} \quad (2.4)$$

A seguir, calculamos a potência radiada instantânea por unidade de ângulo sólido para o caso típico das partículas (elétrons ou pósitrons) de um anel de armazenamento síncrotron, que têm a aceleração provocada pelo campo magnético gerado por ímãs dipolares. Neste caso, $\vec{\beta}$ e $\dot{\vec{\beta}}$ são ortogonais e a trajetória tem um raio de curvatura ρ . O esquema definindo as variáveis empregadas nos cálculos aparece na figura (2.2). Utilizando-se a equação (2.4) em coordenadas esféricas ($r\theta\phi$), obtemos:

$$\frac{dP_0}{d\Omega} = \frac{q^2 c \beta^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 \rho^2} \left[\frac{(1 - \beta \cos\theta)^2 - (1 - \beta^2) \sin^2\theta \sin^2\phi}{(1 - \beta \cos\theta)^5} \right] \quad (2.5)$$

Integrando-se a equação acima sobre todos os ângulos, obtemos a potência radiada total, P_0 :

$$P_0 = \frac{q^2 c \beta^4 \gamma^4}{6\pi \epsilon_0 \rho^2}$$

A transformada de Fourier do campo

O campo elétrico dado pela equação (2.3) deve ser calculado para o tempo t' , o que representa uma dificuldade, pois este depende da posição r . Torna-se útil, então, calcular diretamente a transformada de Fourier desse campo.

Assumindo uma partícula ultra-relativística ($\beta \approx 1$) e o ângulo de observação da radiação pequeno, teremos emissão proveniente de uma pequena parte da trajetória, e portanto, os vetores \vec{r} e \vec{n} podem ser considerados constantes na integração sobre t' . Além disso, consideramos o caso particular da carga movendo-se em uma órbita circular, o que é usual para a radiação síncrotron. A figura 2.3 mostra a geometria usada para o cálculo da radiação síncrotron. O ângulo ψ é definido entre o vetor \vec{r} , que vai do ponto fonte até o observador, e o plano xz . Assim, podemos calcular o campo distante no domínio das frequências, separando-o nas componentes x (polarização horizontal) e y (polarização vertical), considerando-se as partes real e imaginária da transformada de Fourier.

$$\tilde{E}_x(\omega) = \frac{q}{\sqrt{2\pi\epsilon_0 cr}} \left(\frac{3\omega}{4\omega_c}\right)^{1/3} Ai' \left[\left(\frac{3\omega}{4\omega_c}\right)^{2/3} (1 + \gamma^2 \psi^2) \right] \quad (2.6)$$

$$\tilde{E}_y(\omega) = \frac{i q \gamma}{\sqrt{2\pi\epsilon_0 cr}} \left(\frac{3\omega}{4\omega_c}\right)^{2/3} \gamma \psi Ai \left[\left(\frac{3\omega}{4\omega_c}\right)^{2/3} (1 + \gamma^2 \psi^2) \right] \quad (2.7)$$

onde $\omega_c = \frac{3c\gamma^3}{2\rho}$ é a frequência crítica, que tem a propriedade de dividir a densidade de potência espectral em duas partes de igual potência. (Isto pode ser verificado calculando-se a densidade de

potência espectral a partir da eq. (2.10)). Os termos A_i e A_i' são as funções de Airy, definidas a seguir, que relacionam-se também com as funções de Bessel do segundo tipo, $K_{1/3}$ e $K_{2/3}$ [2].

$$A_i(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos\left(\frac{u^3}{3} + xu\right) du = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{x}{3}} K_{1/3}\left(\frac{2x^{3/2}}{3}\right) \quad (2.8)$$

$$A_i'(x) = \frac{dA_i(x)}{dx} = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} u \sin\left(\frac{u^3}{3} + xu\right) du = \frac{1}{\pi} \frac{x}{\sqrt{3}} K_{2/3}\left(\frac{2x^{3/2}}{3}\right) \quad (2.9)$$

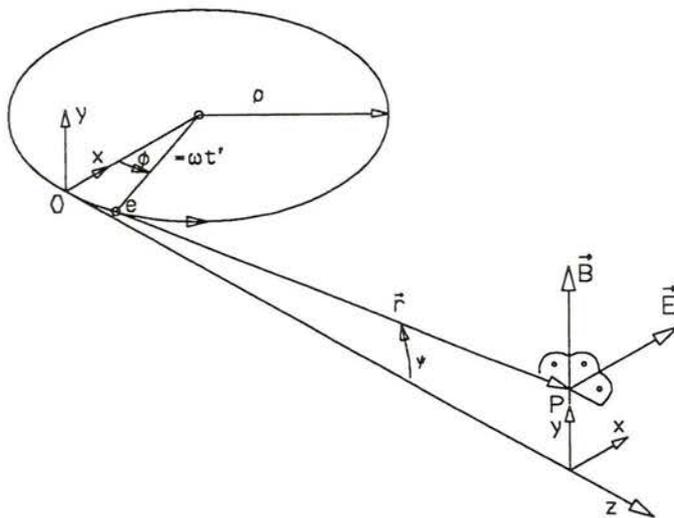


Figura 2.3. Geometria usada para o cálculo da radiação síncrotron.

As equações (2.6) e (2.7) trazem informação sobre a polarização da radiação. As componentes \tilde{E}_x e \tilde{E}_y representam a polarização horizontal (σ) e vertical (π), respectivamente. Pela equação (2.7) verificamos que a polarização vertical anula-se para $\psi=0$, ou seja, no plano da órbita das cargas. Esta componente do campo é imaginária enquanto a do campo horizontal é real, assim elas têm uma defasagem de 90° , o que possibilita a obtenção de luz circularmente polarizada em posições fora do plano da órbita.

Distribuição de potência angular

O ponto de partida para o cálculo da potência radiada e sua distribuição em frequência e ângulo é o fluxo dado pelo vetor de Poynting [eq. (2.4)]. A potência espectral angular radiada pela partícula é:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{r^2 |\tilde{E}(\omega)|^2}{\pi \mu_0 \rho}$$

Substituindo-se as expressões para os campos \tilde{E}_x e \tilde{E}_y [eq. (2.6) e (2.7)] na equação acima, e levando-se em conta o estado de polarização, definido pelo vetor unitário $\hat{\varepsilon}$, obtemos a potência espectral angular para uma dada polarização, dada por:

$$\frac{\partial^2 P(\hat{\varepsilon})}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{3P_0 \gamma}{\omega_c} \left| (A(\omega, \psi) \hat{x} + iB(\omega, \psi) \hat{y}) \cdot \hat{\varepsilon} \right|^2 \quad (2.10)$$

onde:

$$A(\omega, \psi) = \frac{1}{\pi} \frac{3\omega}{4\omega_c} (1 + \gamma^2 \psi^2) K_{2/3} \left(\frac{\omega}{2\omega_c} (1 + \gamma^2 \psi^2)^{3/2} \right)$$

$$B(\omega, \psi) = \frac{1}{\pi} \frac{3\omega}{4\omega_c} (1 + \gamma^2 \psi^2)^{1/2} K_{1/3} \left(\frac{\omega}{2\omega_c} (1 + \gamma^2 \psi^2)^{3/2} \right) \gamma \psi$$

Aqui, já integramos sobre o ângulo ϕ , definido na figura 2.2, simplesmente multiplicando-se a expressão por 2π . Os termos A e B correspondem às polarizações horizontal e vertical (paralela e perpendicular ao plano da órbita), respectivamente.

Uma quantidade bastante usada é a brilhância espectral, que é o número de fótons radiado por segundo, por unidade de ângulo sólido e por banda passante de energia. A brilhância relaciona-se diretamente com a equação (2.10) e pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 N(\hat{\varepsilon})}{\partial \Omega \partial E/E} = \frac{\partial^2 P(\hat{\varepsilon})}{\partial \Omega \hbar \partial \omega} = \frac{3P_0 \gamma}{E_c} \left| (A(\omega, \psi) \hat{x} + iB(\omega, \psi) \hat{y}) \cdot \hat{\varepsilon} \right|^2 \quad (2.11)$$

onde N é o número de fótons de energia E radiados por segundo e $E_c = \hbar \omega_c$ é a energia crítica dos fótons.

Com isso, temos as equações básicas da radiação síncrotron, que serão posteriormente utilizadas no cálculo das taxas de polarização linear e circular para o caso particular da linha de luz utilizada nos experimentos deste trabalho (capítulo 3).

2.2. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)

A interação de um fóton, com energia $\hbar \omega$, com a matéria é um processo bastante complexo que exige algumas simplificações para uma melhor visualização. Uma destas aproximações é a consideração de que esse mecanismo acontece com a absorção do fóton por um único elétron que recebe a energia e é promovido para um nível superior. Essa simplificação é conhecida como aproximação de partícula simples. A figura 2.4 mostra as transições que podem ocorrer, considerando-se esta aproximação, ilustrando alguns tipos de espectroscopia.

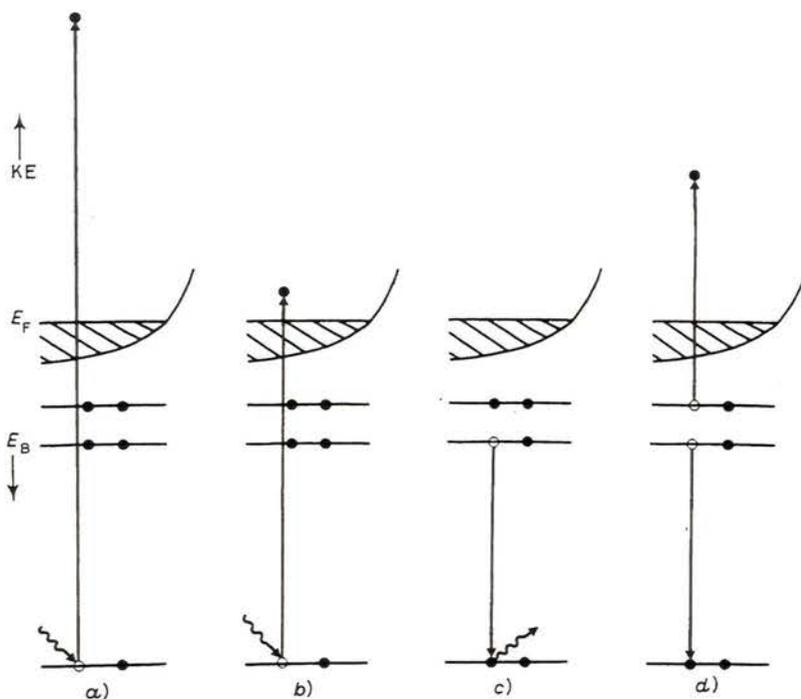


Figura 2.4. Diagramas esquemáticos de transições envolvendo algumas espectroscopias: a) fotoelétron (PS); b) absorção de raios-X (XAS); c) emissão de raios-X (XES); d) emissão de elétrons Auger (AES).

O esquema da figura 2.4a mostra a espectroscopia de fotoemissão, onde um feixe monocromático incide sobre a amostra e excita elétrons de níveis profundos que são ejetados do material com uma dada energia cinética. Nesta tese usamos particularmente a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), esquematizada na fig. 2-4b. É realizada uma varredura em energia dos fótons incidentes sobre a amostra e observada a sua absorção, que apresenta picos quando um canal de absorção é aberto, ou seja, a energia é suficiente para fazer os elétrons de caroço ocuparem estados desocupados imediatamente acima ao nível de Fermi. Na ressonância a seção de choque de absorção cresce drasticamente e ocorrem as chamadas bordas de absorção. O espectro pode ser dividido em três partes: 1) A região da pré-borda, que é formada principalmente pela excitação de elétrons que ocupam os níveis mais externos do átomo absorvedor; 2) A região da borda, onde abre-se um canal de absorção entre um nível de caroço e estados desocupados do átomo, a qual apresenta estruturas até 50-100eV acima da ressonância, devidas ao espalhamento múltiplo dos fotoelétrons. A análise das estruturas próximas à borda (XANES) fornece a geometria local, a densidade de estados eletrônicos desocupados e o estado de oxidação do átomo absorvedor. A região XAS restringe-se a apenas alguns eV em torno da borda; 3) Finalmente temos a parte após a borda, compreendida a partir de 50-100eV acima da borda em questão até a seguinte ressonância. É a região de absorção estendida com estrutura fina (EXAFS), onde o fotoelétron é retro-espalhado pelos átomos vizinhos, volta na direção do átomo absorvedor e interfere construtiva e destrutivamente com a função de onda que continuamente é emitida no processo de absorção, provocando as oscilações EXAFS, que trazem informação da distância entre átomos e do número de coordenação do átomo absorvedor.

O elétron que absorve a radiação é transferido para outro nível deixando no seu lugar um buraco de caroço (localiza-se próximo ao núcleo do átomo) que leva um tempo finito para decair.

Pelo princípio de incerteza de Heisenberg, quanto menor este tempo de decaimento, maior incerteza na energia do nível caroço. Um possível mecanismo de decaimento é devido ocupação do buraco por um elétron de nível superior com a conseqüente emissão de raios-X surgindo então a fluorescência de RX (fig. 2-4c). Outro processo de decaimento com alta probabilidade é pela emissão de elétrons Auger (fig. 2-4d). Os elétrons Auger excitam, por sua vez, níveis mais externos do átomo e provocam a emissão de uma cascata de elétrons secundários, menos energéticos, que formam efetivamente o sinal detectado em espectroscopia que coletam elétrons.

Probabilidade de transição

Na aproximação de partícula simples, a transição acontece entre um estado de caroço um contínuo de estados desocupados da banda de valência. A probabilidade de transição por unidade de tempo é dada pela regra de ouro de Fermi. Considerando-se a absorção de um fóton por um átomo que está no estado inicial $|\psi_i\rangle$, com energia E_i e passa para o estado final possivelmente degenerado, $|\psi_f\rangle$ de energia E_f , a regra de ouro fornece:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle \psi_f | P | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (2.12)$$

Onde $\langle \psi_f | P | \psi_i \rangle$ é o elemento de matriz do operador campo eletromagnético, P , entre a função de onda dos estados inicial e final; a função δ exprime a conservação de energia. O operador

pode ser escrito como $P = e^{i\frac{\omega}{c}\hat{k}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e}$, sendo \hat{k} o vetor propagação da luz, \hat{e} o vetor polarização, \vec{r} e \vec{p} os operadores posição e momento da partícula. A aproximação dipolar elétrica amplamente utilizada e válida na maioria dos casos, reduz a exponencial a 1, tornando $P \approx \vec{p} \cdot \hat{e}$. Surgem, portanto, as regras de seleção dipolares para a absorção de raios-X: como o momento angular dos fótons é +1, a sua conservação resulta em $\Delta l = \pm 1$, ou seja, a diferença entre o momento angular do elétron excitado e de estado de caroço é de 1. A outra regra de seleção está ligada à conservação do spin, que fornece $\Delta s = 0$, pois o fóton não possui spin.

Multipletos atômicos

Os elétrons de um átomo estão localizados em diversas sub-çamadas e são especificados pelos números quânticos l , s e j , que designam os momentos angulares orbital, de spin e total respectivamente. A interação destes elétrons entre si, seja por repulsão Coulombiana ou qualquer outro acoplamento, resulta nos possíveis níveis de energia atômicos: os chamados multipletos.

Para um átomo com todas as camadas preenchidas (um gás nobre, por exemplo), existem apenas uma configuração eletrônica possível. Quando consideramos átomos com camadas abertas (geralmente com buracos de caroço, no caso de XAS), a quantidade de níveis possíveis ou seja, o número de multipletos, cresce bastante, aumentando a complexidade do sistema.

A notação adotada para a estrutura de multipletos é um pouco confusa por razões históricas, e será colocada no contexto da adição de momento angular. Cada elétron possui um

momento angular de spin ($s=1/2$) e orbital ($l=0$ para elétrons s, $l=1$ para elétrons p, $l=2$ para elétrons d, etc.). Estes momentos têm orientações permitidas, fazendo com que as suas projeções ao longo do eixo de quantização assumam certos valores: $m_s = \pm 1/2$ e $m_l = +l, l-1, \dots, -l$. O acoplamento dos diversos elétrons pode ser feito de várias maneiras, uma delas é o acoplamento LS ou Russell-Saunders:

$$L = \sum_i l_i \quad ; \quad S = \sum_i s_i \quad ; \quad J = L + S$$

Isto fornece os estados atômicos, cujo símbolo é $^{2S+1}L_J$, (já levando-se em conta a interação spin-órbita, para obtenção dos diversos J 's) no qual o número quântico L obedece a notação espectroscópica antiga: $L=0$ é representado por S , $L=1$ por P , $L=2$ por D , $L=3$ por F , etc.

Os números quânticos L , S e J devem ser considerados como vetores que possuem direções específicas permitidas. Portanto, os valores possíveis para as projeções, ao longo do eixo de quantização, de L , S e J são, respectivamente:

$$\begin{aligned} M_L &= L, L-1, L-2, \dots, -L \\ M_S &= S, S-1, S-2, \dots, -S \\ M_J &= L+S, L+S-1, \dots, |L-S|. \end{aligned}$$

O acoplamento LS é considerado um caso limite, onde os l 's e s 's são acoplados um de cada vez e somente no final é calculado o momento total J . O outro extremo conhecido como acoplamento jj , válido por exemplo para átomos pesados, primeiramente acopla os j 's:

$$j_i = l_i + s_i \quad ; \quad J = \sum_i j_i$$

Geralmente, a adição de momento angular é intermediária entre os acoplamentos LS e jj [3].

É necessário conhecer-se a configuração atômica do estado fundamental do átomo ou íon em estudo, a fim de calcular-se o seu espectro de absorção. As regras de Hund resolvem este problema de maneira qualitativa.

- i) *valor de S*: uma camada é preenchida por elétrons de modo a maximizar o valor de S , obedecendo o princípio de exclusão de Pauli;
- ii) *valor de L*: os elétrons ocupam os orbitais numa seqüência que torna L máximo, não violando a primeira regra e o princípio de exclusão. Esta regra não é verificada em alguns casos, mas vale sempre para os íons de terras-raras;
- iii) *valor de J*: o momento total é dado por $|L-S|$ se o preenchimento da camada é inferior à metade e vale $L+S$ para a ocupação superior à metade da camada. Para uma camada semi-preenchida, temos $J=S$.

Cálculo dos multipletos

Os multipletos referentes aos estados inicial e final de uma transição podem ser calculados partindo-se da seguinte Hamiltoniana [3]:

$$H = H_{cin} + H_{el.-nucleo} + H_{el.-el.} + H_{s-o} = -\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i)(l_i \cdot s_i)$$

Onde r_i é a distância entre o i -ésimo elétron e o núcleo; $r_{ij} = |r_i - r_j|$ é a distância entre o i -ésimo e j -ésimo elétron, sendo que a soma é feita sobre todos os pares de elétrons.

Os dois primeiros termos da Hamiltoniana acima contribuem com uma energia absoluta para todos os níveis, não sendo relevantes para a estrutura dos multipletos, que depende realmente das interações elétron-elétron e spin-órbita.

O cálculo da interação elétron-elétron, $\langle ij | \frac{2}{r_{12}} | uv \rangle$, é realizado separando-se as partes radial e angular das funções de onda. A parte angular é determinada analiticamente e a parte radial pode ser escrita como uma expansão em série de polinômios de Legendre [3]:

$$R^k(ij, uv) = \int_{r_1}^{r_<} \int_{r_2}^{r_>} \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_u(r_1) P_v(r_2) dr_1 dr_2$$

Onde $r_<$ e $r_>$ representam o menor e o maior entre r_1 e r_2 . Usualmente, as integrais são divididas nos termos Coulomb e de troca, chamadas integrais de Slater e dadas, respectivamente, por:

$$\begin{aligned} F^k(ij) &= R^k(ij, ij) \\ G^k(ij) &= R^k(ij, ji) \end{aligned} \quad (2.13)$$

A integral radial da interação spin-órbita, dado pelo parâmetro ξ , e as integrais de Slater (eq. 2.12) são calculadas pelo programa desenvolvido por Cowan, o qual utiliza o método de Hartree-Fock [3]. Os valores atômicos fornecidos pelo programa são, em geral, reduzidos a 80%, a fim de simular efeitos de correlação atômica e de estado sólido. Esta prática tem mostrado-se bastante eficiente quando comparamos resultados teóricos e experimentais (no capítulo 4, isto será ilustrado).

Cálculo do espectro de absorção

O próximo passo, após o cálculo da estrutura de multipletos, é a determinação da seção de choque de absorção para cada transição a partir do estado fundamental, $|\alpha JM_J\rangle$, até o estado final, $|\alpha' J' M'_J\rangle$, a qual é relacionada com o operador dipolo elétrico por:

$$\sigma_{\alpha JM_J \rightarrow \alpha' J' M'_J}(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega \sum_q \left| \langle \alpha JM_J | P_q^{(1)} | \alpha' J' M'_J \rangle \right|^2 \delta(E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'} + \hbar \omega) \quad (2.14)$$

O rótulo α que aparece acima representa todos os números quânticos necessários, além de J e M_J , para especificar completamente os estados. Adicionalmente, os números com linha designam sempre os estados finais. $P_q^{(1)}$ é a q -ésima componente do momento dipolar clássico. Aplicando-

se o teorema de Wigner-Eckart, a parte radial e angular do elemento de matriz da eq. (2.14) podem ser separadas, resultando:

$$\sigma_{\alpha J M_J \rightarrow \alpha' J' M_J'}(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega S_{\alpha J \alpha' J'} \sum_q \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix}^2 \quad (2.15)$$

Onde $S_{\alpha J \alpha' J'} = \left| \langle \alpha J \| P^{(1)} \| \alpha' J' \rangle \right|^2$ é conhecido como força de transição (“linestrength”). O termo que aparece na somatória da eq. (2.15) é o quadrado do símbolo 3-j, o qual governa a distribuição do “linestrength” para as diversas componentes $M_J \rightarrow M_J'$ da linha $\alpha J \rightarrow \alpha' J'$. O símbolo 3-j é diferente de zero somente se $\Delta J = 0, \pm 1$ (excluindo-se $J = J' = 0$) e se $q = -\Delta M_J = M_J - M_J' = 0, \pm 1$. As transições com $q = 0$ somente podem ser excitadas com luz linearmente polarizada ao longo do eixo de quantização do átomo ou íon, e aquelas com $q = \pm 1$ somente por luz circularmente polarizada direita ou esquerda em relação ao plano perpendicular ao eixo de quantização, respectivamente [3].

Para o caso das terras-raras o espectro total da transição $3d \rightarrow 4f$ é obtido somando-se sobre todos os estados finais possíveis, de acordo com a eq. (2.15). Nesta transição, a interação spin-órbita do buraco de caroço $3d$ é a mais relevante, resultando na separação do espectro em dois picos principais: as chamadas bordas de absorção M_4 ($3d_{3/2}$) e M_5 ($3d_{5/2}$). O espectro calculado final, que pode ser comparado ao resultado experimental, é obtido a partir do alargamento das funções delta que correspondem às transições individuais (eq. 2.14). Estes alargamentos levam em conta a resolução em energia experimental (função gaussiana) e o tempo de vida do buraco de caroço (função lorentziana).

2.3. Dicroísmo linear e circular

Alguns materiais podem apresentar uma grande diferença na absorção da luz, dependendo da polarização dessa luz, ou mesmo da orientação do vetor polarização com relação a um eixo escolhido da amostra. Este efeito é conhecido como dicroísmo e, atualmente, é uma poderosa técnica para a caracterização eletrônica e magnética dos materiais. Com dicroísmo, é possível obter-se informações sobre a simetria, os momentos magnéticos e os estados inicial e final do átomo absorvedor. Existem outras técnicas, além do dicroísmo, que fornecem informação direta sobre os momentos magnéticos da amostra, a saber, o espalhamento magnético de raios-X e o de nêutrons, mas é importante ressaltar algumas características particulares do dicroísmo: sensibilidade tanto à superfície quanto ao volume do material analisado, seletividade atômica (isto é possível escolhendo-se a energia dos fótons incidentes) e o caráter local da medida.

O dicroísmo origina-se da quebra de simetria da nuvem eletrônica do átomo absorvedor, provocando a separação em energia dos níveis atômicos provenientes do mesmo momento angular total, J . Isto pode ser conseguido através da aplicação de um campo magnético na amostra (dicroísmo magnético) ou pelo próprio campo cristalino definido pelo ambiente atômico. O dicroísmo linear (LD), no qual os átomos são excitados por luz linearmente polarizada, aparece quando os espectros são tomados para diferentes ângulos entre o vetor polarização e a direção da magnetização, ou mesmo em relação a um eixo de simetria da amostra (menor que cúbica), no caso de explorar-se o campo cristalino. Para dicroísmo circular magnético (MCD),

ocorre uma diferença na absorção pela luz circularmente polarizada à direita e à esquerda, para um dado sentido do campo magnético aplicado, o qual é paralelo à propagação da luz. Na prática, é mais fácil fixar-se a polarização e inverter-se o sentido da magnetização, o que em nada modifica os resultados.

A primeira previsão de MCD foi feita em 1975 por Erskine e Stern [4], que observaram um pequeno efeito nas bordas $M_{2,3}$ do Ni. Mais tarde, Thole e colaboradores determinaram teoricamente [5] e depois comprovaram experimentalmente [6] um forte efeito de dicroísmo magnético de raios-X considerando-se as bordas $M_{4,5}$ das terras-raras (transições $3d \rightarrow 4f$). Este grupo também fez uma contribuição valiosa com a introdução de regras de soma, as quais possibilitam a separação do momento angular orbital e de spin referentes ao estado fundamental [7]. A primeira observação experimental de dicroísmo circular magnético de raios-X (MXCD) só aconteceu em 1987, com o trabalho de Schütz e colaboradores, estudando a borda K do Fe [8].

Este avanço, impulsionado em parte pelo melhor desempenho das fontes de luz síncrotron, tornou o dicroísmo de raios-X uma importante técnica para o estudo da estrutura eletrônica e magnética de superfícies, filmes finos, multicamadas e sistemas fortemente correlacionados em geral. Uma grande variedade de materiais podem ser analisados, e uma atenção especial vem sendo dada para compostos de terras-raras [8,9,10] e metais de transição [11], devido as suas propriedades magnéticas com interesse tanto a nível fundamental como tecnológico.

Inicialmente, ilustramos a origem do efeito de dicroísmo utilizando, como exemplo, a terra-rara Yb e a seguir tratamos da dependência angular e com a temperatura do dicroísmo, escrevendo as equações pertinentes.

Dicroísmo magnético de raios-X: o caso de Yb

A origem do MCD pode ser explicada considerando-se o íon trivalente de Yb, escolhido pela sua simplicidade, já que possui somente um canal de excitação, correspondente à transição $3d^{10}4f^{13}({}^2F_{7/2}) \rightarrow 3d^94f^{14}({}^2D_{5/2})$. Isto acontece porque a configuração do estado final possui a camada $4f$ fechada e a camada $3d$ aberta (com um buraco) e assim apenas um estado final é permitido. Para outros elementos, pode aparecer até milhares de níveis formando a estrutura de multipletos. A partir das regras de Hund, o estado fundamental é ${}^2F_{7/2}$. Os estados finais possíveis seriam ${}^2D_{3/2}$ e ${}^2D_{5/2}$, mas o primeiro, que formaria a borda M_4 , é proibido pelas regras de seleção dipolares, restando o último, que obedece à condição $\Delta J = -1$.

A presença de um campo magnético H quebra a degenerescência dos estados inicial e final, separando-os em suas componentes M_J (efeito Zeeman) com uma energia de separação de $g\mu_B H$. A linha $\Delta J = -1$ é separada em 18 linhas, distribuídas em três grupos de ΔM_J , como indicado pela figura 2.5. Os pontos que aparecem abaixo de cada linha correspondem às amplitudes de transição relativas, de acordo com o símbolo 3-j. Neste diagrama, o estado de polarização da luz, correspondente à excitação de cada grupo ΔM_J , aparece indicado na parte inferior.

A ocupação dos níveis do estado inicial é governada pela distribuição de Boltzmann, $e^{-M_J/\theta}$, onde $\theta = kT / g\mu_B H$ é a temperatura reduzida. Se $\theta \gg 1$, todos os níveis serão igualmente ocupados, e como as separações são menores que a resolução experimental, nenhum efeito aparecerá. Contudo, a temperaturas suficientemente baixas, os níveis superiores do estado fundamental ficarão praticamente vazios e a absorção por estes níveis diminuirá. Isto resulta

numa diferente absorção para cada grupo de ΔM_J , ou seja, o coeficiente de absorção depende da polarização da luz. No limite de $T=0K$, somente o nível $M_J=-7/2$ está ocupado, então somente a transição com $\Delta M_J=1$ é possível (representada pela seta sólida na fig. 2.5). Nesta situação, o Yb absorve apenas luz circularmente polarizada à esquerda, surgindo a dependência com a polarização, ou seja, o efeito de dicroísmo.

Para outros elementos químicos o espectro de absorção pode possuir transições devido a $\Delta J=0,+1$, além da $\Delta J=-1$ mostrada no exemplo do Yb, originando diferentes dependências do espectro com a temperatura, magnetização e polarização.

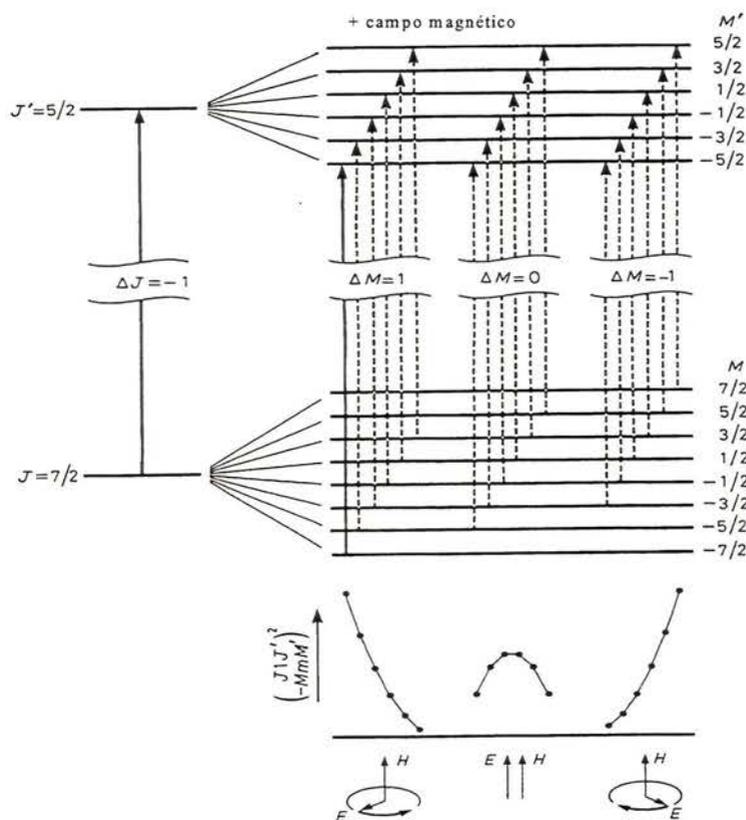


Figura 2.5. Diagrama energético da transição $3d^{10}4f^{13} \rightarrow 3d^9 4f^{14}$ do Yb sujeito a um campo magnético [9].

Dicroísmo magnético de raios-X

Como descrito na seção anterior, o campo magnético causa a quebra da degenerescência do estado fundamental e final, ocorrendo a separação dos níveis em sub-níveis M_J com energia $-g\mu_B H M_J$. A ocupação destes sub-níveis depende da temperatura e obedece a estatística de Boltzmann. Então, a seção de choque de absorção, para uma dada transição, tem que levar em conta esta dependência que deve ser incluída na eq. (2.15). Isso é feito escrevendo-se a função partição, Z , que auxiliará o cálculo de todas as grandezas de interesse.

$$Z = \sum_{M_J} e^{-M_J/\theta} = \frac{\sinh[(J + 1/2)/\theta]}{\sinh(1/2\theta)} \quad (2.16)$$

Assim, a seção de choque é modificada para:

$$\sigma_{\alpha M_J \rightarrow \alpha' J' M'_J}(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega S_{\alpha J \alpha' J'} \sum_q Z^{-1} \sum_{M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix}^2 e^{-M_J/\theta} \quad (2.17)$$

e definimos uma nova variável que dá a dependência, com a temperatura, da absorção para cada combinação possível de ΔJ e q :

$$A_{JJ'}^q(\theta) = \frac{\sum_{M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix}^2 e^{-M_J/\theta}}{\sum_{M_J} e^{-M_J/\theta}} \quad (2.18)$$

Os termos $A_{JJ'}^q$ podem ser expandidos como uma combinação linear dos valores esperados de $\langle M_J \rangle$ e $\langle M_J^2 \rangle$, como mostrado na tabela 2.1. $\langle M_J \rangle$ está relacionado com o momento magnético $\bar{\mu}$ do absorvedor, segundo $\langle M_J \rangle = \frac{|\bar{\mu}|}{\mu_B g}$. Essas médias termodinâmicas são escritas, com ajuda da função partição, por:

$$\langle M_J \rangle = \frac{\sum_{M_J} M_J e^{-M_J/\theta}}{\sum_{M_J} e^{-M_J/\theta}} = -JB_J(J/\theta) \quad (2.19)$$

$$\langle M_J^2 \rangle = \frac{\sum_{M_J} M_J^2 e^{-M_J/\theta}}{\sum_{M_J} e^{-M_J/\theta}} = J(J+1) + \langle M_J \rangle \coth(1/2\theta)$$

Onde $B_J(J/\theta)$ é a função de Brillouin [2].

	$q=0$	$q=\pm 1$
A_{JJ+1}^q	$\frac{(J+1)^2 - \langle M_J^2 \rangle}{(2J+3)(J+1)(2J+1)}$	$\frac{(J+1)(J+2) \pm (2J+3)\langle M_J \rangle + \langle M_J^2 \rangle}{2(2J+3)(J+1)(2J+1)}$
A_{JJ}^q	$\frac{\langle M_J^2 \rangle}{J(J+1)(2J+1)}$	$\frac{J(J+1) \mp \langle M_J \rangle - \langle M_J^2 \rangle}{2J(J+1)(2J+1)}$
A_{JJ-1}^q	$\frac{J^2 - \langle M_J^2 \rangle}{J(2J-1)(2J+1)}$	$\frac{J(J-1) \mp (2J-1)\langle M_J \rangle + \langle M_J^2 \rangle}{2J(2J-1)(2J+1)}$

Tabela 2.1. Expressões para os fatores $A_{JJ'}^q$, para as nove combinações possíveis, segundo as regras de seleção dipolares, de ΔJ e q .

No caso limite que $T \rightarrow \infty$, todos os sub-níveis do estado fundamental são igualmente ocupados e então, não existe dicróismo. Isso pode ser visto pelas equações (2.19), que fornecem $\langle M_J \rangle \rightarrow 0$ e $\langle M_J^2 \rangle \rightarrow (1/3)J(J+1)$, e portanto, todos os valores da tabela 2.1 são iguais, resultando no chamado espectro “isotrópico” ou “não-polarizado”.

Dicróismo linear magnético

Para medidas de dicróismo linear em geral, magnético ou não (devido ao campo cristalino, por exemplo) as informações de interesse estão contidas nas mudanças dos espectros tomados a diferentes ângulos entre o vetor polarização da luz e o eixo de quantização da amostra, que no caso magnético coincide com a direção de magnetização. A geometria de medida é mostrada na figura 2.6.

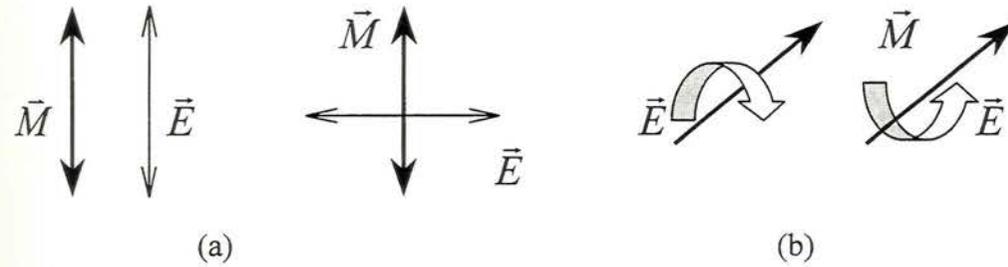


Figura 2.6. Geometria experimental para medidas de dicróismo linear (a) e circular (b).

A fim de incluir a dependência angular na eq. (2.17), definimos como γ o ângulo entre o vetor polarização da luz e o eixo de quantização. Essa dependência surge na separação do elemento de matriz do operador dipolar nas partes radial e angular, a qual pode ser escrita como um harmônico esférico. Portanto, para uma polarização arbitrária, aparece um fator extra na eq. (2.17), dado por (seguindo a notação de J. Goedkoop [12]):

$$F_q(\hat{e}) = \frac{4\pi}{3} |Y_1^{-q}|^2 = \begin{cases} \cos^2 \gamma & ; q = 0 \\ \frac{1}{2} \text{sen}^2 \gamma & ; q = \pm 1 \end{cases}$$

Assim, a equação (2.17) transforma-se em:

$$\sigma_{\alpha JM_J \rightarrow \alpha' JM'_J}(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega S_{\alpha \alpha' J'} \left[A_{JJ'}^0 \cos^2 \gamma + \frac{1}{2} (A_{JJ'}^{-1} + A_{JJ'}^{+1}) \text{sen}^2 \gamma \right]^2 \quad (2.20)$$

Usando-se as relações de ortogonalidade dos símbolos 3-j, o termo entre colchetes da equação (2.20) pode ser escrito somente em função de $A_{JJ'}^0$, ou seja:

$$A_{JJ'}^\gamma = \frac{1 + [3(2J+1)A_{JJ'}^0 - 1]C_\gamma}{3(2J+1)} \quad (2.21)$$

onde,

$$C_\gamma = \frac{3}{2} \cos^2 \gamma - \frac{1}{2}$$

Analisando a eq. (2.21), vemos que para um ângulo particular, conhecido como ângulo mágico (54.7°) o valor de C_γ anula-se e, conseqüentemente, não existirá dicroísmo, resultando no espectro isotrópico. Um outro ponto, extremamente importante, é o fato que para dicroísmo linear, a única dependência é através do termo $A_{JJ'}^0$, e de acordo com a tabela 2.1, isto significa que não podemos acessar o sinal da magnetização, ou seja, o valor de $\langle M_J \rangle$. Utilizando as expressões de $A_{JJ'}^0$ contidas na tabela 2.1, para as diversas transições possíveis, obtemos:

$$\begin{aligned} A_{JJ+1}^\gamma &= \frac{1}{3(2J+1)} \left(1 - \frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+3)} C \right) \\ A_{JJ}^\gamma &= \frac{1}{3(2J+1)} \left(1 - \frac{2J-1}{J+1} C \right) \\ A_{JJ-1}^\gamma &= \frac{1}{3(2J+1)} (1 + C) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Sendo que os termos que descrevem o dicroísmo magnético linear dependem unicamente do chamado “parâmetro de dicroísmo linear”, dado por $C = C_\alpha C_{M_J}$, o qual envolve a contribuição angular, já definida na equação (2.21) e um fator que envolve a dependência do campo magnético e da temperatura, dado por:

$$C_{M_J} = \frac{\langle M_J^2 \rangle - \frac{1}{3} J(J+1)}{J^2 - \frac{1}{3} J(J+1)}$$

Dicroísmo circular magnético

Os espectros para MCD são medidos considerando-se luz circularmente polarizada à direita e à esquerda, incidindo sobre a amostra, conforme o esquema da figura 2.6b. A partir da diferença de ambos espectros, é possível avaliar o momento magnético total da amostra, ou mesmo, os momentos orbital e de spin, separadamente. As expressões relevantes, neste caso, envolvendo os termos da tabela 2.1, para cada uma das transições possíveis, são:

$$\begin{aligned} A_{JJ+1}^{+1} - A_{JJ+1}^{-1} &= \frac{\langle M_J \rangle}{(J+1)(2J+1)} \\ A_{JJ}^{+1} - A_{JJ}^{-1} &= \frac{-\langle M_J \rangle}{J(J+1)(2J+1)} \end{aligned}$$

$$A_{J-1}^{+1} - A_{J-1}^{-1} = \frac{-\langle M_J \rangle}{J(2J+1)}$$

As equações acima mostram uma importante característica do dicroísmo circular magnético: ele é sensível ao sinal do momento magnético do elemento absorvedor. Com MCD é possível estudar sistemas ferro e paramagnéticos.

Regras de soma

Os espectros experimentais de MCD e isotrópico podem ser conectados, através de duas regras de soma propostas por T. Thole [7] e P. Carra [13], aos momentos magnéticos (projetados sobre o eixo de quantificação) do estado fundamental. Isto significa, que é possível realizar a importante tarefa de separar-se o momento magnético total em sua componente orbital ($\langle L_z \rangle$) e de spin ($\langle S_z \rangle$).

A primeira regra de soma mostra que o sinal MCD integrado sobre a energia da borda de um nível de caroço, incluindo-se o desdobramento proveniente da interação spin-órbita, é proporcional ao valor médio, no estado fundamental, do momento orbital (por elétron) da camada de valência:

$$\frac{\int_{\text{bordas}} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{\int_{\text{bordas}} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0) d\omega} = \frac{c(c+1) - l(l+1) - 2}{2l(l+1)(4l+2-n)} \langle L_z \rangle$$

onde, μ^+ , μ^- e μ^0 são os coeficientes de absorção dos raios-X polarizados circularmente à esquerda, direita e linearmente, respectivamente; c é o momento orbital do estado de caroço e l do estado de valência (estado final do processo de absorção); n é o número de elétrons da camada de valência. Para as bordas $L_{2,3}$ de metais de transição, $c=1$ ($2p$) e $l=2$ ($3d$) e para as bordas $M_{4,5}$ das terras-raras, $c=2$ ($3d$) e $l=3$ ($4f$).

Considerando-se as transições dipolares elétricas, temos que $l=c+1$ e que o número de buracos da camada de valência é $n_h=4l+2-n$. Com isso, a equação acima reduz-se a:

$$\frac{\int_{\text{bordas}} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{\int_{\text{bordas}} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0) d\omega} = \frac{-\langle L_z \rangle}{n_h l}$$

A segunda regra de soma faz a conexão do sinal de dicroísmo com os valores médios, no estado fundamental, do momento magnético de spin, $\langle S_z \rangle$, e do operador dipolo magnético, $\langle T_z \rangle$, da camada de valência, e é expressa por:

$$\frac{\int_{j^+} (\mu^+ - \mu^-) d\omega - \frac{c+1}{c} \int_{j^-} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{\int_{j^+ + j^-} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0) d\omega} =$$

$$= \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \langle S_z \rangle + \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c+1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \langle T_z \rangle$$

aqui, as regiões de integração são definidas pelas bordas correspondentes a $j^\pm = c \pm 1/2$.

As expressões acima são obtidas desprezando-se as correções relativísticas das integrais radiais, ou seja, supondo-se que a superposição entre a função de onda radial da camada de valência e a de j^+ ou j^- são as mesmas. Uma aproximação adicional, aplicada à segunda regra de soma, considera que a parte radial da função de onda do fotoelétrion não depende da energia e do spin, assim, uma borda não interage com a outra e a integração proposta para cada borda, na equação acima, é correta.

Um sério problema é a determinação de $\langle T_z \rangle$, que pode ser calculado conhecendo-se a simetria do campo cristalino, no caso de metais de transição, ou a partir de propriedades atômicas, no caso de terras-raras [7]. Em geral, este termo é desprezível frente a $\langle S_z \rangle$, mas podem ocorrer erros na aplicação da segunda regra de até 15% e a importância na inclusão de $\langle T_z \rangle$ ainda é discutida [13].

2.4. Refletividade ressonante

Nesta seção apresentamos o formalismo teórico que possibilita o cálculo dos espectros de refletividade que serão confrontados com os obtidos experimentalmente, conforme mostrados nos capítulos 6 e 7.

Iniciamos descrevendo a quantidade física que governa a propagação da onda eletromagnética na matéria: o índice de refração complexo ou, equivalentemente, a constante dielétrica, ou ainda, o fator de espalhamento atômico. Estas grandezas estão relacionadas tanto entre si como entre as partes real e imaginária de cada uma, via as transformações de Kramers-Kronig, as quais também são detalhadas e necessitam ser calculadas numericamente. Em seguida, passamos à determinação da refletividade propriamente dita, que provém das equações de Maxwell e da continuidade do campo eletromagnético nas interfaces. Para o caso particular de incidência de luz vinda do vácuo sobre um material semi-infinito e isotrópico, ou seja, desconsiderando-se as interações magnéticas, as expressões de refletividade para cada estado de polarização da luz podem ser escritas analiticamente e são conhecidas como equações de Fresnel. O tratamento teórico para um meio que apresenta propriedades magnéticas, submetido à magnetização, implica em tratar a constante dielétrica não mais como um escalar, mas como um tensor. Assim, a forma matemática da refletividade torna-se bastante complexa e é melhor tratar o problema numericamente, adotando-se uma notação matricial.

Constante dielétrica complexa

Como já citamos acima, a constante dielétrica, ϵ , ou equivalentemente, o índice de refração, n , ou o fator de espalhamento atômico, f , é que determina a resposta macroscópica da

interação entre os raios-X e os elétrons constituintes do material a ser estudado. Veremos agora, como todas estas quantidades estão relacionadas.

Quando raios-X com energia $E = \hbar\omega = hc / \lambda$ e amplitude A são espalhados por um elétron livre, temos que a amplitude espalhada, A' , a uma distância r é dada por:

$$A' = -Ar_0P(1/r)$$

onde $r_0 = e^2 / mc^2$ é o raio clássico do elétron e P é o fator de polarização. A amplitude de espalhamento para um átomo com número atômico Z , sofre um aumento, em relação àquela para um elétron livre, por uma quantidade dada pelo fator de espalhamento atômico, $f(\vec{K}, \omega)$, que depende do vetor de espalhamento, \vec{K} , e da energia dos fótons, $\hbar\omega$. Para o caso de espalhamento elástico, \vec{K} está relacionado a λ e ao ângulo de espalhamento, 2θ , por $K = (4\pi / \lambda) \sin 2\theta$. Uma fração da radiação será absorvida por efeito fotoelétrico e, portanto, f é uma quantidade complexa e pode ser escrita como:

$$f(\vec{K}, \omega) = f_0(\vec{K}) + f'(\omega, \vec{K}) + if''(\omega, \vec{K}) \quad (2.23)$$

$f_0(\vec{K})$ é o fator de forma usual e está relacionado com a transformada de Fourier da densidade eletrônica do átomo. Numa aproximação não-relativística e para espalhamento direto, o fator $f_0(\vec{K})$ tende ao número atômico, Z . Contudo, para elementos mais pesados é necessária a inclusão de uma correção relativística, Δ , assim temos:

$$f_0(0) = Z - \Delta \cong Z - 5|E_{TOT}| / 3mc^2$$

onde $|E_{TOT}|$ é a energia total de ligação dos elétrons no átomo para o estado fundamental. Esta correção é uma consequência do aumento de massa relativístico dos elétrons fortemente ligados. Um aumento da massa dos elétrons faz diminuir sua resposta ao campo elétrico da luz e, portanto, reduz sua capacidade de absorver e reemitir um fóton.

Os termos da dispersão anômala, f' e f'' , originam-se dos elétrons internos do átomo, fortemente ligados. Se a energia dos fótons encontra-se próxima a uma ressonância, então a resposta dos correspondentes elétrons de caroço será influenciada pela sua energia de ligação ao núcleo. O fóton gera transições reais e virtuais, sendo absorvido e reemitido. Considerando-se os átomos como dipolos, então, o fator de espalhamento está relacionado à polarização atômica e, portanto, ao índice de refração, $n(\omega)$, que por sua vez também está ligado à constante dielétrica.

$$\begin{aligned} n(\omega) &= 1 - 2\pi r_0 (c/\omega)^2 Nf(\omega) = 1 - \delta - i\beta \\ \varepsilon = n^2 &= 1 - 2\delta - i2\beta \end{aligned} \quad (2.24)$$

Assumimos que a amostra espalhadora contém N átomos por cm^3 e que esta densidade pode ser expressa em termos da densidade de massa, ρ , através de $N = N_A \rho / A$, onde A é a massa atômica e N_A o número de Avogadro. Na equação (2.24) a constante dielétrica aparece escrita como uma aproximação em primeira ordem.

