

Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios X no Estudo de Materiais Magnéticos

(Study of magnetic materials by means of x-ray absorption techniques)

J.C. Cezar^{1,2}, F.C. Vicentin¹, H.C.N. Tolentino¹

1 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

CP. 6192 - Campinas - SP - 13083-970

2 - IFGW - UNICAMP

Recebido em 15 de Fevereiro, 2000. Aceito em 10 de Junho, 2000

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) corresponde à medida da seção de choque para a absorção de fótons pelos elétrons de camadas internas. Devido à sua seletividade atômica, ela permite a investigação da ordem estrutural local em torno de um dado átomo em uma matriz complexa, a determinação da sua estrutura eletrônica e, devido à abertura proporcionada pelas propriedades de polarização bem definidas da luz síncrotron, o conhecimento da sua estrutura anisotrópica, tanto geométrica quanto magnética. Essa quantidade de informações é obtida pela combinação de estudos próximos à borda de absorção (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) e da estrutura fina oscilatória estendida a centenas de elétrons-volt acima da borda (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure). Esta técnica está intimamente ligada às fontes síncrotron devido à necessidade de um espectro contínuo de luz policromática. Além disto, as propriedades de polarização circular possibilitam o estudo do dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism), fornecendo informações sobre o magnetismo local em torno de um determinado elemento químico.

The x-ray absorption spectroscopy (XAS) measures the cross-section for absorption of x-ray photons by electrons in the inner shells of atoms. Due to its intrinsically atomic selectivity, it allows structural investigation around a given element embedded in a complex matrix, the determination of its electronic structure and the determination of its anisotropy (geometric and magnetic ones). All these sort of information is obtained by combination of studies near the absorption edge of the element of interest (XANES: X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) and of the oscillatory fine structure that appears hundreds of electron-volts above the absorption edge (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure). These techniques are deeply linked with the synchrotron radiation sources once that they need a continuous spectrum of intense polychromatic light. Beside this, the synchrotron radiation polarization properties allow the study of X-ray Circular Magnetic Dichroism (XMCD), which gives information about the magnetic environment of a specific atomic element.

I Introdução

Nas últimas décadas a comunidade de magnetismo viu surgir uma série de novos materiais com propriedades magnéticas antes não observadas ou ainda melhores do que as apresentadas pelos materiais conhecidos até então. Sistemas como filmes finos, multicamadas e sólidos granulares passaram a fazer parte do cotidiano de grande parte dessa comunidade. Ao mesmo tempo que novas propriedades eram descobertas, um campo imenso de pesquisa em física básica também se abriu, propiciado pela busca de modelos teóricos que explicassem esses fenômenos. E nesse sentido, a caracterização estrutural desses materiais em muitos casos é imprescindível. Assim sendo, à medida que a complexi-

dade dos novos materiais cresceu, impulsionou também o surgimento de técnicas de caracterização estrutural mais poderosas. E foi justamente nas últimas décadas que surgiram as fontes de luz síncrotron dedicadas à caracterização de materiais. Descrevemos nesse artigo a aplicação de técnicas de absorção de raios-X utilizando luz síncrotron, e como, a partir do estudo detalhado deste fenômeno, é possível obter uma série de informações importantes sobre a estrutura da matéria, sobre sua estrutura eletrônica e, principalmente, sobre suas propriedades magnéticas.

Na seção II descrevemos sucintamente a fonte de luz síncrotron, ressaltando as características que as tornam únicas para a realização de medidas de absorção de raios-X. A seguir na seção III, revisamos os princípios

básicos de absorção de raios X, que nos permitirão a introdução da técnica de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) a seção IV, e da técnica de XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) na seção VI. A fim de ilustrar a utilização dessas técnicas, nas seções V e VIII mostramos os resultados de trabalhos que exploraram essas técnicas. Na seção IX fazemos referência à disponibilidade das técnicas de absorção no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

II Fontes de Luz Síncrotron

Apresentaremos nessa seção uma descrição sucinta das fontes de luz síncrotron. Detalhes adicionais, bem como aplicações da luz síncrotron podem ser encontrados nas referências [1, 2]. Uma interessante revisão histórica pode ser vista em [3].

A luz de uma fonte síncrotron é produzida quando cargas elétricas aceleradas a velocidades relativísticas são defletidas por campos magnéticos. Essas cargas (em geral elétrons ou pósitrons) percorrem uma órbita fechada dentro de um sistema em ultra-alto-vácuo, o que dá origem à expressão anel de armazenamento. As principais características que fazem das fontes síncrotron serem únicas são a alta intensidade, amplo espectro de energia, características de polarização da luz emitida e presença de uma estrutura temporal. A luz síncrotron é emitida na direção tangencial à trajetória das partículas e praticamente com toda a intensidade colimada no plano da órbita. Dessa forma a luz emitida tem a forma de um leque, conforme ilustrado na Fig. 1. Uma parte dessa luz é levada para fora do anel de armazenamento onde é aproveitada nas estações experimentais para realizar as diversas modalidades de experimentos presentes em um laboratório síncrotron. Estas estações experimentais são chamadas de linhas de luz e podem existir várias delas operando independentemente em um mesmo anel de armazenamento.

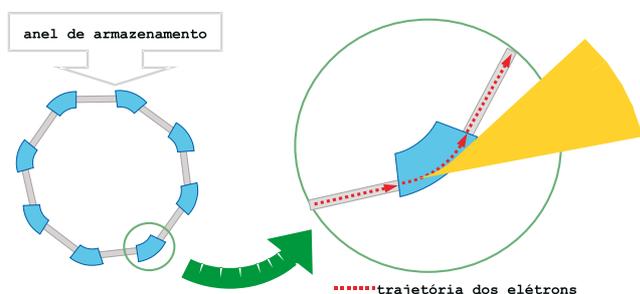


Figura 1. A luz emitida pela deflexão do feixe nos dipolos é emitida na direção tangencial à trajetória descrita pelas partículas, formando um leque. Dessa luz emitida, uma parte é retirada para ser aproveitada como instrumento de prova em uma série de experimentos dentro de um laboratório síncrotron.

Uma das características da luz síncrotron muito importante, é o fato da mesma ter características bem determinadas de polarização. Enquanto no plano da

órbita a luz é polarizada linearmente (vetor campo elétrico no plano da órbita), obtemos luz elipticamente polarizada se utilizarmos o feixe acima ou abaixo do plano da órbita. Quanto mais nos afastamos do plano da órbita, maior a taxa de polarização circular do feixe. Entretanto como já foi observado anteriormente, o feixe é extremamente colimado no plano da órbita, o que significa que a intensidade do mesmo cai rapidamente à medida que a luz é tomada fora desse plano.

III Absorção de raios-X

A interação de um fóton de raios-X com a matéria ocorre basicamente através de dois fenômenos: espalhamento e absorção. No processo de espalhamento dois fótons estão envolvidos: um fóton entra e um fóton sai. No processo de absorção apenas um fóton está envolvido: toda a energia do fóton de entrada é depositada na matéria, garantindo a conservação de energia do sistema fóton-matéria. Não existe (pelo menos no processo primário de interação) nenhum fóton de saída. A energia do fóton que interage com a matéria é utilizada para excitar um elétron de um nível ligado para o contínuo de estados disponíveis, criando assim um fotoelétron. O fotoelétron é criado com uma certa energia cinética e o processo é conhecido como emissão fotoelétrica.

Nesse artigo estaremos interessados na absorção de fótons de raios-X, que compreendem, grosseiramente, a região do espectro eletromagnético com energias entre 300 e 30000 eV.