As componentes de dispersão e absorção do índice de refração estão relacionadas ao fator de espalhamento da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\delta &= r_0 \frac{\lambda^2}{2\pi} N(f_0(0) + f'(\omega)) \\ \beta &= \frac{\mu\lambda}{4\pi} = r_0 \frac{\lambda^2}{2\pi} Nf''(\omega)\end{aligned}\tag{2.25}$$

A contribuição de absorção, β , é proporcional ao coeficiente linear de absorção, μ .

Até agora, estamos assumindo que a constante dielétrica e o fator de espalhamento atômico são quantidades escalares. Entretanto, existem situações em que isso não acontece, ou seja, o vetor campo elétrico da luz, \vec{E} , e a polarização gerada por esse campo na matéria, $\vec{P} = \chi\vec{E}$, deixam de ser paralelos entre si. Neste caso, a suscetibilidade elétrica, χ , e portanto a constante dielétrica, $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$, transformam-se em tensores. Um átomo constituinte de um meio com anisotropia cristalina, tem as funções de onda dos elétrons de valência distorcidas pela simetria local, assim a direção do vetor deslocamento elétrico induzido pelo fóton absorvido é diferente da direção de polarização do fóton incidente. Este comportamento é mais pronunciado para átomos que encontram-se na vizinhança de uma ressonância. Esta é a situação que aparece no capítulo 7, quando analisamos a reflexão de um cristal de níquel sujeito a um campo magnético.

Relações de Kramers-Kronig

As partes real e imaginária do fator de espalhamento atômico, f' e f'' , não são quantidades independentes, elas estão ligadas através das relações de Kramers-Kronig. Estas relações obedecem o princípio da causalidade entre o campo elétrico da luz e a polarização gerada no meio material, segundo o qual a resposta desse meio não pode aparecer antes da excitação provocada nele, em última análise, isto deve-se a que nenhum sinal propaga-se com velocidade superior a da luz.

Estas transformações podem ser expressas de uma forma matemática fechada, fazendo a conexão das quantidades citadas acima, ou como aparece em uma delas, o coeficiente linear de absorção, $\mu(\omega)$, o qual é acessível experimentalmente.

$$\begin{aligned}f'(\omega) &= \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' = \frac{1}{2\pi^2 r_0 c N} P \int_0^\infty \frac{\omega'^2 \mu(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \\ f''(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{f'(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'\end{aligned}\tag{2.26}$$

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

Cálculo numérico da transformada de Kramers-Kronig

O nosso objetivo é calcular os espectros de refletividade em função da energia, tendo o ângulo de incidência como parâmetro, para os experimentos realizados nos capítulos 6 e 7. Partimos, então, do coeficiente de absorção linear, determinado independentemente através de medidas de absorção ou transmissão.

Observando-se as equações (2.26), notamos que os limites de integração estendem-se de zero a infinito, tornando o cálculo exato das integrais impraticável. Adotamos, portanto, o seguinte critério para a escolha de limites finitos: a faixa de energia do espectro inicial medido, no qual aparecem as bordas de absorção de interesse, foi estendido 10 vezes de ambos os lados, com a ajuda de valores tabelados disponíveis para as energias longe das bordas [14]. Um problema adicional surge na colagem do espectro medido com os valores tabelados, assim uma constante arbitrária é adicionada ao espectro, a fim de juntá-lo suavemente aos valores tabelados, sem provocar descontinuidades que ocasionaria graves discrepâncias no resultado final. Para certificar-nos da validade deste critério repetimos, para um dos espectros, esse cálculo ampliando-se os limites de integração em aproximadamente 4 vezes em relação ao adotado anteriormente, e não verificamos nenhuma variação no resultado final, mostrando que o critério de truncamento empregado é adequado.

Para o cálculo da transformada de Kramers-Kronig propriamente dita, foi desenvolvido um programa utilizando-se o pacote Mathematica [15]. Testamos o cálculo da transformada empregando-se dois métodos distintos, os quais levaram aos mesmos resultados. O primeiro método, descrito por Dreier e Rabe [16], consiste na interpolação linear do termo referente à absorção (dispersão), num pequeno intervalo de energia, permitindo o cálculo analítico da integral neste intervalo. O valor da transformada correspondente à dispersão (absorção), numa dada energia, é a soma sobre todos estes intervalos linearizados, onde aquele intervalo que contém o pólo é duplicado, de modo a eliminar a divergência que apareceria no cálculo da integral. O outro método emprega diretamente uma função existente no pacote Mathematica, que calcula o valor principal da integral de Cauchy. Optamos pelo segundo método, pois exigiu um tempo de processamento menor.

Cálculo da refletividade magnética

Apresentamos nesta seção o tratamento matemático que leva às equações para o cálculo da refletividade ressonante magnética e não-magnética. Consideramos, para isso, a geometria dos experimentos realizados nesta tese, conhecida como geometria transversal, onde a magnetização da amostra encontra-se no plano da sua superfície e é perpendicular ao plano de incidência. O caso particular, com ausência de magnetização, reduz-se às conhecidas equações de Fresnel. A figura 2.7 ilustra a geometria transversal adotada. A onda eletromagnética incidente e refletida possui, em geral, dois estados de polarização: *s* e *p*. Convencionamos que para a polarização *p*, o vetor campo elétrico situa-se no plano de incidência e para a polarização *s*, no plano da superfície da amostra, perpendicularmente ao plano de incidência. De acordo com a figura 2.7, a magnetização segue a direção *Oy* e o plano de incidência é o plano (*xOz*). Para um material opticamente isotrópico (por exemplo, o caso não-magnético), o estado de polarização da luz refletida sempre é conservado. Segundo a figura 2.7, consideramos que o feixe incidente é monocromático, com frequência ω , e possui um vetor de onda \vec{k} . O campo elétrico dessa onda, numa posição arbitrária \vec{r} pode ser escrito como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\alpha x + \vec{k} \vec{r})} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ \gamma \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

onde $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ é o módulo do vetor de onda no vácuo. As componentes deste vetor são dadas pelo ângulo em relação à normal (direção Oz), ou seja, $\alpha = \text{sen}\theta$ e $\gamma = \text{cos}\theta$.

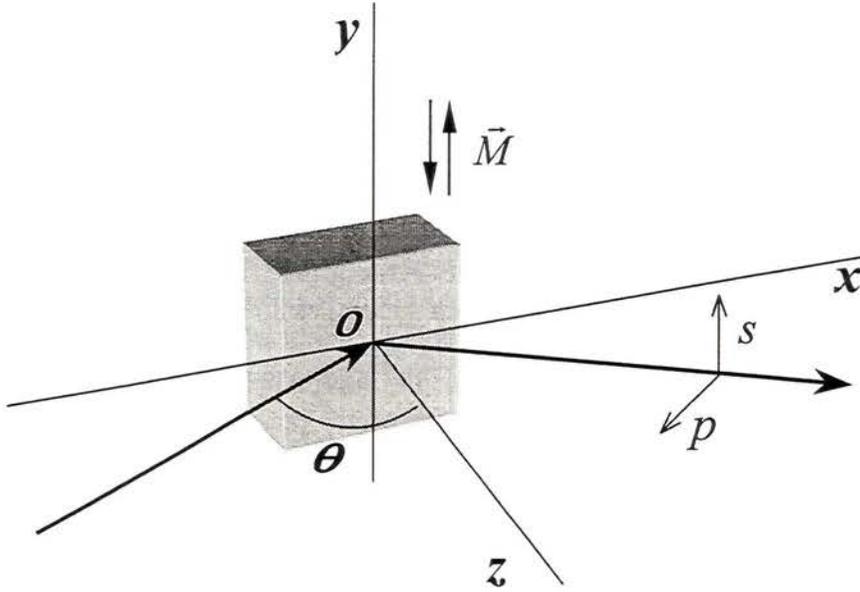


Figura 2.7. Esquema da geometria transversal, indicando o feixe incidente e refletido, além do sentido da magnetização aplicada.

Para descrever a propagação da onda no interior de um meio material qualquer, partimos das equações de Maxwell e chegamos a:

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) + \frac{\omega^2 \vec{\epsilon}}{c^2} \vec{E} = 0 \quad (2.28)$$

Na equação acima, consideramos que a densidade de corrente total dentro do material é nula. A solução desta equação fornece os modos de propagação da onda num meio caracterizado pela sua constante dielétrica, $\vec{\epsilon}$, que para um meio isotrópico com magnetização segundo a direção Oy é uma quantidade tensorial dada por [17]:

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & \pm i\eta \\ 0 & \epsilon & 0 \\ \mp i\eta & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

O sinal positivo (negativo) corresponde à magnetização paralela (anti-paralela) a Oy .

Para que a equação (2.28) tenha uma solução não-trivial, é necessário que o determinante associado seja nulo. Assim, obtemos duas equações características independentes, uma para cada modo próprio de propagação da onda, correspondentes aos dois estados de polarização da luz (s e p).

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \alpha^2 + \gamma^2 & (s) \\ \varepsilon^2 - \eta^2 &= (\alpha^2 + \gamma^2)\varepsilon & (p) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Estas equações fazem a conexão entre as componentes do vetor de onda, conforme a eq. (2.27), e as constantes óticas do material, conforme a eq. (2.29). Os modos de propagação da onda no interior do material são escritos como:

$$E_p^\pm = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \pm(\gamma^2 - \varepsilon) \\ i\eta \pm \alpha\gamma \end{pmatrix} E_x \quad E_s^\pm = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} E_y \quad (2.31)$$

Nota-se na equação (2.31) que somente a onda com polarização p é dependente da magnetização, e portanto da componente magnética do material, η . A onda com polarização s possui apenas uma componente na direção Oy e não sofre nenhuma alteração devido à magnetização.

Para calcularmos os coeficientes de reflexão, devemos aplicar as condições de contorno na interface entre o material e o vácuo (este é o caso que aparece nos nossos experimentos). Isto deve garantir a continuidade da componente normal do campo \vec{B} e tangencial do campo \vec{E} , ou de modo equivalente, devemos ter a continuidade das componentes tangencial dos campos elétrico e magnético, \vec{E} e \vec{H} , para a situação onde a densidade de corrente superficial é nula. A figura 2.8 representa a interface considerada, com todas as ondas contidas no plano (xOz) e definindo os ângulos θ_i e θ_r , em relação à normal à superfície (direção Oz). Portanto, montamos um conjunto de 4 equações para as componentes x e y dos campos \vec{E} e \vec{H} , as quais caem em 2 grupos independentes com 2 equações para cada estado de polarização, s e p . Os índices i , r e t correspondem aos feixes incidente, refletido e transmitido, respectivamente.

$$\begin{aligned} E_x^i + E_x^r &= E_x^t & E_y^i + E_y^r &= E_y^t \\ H_x^i + H_x^r &= H_x^t & H_y^i + H_y^r &= H_y^t \end{aligned} \quad (2.32)$$

Nosso objetivo agora é resolver as equações (2.32) para as amplitudes envolvidas, escrevendo os resultados de uma forma compacta, utilizando a notação matricial. Para isso, expressamos inicialmente todos os termos que aparecem nestas equações apenas como componentes do campo elétrico. A partir das equações de Maxwell podemos relacionar os campos elétrico e magnético:

$$\vec{H} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \hat{n} \times \vec{E} \quad \hat{n} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \quad (2.33)$$

onde \hat{n} é o vetor unitário na direção do vetor de onda, já definido na equação (2.27). Então, as componentes x e y do campo magnético podem ser escritas em termos do campo elétrico como:

$$\begin{aligned} cH_x &= -\gamma E_y \\ cH_y &= \gamma E_x - \alpha E_z \end{aligned} \quad (2.34)$$

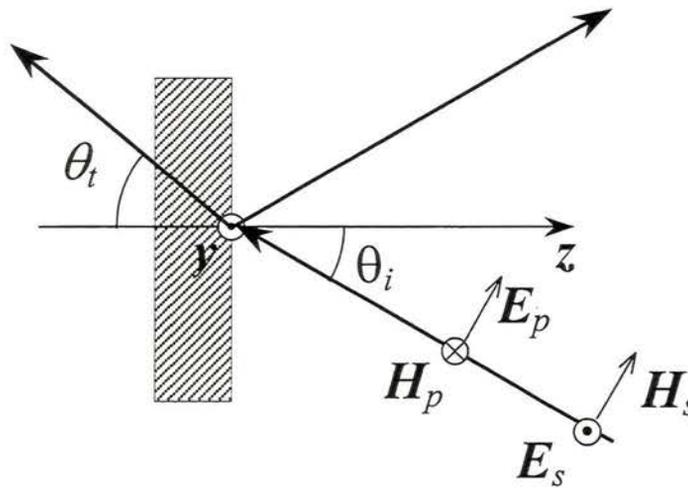


Figura 2.8. Interface e notação da geometria transversal para aplicação das condições de continuidade.

Agora adotamos uma nova notação para todas as componentes da onda eletromagnética, que passa a ser descrita por um vetor com 4 componentes, sendo duas delas para cada estado de polarização. Estas novas componentes são representadas de forma geral por $E_m^{(i)}$, onde o índice superior, (i) , indica o meio no qual a onda propaga-se, sendo atribuído o valor de (0) para o vácuo e (1) para o material. O subíndice m retrata o tipo de onda (incidente, refletida e transmitida), bem como a sua polarização. Essa especificação passa a ser referenciada segundo a direção de propagação (eixo Oz). A onda que caminha na direção z negativa (aquelas que entram no material, de acordo com a figura 2.8) leva os subíndices 1 e 3, para polarização s e p , respectivamente. Para a direção z positiva, os subíndices são 2 e 4 (esta amplitude refere-se à onda refletida, pela notação antiga). As equações de continuidade (2.32) podem ser reescritas matricialmente, assim levando-se em conta tanto a nova notação para as amplitudes como as relações (2.34), obtemos:

$$M^{(0)} E^{(0)} = M^{(1)} E^{(1)}$$

ou explicitamente,

$$M^{(i)} E^{(i)} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ \gamma_1^{(i)} & \gamma_2^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \gamma_3^{(i)} - \alpha \frac{\pm \left[(\gamma_3^{(i)})^2 - \varepsilon \right]}{i\eta \pm \alpha \gamma_3^{(i)}} & \gamma_4^{(i)} - \alpha \frac{\pm \left[(\gamma_4^{(i)})^2 - \varepsilon \right]}{i\eta \pm \alpha \gamma_4^{(i)}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1^{(i)} \\ E_2^{(i)} \\ E_3^{(i)} \\ E_4^{(i)} \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

As matrizes M (4x4) são subdivididas em dois blocos (2x2) independentes, que correspondem à polarização s (bloco superior esquerdo) e p (bloco inferior direito), sendo que os termos $\gamma_m^{(i)}$ que aparecem nos elementos das matrizes são as soluções das equações características (2.30) para cada estado de polarização. No caso específico desta tese, estamos interessados em determinar a refletividade, para luz linearmente polarizada p incidente a partir do vácuo ($\varepsilon=1$ e $\eta=0$) numa amostra semi-infinita ($E_2^{(1)} = E_4^{(1)} = 0$), assim, apenas os elementos do bloco inferior são relevantes. Novamente, o sinal positivo (negativo) que aparece nos elementos da matriz M correspondem à magnetização paralela (anti-paralela) ao eixo Oy . As soluções das equações características (2.30) para o vácuo e o meio material são:

$$\begin{aligned} \gamma_1^{(0)} &= -\gamma_2^{(0)} = \gamma_3^{(0)} = -\gamma_4^{(0)} = \cos \theta \\ \gamma_1^{(1)} &= -\gamma_2^{(1)} = \sqrt{\varepsilon - \text{sen}^2 \theta} \\ \gamma_3^{(1)} &= -\gamma_4^{(1)} = \sqrt{\varepsilon - \frac{\eta^2}{\varepsilon} - \text{sen}^2 \theta} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Substituindo-se todas as soluções (2.36) na equação (2.35) e resolvendo-se matricialmente, obtemos:

$$\begin{bmatrix} E_1^{(0)} \\ E_2^{(0)} \\ E_3^{(0)} \\ E_4^{(0)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ \cos \theta & -\cos \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1/\cos \theta & -1/\cos \theta \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ \sqrt{\varepsilon - \text{sen}^2 \theta} & -\sqrt{\varepsilon - \text{sen}^2 \theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & A^\pm & B^\pm \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1^{(1)} \\ 0 \\ E_3^{(1)} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

onde os elementos A^\pm e B^\pm valem:

$$A^{\pm} = \sqrt{\varepsilon - \frac{\eta^2}{\varepsilon} - \text{sen}^2\theta} \pm \text{sen}\theta \frac{\frac{\eta^2}{\varepsilon} + \text{sen}^2\theta}{i\eta \pm \text{sen}\theta \sqrt{\varepsilon - \frac{\eta^2}{\varepsilon} - \text{sen}^2\theta}}$$

$$B^{\pm} = -\sqrt{\varepsilon - \frac{\eta^2}{\varepsilon} - \text{sen}^2\theta} \pm \text{sen}\theta \frac{\frac{\eta^2}{\varepsilon} + \text{sen}^2\theta}{i\eta \mp \text{sen}\theta \sqrt{\varepsilon - \frac{\eta^2}{\varepsilon} - \text{sen}^2\theta}}$$

Resta-nos agora calcular a refletividade para o caso de luz linearmente polarizada p . A partir da equação (2.37) determinamos o coeficiente de reflexão r_p , e portanto, a refletividade R_p .

$$r_p^{\pm} = \frac{E_4^{(0)}}{E_3^{(0)}} = \frac{1 - A^{\pm} \cos\theta}{1 + A^{\pm} \cos\theta} \quad (2.38)$$

$$R_p = r_p^* \cdot r_p$$

Equações de Fresnel

Tratando-se de um meio não-magnético, as equações anteriores são simplificadas, pois $\eta=0$. Assim, o coeficiente de reflexão torna-se:

$$r_p = \frac{\sqrt{\varepsilon - \text{sen}^2\theta} - \varepsilon \cos\theta}{\sqrt{\varepsilon - \text{sen}^2\theta} + \varepsilon \cos\theta} \quad (2.39)$$

Podemos escrever a refletividade em termos das partes real e imaginária do índice de refração complexo, $\tilde{n} = n + ik$, e do ângulo de incidência em relação à normal, θ .

$$R_p = \left(\frac{a^2 + b^2 - 2a \cos\theta + \cos^2\theta}{a^2 + b^2 + 2a \cos\theta + \cos^2\theta} \right) \left(\frac{a^2 + b^2 - 2a \text{sen}\theta \tan\theta + \text{sen}^2\theta \tan^2\theta}{a^2 + b^2 + 2a \text{sen}\theta \tan\theta + \text{sen}^2\theta \tan^2\theta} \right) \quad (2.40)$$

onde:

$$2a^2 = \sqrt{(n^2 - k^2 - \text{sen}^2\theta)^2 + 4n^2k^2} + (n^2 - k^2 - \text{sen}^2\theta)$$

$$2b^2 = \sqrt{(n^2 - k^2 - \text{sen}^2\theta)^2 + 4n^2k^2} - (n^2 - k^2 - \text{sen}^2\theta)$$

A equação (2.40) é conhecida como equação de Fresnel para a reflexão. O primeiro termo entre parênteses é a refletividade para polarização s , que iguala-se à refletividade p em incidência normal ($\theta=0^\circ$).

Rugosidade da superfície

Até agora assumimos que a superfície refletora é perfeitamente plana, mas isto na prática não é verdade e a superfície real apresenta rugosidade. Isto provoca uma redução na amplitude refletida, se determinada pelas equações anteriores. Muitos modelos já foram desenvolvidos para considerar este efeito, e resolvemos adotar aquele proposto por Beckmann [18]. Neste tratamento a superfície rugosa é substituída por um conjunto de pequenas superfícies planas com uma distribuição $w(z)$ em torno da posição média z_0 (figura 2.9). Considera-se uma distribuição gaussiana para descrever a rugosidade como uma função da profundidade em relação à posição média, z_0 , então obtém-se um coeficiente de atenuação similar ao fator de agitação térmica de Debye-Waller para a difração de raios-X, ou seja:

$$R = R_0 \exp \left[- \left(\frac{4\pi\sigma \sin\theta}{\lambda} \right)^2 \right] \tag{2.41}$$

Nesta expressão, R_0 é a refletividade teórica para uma superfície idealmente plana, σ é o valor rms da rugosidade (desvio padrão da distribuição gaussiana adotada) e R é a refletividade corrigida pela rugosidade da superfície.

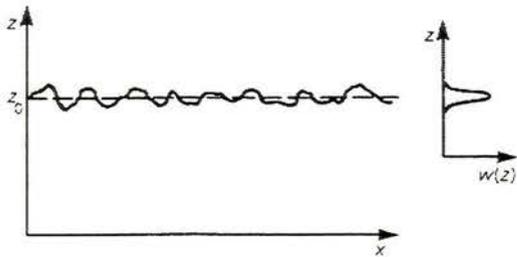


Figura 2.9. Modelo para a rugosidade da superfície.

Determinação do tensor dielétrico

As constantes dielétricas não-magnética, ϵ , e magnética, η , estão diretamente ligadas ao sinal de absorção e de dicroísmo circular magnético pelas seguintes relações:

$$\epsilon = \frac{\epsilon^+ + \epsilon^-}{2} \propto \mu^+ + \mu^- \quad \text{(espectro isotrópico)} \tag{2.42}$$

$$\eta = \frac{\epsilon^+ - \epsilon^-}{2} \propto \mu^+ - \mu^- \quad \text{(sinal de dicroísmo)}$$

Estas quantidades são complexas, sendo que as partes imaginárias de cada componente acima podem ser calculadas a partir das equações (2.24) e (2.25). Então, as respectivas partes reais são determinadas via transformadas de Kramers-Kronig, dadas pela equação (2.26).

Referências

- [1] F. Haber, *Electronics*, **20**, 136 (1947);
- [2] M. Abramowitz, I.A. Stegun, “*Handbook of Mathematical Functions*”, Dover (1970);
- [3] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, (1981) - cap. 11;
- [4] J.L. Erskine, E.A. Stern, *Phys. Rev. B* **12**, 5016 (1975);
- [5] B.T. Thole, G. van der Laan, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2086 (1985);
- [6] G. van der Laan et al., *Phys. Rev. B* **34**, 6529 (1986);
- [7] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992);
- [8] G. Schütz et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987); G. Schütz et al., *Phys. Rev. B* **73**, 67 (1988);
- [9] J.B. Goedkoop et al., *Phys. Rev. B* **37**, 2086 (1988);
- [10] F. Baudalet et al., *Europhys. Lett.* **13**, 751 (1990);
- [11] P. Rudolf, F. Sette, L.H. Tjeng, G. Meigs, C.T. Chen, *J. Magn. Magn. Mat.* **109**, 109 (1992);
- [12] J. Goedkoop, “*X-ray dichroism of rare earth materials*”, tese de doutoramento, Universidade de Nijmegen (1989);
- [13] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993);
- [14] B.L. Henke, P. Lee, T.J. Tanaka, R.L. Shimabukuro, B.K. Fujikawa, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **27**, 1 (1982);
- [15] Mathematica, *A system for doing mathematics by computer*, Wolfram Research, Inc.;
- [16] P. Dreier, P. Rabe, W. Malzfeldt, W. Niemann, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 3123 (1984);
- [17] J. Zak, E.R. Moog, C. Liu, S.D. Bader, *Phys. Rev. B* **43**, 6423 (1991).
- [18] P. Beckmann, A. Spizzichino, *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*. Pergamon Press, London (1963).

3. Aspectos experimentais de espectroscopia de raios-X moles

Neste capítulo descrevemos as montagens experimentais envolvidas nos estudos realizados ao longo desta tese, bem como todas as facilidades técnicas associadas à execução dos experimentos.

Na primeira seção apresentamos as características da fonte de raios-X utilizada, que é uma fonte de luz síncrotron de terceira geração onde utilizamos a radiação gerada por um dipolo (“bending magnet”). O anel de armazenamento utilizado faz parte do “Laboratoire d’Utilisation de Rayonnement Electromagnetique” (LURE) localizado na Universidade Paris XI em Orsay, França.

Na segunda seção descrevemos a linha de luz acoplada ao anel, que é dedicada à espectroscopia de absorção de raios-X moles. O elemento principal desta linha é um monocromador de duplo cristal, com saída do feixe fixa. Também nesta seção, calculamos a taxa de polarização da luz que incide sobre a amostra a ser medida, já que em experimentos de dicroísmo circular magnético esta quantidade é de extrema importância para uma análise quantitativa.

Finalmente, mostramos a estação experimental com todas as facilidades para a preparação e análise de amostras “in situ”. Apresentamos, também, os tipos de amostras estudadas e os respectivos substratos utilizados, bem como os esquemas de detecção empregados.

O tempo de feixe utilizado para a realização de todos os experimentos foi dividido em três etapas e totalizou 7 meses de trabalho.

3.1. A fonte de luz síncrotron: o anel Super-ACO

O anel de armazenamento Super-ACO é um anel síncrotron de terceira geração, ou seja, possui elementos de inserção (onduladores e “wigglers”) instalados em seus trechos retos, que produzem radiação com maior fluxo e energia em relação ao fluxo convencional fornecido pelos dipolos defletores. As partículas carregadas, no caso pósitrons, são injetadas no anel e circulam com uma energia de 800 MeV, agrupadas em 2 ou 24 pacotes. Nesta fonte dipolar são produzidos fótons com energia crítica de 650 eV. Em condições normais de operação, ou seja, com 24 pacotes armazenados, corrente do feixe de pósitrons de 400 mA e tempo de vida de aproximadamente 5 horas, as emitâncias vertical e horizontal do feixe de fótons são de 18 nm.rad e 37 nm.rad, respectivamente. O fluxo de fótons em função da energia para um dipolo do Super-ACO, com o feixe totalmente integrado na vertical, corrente do anel de 1A e banda passante de 1% é mostrado na figura 3.1.

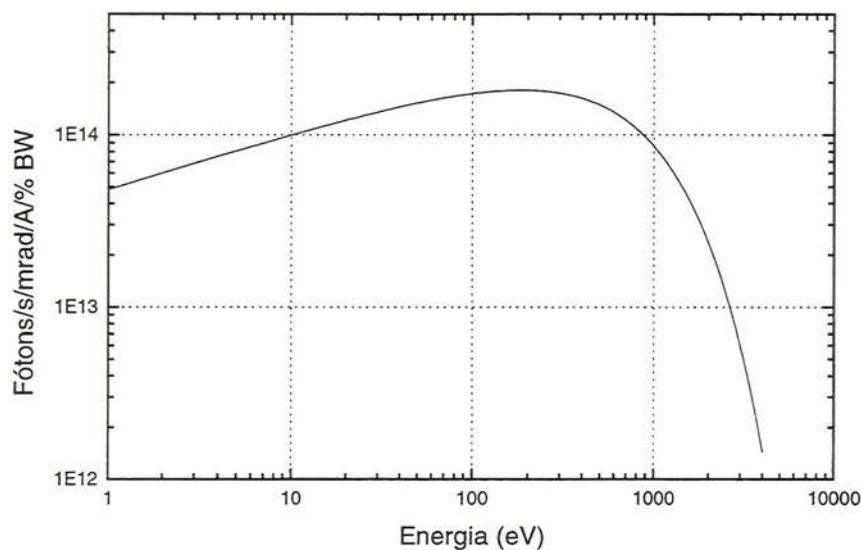


Figura 3.1. Fluxo de fótons produzido por um dipolo do Super-ACO.

3.2. A linha de luz SA22

A radiação fornecida para a linha de luz SA22 é gerada por um dos dipolos do anel de armazenamento Super-ACO. O feixe parte do dipolo e atravessa, primeiramente, a interface de segurança (“front-end”) composta de válvula e sensor rápido, anteparos de fótons e de radiação gama. Estes dispositivos têm uma dupla função: garantir o vácuo do anel face a eventuais vazamentos na linha de luz e evitar a saída de raios gama pela linha durante a injeção. A seguir, o feixe entra na linha de luz propriamente dita, passando pelo filtro, fendas horizontal e vertical, monocromador e detector de I_0 . A figura 3.2 mostra um esquema da linha de luz e a seguir são detalhados cada elemento da linha separadamente.

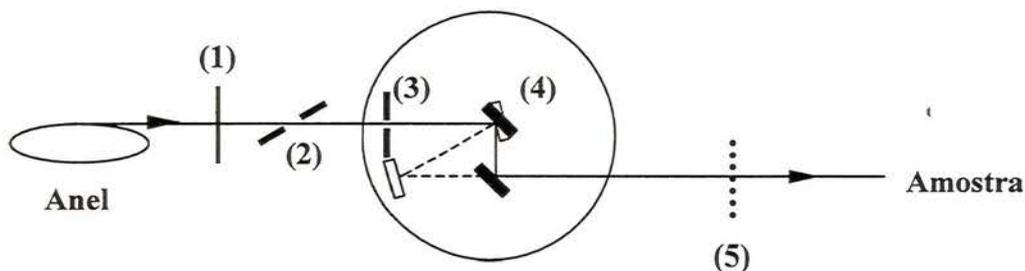


Figura 3.2. Esquema da linha de luz SA22. (1) filtro; (2) fenda horizontal; (3) fenda vertical; (4) duplo cristal; (5) detector de I_0 .

O filtro usado para a faixa de energia de 800 a 1500 eV, onde o monocromador trabalha com cristais de berilo, é normalmente uma película de carbono com espessura de 1.1 μm . Assim, a parcela do feixe branco com baixa energia (infra-vermelho, visível e ultra-violeta) é absorvida pelo filtro. Isto é importante para reduzir a carga térmica sobre o primeiro cristal, que no caso do berilo pode sofrer danos irreversíveis com o aquecimento. Com este filtro, a potência do feixe que chega no primeiro cristal é reduzida em 50% [1].

Após passar pelo filtro, um módulo de fendas define a dimensão horizontal do feixe. Estas fendas são ajustadas de acordo com o tamanho da amostra e em função do esquema de detecção usado. Por exemplo, para medidas de rendimento de elétrons, utilizando-se o channeltron no modo pulso (TEY) as contagens são limitadas em $\approx 10^5$ /s, a fim de não saturar o detector, e isso é conseguido variando-se o número total de fótons sobre a amostra com auxílio das fendas horizontais. Outro par de fendas, agora definindo a dimensão vertical do feixe, é localizado na entrada do monocromador. Este segundo sistema de fendas tem um papel muito importante nas características da luz que chega na posição da amostra, a saber, a resolução em energia e a taxa de polarização dos fótons. A resolução em energia depende do espalhamento angular do feixe, em torno do ângulo de Bragg, que incide sobre o primeiro cristal. A partir da altura do feixe e da distância da fonte, determinamos a divergência vertical, que convoluída com a largura intrínseca dos cristais usados, fornece a resolução em energia do feixe na saída. Esta fenda também seleciona a seção do feixe de luz que passa pelo monocromador e atinge a amostra. Tomando-se como referência o plano da órbita dos pósitrons, a porção de luz centrada neste plano é linearmente polarizada e à medida que afastamos dele, a luz torna-se elipticamente polarizada.

A linha de luz é equipada com um monocromador de duplo cristal com saída do feixe constante, localizado a 8.5m da posição da fonte. Os cristais usados são de berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), que difratam pelos planos cristalinos $10\bar{1}0$ e o espaçamento entre planos é de $2d=15.594\text{\AA}$. Os cristais de berilo são naturais e na prática apresentam imperfeições na rede, sendo mosaicos, ou seja, são formados por pequenas regiões cristalinas desalinhadas entre si, o que leva a um aumento da largura intrínseca, e portanto, uma degradação na resolução. Os cristais instalados na linha SA22 têm uma relação $E/\Delta E$ de aproximadamente 3000 para energias entre 800 e 1500 eV. O primeiro cristal recebe o feixe transmitido pelo filtro de carbono e que atravessou as fendas e seleciona uma banda de energia que satisfaz a lei de Bragg, $n\lambda=2d \text{ sen}\theta$, onde θ é o ângulo de Bragg. Este cristal é refrigerado, a fim de minimizar-se danos provocados pela radiação branca e também reduzir variações no parâmetro de rede, e conseqüentemente, na calibração da energia. O segundo cristal é posicionado por um mecanismo de rotação e translação acoplados e mantém-se paralelo ao primeiro cristal. Assim, o feixe previamente monocromatizado sofre nova reflexão de Bragg e deixa o monocromador sempre na mesma direção, mas deslocado por uma quantidade fixa. O fluxo estimado, na posição da amostra, para uma energia de 1300 eV é da ordem de 6×10^8 fótons/s/100 mA/mrad hor./total vert./% banda passante e a melhor resolução nesta energia é de 0.45 eV [1].

Finalmente, o sinal de entrada na câmara de amostras é monitorado com a medida de I_0 . Para isso, o feixe monocromatizado atravessa uma lâmina de alumínio com 0.8 μm de espessura, localizada a 1m do monocromador. A transmissão desta lâmina, na faixa de energia utilizada neste trabalho, é de aproximadamente 80%. O sinal de I_0 , detectado por um channeltron próximo ao Al, é armazenado simultaneamente ao espectro coletado na amostra e é usado para normalizá-lo, pois traz informação do número real de fótons incidente na amostra.

Cálculo da taxa de polarização da luz

No estudo de propriedades magnéticas explorando-se o efeito de dicroísmo magnético circular e linear, o estado de polarização da luz incidente na amostra é um parâmetro de extrema importância e o seu conhecimento possibilita a análise quantitativa dos resultados. A luz síncrotron mostrou-se uma poderosa ferramenta na área de espectroscopia magnética ressonante, pois fornece um alto fluxo de fótons monocromatizados e com a possibilidade de escolha do estado de polarização, linear ou circular.

A radiação emitida por elétrons (ou pósitrons) relativísticos que circulam num anel de armazenamento síncrotron, defletidos por um ímã dipolar, tem um máximo de intensidade no plano da órbita dos elétrons e possui um estado de polarização que depende da posição em relação a este plano orbital. Os fótons emitidos exatamente no plano da órbita são quase 100% linearmente polarizados, tendo uma pequena componente, natural, não polarizada. Deslocando-se acima ou abaixo deste plano, encontramos fótons elipticamente polarizados, sendo a taxa de polarização dependente do ângulo definido pela seção do feixe analisado e o plano da órbita dos elétrons. À medida que aumentamos este ângulo, temos luz com maior taxa de polarização circular, mas em contrapartida, perdemos em intensidade.

Além da polarização intrínseca da luz síncrotron, surge modificações na taxa de polarização devido à reflexão nos cristais do monocromador, que também devem ser consideradas no cálculo da taxa de polarização final da luz incidente na amostra.

Para o cálculo da taxa de polarização, partimos da expressão da distribuição de potência espectral e angular da radiação síncrotron. Consideremos a órbita das cargas no plano horizontal xz , seja ψ o ângulo vertical de deslocamento em relação a este plano e $\hat{\varepsilon}$ o vetor polarização dos fótons. Este sistema de coordenadas é o mesmo adotado no capítulo 2 (mostrado na figura 2.3). Assim, a potência radiada no ângulo sólido $d\Omega$, na faixa espectral ω , $\omega+d\omega$ é dada por [2]:

$$\left(\frac{\partial^2 P(\hat{\varepsilon})}{\partial\omega\partial\Omega}\right)d\omega d\Omega = 3\left(\frac{P_0\gamma}{\omega_c}\right)|(A\hat{x} + iB\hat{y}) \cdot \hat{\varepsilon}|^2 d\omega d\Omega \quad (3.1)$$

com:

$$A = \left(\frac{1}{\pi}\right)\left(\frac{3\omega}{4\omega_c}\right)uK_{2/3}\left[\left(\frac{\omega}{2\omega_c}\right)u^{3/2}\right]$$

$$B = \left(\frac{1}{\pi}\right)\left(\frac{3\omega}{4\omega_c}\right)u^{1/2}K_{1/3}\left[\left(\frac{\omega}{2\omega_c}\right)u^{3/2}\right]\gamma\psi$$

$$u = 1 + \gamma^2\psi^2$$

$$\omega_c = 3\gamma^3c / (2\rho)$$

onde γ é o fator relativístico da energia, ρ é o raio de curvatura para a órbita dos elétrons (ou pósitrons) no ponto de emissão e $K_n(z)$ é uma função de Bessel modificada de índice fracionário n e argumento z . A constante P_0 é a potência total radiada, cuja expressão não será necessária nos cálculos que se seguem.

A partir da equação (3.1) podemos escrever a densidade de potência radiada para uma dada polarização. Os casos de interesse são listados abaixo:

1. Polarização linear paralela ao plano da órbita, $\hat{\epsilon} = \hat{x}$

$$\frac{\partial^2 P_{||}}{\partial \omega \partial \Omega} = 3 \left(\frac{P_0 \gamma}{\omega_c} \right) A^2$$

2. Polarização linear perpendicular ao plano da órbita, $\hat{\epsilon} = \hat{y}$

$$\frac{\partial^2 P_{\perp}}{\partial \omega \partial \Omega} = 3 \left(\frac{P_0 \gamma}{\omega_c} \right) B^2$$

3. Polarização circular direita (RH), $\hat{\epsilon} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\hat{x} - i\hat{y})$

$$\frac{\partial^2 P_{RH}}{\partial \omega \partial \Omega} = 3 \left(\frac{P_0 \gamma}{\omega_c} \right) \frac{(A^2 + B^2 + 2AB)}{2}$$

4. Polarização circular esquerda (LH), $\hat{\epsilon} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\hat{x} + i\hat{y})$

$$\frac{\partial^2 P_{LH}}{\partial \omega \partial \Omega} = 3 \left(\frac{P_0 \gamma}{\omega_c} \right) \frac{(A^2 + B^2 - 2AB)}{2}$$

Somando-se sobre qualquer conjunto de polarizações ortogonais, obtemos a potência total:

$$\frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega} = 3 \left(\frac{P_0 \gamma}{\omega_c} \right) (A^2 + B^2)$$

As taxas de polarização linear, p_l , e circular, p_c , são definidas por:

$$p_l = \frac{\frac{\partial^2 P_{||}}{\partial \omega \partial \Omega} - \frac{\partial^2 P_{\perp}}{\partial \omega \partial \Omega}}{\frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega}} = \frac{A^2 - B^2}{A^2 + B^2}$$

$$p_c = \frac{\frac{\partial^2 P_{RH}}{\partial \omega \partial \Omega} - \frac{\partial^2 P_{LH}}{\partial \omega \partial \Omega}}{\frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega}} = \frac{2AB}{A^2 + B^2}$$

A figura 3.3 mostra a intensidade normalizada da luz polarizada paralela e perpendicularmente ao plano da órbita das cargas, que dependem dos valores de A e B , definidos juntamente com a equação (3.1), respectivamente. Essa intensidade é calculada em função do ângulo vertical, ψ , para duas energias particulares.

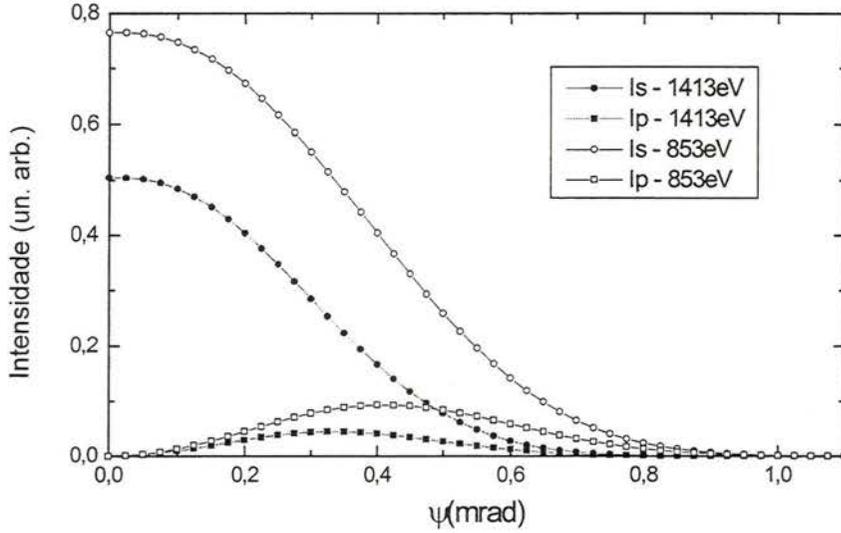


Figura 3.3. Intensidade normalizada para a polarização paralela (s) e perpendicular (p) ao plano da órbita em função do ângulo de afastamento em relação a este plano (ψ), para a linha de luz SA22 do anel SuperACO. Consideramos dois valores de energia, correspondentes às bordas L_3 do Ni (853eV) e M_3 do Er (1413eV).

O feixe que chega à amostra é definido por fendas, sendo a vertical que cobre uma faixa finita de $\psi_1 < \psi < \psi_2$, responsável pelo grau de polarização da radiação. Assim, devemos calcular o valor médio da taxa de polarização, \bar{p} , e a fração da potência total efetivamente coletada, \bar{f} . Portanto, temos:

$$\bar{p}_l = \frac{\int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega} p_l d\psi}{\int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega} d\psi} = \frac{\int_{\psi_1}^{\psi_2} (A^2 - B^2) d\psi}{\int_{\psi_1}^{\psi_2} (A^2 + B^2) d\psi} \quad (3.2a)$$

$$\bar{p}_c = \frac{\int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega} p_c d\psi}{\int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega} d\psi} = \frac{\int_{\psi_1}^{\psi_2} (2AB) d\psi}{\int_{\psi_1}^{\psi_2} (A^2 + B^2) d\psi} \quad (3.2b)$$

$$\bar{f} = \frac{\int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega} d\psi}{\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial^2 P_{TOTAL}}{\partial \omega \partial \Omega} d\psi} = \frac{\int_{\psi_1}^{\psi_2} (A^2 + B^2) d\psi}{\int_{-\pi}^{\pi} (A^2 + B^2) d\psi} \quad (3.2c)$$

Como já foi citado acima, a taxa de polarização é fortemente influenciada pela reflexão do feixe nos cristais do monocromador. Isto acontece porque a refletividade da luz é diferente para a polarização perpendicular e paralela ao plano da órbita, obedecendo as equações de Fresnel, dadas pela óptica clássica. Aqui, convençionamos que o índice s e p referem-se à polarização paralela e perpendicular ao plano da órbita, respectivamente. As refletividades, R_s e R_p , são dadas por:

$$R_s = \frac{\text{sen}^2(\theta_t - \theta_i)}{\text{sen}^2(\theta_t + \theta_i)} \cong \frac{\text{sen}^2 \Delta}{\text{sen}^2(2\theta_i)} \quad (3.3a)$$

$$R_p = \frac{\text{tg}^2(\theta_t - \theta_i)}{\text{tg}^2(\theta_t + \theta_i)} \cong \frac{\text{tg}^2 \Delta}{\text{tg}^2(2\theta_i)} \quad (3.3b)$$

onde θ_i e θ_t são os ângulos de incidência e transmissão do feixe em relação à normal e Δ é a diferença angular entre o feixe incidente e transmitido. No nosso caso, temos vácuo como meio de incidência, com índice de refração unitário, e o cristal de berilo sendo o meio por onde é transmitido o feixe, que para a faixa de energia dos raios-X é muito próximo de 1. Para os cálculos que seguem-se, desprezaremos a absorção do cristal, assim, seu índice de refração pode ser escrito como $n_t = 1 - \delta$, tendo sua parte imaginária nula. O descréscimo δ é da ordem de 10^{-4} para a faixa de energia empregada neste trabalho, fazendo então o ângulo Δ muito pequeno ($\Delta \cong 10^{-3}$ rad).

O efeito realmente importante para o cálculo da taxa de polarização surge quando analisamos o denominador da equação 3.3b: existe um ângulo particular de incidência, no nosso caso $\theta_i = 45^\circ$, que faz a refletividade perpendicular, R_p , anular-se. Assim, após uma reflexão com este ângulo de incidência, luz com qualquer taxa de polarização perderá a sua componente perpendicular ao plano da órbita e tornar-se-á linearmente polarizada.

Na figura 3.4 mostramos as taxas de polarização linear e circular antes e após a reflexão pelos cristais do monocromador em função do ângulo de deslocamento vertical, ψ . O cálculo das taxas é feito utilizando-se as equações (3.2), sendo que o efeito da reflexão pelos cristais do monocromador é levado em conta simplesmente multiplicando-se os termos A e B das equações anteriores pelas correspondentes refletividades, dadas pelas equações (3.3). Observamos que conforme aumentamos o ângulo ψ , temos um aumento na polarização circular e que, após o monocromador essa taxa sofre uma diminuição com o conseqüente reforço na polarização linear, para um mesmo ψ .

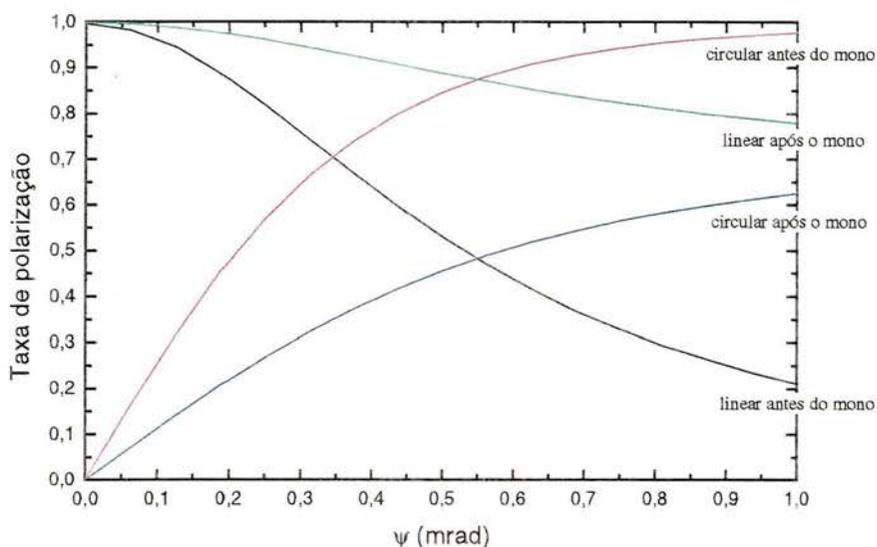


Figura 3.4. Taxa de polarização linear e circular antes e após o monocromador em função do ângulo de deslocamento vertical, ψ , na linha SA-22 do anel SuperACO à energia de 853eV.

Fixando-se o ângulo ψ em 0,55mrad, que foi o normalmente usado nos experimentos de dicroísmo circular que realizamos, podemos calcular a taxa de polarização circular em função da energia, como mostrado na figura 3.5. Isto revela a inviabilidade de explorar-se luz circulamente polarizada para o estudo de determinados elementos, utilizando-se a presente montagem experimental.

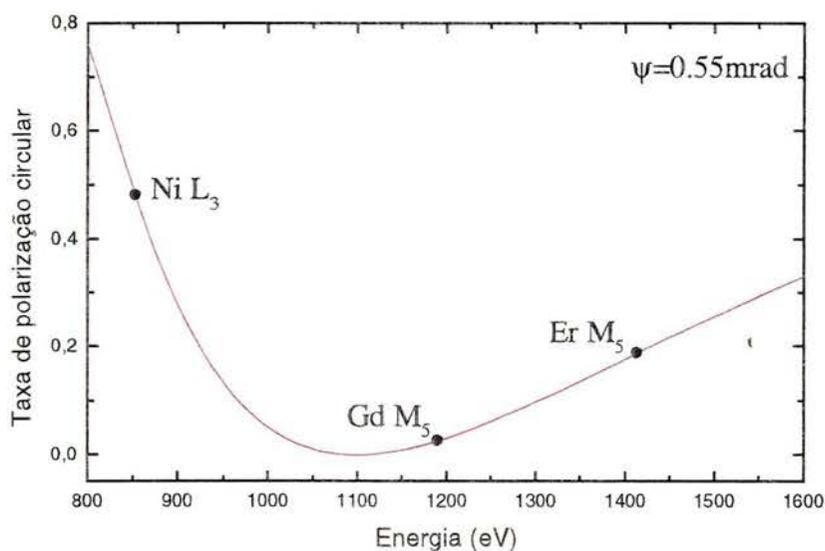


Figura 3.5. Taxa de polarização circular após o monocromador em função da energia dos fótons para a linha SA-22 do anel SuperACO, considerando-se um ângulo de deslocamento vertical em relação ao plano da órbita de 0,55mrad.

3.3. A estação experimental: preparação e caracterização de amostras

Nesta seção descrevemos a câmara de preparação e análise de amostras conectada à linha SA22, juntamente com os equipamentos e facilidades disponíveis para a realização dos experimentos contidos nesta tese.

A parte principal da estação, e utilizada neste trabalho, consiste de uma câmara de UHV (pressão de base de 10^{-10} mbar) com três níveis de atuação, cada um dedicado a propósitos distintos. O sistema é montado sobre uma mesa com possibilidade de movimentação x,y,z , o que permite o alinhamento com a linha de luz. Uma vez que a câmara é arejada para a substituição da amostra, a pressão atinge novamente o valor de trabalho com o seguinte procedimento: pré-vácuo usando-se uma bomba turbo-molecular; abertura da válvula da bomba criogênica sustentada por uma unidade compressora de hélio líquido (Leybold RG 210); "baking" do sistema, utilizando-se um forno formado por placas aquecedoras e isoladas termicamente, durante um período de no mínimo 48 horas.

Limpeza e caracterização do substrato

Os substratos cristalinos utilizados nesta tese são: Si(111) com aproximadamente $10 \times 5 \times 1$ mm (cap. 4); um wafer de Si(111) com diâmetro de 2" (cap. 6) e Ni(110) com dimensão de $10 \times 5 \times 1$ mm (cap. 7). No caso de medidas de absorção com TEY, a superfície do substrato deve estar livre de contaminações e defeitos cristalinos, assim é necessária a sua limpeza e caracterização antes das medidas.

O nível superior da câmara é equipado com um canhão de íons para limpeza do substrato. O gás argônio é injetado na câmara a uma pressão de 10^{-5} mbar e ionizado, formando-se um feixe de íons que são acelerados e varrem continuamente a superfície da amostra, bombardeando-a. Este procedimento de limpeza dura tipicamente 1 hora. Esse "sputtering" é também empregado para a remoção de monocamadas (metal de transição ou terra-rara) depositadas sobre um substrato qualquer, reaproveitando-o para a mesma série de experimentos.

Ainda temos, neste nível, uma óptica para difração de elétrons com baixa energia (LEED) e um sistema Auger, composto de um analisador com espelho cilíndrico (CMA) e um canhão de elétrons coaxial. O bombardeamento iônico provoca defeitos cristalinos na superfície, portanto, a fim de arranjar novamente os átomos na rede cristalina é realizado um tratamento térmico na amostra. O aquecimento é feito polarizando a amostra com alta tensão positiva (≈ 1000 V) e bombardeando sua parte posterior com elétrons, gerados num filamento de tungstênio. Com a espectroscopia de elétrons Auger verificamos o nível de contaminação da superfície e, portanto, a eficiência da limpeza. Para o cristal de Si(111) utilizado no estudo de dicroísmo linear de Er/Si avaliamos, a partir do espectro Auger que sonda os níveis $1s$ do C, O e Si, uma contaminação típica de 3% para o C e 2% para o O. Após a limpeza e o tratamento térmico, os padrões LEED são verificados indicando se ocorreu a reconstrução esperada para a superfície da amostra.

Preparação de amostras

As amostras estudadas neste trabalho são formadas por filmes finos de Er, Ho, Dy e Gd (terras-raras) e Ni (metal de transição). A evaporação, com controle de sub-monocamadas sobre os substratos previamente preparados, é feita a partir de pedaços de alta pureza ($>99.99\%$) do material desejado, que são bombardeados por elétrons. O material a ser evaporado é montado num suporte de tungstênio ou tântalo e submetido a uma alta tensão positiva (≈ 3000 V); próximo

a ele são colocados dois filamentos de tungstênio que emitem elétrons pela passagem de uma corrente. Ajustando-se adequadamente a corrente dos filamentos para emissão e o potencial do material, é possível controlar a deposição com uma taxa de até 0.2\AA por minuto. Durante a evaporação dos filmes a pressão da câmara de amostras chega a 5×10^{-9} mbar, mas retorna à pressão de base para as medidas rapidamente. A espessura da camada evaporada e a taxa de deposição é monitorada por uma balança com cristal de quartzo, localizada a alguns centímetros da amostra.

Análise de amostras

A etapa de análise, ou seja, a aquisição dos espectros da amostra a ser estudada, acontece no nível intermediário da câmara, que está conectado à última flange da linha de luz e por onde entra o feixe de raios-X. Neste nível há janelas de vidro que permitem a visualização do interior da câmara e facilitam o alinhamento da amostra e, ainda, estão instalados os detectores utilizados nos diversos modos de detecção: no caso de medidas de transmissão, é empregado um fotodiodo de silício com grande área ativa localizado diametralmente oposto à flange de entrada do feixe de luz; para medidas de reflexão, temos uma régua de fotodiodos montada na mesma flange citada acima, e para rendimento de elétrons, um channeltron montado numa flange a 45° em relação à flange de entrada do feixe.

Para a magnetização, as amostras são montadas em dois tipos de magnetos, dependendo do modo de detecção e da direção do campo magnético desejado. O primeiro tipo de magneto, normalmente usado no modo transmissão, é semelhante a um quadrúpolo e possui dois pares de espiras dispostas perpendicularmente. Controlando-se a corrente em cada conjunto de espiras é possível girar o campo magnético de 360° no plano perpendicular à direção do feixe. A intensidade do campo medido é da ordem de 55 Gauss/A. Um esquema deste dispositivo é mostrado na figura 3.6a. O outro tipo de magneto, usado em geral nas medidas de refletividade e TEY, tem a forma de uma ferradura, sendo que a amostra é fixada a ele por fios de termopar, de tal maneira a fechar o circuito magnético (figura 3.6b). O campo estimado neste magneto é de 100 Gauss/A [3]. Nos casos particulares em que outros dispositivos de magnetização são usados, é dada sua descrição separadamente.

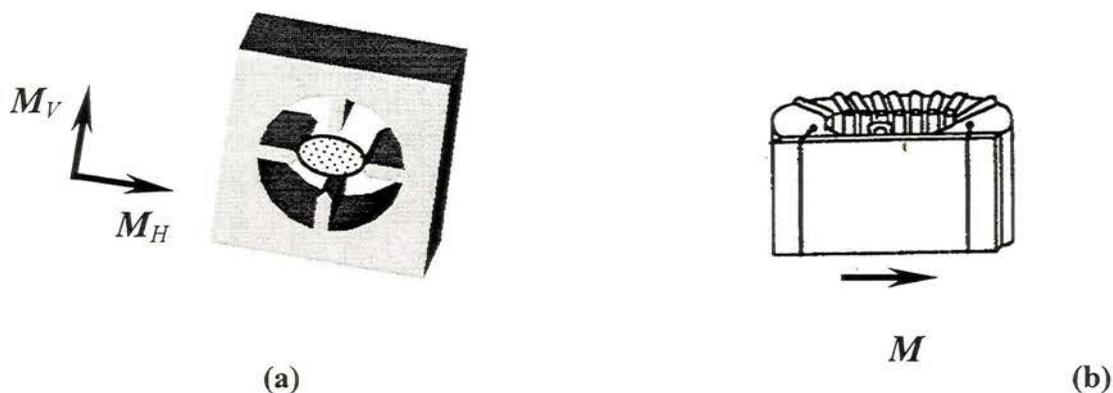


Figura 3.6. Magnetos usados normalmente nos experimentos desta tese. (a) tipo quadrúpolo e (b) tipo ferradura.

O resfriamento das amostras é feito por um criostato de dedo frio que pode ser girado completamente em torno do seu eixo vertical, atingindo-se temperaturas de 80K quando ele é mantido com nitrogênio líquido.

A movimentação da amostra, entre os diversos níveis da câmara e posições, é realizada por intermédio de um manipulador de alta precisão (modelo VG HPLT 165) fixado no topo da câmara e por onde são feitas a maioria das conexões elétricas.

3.4. Detecção: comparação de diferentes métodos

Concluimos este capítulo com alguns comentários a respeito das vantagens e limitações dos possíveis esquemas de detecção para espectroscopia de absorção de raios-X moles, sempre tendo em mente que nenhum deles deve ser desconsiderado, pois são muitas vezes complementares e a sua escolha depende do experimento específico. A técnica de FY não foi utilizada nesta tese, mas é incluída para completeza.

Rendimento total de elétrons (TEY)

Cada evento de fotoabsorção, envolvendo raios-X moles, produz elétrons Auger primários que perdem sua energia em colisões com elétrons da banda de valência, resultando na produção de uma intensa cascata de elétrons secundários com energias menores, os quais, dentro de uma profundidade limitada, podem atingir a superfície da amostra e serem coletados. Assim, TEY é provavelmente o melhor método para estudos de superfície nesta faixa de energia (o decaimento Auger do buraco de caroço fotoinduzido é desfavorecido para energias mais altas), exigindo, portanto, o uso de ultra-alto vácuo. Para ilustrar a sensibilidade desta técnica, G. Dufour e colaboradores mediram, com uma relação sinal/ruído razoável, as bordas L do cobre em amostras com densidades atômicas abaixo de 10^{13} átomos/cm² na camada superficial [4].

Vamos considerar agora o efeito de saturação que pode ocorrer em medidas de TEY. A intensidade do sinal de TEY é dada por [5]:

$$Y = \frac{A(1-R)}{\lambda(\omega)\cos\theta} \int_0^\infty e^{-x/[\lambda(\omega)\cos\theta]} e^{-x/d} dx$$

portanto,

$$Y = \frac{Ad(1-R)}{d + \lambda(\omega)\cos\theta}$$

onde R é a refletividade, A é o número de elétrons produzido por fóton, $\lambda(\omega)$ é o comprimento de absorção para a energia ω , d é a profundidade de escape, x é a profundidade na qual um elétron é excitado, θ é o ângulo de incidência do feixe em relação à normal à superfície da amostra. No caso limite de $d \ll \lambda(\omega)\cos\theta$, a equação acima pode ser aproximada por $Ad(1-R)/\lambda(\omega)\cos\theta$, e portanto, fazendo a intensidade de TEY proporcional ao coeficiente de absorção, μ ($\mu = \lambda^{-1}$). O efeito de saturação, provocando a diminuição na intensidade do espectro para valores particulares da energia, ocorre quando esta proporcionalidade não é mantida. Isto acontece devido à diminuição do termo $\lambda(\omega)\cos\theta$, aproximando-se do valor de d , em virtude de um maior

ângulo de incidência (feixe mais rasante à superfície da amostra), ou para energias onde a seção de choque aumenta (bordas de absorção) e, conseqüentemente, temos uma pequena penetração da radiação.

Baseando-se na curva universal para o livre caminho médio dos elétrons na matéria condensada, a profundidade de escape, d , é estimada em algumas centenas de Ångströms. Trabalhos recentes mostraram que d é fortemente dependente do material [5], sendo tão baixo quanto 10-20 Å para os metais de transição e as terras-raras. Estes valores baixos de d fazem TEY extremamente sensível à superfície, e ao mesmo tempo permite o estudo de amostras concentradas de terras-raras sem distorções excessivas nos espectros ($\lambda \approx 100\text{Å}$ para as terras-raras). Camadas finas de terras-raras apresentam saturação dependente do ângulo, e mesmo para incidência normal são observados efeitos de saturação (capítulo 5). Finalmente, TEY é uma técnica simples e relativamente barata para estudos de XAS com raios-X moles, embora os processos básicos envolvidos são bastante complexos. Os resultados podem ser extremamente sensíveis à superfície para os metais de transição e terras-raras, dessa forma a qualidade da superfície é sempre fundamental. A sua pequena profundidade de medida garante que TEY é excelente para camadas de filmes finos, mas não é apropriada, por exemplo, para amostras de volume diluídas. Uma atenção especial deve ser dada aos possíveis efeitos de saturação angular na análise dos resultados.

Rendimento de fluorescência (FY)

A fluorescência fornece informação das propriedades de volume da amostra, pois tanto a radiação incidente como a fluorescente possui um grande comprimento de atenuação, sendo da ordem de micrômetros para a região de raios-X moles. Contudo, esta grande profundidade de medida pode afetar severamente a forma do espectro medido. Por outro lado, a fluorescência na região de raios-X moles é sempre ressonante com as energias das bordas de absorção [6], tornando-se necessárias correções complexas de auto-absorção. Este é o motivo porque FY é considerada a técnica mais indicada para amostras extremamente diluídas, onde as correções devido a saturação e auto-absorção são dispensáveis ou de simples aplicação. Ao contrário de TEY, FY é um processo com fótons na entrada e saída e, portanto, não é afetada pela presença de campos magnéticos. Finalmente, a despeito de não ser adequada para amostras concentradas, a validade de FY como uma medida do coeficiente de absorção para terras-raras e metais de transição tem sido recentemente questionada e existem, ainda, controvérsias [7].

Transmissão

Esta é a única técnica que fornece medidas quantitativas da seção de choque de absorção (cap. 5). A escolha das amostras para serem estudadas com raios-X moles é relativamente restrita, devido à alta absorção e, principalmente, porque poucos substratos absorvem fracamente. Até agora, já foram usados como substratos: mylar e filmes de diamante; cristais de Si atacados quimicamente (1 μm de espessura) e berílio, sendo que a escolha é limitada a materiais leves. Obter-se filmes finos com boa homogeneidade na espessura não é um grande problema usando-se técnicas de evaporação convencionais em ultra-alto vácuo. O modo transmissão também é um processo somente com fótons na entrada e saída, assim campos magnéticos não interferem nas medidas. A geometria da montagem experimental é perfeitamente adequada para estudos com magnetização perpendicular em filmes finos e multicamadas.

Finalmente, o equipamento de detecção necessário é bastante barato comparado com FY e TEY, sendo empregados, em geral, fotodiodos.

Reflexão

Como o índice de refração para raios-X é menor que 1, a reflexão interna total ocorre quando o feixe de luz incide rasante (próximo ao ângulo crítico) sobre uma superfície plana. Nesta situação, os raios-X penetram somente uma pequena distância no interior da amostra, fazendo esta técnica útil para a medida de espectros perto da superfície. Uma variável importante em experimentos de refletividade é o ângulo de incidência do feixe em relação à superfície da amostra, cujo controle determina a profundidade de penetração no interior da amostra, e portanto, a região analisada. A profundidade de penetração, para um dado ângulo, também aumenta rapidamente com a energia dos raios-X na vizinhança das bordas de absorção. Isto ocorre porque o índice de refração, $n=1-\delta-i\beta$, contém o coeficiente de absorção embutido no termo β .

Além da sensibilidade à superfície da amostra, com a possibilidade do controle da profundidade analisada, a reflexão também é específica a um dado elemento, desde que as bordas de absorção localizam-se em valores diferentes de energia.

Os detectores usados para medidas de refletividade são fotodiodos de silício, normalmente empregados para o visível, mas que mostraram-se excelentes na detecção de luz síncrotron na região de raios-X moles. Estes detectores têm muitas vantagens: baratos, de fácil uso, robustos, compatíveis com vácuo, resposta a uma larga faixa de energia (500 a 20000eV), resposta linear para contagens de 10^2 a 10^{11} fótons/s, baixa energia para a criação de um par elétron-buraco e eles podem ser operados sem polarização externa, simplesmente conectando sua saída a um eletrômetro para a medida da corrente (por exemplo, um Keithley modelo 667).

Referências

- [1] J.B. Goedkoop, "*X-ray dichroism of rare earth materials*", Tese de doutoramento, Universidade de Nijmegen (1989);
- [2] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", Publ. J. Wiley and Sons, NY (1962);
- [3] J. Vogel, "*Magnetic and crystal field effects in thin transition metal and rare earth overlayers: an X-ray dichroism study*", Tese de doutoramento, Universidade de Nijmegen (1994);
- [4] G.Dufour, C. Poncey, F. Rochet, H. Roulet, M. Sacchi, M. DeSantis, M. DeCrescenzi, *Surf. Sci.*, **319**, 251 (1994);
- [5] H.C. Siegmann, *J. Phys. Condens. Matter.*, **4**, 8395 (1992);
- [6] J.-M. Mariot, R.C. Karnatak, *Solid State Commun.*, **16**, 611 (1975);
- [7] F.M.F. deGroot, M.A. Arrio, P. Saintavit, C. Cartier, C.T. Chen, *Solid State Commun.*, **92**, 991 (1994).

4. Estudo da interface Er/Si(111) por dicroísmo linear usando TEY

A absorção de raios-X dependente da polarização (dicroísmo) tem demonstrado ser uma poderosa ferramenta para a investigação de propriedades magnéticas dos materiais [1]. Mais recentemente, o dicroísmo com luz linearmente polarizada foi proposto para analisar efeitos de campo elétrico cristalino [2-4], sendo primeiramente aplicado em camadas de Dy depositadas sobre Si(111) [2].

Um átomo adsorvido sobre um substrato experimenta um ambiente fortemente anisotrópico, com uma densidade de carga finita de um lado e vácuo do outro. O campo elétrico cristalino correspondente define um eixo de simetria dominante perpendicular à superfície, o qual determina basicamente a separação dos níveis de energia degenerados do átomo livre em um novo esquema perturbado. Várias técnicas fornecem informações sobre essa quebra de degenerescência em virtude do campo elétrico cristalino. Em particular, no caso de análises volumétricas, podemos utilizar o espalhamento inelástico de nêutrons, mas, quando analisamos camadas superficiais, a maioria das técnicas disponíveis falham devido à perda de sensibilidade. Contudo, graças às seções de choque elevadas, experimentos envolvendo as bordas $M_{4,5}$ de terras-raras podem facilmente ser realizados sobre camadas com uma densidade da ordem de 10^{13} át.cm⁻². Assim, uma técnica que pode ser empregada quando estamos interessados no comportamento superficial da amostra (décimos de Å) é a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), que além da sua sensibilidade à superfície é também seletiva ao elemento químico.

O dicroísmo tem sua origem na anisotropia da distribuição de carga eletrônica em torno do átomo que sofre o processo de absorção. Esta anisotropia pode ser devido a campos magnéticos aplicados na amostra ou a um campo cristalino particular, localizado no sítio do átomo. A presença de um campo pode ser investigada com luz linearmente polarizada. O sinal dicroico, que é a diferença entre os espectros de absorção medidos a diferentes ângulos entre o vetor polarização da luz e o eixo de quantização da superfície, é proporcional a $\langle M^2 \rangle$, ou seja, a média termodinâmica do quadrado da projeção do momento magnético no eixo de quantização. Se o sinal dicroico não é nulo, então existirá uma orientação preferencial dos momentos magnéticos dos átomos que estamos analisando. Na seção seguinte discutiremos a relação entre campo cristalino superficial e o dicroísmo linear de raios-X.

Neste trabalho, medimos o dicroísmo linear para diversas submonocamadas de Er sobre Si(111), a fim de investigar a quebra de degenerescência do estado fundamental do Er, $^4I_{15/2}$, induzida pelo campo cristalino, quando o íon está localizado na superfície do Si(111) 7×7. As interfaces terra-rara/Si e suas ligas têm despertado um grande interesse [5], tanto do ponto de vista fundamental quanto tecnológico, devido às suas propriedades elétricas e magnéticas. A maioria das terras-raras formam silicetos que crescem epitaxialmente sobre Si(111) e as barreiras Schottky formadas sobre Si-*n* são bastante baixas (≈ 0.35 eV) [6], possibilitando a aplicação em detectores de infravermelho e contatos ôhmicos. O Er, em particular, forma um dissiliceto defeituoso com estequiometria aproximada ErSi_{1.7}, o qual apresenta uma estrutura hexagonal [7] composta por planos alternados de Er e Si ao longo do eixo *c*. O plano *ab* apresenta um descasamento no parâmetro de rede de somente 1.2% sobre a superfície do Si(111) e o crescimento epitaxial de ErSi_{1.7} é amplamente investigado.

Nossas medidas de dicroísmo linear foram realizadas tanto em camadas simplesmente depositadas quanto em camadas que sofreram um tratamento térmico, em ambos os casos o estudo foi feito em função da temperatura da amostra. Analisamos, também, uma camada de siliceto de érbio epitaxial com grande espessura. Pretendemos, neste trabalho, mostrar que tanto

os filmes finos de Er sobre Si(111) quanto o siliceto de érbio apresentam dicroísmo linear induzido por efeitos de campo cristalino no sítio da terra-rara. Verificamos um bom acordo experimental com os cálculos teóricos para a dependência angular e de temperatura dos sinais dicroicos. Comparamos, adicionalmente, nossos resultados para o Er com um trabalho realizado com Dy/Si(111) [8]: os dois conjuntos de dados podem ser explicados coerentemente dentro do modelo simplificado supondo campo elétrico cristalino com simetria $C_{\infty v}$, que é um resultado que mostra a evidência experimental da relação entre campos cristalinos e dicroísmo linear.

4.1. Modelo teórico

O cálculo das bordas de absorção $M_{4,5}$ do Er, bem como de todas as terras-raras, usando-se o modelo atômico de Hartree-Fock com correções relativísticas [9] é um resultado bem conhecido há muitos anos. O modelo atômico também funciona satisfatoriamente bem para o íon de terra-rara no estado sólido, sendo que somente as transições $3d \rightarrow 4f$ são consideradas, as quais representam a contribuição mais intensa das bordas $M_{4,5}$. Neste modelo, a terra-rara é considerada como um íon que perdeu seus elétrons mais externos, $(5d6s)^m$ (usualmente, $m=+3$). De todas as transições possíveis entre o estado inicial, $3d^{l_0}4f^n$, e o estado final, $3d^p4f^{n+1}$, somente sobrevivem aquelas que satisfazem as regras de seleção dipolares para absorção de fótons. Indicando com (J, M_J) , (l, q) , (J', M'_J) o momento angular e sua projeção sobre o eixo de quantização para o estado inicial, o fóton e o estado final, respectivamente, então as regras de seleção são dadas por:

$$|J - 1| \leq J' \leq J + 1 \quad \text{ou} \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

$$M'_J - M_J = q \quad \text{ou} \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

O estado fundamental para o íon livre de Er^{3+} , pelas regras de Hund, é $^4I_{15/2}$, portanto $2J+1=16$ é o grau de degenerescência, com os valores de M_J entre $-15/2$ e $+15/2$.

Nos cálculos atômicos usados neste trabalho, os parâmetros eletrostáticos e de troca foram reduzidos a 80% dos seus valores dados pelo modelo de Hartree-Fock, a fim de simular efeitos de estado sólido, de acordo com trabalhos prévios [9]. O estado final é dividido em contribuições $3d_{5/2}$ (M_5) e $3d_{3/2}$ (M_4) como resultado da grande interação spin-órbita do buraco $3d$. Na figura 4.1 são mostradas as linhas do diagrama de barras para o Er^{3+} , calculadas com o programa desenvolvido por Cowan usando o método de Hartree-Fock [10,11]. A fim de reproduzir o espectro experimental não-polarizado do Er, as linhas espectrais teóricas são alargadas com uma curva lorentziana para simular o tempo de vida do buraco de caroço $3d$, e, adicionalmente, com uma curva gaussiana que leva em conta a resolução experimental sobre a energia dos fótons. Usamos três tempos de vida distintos para o alargamento, $2\Gamma=0.50, 0.35$ e 0.30 eV correspondendo a $\Delta J=-1, 0$ e 1 , respectivamente. Isto é justificado devido ao fato que o buraco de caroço criado no processo de absorção decai principalmente através de processos Auger, sendo que os elementos de matriz para o decaimento Auger aumentam com a energia, o que leva a tempos de vida que decrescem em função da energia. Um alargamento gaussiano total de $2\sigma=0.4$ eV foi introduzido para considerar a resolução instrumental.

Na figura 4.1 é mostrada a borda M_5 do érbio correspondendo ao espectro experimental isotrópico (pontos) e sua simulação teórica (linha cheia). O espectro experimental foi normalizado para melhor reproduzir os cálculo teóricos. Na figura, as barras representam as

intensidades relativas das transições dipolares permitidas. Além disso, são mostradas as três contribuições de ΔJ para o espectro total de absorção. Observamos um acordo muito bom entre os espectros de absorção experimental e teórico. As intensidades relativas das relativas relativas das contribuições de ΔJ distintas são muito bem reproduzidas. Somente o pico em 1414 eV encontra-se um pouco deslocado em direção às energias mais baixas no espectro calculado. O espectro não-polarizado foi medido a partir de um composto policristalino de Er, o que caracteriza a ausência de dicroísmo.

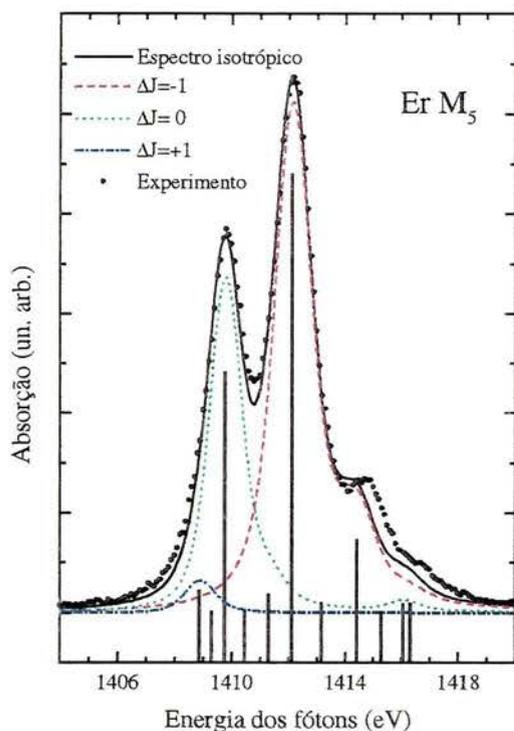


Figura 4.1. Comparação entre o espectro experimental (pontos) e calculado (linha contínua) da borda M_5 do érbio. As três componentes ΔJ também são mostradas.

A relação entre a presença de um campo perturbativo e a dependência da polarização na absorção pode ser facilmente estabelecida pela hipótese de uma perturbação fraca com respeito ao acoplamento spin-órbita (teoria de perturbação de primeira ordem). Neste caso, o estado fundamental $|J, M_J^j\rangle$ degenerado em $2J+1$ valores de $|M_J^j\rangle$, é separado pela perturbação em novos estados $|\Phi_J^i\rangle = \sum_j a_{ij} |M_J^j\rangle$ de energia E_i (J mantém-se como bom número quântico), onde os coeficientes a_{ij} são tais que os auto-estados $|\Phi_J^i\rangle$ sejam ortonormais. Representamos por $\sigma_J^{q,j}$ a seção de choque do íon livre para as transições a partir de um estado inicial $|J, M_J^j\rangle$ induzido por fótons de polarização q , e por $n_i(T)$ o número de ocupação do estado $|\Phi_J^i\rangle$ à temperatura T , dado pela distribuição de Boltzmann:

$$n_i(T) = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{kT}}}$$

A seção de choque dependente da polarização e de T , na presença da perturbação, é dada por:

$$s_J^q(T) = \sum_i n_i(T) \sum_j |a_{ij}|^2 \sigma_J^{q,j}$$

Para introduzir explicitamente a dependência da polarização, $\sigma_J^{q,j}$ pode ser escrito como uma função das componentes ΔJ selecionadas, $\sigma_{J,K}$ (com $K = J' - J = 0, \pm 1$) e dos símbolos $3j$ para a composição do momento angular:

$$s_J^q(T) = \sum_K \sum_i \sum_j n_i(T) |a_{ij}|^2 \begin{pmatrix} J+K & 1 & J \\ -(M_J^j + q) & q & M_J^j \end{pmatrix}^2 \sigma_{J,K}$$

onde i e j correm sobre todas as $2J+1$ funções de onda possíveis, $|\Phi_i^j\rangle$ e $|M_J^j\rangle$, respectivamente e K sobre os três valores possíveis de $J' = J + K$. As três componentes de $\sigma_{J,K}$ para a borda M_5 do Er são mostradas na figura 4.1, enquanto os termos dependentes da polarização, $\sigma_J^{q,j}$, estão coletados na figura 4.2. Somente os valores de q correspondendo à luz linearmente polarizada são considerados ($q=0$ para $\vec{E} \parallel \vec{z}$ e $q=\pm 1$ para $\vec{E} \perp \vec{z}$), para valores positivos de M_J , desde que os espectros dependem de $\langle M_J^2 \rangle$ e não são, portanto, sensíveis ao sinal de M_J . Para o cálculo dos espectros de $s_J^q(T)$ iniciando-se a partir de componentes atômicas dadas, somente os parâmetros do campo elétrico cristalino, $\{a_{ij}, E_i\}_{ij}$ são necessários.

Na notação dos operadores equivalentes de Stevens [12], o hamiltoniano do campo cristalino, H_{CEF} , pode ser escrito como:

$$H_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m = \sum_{n,m} \theta_n A_n^m \langle r^n \rangle O_n^m, \quad (4.1)$$

onde $B_n^m = \theta_n A_n^m \langle r^n \rangle$; θ_n são os parâmetros do campo cristalino, contendo a informação sobre a distribuição de carga ao redor do íon; $\langle r^n \rangle$ são as integrais da parte radial das funções de onda eletrônicas; θ_n são os fatores de Stevens, também denotados por α_J , β_J e γ_J para $n=2, 4$ e 6 , respectivamente. Eles são específicos para cada íon e dependem do momento orbital, do número de ocupação da camada não-preenchida e do valor de J . O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens, agindo sobre a parte angular das funções de onda. Aqui, $n \leq 2l$ e $-n \leq m \leq n$, l sendo o momento orbital dos elétrons da camada aberta no átomo ($l=3$ para os elétrons $4f$ de terras-raras).

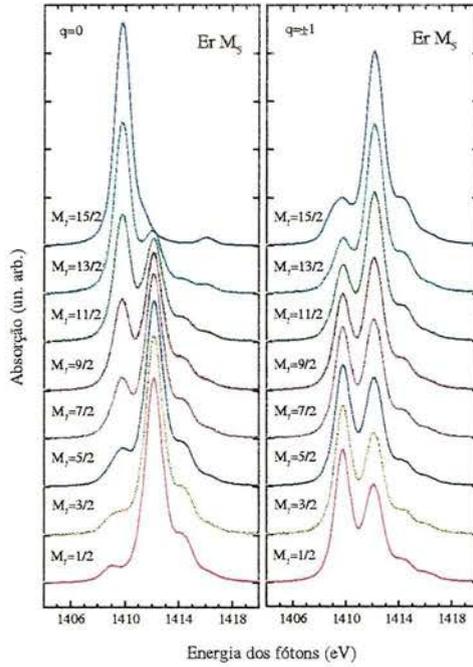


Figura 4.2. Seções de choque, $\sigma_J^{q,i}$, para as transições a partir de cada estado M_J induzido pela luz linearmente polarizada com o vetor campo elétrico paralelo ($q=0$) e perpendicular ($q=\pm 1$) ao eixo de quantização.

O número de termos que não se anulam na equação (4.1) depende da simetria do sítio do íon. Para uma simetria hexagonal, temos [12]:

$$H_{CEF} = \alpha_J \langle r^2 \rangle A_2^0 O_2^0 + \beta_J \langle r^4 \rangle A_4^0 O_4^0 + \gamma_J \langle r^6 \rangle A_6^0 (O_6^0 + O_6^6)$$

Quando a simetria é dominada por um termo axial, as componentes de quarta e sexta ordem podem ser negligenciadas, ou introduzidas como perturbações de segunda ordem [13].

Interpretamos nossos dados para submonocamadas de Er sobre Si(111) assumindo-se uma simetria puramente axial ($C_{\infty v}$) para o campo elétrico cristalino, com o eixo de rotação ao longo da direção [111] do substrato. A simetria $C_{\infty v}$ é uma boa aproximação da simetria da superfície C_{6v} , mas nós não esperamos que isso funcione bem para camadas epitaxiais espessas, onde o Er tem uma simetria local D_{6h} , e termos de maior ordem podem tornar-se importantes.

Para a simetria $C_{\infty v}$, podemos escrever o hamiltoniano como:

$$H_{CEF} = \alpha_J \langle r^2 \rangle A_2^0 O_2^0 = \alpha_J \langle r^2 \rangle A_2^0 [3M_J^2 - J(J+1)] \quad (4.2)$$

A perturbação separa os $2J+1$ níveis degenerados de acordo com o módulo e não com o sinal de M_J . Para valores semi-inteiros de J , como é o caso do Er^{3+} , isto leva a $(2J+1)/2$ dubletos, separados em energia de acordo a:

$$E_i - E_j = \varepsilon \left[(M_J^i)^2 - (M_J^j)^2 \right]$$

Comparando a equação acima com a equação (4.2), temos:

$$\varepsilon = 3B_2^0 = 3\alpha_J \langle r^2 \rangle A_2^0 \quad (4.3)$$

Desde que os coeficientes $\{a_{ij}\}$ são fixados por argumentos de simetria, ε é o único parâmetro de ajuste do modelo teórico para reproduzir os nossos dados: o seu sinal determina o estado ocupado mais baixo (ou $|M_J = \pm 1/2\rangle$ ou $|M_J = \pm 15/2\rangle$), resultando na dependência angular dos espectros de absorção, conforme mostrado na figura 4.2; seu valor absoluto fornece a separação total em energia dos níveis perturbados, dada por:

$$\Delta E_{total} = |\varepsilon| \left[\left(\frac{15}{2}\right)^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 \right] = 56|\varepsilon| = 168|B_2^0|,$$

fornecendo, portanto, a dependência do dicroísmo com a temperatura. Os dois diagramas possíveis de níveis de energia do Er^{3+} com simetria $C_{\infty v}$, considerando o sinal de ε , são mostrados na figura 4.3.

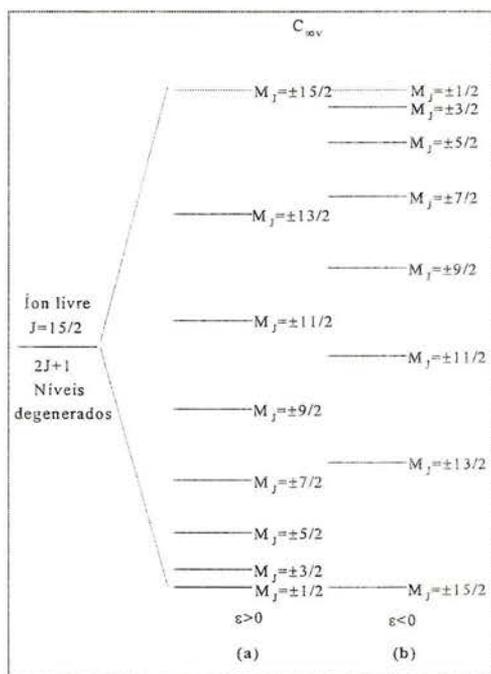


Figura 4.3. Separação em energia do estado fundamental do íon livre de Er^{3+} sujeito a um campo cristalino de simetria $C_{\infty v}$. Os dois esquemas possíveis considerando sinais opostos de ε (ou B_2^0) estão mostrados.

4.2. Detalhes experimentais

Este experimento foi realizado na linha de luz SA-22 do anel de pósitrons SuperACO (LURE, Orsay). Um monocromador de duplo cristal, com dois cristais de berilo ($10\bar{1}0$), permite cobrir a faixa de energia que inclui as bordas $M_{4,5}$ do érbio com uma resolução da ordem de 3000. Para obter-se um grau de polarização próximo de 1, selecionamos a porção do feixe emitido dentro de $\pm 15\mu\text{rad}$ em relação ao plano do anel. A presença de duas reflexões de Bragg próximas à 35° é uma garantia adicional para obter-se uma alta taxa de polarização linear.

Todas as medidas foram feitas numa câmara de ultra-alto vácuo (pressão de base $< 1 \times 10^{-10}$ mbar) equipada com analisadores LEED e Auger, a fim de controlar-se a qualidade das superfícies preparadas. Além disso, o porta-amostras está conectado a um criostato que permite resfriar a amostra a temperaturas de $\approx 150\text{K}$, usando-se nitrogênio líquido. O processo de limpeza do substrato de Si(111) consiste no bombardeamento de íons de Ar^+ e aquecimento a 1100°C , dessa forma a imagem de LEED apresentou um padrão 7×7 de reconstrução da superfície e a espectroscopia Auger não mostrou traços de contaminantes.

A evaporação do érbio é por bombardeamento de elétrons de um tarugo de alta pureza colocado num cadinho de tungstênio. A taxa de deposição típica, monitorada por uma balança de quartzo, é de $0.5\text{-}1 \text{ \AA}/\text{min}$ na pressão de 1×10^{-9} mbar.

Para a maioria das submonocamadas com interface Er/Si, a inspeção por LEED mostrou uma persistência da reconstrução 7×7 , idêntica à superfície do substrato, nas camadas depositadas. Para as camadas submetidas ao tratamento térmico, superestruturas como 2×2 e $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ foram algumas vezes observadas, mas nem sempre foram reproduzíveis. O espectro Auger medido imediatamente após a preparação da camada sempre indicou uma superfície bastante limpa, enquanto o espectro tomado a aproximadamente 2 horas mais tarde mostrou uma quantidade razoável de oxigênio, aproximadamente proporcional ao Er depositado (ver seção 4.3.1).

O siliceto de érbio ($\text{ErSi}_{1.7}$) foi preparado depositando-se uma camada espessa de Er (60\AA) sobre o substrato de Si mantido a uma temperatura de 550°C . A amostra foi, subsequente, aquecida a 800°C por um minuto, cristalizando-se numa estrutura hexagonal (do tipo AlB_2) com a composição não-estequiométrica $\text{ErSi}_{1.7}$, relacionada a uma estrutura de vacância ordenada [7]. Antes e após este tratamento térmico, o padrão LEED indicou uma reconstrução $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ bem definida, típica da fase ordenada do $\text{ErSi}_{1.7}$ [14]. Para cada amostra, os espectros de absorção foram medidos a ângulos diferentes entre o vetor polarização da luz e a normal a sua superfície, variando-se de 10° (incidência rasante) a 90° (incidência normal).

Como uma medida indireta do processo de absorção, coletamos o rendimento total de elétrons (TEY) emitido pela superfície da amostra usando-se um detector *channeltron* operando no modo de contagem de pulsos. Esta técnica apresenta uma alta sensibilidade superficial e é particularmente indicada para o estudo de submonocamadas. Em trabalhos anteriores foram observados, estudando-se as bordas $M_{4,5}$ de terras-raras por TEY, efeitos de saturação dependentes do ângulo [15,16]. Essa saturação não afeta nossas medidas de submonocamadas, pois o comprimento de absorção efetivo, ou seja, aquele projetado ao longo da normal à superfície da amostra, sempre será muito maior que a profundidade de análise em TEY, a qual é, neste caso, dada pela espessura da submonocamada. Assim, estamos sempre dentro do regime de proporcionalidade entre TEY e o coeficiente de absorção e, portanto, efeitos de saturação não ocorrem.

4.3. Resultados e discussões

4.3.1. Coberturas de submonocamadas

Medidas de dicroísmo linear foram realizadas para várias submonocamadas, entre 0.1 e 0.3 ML, em função do tratamento térmico e da temperatura da amostra. Todos os filmes preparados e medidos nas mesmas condições deram resultados equivalentes, com uma reprodutibilidade boa, independentemente da sua espessura. Esta ausência da dependência com a espessura indica que a interação íon-substrato determina o dicroísmo linear, com pouca influência da correlação lateral do Er-Er. O tratamento térmico, ao contrário, tem uma influência forte sobre o dicroísmo. A figura 4.4 compara os espectros coletados para uma amostra sem tratamento térmico (0.25 ML) e outra submetida a um tratamento térmico (0.1 ML, 550 °C, 1 min.), ambas medidas à temperatura ambiente. O dicroísmo linear (curva de baixo) é muito maior após o aquecimento, um resultado obtido anteriormente, descrito para outras camadas superficiais de terra-rara [17]. Em particular, um estudo combinado de XAS/XPS da interface Dy/Si(111) [15] mostrou que, para uma camada sem tratamento térmico, o Dy ocupa sítios diferentes, como indicado pelo espectro de fotoemissão $4f$ alargado. Após o tratamento térmico, o estreitamento das estruturas de XPS apontam para uma ocupação de sítio simples do Dy, um resultado acompanhado pelo aumento do dicroísmo linear. As linhas contínuas na figura 4.4 representam o melhor ajuste dos dados experimentais, de acordo com o modelo teórico descrito na seção 4.1. O parâmetro ϵ foi otimizado para o espectro de incidência rasante (polarização quase paralela à direção [111]), e os cálculos para as outras geometrias foram realizados sem a introdução de novos parâmetros.

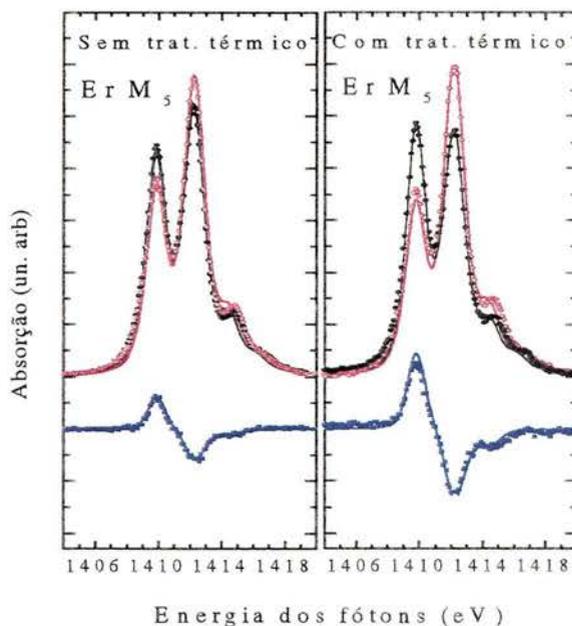


Figura 4.4. Espectros de absorção dependentes da polarização, na borda M_5 do Er, para uma camada sem tratamento térmico sobre Si(111) à temperatura ambiente (0.25 ML) e outra aquecida (0.1 ML, 550 °C, 1 min.). Círculos abertos: espectro com incidência normal ($q = \pm 1$). Círculos cheios: espectro com incidência rasante ($q = 0$). As curvas abaixo (quadrados cheios) são as diferenças entre incidência normal e rasante. As linhas contínuas são os melhores ajustes baseados em cálculos atômicos e no modelo do campo cristalino discutidos na seção 4.1. Para cada amostra, o parâmetro ϵ foi otimizado para o espectro de incidência rasante.

Uma dependência angular mais completa para uma camada sem tratamento térmico é mostrada na figura 4.5, onde as curvas de diferença são sempre determinadas em relação ao espectro de incidência rasante. O melhor ajuste dos espectros da figura 4.5 é obtido com $\epsilon = -0.30 \pm 0.02$ meV, e valores similares aplicam-se para todas as camadas sem tratamento térmico que estudamos. O ajuste para as camadas com tratamento térmico fornece um valor superior deste parâmetro, ou seja, $\epsilon = -0.45$ meV.

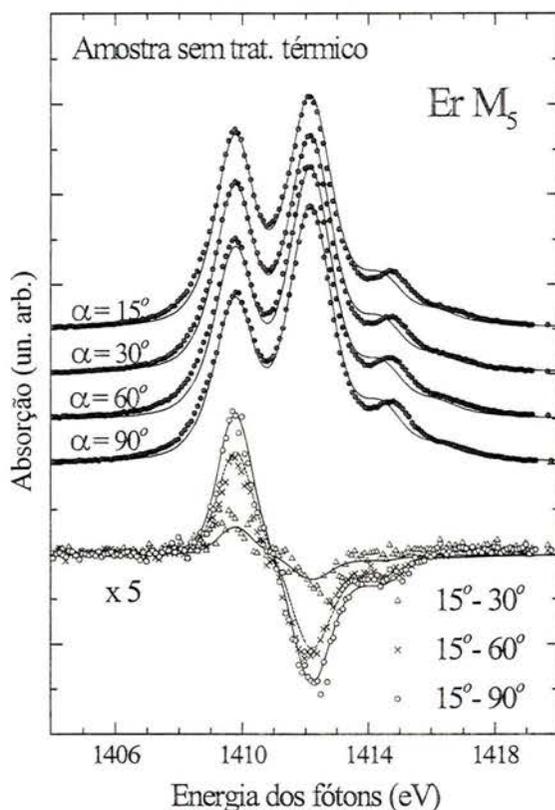


Figura 4.5. Dependência angular da borda M_5 do Er numa amostra com 0.25 ML de Er depositada sobre Si(111). α é o ângulo entre o vetor polarização e a normal à superfície da amostra (direção [111] do substrato). Os espectros de diferença são mostrados abaixo. As linhas contínuas são calculadas para a simetria $C_{\infty v}$, otimizando-se o parâmetro ϵ para o espectro com incidência rasante ($\epsilon = -0.30 \pm 0.02$).

Com a nossa hipótese de simetria $C_{\infty v}$, estes valores determinam completamente o esquema de níveis de energia dos íons da terra-rara, induzido pelo campo cristalino. O sinal negativo de ϵ , comum a todas as amostras que analisamos, indica que o nível ocupado de mais baixa energia é $|\pm 15/2\rangle$, correspondendo ao esquema da figura 4.3b. A separação total em energia dos níveis, ΔE_{total} , é de aproximadamente 19 e 25 ± 2 meV para as camadas sem e com tratamento térmico, respectivamente. O parâmetro B_2^0 , para a camada aquecida, vale -0.15 ± 0.01 meV. O parâmetro do campo cristalino correspondente, A_2^0 , é diretamente obtido da equação

(4.3), usando-se os valores tabelados [18] para o érbio, temos: $\alpha_J = 2.54 \times 10^{-3}$ e $\langle r^2 \rangle = 0,666 \alpha_0^2$, o que resulta em $A_2^0 = -88 \text{ meV } \alpha_0^{-2} \cong 10^3 \text{ K } \alpha_0^{-2}$ (α_0 sendo o raio de Bohr). Os valores correspondentes para as camadas sem tratamento térmico são: $A_2^0 \cong -0.10 \pm 0.01 \text{ meV}$ e $A_2^0 \cong -59 \text{ meV } \alpha_0^{-2}$. Complementando o estudo detalhado da dependência angular, realizamos medidas da dependência do dicroísmo com a temperatura, a fim de comprovar a validade do modelo com simetria $C_{\infty v}$, desde que estas medidas são muito sensíveis à energia relativa dos níveis. Contudo, a espectroscopia Auger mostrou claramente a contaminação (principalmente de oxigênio) das amostras após 2-3 horas, mesmo sob uma pressão de $5-7 \times 10^{-11}$ mbar.

A fim de obter-se resultados confiáveis, os dados analisados aqui foram todos coletados no máximo 1 hora após a preparação das amostras. Este é aproximadamente o tempo necessário para realizar-se uma medida detalhada da dependência angular numa dada temperatura. A figura 4.6 mostra um exemplo da sensibilidade do dicroísmo linear à contaminação: após 2 horas, o sinal de dicroísmo é reduzido cerca de 30%. Para uma dada amostra, medimos somente o espectro com incidência normal à temperatura ambiente e $T \cong 150 \pm 10 \text{ K}$: os valores obtidos para o parâmetro ϵ , determinado para os dois ajustes experimentais estão em acordo dentro de 5%.

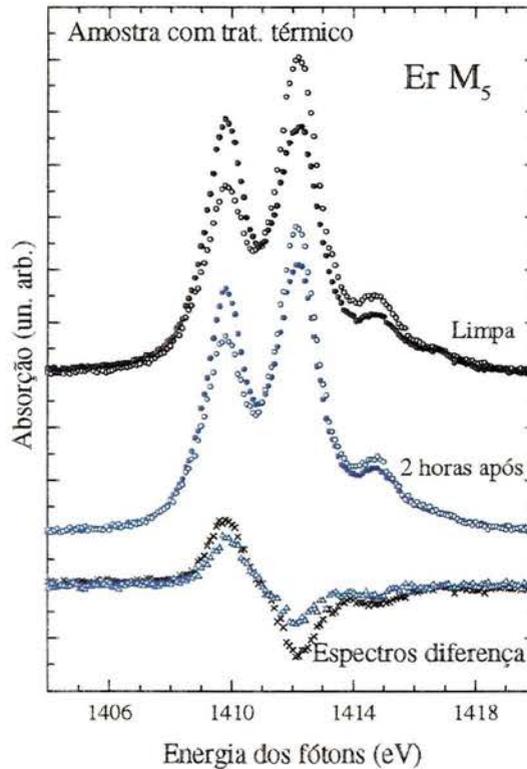


Figura 4.6. Efeito da contaminação sobre o dicroísmo linear: 0.1 ML Er/Si(111) medido imediatamente após a preparação (em cima) e 2 horas mais tarde (em baixo). Os espectros de diferença são mostrados abaixo (cruzes e triângulos, respectivamente).