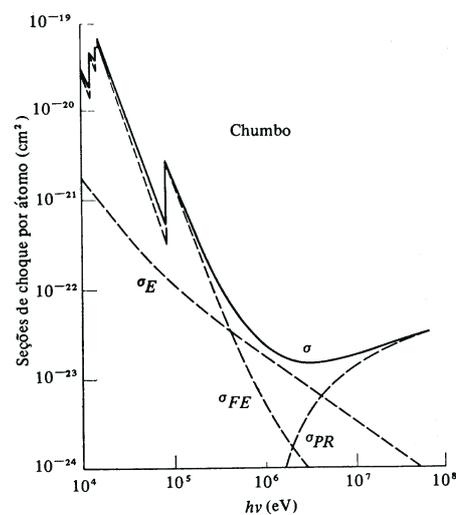


Figura 2. Seção de choque, σ , por átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente. O comportamento geral é de decréscimo da seção de choque com a energia. As descontinuidades são as bordas de absorção do material [6]. σ_E , σ_{FE} e σ_{PR} são as seções de choque por espalhamento Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares respectivamente.

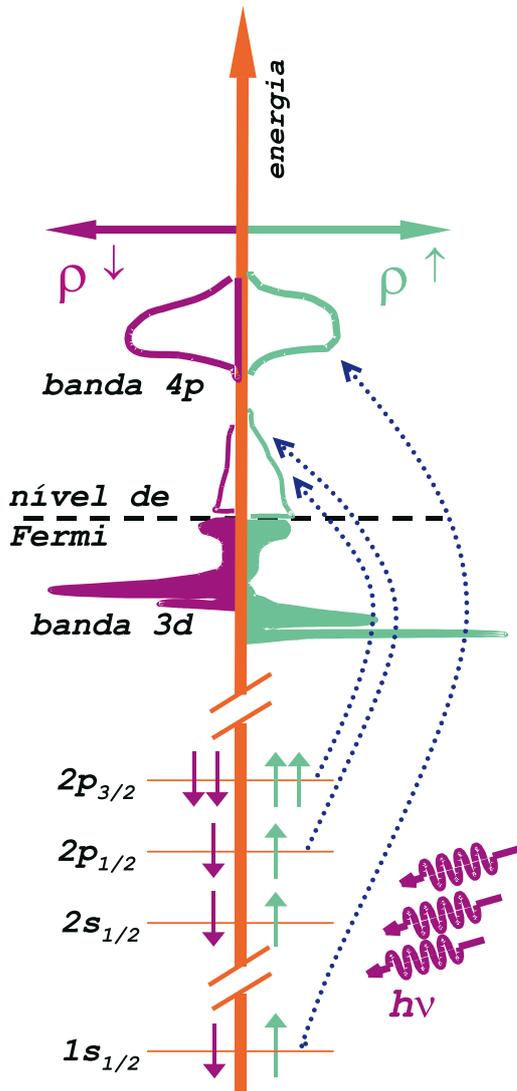


Figura 3. Diagrama esquemático da absorção de raios X por um átomo. Nesse caso representamos um elemento 3d hipotético. A densidade de estados está representada em função da energia e está dividida na densidade de estados de elétrons com spin majoritário (à direita) e minoritário (à esquerda). A excitação de elétrons de diferentes níveis dá origem às diferentes denominações das bordas de absorção.

Um fóton pode ser absorvido ou espalhado por um átomo devido a diversos processos, entre eles o efeito Compton, efeito fotoelétrico, geração de pares elétron-pósitron. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende do elemento absorvedor e da energia do fóton incidente [4], conforme ilustrado na Fig. 2. Na região de raios-X, o processo mais comum é o efeito foto-elétrico. Nesse processo um átomo absorve um fóton quando este possui energia suficiente para promover elétrons do átomo para níveis energéticos superiores desocupados ou para o contínuo de energias, conforme representado na Fig. 3. No caso em que o elétron é arrancado do material, vale observar que a energia cinética do mesmo é determinada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo. Essa é a base da

técnica de fotoemissão de elétrons (UPS, XPS). No caso das técnicas de absorção, o fotoelétron permanece no material e interage com o mesmo.

Define-se o coeficiente de absorção, μ , de um material através de [5, p. 13]

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

onde I é a intensidade do feixe de fótons que atravessa um material de espessura t quando a intensidade do feixe incidente é I_0 . O coeficiente de absorção (ou coeficiente linear de absorção) depende do material que se estuda e é uma função da energia. O produto μt é chamado de absorvância e é uma grandeza adimensional. O gráfico que relaciona a absorvância de uma amostra com a energia é chamado de espectro de absorção.

O espectro de absorção de um material decresce monotonicamente com o aumento da energia. Todavia, quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do átomo, a absorção aumenta drasticamente e observamos um salto no espectro de absorção, conforme a Fig. 2. Esse salto é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e é, portanto, uma característica de cada elemento químico. A Fig. 2 mostra o caso do átomo isolado de chumbo. Após cada borda de absorção o espectro continua em um decréscimo monotônico até a próxima borda de absorção.

Na Fig. 4 ilustramos o processo de absorção na matéria condensada. Primeiramente mostramos em 4-A o que ocorre para o átomo isolado em torno de uma borda de absorção: o fóton é absorvido, o fotoelétron é emitido na forma de uma onda propagante a partir do átomo central e, a menos de pequenos detalhes muito próximos à borda, observamos o decaimento contínuo da absorção a partir da borda.

Por outro lado, quando a absorção se dá em um material denso (estado sólido ou líquido) após a borda de absorção se observam oscilações que se superpõem ao decaimento monotônico do coeficiente de absorção (Fig. 4-B). Essas oscilações são chamadas de estrutura fina do espectro de absorção (EXAFS), e são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e a porção dessa função de onda espalhada pelos átomos vizinhos de volta ao átomo absorvedor (ver seção IV adiante).

As experiências de XAS são realizadas em regiões do espectro tradicionalmente denominadas de raios-X moles e raios-X duros. Na região de raios-X moles (fótons com energia entre 300 e 3000 eV) estamos testando as bordas L dos metais de transição 3d (transições 2p \rightarrow 3d e 4s) ou bordas M dos lantanídeos (transições 3d \rightarrow 4f e np). Por outro lado, na região de raios-X duros (fótons com energia superior a 2000 eV) são estudadas as bordas K dos metais de transição 3d (transição 1s \rightarrow np) ou L dos lantanídeos (transição 2p \rightarrow 5d e 6s).

Detalhes sobre a notação espectroscópica (“bordas K”, “bordas L”, etc) podem ser encontrados na referência [6, p. 427 ff.]. Essa divisão do espectro é arbitrária e pode mudar de autor para autor. Conforme será mostrado adiante, em geral são as condições de vácuo que determinam quando se está trabalhando com raios-X moles ou duros.

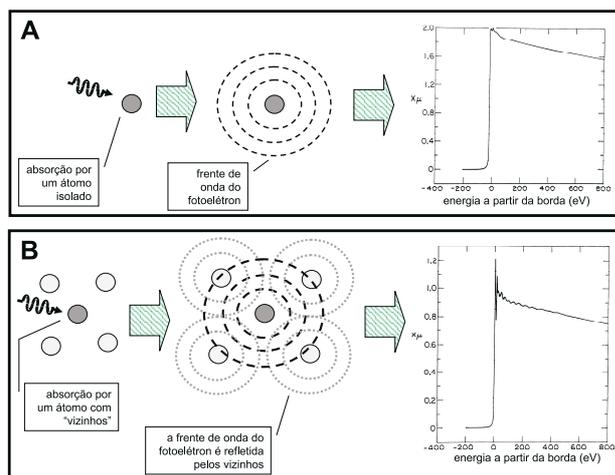


Figura 4. Diferença dos espectros de absorção para o criptônio no estado gasoso (A) e para o criptônio absorvido em grafite (B). No primeiro caso o espectro de absorção decresce monotonicamente após a borda. Em (B), devido aos efeitos de interferência da função de onda do fotoelétrion criado, com a reflexão dessa função de onda pelos átomos vizinhos, logo após a borda surgem oscilações no espectro de absorção. Essas oscilações são chamadas de EXAFS e fornecem informações estruturais sobre o sistema estudado.