4.3.2. Siliceto de érbio

Para a camada espessa de $\text{ErSi}_{1.7}$ descrita na seção 4.2, somente os dados de incidência normal podem ser usados, pois, como já foi visto para outras terras-raras e metais de transição [15,16,19] o TEY é afetado por uma forte saturação com a dependência angular. Uma camada espessa significa uma camada cuja espessura é grande comparada à profundidade de análise de XAS em TEY, estimada em poucas dezenas de Å.

Os dados coletados a $T=150, 300$ e 1000 K são mostrados na figura 4.7. O espectro a $T=1000$ K não se distingue do espectro não-polarizado, como esperado quando a temperatura é suficientemente alta para popular uniformemente todos os níveis do multipletto. O detalhe da figura 4.7 apresenta os espectros, calculados na simetria $C_{\infty v}$, que deram o melhor ajuste sobre toda a região de temperatura usada (os dados experimentais incluem 6 temperaturas entre 150 e 1000 K) O valor correspondente de ϵ é de aproximadamente -0.13 meV, fornecendo uma separação total $\Delta E_{total} \cong 7$ meV, $B_2^0 = -0.04$ meV e $A_2^0 = -25$ meV α_0^{-2} . Como já mencionado na seção 4.1, a simetria puramente axial é uma aproximação pior para o siliceto que para as camadas superficiais, sendo que o termo de segunda ordem ainda seria preponderante [12]. Um procedimento correto de ajuste deveria incluir todos os termos da equação (4.1), ou seja, 4 parâmetros livres ($A_2^0, A_4^0, A_6^0, A_6^6$). Entretanto, acreditamos que devido ao conjunto limitado de dados disponíveis, interações com 4 parâmetros não garantiriam resultados realísticos.

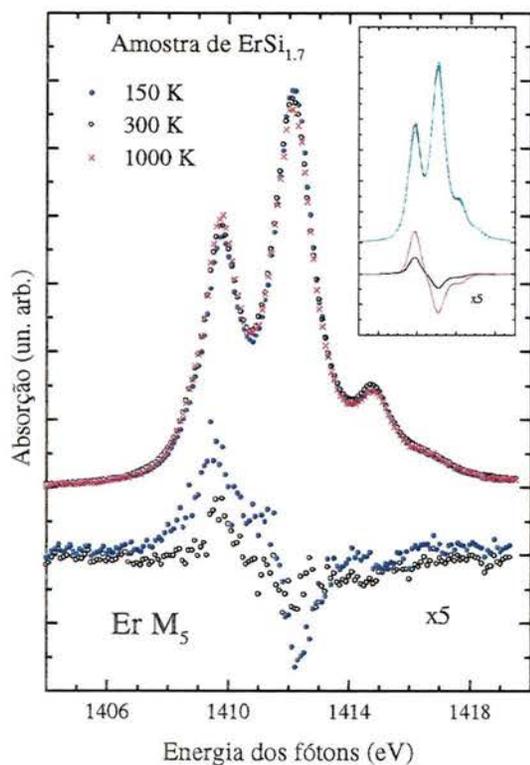


Figura 4.7. Dependência com a temperatura do espectro do Er na borda M_5 a incidência normal para uma camada espessa de siliceto de Er crescida sobre Si(111). As diferenças entre as temperaturas 1000-150 (círculos cheios) e 1000-300 (círculos abertos) são colocadas abaixo. O detalhe mostra os espectros correspondentes calculados para a simetria $C_{\infty v}$.

A separação do estado fundamental do Er^{3+} pelo campo cristalino no siliceto foi investigada por outras técnicas [20], incluindo-se medidas de espalhamento inelástico de nêutrons e magnetização. Os resultados tanto para amostras de volume como para filmes finos (300Å) podem ser explicados considerando-se, para B_2^0 , o valor de $-13 \mu\text{eV}$, um fator 3 vezes menor que o valor que determinamos a partir de medidas de dicroísmo linear. Uma possível origem desta discrepância é que nossas análises consideram somente o termo axial de segunda ordem, enquanto na ref. [20] os termos de quarta e sexta ordem também são incluídos. Estes termos são, contudo, no mínimo duas ordens de magnitude menores que B_2^0 . Uma outra possibilidade é que o dicroísmo linear medido em TEY é intrinsecamente sensível à superfície. Isto pode aumentar a contribuição superficial ao dicroísmo que, como mostrado anteriormente, fornece valores maiores para B_2^0 . Silicetos de terras-raras, entretanto, são normalmente terminados em Si, sendo que mesmo a camada mais externa de Er é equivalente às outras em termos de primeiros vizinhos.

A partir de nossos resultados, segue que as submonocamadas de Er sobre Si(111) deveriam apresentar anisotropia magnetocristalina grande, com a magnetização perpendicular favorecida. Isto vem do fato que, a $T=0$ K, somente o estado $|\pm 15/2\rangle$ está ocupado e ele não pode ser separado por um campo magnético agindo no plano da superfície da amostra, mas um campo ao longo da normal à superfície pode separá-lo em dois estados: $|-15/2\rangle$ e $|+15/2\rangle$, dando surgimento a um momento magnético de $9\mu_B$. Esta grande anisotropia será suavizada para temperaturas finitas, mas a magnetização perpendicular ainda permanecerá favorecida. As mesmas considerações aplicam-se para camadas epitaxiais de silicetos, de acordo com os resultados obtidos usando-se outras técnicas [20].

4.3.3. Comparação com as interfaces Dy/Si(111)

A influência do campo elétrico cristalino sobre o dicroísmo linear, nas bordas $M_{4,5}$ de terras-raras, foi primeiramente evidenciada para o caso de camadas de Dy sobre Si(111) [16]. Existem muitas similaridades entre Dy e Er: ambos são íons trivalentes pesados de terra-rara, e caracterizam-se pelo mesmo momento total, $J = 15/2$. Os seus silicetos correspondentes também apresentam semelhanças e, em particular, ambos crescem epitaxialmente sobre Si(111) e possuem a mesma vizinhança local para os íons de terra-rara. Contudo, os resultados de dicroísmo linear para camadas finas de Dy sobre Si(111) mostram uma dependência da polarização oposta àquela para o Er. Por exemplo, a componente $\Delta J = 0$ (pico central) é mais intensa quando o vetor polarização da luz é paralelo à superfície da amostra, ao contrário do que é observado para o Er (vide figuras 4.4 e 4.5). A partir disso, deduzimos que para o Dy, o esquema de níveis de energia induzido por campo cristalino caracteriza-se por um estado fundamental $|\pm 1/2\rangle$, como representado na figura 4.3a. Esta contradição aparente pode ser eliminada considerando-se o modelo teórico descrito na seção 4.1. Para o siliceto de Dy (9 elétrons $4f$ com a configuração de estado fundamental ${}^6H_{15/2}$) obtemos $B_2^0 = -0.11 \pm 0.01 \text{ meV}$. Considerando-se que para o Dy, $\langle r^2 \rangle = 0.762 a_0^{-2}$ e $\alpha_J = -6.35 \times 10^{-3}$, obtemos $A_2^0 = -21 \pm 2 \text{ meV } a_0^{-2}$, o que concorda muito bem ao valor determinado para o érbio ($A_2^0 = -25 \text{ meV } a_0^{-2}$). Notamos, também, que para a mesma vizinhança e, portanto, mesmos parâmetros do campo cristalino, Er^{3+} e Dy^{3+} apresentam o esquema de subníveis de energia invertido, com os estados

fundamentais representados por $|\pm 15/2\rangle$ e $|\pm 1/2\rangle$, respectivamente. Isto está relacionado ao sinal oposto do fator de Stevens, α_J , para os dois íons. Uma vez apresentado desta maneira o resultado parece óbvio, entretanto queremos ressaltar a sua importância no sentido de dar o suporte experimental para a dependência da absorção com a polarização originada pelo campo cristalino, e também associar o esquema de níveis perturbados com o dicroísmo de íons de terras-raras.

4.4. Conclusões

Medimos o espectro de absorção $3d$ do érbio para várias interfaces Er/Si, usando fótons linearmente polarizados. Grandes variações ocorrem em função do ângulo entre o vetor polarização e a normal à superfície da amostra (direção [111] do substrato de Si). Não observamos dependência com a espessura no regime de submonocamadas, enquanto o tratamento térmico tem efeitos importantes sobre o dicroísmo. Interpretamos os resultados experimentais considerando-se a separação do estado fundamental do íon livre, $^4I_{15/2}$, induzido por um campo cristalino de simetria axial. Neste contexto, determinamos que o nível energético mais baixo é de caráter $|\pm 15/2\rangle$, com uma separação total de 25 meV e o parâmetro B_2^0 vale -0.15 meV. Baseando-se nestes resultados, esperamos que submonocamadas de Er sobre Si(111) possuam uma grande anisotropia magnetocristalina, com magnetização perpendicular à superfície favorecida. Isto segue do fato que, a $T=0$ K, somente o estado $|\pm 15/2\rangle$ está ocupado, assim ele não pode ser separado por um campo magnético agindo no plano da superfície, enquanto um campo ao longo da normal à superfície pode separá-lo em dois estados, $|-15/2\rangle$ e $|+15/2\rangle$, dando surgimento a um momento magnético de $9\mu_B$. Esta anisotropia grande será suavizada a temperaturas finitas, mas a magnetização perpendicular continuará favorecida. A mesma consideração aplica-se a camadas epitaxiais de siliceto, de acordo com os resultados obtidos por outras técnicas [20].

Também observamos o dicroísmo linear em uma camada espessa de $\text{ErSi}_{1.7}$ crescida epitaxialmente sobre Si. Analisando-se estes resultados, sob a mesma hipótese do campo elétrico cristalino axial, determinamos uma separação em energia muito menor ($\Delta E_{total} \cong 7$ meV). Comparamos isso com uma camada de siliceto de Dy, onde (para a mesma vizinhança) um esquema de níveis de energia inverso, com o estado fundamental de caráter $|\pm 1/2\rangle$ é determinado. O comportamento diverso, dos dois íons de terra-rara, está relacionado aos sinais opostos dos fatores de Stevens de segunda ordem. O valor para o parâmetro do campo cristalino, A_2^0 , obtido a partir do dicroísmo linear para os dois silicetos de terras-raras apresentam um acordo muito bom.

A aplicação do dicroísmo linear na região de raios-X moles para estudar efeitos do campo cristalino apresenta duas peculiaridades que transformam-se, para certos sistemas, em grandes vantagens: a alta sensibilidade para quantidades pequenas de material e a seletividade ao elemento químico. Complementando o caso de submonocamadas apresentado aqui, esta técnica pode também ser aplicada ao estudo de camadas enterradas e sistemas com vários componentes.

Referências

- [1] B.T. Thole, G. van der Laan, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **55**, 2086 (1985); J.B. Goedkoop, B.T. Thole, G. van der Laan, G.A. Sawatzky, F.M.F. deGroot, J.C. Fuggle, Phys. Rev. B **37**, 2086 (1988);
- [2] M. Sacchi et al., Phys. Rev. B **43**, 1276 (1991); Appl. Surf. Sci., **56-58**, 1 (1992);
- [3] J.B. Goedkoop, *X-ray Dichroism of Rare Earth Materials*, tese de doutoramento, Universidade de Nijmegen (1989);
- [4] P. Carra, H. König, B.T. Thole, M. Altarelli, Physica B **192**, 182 (1993);
- [5] F.P. Netzer, J. Phys. Condens. Matter **7**, 991 (1995);
- [6] K.N. Tu, R.D. Thompson, B.Y. Tsaur, Appl. Phys. Lett. **38**, 626 (1981);
- [7] J.A. Knapp, S.T. Picraux, Appl. Phys. Lett. **48**, 466 (1986);
- [8] J. Vogel, *Magnetic and Crystal Field Effects in thin Transition Metal and Rare Earth Overlayers: an X-ray Dichroism Study*, tese de doutoramento, Universidade de Nijmegen (1994);
- [9] B.T. Thole, G. van der Laan, J.C. Fuggle, G.A. Sawatzky, R.C. Karnatak, J.-M. Esteve, Phys. Rev. B **32**, 5107 (1985);
- [10] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley (1981);
- [11] As linhas mostradas na fig. 4.1 foram calculadas a partir do modelo discutido na ref. 10, usando um programa desenvolvido nas Universidades de Groningen e Nijmegen (Holanda) por B.T. Thole, B.G. Searle, J.B. Goedkoop e R.J.H. Kappert;
- [12] M.T. Hutchings, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, editado por H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic, New York, vol. 16, p. 227 (1964);
- [13] I. Peschel, P. Fulde, Z. Phys. **259**, 145 (1973);
- [14] F. Arnaud d'Avitaya, A. Perio, J.-C. Oberlin, Y. Campidelli, J.A. Chroboczek, Appl. Phys. Lett. **54**, 2198 (1989);
- [15] O. Sakho, M. Sacchi, F. Sirotti, G. Rossi, Phys. Rev. B **47**, 3797 (1993);
- [16] J. Vogel, M. Sacchi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 181 (1994);
- [17] R.J.H. Kappert, J. Vogel, M. Sacchi, J.C. Fuggle, Phys. Rev. B **48**, 2711 (1993);

- 18] P. Fulde, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, editado por K.A. Gschneidner Jr. e L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, Vol. 2, cap. 17, p. 295 (1979);
- 19] G. van der Laan, B.T. Thole, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **46**, 123 (1988);
- 20] J.A. Chroboczek, A. Briggs, W. Joss, S. Auffret, J. Pierre, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 790 (1991).

5. Experimentos de absorção de raios-X moles no modo transmissão.

Nos últimos 10 anos, a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) tem aumentado sua faixa de aplicação a fim de incluir o magnetismo e, em geral, a investigação de propriedades do estado fundamental na escala de baixas energias (1meV-1eV). Muito trabalho tem sido dedicado ao estudo do ferromagnetismo [1-3], anti-ferromagnetismo [4] e efeitos do campo cristalino [5] usando-se esta técnica. Materiais magnéticos de interesse prático sistematicamente incluem terras-raras (TR) e/ou metais de transição (MT), e é com estes elementos que realiza-se grande parte do trabalho nesta área. A fim de investigar as propriedades magnéticas usando-se absorção, é preferível envolver nas transições os estados eletrônicos que estão diretamente relacionados a estas propriedades, ou seja, os níveis $4f$ para terras-raras e $3d$ para metais de transição. Devido às regras de seleção dipolares para absorção de fótons, estes estados finais são atingidos com mais alta probabilidade quando temos no início um estado de caroço com simetria d e p , respectivamente. Todas as transições correspondentes caem na faixa de raios-X moles (100-2000 eV). O interesse nesta faixa de energia é evidente quando consideramos que em Fe, por exemplo, os efeitos magnéticos sobre a absorção são menores que 0.1% na borda $1s$ [6], mas aproximadamente 20% nas bordas $2p$ [7].

Os esquemas de detecção para absorção de raios-X moles são essencialmente os mesmos que para raios-X duros ($> 5\text{keV}$), mas têm uma frequência inversa de aplicação: rendimento total de elétrons (TEY) é de longe o mais usado, fluorescência (FY) tem algumas aplicações [8], mas o modo transmissão é quase nunca usado. Recentemente, o modo transmissão voltou a ter interesse devido a várias razões práticas. Do ponto de vista técnico, atualmente abriram-se novas oportunidades em termos de fontes de luz (em particular, a radiação síncrotron), preparação de amostras, detectores, etc. Entre algumas razões que despertaram interesse neste esquema de detecção podemos citar: (i) o modo transmissão fornece espectros aceitáveis e adequados para análise, mesmo quando quantidades pequenas de material são usadas, permitindo-se, assim, o estudo de amostras altamente diluídas; (ii) quando consideramos amostras muito absorventes e espessas, as medidas de TEY apresentam problemas de saturação dependente do ângulo, que resultam em espectros com formas distorcidas. Mesmo para incidência normal, situação em que o feixe atinge a profundidade máxima em relação à superfície e, portanto, a saturação deveria desaparecer, ainda observamos distorções no espectro de TEY, fato que não ocorre em transmissão; (iii) a sensibilidade às propriedades de volume do material é uma característica intrínseca do modo transmissão, já que o feixe atravessa toda a amostra, sendo possível mesmo para camadas relativamente grossas (100-500Å). A interpretação dos resultados não é influenciada por efeitos de superfície e nem necessita de correções complexas. Em transmissão, apenas fótons são envolvidos no processo de absorção, assim, esta técnica é adequada para experimentos onde campos magnéticos são aplicados na amostra, como, por exemplo, o dicroísmo circular magnético.

Neste capítulo empregamos a detecção no modo transmissão no estudo de terras-raras e metais de transição. Primeiramente, determinamos o coeficiente de absorção absoluto de algumas terras-raras (Gd, Dy, Ho e Er) na região das bordas $M_{4,5}$. Parte destes resultados serão utilizados posteriormente para o cálculo de espectros de refletividade com dependência angular (capítulo 6). Além disso, mostramos a viabilidade da transmissão em experimentos de dicroísmo circular e linear magnético, usando para isso camadas de níquel.

5. Experimentos de absorção de raios-X moles no modo transmissão.

Nos últimos 10 anos, a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) tem aumentado sua faixa de aplicação a fim de incluir o magnetismo e, em geral, a investigação de propriedades do estado fundamental na escala de baixas energias (1meV-1eV). Muito trabalho tem sido dedicado ao estudo do ferromagnetismo [1-3], anti-ferromagnetismo [4] e efeitos do campo cristalino [5] usando-se esta técnica. Materiais magnéticos de interesse prático sistematicamente incluem terras-raras (TR) e/ou metais de transição (MT), e é com estes elementos que realiza-se grande parte do trabalho nesta área. A fim de investigar as propriedades magnéticas usando-se absorção, é preferível envolver nas transições os estados eletrônicos que estão diretamente relacionados a estas propriedades, ou seja, os níveis $4f$ para terras-raras e $3d$ para metais de transição. Devido às regras de seleção dipolares para absorção de fótons, estes estados finais são atingidos com mais alta probabilidade quando temos no início um estado de caroço com simetria d e p , respectivamente. Todas as transições correspondentes caem na faixa de raios-X moles (100-2000 eV). O interesse nesta faixa de energia é evidente quando consideramos que em Fe, por exemplo, os efeitos magnéticos sobre a absorção são menores que 0.1% na borda $1s$ [6], mas aproximadamente 20% nas bordas $2p$ [7].

Os esquemas de detecção para absorção de raios-X moles são essencialmente os mesmos que para raios-X duros ($> 5\text{keV}$), mas têm uma frequência inversa de aplicação: rendimento total de elétrons (TEY) é de longe o mais usado, fluorescência (FY) tem algumas aplicações [8], mas o modo transmissão é quase nunca usado. Recentemente, o modo transmissão voltou a ter interesse devido a várias razões práticas. Do ponto de vista técnico, atualmente abriram-se novas oportunidades em termos de fontes de luz (em particular, a radiação síncrotron), preparação de amostras, detectores, etc. Entre algumas razões que despertaram interesse neste esquema de detecção podemos citar: (i) o modo transmissão fornece espectros aceitáveis e adequados para análise, mesmo quando quantidades pequenas de material são usadas, permitindo-se, assim, o estudo de amostras altamente diluídas; (ii) quando consideramos amostras muito absorventes e espessas, as medidas de TEY apresentam problemas de saturação dependente do ângulo, que resultam em espectros com formas distorcidas. Mesmo para incidência normal, situação em que o feixe atinge a profundidade máxima em relação à superfície e, portanto, a saturação deveria desaparecer, ainda observamos distorções no espectro de TEY, fato que não ocorre em transmissão; (iii) a sensibilidade às propriedades de volume do material é uma característica intrínseca do modo transmissão, já que o feixe atravessa toda a amostra, sendo possível mesmo para camadas relativamente grossas (100-500Å). A interpretação dos resultados não é influenciada por efeitos de superfície e nem necessita de correções complexas. Em transmissão, apenas fótons são envolvidos no processo de absorção, assim, esta técnica é adequada para experimentos onde campos magnéticos são aplicados na amostra, como, por exemplo, o dicroísmo circular magnético.

Neste capítulo empregamos a detecção no modo transmissão no estudo de terras-raras e metais de transição. Primeiramente, determinamos o coeficiente de absorção absoluto de algumas terras-raras (Gd, Dy, Ho e Er) na região das bordas $M_{4,5}$. Parte destes resultados serão utilizados posteriormente para o cálculo de espectros de refletividade com dependência angular (capítulo 6). Além disso, mostramos a viabilidade da transmissão em experimentos de dicroísmo circular e linear magnético, usando para isso camadas de níquel.

5.1. Medida do coeficiente de absorção de terras-raras nas bordas $M_{4,5}$

A detecção no modo transmissão possui duas características importantes: sua sensibilidade ao volume da amostra e sua capacidade de medir valores absolutos do coeficiente de absorção. Assim, neste trabalho obtemos as curvas experimentais da seção de choque de absorção nas bordas $M_{4,5}$ (excitações $3d \rightarrow 4f$) de algumas TR (Gd, Dy, Ho e Er) e avaliamos o máximo limite de diluição para esta técnica, a fim de definir melhor o tipo de amostras que podem ser analisadas. Comparamos, também, esses resultados com cálculos atômicos da seção de choque e com os espectros medidos por TEY. Os valores obtidos serão utilizados posteriormente na análise Kramers-Kronig dos experimentos de refletividade.

5.1.1. Detalhes experimentais

Usamos para as medidas de transmissão um substrato de mylar com $3.7\mu\text{m}$ de espessura. Sua transmissão na faixa de energia usada variou de 35% (1100 eV) a 55% (1500 eV). O procedimento de preparação das amostras e o sistema de medidas está descrito no capítulo 3. Preparamos camadas de TR com espessuras entre 2 a 400\AA , sendo que camadas mais espessas são obtidas pela evaporação subsequente sobre o mesmo substrato, e um novo substrato de mylar foi usado para cada TR. A melhor resolução instrumental do monocromador é de ≈ 3000 , mas a maioria dos espectros de transmissão foram coletados com as fendas verticais mais abertas, degradando, assim, a resolução para ≈ 2000 . A intensidade do feixe transmitido foi medida por um fotodiodo de Si com cobertura de alumínio e de grande área ativa. O diodo operou no modo fotovoltaico, fornecendo uma carga de $\approx (5-6) \times 10^{-5}$ pC por fóton absorvido na região ativa. Medidas de TEY foram feitas simultaneamente e, para tanto, usamos um channeltron operando em contagem de pulso. Foram medidas as seguintes TR: Gd, Dy, Ho e Er, preparadas por evaporação e a espessura da camada foi avaliada usando-se uma balança de quartzo.

5.1.2. Resultados e análises

Dados de transmissão

Para cada TR, os espectros relacionando espessuras de camadas diferentes foram normalizados para o espectro do mylar na região antes da borda de absorção. Este procedimento implica que desprezamos a absorção da TR em relação ao substrato na região fora da ressonância, o que é razoável considerando-se a espessura relativa das duas: mesmo levando-se em conta que os íons de TR absorvem mais fortemente que o mylar por um fator de aproximadamente 10 [9], a correção para a absorção na região antes da borda ainda seria de apenas 1% para as camadas mais espessas que consideramos. A figura 5.1 mostra o conjunto de espectros para cada TR com diferentes espessuras das camadas, alinhados antes das bordas com o espectro do mylar limpo medido antes das deposições, assim, obtemos uma normalização em relação à intensidade do feixe. Dividindo-se cada espectro pelo do mylar temos as curvas de transmissão, I/I_0 , que são mostradas na figura 5.2, e os correspondentes espectros de absorbância, $\mu t = \ln(I_0/I)$, estão na figura 5.3, onde μ é o coeficiente de absorção linear.

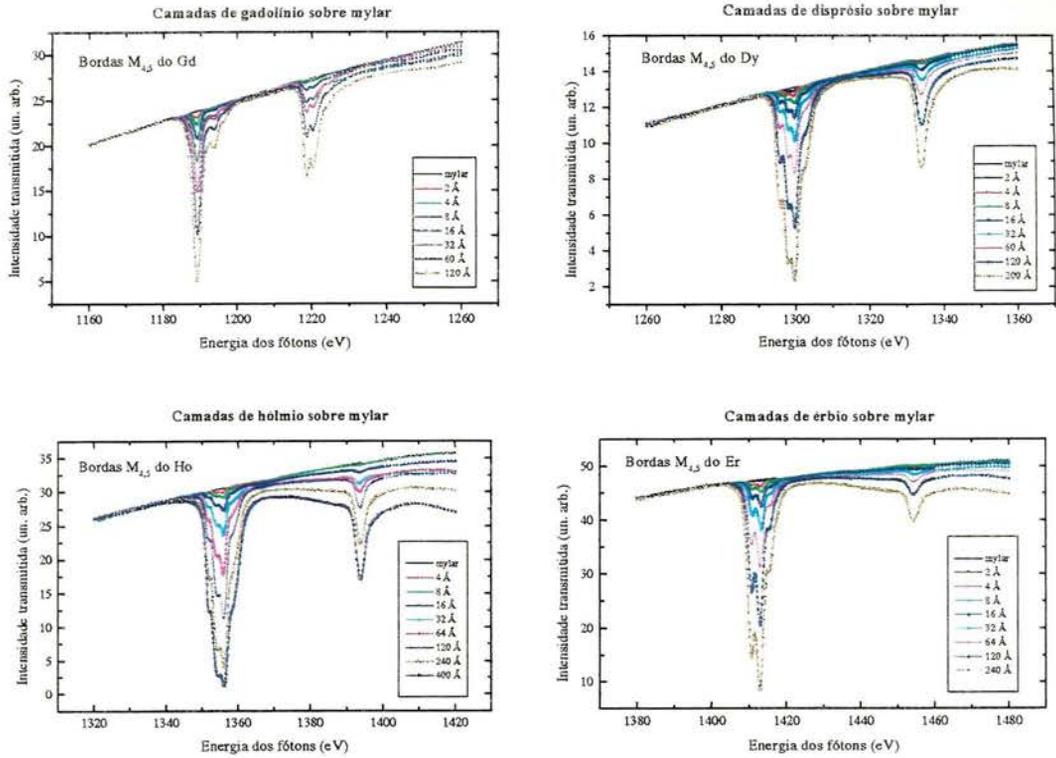


Figura 5.1. Intensidade transmitida através de camadas de terras-raras com espessuras diferentes.

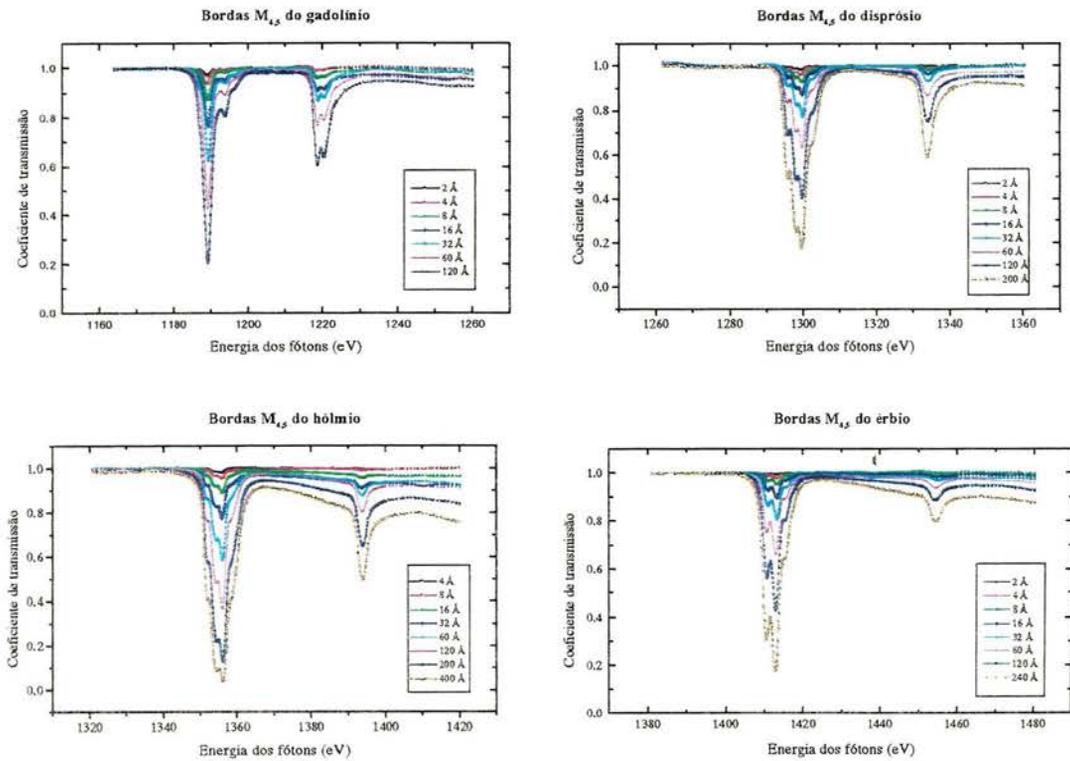


Figura 5.2. Coeficiente de transmissão (I/I_0) de camadas de terras-raras com espessuras diferentes.

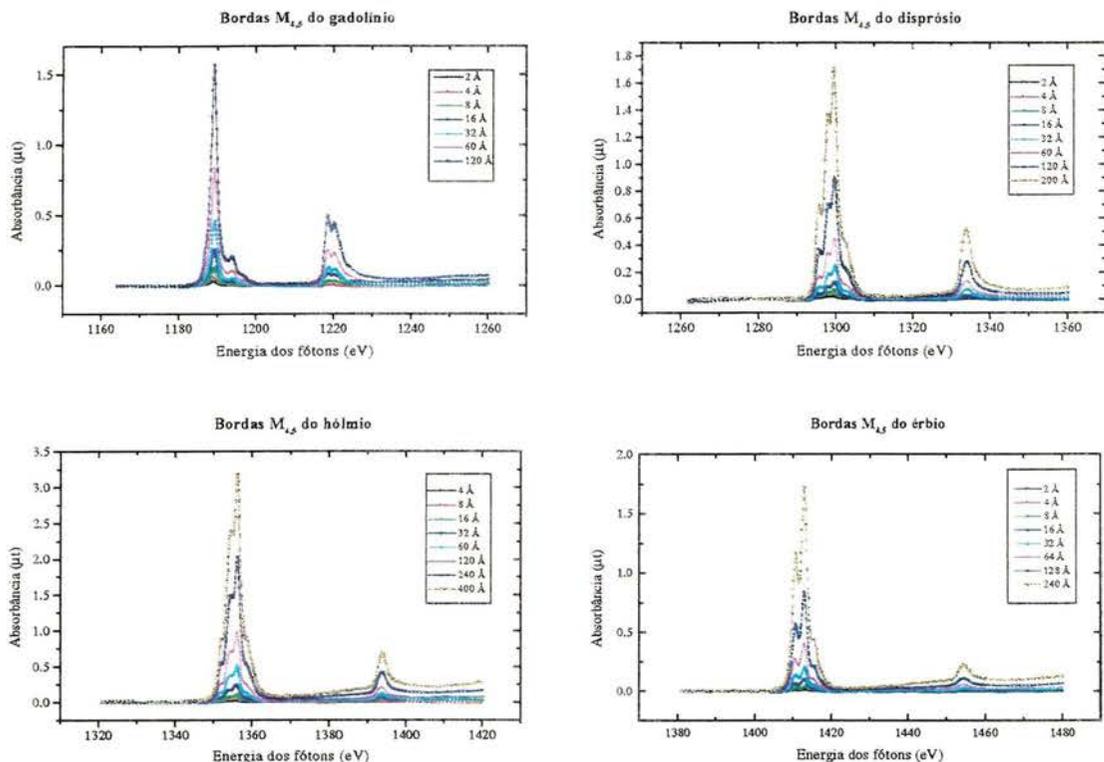


Figura 5.3. Curvas de absorvância ($\mu\text{t}=\ln(I_0/I)$) derivadas a partir dos espectros da fig. 5.2.

A fim de obtermos valores absolutos para μ , dividimos as curvas da figura 5.3 pela espessura nominal de cada filme, que é medida pela balança de quartzo, corrigida pela geometria da evaporação. Os dados referentes a espessuras diferentes fornecem valores similares para o coeficiente de absorção, como pode ser visto na figura 5.4. A figura 5.5 mostra os valores de absorvância obtidos para diferentes camadas, no máximo da borda M_5 . Também são mostradas as retas (passando pela origem) que fornecem o melhor ajuste dos dados de absorvância. O espalhamento dos valores é bastante pequeno, confirmando que estamos no limite de linearidade do processo de absorção. Observamos que para espessuras pequenas existe um desvio desse comportamento linear, portanto não usamos as camadas de 2 a 8 Å para determinar o coeficiente de absorção. Esse desvio pode estar ligado ao fato que para coberturas de monocamadas ou submonocamadas, nem toda a superfície da amostra está preenchida com o elemento absorvedor, existindo alguns "buracos" causa a perda de homogeneidade da região iluminada. Isso faz com que a lei $\mu\text{t}=\ln(I_0/I)$ não seja mais válida e, então μt é simplesmente igual a I/I_0 .

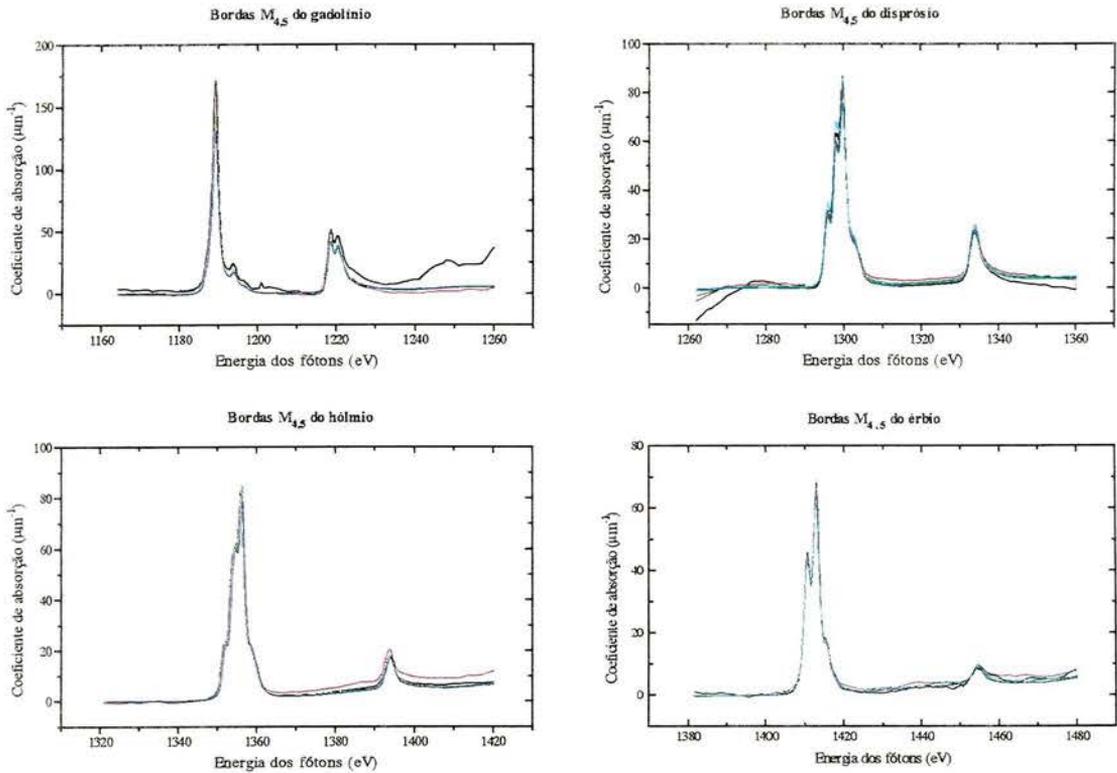


Figura 5.4. Coeficiente de absorção das TR derivados da fig. 5.3 considerando-se algumas espessuras de camadas.

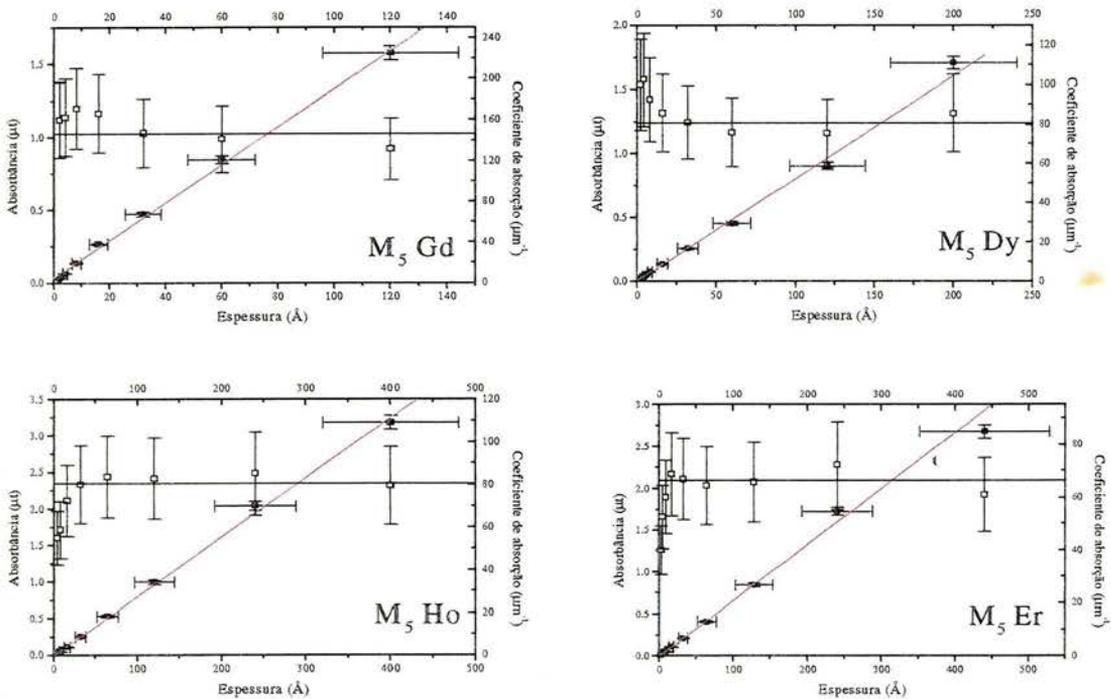


Figura 5.5. Pontos cheios: absorvância no máximo da borda M_5 ; a reta é o melhor ajuste da forma $y=mx$. Pontos abertos: coeficiente de absorção linear obtido dividindo-se a absorvância pela espessura da camada. A linha horizontal corresponde ao valor médio para $t > 8 \text{ \AA}$.

O conjunto das curvas $\mu(E)$ para Gd, Dy, Ho e Er é apresentado na figura 5.6. Cada espectro é a média das curvas $\mu(E)$ para camadas entre 16Å e a máxima espessura. Levando-se em conta a densidade atômica de cada elemento obtemos as seções de choque de absorção, que são comparadas com cálculos atômicos [10].

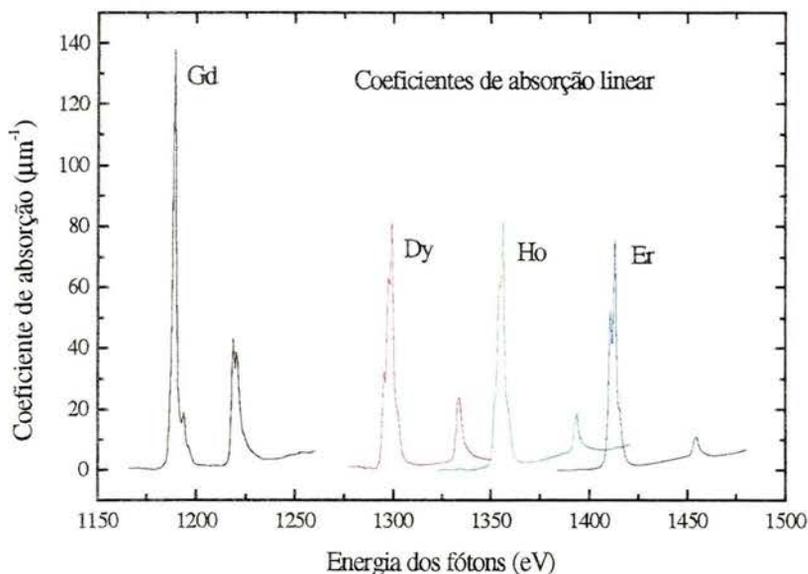


Figura 5.6. Coeficientes de absorção linear para Gd, Dy, Ho e Er nas bordas $M_{4,5}$. As curvas são uma média sobre as espessuras de 8 a 200Å (8-120Å para Gd).

Um outro parâmetro que é usado para caracterizar o processo de absorção é o comprimento de absorção, $\lambda = \mu^{-1}$, correspondendo à distância no interior da amostra para a qual a intensidade do feixe é reduzida a e^{-1} do seu valor inicial. Na figura 5.7 temos as curvas de $\lambda(E)$ para as terras-raras consideradas, onde a borda M_5 é mostrada em detalhe. No caso do Dy, o valor mínimo para λ de $\approx 121\text{Å}$ compara-se muito bem com uma estimativa indireta obtida por medidas de dependência angular da saturação em TEY, cujo valor é de $125 \pm 25\text{Å}$ [11].

Para resumir os resultados obtidos, colocamos na tabela I o comprimento de absorção mínimo nas bordas M_5 das terras-raras consideradas, juntamente com os correspondentes valores teóricos calculados por Thole e colaboradores [10]. Os erros considerados, em conexão com a figura 5.5, são devidos a pelo menos três fatores:

(1) Homogeneidade das amostras. Certamente não temos garantia que nossos filmes são crescidos camada por camada, e de qualquer forma, uma espessura de 2Å não corresponde a uma camada completa. Sabemos que um importante requisito para medidas de transmissão é a homogeneidade da amostra sobre toda a região iluminada, e a falta disso pode afetar severamente as curvas de absorção obtidas;

(2) Incerteza na medida da espessura. A reprodutibilidade no valor da espessura é de $\pm 20\%$, e isto certamente afeta os dados normalizados pela espessura. Nós não avaliamos erros sistemáticos para a calibração da balança de quartzo, correções de geometria, etc., mas esses erros somente afetariam os valores absolutos e não o espalhamento em torno do valor médio;

(3) Erros no alinhamento dos espectros para normalização. O primeiro passo para a interpretação dos resultados é alinhar, antes da borda M_5 todos os espectros de transmissão com aquele obtido para o mylar limpo, assim obtemos uma normalização em relação à intensidade do feixe que incide sobre a amostra. Este procedimento é feito visualmente e muitas vezes os espectros não se sobrepõem perfeitamente, surgindo este erro;

O erro que consideramos para a espessura é de $\pm 20\%$, levando-se em conta o item (2) descrito acima, e o erro proveniente da diferença no alinhamento de vários espectros superpostos, tomados em tempos diferentes, para uma mesma espessura é de $\pm 3\%$. Todas estas fontes de incerteza podem, em princípio, ser melhoradas, mas se excluimos as camadas mais finas (2-8Å), a dispersão dos resultados é melhor que as nossas expectativas, sendo menor àquela que esperaríamos considerando-se somente o ponto (2) descrito acima.

	Gd	Dy	Ho	Er
λ_{\min} experim.	65 ± 6	121 ± 9	128 ± 14	130 ± 15
λ_{\min} teórico	62	121	107	114

Tabela I. Valores experimentais e teóricos para o comprimento mínimo de absorção (em Å) nas bordas M_5 do Gd, Dy, Ho e Er. Os cálculos são tomados da ref. [10].

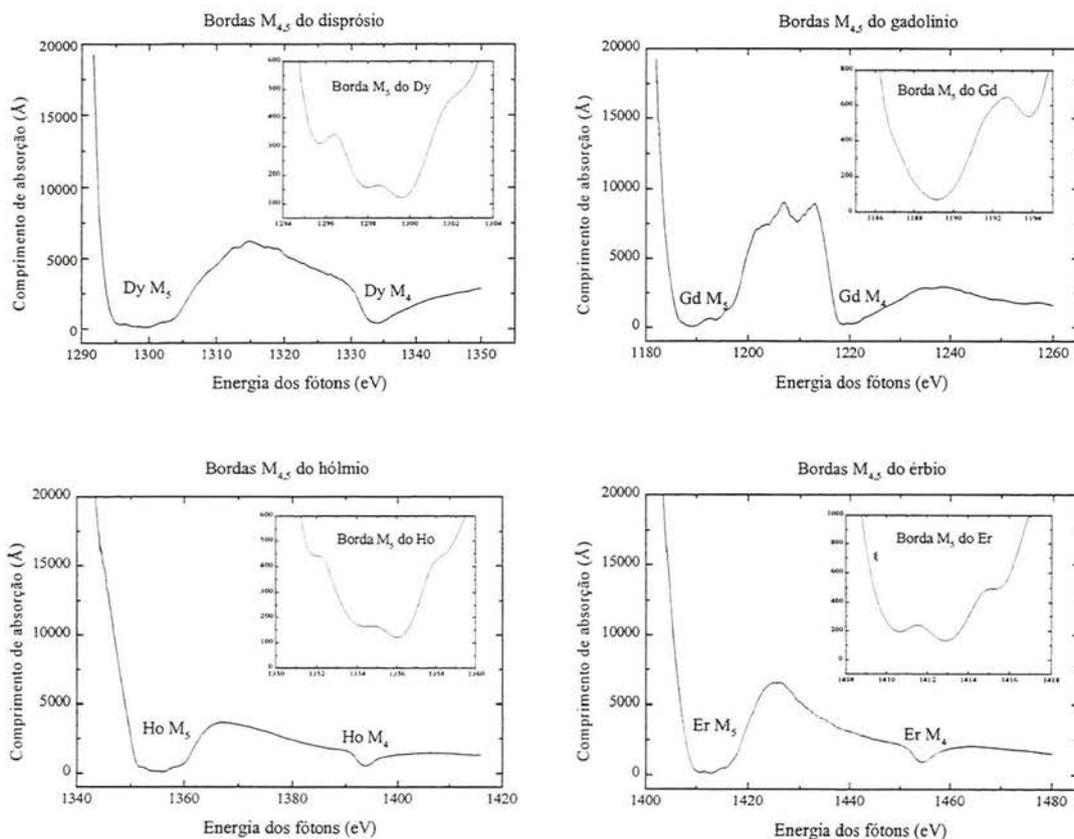


Figura 5.7. Comprimento de atenuação das terras-raras nas bordas $M_{4,5}$. O detalhe mostra a borda M_5 .

Comparação entre transmissão e TEY

Para todas as terras-raras e espessuras consideradas neste trabalho tomamos, no mínimo, uma varredura medindo-se, simultaneamente, o espectro de TEY e de transmissão. Neste caso usamos um feixe de fótons com dimensões bastante reduzidas (tipicamente 0.2-0.5 mm na horizontal e 0.25 mm na vertical) a fim de conservar a taxa máxima de contagem ($\approx 3 \times 10^4$ cps) abaixo do limite de saturação do channeltron ($\approx 10^5$ cps). Como consequência, os espectros de transmissão correspondentes são mais ruidosos que os mostrados até agora, especialmente para as espessuras menores.

Na figura 5.8 temos o caso de uma camada de 60Å de Gd, mostrando um bom acordo geral entre as duas curvas. Contudo, se olharmos a borda M_5 com mais detalhe, vemos um resultado sistemático e de alguma maneira surpreendente: os picos mais intensos mostram-se mais largos em TEY que em transmissão. Ou melhor: se os espectros são normalizados para as estruturas de baixa intensidade, aquelas mais intensas aparecem, em TEY, diminuídas em relação à transmissão. Considerando-se que os dois conjuntos de dados provêm dos mesmos fótons de entrada, este resultado não pode ser associado à resolução em energia. Isto deve ser atribuído a efeitos de saturação e pode ser interpretado da mesma maneira que para efeitos de saturação com dependência angular em terras-raras [10-12] e Ni [13]. De acordo com o modelo proposto nestes estudos, TEY é proporcional ao coeficiente de absorção somente no limite $\lambda \gg d$, onde d é a profundidade de escape dos elétrons. Já foi mostrado, anteriormente, que variando-se o ângulo de incidência em relação à normal (isto é, reduzindo-se o comprimento de absorção efetivo ao longo da normal) o efeito de saturação induzido nas linhas principais chega a 30%. A comparação entre TEY e transmissão para os nossos dados sugerem que mesmo para incidência normal a razão λ/d ($\approx 5-10$ para nossas amostras) não é grande o suficiente para evitar saturação, como já foi verificado, anteriormente, em experimentos com Ce [14]. Também comparamos os espectros de TEY para $t \leq d$ (2-8Å) e $t > d$ (60-200Å): relativamente a camadas finas, as camadas espessas sempre mostram alguma saturação (5-10%) no pico principal. Isto suporta nossa interpretação, pois não deveria ocorrer saturação para $t \leq d$, mas observamos que mesmo para camadas finas a "saturação" com respeito à transmissão não é completamente removida. Para esta diferença temos, no momento, somente supostas explicações: (i) a linearidade do channeltron no modo de contagem de pulso não é garantida mesmo para taxas de contagem baixas, como usado em nosso experimento; e (ii) para camadas metálicas muito finas sobre um substrato isolante pode existir uma leve redução na intensidade do pico principal devido a efeitos eletrostáticos.

5.1.3. Discussões e conclusões

Seções de choque

Os resultados das medidas de XAS no modo transmissão podem ser usados para avaliar, diretamente, as seções de choque na ressonância $M_{4,5}$ das terras-raras consideradas. Estas medidas podem ser comparadas com cálculos atômicos da seção de choque realizados por Thole e colaboradores [10] considerando-se as transições $3d \rightarrow 4f$. Um exemplo está mostrado na figura 5.9, onde a seção de choque de absorção derivada das medidas de transmissão (para 120Å de Er) é comparada com o cálculo atômico para o estado fundamental, $I_{15/2}$, do íon de Er^{3+} . Isto é feito incluindo-se no espectro calculado alargamentos devido ao tempo de vida, que é dependente de ΔJ , ($2\Gamma=0.5, 0.35$ e 0.30 eV para $\Delta J=-1, 0$ e 1 , respectivamente) [15] e o alargamento gaussiano experimental ($2\sigma=0.4$ eV). A escala de energia foi ajustada por um fator multiplicativo de

1.0056. O acréscimo de intensidade no espectro experimental acima de 1435 eV está relacionado às transições dos níveis de caroço $3d$ para outros estados finais diferentes de $4f$, as quais não são levadas em conta nos cálculos. O acordo entre teoria e experimento está dentro de 15%, como mostrado na figura 5.9.

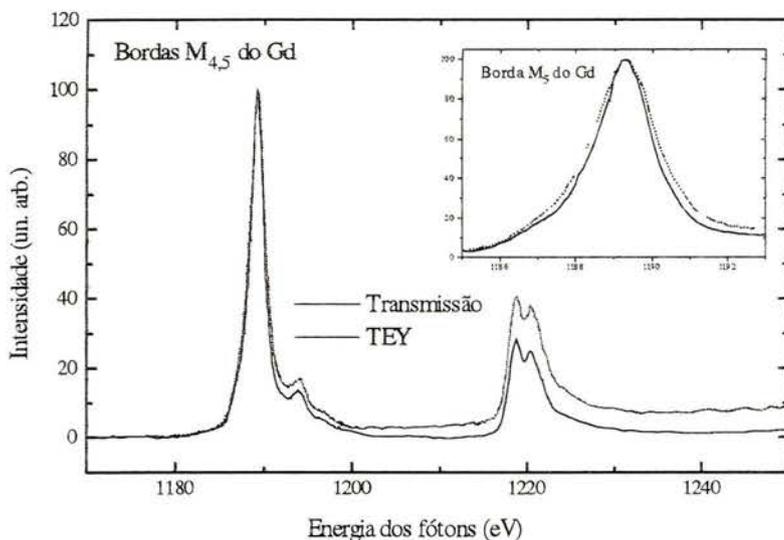


Figura 5.8. Comparação entre transmissão e TEY derivada das curvas de absorção para uma camada de 60Å de Gd. Os espectros estão normalizados entre 0 e 100. O detalhe mostra a borda M_5 , com o pico mais largo para TEY.

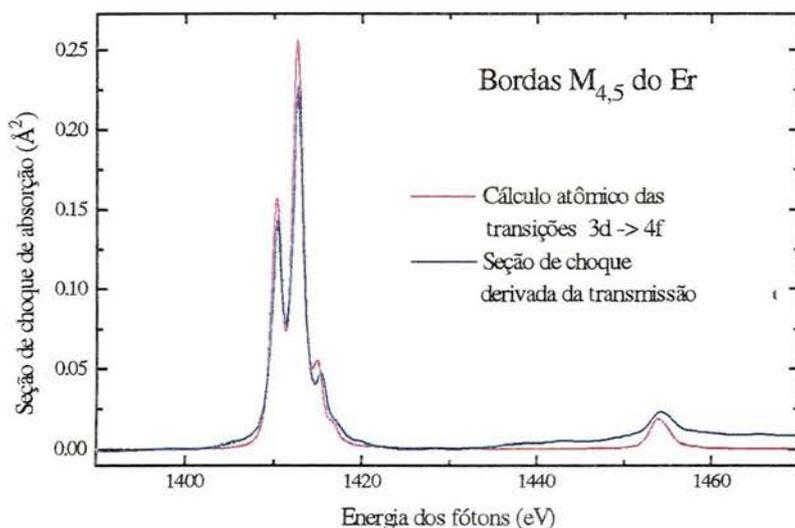


Figura 5.9. A linha contínua é a seção de choque de absorção (em Å^2 por átomo) derivada das medidas de transmissão sobre uma camada de 120Å de Er. A linha tracejada corresponde ao cálculo atômico considerando-se as transições $3d \rightarrow 4f$ para o estado fundamental, I_{152} , do íon Er^{3+} .

Comprimento de atenuação

As curvas $\lambda(E)$ não contém nenhuma informação extra em relação à seção de choque, mas existem algumas vantagens práticas em mostrá-las explicitamente nas situações onde XAS é medido por métodos indiretos. Elas fornecem diretamente um limite superior para a profundidade de medida em função da energia dos fótons: isto pode ser útil na análise de dados de amostras que não são homogêneas na direção de propagação do feixe. Como exemplo, temos as multicamadas e as camadas enterradas analisadas por FY, que é uma técnica que possui grande profundidade de medida. De qualquer maneira, dado um certo esquema de detecção com profundidade de medida d , podemos facilmente estimar a partir da curva $\lambda(E)$ se ocorrerá saturação verificando-se sua dependência angular e, eventualmente, corrigi-la.

Limite de diluição

Na figura 5.10 são mostradas as curvas de transmissão para 2, 4 e 8 Å de Gd. Sem considerar os problemas de homogeneidade, os dados para as camadas de 4 e 8 Å têm uma estatística aceitável, e mesmo o resultado para 2 Å não é tão ruim, levando-se em conta que o tempo de aquisição típico é de aproximadamente 20 minutos por espectro. Se os íons de terra-rara, em vez de localizados na superfície do substrato, estivessem distribuídos homogeneamente em seu volume, estas espessuras corresponderiam a concentrações equivalentes a 10^{18} - 10^{19} átomos por cm^3 (10-100 ppm). Isto fornece um limite inferior para concentrações mensuráveis de terras-raras, pelo menos em uma matriz como mylar, que tem uma absorção relativamente baixa nesta faixa de energia. A partir destes resultados vemos que estudos de absorção de raios-X moles no modo transmissão poderiam ser aplicados em uma grande faixa de amostras, incluindo materiais biológicos e para catálises, compostos organometálicos, etc., onde terras-raras e metais de transição são usados extensivamente.

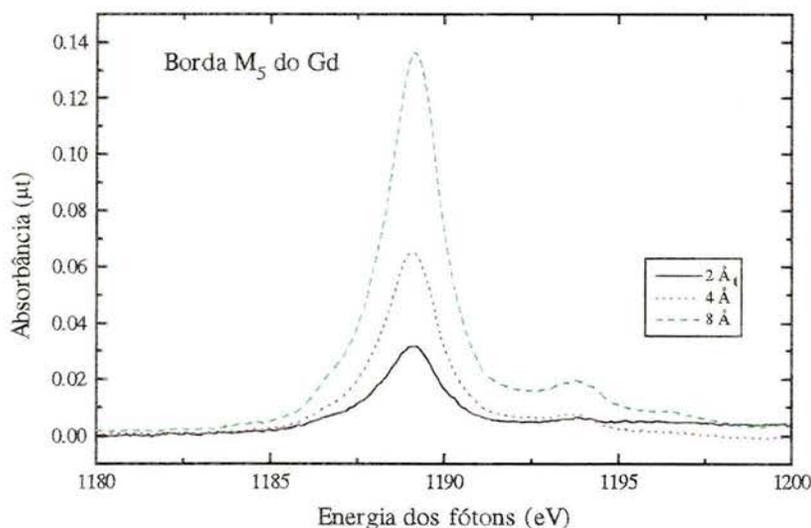


Figura 5.10. Absorbância na borda M_5 do gadolínio para três espessuras de camadas: 2, 4 e 8 Å.

5.2. Estudo de propriedades magnéticas do níquel nas bordas $L_{2,3}$

5.2.1. Dicroísmo circular magnético de camadas de níquel

O dicroísmo circular magnético de raios-X (MCXD) indica a dependência do processo de absorção em relação à orientação do vetor magnetização da amostra e a helicidade da luz circularmente polarizada. O motivo pelo qual o modo transmissão apresenta interesse no campo do dicroísmo origina-se na importância de obter-se informações reais do volume da amostra analisada, como por exemplo, multicamadas magnéticas ou filmes amorfos, os quais são de grande interesse tecnológico e representam muita pesquisa neste campo [16]. Como discutido anteriormente, as medidas de transmissão envolvem fótons tanto na entrada quanto na saída do processo de absorção, assim a presença de um campo magnético intenso não interfere com as medidas, como acontece em outros esquemas de detecção.

Neste experimento utilizamos duas montagens diferentes: i) um substrato de diamante com $5\mu\text{m}$ de espessura, suportado por uma lâmina de Ta e localizado na extremidade de um solenóide de cobre. O campo magnético foi gerado passando-se uma corrente pelo solenóide (10A contínua ou 30A pulsada) e sua intensidade foi estimada em aproximadamente 3 gauss/Å. ii) uma folha de mylar com $3.7\mu\text{m}$ de espessura montada sobre uma chapa de aço inox com uma abertura central de $3\times 3\text{mm}$. Neste caso, o campo magnético foi gerado por um ímã permanente de SmCo_5 (a fim de evitar-se uma degasagem excessiva no vácuo o ímã possui uma cobertura de ouro) que pode mover-se próximo à amostra e girar de 360° de tal maneira a induzir uma magnetização paralela ou anti-paralela ao vetor propagação dos fótons. A intensidade do campo magnético a uma distância de 5mm da superfície do ímã é de aproximadamente 1000 gauss. Em ambos os casos, as camadas de níquel foram evaporadas (sobre um substrato novo ou adicionando-se Ni sobre as camadas já existentes) por bombardeamento de elétrons de um bastão de alta pureza numa pressão de $5-7\times 10^{-9}$ mbar (a câmara de amostras não foi submetida a "baking"). A espessura das camadas depositadas foram monitoradas por uma balança de cristal oscilador de quartzo. Para as medidas de MCXD, selecionamos a porção do feixe que se encontra a 0.6 mrad abaixo do plano da órbita, usando-se fendas verticais de alta precisão. Nestas condições, os fótons são polarizados elipticamente com helicidade negativa. Após a monocromatização do feixe, na faixa de energia que inclui as bordas $L_{2,3}$ do Ni (840-900 eV), estima-se que a taxa de polarização circular é de 42% (capítulo 3). As medidas de transmissão foram realizadas com o auxílio de um diodo de Si posicionado no alinhamento do feixe. Este diodo possui uma região ativa de grande área, a fim de coletar-se o máximo de fótons, e é operado no modo fotovoltaico, ou seja, sem tensão de polarização aplicada. A superfície do diodo é coberta com uma camada de alumínio evitando-se, assim, a passagem da luz visível.

A figura 5.11 mostra o espectro de transmissão para uma camada de 200Å de Ni sobre um substrato de mylar, tomado para duas orientações do ímã permanente girado de 180° , o que corresponde à magnetização do Ni perpendicular ao plano do filme e paralela e anti-paralela ao vetor propagação dos fótons. Este espectro é normalizado em relação ao espectro de transmissão do substrato de mylar limpo, medido nas mesmas condições experimentais. Assim, determinamos, a partir da figura 5.11, o coeficiente de absorção do Ni para as duas polarizações da luz, ou melhor, as duas orientações de magnetização. Os resultados são mostrados na figura 5.12, juntamente com a curva de assimetria corrigido para o grau de polarização da luz. Mesmo considerando-se os erros inerentes ao procedimento de normalização e à incerteza na medida da espessura da camada de Ni ($\approx 20\%$), os valores do coeficiente de absorção do Ni, longe das

bordas de absorção, mostram um bom acordo com cálculos da seção de choque de fotoabsorção [9].

O dicroísmo é menor que o medido em monocristais de Ni ($\approx 12\%$ contra um máximo de $\approx 20\%$). Uma possível causa para esta redução do dicroísmo é que para saturar a magnetização perpendicular de um filme fino de níquel policristalino, seria necessário um campo magnético de maior intensidade que o usado na nossa montagem experimental. Como uma consequência do dicroísmo reduzido, a aplicação das regras de soma para MCXD que fornecem o valor esperado para o momento magnético orbital, $\langle l_z \rangle$, e de spin, $\langle s_z \rangle$ [17], resultam em valores $\approx 40\%$ menores que para cristais de Ni. A razão entre $\langle l_z \rangle$ e $\langle s_z \rangle$ a partir das medidas de transmissão é de 0.31 ± 0.06 , ou seja, está de acordo com cálculos e experimentos anteriores, fornecendo para esta razão os valores de 0.22 [13] e 0.19 [18]. Este parâmetro é mais fácil de obter-se e comparar-se com outros experimentos, já que depende somente das áreas relativas à assimetria L_3 e L_2 na curva de MCXD, e pode ser calculado baseando-se nas equações da a seção 2.3 e vale:

$$\frac{\langle l_z \rangle}{\langle s_z \rangle} = \frac{4(A_3 + A_2)}{3(A_3 - 2A_2)}$$

onde A_3 e A_2 correspondem às áreas indicadas na curva de dicroísmo da figura 5.12.

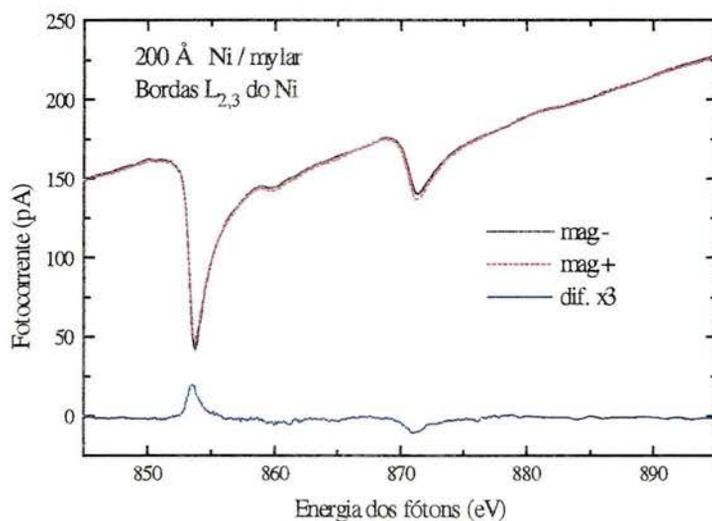


Figura 5.11. Curvas de transmissão nas bordas $L_{2,3}$ do níquel, medidas para duas orientações opostas da magnetização da amostra em relação à helicidade dos fótons. A curva diferença (multiplicada por 3) também é mostrada.

O comprimento de absorção na faixa de energia que inclui as bordas L_2 e L_3 , para uma camada de 200\AA de Ni sobre mylar está mostrado na figura 5.13. Os espectros de transmissão foram medidos para espessuras diferentes de Ni depositado sobre um substrato de diamante e de mylar. No detalhe da figura 5.13 aparecem as curvas $\lambda(E)$, considerando-se as espessuras nominais medidas pela balança de quartzo. O valor mínimo do comprimento de absorção é de $200 \pm 50\text{\AA}$, sendo que a barra de erro vem da distribuição de pontos correspondentes a amostras

diferentes. Por esta análise, vemos que as camadas de Ni sobre mylar são mais absorventes que aquelas sobre diamante, provavelmente devido a erros sistemáticos introduzidos no procedimento de normalização. As barras de erro consideradas aqui levam em conta apenas a reprodutibilidade nas espessuras das camadas, portanto, qualquer erro sistemático sobre os valores absolutos não estão incluídos.

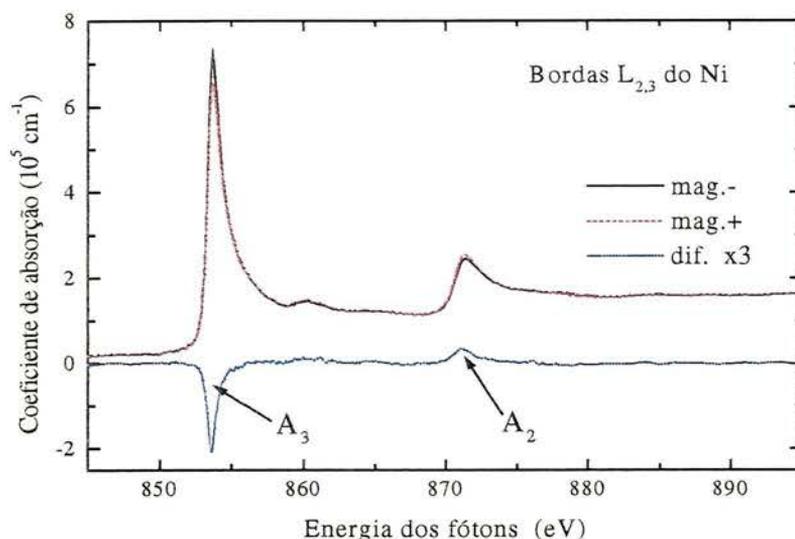


Figura 5.12. Coeficiente de absorção linear do Ni obtido pela normalização das curvas da fig. 5.11 pela transmissão do substrato. Consideramos uma espessura nominal de 200Å.

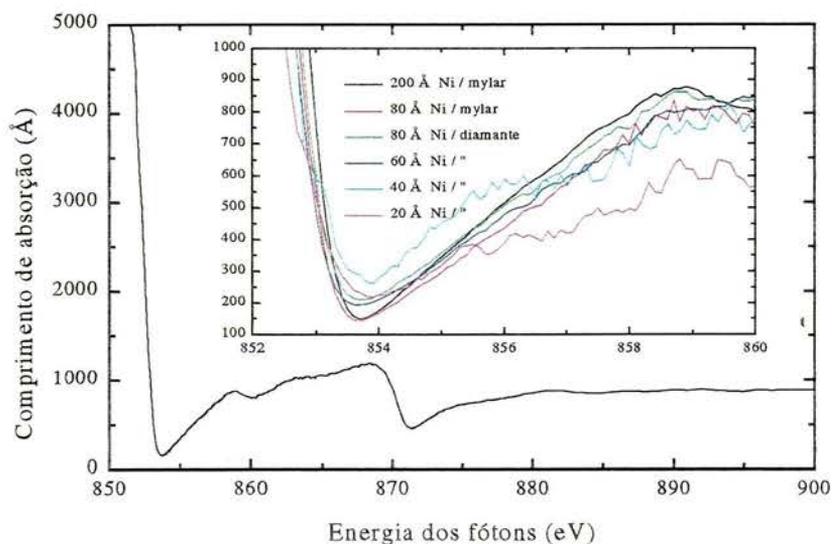


Figura 5.13. Comprimento de absorção nas bordas $L_{2,3}$ do Ni para um filme de 200Å sobre mylar. O detalhe mostra as curvas correspondentes (somente a parte L_3) para outras camadas de espessuras diferentes, preparadas sobre substratos de mylar e diamante.

Em conclusão, medimos o dicroísmo circular magnético no modo transmissão, nas bordas $L_{2,3}$, de um filme de Ni com 200\AA de espessura, magnetizado perpendicularmente em relação à superfície da amostra. Estimamos, também, o comprimento de absorção mínimo na região destas bordas. Além do interesse na amostra específica estudada, ressaltamos a importância deste resultado para futuras aplicações em experimentos de dicroísmo na região de raios-X moles. Grande parte dos experimentos realizados neste campo estudam estruturas magnéticas com espessuras na faixa de $100\text{-}1000\text{\AA}$ como, por exemplo, multicamadas e filmes finos. A fim de obter-se informações corretas do volume da amostra é necessário analisar-se toda a sua espessura, assim o modo transmissão é o mais adequado.

5.2.2. Dicroísmo linear de camadas de níquel

Para este experimento a amostra foi previamente preparada num sistema de deposição fora da câmara de medidas, e consiste de um substrato de parilene (material similar ao mylar, com alta transparência na faixa dos raios-X moles) com espessura de $2\mu\text{m}$, sobre o qual camadas de cobre/níquel/cobre foram depositadas. A camada de interesse é a de Ni, que tem uma espessura de 200\AA . Os filmes de cobre, também com 200\AA , têm por finalidade a proteção do filme de Ni, já que esta amostra não foi preparada "*in situ*". Usamos parilene como substrato devido a sua alta transparência na faixa de energia que envolve as bordas $L_{2,3}$ do Ni.

Pretendemos, neste experimento, verificar o dicroísmo linear magnético da camada de Ni, medindo-se os espectros nas bordas $L_{2,3}$ para as duas direções de magnetização, usando-se a transmissão como modo de detecção. Para isso, a amostra foi montada no interior de um pequeno quadrupolo, sendo que o feixe de fótons incide perpendicularmente a sua superfície. Podemos, com este quadrupolo, aplicar um campo magnético da ordem de 55gauss/A na superfície da amostra, sendo que, a direção deste campo pode girar de 360° em relação ao eixo definido vetor propagação dos fótons, simplesmente ajustando-se adequadamente o valor da corrente de cada um dos seus 4 enrolamentos. Neste experimento, o campo magnético é aplicado na amostra em duas direções ortogonais, sendo a que denominamos de horizontal (vertical) aquela para a qual o campo magnético, contido no plano do filme de Ni, é paralelo (perpendicular) ao vetor polarização do feixe incidente. A magnitude deste campo equivale a uma corrente de 2A no caso de magnetização contínua, ou de 6A para pulsada. Os espectros de transmissão foram obtidos medindo-se o sinal de corrente fornecido por um fotodiodo de silício localizado atrás da amostra e no eixo de propagação do feixe. O esquema desta montagem está ilustrado na figura 5.14.

A normalização dos espectros é feita subtraindo-se, primeiramente, a corrente de escuro do fotodiodo (que é medida no início de cada aquisição) e, em seguida, dividindo-se o espectro obtido pela corrente do anel, que é o único parâmetro disponível para uma normalização, já que não é possível medir-se separadamente o espectro de transmissão, somente do substrato e camadas de cobre e, em seguida, o espectro da amostra. Com este procedimento, podemos alinhar todos os espectros na região anterior e posterior às bordas de absorção do Ni.

Na figura 5.15 temos os espectros da intensidade transmitida normalizada medidos para magnetização horizontal e vertical, onde somente a borda L_3 é mostrada ($850\text{-}863\text{ eV}$). Vemos que os dois espectros alinham-se perfeitamente antes e após à borda L_3 , e mesmo na região da borda não aparecem diferenças, como podemos verificar pela curva mostrada abaixo dos espectros, na figura 5.15.

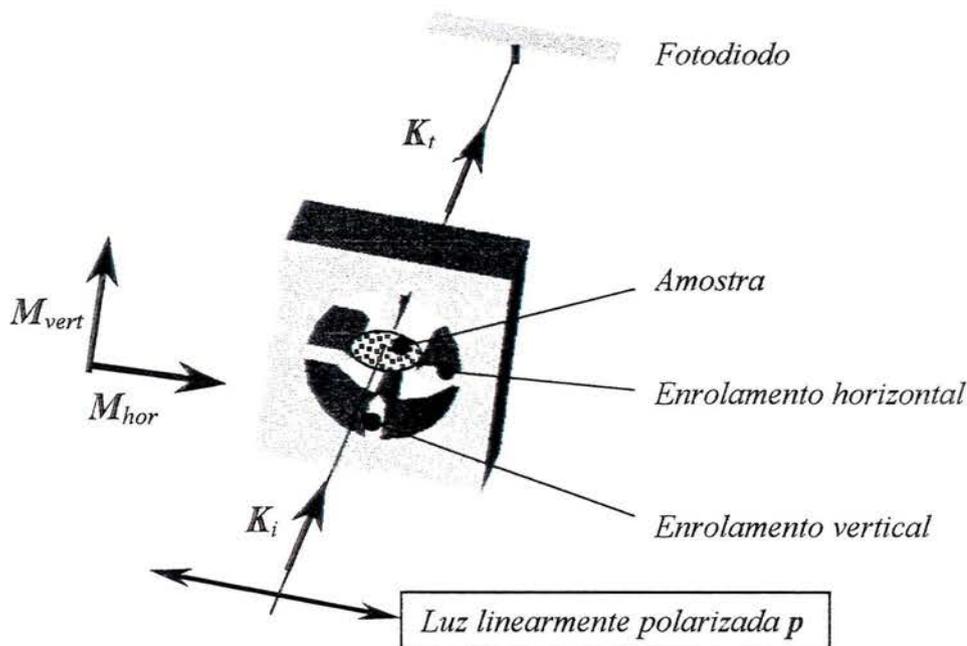


Figura 5.14. Esquema da montagem experimental para as medidas de dicroísmo linear no modo transmissão.

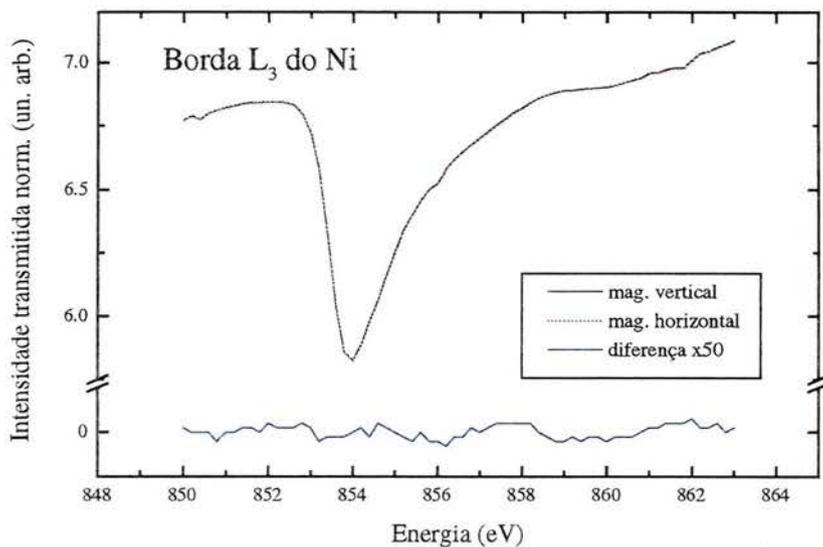


Figura 5.15. Espectros de transmissão na borda L_3 do Ni, medidos para as duas orientações da magnetização da amostra. A diferença destes espectros (multiplicada por 50) também é mostrada.

Um parâmetro que usualmente determinamos, a fim de quantificar a intensidade do dicroísmo linear magnético, é o fator de assimetria, que é a razão entre os espectros diferença e soma, considerando-se as duas direções de magnetização. Isso está mostrado na figura 5.16, onde podemos verificar que não existe dicroísmo dentro da sensibilidade de nossas medidas, ou seja, da ordem de 10^{-4} . O dicroísmo linear magnético, em fotoemissão, já foi previsto teoricamente

[18] para o Ni metálico e constatado experimentalmente, para o nível $3p$ do Fe [19]. Portanto, o nosso resultado experimental para o filme de Ni em transmissão é contrário a estas previsões. Um dos motivos possíveis para esta ausência de dicroísmo, reside no fato da magnetização do filme de Ni ter sido aplicada inadequadamente, pois a intensidade do campo magnético é bastante baixa (pulso inicial de 330 gauss e campo contínuo de 110 gauss). Logo, os momentos magnéticos dos átomos de Ni estariam arranjados aleatoriamente, fornecendo espectros isotrópicos em ambas as direções do campo magnético aplicado.

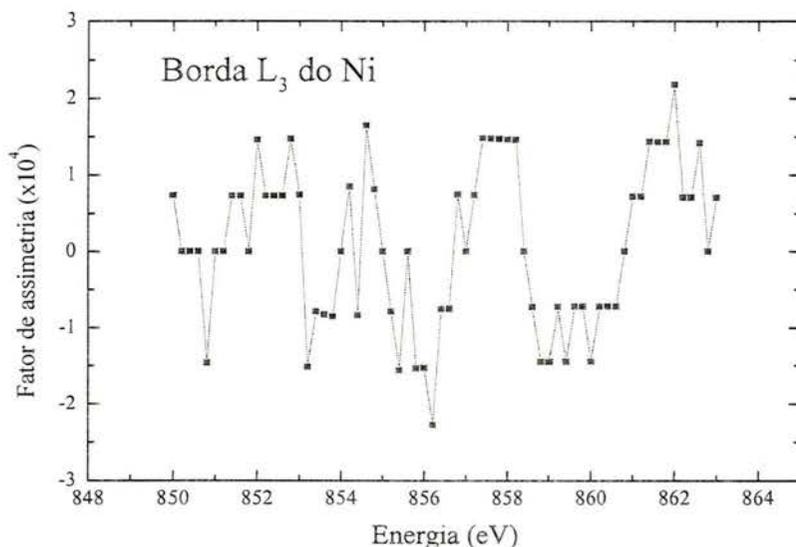


Figura 5.16. Fator de assimetria na borda L_3 do Ni, para o dicroísmo linear, obtido a partir das curvas de transmissão mostradas na fig. 5.15.

Referências

- [1] G. van der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, J.B. Goedkoop, J.C. Fuggle, J.-M. Esteve, R.C. Karnatak, *Phys. Rev. B* **34**, 6529 (1986);
- [2] G. Schütz et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987); **62**, 2620 (1989); F. Baudelet et al., *Europhys. Lett.* **13**, 751 (1990);
- [3] C.T. Chen et al., *Phys. Rev. B* **42**, 7262 (1990); **48**, 642 (1993); J. Ph. Schillé et al., *Phys. Rev. B* **48**, 9491 (1993);
- [4] P. Kuiper, B.G. Searle, P. Rudolf, L.H. Tjeng, C.T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1549 (1993); D. Alders et al., *Europhys. Lett.* **32**, 259 (1995);
- [5] M. Sacchi et al., *Phys. Rev. B* **43**, 1276 (1991); *Appl. Surf. Sci.* **56-58**, 1 (1992);
- [6] F. Baudelet, E. Dartyge, A. Fontaine, C. Brouder, G. Krill, J.P. Kappler, M. Piecuch, *Phys. Rev. B* **43**, 5857 (1991);
- [7] Y.U. Idzerda, L.H. Tjeng, H.-J. Lin, C.J. Gutierrez, G. Meigs, C.T. Chen, *Phys. Rev. B* **48**, 4144 (1993);
- [8] Ver, por exemplo, L. Troeger et al., *Phys. Rev. B* **41**, 7297 (1990); C.T. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2543 (1992); S. Eisebitt et al., *Phys. Rev. B* **47**, 14013 (1993);
- [9] B.L. Henke, P. Lee, T.J. Tanaka, R.L. Shimabukuro, B.K. Fujikawa, *At. Data Nucl. Data Tables* **27**, 1 (1982); J.J. Yeh, I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985);
- [10] B.T. Thole, G. van der Laan, J.C. Fuggle, G.A. Sawatzky, R.C. Karnatak, J.-M. Esteve, *Phys. Rev. B* **32**, 5107 (1985);
- [11] J. Vogel, M. Sacchi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 181 (1994);
- [12] G. van der Laan, B.T. Thole, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **46**, 123 (1988);
- [13] J. Vogel, M. Sacchi, *Phys. Rev. B* **49**, 3230 (1994);
- [14] S. Turchini, R. Delaunay, P. Lagarde, J. Vogel, M. Sacchi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **71**, 31 (1995);
- [15] H. Ogasawara, A. Kotani, B.T. Thole, *Phys. Rev. B* **50**, 12332 (1994);
- [16] Proceedings of the International Symposium on Magnetic Ultrathin Films, Multilayers and Surfaces, *J. Mag. Mag. Mater.* **121**, 1-566 (1993);

- [17] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992); P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993);
- [18] B.T. Thole, G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **67**, 3306 (1991); Phys. Rev. B **44**, 12424 (1991);
- [19] Ch. Roth, H.B. Rose, F.U. Hillebrecht, E. Kisker, Sol. State Commun. **86**, 647 (1993).

6. Refletividade ressonante em incidência rasante

6.1. Introdução

O estudo de propriedades eletrônicas e magnéticas de materiais é realizado em grande parte em fontes de luz síncrotron, explorando-se técnicas que envolvem espectroscopias de níveis de caroço e espalhamento ressonante magnético, ou seja, os fótons incidentes na amostra têm energia suficiente para excitar transições nas bordas de absorção, e possuem um estado de polarização bem definido. Essas técnicas são muito poderosas, e têm uma enorme flexibilidade experimental, quanto às aplicações, geometria de montagem e modo de detecção, assim, surgem novas implementações em conjunção às convencionalmente adotadas, que visam complementar as informações obtidas e adaptar-se melhor a um sistema particular.

Uma abordagem que tem sido recentemente empregada com êxito e apresentado resultados promissores é a refletividade ressonante com raios-X moles. Esta faixa de energia é útil porque uma parcela dos sistemas que são amplamente estudados e apresentam propriedades magnéticas interessantes constituem-se, na maioria dos casos, de metais de transição e terras-raras, cujas bordas de absorção, correspondentes a estados intimamente ligados ao magnetismo, situam-se na faixa dos raios-X moles (níveis $2p$ e $3d$, respectivamente).

O trabalho pioneiro de refletividade de raios-X moles foi realizado por C.-C. Kao e colaboradores [1] que observaram efeitos magnéticos nas bordas $L_{2,3}$ do Fe, usando-se luz linearmente polarizada. Mais tarde, com luz circularmente polarizada, constataram uma grande assimetria em refletividade magnética de multicamadas de Co, até superior (80%) à taxa de polarização da luz incidente (75%) [2]. Sacchi e colaboradores [3,4] realizaram medidas de refletividade magnética, tanto com polarização linear como circular, para um monocristal de Ni(110), a ângulos de incidência fixo e varrendo a energia nas bordas $L_{2,3}$. Este grupo foi capaz de medir o ciclo de histerese na borda L_3 do Ni, resultando num bom acordo com os dados obtidos por efeito Kerr, e mostraram também, similarmente ao trabalho de D. Alders para amostras de NiO [5], que a refletividade ressonante com dependência angular é útil para reforçar linhas espectroscópicas finas, aumentando as informações experimentais relacionadas às propriedades do estado fundamental desses sistemas.

Este modo de detecção possui algumas características importantes que merecem ser citadas. Ele envolve um processo de espalhamento elástico coerente, assim a configuração do estado final é simplificada; a excitação do material com a conseqüente formação de um buraco de caroço faz a técnica elemento sensitiva, sendo útil para estudos de sistemas com vários componentes e com impurezas; devido à grande profundidade de penetração dos raios-X moles, o estado superficial da amostra não é crítico, fazendo as restrições quanto à limpeza e ao vácuo mais amenas, embora a sensibilidade superficial possa ser aumentada, simplesmente, reduzindo-se o ângulo de incidência, e até um perfil em profundidade é possível, apenas coletando-se a refletividade para diferentes ângulos de incidência; o mecanismo de reflexão envolve apenas fótons, assim a detecção não é afetada pela presença de campos magnéticos, necessários em experimentos de dicroísmo.

Neste trabalho pretendemos entender melhor o comportamento da refletividade ressonante, na ausência de magnetização da amostra, utilizando luz linearmente polarizada e, assim, mostrar que é possível aplicá-la ao estudo de propriedades eletrônicas e magnéticas de sistemas diversos, como por exemplo, multicamadas e camadas enterradas. Um objetivo adicional é mostrar a potencialidade da técnica quando usada para o refinamento de cálculos teóricos de multipletos, pois podemos ressaltar algumas estruturas que estão "escondidas" na

região das bordas de absorção e são ricas em informações que não temos acesso, quando consideramos o espectro convencional de TEY. Para isso, é possível aproveitarmos a dependência angular da refletividade, claramente evidenciada em nosso estudo. Determinamos, ainda, o fator de espalhamento atômico complexo na região das bordas de absorção dos materiais analisados, verificando a validade desta grandeza por intermédio do bom acordo entre os espectros experimentais e teóricos de refletividade obtidos a partir dela. Um parâmetro aberto nos cálculos, que surge a partir das comparações dos espectros para cada ângulo é a rugosidade da superfície refletora, a qual foi também estimada. Simultaneamente às medidas de refletividade, tomamos espectros de TEY e adotamos o modelo proposto por B.T. Thole [6], juntamente com a dependência angular, para estimar o valor da profundidade de escape dos elétrons para o érbio. Mostramos, finalmente, que algumas estruturas do espectro também podem ser ressaltadas neste modo de detecção, usando-se a incidência rasante.

6.2. Montagem experimental

As medidas de refletividade foram realizadas no anel SuperACO do LURE, usando-se a saída de luz SA-22, proveniente de um ímã dipolar. Os detalhes desta linha de luz estão descritos no capítulo 3.

A amostra inicialmente estudada consiste de um filme de érbio com 250Å de espessura depositado, *in situ*, sobre um substrato de silício com 2" de diâmetro. Posteriormente, depositamos uma camada adicional de hólmio, com 100Å de espessura, sobre o érbio da primeira amostra, formando uma estrutura do tipo Ho/Er/Si. O processo de deposição encontra-se detalhado no capítulo 3. A amostra é fixa ao manipulador da câmara de preparação e análises, sendo possível alinhá-la em relação ao feixe de entrada e variar o ângulo de incidência com uma precisão de 0.12°. Para cada ângulo de incidência, sempre medido em relação à superfície da amostra, são tomados espectros, no modo reflexão, que varrem as bordas M_{4,5} do érbio (1380-1480eV) e do hólmio (1330-1430eV). A fenda vertical de entrada é ajustada de maneira a deixar passar luz linearmente polarizada, e com uma resolução instrumental do monocromador de aproximadamente 2500. Já a fenda horizontal tem a finalidade de definir o feixe de luz sobre a amostra, de tal maneira que mesmo para os ângulos mais rasantes, no máximo cerca de um terço dela é iluminada. Isso evita que o feixe direto chegue ao detector sem refletir-se pela amostra. A geometria da montagem está mostrada na figura 6.1.

A amostra deflete o feixe horizontalmente, ou seja, no mesmo plano da órbita do feixe de pósitrons do anel. Assim, o vetor campo elétrico é paralelo ao plano de incidência e perpendicular ao eixo de rotação da amostra e temos, portanto, que considerar a refletividade p. A intensidade do feixe refletido foi medida por uma régua de fotodiodos de silício, operando no modo fotovoltaico e conectado a um eletrômetro Keithley modelo 617. Para cada ângulo de incidência um fotodiodo diferente da régua, que possui um total de 49 elementos, é usado. Assim, é possível determinar-se o valor do ângulo de incidência do feixe. Simultaneamente aos espectros de refletividade foram medidos os espectros de rendimento total de elétrons (TEY), utilizando-se um "channeltron" operando no modo de contagem de pulso.

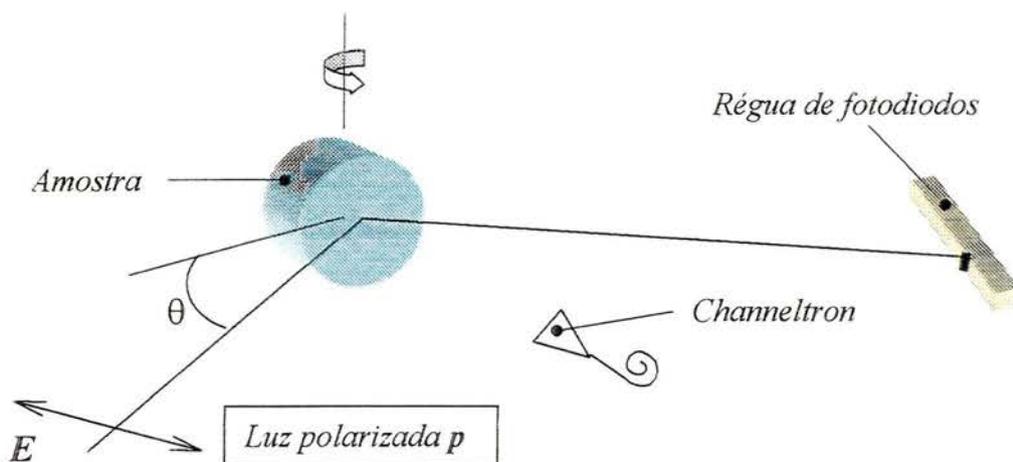


Figura 6.1 Montagem experimental para as medidas de refletividade e TEY, mostrando os detectores utilizados (régua de fotodiodos e "channeltron").

6.3. Resultados e discussões

Os espectros experimentais, tomados para as diferentes amostras estudadas, fornecem uma medida absoluta da refletividade para cada ângulo de incidência. O primeiro passo da normalização leva em conta a resposta do fotodiodo, coletada na faixa de energia utilizada nos espectros, assim, qualquer estrutura ou comportamento funcional proveniente da linha de luz e/ou do detector podem ser eliminados, dividindo-se cada espectro de refletividade por esta resposta. Antes da aquisição de um espectro, medimos a intensidade de corrente tanto para o feixe direto como para o refletido, a uma energia fixa, assim, a razão destas correntes fornece a refletividade absoluta para esta energia. Uma extensão para todo o espectro de energia é feita aplicando-se uma constante multiplicativa, que resulta o espectro experimental de refletividade absoluta para cada ângulo. A figura 6.2 mostra a dependência angular da refletividade, na região das bordas $M_{4,5}$ do érbio.

O cálculo dos espectros teóricos tem como ponto de partida a seção de choque de absorção, determinada de maneira absoluta, nos experimentos de transmissão de algumas terras-raras descritos no capítulo 5 e que inclui o érbio e o hólmio, usados aqui neste estudo. A seção de choque é diretamente proporcional à parte imaginária do índice de refração e a sua parte real é obtida pela transformação de Kramers-Kronig (KK). A transformada KK é muito sensível aos limites de integração utilizados, aparecendo grandes diferenças no resultado se uma região muito estreita é adotada. Assim, a seção de choque medida é extrapolada para limites inferiores e superiores mais estendidos, o que é feito adicionando-se ao espectro original valores tabelados encontrados na literatura [7]. Um cuidado deve ser tomado de maneira a alinhar-se o espectro suavemente, sem provocar descontinuidades. A transformada KK foi implementada utilizando-se dois métodos distintos, os quais forneceram os mesmos resultados. O primeiro método, descrito por Dreier [8], consiste na interpolação linear do termo referente à seção de choque de absorção, num pequeno intervalo de energia, permitindo o cálculo analítico da integral neste intervalo. O valor da transformada, numa dada energia, é a soma sobre todos estes intervalos linearizados, onde aquele intervalo que contém o pólo é duplicado, de modo a eliminar a divergência que apareceria no cálculo da integral. O outro método emprega diretamente o cálculo numérico do valor principal de Cauchy disponível no pacote Mathematica [9]. Optamos pelo segundo método,

pois exigiu um tempo de processamento menor. Com o índice de refração complexo, avaliado para cada energia, calculamos a refletividade absoluta, via equações de Fresnel (eq. 2.39), tendo, adicionalmente, a rugosidade da superfície como parâmetro livre de ajuste (eq. 2.40) do espectro calculado com o experimental.

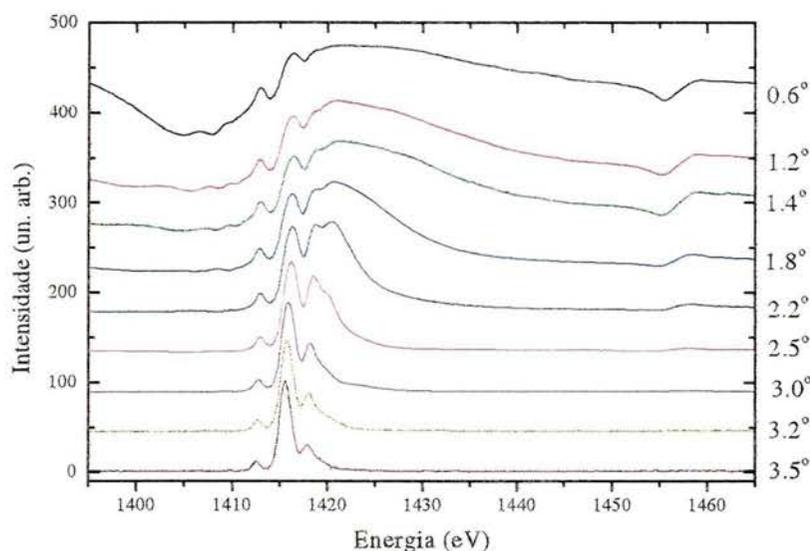


Figura 6.2. Refletividade do érbio nas bordas $M_{4,5}$ para ângulos de incidência de $0,6^\circ$ a $3,5^\circ$. Os espectros são normalizados a 100 e deslocados igualmente para melhor visualização.

6.3.1. Camadas de érbio sobre silício

Os filmes de érbio estudados neste experimento foram depositados sobre um substrato de silício, como já mencionado, e possuem 3 espessuras distintas: 2,7, 100 e 250Å. A refletividade para camadas mais finas têm um forte efeito de interferência entre a camada refletora e a interface érbio-silício, assim escolhemos para toda a análise seguinte a camada de 250Å, de tal maneira a minimizar-se este efeito. Nos experimentos de refletividade utilizamos uma régua de fotodiodos que não admite aquecimento, assim não foi possível fazer o tratamento térmico convencional (“baking”) em todo o sistema com o objetivo de abaixar a pressão de base, que manteve-se em torno de 10^{-9} mbar durante as medidas. Desta forma, a camada refletora ficou sujeita a oxidação e é formada, na verdade, de érbio oxidado, Isto foi considerado em todos os cálculos, simplesmente alterando-se a densidade atômica desse elemento que tem valores diferentes para o metal puro e o óxido. O bom acordo entre os espectros calculados e medidos comprovam esta hipótese.

A extrapolação da seção de choque de absorção do érbio para uma faixa de energia mais ampla é necessária antes do cálculo da transformada de KK e adotamos para isso uma região de 300 a 3000eV. Faixas maiores foram aplicadas neste cálculo (100-10000eV), mas não mostraram diferenças significativas nos resultados finais. O fator de espalhamento atômico (parte real e imaginária) na região das bordas $M_{4,5}$ do óxido de érbio, resultante da transformada de KK aplicada como descrito acima, é mostrado na figura 6.3. Desprezamos no cálculo da parte real a

correção relativística, dada por $5E_{TOT}/3mc^2$, o que implicaria numa redução de 1.2 elétrons/át. (E_{TOT} é a energia de ligação do átomo de érbio no estado fundamental).

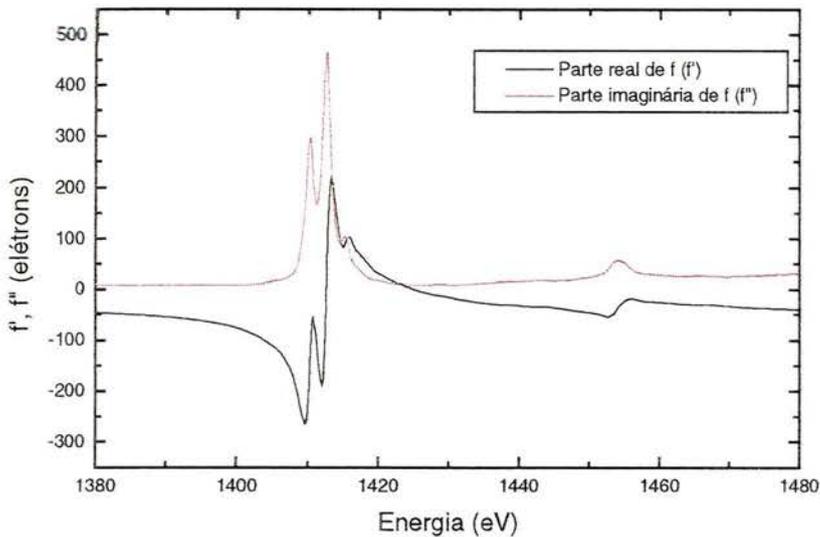


Figura 6.3. Parte real e imaginária do fator de espalhamento atômico para as bordas $M_{4,5}$ do óxido de érbio.