A montagem experimental utilizada em cada uma dessas regiões do espectro é bastante diferente, dado o fato que na região de raios-X moles devemos trabalhar sob ultra-alto-vácuo, uma vez que nessa faixa de energia os fótons são muito absorvidos pela matéria. Por outro lado, na região de raios-X duros, os fótons já possuem energia suficiente para não serem totalmente absorvidos por curtos trajetos na atmosfera. Isso permite que as experiências sejam realizadas sem a necessidade da amostra estar sob vácuo, o que simplifica sobremaneira a montagem experimental.

Para as diferentes regiões do espectro são utilizadas tecnologias ópticas diferentes. Enquanto que para raios-X moles a escolha da energia dos fótons (monocromatização) é feita através de grades de difração [2, p. 40][7, p. 122], na região de raios-X duros essa tarefa é desempenhada por difração em cristais perfeitos [2,

p. 72][5, p. 180]. Uma parte da região de raios-X moles pode também ser coberta com difração em cristais, porém cristais para esta faixa são mais difíceis de serem encontrados e nem sempre são perfeitos.

O sistema de detecção também pode ser diferente para as diferentes montagens. O método mais intuitivo para uma medida de um espectro de absorção é de se medir a intensidade do feixe antes e depois de atravessar a amostra (método conhecido como “modo transmissão”), porém isto nem sempre é possível. Métodos alternativos ligados ao processo de liberação da energia depositada na amostra pelo fóton também são utilizados. A liberação da energia, ou processo de desexcitação, pode ocorrer tanto através da emissão de fótons de fluorescência quanto de elétrons Auger [5, p. 114]. Estes processos são proporcionais à quantidade de fótons absorvidos pela matéria. Temos assim definidos três modos de aquisição de dados diferentes: transmissão, fluorescência e rendimento de elétrons.

Na região de raios-X moles o feixe não atravessa a amostra. Na realidade, nessa faixa do espectro estamos testando as camadas superficiais de nossa amostra, o que por si já impõe sérias restrições sobre a máxima pressão de trabalho, a fim de se eliminar contaminações na superfície da amostra. Nesse caso a medida da absorção da amostra pode ser feita medindo a quantidade de elétrons secundários ou a radiação reemitida pela amostra (fluorescência), ou ainda medindo a corrente elétrica que repõe os elétrons emitidos pela amostra. Cada caso tem suas vantagens e dificuldades. Além disso o sistema de medida da absorção dependerá se a amostra é condutora ou isolante.

Na região de raios-X duros por outro lado, uma vez que o feixe tem energia suficiente para atravessar amostras da ordem de micrômetros, o modo mais usual de medida da absorção é na configuração de transmissão. Essa medida é feita através de detectores baseados em câmaras de ionização. Todavia, mesmo para a faixa de raios-X duros, nem todas as amostras podem ser medidas no modo transmissão, por exemplo nos casos em que a amostra seja muito espessa ou esteja depositada em um substrato que absorva demais o feixe de raios-X. Nesses casos também podemos medir a absorção através dos elétrons secundários ou da fluorescência da amostra.

Na Fig. 5 ilustramos de forma esquemática a montagem mais simples utilizada para realizar medidas de absorção no modo transmissão.

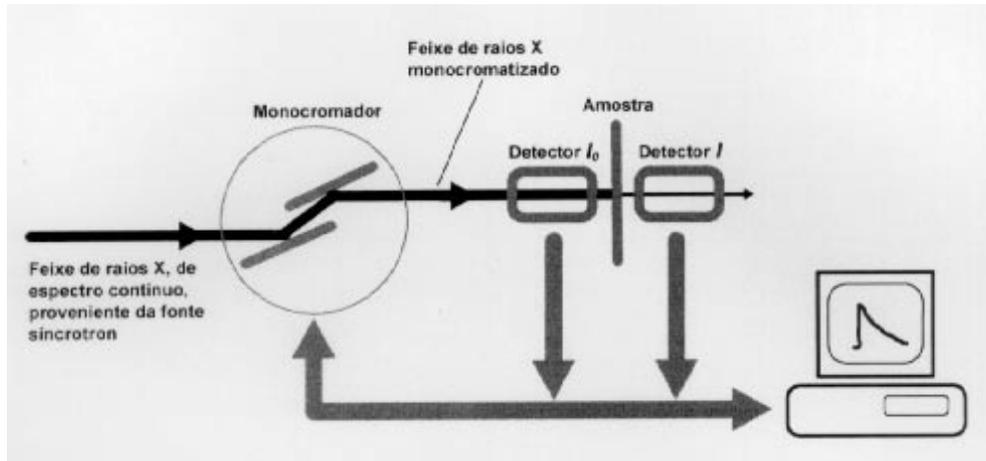


Figura 5. Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de absorção. Inicialmente, um monocromador é utilizado para monocromatizar o feixe proveniente da fonte síncrotron. O feixe, agora monoenergético, atravessa um detector que monitora a intensidade incidente I_0 . Após atravessar a amostra, o feixe é medido pelo detector de intensidade transmitida I . Todo processo é automaticamente controlado por um computador. Não estão representadas as fendas utilizadas para delimitar a área iluminada sobre a amostra.

IV A Técnica de EXAFS

Na Fig. 4-B está ilustrado o surgimento de oscilações no espectro de absorção de um material que se encontra em um estado condensado (sólido ou líquido). Essas oscilações são chamadas de estrutura fina de absorção de raios-X, e seu estudo resultou no desenvolvimento de uma poderosa ferramenta de caracterização estrutural: a técnica de EXAFS.

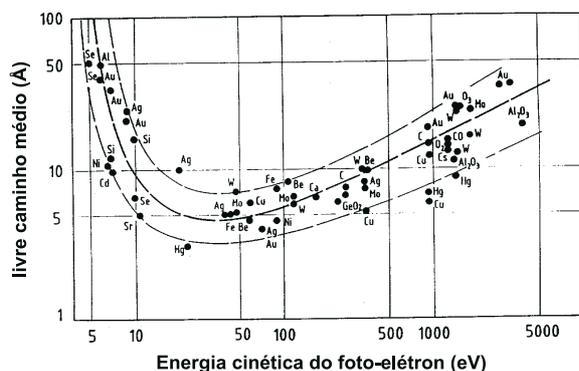


Figura 6. O livre caminho médio dos elétrons em um meio condensado depende da energia e praticamente independe do material, seguindo uma “curva universal”. Na região de EXAFS (50 a 1000 eV) o livre caminho médio do foto-elétron é de apenas alguns Å, o que confere à técnica sua característica de sonda local.

As oscilações de EXAFS têm origem na interferência entre a função de onda do fotoelétron criado no processo de absorção, e a porção dessa função de onda retroespalhada pelos vizinhos do átomo absorvedor. Essa interferência modula a probabilidade de se encontrar o fotoelétron no material, que se reflete como uma modulação também no coeficiente de absorção. Deve-se salientar que o livre caminho médio do fotoelétron é

pequeno e segue o comportamento universal apresentado na Fig. 6 [8, p.92]. Vemos nesse gráfico que para fotoelétrons com energias entre 30 e 1000 eV (intervalo típico de um espectro de EXAFS), o livre caminho médio é sempre menor que algumas dezenas de ångstrons. Esse fato faz de EXAFS uma técnica de caracterização estrutural sensível apenas à vizinhança do átomo absorvedor (primeiros vizinhos).

Na Fig. 7-A mostramos um espectro de absorção típico resultante de uma medida de EXAFS na borda K do cobalto (transição $1s \rightarrow np$). As medidas compreendem cerca de 100 eV antes da borda de absorção até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção.

Do espectro de absorção, devemos extrair apenas as oscilações de EXAFS, $\chi(k)$, que definimos como

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_\alpha}{\mu_\alpha - \mu_0} \quad (1)$$

onde (conforme mostrado na Fig. 7-A)

μ_0 : Coeficiente de absorção atômico devido à absorção pelos elétrons que estão em camadas diferentes da camada estudada. Representa o decréscimo monotônico da absorção com a energia;

μ_α : Coeficiente de absorção atômico do elemento devido aos elétrons que estão na camada que se deseja estudar. Idealmente representa o espectro de absorção de um átomo isolado;

μ : Coeficiente de absorção total da amostra. É o resultado dos coeficientes de absorção atômicos (μ_0 e μ_α) e dos efeitos devido ao fato dos átomos do material em questão estarem em um estado condensado. É a grandeza medida na experiência de EXAFS.

É habitual mudar a dependência do espectro de função da energia do fóton para função do módulo do vetor de onda do fotoelétron. Isso é feito utilizando-se

a relação $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}}$, em que k é o módulo do vetor de onda do fotoelétron, m é a massa do elétron, E é a energia do foton absorvido e E_0 é a energia de ligação do elétron que foi excitado. Dessa maneira, as oscilações de EXAFS referente ao espectro de absorção bruto mostrado na Fig. 7-A são mostradas na Fig. 7-B.

É importante salientar que os espectros são realizados em torno da borda de um dos elementos da amostra, e como cada elemento possui bordas de absorção com energias diferentes dos demais elementos químicos, isso confere à técnica de EXAFS sua primeira característica

importante: é uma técnica sensível ao elemento. Como as informações estruturais obtidas são de ordem local (primeiras camadas de átomos em torno do átomo absorvedor), isso significa que podemos escolher o sítio atômico do material que pretendemos estudar. Além disso não é preciso que a amostra seja ordenada, uma vez que os resultados obtidos são uma média de curto alcance sobre a região iluminada da amostra (segunda característica importante). Isso torna a técnica especialmente atraente na pesquisa de materiais com impurezas, de baixa cristalinidade ou mesmo amorfos.

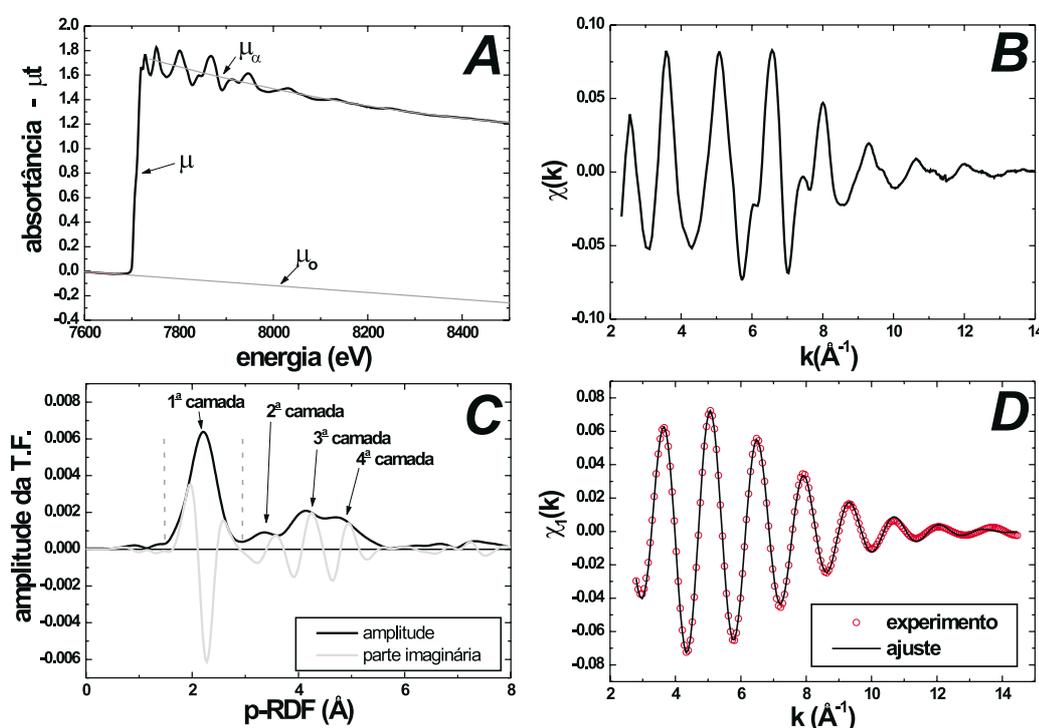


Figura 7. Exemplo de medida e análise de dados de EXAFS (nesse caso um sólido granular de cobalto em uma matriz de cobre).

A fim de se extrair informações estruturais quantitativas do espectro de absorção de uma amostra, deve-se adotar um modelo que leve em conta o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. No caso de espectros de EXAFS, a análise é feita tomando um intervalo do espectro que vai de cerca de 50 até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção. Nesse intervalo o livre caminho médio do fotoelétron criado é suficientemente pequeno (menor que 10 Å) para que se considere o fenômeno como de espalhamento simples do fotoelétron pelos átomos vizinhos.

A fim de se obter um modelo teórico para a região de EXAFS, são feitas as seguintes aproximações:

- *hamiltoniano dipolar elétrico para a interação entre os fótons e os átomos.* Uma vez que se está sondando níveis profundos

dos átomos (camadas K ou L), podemos desprezar as variações espaciais do potencial vetor do campo eletromagnético do fóton, o que justifica essa aproximação, que é sempre válida no caso de raios X duros;

- *simetria esférica do potencial do átomo absorvedor.* Esta aproximação pode não ser válida para sistemas altamente anisotrópicos, sendo que à medida que a energia do fotoelétron aumenta, os efeitos da anisotropia são menos sensíveis. Essa aproximação somente é necessária para que possamos chegar à equação que mostraremos a seguir, e no caso do sistema estudado ser anisotrópico, facilmente se deriva uma equação equivalente;

- *átomo pequeno.* A função de onda do fotoelétron possui simetria esférica. Todavia consideramos o átomo espalhador pequeno o suficiente para desprezarmos a curvatura da função de onda e utilizamos a aproximação de onda plana. Essa aproximação também é mais válida quanto maior for a energia cinética do fotoelétron, uma vez que à medida que a energia aumenta são as camadas internas do átomo espalhador que têm maior influência no processo de espalhamento;
- *espalhamento simples do foto-elétron.* Consi-

deramos apenas o percurso de ida e volta da função de onda do foto-elétron até o átomo espalhador. Essa aproximação é válida desde que não se inclua na análise a região do espectro próxima à borda de absorção, onde o foto-elétron tem energia cinética pequena (menor que 50 eV) e um grande livre caminho médio.

Feitas essas aproximações pode-se partir de uma argumentação fenomenológica [8] ou utilizar-se teoria de espalhamento [9, 8] para chegar-se à seguinte equação,

$$\chi(k) = \sum_i S_0^2 \cdot \left(\frac{N_i}{k R_i^2} \right) \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \cdot \exp(-2R_i/\lambda) \cdot f_i(k) \cdot \sin(2kR_i + \psi_i(k)) \quad (2)$$

$$\psi_i(k) = 2\delta(k) + \phi_i$$

onde

k : Módulo do vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção;

$\chi(k)$: Coeficiente de absorção normalizado. É a parte do espectro de absorção ligada somente às oscilações de EXAFS, conforme equação 1;

i : índice referente a cada camada de átomos em torno do átomo estudado (átomo absorvedor);

S_0 : Fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;

N_i : Número de átomos na i -ésima camada de átomos;

R_i : Distância média entre os átomos na i -ésima camada de átomos e o átomo absorvedor;

σ_i : Fator de Debye Waller da i -ésima camada de átomos;

λ : Livre caminho médio do fotoelétron;

$f_i(k)$: Amplitude de retro-espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos;

$\delta(k)$: Defasagem devida ao átomo absorvedor;

ϕ_i : Defasagem devida ao átomo vizinho.