As partes real e imaginária do fator de espalhamento atômico estão conectadas através das relações de dispersão de KK e compartilham de um comportamento particular, resultante destas relações. De um modo geral, a existência de uma estrutura abrupta com um máximo na parte imaginária induz um máximo correspondente em sua respectiva parte real, localizada numa posição levemente deslocada na direção de energias maiores. Este comportamento é verificado na figura 6.3, tanto para o “ombro” que aparece no final da borda M_5 ($\approx 1415\text{eV}$) como para a borda M_4 ($\approx 1455\text{eV}$). Entretanto quando dois máximos estão muito próximos no espectro imaginário, o efeito que surge na parte real apresenta uma estrutura mais complexa com uma depressão, como verificado para os dois picos mais intensos da borda M_5 .

Uma vez de posse do fator de espalhamento atômico ou, equivalentemente do índice de refração complexo, é imediato calcular-se a refletividade para diferentes ângulos de incidência do feixe a partir das equações de Fresnel. A refletividade calculada desta maneira considera uma superfície refletora idealmente plana e perfeita, o que não corresponde à realidade. Introduzimos, então, um parâmetro adicional, a rugosidade da superfície e que leva em conta o espalhamento não especular do feixe de luz e, conseqüentemente, uma diminuição no valor da refletividade. Todas as equações envolvidas neste cálculo estão descritas no capítulo 2.

A figura 6.4 mostra a refletividade teórica e experimental na região das bordas $M_{4,5}$, graficados juntamente, para diferentes ângulos de incidência em torno do ângulo crítico, utilizando-se luz polarizada p. Para ângulos de incidência grandes ($> 3.0^\circ$) os espectros de refletividade têm a forma do espectro de absorção coletado em TEY, mostrando claramente os picos devido às transições $3_{3/2} \rightarrow 4$ (M_4) e $3_{5/2} \rightarrow 4$ (M_5). Para ângulos menores que 2.5° a estrutura em 1420 eV, que pouco aparecia, começa a dominar, sendo maximizada em torno de

pois exigiu um tempo de processamento menor. Com o índice de refração complexo, avaliado para cada energia, calculamos a refletividade absoluta, via equações de Fresnel (eq. 2.39), tendo, adicionalmente, a rugosidade da superfície como parâmetro livre de ajuste (eq. 2.40) do espectro calculado com o experimental.

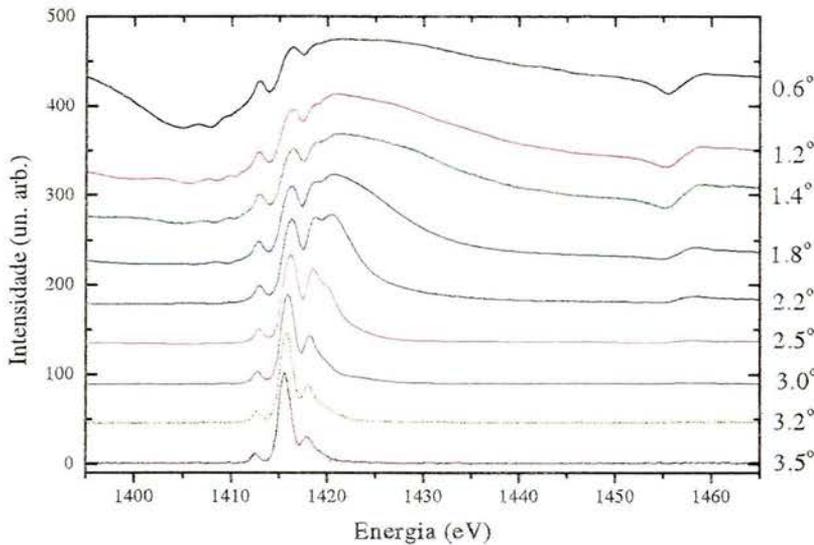


Figura 6.2. Refletividade do érbio nas bordas $M_{4,5}$ para ângulos de incidência de $0,6^\circ$ a $3,5^\circ$. Os espectros são normalizados a 100 e deslocados igualmente para melhor visualização.

6.3.1. Camadas de érbio sobre silício

Os filmes de érbio estudados neste experimento foram depositados sobre um substrato de silício, como já mencionado, e possuem 3 espessuras distintas: 2,7, 100 e 250Å. A refletividade para camadas mais finas têm um forte efeito de interferência entre a camada refletora e a interface érbio-silício, assim escolhemos para toda a análise seguinte a camada de 250Å, de tal maneira a minimizar-se este efeito. Nos experimentos de refletividade utilizamos uma régua de fotodiodos que não admite aquecimento, assim não foi possível fazer o tratamento térmico convencional (“baking”) em todo o sistema com o objetivo de abaixar a pressão de base, que manteve-se em torno de 10^{-9} mbar durante as medidas. Desta forma, a camada refletora ficou sujeita a oxidação e é formada, na verdade, de érbio oxidado, Isto foi considerado em todos os cálculos, simplesmente alterando-se a densidade atômica desse elemento que tem valores diferentes para o metal puro e o óxido. O bom acordo entre os espectros calculados e medidos comprovam esta hipótese.

A extrapolação da seção de choque de absorção do érbio para uma faixa de energia mais ampla é necessária antes do cálculo da transformada de KK e adotamos para isso uma região de 300 a 3000eV. Faixas maiores foram aplicadas neste cálculo (100-10000eV), mas não mostraram diferenças significativas nos resultados finais. O fator de espalhamento atômico (parte real e imaginária) na região das bordas $M_{4,5}$ do óxido de érbio, resultante da transformada de KK aplicada como descrito acima, é mostrado na figura 6.3. Desprezamos no cálculo da parte real a

correção relativística, dada por $5E_{TOT}/3mc^2$, o que implicaria numa redução de 1.2 elétrons/át. (E_{TOT} é a energia de ligação do átomo de érbio no estado fundamental).

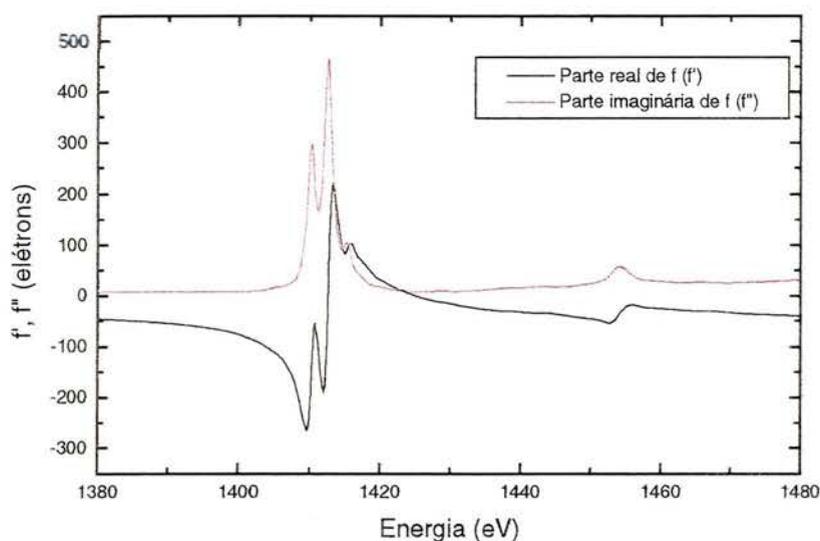
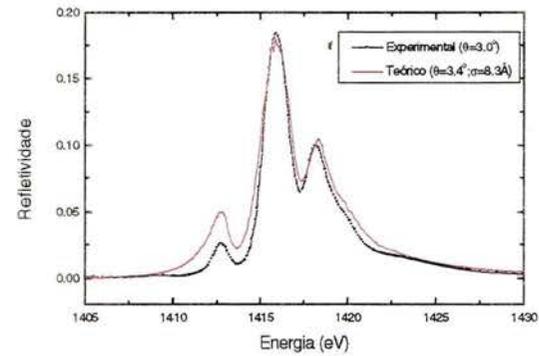
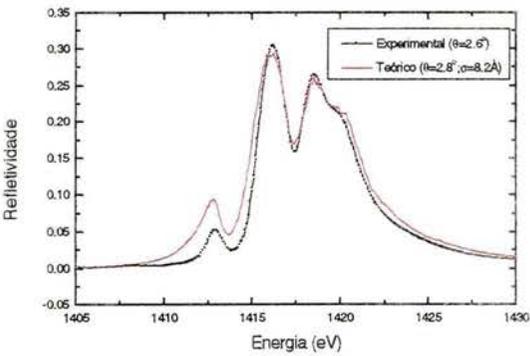
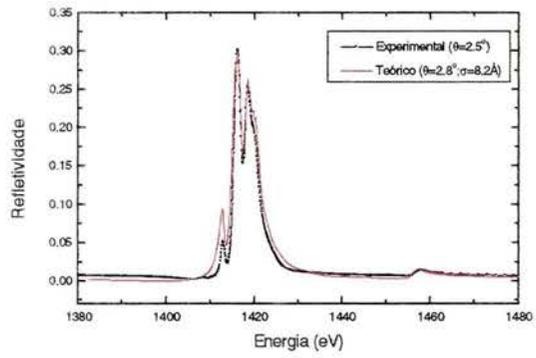
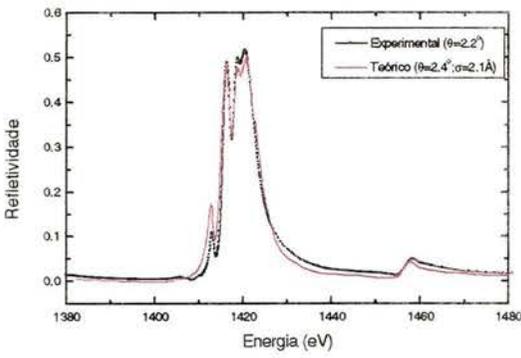
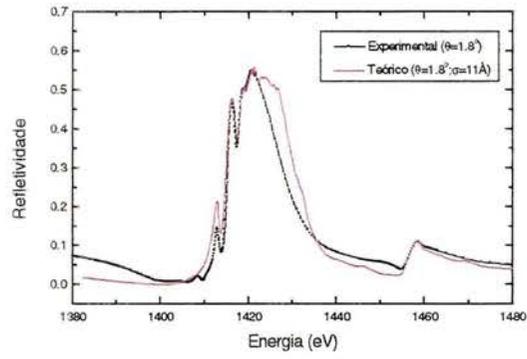
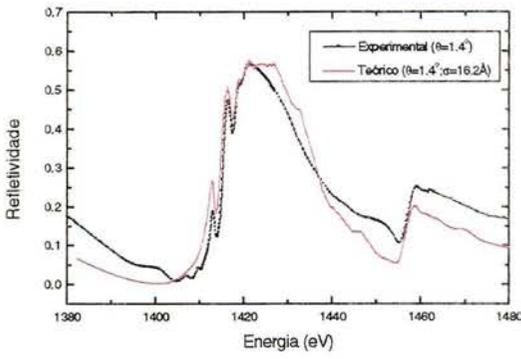
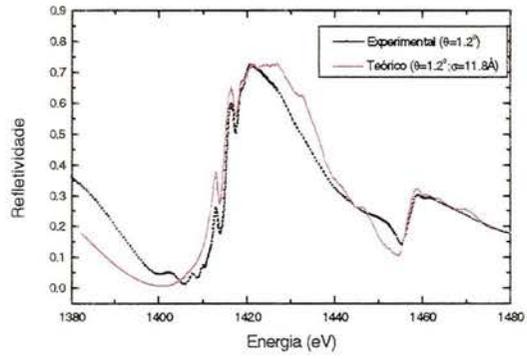
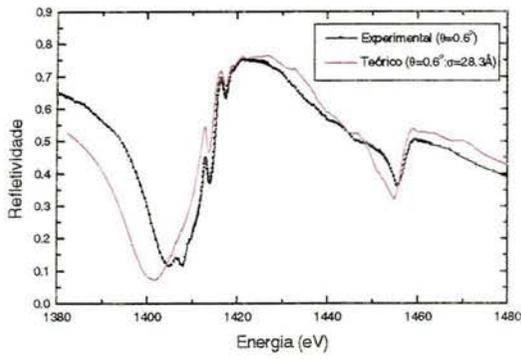


Figura 6.3. Parte real e imaginária do fator de espalhamento atômico para as bordas $M_{4,5}$ do óxido de érbio.

As partes real e imaginária do fator de espalhamento atômico estão conectadas através das relações de dispersão de KK e compartilham de um comportamento particular, resultante destas relações. De um modo geral, a existência de uma estrutura abrupta com um máximo na parte imaginária induz um máximo correspondente em sua respectiva parte real, localizada numa posição levemente deslocada na direção de energias maiores. Este comportamento é verificado na figura 6.3, tanto para o “ombro” que aparece no final da borda M_5 ($\approx 1415\text{eV}$) como para a borda M_4 ($\approx 1455\text{eV}$). Entretanto quando dois máximos estão muito próximos no espectro imaginário, o efeito que surge na parte real apresenta uma estrutura mais complexa com uma depressão, como verificado para os dois picos mais intensos da borda M_5 .

Uma vez de posse do fator de espalhamento atômico ou, equivalentemente do índice de refração complexo, é imediato calcular-se a refletividade para diferentes ângulos de incidência do feixe a partir das equações de Fresnel. A refletividade calculada desta maneira considera uma superfície refletora idealmente plana e perfeita, o que não corresponde à realidade. Introduzimos, então, um parâmetro adicional, a rugosidade da superfície e que leva em conta o espalhamento não especular do feixe de luz e, conseqüentemente, uma diminuição no valor da refletividade. Todas as equações envolvidas neste cálculo estão descritas no capítulo 2.

A figura 6.4 mostra a refletividade teórica e experimental na região das bordas $M_{4,5}$, graficados juntamente, para diferentes ângulos de incidência em torno do ângulo crítico, utilizando-se luz polarizada p. Para ângulos de incidência grandes ($> 3.0^\circ$) os espectros de refletividade têm a forma do espectro de absorção coletado em TEY, mostrando claramente os picos devido às transições $3_{3/2} \rightarrow 4$ (M_4) e $3_{5/2} \rightarrow 4$ (M_5). Para ângulos menores que 2.5° a estrutura em 1420 eV, que pouco aparecia, começa a dominar, sendo maximizada em torno de



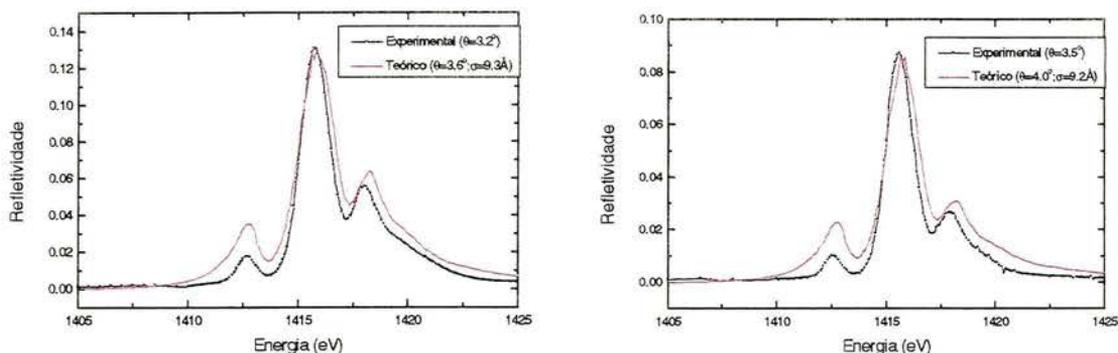


Figura 6.4. Espectros de refletividade absoluta, experimental e teórico, nas bordas $M_{4,5}$ do érbio para diferentes ângulos de incidência em torno do ângulo crítico.

2° . Diminuindo-se ainda mais o ângulo de incidência, tornam-se visíveis algumas estruturas localizadas antes da borda M_5 ($\cong 1410$ eV) que encontravam-se totalmente escondidas anteriormente. Podemos, portanto, realçar especificamente qualquer estrutura do espectro e fixar uma dada transição de maneira bem controlada. Isto é útil, por exemplo, para verificar a validade das teorias empregadas nos cálculo de multipletos.

Esta seletividade angular das estruturas do espectro está ligada à diferentes pesos que as partes real e imaginária do índice de refração contribuem para a refletividade quando inseridas nas equações de Fresnel. Os espectros de refletividade mostrados na figura 6.4 dependem, portanto, do coeficiente de absorção linear, μ , do decréscimo da parte real do índice de refração, δ , e do ângulo de incidência, θ . As quantidades δ e μ são equivalentes às partes real e imaginária do fator de espalhamento atômico, respectivamente (seção 2.5). O comportamento geral da refletividade está conectado ao de δ , pois um máximo de δ induz um máximo no espectro de refletividade. Isto é explicado pelo fato que qualquer variação abrupta em δ modifica enormemente o ângulo crítico, definido como $\theta_c = \sqrt{2\delta}$, o qual, por sua vez, dependendo do ângulo de incidência, altera o valor da refletividade. Contudo, esta mudança é modulada pelas correspondentes variações em μ , fazendo a refletividade depender, na verdade, das magnitudes dos picos presentes em μ e δ , como pode ser constatado para os máximos que ocorrem em torno de 1415eV, de acordo com a figura 6.3. O ângulo crítico definido anteriormente despreza completamente a absorção da luz pela camada refletora, e ainda, tem seu significado comprometido quando estamos na ressonância. Mesmo assim, optamos por comodidade em utilizar este parâmetro já consagrado e, a partir das mudanças que ocorrem nos espectros da figura 6.4, estimamos seu valor em 2.2° . Notamos que para ângulos de incidência superiores a θ_c o espectro de refletividade assemelha-se mais ao espectro de absorção do material e, portanto, concluímos que o fator predominante de sua constituição é a parte imaginária do índice de refração. Por outro lado, para ângulos mais rasantes que o crítico, a parte real colabora fortemente para distorcer o espectro de refletividade. É através deste comportamento, como já citamos, que podemos realçar diferentemente cada estrutura presente no espectro.

A figura 6.5 mostra o comportamento da refletividade em função do ângulo de incidência obtida a partir da figura 6.4, considerando-se duas energias particulares: 1380 eV, longe das

bordas de absorção e em 1415.5 eV, onde ocorre uma ressonância (borda M_5). Para efeito de comparação, também é mostrado o cálculo da refletividade em 1380 eV feito a partir de dados tabelados do índice de refração encontrados na literatura [7]. Desconhecemos a existência de valores tabelados do índice de refração para as energias na ressonância. Podemos observar pela figura que os valores experimentais e calculados apresentam um bom acordo fora da ressonância (1380 eV), considerando a faixa angular estudada (0.6° a 3.5°), e que o ângulo crítico neste caso fica em torno de 1° . Para a energia sobre a borda M_5 os valores diferem bastante em relação ao caso anterior, o que é compreensivo devido às grandes variações de f' e f'' como já descrito. Nesta situação, embora não exista uma definição clara do ângulo crítico, vemos que a refletividade tem uma queda mais lenta para ângulos maiores, o que sugere um valor de θ_c superior, ficando na faixa de 2° , compatível com as observações de mudança de forma dos espectros (figura 6.4).

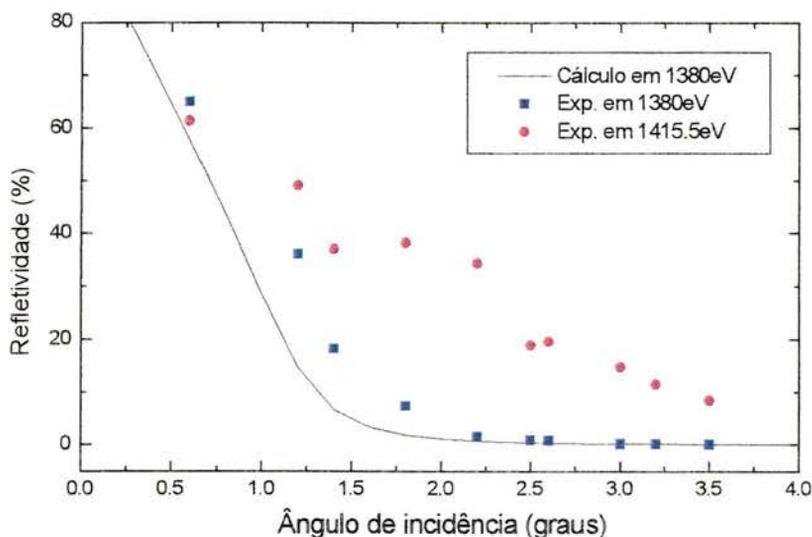


Figura 6.5. Curvas de refletividade do érbio para energias fora da ressonância e sobre a borda M_5 .

Simultaneamente às medidas de refletividade, coletamos também o rendimento total de elétrons (TEY) e a figura 6.6 mostra a sua dependência angular. Escolhemos os espectros para dois ângulos de incidência (1.2° e 90°) de modo a ressaltar a grande mudança na forma desses espectros e evidenciar esta dependência. A princípio, o espectro tomado a incidência normal é isento de efeitos de saturação e mostra a intensidade dos picos corretamente. À medida que o ângulo de incidência torna-se mais rasante o espectro distorce-se e aparece efeitos de saturação, resultando numa forte atenuação dos picos mais intensos. Este comportamento também está ligado à influência do ângulo crítico, possibilitando que componentes do multipletto, anteriormente “escondidas” no espectro sejam agora visíveis e resolvidas. Um exemplo disto, para o espectro medido a 1.2° , são as estruturas satélites da borda M_5 , que ocorrem nas energias de 1405 eV e 1420 eV.

Aproveitando ainda as medidas de TEY realizadas conjuntamente ao estudo de refletividade, em particular, aquelas tomadas a grandes ângulos de incidência ($10^\circ - 90^\circ$), procedemos à determinação da profundidade de escape dos elétrons para o caso do érbio em TEY. Esta quantidade tem um grande interesse em espectroscopia de absorção, quando é considerada uma específica técnica de detecção: o próprio TEY, o rendimento parcial de elétrons, o rendimento de fluorescência e o rendimento de íons, cada uma delas com a sua respectiva profundidade de escape, e portanto, diferindo quanto à sensibilidade à superfície e a efeitos de saturação. O conhecimento da profundidade de escape dos elétrons permite prever-se o aparecimento de distorções devido à saturação no espectro e com isso evitar uma análise de resultados equivocada, principalmente tratando-se de estudos de dicroísmo linear.

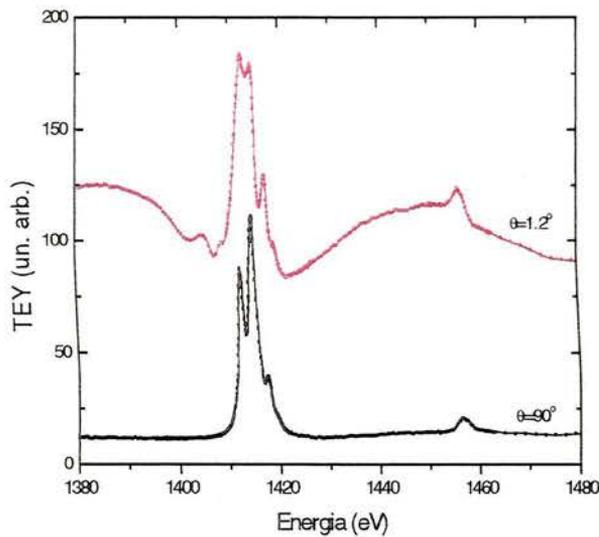


Figura 6.6. Rendimento total de elétrons medido para o érbio na região das bordas $M_{4,5}$ a ângulos de incidência de 1.2° e 90° .

Iniciamos com a dependência angular da intensidade de TEY em absorção de raios-X proposta por Thole [6], dada por:

$$Y = \frac{A}{1 + \lambda/d \sin\theta} \quad (6.1)$$

onde A é o número de elétrons produzido por fóton, θ é o ângulo de incidência em relação à superfície, λ é o comprimento de absorção e d é a profundidade de escape dos elétrons. Se a condição $\lambda \sin\theta \gg d$ é válida, então o sinal de TEY é proporcional ao coeficiente de absorção, $\mu = 1/\lambda$, mas quando isso não acontece, ou seja, $\lambda \sin\theta \approx d$, os efeitos de saturação aparecem, distorcendo o espectro.

O procedimento de normalização dos espectros experimentais consiste em multiplicar uma constante arbitrária, de tal maneira a alinhá-los antes da borda M_5 . Deste modo, o efeito que aparece nos espectros (diminuição de intensidade no máximo com o decréscimo do ângulo) é devido unicamente à saturação. Os espectros alinhados, mostrando a borda M_5 são mostrados na figura 6.7. Outro efeito que deve ser levado em conta é o volume iluminado da amostra; considerando-se o mesmo tamanho do feixe de luz, temos um volume iluminado maior à medida que diminuimos o ângulo de incidência, resultando num maior número de átomos excitados, e então, num aumento do sinal de TEY. Então, uma normalização da equação (6.1) levando-se em conta a quantidade de átomos absorvedores excitados é necessária. Seja N_0 o número de átomos absorvedores a incidência normal (90°), temos que esse número aumenta para um valor $N = \frac{N_0}{\text{sen}\theta}$ num dado ângulo θ . Devemos, portanto, multiplicar a eq. (6.1) por $\text{sen}\theta$, a fim de levar este efeito em conta e podermos compará-la aos resultados experimentais. A intensidade de TEY normalizada por átomo absorvido torna-se:

$$Y^N = \frac{A \text{sen}\theta}{1 + \frac{\lambda}{d} \text{sen}\theta} \quad (6.2)$$

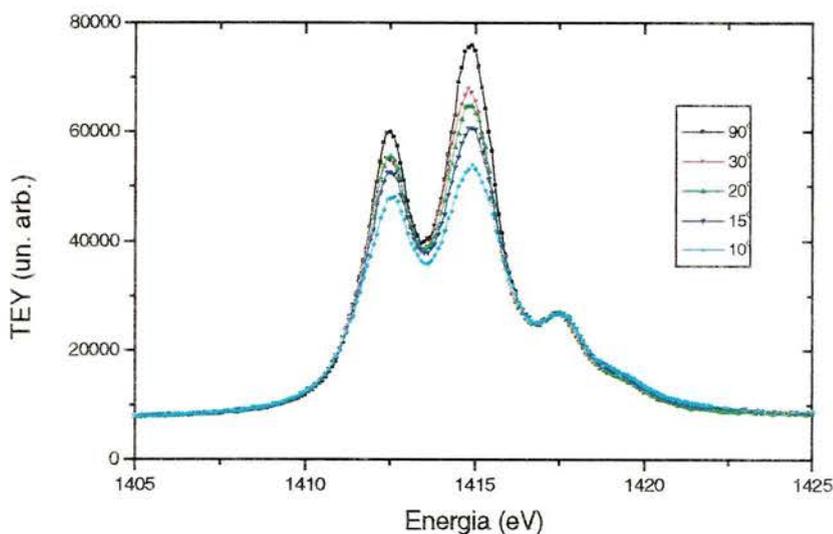


Figura 6.7. Dependência angular de TEY para a borda M_5 do érbio.

A figura 6.8 mostra o valor máximo de intensidade na borda M_5 do érbio para cada ângulo de incidência medido, extraídos da figura 6.7, e aparecem indicados por pontos. A curva cheia é o melhor ajuste destes pontos experimentais, de acordo com a equação (6.2), onde há dois parâmetros abertos para ajuste: A e λ/d , sendo o último o que nos interessa e vale $\lambda/d = 10.9 \pm 0.8$. Este λ/d está associado ao máximo da borda M_5 , e portanto, refere-se ao comprimento de absorção mínimo, o qual já foi determinado previamente no estudo de

transmissão tratado no capítulo 5 e vale, para o érbio, $\lambda_{min}=130\pm 15\text{\AA}$, assim, combinando estas quantidades, obtemos que a profundidade de escape para os elétrons em TEY para o érbio é de $d=12\pm 2\text{\AA}$. Este resultado está de acordo ao encontrado para o disprósio, com $d=11\pm 2\text{\AA}$ [10], e sugere um comportamento similar para toda a série de terras-raras.

No trabalho realizado para o disprósio [10] notou-se uma grande diferença nos espectros tomados a temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, e conseqüentemente, na estimativa da profundidade de escape. Isto foi atribuído à interdifusão entre os átomos de disprósio da camada de 60\AA depositada e os de níquel, presentes no substrato usado. Acreditamos que no nosso caso a interdifusão não afeta os resultados, devido principalmente a dois fatos: i) a camada analisada é bastante espessa (250\AA) e ii) o substrato usado de silício é menos propenso a difusão, a temperatura ambiente, que o níquel metálico. Tanto o nosso resultado para o érbio, quanto o obtido para o disprósio ficam bastante abaixo ao estimado teoricamente por Thole [6], o qual afirma que para as terras-raras este parâmetro encontra-se entre 50 e 75\AA .

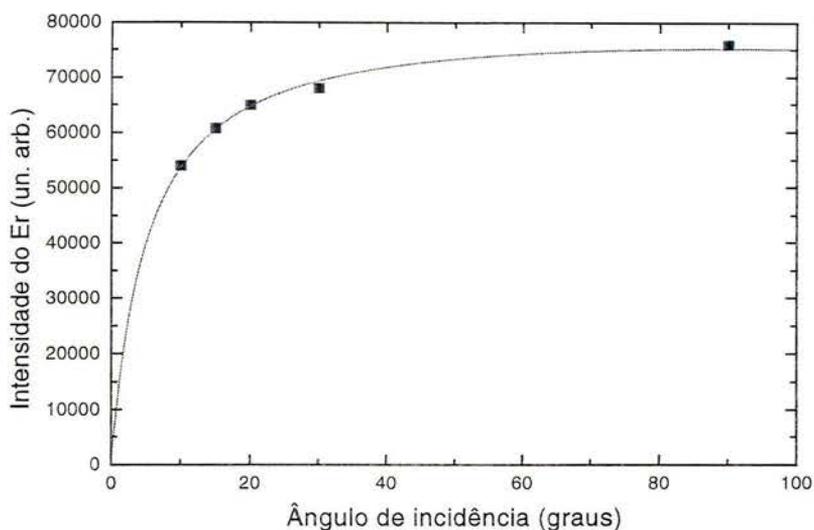


Figura 6.8. Valor máximo da intensidade de TEY na borda M_5 do érbio em função do ângulo de incidência.

6.3.2. A amostra Ho/Er/Si

Sobre a amostra de érbio analisada na seção anterior, depositamos uma camada adicional de hólmio, utilizando-se as mesmas condições apresentadas anteriormente. O objetivo aqui, é estender o estudo de refletividade para mais uma terra-rara, verificando a sensibilidade da técnica e mostrando que ela é específica ao elemento, já que estamos tratando com elementos vizinhos no que diz respeito às bordas de energia.

Inicialmente, determinamos o fator de espalhamento atômico para o hólmio na região das bordas $M_{4,5}$, que está mostrado na figura 6.9. Isso é feito adotando-se o mesmo procedimento feito para o érbio, partindo-se do coeficiente de absorção absoluto encontrado no experimento de transmissão (capítulo 5).

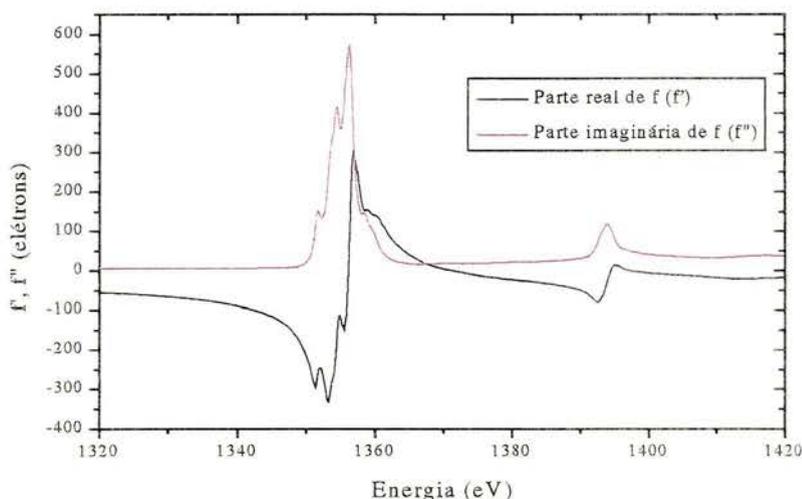


Figura 6.9. Parte real e imaginária do fator de espalhamento atômico do hólmio na região das bordas $M_{4,5}$.

A fim de evitar a repetição na comparação dos espectros experimentais e calculados para cada ângulo de incidência, preferimos apenas mostrar o conjunto dos espectros normalizados e observar as semelhanças na sua forma geral. A figura 6.10a mostra os espectros experimentais e a figura 6.10b os calculados, considerando-se as bordas $M_{4,5}$ do hólmio e uma faixa angular de 0.6° a 4.2° . Vemos que tanto o comportamento geral como as estruturas com suas respectivas intensidades relativas, que aparecem para cada energia, são razoavelmente explicadas pelo modelo teórico empregado. Entretanto, a escala angular não está bem representada, existindo um deslocamento quando comparamos os espectros tomados a ângulos maiores. Como exemplo, podemos citar o espectro experimental tomado a 3.1° que melhor associa-se ao calculado em 4.2° , demonstrando que pode existir um erro maior que o previsto (de 0.12°) para as medidas dos ângulos, além de obviamente retratar uma deficiência do modelo teórico. Isto pode estar associado ao fato de assumirmos uma camada metálica pura, semi-infinita e perfeitamente plana, não levando-se em conta a oxidação e a rugosidade da superfície, como fizemos no caso do érbio.

Na figura 6.11 mostramos os espectros de refletividade, focalizando apenas a região da borda M_4 do hólmio e M_5 do érbio, tomados a um ângulo de incidência intermediário de 2.4° , onde consideramos duas espessuras da camada de hólmio: 10 e 100\AA . Para a camada de 10\AA de hólmio e para este ângulo, o érbio ainda contribui com uma parcela sensível ao sinal de refletividade, sendo visível tanto a sua borda M_5 como algumas oscilações provenientes da interferência entre as camadas refletoras. Entretanto, para uma camada de 100\AA de hólmio, vemos claramente que o efeito de interferência entre as camadas é totalmente suprimido, tornando a técnica específica ao elemento.

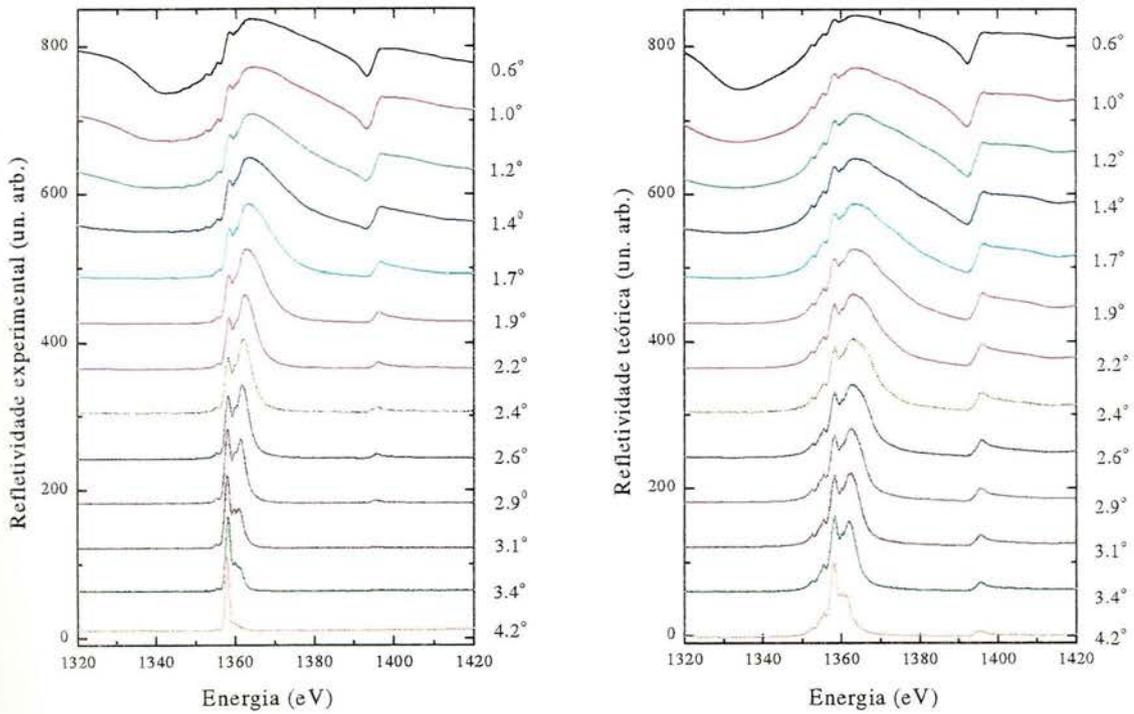


Figura 6.10. Espectros de refletividade normalizados incluindo as bordas $M_{4,5}$ do h6lmio, para 6ngulos de incid6ncia de 0.6° a 4.2° . (a) experimental e (b) calculado.

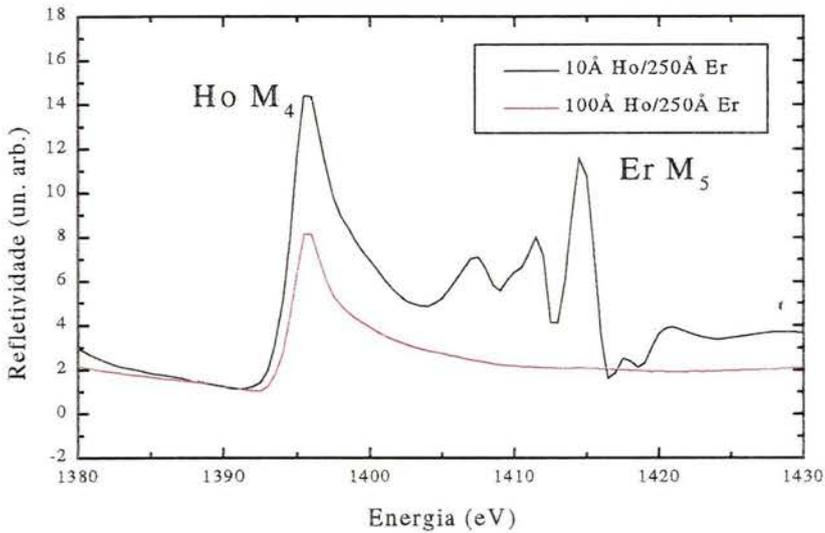


Figura 6.11. Espectros de refletividade envolvendo a borda M_4 do Ho e M_5 do Er, para 10Å e 100Å de espessura da camada de h6lmio, tomados a 2.4° .

6.4. Conclusões

Neste capítulo, apresentamos a refletividade como um modo de detecção complementar ao estudo de propriedades óticas e eletrônicas de materiais, com a potencialidade de aplicação a estudos magnéticos, como será visto no próximo capítulo. Determinamos o índice de refração complexo, na região das bordas de absorção, de duas terras-raras: o érbio e o hólmio, e explicamos como comporta-se angularmente os espectros de refletividade, verificando-se que tanto as transformações de Kramers-Kronig como as equações de Fresnel são satisfeitas e podem ser aplicadas. A partir das variações do ângulo crítico, é possível salientar estruturas do espectro que não aparecem normalmente resolvidas, e com isso, averiguar a consistência de cálculos de multipletos, por exemplo.

Como uma extensão a esta série de medidas, estudamos os espectros de rendimento total de elétrons em função do ângulo de incidência, e com isso, estimamos a profundidade de escape dos elétrons para o érbio.

Referências

- [1] C.-C. Kao, J.B. Hastings, E.D. Johnson, D.P. Siddons, G.C. Smith, G.A. Prinz, Phys. Rev. Lett., **65**, 373 (1990);
- [2] C.-C. Kao et al., Phys. Rev. B **50**, 9599 (1994);
- [3] M. Sacchi, J. Vogel, S. Iacobucci, J. Magn. Magn. Mat., **147**, L11 (1995);
- [4] M. Sacchi, A. Mirone, Phys. Rev. B **57**, 8408 (1998);
- [5] D. Alders, *Epitaxial Transition Metal Oxide Films Studied by High Energy Spectroscopy*, tese de doutoramento, Universidade de Groningen (1996);
- [6] B.T. Thole, G. van der Laan, J.C. Fuggle, G.A. Sawatzky, R.C. Karnatak, J.-M. Esteve, Phys. Rev. B **32**, 5107 (1985);
- [7] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, At. Data Nucl. Data Tables **54**, 181 (1993);
- [8] P. Dreier, P. Rabe, W. Malzfeldt, W. Niemann, J. Phys. C: Solid State Phys., **17**, 3123 (1984);
- [9] Mathematica, *A system for doing mathematics by computer*, Wolfram Research, Inc.;
- [10] J. Vogel, M. Sacchi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **67**, 181 (1994).

7. Refletividade ressonante magnética

7.1. Introdução

Nos últimos anos, os raios-X polarizados tornaram-se uma poderosa ferramenta para o estudo de propriedades magnéticas dos materiais [1]. Uma grande variedade de técnicas foram desenvolvidas e adaptadas a fim de explorar-se os efeitos de polarização da radiação síncrotron, entre elas temos as espectroscopias de absorção de raios-X [2-4], emissão [5] e de fotoelétrons [6,7]. A difração de raios-X, utilizando a seletividade em energia e polarização da luz síncrotron, também foi empregada no estudo do ordenamento antiferromagnético de compostos de terras-raras e actinídios, a partir do espalhamento magnético ressonante [8]. O aumento das intensidades dos picos magnéticos na ressonância (ou seja, quando a energia dos fótons corresponde a uma borda de absorção) foi amplamente discutida e interpretada em trabalhos teóricos [9].

A faixa de energia dos raios-X moles (200-2000 eV) inclui todas as bordas de absorção, tanto dos metais de transição da primeira linha como das terras-raras, que envolvem os níveis eletrônicos responsáveis pelo comportamento magnético destes íons, ou seja, transições $2p \rightarrow 3d$ para os metais de transição (bordas $L_{2,3}$) e $3d \rightarrow 4f$ para as terras-raras (bordas $M_{4,5}$). O espalhamento ressonante medido na região destas bordas deve aumentar muitas ordens de magnitude a intensidade dos picos magnéticos que compõem o padrão de difração. Isto foi confirmado no estudo de multicamadas de Ni/Ag, onde a intensidade do pico magnético aumenta 5 ordens de grandeza quando a energia dos fótons corresponde à borda L_3 do Ni [10]. Este experimento só foi possível devido à escolha adequada da multicamada, onde o espaçamento da estrutura magnética é comparável ao comprimento de onda da borda L_3 do Ni ($\lambda=14.6\text{\AA}$), resultando em picos de difração. No caso de cristais puros de metais de transição, a difração não ocorreria, já que os espaçamentos dos planos cristalinos são muito menores que os comprimentos de onda correspondentes às transições $2p \rightarrow 3d$.

Um tratamento diverso foi proposto por Kao e colaboradores [11], que mediram a refletividade, na região das bordas $L_{2,3}$, para um cristal de Fe usando luz linearmente polarizada e, portanto, não tiveram qualquer restrição quanto ao comprimento de onda da luz. Neste experimento, observou-se grandes variações nos espectros de refletividade ressonante com a inversão do sentido do campo magnético aplicado na amostra, sempre contido na direção normal ao plano de espalhamento.

O interesse em medidas de refletividade ressonante, comparando-se com outras técnicas, já foi discutido no trabalho citado acima de Kao [11] e podemos ressaltar alguns pontos: esta técnica envolve um processo de espalhamento elástico e coerente, sendo o efeito dos estados finais não complexos, além disso, a presença de excitações de níveis de caroço torna-a seletiva a um elemento específico. Outra vantagem importante, do ponto de vista experimental, é que a reflexão envolve apenas fótons, tanto na excitação como na detecção, sendo portanto, não afetada por campos magnéticos aplicados na amostra.

Neste trabalho, analisamos o comportamento da reflexão de luz incidente sobre um cristal de Ni(110) para duas geometrias distintas: primeiramente, excitado com luz circularmente polarizada propagando-se numa direção praticamente paralela à magnetização da amostra e posteriormente usando-se luz linearmente polarizada, onde a magnetização está contida na superfície da amostra e perpendicular ao plano de espalhamento. Estas geometrias são utilizadas em experimentos explorando-se o efeito Kerr e são conhecidas com geometria longitudinal e transversal, respectivamente. A faixa de energia utilizada envolve as bordas $L_{2,3}$ do Ni e a

refletividade, para diferentes ângulos de incidência, é medida para os dois sentidos da magnetização.

7.2. Detalhes experimentais

O cristal de Ni(110) foi montado num eletromagneto em forma de ferradura, como descrito na seção 3.3. Para o experimento de dicroísmo circular (linear) esse magneto é instalado horizontalmente (verticalmente) em relação à direção de propagação do feixe de luz, sendo que o campo magnético está aplicado no plano da superfície da amostra de Ni, ao longo da direção $[1\bar{1}1]$. As medidas foram realizadas após um pulso de 400G, suficiente para atingir a saturação, e durante as aquisições foi mantido um campo de aproximadamente 50G. Para as medidas de refletividade usamos uma régua com 49 fotodiodos, cada um com uma largura de 1.5mm cobrindo o plano de espalhamento e posicionado perpendicularmente à direção de propagação do feixe e distante 410mm da amostra. O ângulo de espalhamento, 2θ , é obtido considerando-se a distância entre os diodos iluminados pelo feixe direto e refletido. Nesta montagem particular, o ângulo θ pode ser medido em passos de 0.1° , com uma precisão de 0.05° , sendo que a faixa angular total é de 3.5° . O fator de conversão para os fotodiodos é tal que para um fóton de 850eV absorvido na região ativa, gera-se uma carga de 4×10^{-5} pC. Para as medidas de dicroísmo circular, selecionamos, com a ajuda das fendas verticais localizadas antes do monocromador, a seção do feixe deslocada 0.55mrad abaixo do plano da órbita, assim os fótons incidentes sobre a amostra são elípticamente polarizados com uma taxa de polarização circular de 42%, já consideradas as duas reflexões de Bragg em torno de 67° [12].

Em virtude do reduzido tamanho da amostra (10mm ao longo da direção de magnetização) e dos pequenos ângulos de incidência (no máximo 3.5°), usamos as fendas horizontais para definir um feixe estreito na posição da amostra. Como regra geral, selecionamos a largura do feixe equivalente a um terço da projeção da amostra na direção de propagação, ou seja, $10 \sin\theta$ mm. Esta montagem do cristal pode fornecer algumas áreas de sombra, devido a um alinhamento imperfeito do mesmo, assim não obtemos os valores absolutos de refletividade, conforme conseguimos na montagem do capítulo 6. Uma idéia disso é a refletividade obtida para o cristal de silício com diâmetro de 2" utilizado nos experimentos do capítulo 6, que forneceu uma refletividade de 70% para a energia em torno das bordas $L_{2,3}$ do Ni e em ângulo de incidência de 1.5° , enquanto para o cristal de Ni deste experimento a refletividade ficou em 50% nas mesmas condições.

Juntamente às medidas de refletividade, também coletamos o rendimento total de elétrons (TEY) a partir da amostra, tendo em mente que para ângulos rasantes o TEY não fornece uma medida direta da absorção [13]. Devido ao tamanho reduzido do feixe e da presença de um campo magnético, a estatística destes dados foi, em geral, muito pobre.