Nessa expressão, conhecida como equação de EXAFS, podemos separar os parâmetros em dois grupos:

- N_i, R_i, σ_i : parâmetros estruturais;
- $\lambda, f_i(k), \delta(k), \phi_i$: parâmetros atômicos;

Em princípio, obtendo experimentalmente $\chi(k)$ e conhecendo um dos conjuntos de parâmetros, podemos

determinar o outro conjunto. Assim, um dos procedimentos na técnica de EXAFS é obter o espectro de absorção para um composto padrão, cujos parâmetros estruturais sejam conhecidos, e desse padrão extrair os parâmetros atômicos que serão utilizados na determinação dos parâmetros estruturais de sistemas desconhecidos. Estes sistemas devem ser semelhantes ao padrão, para que possamos aplicar os parâmetros atômicos obtidos a partir do mesmo. Outro procedimento é obter as funções de fase e amplitude a partir de cálculos teóricos *ab initio*. Vários programas de análise já utilizam este procedimento servindo-se do avanço no conhecimento das funções de onda e dos potenciais modelos [10, 11].

A equação 2 mostra que, dentro de algumas aproximações, o sinal de EXAFS pode ser escrito como um somatório de funções senoidais, onde cada senóide está associada com uma camada de átomos em torno do átomo pesquisado. A amplitude da senóide está relacionada com o número de átomos que compõem essa camada de átomos, enquanto sua frequência está associada à distância dessa camada de átomos até o átomo absorvedor. A fim de isolar a contribuição de cada camada de átomos para o sinal de EXAFS, calculamos a transformada de Fourier do mesmo. Dessa forma, o sinal que tinha uma dependência em módulo de vetor de onda (portanto no espaço recíproco), passa a ter dependência do espaço real. Na realidade o que se obtém é uma distribuição radial modificada em torno do átomo absorvedor, conforme mostrado na Fig. 7-C.

Dessa forma é possível isolar a contribuição de cada camada de átomos para o sinal de EXAFS. Para tanto realizamos a transformada de Fourier inversa em um intervalo que contenha o pico correspondente à camada

de átomos na qual estamos interessados. Na Fig. 7-C mostramos o intervalo em torno do primeiro pico da transformada de Fourier, que utilizamos para realizar uma transformada de Fourier inversa, cujo resultado é mostrado na Fig. 7-D (mostrado como pontos nessa Fig.). Portanto utilizamos a transformada de Fourier como uma espécie de filtro, que nos permite selecionar a camada de átomos na qual estamos interessados. Na realidade, a transformada inversa é aplicada na parte imaginária do resultado mostrado na Fig. 7-C, a qual contém toda a informação física do sistema.

O sinal de EXAFS de uma camada de átomos isolada pode então ser analisado quantitativamente, ajustando-se a equação 2 para um único valor de i (índice da camada de átomos correspondente) e obtendo os parâmetros estruturais da amostra em estudo, a saber, o número de vizinhos, a distância entre esses vizinhos e o átomo absorvedor, e o fator de Debye Waller, que nos fornece uma medida da desordem do sistema estudado. Na Fig. 7-D mostramos o resultado obtido para esse tipo de ajuste no caso do nosso exemplo.

Na região próxima à borda de absorção (XANES, *X-ray Absorption Near Edge Structure*) a maioria das aproximações envolvidas na equação de EXAFS não são válidas. Apesar da riqueza de informações que podem ser obtidas do estudo de XANES, o tratamento de dados é muito mais complexo e não será abordado neste artigo.

V Estudo do sistema Cobre-Cobalto através da técnica de EXAFS

Ligas granulares de cobre e cobalto vêm despertando interesse na comunidade de materiais magnéticos devido ao fato de apresentarem magneto-resistência gigante (GMR).

Um dos parâmetros importantes obtidos pela técnica de EXAFS é a distância interatômica média em torno de um dado átomo. Mostraremos aqui como, a partir de um estudo sistemático da distância interatômica média em torno dos átomos de cobalto, é possível se obter o tamanho médio de partículas de cobalto imersas numa matriz de cobre. Medimos os espectros de absorção na borda K do cobalto, determinamos a distância média entre o cobalto e seus primeiros vizinhos e, através de um modelo simples, relacionamos essa medida com o tamanho da nanopartícula.

As amostras analisadas nesse trabalho são partículas de cobalto em cobre, produzidas pelo método de *melt-spinning*. Nesse processo são produzidas fitas da solução sólida, que após serem cortadas, têm as seguintes dimensões: ~ 15 cm de comprimento, ~ 5 mm de largura e ~ 50 μm de espessura. As amostras estão divididas em cinco séries, conforme a concentração atômica

de cobalto: 3%, 9%, 10%, 12% e 25%.

Dentro de cada série, as amostras foram tratadas termicamente, fazendo com que uma corrente elétrica as percorresse ao longo do comprimento durante um minuto (tratamento térmico por efeito Joule [12]). O tratamento térmico é caracterizado pela corrente elétrica utilizada. Dessa forma, cada amostra é caracterizada pela concentração de cobalto e pelo tratamento térmico.

As experiências foram realizadas na linha de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Da análise de EXAFS obtivemos a distância média entre os primeiros vizinhos dos átomos de cobalto. Esse resultado pode ser visto na Fig. 8, para um conjunto de 32 amostras.

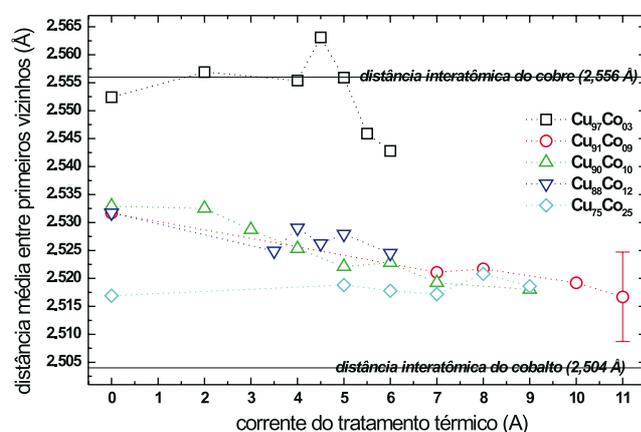


Figura 8. Distância média entre primeiros vizinhos. As linhas pontilhadas servem apenas de guia entre os pontos. A margem de erro indicada no fim da série de 9% é válida para todos os pontos. Estão indicadas também as distâncias para o cobre e cobalto massivos.

O primeiro resultado a ser assinalado diz respeito às amostras não tratadas termicamente: nas amostras com baixa concentração de cobalto (3%) a distância média é igual à do cobre metálico; já para as concentrações em torno de 10%, encontramos um valor intermediário entre o cobre e o cobalto metálicos; para 25% de cobalto a distância média já atinge um valor próximo ao do cobalto metálico. Isto significa que mesmo para as concentrações em torno de 10% já existe segregação na forma de partículas de cobalto. Para a concentração de 25% as partículas são grandes o suficiente para que a distância média dos átomos de cobalto aos seus vizinhos (na sua maioria cobalto) atinga um valor pouco superior ao do cobalto metálico puro. Para as amostras tratadas termicamente, o comportamento mais claramente identificado é a diminuição da distância média em função do tratamento térmico para as séries de 9, 10 e 12%. Da mesma maneira que o comportamento em função da concentração, isto indica que o tratamento térmico induz um aumento do tamanho das partículas de cobalto. Essa coalescência com o tratamento térmico é devido ao aumento de mobilidade dos átomos de cobalto dentro

da matriz, levando à segregação de partículas cada vez maiores.

Apresentamos aqui a argumentação e o modelo para a determinação do tamanho médio das partículas em função da distância média entre primeiros vizinhos do cobalto na matriz de cobre.

A argumentação é mostrada aqui para um sistema hipotético unidimensional (Fig. 9), mas pode ser estendida para 3 dimensões. Representamos o que seria uma solução sólida linear hipotética. Um átomo isolado de cobalto deve entrar na rede do cobre simplesmente substituindo o átomo de cobre, logo a distância entre primeiros vizinhos deve permanecer praticamente a do cobre (Fig. 9-a). Quando mais átomos de cobalto entram no sistema começam a coalescer (Fig. 9 - b, c, d), o peso da distância mais curta (Co-Co) aumenta pois existem proporcionalmente mais ligações Co-Co por átomo de Co, e a distância média em torno do cobalto diminui. Esta imagem simplista pode ser melhorada permitindo que haja uma relaxação dos átomos de cobalto superficiais (Fig.9-e). Esta é a base do modelo que descreveremos a seguir, o qual relaciona a distância média do cobalto aos seus primeiros vizinhos e o tamanho da partícula em questão.

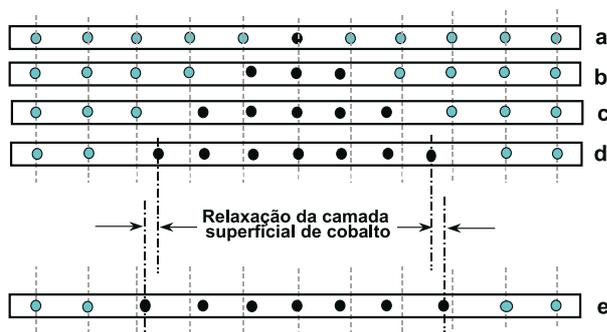


Figura 9. Representação de uma cadeia linear de átomos de cobalto (círculos escuros) em uma matriz de cobre (círculos claros). Em a, b, c e d estão representados “partículas” com 1, 3, 5 e 7 átomos de cobalto, respectivamente. Em e representamos a relaxação da camada superficial de cobalto.

A suposição básica de nosso modelo é de que a pequena diferença entre os parâmetros de rede do cobre FCC ($d_{Cu} = 2,556 \text{ \AA}$) e do cobalto FCC ($d_{Co} = 2,504 \text{ \AA}$), 2%, é totalmente absorvida pela camada superficial de cobalto. Ou seja, os átomos internos à partícula permanecem como no cobalto massivo e apenas os átomos superficiais relaxam. Suporemos aqui que a relaxação dessa camada superficial é de 1% do parâmetro de rede [13], metade do valor total da diferença. Conseqüentemente, devemos diferenciar três tipos de distâncias médias para os átomos de cobalto que compõem a partícula :

1. átomos de volume possuem distância média igual à do cobalto metálico FCC (d_{Co});

2. átomos superficiais possuem distância média igual à do cobre (d_{Cu}), mesmo que a posição desses átomos não seja simétrica. A diferença entre as distâncias ($\Delta = d_{Cu} - d_{Co} = 0,052 \text{ \AA}$) é acomodada de maneira que a distância ao Co do lado interno seja mais curta ($d_{Cu} - \Delta/2 = d_{Co} + \Delta/2$) que ao Cu do lado externo ($d_{Cu} + \Delta/2$) (ver Fig. 9-d e 9-e);
3. átomos intermediários, que compõem a camada imediatamente anterior à camada superficial, possuem distância intermediária d_{int} ($d_{Co} + \Delta/4$), que é a média entre d_{Co} e ($d_{Co} + \Delta/2$);

Logo, a distância média esperada em torno dos átomos de cobalto será dada por

$$d_{calc} = \frac{N_s \cdot d_{Cu} + N_v \cdot d_{Co} + N_i \cdot d_{int}}{N_s + N_v + N_i} \quad (3)$$

onde N_s , N_v e N_i , são o número de átomos na superfície, no volume e intermediários, respectivamente.

Sabendo-se que a estrutura cristalina das amostras é cúbica de face centrada (FCC), é fácil obter-se a relação entre átomos superficiais e de volume, para uma partícula com um dado número de átomos. Dessa forma podemos calcular o valor esperado da distância média. Este resultado está apresentado na Fig. 10-a, em função do diâmetro das partículas. Para partículas grandes (diâmetro superior a 4 nm, equivalente a aproximadamente 3000 átomos de cobalto) a distância é praticamente a do cobalto puro.

Comparando esses valores de distância calculados a partir do modelo, com os valores que obtivemos com nossas medidas (Fig. 8), podemos estimar o tamanho das partículas em função das concentrações e dos tratamentos térmicos. Esses resultados estão apresentados na Fig. 10-b.

A diminuição da distância em função do tratamento térmico (Fig. 8) se manifesta, de acordo com esse modelo, como um aumento gradual no tamanho das partículas (Fig. 10-b). Os valores obtidos estão entre 2 e 6 nm e seguem um comportamento aproximadamente linear com a corrente de tratamento para as amostras com 9 a 12% de cobalto. No entanto, as barras de erro obtidas a partir do erro na determinação das distâncias ($\pm 0,008 \text{ \AA}$), tornam-se excessivamente grandes a partir de tamanhos da ordem de 4 nm. Por esta razão, consideraremos válida nossa análise até valores de 4 nm. Isto elimina de nosso tratamento toda a série de 25% e as de 9, 10 e 12% tratadas com correntes superiores a 8 A.

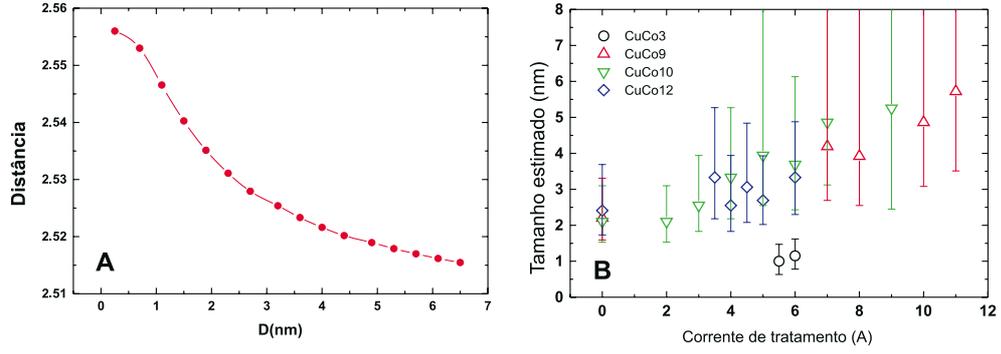


Figura 10. À esquerda (A) é mostrado a distância média entre primeiros vizinhos calculada em função do diâmetro da partícula de cobalto. Comparando esses resultados com o que obtivemos de EXAFS encontramos os valores mostrados à direita (em B).

Para as amostras que apresentam propriedades interessantes de magnetoresistência encontramos valores do diâmetro das partículas na faixa de 1 a 4 nm. As amostras com 3% de cobalto apresentam as menores partículas (~ 1 nm). As ligas tratadas que apresentam as melhores propriedades de magnetoresistência são as de concentração em torno de 10% e todas com correntes de 4 a 5 A, ou seja, diâmetros próximos de 3 nm.

Os valores para os tamanhos encontrados nesse estudo são compatíveis com valores estimados por medidas magnéticas.

Os resultados mostrados aqui foram resultado de uma colaboração com o Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do IFGW, UNICAMP, na pessoa do prof. Marcelo Knobel. Detalhes desse trabalho podem ser encontrados nas referências [14, 15].

VI Introdução à Teoria de XMCD

Alguns materiais magnéticos quando iluminados com raios-X absorvem de forma diferente a luz circularmente polarizada à direita daquela circularmente polarizada à esquerda. Este fenômeno é denominado dicroísmo circular magnético de raios-X e é definido através de

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} \quad (4)$$

onde σ^+ e σ^- são as seções eficazes de absorção do material para a luz circularmente polarizada à esquerda e à direita respectivamente. Essas seções eficazes podem ser expressas pela regra de ouro de Fermi

$$\sigma^\pm = \frac{\pi\omega}{2I} \sum_f |\langle \psi_f | H^\pm | \psi_i \rangle|^2 \rho(E_f = E_i + \hbar\omega) \quad (5)$$

onde ω é a frequência angular do fóton incidente, I é o módulo do vetor de Poyting da luz incidente, $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_f\rangle$ são as funções de onda atômicas dos estados inicial e final do fotoelétron, H^\pm é o hamiltoniano de interação (que é diferente para diferentes polarizações da luz incidente) e $\rho(E)$ é a densidade de estados de energia E do átomo. E_i e E_f são as energias do estado inicial e final do elétron.