7.3. Dicroísmo circular magnético nas bordas $L_{2,3}$ do níquel

A figura 7.1 mostra os espectros de refletividade do Ni(110) tomados a diferentes valores de θ , varrendo-se a faixa de energia que inclui as bordas $2p$ do Ni. Estes espectros correspondem à média para os dois sentidos de magnetização e são arbitrariamente normalizados entre 0 e 100. Para efeito de comparação são mostrados, também, os espectros de TEY obtidos simultaneamente às medidas de refletividade. A influência da magnetização e da geometria de polarização sobre a refletividade ressonante é mostrada na figura 7.2. Medidas similares,

considerando-se os fótons emitidos acima do plano da órbita (ao contrário de abaixo como mostrado na figura 7.2) fornecem o sinal oposto para as curvas diferença indicadas na parte inferior de cada figura.

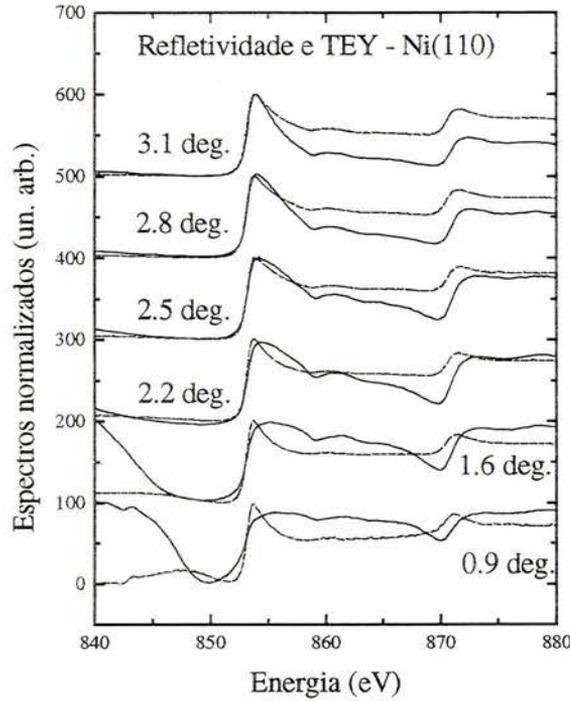
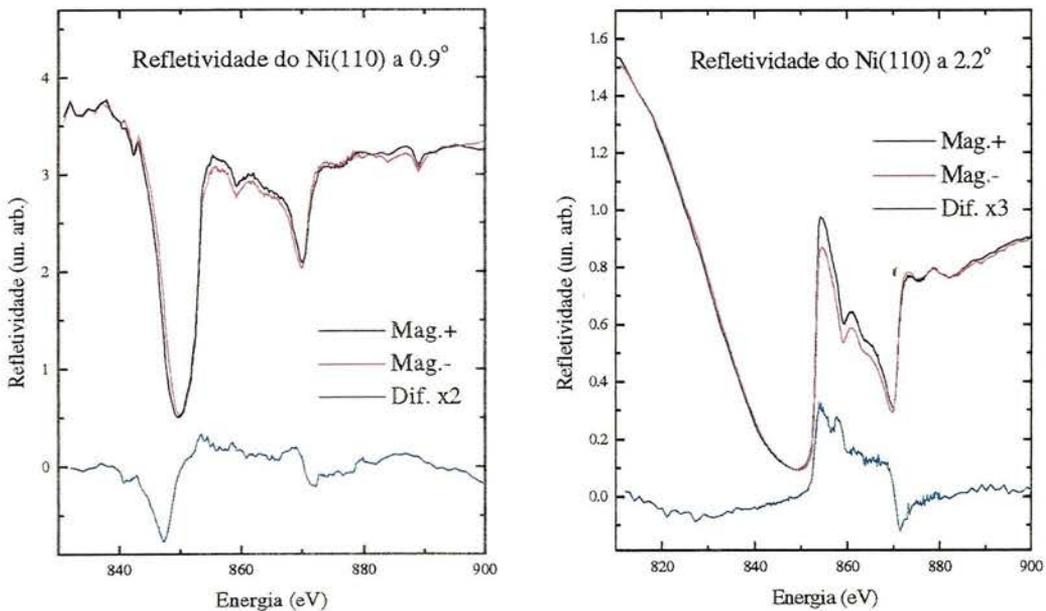


Figura 7.1. Refletividade ressonante (—) e TEY (...) obtidos simultaneamente a partir de um cristal de Ni(110) em função do ângulo θ . Os espectros mostrados, para cada ângulo, são normalizados de 0 a 100 e correspondem à média em relação à direção de magnetização.



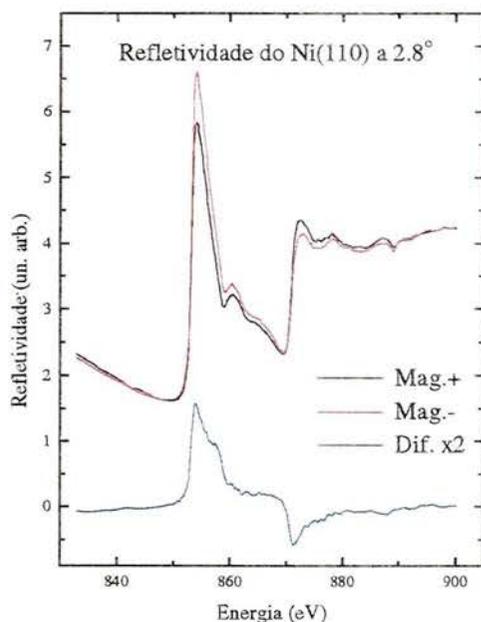


Figura 7.2. Refletividade ressonante, para as bordas $L_{2,3}$ do Ni(110), a diferentes ângulos de incidência (0.9° , 2.2° e 2.8°) e medida para os dois sentidos de magnetização da amostra. Na parte inferior das figuras está mostrado a curva diferença.

Podemos notar que para θ acima de 2° , a refletividade para as energias correspondentes às transições $2p \rightarrow 3d$ no Ni é superior àquela longe das bordas; levando-se em conta as limitações em relação à medida absoluta da refletividade, como já mencionado, obtemos um valor de 12% para 854eV contra apenas 4% a 830eV, isso para um ângulo de incidência de 2.8° . Este efeito também foi observado para camadas de terras-raras depositadas sobre Si, onde para ângulos equivalentes, uma refletividade máxima de 15% é medida na ressonância M_5 , contrapondo-se a um valor menor que 0.1% longe das bordas (capítulo 6, em particular, figura 6.4). Isto é coerente com o aumento da difração magnética observada na ressonância [10].

As curvas diferença, representando a dependência da refletividade com o sentido da magnetização, obtidas para 4 diferentes ângulos de incidência são mostradas na figura 7.3. Para $\theta=0.9^\circ$, a variação consiste de um deslocamento da principal depressão sobre a escala de energia, com sinais opostos para as bordas L_2 e L_3 (um comportamento similar foi verificado para medidas de dicroísmo circular em fotoemissão dos níveis $2p$ do Fe [6]). Para um ângulo de 2.8° o espectro diferença torna-se muito semelhante ao de dicroísmo circular magnético realizado no modo absorção [4,13], aparecendo uma mudança na intensidade dos picos principais de acordo com o sentido da magnetização. Como já discutimos no capítulo 6, uma peculiaridade do modo reflexão a ângulos rasantes é a possibilidade de variar o peso de estruturas específicas que aparecem no espectro. Por exemplo, o satélite B observado por C.T. Chen [4] a 4eV acima do pico principal no espectro de dicroísmo circular magnético do Ni em absorção, é fortemente realçado para $\theta=2.2^\circ$, como pode ser notado pela figura 7.1, mesmo para o espectro que é a média dos dois sentidos de magnetização, sendo que o mesmo não ocorre para o espectro de absorção (TEY). Este comportamento, explicado de maneira simplificada, origina-se pela presença de muitos osciladores (linhas de absorção) de grande força localizados numa faixa de

energia estreita, que causam fortes variações nas partes real (n) e imaginária (k) do índice de refração. A refletividade é uma função tanto de n como de k , além do ângulo de incidência, obedecendo as equações de Fresnel (capítulo 2). A absorção está ligada apenas à parte imaginária do índice de refração, e portanto à força dos osciladores, via o teorema ótico, entretanto, a refletividade pode dar pesos diferentes para cada oscilador, de acordo com o ângulo de incidência escolhido, e é isso que permite realçar as diversas estruturas do espectro.

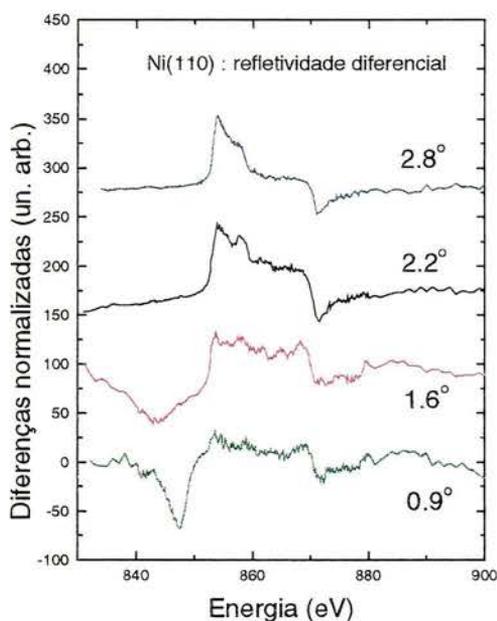


Figura 7.3. Curvas diferença, normalizadas entre 0 e 100, para valores distintos do ângulo de incidência.

Finalmente, como uma aplicação deste tipo de espectroscopia, medimos uma curva de histerese específica ao elemento, em analogia à realizada em outros trabalhos usando-se absorção [13,14]. O valor de θ foi ajustado em 2.8° e a energia em 854eV, assim, varremos a corrente no eletromagneto, ou seja, a intensidade do campo magnético, e medimos a refletividade, proporcional ao sinal do fotodiodo. O resultado está mostrado na figura 7.4, onde os símbolos cheios e vazios correspondem ao aumento e diminuição do campo magnético aplicado, respectivamente. A semelhança desta curva e aquela medida, para o mesmo cristal, com MOKE e MCXD [13] é marcante, tanto no que refere-se ao campo coercitivo como à forma. Por outro lado, ajustando a energia dos fótons em 871.4eV, a qual corresponde à máxima diferença referente à borda L_2 , forneceu uma curva de histerese com o sinal invertido em relação à anterior. Verificamos, também, a possibilidade de obter-se a curva de histerese específica a um dado elemento para o caso de filmes finos com espessuras de até uma monocamada atômica, usando-se o modo reflexão. Isto está ilustrado na figura 7.5 para o caso de 7 monocamadas de Ni crescidas sobre um cristal de Cu(110) e com um filme de cobertura com 10 monocamadas de Fe, que auxilia a manutenção do campo magnético.

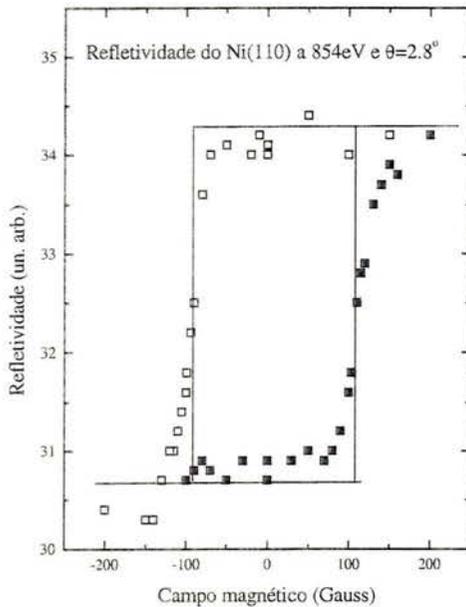


Figura 7.4. Refletividade do Ni(110) em função do campo magnético aplicado para uma energia de 854eV e um ângulo de incidência de 2.8° . O campo está contido na superfície da amostra e ao longo da direção $[1\bar{1}1]$, ficando praticamente paralelo à direção de propagação do feixe. Os símbolos cheios e vazios correspondem ao aumento e diminuição do campo magnético, respectivamente.

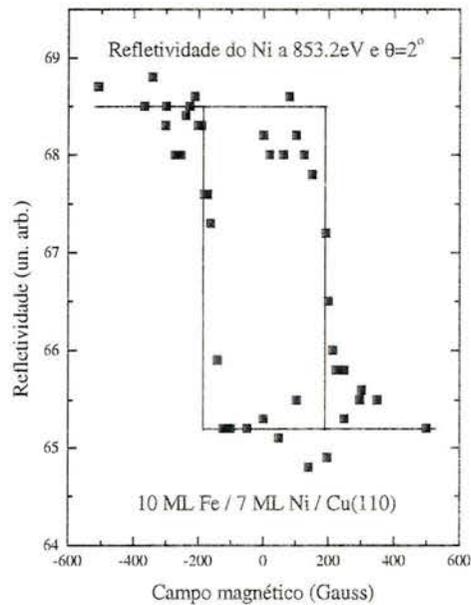


Figura 7.5. Curva de histerese para um filme de Ni com 7 monocamadas a energia de 853.2eV e ângulo de 2° .

7.4. Dicroísmo linear magnético nas bordas $L_{2,3}$ do níquel

O experimento apresentado nesta seção utiliza como amostra modelo um cristal de Ni(110), já usado anteriormente, e tem dois objetivos básicos: primeiramente, mostrar a viabilidade da reflexão como um modo de detecção para estudos envolvendo o efeito de dicroísmo linear; além disso, comparamos os resultados experimentais com os espectros calculados a partir da teoria desenvolvida no capítulo 2, empregando a constante dielétrica, a qual possui componentes isotrópicas e magnéticas, assim o modelamento proposto é testado para esta amostra modelo e deixa aberta a possibilidade de aplicação em uma grande variedade de sistemas de maior interesse científico.

O ponto inicial para o cálculo dos espectros, a diferentes ângulos de incidência, é a determinação do tensor dielétrico, cujos elementos são dependentes da energia dos fótons. A figura 7.6 mostra as partes real e imaginária das componentes isotrópica (diagonal) e magnética (não-diagonal) do tensor dielétrico para o níquel na região das bordas $L_{2,3}$. Esta informação é extraída a partir dos espectros de absorção medidos em TEY usando-se luz circularmente polarizada, incidente num ângulo de 22.5° , e para os dois sentidos de magnetização em relação à direção $[1\bar{1}1]$ da amostra [14], os quais foram corrigidos para a taxa de polarização circular e direção relativa entre magnetização e vetor propagação da luz. Além disso, todo o espectro foi normalizado para valores tabelados do coeficiente de absorção longe das bordas [15]. O procedimento para obter-se estes espectros estão detalhados no capítulo 2, onde usamos as equações (2.42) e as transformações de Kramers-Kronig.

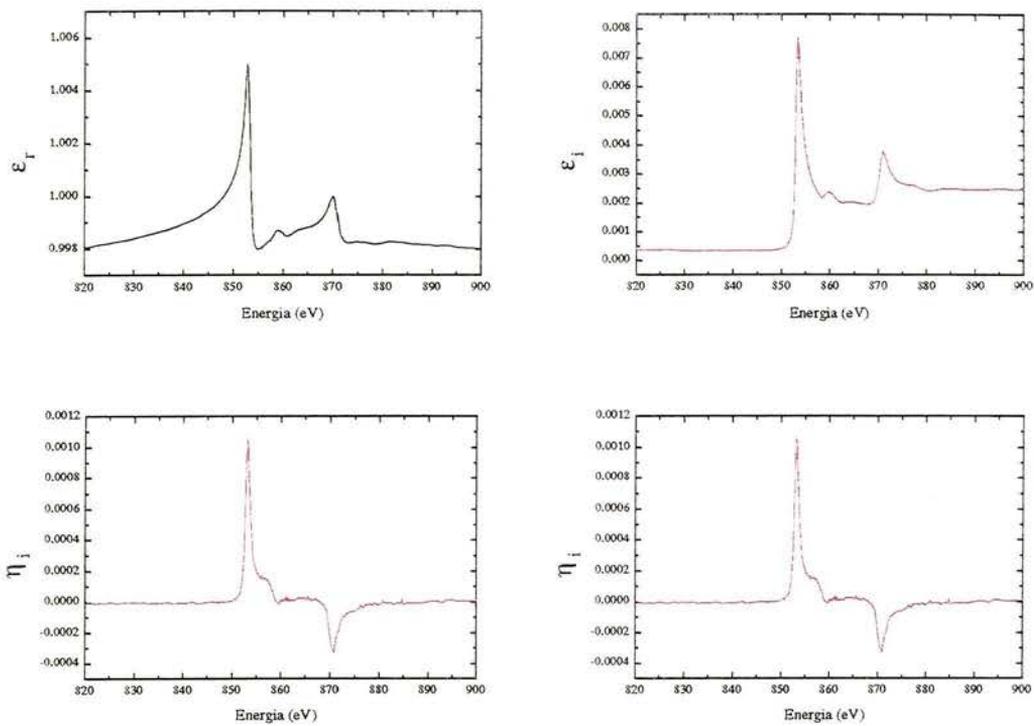


Figura 7.6. Partes real (esquerda) e imaginária (direita) das componentes isotrópica (superior) e magnética (inferior) do tensor dielétrico.

Comparamos os espectros de refletividade medidos experimentalmente com os calculados para ângulos de incidência de 1.5° a 4.6° , conforme mostrado na figura 7.7. Os espectros experimentais apresentados são obtidos diretamente dos medidos, subtraindo-se a corrente de escuro do fotodiodo e em seguida dividindo-se por I_0 .

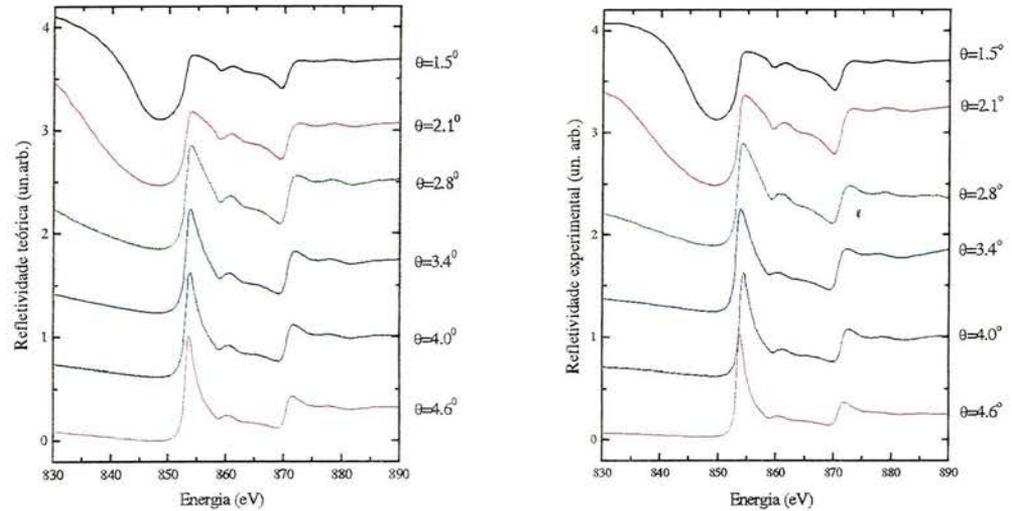


Figura 7.7 Refletividade medida e calculada nas bordas $L_{2,3}$ do Ni(110) para ângulos de incidência entre 1.5° e 4.6° .

Nesta série de medidas não efetuamos a normalização adicional para a intensidade absoluta, assim sempre comparamos a forma geral dos espectros. Para facilitar a visualização, os espectros isotrópicos, ou seja, a média para os dois sentidos de magnetização, são normalizados à unidade e deslocados arbitrariamente entre si. Observamos que o acordo teórico e experimental é bastante satisfatório, retratando todas as estruturas do espectro, com suas posições e comportamento específico (pico ou vale).

Verificamos, agora, o efeito de dicroísmo linear na região das bordas $L_{2,3}$ do Ni, o qual aparece justamente devido à mudança no sentido do campo magnético aplicado, como é mostrado na figura 7.8, tanto para a refletividade medida como a calculada, tomando-se como exemplo apenas dois ângulos de incidência, que foram escolhidos de modo a realçar as fortes mudanças na forma dos espectros. A intensidade do efeito pode ser quantificada pelo espectro diferença entre as duas magnetizações, que também aparece indicado na figura. Outra maneira de considerar o dicroísmo é através do fator de assimetria, R_A , que apresenta a vantagem de ser independente de qualquer constante multiplicativa de normalização, além de ser proporcional ao momento magnético para um dado elemento constituinte da amostra em estudo.

$$R_A = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-}$$

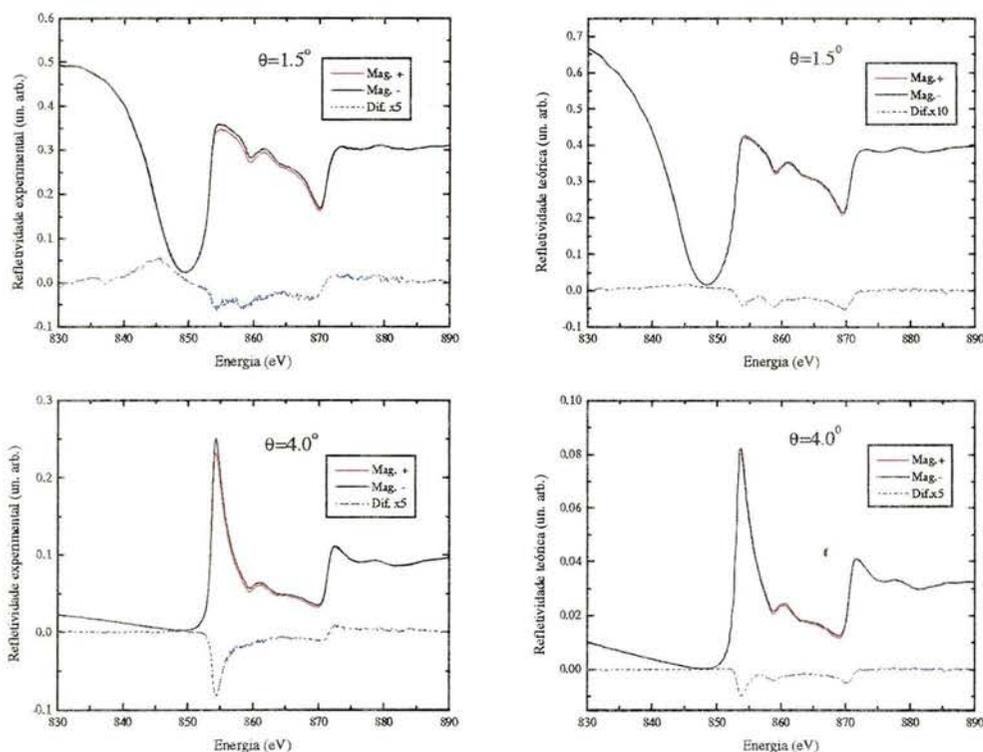


Figura 7.8. Espectros de refletividade ressonante magnética do Ni(110) medidos (esquerda) e calculados (direita), juntamente com as curvas diferença, para dois ângulos de incidência: 1.5° e 4.0° .

O fator de assimetria experimental e teórico, considerando-se o sinal de dicroísmo medido com luz linearmente polarizada p no modo reflexão e na região das bordas $L_{2,3}$ do Ni, é representado na figura 7.9 para dois ângulos de incidência particulares: 1.5° e 4.0° , novamente escolhidos para ilustrar o comportamento nos extremos das nossas medidas. Este parâmetro, e portanto, o efeito de dicroísmo cresce com o aumento do ângulo, e o seu valor máximo é atingido para o ângulo de espalhamento de 45° . Assim, vemos que o comportamento do resultado teórico está coerente, aumentando de 3% para 8% quando vamos de 1.5° para 4.0° , respectivamente. Os valores experimentais mostram um bom acordo com os calculados para 4.0° , entretanto a 1.5° existe uma grande discrepância. Não temos até o momento uma explicação para esta diferença, e seria aconselhável, antes de qualquer especulação, repetir o experimento.

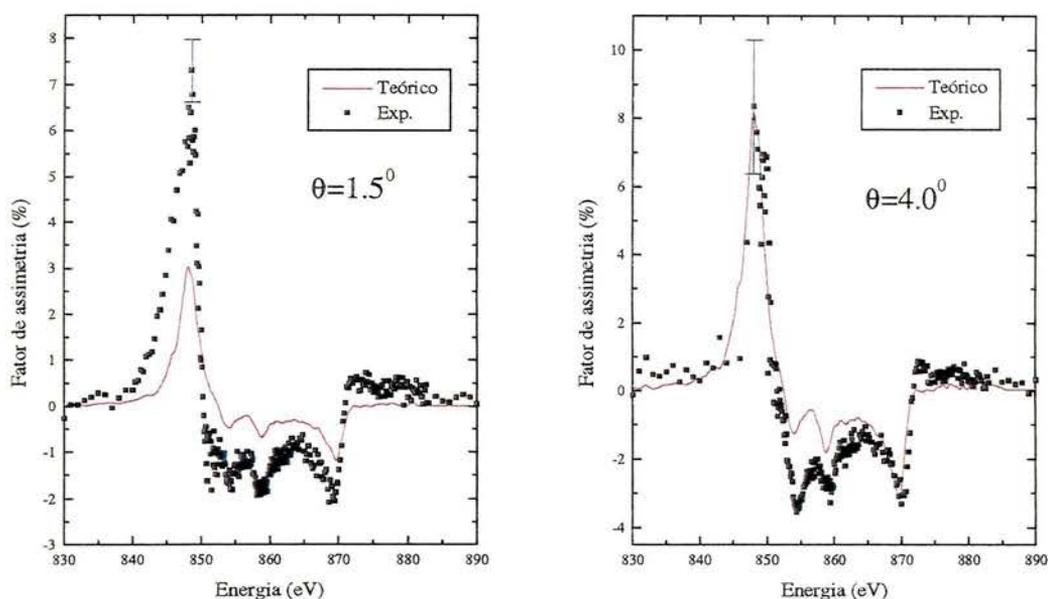


Figura 7.9. Fator de assimetria calculado (linha cheia) e medido (pontos) para 2 ângulos de incidência, 1.5° e 4.0° .

7.5. Conclusões

Neste experimento, medimos a refletividade de um cristal de Ni(110) usando luz circular e linearmente polarizada, para a faixa de energia incluindo as bordas de absorção $2p$ do Ni. Tanto a refletividade como a sua dependência com a magnetização, representada pela curva diferença, mostram uma forte variação com o ângulo de espalhamento 2θ , que para os casos analisados fica na faixa de $1-7^\circ$. Variando-se o ângulo de incidência, verificamos que algumas estruturas do espectro podem ser realçadas ou suprimidas, como já foi observado nas terras-raras estudadas no capítulo 6 e também para amostras de NiO que constam na literatura [16,17]. Isto pode ser empregado no refinamento de cálculos de multipletos, já que permite aumentar a “quantidade de estruturas” presentes nos dados experimentais e, com isso, testar em detalhes o modelo teórico.

No âmbito experimental, vemos que a refletividade ressonante pode ser adequadamente utilizada no estudo de amostras magnéticas, e representa uma técnica complementar em experimentos de dicroísmo magnético realizados em absorção.

Referências

- [1] D.B. McWhan, J. Synch. Radiation **1**, 83 (1994) e suas referências;
- [2] G. van der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, J.B. Goedkoop, J.C. Fuggle, J.-M. Esteve, R.C. Karnatak, Phys. Rev. B **34**, 6529 (1986);
- [3] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, G. Materlik, Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987);
- [4] C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma, S. Modesti, Phys. Rev. B **42**, 7262 (1990);
- [5] C.F. Hague, J.-M. Mariot, P. Strange, P.J. Durham, B.L. Gyoffry, Phys. Rev. B **48**, 3560 (1993);
- [6] L. Baumgarten, C.M. Schnider, H. Petersen, F. Schäffers, J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **65**, 492 (1990);
- [7] C. Roth, F.U. Hillebrecht, H.B. Rose, E. Kisker, Phys. Rev. Lett. **70**, 3479 (1993);
- [8] D. Gibbs et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 1241 (1988); E.D. Isaacs et al., Phys. Rev. Lett. **62**, 1671 (1993);
- [9] J.P. Hannon et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988); J. Luo et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 287 (1993);
- [10] J.-M. Tonnerre et al., J. Magn. Magn. Mater. **121**, 230 (1993);
- [11] C. Kao et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 373 (1990);
- [12] D. Lefebvre, P. Sainctavit, C. Malgrange, Rev. Sci. Instrum. **65**, 2556 (1994);
- [13] J. Vogel, M. Sacchi, Phys. Rev. B **49**, 3230 (1994);
- [14] M. Sacchi, A. Mirone, Phys. Rev. B **57**, 8408 (1998);
- [15] B. Lai e F. Cerrina, Nucl. Instr. Meth. A **246**, 337 (1986);
- [16] C.T. Chen et al., Phys. Rev. B **48**, 4144 (1993);
- [17] D. Alders, "*Epitaxial transition metal oxide films studied by high energy spectroscopy*", Tese de doutoramento, Universidade de Groningen (1996).

8. A linha de luz de espectroscopia de raios-X moles do LNLS

8.1. Introdução

Apresentamos aqui, a linha de luz de espectroscopia de raios-X moles instalada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Damos uma descrição técnica dos principais elementos da linha e mostramos alguns resultados do seu comissionamento.

Existe, em todo mundo, um crescente interesse no uso de fontes de radiação síncrotron, motivado pelas excelentes características deste tipo de radiação, que são apresentadas detalhadamente no capítulo 2. Apenas para citar algumas das vantagens deste tipo de radiação temos: a luz síncrotron é algumas ordens de magnitude mais intensa que as fontes convencionais; essa radiação é altamente colimada e o espectro emitido é contínuo desde o infra-vermelho até a região de raios-X; a luz emitida no plano da órbita é linearmente polarizada, enquanto acima (ou abaixo) deste plano temos polarização elíptica; os pulsos de radiação são bastante curtos, o que possibilita o estudo da resposta dinâmica de um dado sistema. Por estas razões, a radiação síncrotron é muito útil para o estudo de propriedades atômicas, eletrônicas e magnéticas dos materiais [1-3].

A fonte de luz síncrotron do LNLS está baseada num anel de armazenamento de elétrons com energia de 1.37GeV. A injeção das partículas carregadas é feita em baixa energia, utilizando um acelerador linear de 120MeV. A fonte de luz é de terceira geração com uma energia crítica dos fótons de 2.08keV. A circunferência do anel de armazenamento é de 93.21m e o raio médio é de 14.83m. A rede magnética deste anel é do tipo Chasman-Green acromática com dois ímãs dipolares e tem uma simetria sextupla. Os dois ímãs dipolares acromáticos são separados por seis seções retas com um comprimento de 2.95m, sendo que duas destas seções são utilizadas pelo sistema de injeção e pela cavidade de RF, ficando disponíveis, para a instalação de dispositivos de inserção (onduladores e wigglers) apenas quatro trechos retos. O anel do LNLS funciona normalmente dentro de suas especificações de projeto, ou seja, energia de 1.37GeV, corrente de 100mA e tempo de vida de 10 horas.

Atualmente, o LNLS está operando com um total de sete linhas de luz, sendo que quatro delas são dedicadas a análises estruturais (difração de RX, absorção de RX com estrutura fina, espalhamento de RX a baixos ângulos e cristalografia de proteínas) e outras três linhas destinadas a técnicas espectroscópicas (monocromador com grade toroidal, monocromador com grade esférica e espectroscopia de raios-X moles). A figura 8.1 mostra um esquema do anel de armazenamento de elétrons com as diferentes linhas de luz conectadas aos ímãs dipolares [4,5].

A linha de luz de espectroscopia de raios-X moles (SXS) foi instalada no anel durante o segundo semestre de 1996, comissionada no primeiro semestre de 1997 e aberta a usuários externos a partir de julho de 1997. A ótica desta linha foi projetada para cobrir a faixa de energia de 790 até 4000eV. O elemento focalizante é um espelho toroidal com cobertura de ouro e ângulo de incidência do feixe de 1° . A seleção de energia é feita por um monocromador de duplo cristal que possui três pares de cristais, que são empregados para distintas faixas de energia. A câmara de preparação e análise trabalha sob ultra-alto vácuo e é equipada com um canhão de íons, um canhão de elétrons, uma ótica LEED e um analisador de elétrons hemisférico, além da possibilidade de instalação de evaporadores para a deposição de filmes metálicos *in situ*. Com estas facilidades, podem ser realizados experimentos de absorção, fotoemissão, refletividade e dicroísmo.

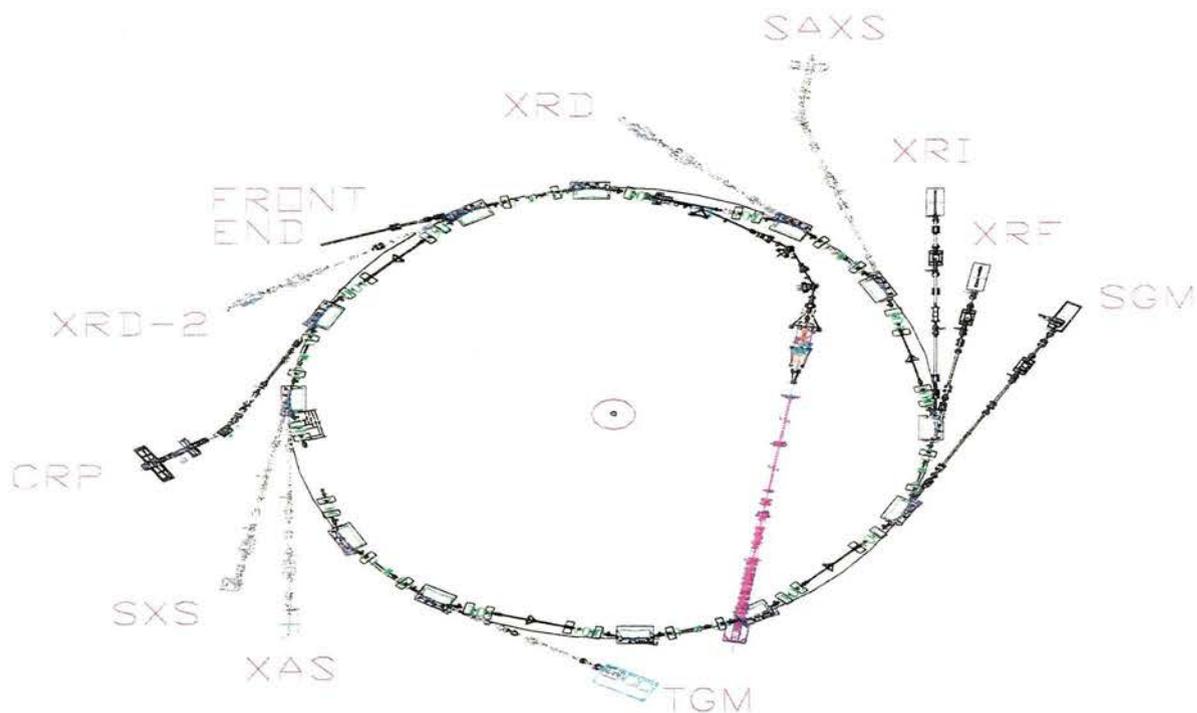


Figura 8.1 Anel de armazenamento de elétrons do LNL5 com as linhas de luz instaladas.

8.2. Descrição da linha de luz

A linha SXS está instalada numa saída de ímã dipolar do anel e tem os seguintes componentes: (a) fonte de ímã dipolar, (b) seção de “front-end”, (c) espelho focalizante, (d) monocromador de duplo cristal, (e) estação experimental. Um esquema desta linha é mostrado na figura 8.2. Existe um conjunto de fendas e filtros localizado antes da câmara do espelho e um conjunto de fendas antes do monocromador. A parede de blindagem, com espessura de 60cm de concreto, fica entre o “front-end” e o espelho.

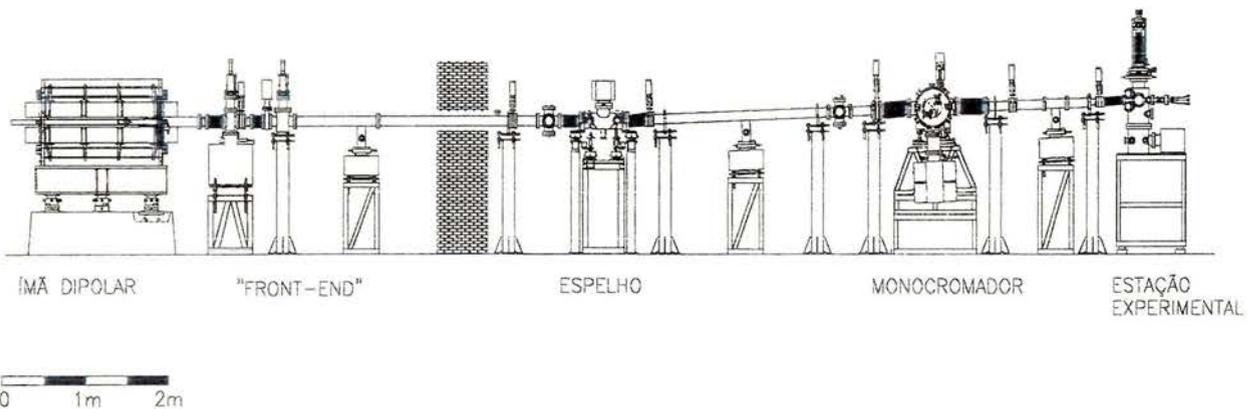


Figura 8.2 Esquema da linha de luz de espectroscopia de raios-X moles.

O sistema de vácuo

A linha de luz está conectada diretamente ao anel, sem qualquer janela de isolamento, a fim de evitar-se perdas de intensidade do feixe devido a absorção de janelas. Assim, toda a linha deve permanecer a uma pressão compatível com a permitida no anel, ou seja, a pressão de base da linha não pode ultrapassar a faixa de 10^{-9} mbar. O vácuo é obtido usando-se cinco bombas iônicas posicionadas ao longo da linha: "front-end" (270l/s), câmara do espelho (120l/s), monocromador (400l/s) e trechos retos (2x120l/s). A estação experimental é mantida à pressão de base de 10^{-10} mbar com auxílio de uma bomba turbo-molecular (400l/s). Os sensores de vácuo utilizados são do tipo cátodo frio e a linha possui, também, diversas válvulas pneumáticas que são acionadas automaticamente caso a pressão em algum setor ultrapasse os valores limiares pré-estabelecidos, assegurando a segurança de todo o sistema, além de permitirem o isolamento independente de qualquer setor da linha.

O ímã dipolar

A linha SXS está conectada à porta de saída de 4° do ímã dipolar D04 do anel do LNLS. O raio de encurvamento do feixe de elétrons com energia de 1.37GeV é de 2.735m e o campo magnético é de 1.67T. O fator relativístico, γ , vale 2680 e a energia crítica é de 2.08keV. As dimensões horizontal e vertical da fonte de luz (FWHM) são 830 e 165 μ m, respectivamente. A divergência vertical da fonte de luz, à energia crítica, vale 370 μ rad, que é dado aproximadamente por $1/\gamma$.

O fluxo de fótons calculado, fornecido por este ímã dipolar, para uma corrente armazenada de 100mA em função da energia dos fótons é plotado na figura 8.3. Observa-se que o fluxo apresenta uma região de máxima intensidade justamente na faixa dos raios-X moles, valendo aproximadamente 10^{12} fótons/s/mradH/0.1%BW/100mA na posição da amostra. O fluxo medido é na realidade inferior a este valor devido à absorção dos diversos elementos óticos : filtro, espelho e, principalmente, os cristais do monocromador.

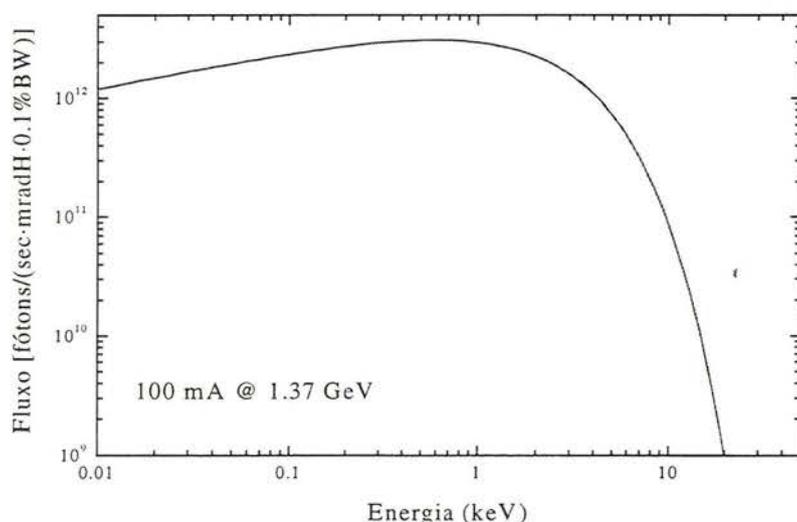


Figura 8.3 Fluxo de fótons calculado em função da energia para o anel do LNLS funcionando a 1.37GeV e com uma corrente de 100mA.

Uma característica bastante interessante da radiação síncrotron é o seu estado de polarização. A luz emitida no plano da órbita é linearmente polarizada e afastando-se em relação a este plano, torna-se elipticamente polarizada. Em alguns estudos, como em dicroísmo circular magnético, é necessário ter-se uma alta taxa de polarização circular. Na figura 8.4 são plotados tanto a intensidade relativa quanto a taxa de polarização circular em função do ângulo de desvio em relação ao plano da órbita, calculados para uma energia constante de 800eV. Podemos notar que a taxa de polarização aumenta rapidamente com o ângulo de desvio, mas em compensação, observa-se um decréscimo abrupto da intensidade relativa. Determinamos que, para experimentos de dicroísmo circular magnético, o ângulo de desvio ideal fica em torno de 0.52mrad, o qual fornece uma taxa de polarização circular de 90% e uma intensidade relativa de 30%.

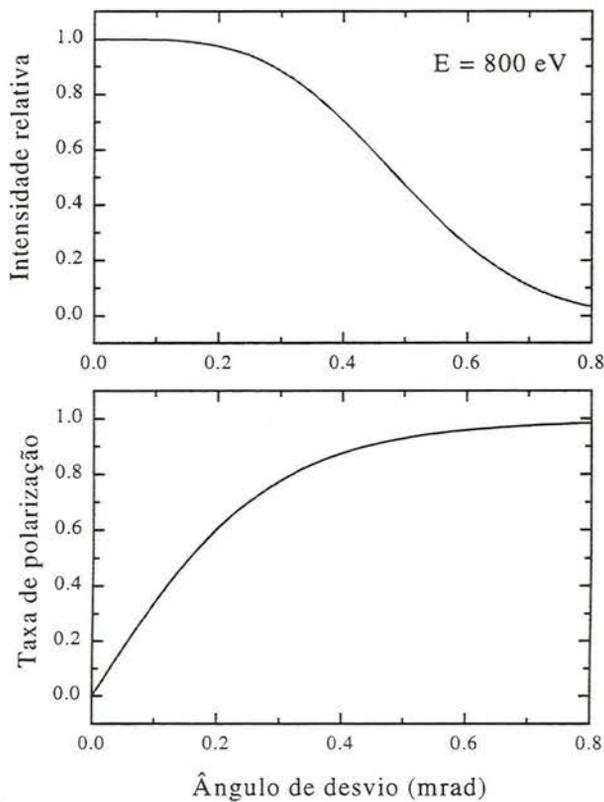


Figura 8.4 Intensidade relativa e taxa de polarização circular dos fótons calculados para uma energia de 800eV.

A interface anel-linha de luz

O trecho que corresponde à interface entre o anel e a linha de luz (“front-end”) está localizado entre o ímã dipolar e a parede de blindagem. Esta seção contém vários componentes destinados à segurança radiológica e de vácuo. Os elementos principais são: (a) máscara de fótons; (b) bloqueio de fótons; (c) válvula de vácuo; (d) válvula de fechamento rápido; (e) bloqueio de raios- γ ; (f) sensor para válvula rápida. A máscara de fótons é feita de cobre e

refrigerada por água, definindo um ângulo de aceitação horizontal de 12mrad. O bloqueio de fótons é formado por uma chapa de cobre, com 1cm de espessura, refrigerado a água e acionado por um atuador pneumático, e tem a finalidade de proteger os outros elementos da linha por danos provocados pela radiação e pela carga térmica. A válvula de vácuo é usada para isolar o anel da linha de luz. A outra válvula, de fechamento rápido, foi instalada para evitar-se um arejamento accidental do anel, já que trabalha em conjunto com um sensor rápido de vácuo localizado antes da câmara do espelho. O bloqueio de raios- γ é usado para atenuar a radiação de "bremsstrahlung" produzida durante a injeção, e é constituído por um cilindro de chumbo com 13cm de diâmetro, acionado pneumáticamente.

Os filtros e as fendas

Os filtros e o primeiro conjunto de fendas estão localizados imediatamente antes da câmara do espelho, sendo que a sua distância até a fonte de luz é de 6m. As fendas são usadas para colimar o feixe de luz vertical e horizontalmente. Os lábios dessas fendas são feitos de tântalo (grande coeficiente de absorção para os raios-X duros) e os suportes de cobre (grande condutividade térmica). As aberturas típicas dessas fendas são de 60mm e 1mm, fornecendo uma divergência horizontal e vertical de 10mrad e 0.16mrad, respectivamente. Há, também, um segundo conjunto de fendas colimadoras localizado antes do monocromador.

É possível instalar-se até 3 filtros de absorção diferentes, montados num suporte de cobre e posicionados, com a ajuda de um passante linear, de tal maneira a interceptar o feixe direto. Esses filtros tem a finalidade de atenuar as baixas energias do espectro branco (infravermelho, visível e ultravioleta) que poderiam provocar sérios danos em alguns componentes da linha, principalmente os cristais de berilo do monocromador. O filtro normalmente utilizado consiste de uma folha de carbono com $1\mu\text{m}$ de espessura, cujo coeficiente de transmissão calculado é plotado na figura 8.5. Notamos que para a faixa de energia de raios-X moles, a transmissão é superior a 80%. Filtros de alumínio mostraram-se muito frágeis frente ao aquecimento provocado pelo feixe branco, além da desvantagem para a utilização nesta faixa de energia, devido à absorção da borda K.

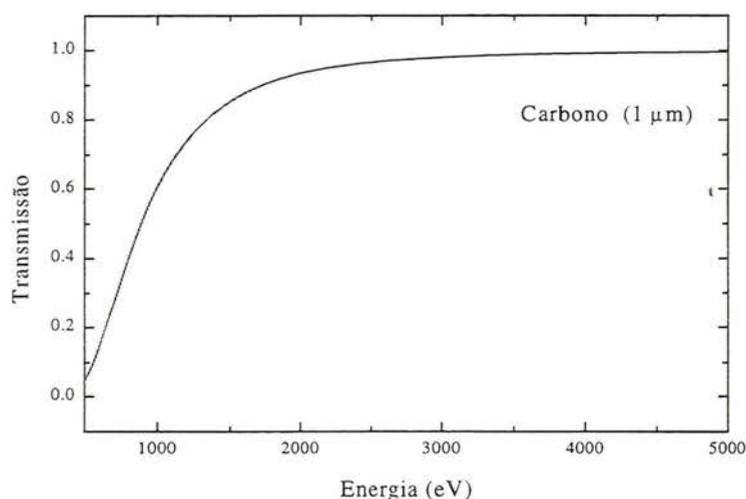


Figura 8.5 Transmissão calculada do filtro de carbono com espessura de $1\mu\text{m}$ em função da energia.

O espelho focalizante

O elemento focalizante é um espelho toroidal com cobertura de ouro que opera a um ângulo de incidência de 1° . A forma toroidal foi escolhida porque fornece uma focalização razoável tanto na direção horizontal como na vertical. Este espelho foi fabricado a partir de um bloco de zerodur a fim de garantir uma boa estabilidade termomecânica e a cobertura de uma camada com espessura de 400 \AA de ouro aumenta a refletividade na região de raios-X. A refletividade calculada do ouro em função da energia, para um ângulo de incidência de 1° , é apresentada na figura 8.6. A refletividade é alta ($\approx 80\%$) até aproximadamente 2000 eV , então temos uma queda devido às bordas de absorção $M_{4,5}$ do ouro, mas ainda é possível utilizar-se fótons com energia de até 4000 eV com uma refletividade mediana ($\approx 40\%$). A absorção que ocorre a mais altas energias é desejável pois reduz a contaminação harmônica e a carga térmica sobre os cristais do monocromador.