O hamiltoniano de interação se exprime unicamente em função de observáveis de posição, não agindo sobre o spin. Isso significa que o spin do fotoelétron não se altera no processo de absorção. Podemos então separar a expressão para as seções eficazes de absorção em duas partes, uma para o spin majoritário (1) e outra para spin minoritário (1),

$$\sigma^\pm = \frac{\pi\omega}{2I} \left\{ \sum_f |\langle \varphi_f^\dagger | H^\pm | \varphi_i^\dagger \rangle|^2 \rho_1(E_f = E_i + \hbar\omega) + \sum_f |\langle \varphi_f^\dagger | H^\pm | \varphi_i^\dagger \rangle|^2 \rho_1(E_f = E_i + \hbar\omega) \right\}$$

onde $\rho_{\uparrow}(E)$ e $\rho_{\downarrow}(E)$ são as densidades de estados vazios para spin majoritário e minoritário acima do nível de Fermi. $|\varphi\rangle$ representa a parte espacial da função de onda do elétron enquanto \uparrow ou \downarrow exprimem o número quântico de spin da função de onda.

Podemos fazer algumas aproximações que permitem separarmos ainda mais termos na equação anterior. Suporemos que a densidade de estados $\rho(E)$ é independente da projeção do momento angular m_l , e que os elementos de matriz não são sensíveis à separação em energia dos sub-níveis magnéticos. Com essas aproximações podemos reescrever a expressão para as seções de absorção como

$$\begin{aligned}\sigma^+ &= \alpha_{\uparrow}^+ \rho_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}^+ \rho_{\downarrow} \\ \sigma^- &= \alpha_{\uparrow}^- \rho_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}^- \rho_{\downarrow}\end{aligned}\quad (6)$$

onde

$$\begin{aligned}\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm} &= \sum_{m_l^f} \left| \left\langle \varphi_{m_l^f}^{\uparrow\downarrow} \left| H^{\pm} \right| \varphi_i^{\uparrow\downarrow} \right\rangle \right|^2, \\ \rho_{\uparrow\downarrow} &= \sum_{E_f} \rho_{\uparrow\downarrow}(E_f = E_i + \hbar\omega)\end{aligned}\quad (7)$$

Perceba-se que $\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm}$ é um somatório de elementos de matriz entre o estado inicial i e todos os estados finais, cada um caracterizado por uma projeção de momento angular m_l^f .

Os coeficientes $\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm}$ são as probabilidades de excitar um elétron de spin \uparrow ou de spin \downarrow com radiação circularmente polarizada à esquerda (+) ou à direita (-).

Podemos então reescrever a definição do sinal de dicroísmo como,

$$\sigma^+ - \sigma^- = \rho_{\uparrow}(\alpha_{\uparrow}^+ - \alpha_{\uparrow}^-) + \rho_{\downarrow}(\alpha_{\downarrow}^+ - \alpha_{\downarrow}^-)\quad (7)$$

Supondo-se que o campo magnético é suficientemente forte para saturar a amostra, então pode-se demonstrar que $\alpha_{\uparrow}^+ = \alpha_{\downarrow}^-$ e $\alpha_{\uparrow}^- = \alpha_{\downarrow}^+$ [16, p.26]. Além disso definindo $\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ e $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$, podemos então escrever,

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} = \frac{\alpha_{\uparrow}^+ - \alpha_{\downarrow}^+}{\alpha_{\uparrow}^+ + \alpha_{\downarrow}^+} \frac{\Delta\rho}{\rho}\quad (8)$$

Define-se $P_e \equiv \frac{\alpha_{\uparrow}^+ - \alpha_{\downarrow}^+}{\alpha_{\uparrow}^+ + \alpha_{\downarrow}^+}$, que é chamado de fator de Fano. Este valor indica o grau de polarização do fotoelétron criado no processo de absorção. Esse fator varia de sistema para sistema. Por exemplo, as bordas L_2 e L_3 possuem fator de Fano igual a -0,5 e 0,25 respectivamente.

Todo esse desenvolvimento presumiu que a luz incidente era 100% circularmente polarizada. Todavia isso não é em geral verdadeiro. A fim de corrigir esse fato, introduzimos na equação acima o fator de polarização da luz incidente P_c e finalmente obtemos

$$R = P_c P_e \frac{\Delta\rho}{\rho}\quad (9)$$

Dessa forma, concluímos que a medida de XMCD é proporcional à diferença de densidade de estados vazios com spin majoritário e minoritário, acima do nível de Fermi. Como essa diferença é proporcional ao momento magnético de spin da camada de valência, a técnica de XMCD fornece informações sobre o momento magnético da amostra, de forma seletiva ao elemento. Além disso o sinal da medida de XMCD indica o sentido do momento magnético da camada de valência.

Todo desenvolvimento mostrado aqui está baseado nas referências [17, p.12] e [18, p. 578].

Sintetizando, o processo de dicroísmo circular magnético pode ser resumido numa imagem a duas etapas: na primeira etapa o fóton circularmente polarizado cria elétrons parcialmente polarizados em spin, e esses são detectados pelos estados vazios também polarizados em spin (segunda etapa), conforme ilustrado na Fig. 3.

VII Regras de soma

Carra et al. [19] e Thole et al. [20] deduziram duas regras de soma magneto-ópticas, que ligam quantitativamente o valor da área de sinal de dicroísmo, ao valor dos operadores magnéticos (L_Z e S_Z) projetados sobre o eixo de quantização (eixo de aplicação do campo magnético) no estado fundamental. Estas regras foram confirmadas experimentalmente para alguns sistemas, por exemplo, para o ferro e cobalto metálicos [21], e demonstraram uma concordância dentro de 10 a 20% no valor obtido por outras técnicas [22]. Na discussão a seguir suporemos que a borda de absorção testada seja uma borda L .

A primeira dessas regras associa a área sob a curva de XMCD na borda de um nível profundo com o valor médio por elétron do operador momento orbital L_Z da camada de valência. Essa regra de soma se escreve como,

$$\frac{\langle L_Z \rangle}{n_h} = 3 \frac{\int_{borda} d\omega (\sigma^+ - \sigma^-)}{\int_{borda} d\omega (\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0)}\quad (10)$$

onde n_h é o número de vacâncias na camada de valência (camada que recebe o fotoelétron), σ^+ , σ^- e σ^0 são, respectivamente, os valores obtidos experimentalmente da absorção para luz circularmente polarizada à esquerda, à direita e linearmente polarizada, e as integrais são realizadas em energia.

A segunda regra se baseia na separação de um nível profundo por efeito de spin-órbita. Essa regra de soma fornece um resultado que é combinação linear dos valores médios do operador de momento de spin S_Z e do operador dipolo magnético T_Z ,

$$\frac{\langle S_Z \rangle}{n_h} + \frac{7}{2} \frac{\langle T_Z \rangle}{n_h} = \frac{3 \int_{\text{borda}L_3} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-) - 2 \int_{\text{borda}L_2} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-)}{2 \int_{\text{borda}} d\omega(\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0)} \quad (11)$$

Essa última regra de soma não permite obter separadamente os valores de $\langle S_Z \rangle$ e $\langle T_Z \rangle$, o que a torna pouco aplicável na prática. Para muitos sistemas o valor de $\langle T_Z \rangle$ pode ser desprezado ou então calculado a partir do conhecimento da simetria do campo cristalino e das propriedades atômicas da amostra [23, p. 23].