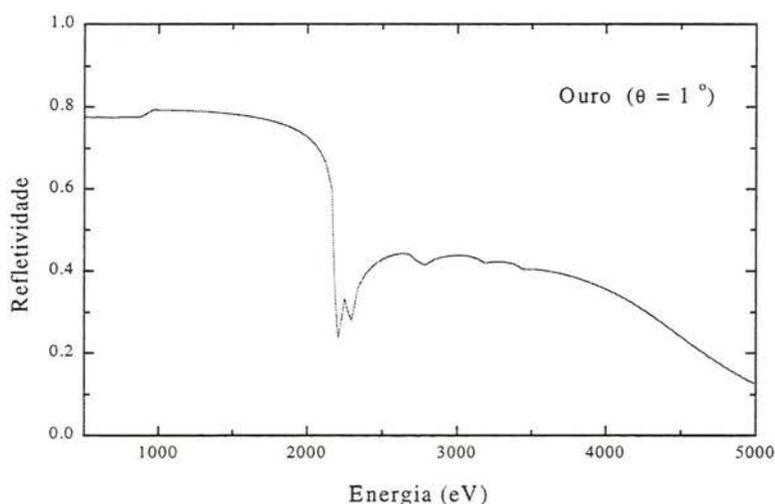


Figura 8.6 Refletividade calculada do ouro em função da energia para um ângulo de incidência de 1° .

O espelho está posicionado a 6.5 m da fonte de luz, e uma distância igual da estação experimental, ou seja, do ponto de foco. Esta razão entre distâncias (1:1) é utilizada a fim de minimizar-se a aberração de coma, e com isso a magnificação é unitária, e portanto, a imagem é uma reprodução da fonte. Distorções no tamanho da imagem são causadas pelas imperfeições da superfície do espelho ("slope error"), intrínsecas ao processo de fabricação. Além disso, desvios na imagem surgem devido à forma toroidal da superfície refletora, já que idealmente uma superfície elíptica anularia este efeito, mas a relação custo/benefício neste caso torna-se impraticável para as nossas aplicações. A tabela 8.1 resume alguns parâmetros relevantes deste espelho: dimensões, raios de curvatura e imperfeições das superfícies nas direções transversal (sagital) e longitudinal (meridional).

Direção	Dimensão (mm)	Raio (mm)	"Slope error"	Rugosidade (\AA)
Sagital	80	113	$<5.76''$ RMS	<3.3 RMS
Meridional	300	372441	$<2.14''$ RMS	<3.3 RMS

Tabela 8.1 Características técnicas do espelho toroidal com cobertura de ouro.

O monocromador

O monocromador de duplo cristal, compatível para ultra-alto vácuo, possui três pares de cristais que podem ser selecionados por um movimento de deslizamento. Isto é uma grande vantagem, pois não há necessidade de abrir-se a câmara para trocar-se os cristais. Os três pares de cristais instalados atualmente no monocromador são: Si(111), InSb(111) e berilo($10\bar{1}0$). A rotação do goniômetro é realizada por um estágio translador conectado a uma base cilíndrica através de um fio de aço. O passo do estágio de translação é de $0.5\mu\text{m}$ e o diâmetro do cilindro é de 200mm (usinado com alta precisão), o que resulta numa resolução angular de $5\mu\text{rad}$ por passo. Esta resolução angular é adequada para a maioria das aplicações em espectroscopia de raios-X moles. A faixa útil desse sistema goniométrico, devido às limitações nas dimensões dos cristais, é de 10° a 80° .

O monocromador de duplo cristal opera num modo de deslocamento constante, assim sempre são iluminadas as mesmas regiões dos cristais. Para obter-se isto, a posição dos cristais é controlada com dois transladores perpendiculares entre si. Estes transladores são do tipo elásticos, justamente para garantir a repetibilidade e precisão no seu posicionamento. Adicionalmente, é realizado um ajuste fino dos cristais por intermédio de um solenóide que age sobre um magneto montado sobre um sistema de deformação monolítica; esta montagem permite o ajuste do paralelismo dos dois cristais com uma precisão melhor que 0.1 arcsec. Este tipo de montagem permite a medida da "rocking curve" dos cristais, além da possibilidade de usá-lo para rejeitar-se harmônicos de alta energia, simplesmente provocando um pequeno desalinhamento de paralelismo entre os dois cristais. Uma descrição completa do monocromador de duplo cristal, bem como detalhes do projeto dos transladores elásticos são encontrados nas referências [6,7].

A tabela 8.2 fornece o espaçamento $2d$ dos três cristais e a faixa de energia útil correspondente. A energia mais baixa, 790eV , é obtida usando-se os cristais de berilo($10\bar{1}0$) com um ângulo de incidência de 80° . A maior energia, 11390eV , é conseguida com os cristais de Si(111) ajustados para um ângulo de 10° , entretanto, o limite superior de energia fica em 4000eV , devido à refletividade do espelho. Consta, também, na tabela 8.2 algumas características de cada cristal: Si(111) tem a melhor resolução intrínseca e é bom para estudos de alta resolução em energia; InSb(111) possui a maior refletividade, proporcionando, portanto, o maior fluxo de fótons sobre a amostra; berilo($10\bar{1}0$) tem a maior distância entre os planos cristalinos, sendo adequado para estudos a baixas energias. Estas características são confirmadas comparando-se o desempenho dos três cristais a 2500eV , como mostrado abaixo.

Cristal	Espaçamento $2d(\text{Å})$	Faixa de energia (eV)	Comentário
Si(111)	6.271	2010-11390	Alta resolução
InSb(111)	7.480	1680-9540	Alto fluxo
Berilo($10\bar{1}0$)	15.954	790-4475	Baixa energia

Tabela 8.2 Características técnicas dos cristais usados no monocromador.

O monocromador de duplo cristal tem uma influência negativa sobre o estado de polarização circular da luz. A componente do campo elétrico que fica no plano de espalhamento

é fortemente atenuada pelos cristais a ângulos de Bragg próximos de 45° , e como a luz elipticamente polarizada é uma combinação de luz linearmente polarizada paralela e perpendicular a este plano de espalhamento, resulta que se uma dessas componentes é cancelada, então, a polarização elíptica é completamente suprimida. A figura 8.7 mostra a taxa de polarização calculada após o monocromador de duplo cristal usando-se berilo e considerando-se um ângulo de desvio em relação ao plano da órbita de 0.52mrad . Este cálculo mostra que a taxa de polarização é muito pequena para energias próximas a 1100eV , a qual corresponde, para o berilo, a um ângulo de Bragg próximo de 45° .

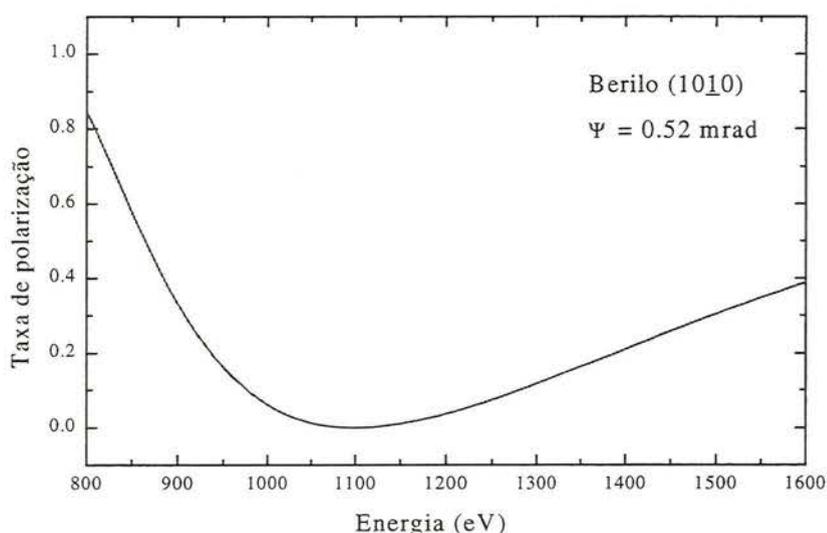


Figura 8.7 Taxa de polarização circular após o monocromador de duplo cristal em função da energia dos fótons, calculada para cristais de berilo com um ângulo de desvio em relação ao plano da órbita de 0.52mrad .

A câmara de preparação e análise de amostras

A câmara de ultra-alto vácuo da estação experimental é modular e possui três níveis diferentes. O nível inferior é dedicado aos componentes de vácuo: uma bomba turbo-molecular, um sensor de vácuo do tipo cátodo frio e uma válvula de pré-vácuo. O nível intermediário destina-se à preparação de amostras podendo ser instalados até três evaporadores para deposição de filmes finos "in situ", e ainda possui um canhão de elétrons de baixa energia para bombardeamento da amostra. O nível superior é dedicado à caracterização das amostras; este nível tem um analisador de elétrons, uma ótica LEED, um canhão de elétrons e um ânodo de raios-X, além de possuir a flange de entrada da linha de luz. Esta montagem completa-se com um manipulador XYZ- θ de alta precisão, instalado no topo da estação experimental. Esta câmara pode ser acoplada à linha de espectroscopia de raios-X moles ou ser usada como um sistema de espectroscopia independente.

O manipulador de alta precisão tem 5 passantes para vácuo que podem ser usados tanto para conexões elétricas como de termopares. A temperatura da amostra pode ser controlada entre $80\text{-}600\text{K}$ usando-se um criostato com nitrogênio líquido e uma lâmpada halogênica, e é medida

por um termopar conectado ao porta-amostra. Temperaturas superiores a este limite podem ser obtidas bombardeando-se a amostra com um feixe de elétrons de alta energia. A limpeza da superfície da amostra pode ser feita de duas maneiras: bombardeando-a com íons de argônio ou raspando-a com uma lixa de diamante. As amostras ferromagnéticas, quando utilizadas para experimentos de dicroísmo, por exemplo, são magnetizadas por um magneto em forma de ferradura com pulsos de corrente de 10A. Existe, também, a possibilidade de estudos de absorção na fase gasosa, onde os gases são injetados na câmara com ajuda de uma válvula agulha.

A estação experimental instalada na linha de espectroscopia de raios-X moles é destinada principalmente a experimentos de fotoemissão, absorção, refletividade e dicroísmo. Os experimentos de fotoemissão são realizados usando-se um analisador de energia de elétrons do tipo eletrostático e hemisférico. Os espectros de absorção de raios-X são usualmente medidos por rendimento total de elétrons (TEY) usando-se um channeltron no modo corrente ou contagem de pulso, entretanto, rendimento parcial de elétrons ou Auger pode ser implementado usando-se o analisador de elétrons. A refletividade das amostras é medida a ângulos de incidência rasantes utilizando-se uma régua de fotodiodos localizada na direção do feixe de luz. Os efeitos de dicroísmo linear são investigados incidindo-se sobre a amostra luz linearmente polarizada, disponível no plano da órbita do feixe do anel, e para experimentos de dicroísmo circular a luz elipticamente polarizada é obtida selecionando-se uma seção do feixe localizada acima (ou abaixo) do plano da órbita.

8.3. Resultados do comissionamento

Tamanho do feixe na posição da amostra

Na figura 8.8 são mostrados os perfis horizontal e vertical do feixe de fótons medido na posição da amostra. Os cristais selecionados no monocromador são de InSb(111) e a energia é de 2500eV. Os perfis foram medidos através da corrente de elétrons emitida por uma amostra com bordas abruptas, assim, a derivada da corrente em relação à posição da amostra fornece diretamente o perfil. O perfil vertical apresenta uma leve assimetria com um rabo na direção de maiores valores de z. A forma do feixe de luz na posição da amostra lembra um “sorriso”, que é esperado para um espelho toroidal. As larguras a meia altura (FWHM) dos perfis vertical e horizontal são de 2 e 3mm, respectivamente. Estes valores estão em bom acordo com a simulação de traçado de raios (1.5 e 3mm), fornecido pelo programa SHADOW [8], que leva em conta o tamanho finito da fonte de luz e as imperfeições do espelho. O alargamento adicional na direção vertical é atribuído à dispersão intrínseca causada pelos cristais de InSb(111).

Absorção nas bordas $L_{2,3}$ do molibdênio

A figura 8.9 mostra as bordas de absorção $L_{2,3}$ do Mo medidas com os três pares de cristais. Os espectros foram tomados no modo TEY, coletando-se a corrente emitida com um channeltron. A escala de energia foi calibrada através do valor tabelado da borda de absorção L_3 do Mo (2520eV).

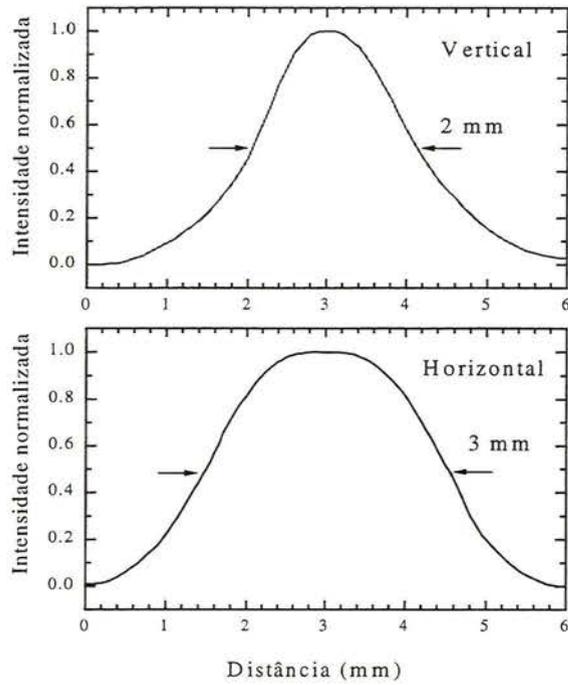


Figura 8.8 Perfil vertical e horizontal do feixe de luz medido na posição da amostra.

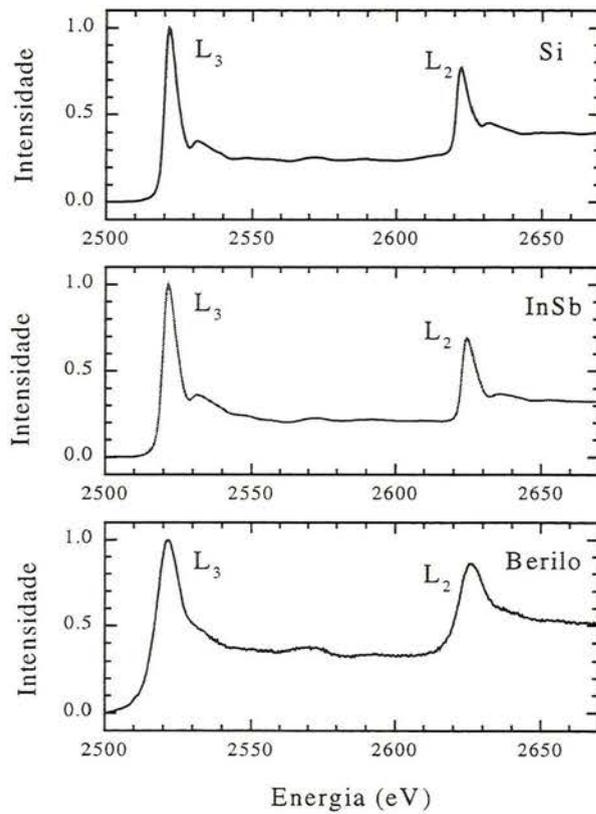


Figura 8.9 Bordas de absorção $L_{2,3}$ do molibdênio medidas com três pares de cristais diferentes no monocromador.

Estes espectros fornecem informações úteis sobre o desempenho relativo dos três diferentes pares de cristais. As bordas $L_{2,3}$ do Mo são adequadas para este tipo de comparação, pois apresentam características muito abruptas. Os espectros possuem dois picos intensos, atribuídos às bordas L_2 e L_3 , seguidos pelas correspondentes estruturas XANES. Estas bordas L_2 e L_3 são uma “assinatura” das transições a partir dos níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ para os estados $3d$ desocupados, respectivamente. Os espectros tomados com cristais de Si(111) e InSb(111) são bastante similares, exibindo uma boa resolução em energia e uma relação sinal/ruído excelente. Já o espectro medido com os cristais de berilo($10\bar{1}0$) mostram uma estatística mais pobre e uma resolução em energia pior; isto é relacionado tanto à baixa refletividade como as largas curvas de giração desses cristais.

Curvas de giração à energia de 2500eV

As curvas de giração (“rocking curves”) para os cristais de Si(111), InSb(111) e berilo($10\bar{1}0$) medidas à energia de 2500eV são mostradas na figura 8.10. A intensidade difratada foi obtida usando-se um fotodiodo comercial com 100% de eficiência quântica (IRD modelo AXUV-20HE1). A escala de ângulo de desvio foi calibrada, previamente, medindo-se a deflexão de um feixe de laser de He-Ne. A largura máxima a meia altura (FWHM) das curvas de giração aumenta na direção Si(111), InSb(111) e berilo($10\bar{1}0$). A resolução intrínseca dos cristais está relacionada com a correspondente largura da curva de giração.

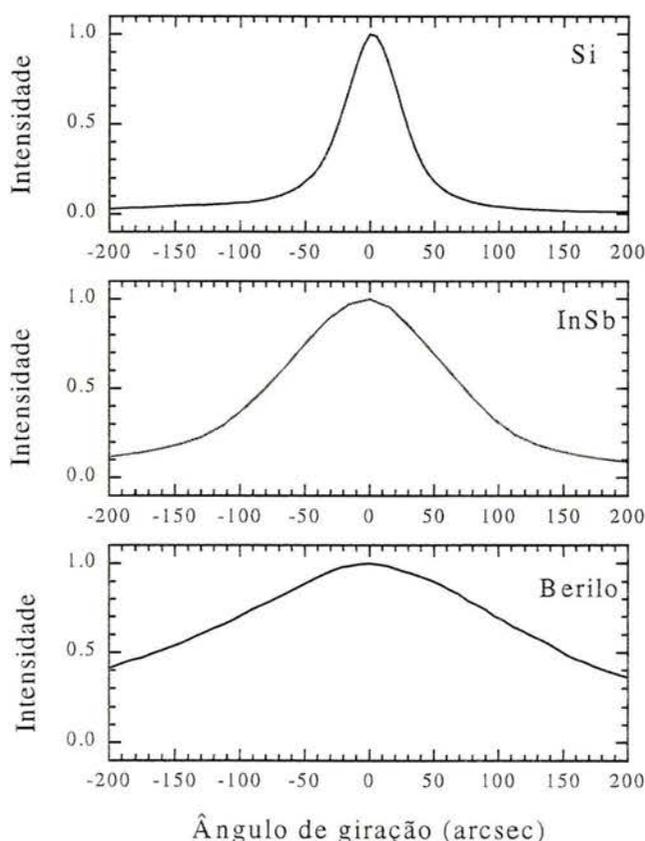


Figura 8.10 Curvas de giração do Si(111), InSb(111) e berilo ($10\bar{1}0$) medidas a 2500eV.

A tabela 8.3 lista a largura da curva de giração e a resolução em energia determinada para os cristais a 2500eV. Estes valores confirmam que os cristais de Si(111) são os mais indicados para estudos que exigem alta resolução em energia. A curva de giração extremamente larga para o berilo(10 $\bar{1}$ 0) é atribuída à mosaicidade dos cristais. O fluxo de fótons a 2500eV foi estimado usando-se a calibração conhecida do fotodiodo. Estes fluxos também são listados na tabela 8.3 para os diferentes cristais, confirmando que os cristais de InSb(111) são os melhores quando deseja-se uma intensidade alta.

Cristal	Fluxo de fótons (fótons/s)	FWHM (arcsec)	Resolução energia (eV)
Si(111)	1.9×10^{10}	47	0.35
InSb(111)	1.1×10^{10}	139	1.3
Berilo(10 $\bar{1}$ 0)	1.3×10^9	307	8.2

Tabela 8.3 Características técnicas do monocromador a 2500eV.

Intensidade do feixe na saída do monocromador

O fluxo de fótons na posição da amostra para os diferentes cristais em função da energia pode ser visto na figura 8.11. A intensidade dos fótons foi medida usando-se o mesmo fotodiodo calibrado da seção anterior. O paralelismo dos cristais é reajustado para cada energia diferente, tomando-se para isso, uma nova curva de giração.

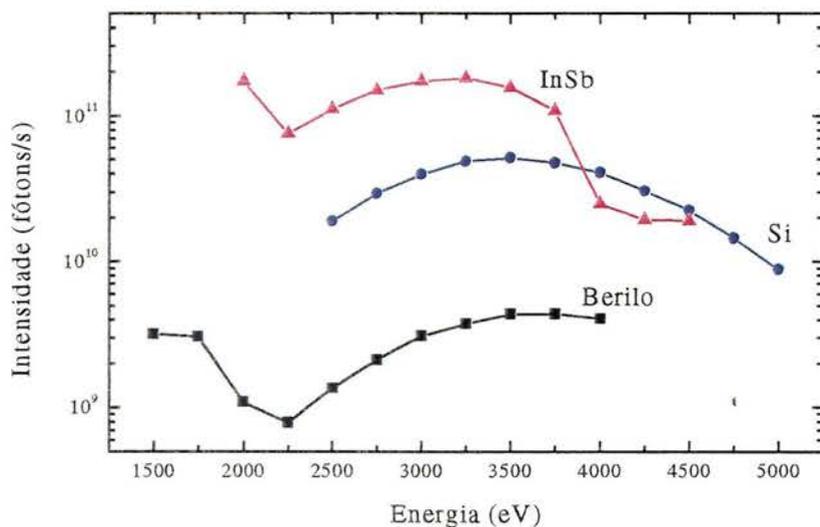


Figura 8.11 Fluxo de fótons medido na posição da amostra em função da energia.

A refletividade dos cristais de InSb(111) para uma dada energia é significativamente maior que para Si(111) e berilo(10 $\bar{1}$ 0). Isto pode ser compreendido levando-se em conta que a

refletividade para raios-X tende a aumentar para elementos mais pesados. A princípio, a intensidade deveria cair para energias maiores, seguindo a distribuição espectral da fonte de luz, mas isso é de alguma maneira compensado pela maior refletividade a energias superiores (menor ângulos de Bragg). O vale em torno de 2250eV nos espectros do InSb(111) e berilo(10 $\bar{1}$ 0) é atribuído à absorção das bordas M_{4,5} do ouro presente na superfície do espelho. A queda que ocorre na curva do InSb(111) para energias acima de 3500eV é devido à auto-absorção dos cristais (bordas L_{2,3} do In e Sb). Os resultados experimentais que envolvem esta energia devem ser normalizados a fim de corrigir estas variações.

Largura das curvas de giração versus energia

O método de detecção empregado até agora, usando-se um fotodiodo calibrado foi também adotado para determinar-se a largura (FWHM) das curvas de giração para os 3 pares de cristais do monocromador em função da energia, e estes resultados são mostrados na figura 8.12. As fendas verticais localizadas antes do espelho foram ajustadas em 1mm, fornecendo uma divergência vertical de aproximadamente 34". A largura das curvas de giração aumentam na seqüência Si(111), InSb(111) e berilo(10 $\bar{1}$ 0). As diferenças nas curvas de giração podem ser compreendidas considerando-se a qualidade cristalográfica de cada cristal. O Si(111) e o InSb(111) são monocristais de alta qualidade cristalina, e portanto, livres de deslocamentos. Isso não é válido para o berilo(10 $\bar{1}$ 0) que é muito mosaico, resultando em grandes larguras da curva de giração, e conseqüentemente, a uma baixa resolução em energia. No caso do Si(111) e do InSb(111) a largura da curva de giração obedecem o decaimento esperado para altas energias, mas este comportamento funcional é anômalo, novamente devido à mosaicidade dos cristais; este efeito é maior para altas energias, pois a área iluminada do cristal é superior. A pequena "lombada" que aparece em torno de 4000-4500eV está relacionada à auto-absorção das bordas L_{2,3} do In e do Sb. Como a largura da curva de giração está ligada à resolução em energia para um dado cristal, temos que a melhor resolução é obtida para os cristais de Si(111).

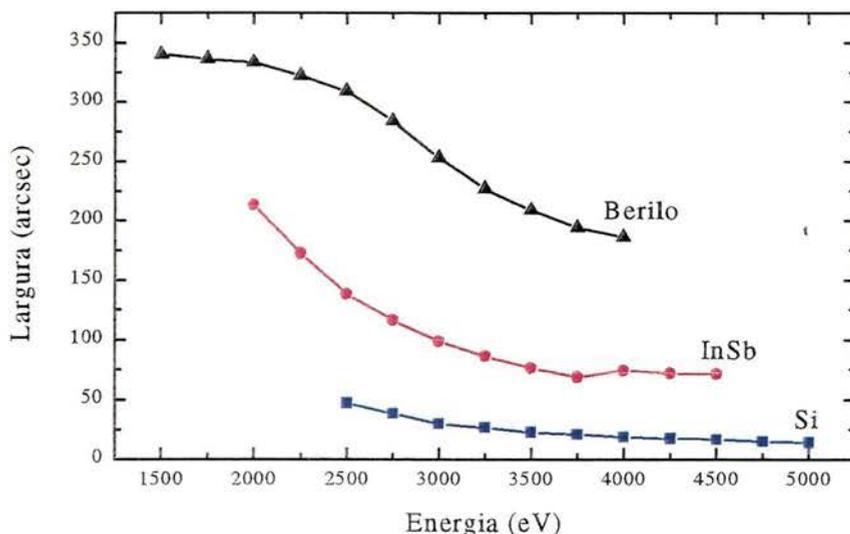


Figura 8.12 Largura (FWHM) das curvas de giração em função da energia para os três pares de cristais.

Estabilidade do monocromador

O fluxo de fótons fornecido pelo monocromador, medido com um fotodiodo calibrado, na posição da amostra em função do tempo é mostrado na figura 8.13. O monocromador foi ajustado para uma energia de 4500eV com os cristais de InSb(111). Com o objetivo de aumentar-se a sensibilidade, os cristais foram posicionados no franco da curva de giração. A intensidade de fótons foi coletada durante um tempo de 600s, que é tipicamente o tempo necessário para tomar-se um espectro de raios-X. O ruído na intensidade está correlacionado às instabilidades mecânicas do monocromador. Neste caso particularmente sensível, a variação da intensidade foi menor que 0.6% RMS (uma variação muito menor é obtida se os cristais são ajustados no topo da curva de giração, como é feito normalmente). A instabilidade angular total dos cristais, nesta condição de operação, é melhor que 0.2". Este valor foi estimado considerando-se a variação da intensidade dos fótons e da inclinação da curva de giração no franco. A estabilidade angular desse monocromador é suficiente para a maioria das aplicações em espectroscopia de raios-X moles.

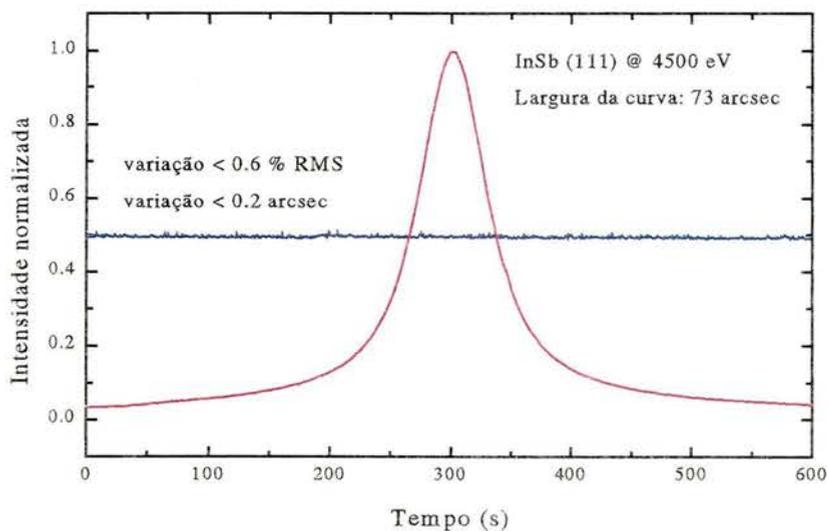


Figura 8.13 Estabilidade do monocromador em função do tempo para os cristais de InSb(111) posicionados no franco da curva de giração.

Exemplo de estudo: espectros de raios-X na borda K do silício

Para ilustrar as principais técnicas experimentais que podem ser realizadas na linha de luz de espectroscopia de raios-X moles, medimos três espectros diferentes (absorção, refletividade e fotoemissão) envolvendo a borda K do silício, os quais são mostrados na figura 8.14. A amostra usada é um monocristal de Si orientado na direção (111) com 25x30x3mm de tamanho. Selecionamos os cristais de InSb(111) do monocromador e as fendas verticais, localizadas antes do espelho, foram ajustadas em 1mm. A calibração da escala de energia consiste em impor-se que a borda de absorção do espectro obtido coincida com o valor tabelado para a energia de ligação do nível 1s do Si (1839eV). O espectro de absorção foi coletado no modo de rendimento total de elétrons (TEY), medindo-se a corrente emitida pela amostra com um channeltron e

corresponde às transições a partir do nível $1s$ do Si para estados $3p$ desocupados na banda de condução. O espectro apresenta um forte pico de absorção seguido pelas estruturas XANES usuais a mais altas energias.

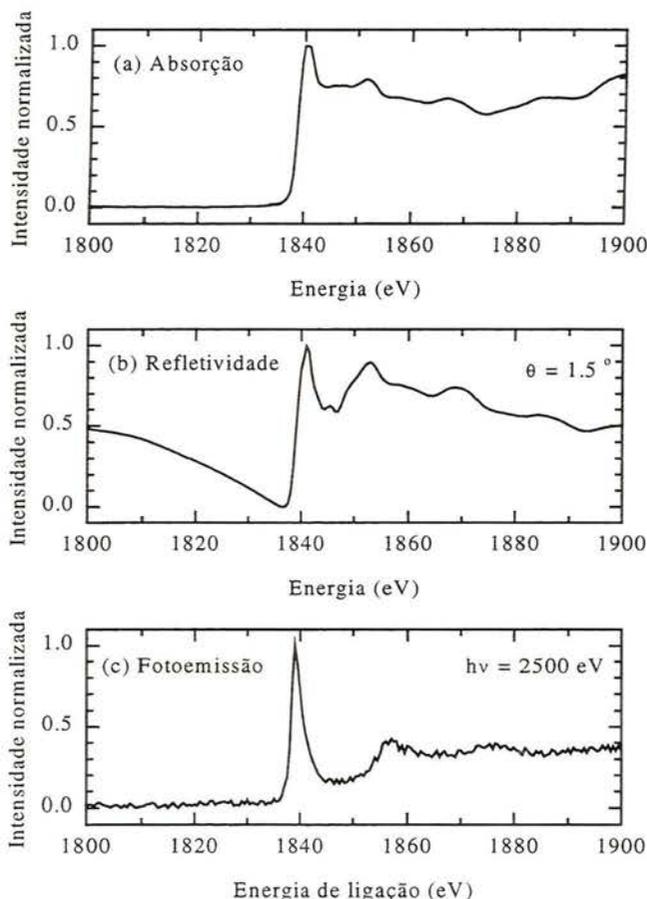


Figura 8.14 Espectros da borda K do Si: (a) absorção; (b) refletividade e (c) fotoemissão.

O espectro de refletividade da borda K do Si foi medido com um fotodiodo calibrado montado sobre um suporte que desliza perpendicularmente ao eixo do feixe de luz, de modo a acompanhá-lo quando defletido a diferentes ângulos de incidência. O ângulo de incidência escolhido neste caso foi de 1.5° , que é superior ao ângulo crítico estimado para o Si nesta faixa de energia (0.9°). O espectro de refletividade de raios-X está intimamente relacionado com o índice de refração complexo do material, o qual apresenta consideráveis estruturas de ressonância próximas a uma borda de absorção. Acima do ângulo crítico, o espectro é dominado pela parte imaginária do índice de refração. Esta parte imaginária é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção do material; isto ajuda na compreensão das similaridades entre os espectros de absorção e refletividade. O principal efeito causado pela parte real do índice de refração, neste ângulo de incidência, é o vale observado na região antes da borda de absorção.

O espectro de fotoemissão do nível $1s$ do Si foi tomado usando-se o analisador de energia de elétrons eletrostático. A energia dos fótons foi fixada em 2500 eV , sendo que o monocromador

operou com os cristais de InSb(111). A energia de passagem do analisador é constante e vale 46.93eV; a resolução em energia do analisador com esta energia de passagem é de aproximadamente 0.7eV. O sentido usual da escala de energia de ligação sofreu uma inverção, permitindo uma comparação direta. O pico principal no espectro de fotoemissão é atribuído a transições quase-elásticas a partir do nível de caroço 1s do Si. A forte “lombada” localizada 18eV acima do pico principal é uma característica do satélite de perda de plasmon, o qual é similar aos observados nos espectros de fotoemissão padrão dos níveis 2s e 2p do Si.

Exemplo de estudo: fotoemissão do ouro

Os espectros de fotoemissão do Au envolvendo os níveis de caroço (a) 4s-4f e (b) 3d são mostrados na figura 8.15, onde o monocromador com cristais de InSb(111) foi ajustado para as energias de 2000 e 3000eV, respectivamente. A energia de passagem do analisador foi selecionada para 46.93eV, fornecendo uma resolução em energia de 0.7eV; a resolução em energia estimada sobre todo o espectro, considerando-se o nível de Fermi da amostra, é melhor que 1eV. A escala de energia foi calibrada usando-se as energias conhecidas dos níveis de caroço e de Fermi da amostra. O espectro 4s-4f do Au mostra vários picos, que são atribuídos às transições a partir dos níveis de caroço 4s-4f. O sistema dedicado aos experimentos de fotoemissão desta linha de luz não é caracterizado por uma alta intensidade ou resolução, sua principal vantagem é a extensa faixa de energia permitida. Isto está ilustrado no espectro de fotoemissão dos níveis de caroço internos 3d do Au, que não poderiam ser estudados em outras linhas de luz ou com ânodos convencionais de raios-X.

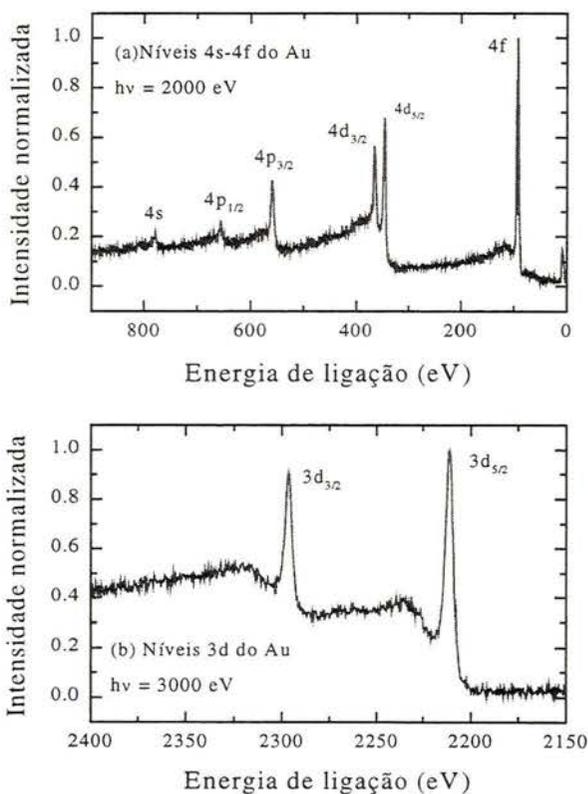


Figura 8.15 Espectros de fotoemissão do ouro: (a) níveis de caroço 4s-4f e (b) níveis de caroço 3d.

Exemplo de estudo: refletividade nas bordas $L_{2,3}$ do molibdênio

Os espectros de refletividade nas bordas $L_{2,3}$ do Mo são tomados a diferentes ângulos de incidência do feixe em relação à superfície da amostra e estão apresentados na figura 8.16. O monocromador operou com os cristais de InSb(111) e a fenda vertical posicionada antes do espelho foi ajustada em 1mm, correspondendo a uma divergência de 0.17mrad. A escala de energia foi calibrada posicionando-se a borda L_3 do espectro de absorção do Mo em 2520eV. Utilizamos um fotodiodo para a detecção, como já descrito anteriormente para a amostra de Si. O ângulo crítico para o Mo, nesta faixa de energia, é de aproximadamente 1.5° . Como já discutido para o caso do Si, o índice de refração está ligado à refletividade, apresentando estruturas ressonantes perto das bordas de absorção. Para ângulos de incidência maiores que o ângulo crítico, a refletividade torna-se similar à absorção, sendo a parte imaginária do índice de refração o termo dominante. Este comportamento é diretamente observado nos espectros da figura 8.15 para ângulos superiores a 1.5° , e para valores abaixo deste, o espectro é governado pela parte real do índice de refração, caracterizando-se por uma forte “depressão” próximo às bordas de absorção. O espectro tomado no ângulo crítico, 1.5° , reflete ambas influências e apresenta um caráter misto.

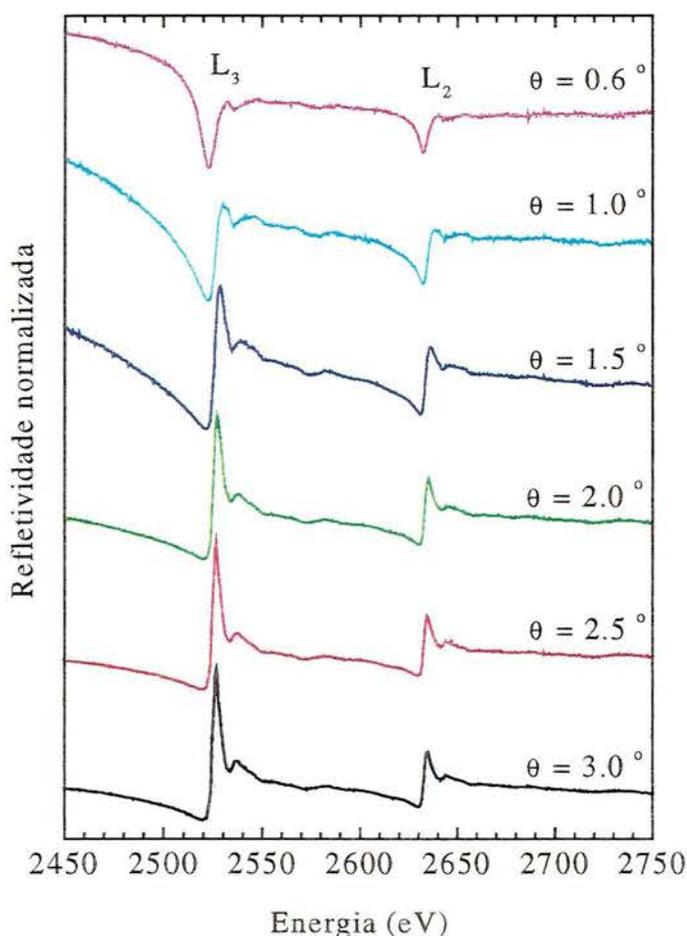


Figura 8.16 Espectros de refletividade de raios-X nas bordas $L_{2,3}$ do Mo para diferentes ângulos de incidência.

Exemplo de estudo: Dicroísmo circular magnético nas bordas $L_{2,3}$ do níquel

O efeito de dicroísmo circular magnético vem sendo bastante explorado para a determinação dos momentos magnéticos de monocamadas, multicamadas e materiais massivos. Ele serve, também, como um sensor de luz circularmente polarizada, fornecendo uma prova do estado polarização elíptica, ajudando-nos na caracterização preliminar da linha de luz neste sentido. A figura 8.17 mostra o efeito de dicroísmo circular magnético nas bordas de absorção $L_{2,3}$ do Ni. O monocromador operou com os cristais de berilo ($10\bar{1}0$) e as fendas foram ajustadas de maneira a seccionar o feixe de luz 0.52mrad abaixo do plano da órbita. A taxa de polarização efetiva da luz após passar pelo monocromador, nesta faixa de energia, é de aproximadamente 50%, como discutido anteriormente. A amostra consiste de um pequeno disco de níquel monocristalino, com a superfície orientada ao longo da direção (111), tendo 10mm de diâmetro e 2mm de espessura. A amostra foi magnetizada à temperatura ambiente usando-se um magneto permanente de NdFeB. Os espectros de absorção foram tomados no modo de rendimento total de elétrons, medindo-se, com um eletrômetro, a corrente emitida pela amostra.

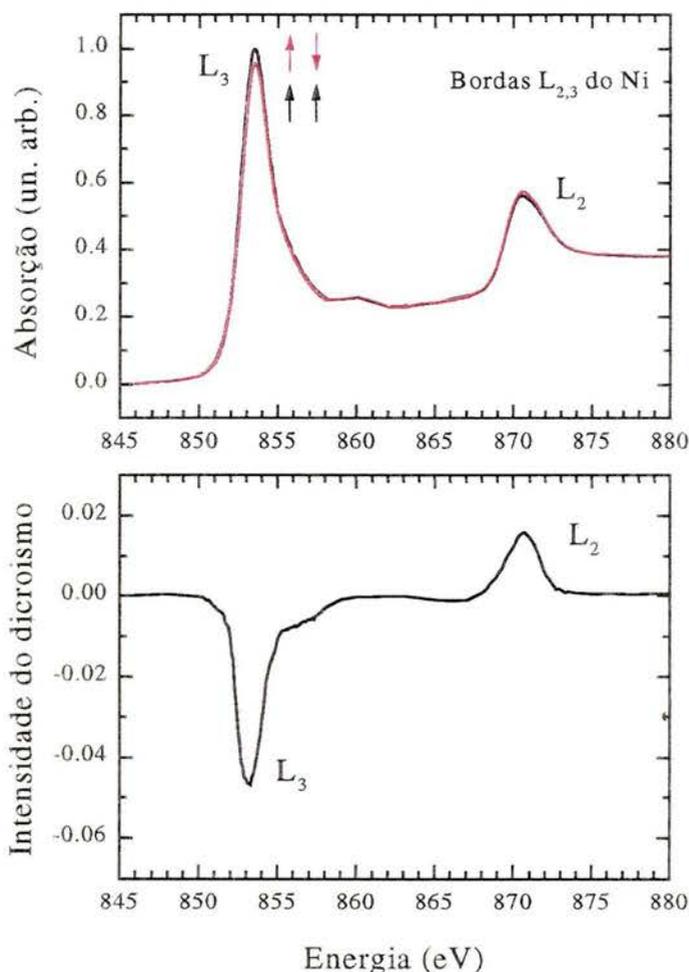


Figura 8.17 Dicroísmo circular magnético nas bordas de absorção $L_{2,3}$ do Ni.

Os espectros apresentam dois picos de absorção intensos, os quais correspondem às transições entre os níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ e os estados desocupados $3d$ do Ni (bordas L_3 e L_2 , respectivamente). Os espectros tomados com a magnetização paralela e anti-paralela à helicidade dos fótons são diferentes. A diferença é o sinal de dicroísmo circular magnético para os espectros de absorção de raios-X. A intensidade do dicroísmo obtido na linha de luz SGM (Spherical Grating Monochromator), também construída e em operação no LNLS, é quase duas vezes maior, principalmente porque a ótica usada na linha SGM trabalha em incidência rasante, preservando mais a helicidade dos fótons.

8.4. Conclusões

Apresentamos a linha de espectroscopia de raios-X moles instalada numa fonte de ímã dipolar do LNLS, descrevendo tecnicamente os principais elementos e mostrando alguns resultados selecionados do comissionamento. A ótica desta linha de luz foi projetada para cobrir a faixa de energia de raios-X moles, que vai de 790 até 4000eV. A fonte de luz tem uma energia crítica de 2.08keV e fornece aproximadamente 10^{12} fótons/s/mradH/0.1%BW/100mA. O elemento focalizante é um espelho toroidal com cobertura de ouro operando num ângulo de incidência de 1° . O monocromador de duplo cristal tem três pares distintos de cristais, que são selecionados deslizando-se todo o conjunto perpendicularmente ao eixo do feixe de luz. A estação experimental de ultra-alto vácuo é equipada com um canhão de íons, um canhão de elétrons, uma ótica LEED e um analisador de elétrons. Esta linha de luz é dedicada para experimentos de absorção, fotoemissão, refletividade e dicroísmo. A linha de luz foi projetada, construída, instalada e comissionada, encontrando-se disponível para a comunidade de usuários externos.

Referências

- [1] H. Winick, S. Doniach, *Synchrotron Radiation Research*, Plenum, New York (1980);
- [2] G.N. Greaves, I.H. Munro (editores), *Synchrotron Radiation: Sources and Applications*, IOP Publishing, Bristol (1989);
- [3] C. Kunz (editor), *Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*, Springer, Berlin (1979);
- [4] A.R.D. Rodrigues et al., *Proceedings of the Particle Accelerator Conference (PAC-97)*, Vancouver, Canada (1997);
- [5] A.F. Craievich, A.R.D. Rodrigues, *Braz. J. Phys.*, **27**, 417 (1997);
- [6] M.C. Correa, H. Tolentino, A. Craievich, C. Cusatis, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 896 (1992);
- [7] H. Tolentino, J. Durr, I. Mazzaro, D. Udron, C. Cusatis, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1806 (1995);
- [8] B. Lai, F. Cerrina, *Nucl. Instr. Meth.*, **A246**, 337 (1986).

9. Conclusões e perspectivas

Mostramos nesta tese que os modos de detecção em transmissão e reflexão podem ser implementados e aplicados com facilidade em sistemas formados por metais de transição e terras-raras, visando o estudo de propriedades de volume, eletrônicas e magnéticas na faixa de energia dos raios-X moles. Podemos usar estes modos de detecção como complemento, ou dependendo do caso, em substituição ao rendimento total de elétrons, principalmente quando fazemos uso do efeito de dicroísmo magnético, tanto linear como circular.

Em estudos no modo transmissão, determinamos o coeficiente de absorção absoluto de algumas terras-raras (Gd, Dy, Ho e Er) nas bordas $M_{4,5}$, mostrando um bom acordo com os resultados fornecidos por cálculos atômicos. A partir do coeficiente de absorção determinamos o índice de refração complexo nas ressonâncias $M_{4,5}$ do Er e Ho. Ainda, observamos o efeito de dicroísmo circular nas bordas $L_{2,3}$ de um filme de Ni com magnetização perpendicular à superfície, e obtemos o valor da razão entre o momento angular orbital e de spin para o Ni, na direção de magnetização, que vale 0.31 ± 0.06 .

No modo reflexão, fomos capazes de explicar, com a ajuda de um modelo óptico, o comportamento angular da refletividade ressonante para ângulos de incidência rasantes (0.6° e 3.5°). Consideramos tanto o caso não magnético, em camadas de Er e Ho, como o magnético, num monocristal de Ni(110), para o qual avaliamos, a partir do sinal de dicroísmo magnético circular, o tensor constante dielétrica em geometria transversal. O valor da refletividade apresenta grandes variações na região das ressonâncias, com forte dependência angular e da direção do campo magnético aplicado.

Ambos modos de detecção são seletivos ao elemento, desde que possamos trabalhar na ressonância de um elemento específico, como em absorção. Assim, estes modos podem ser encarados como espectroscopias, além de apresentarem a vantagem de envolver somente fótons tanto na entrada como na saída do processo (transmissão ou reflexão), e com isso estes modos são adequados para estudos de magnetometria semiquantitativa. Uma aplicação disso é a curva de histerese do Ni, a qual determinamos em reflexão.

Nesta mesma linha de trabalho, novas perspectivas podem ser abertas, como por exemplo, adotar o procedimento inverso ao que realizamos nesta tese e extrair a partir da dependência angular da refletividade, o índice de refração complexo na região das ressonâncias. Podemos ainda aproveitar esta dependência para, através da conexão existente entre a parte real do índice de refração e o ângulo crítico, realçar estruturas do espectro e, com isso, colaborar para um refinamento do cálculo de multipletos. Outra possibilidade da refletividade ressonante é a variação da profundidade de análise, conseguida alterando-se o ângulo de incidência da luz.

Não descartando o rendimento total de elétrons, estudamos as bordas $M_{4,5}$ do Er em sub-monocamadas de Er sobre Si(111), usando raios-X linearmente polarizados e verificamos que o dicroísmo observado está associado ao campo elétrico cristalino. Os resultados experimentais são interpretados quantitativamente considerando-se a hipótese de uma perturbação axial.

Finalmente, apresentamos a linha de luz de raios-X moles construída no LNLS, da qual participamos do projeto, construção, instalação e comissionamento.