Outros fatores também podem incluir erros nos resultados obtidos: o número de vacâncias na camada 3d (n_h) é um valor que pode apresentar grande margem de incerteza e não existe um consenso acerca do cálculo da

integral de normalização que aparece no denominador das regras de soma (principalmente no que se refere à separação das bordas L_2 e L_3 , e na retirada da parte contínua do espectro de absorção). Parte desses problemas é eliminada se ao invés de calcularmos $\langle S_Z \rangle$ e $\langle L_Z \rangle$ separadamente, calcularmos a razão entre essas duas grandezas, uma vez que nesse caso, o fator de normalização que aparece nos denominadores das equações acima e o número de vacâncias n_h , são simplificados, obtendo

$$\frac{\langle S_Z \rangle}{\langle L_Z \rangle} = \frac{3 \int_{\text{borda}L_3} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-) - 2 \int_{\text{borda}L_2} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-)}{4 \int_{\text{borda}} d\omega(\sigma^+ - \sigma^-)} \quad (12)$$

Nesse caso a precisão dos resultados pode chegar a ser melhor que 5% [22]. Discussão sobre a derivação e aplicabilidade das regras de soma podem ser encontrada nas referências [20, 19, 22]. Daremos a seguir um exemplo de utilização da técnica de XMCD.

VIII Estudo de filmes finos de níquel em transmissão através de XMCD

O dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) traduz a dependência do processo de absorção em relação à orientação do vetor magnetização da amostra e a helicidade da luz circumentemente polarizada. Conforme descrito na seção III, experimentos de XMCD na região de raios-X moles adotam, em geral, como modo de detecção o rendimento total de elétrons, o qual é sensível apenas à superfície da amostra. Entretanto, mostramos aqui resultados obtidos na região de raios-X moles, utilizando-se o modo transmissão. O motivo pelo qual esse modo de detecção 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. Uma das vantagens das medidas de trans-

missão é que a detecção envolve apenas fótons, assim a presença de um campo magnético intenso não interfere com as medidas, como acontece no rendimento total de elétrons. Todavia a pouca utilização do modo transmissão reside na dificuldade de se preparar amostras de filmes finos *in-situ*, sobre substratos adequados.

Neste experimento utilizamos uma montagem que consiste numa folha de mylar com $3.7 \mu\text{m}$ de espessura montada sobre uma chapa de aço inox com uma abertura central de $3 \times 3 \text{mm}$. O mylar é utilizado como substrato devido à sua alta transparência para os fótons na faixa de energia que pretendemos estudar. O campo magnético foi gerado por um ímã permanente de SmCo_5 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 .

A camada de níquel foi evaporada por bombardeamento de elétrons de um bastão de alta pureza numa pressão de $5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$. A espessura das camadas depositadas foram monitoradas por uma balança de cristal oscilador de quartzo. Para as medidas de XMCD, 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%. 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. A Fig. 11 ilustra a montagem experimental usada.

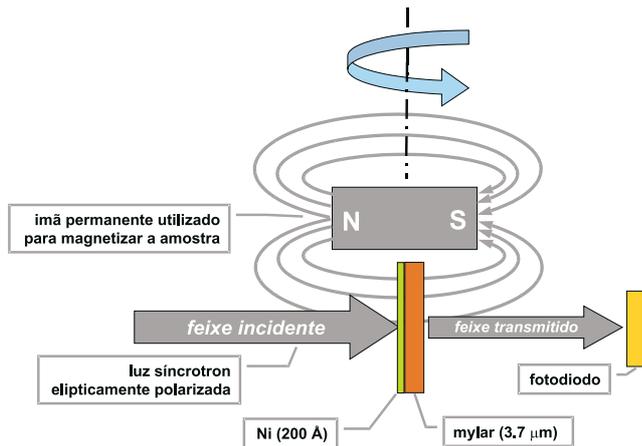


Figura 11. “Vista superior” da montagem experimental utilizada para realizar experimentos de dicroísmo no modo transmissão. A inversão do campo é feita ao girar o ímã em torno do eixo mostrado na parte superior da figura.

A Fig. 12 mostra o coeficiente de absorção do Ni para as duas orientações de magnetização, juntamente com a curva de assimetria corrigida para o grau de polarização da luz. Este resultado é determinado a partir do espectro de transmissão para uma camada de 200Å de Ni sobre um substrato de mylar, tomado para duas orientações do ímã permanente, o que corresponde à magnetização do Ni perpendicular ao plano do filme e paralela e anti-paralela ao vetor propagação dos fótons. Os dados são normalizados em relação ao espectro de transmissão do substrato de mylar limpo, medido nas mesmas condições experimentais. 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 [24, 25]. O sinal de XMCD obtido é de aproximadamente 12% do valor máximo da absorção.

O dicroísmo é menor que o medido em monocristais de Ni medidos por fotoelétrons ($\approx 12\%$ contra um máximo de $\approx 20\%$) ou filmes mais espessos medidos por transmissão. 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 XMCD que fornecem o valor esperado para o momento magnético orbital, $\langle l_z \rangle$, e de

spin, $\langle s_z \rangle$ [20, 19], resultam em valores $\approx 40\%$ menores que para cristais de níquel. Por outro lado, 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, um pouco superior aos de experimentos anteriores, que fornecem para esta razão valores de 0.22 [23] e 0.19 [26]. Este parâmetro é mais fácil de obter-se e comparar-se com outros experimentos, já que depende somente das áreas relativas à assimetria L_2 e L_3 na curva de XMCD, e pode ser calculado baseando-se nas equações apresentadas na seção VII:

$$\frac{\langle l_z \rangle}{\langle s_z \rangle} = \frac{4(A_3 + A_2)}{3(A_3 - 2A_2)} \quad (13)$$

onde A_3 e A_2 correspondem às áreas indicadas na curva de dicroísmo da Fig. 12.

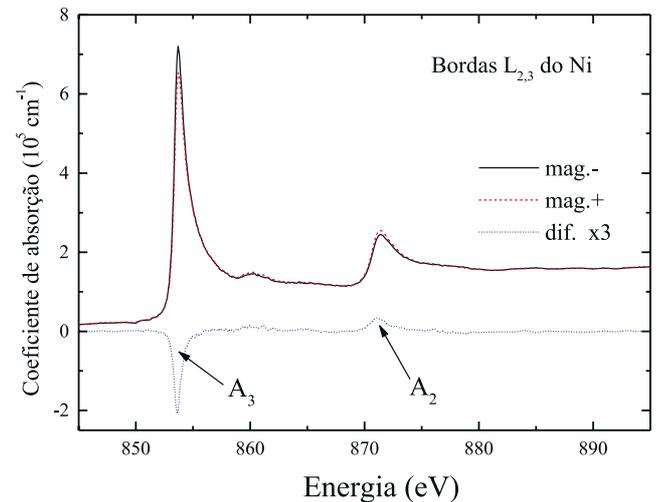


Figura 12. Coeficiente de absorção do Ni nas bordas $L_{2,3}$ para um filme de 200Å sobre mylar.

Este fato pode ser explicado por um aumento da anisotropia magnetocristalina devido à baixa dimensionalidade no filme fino. Este efeito foi confirmado recentemente em filmes de Co [27].

Em conclusão, medimos o dicroísmo circular magnético no modo transmissão, nas bordas $L_{2,3}$, de um filme de Ni com 200Å de espessura, magnetizado perpendicularmente em relação à superfície da amostra. 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 100-1000 Å 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 torna-se o mais adequado.

IX Espectroscopia de absorção e dicroísmo no LNLS

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) possui uma fonte de luz síncrotron de terceira geração construída em Campinas. A energia dos elétrons neste anel de armazenamento é de 1,37 GeV e a corrente de injeção obtida até o momento é de 160 mA, produzindo um alto fluxo de fótons com energias na faixa do ultravioleta aos raios-X. A faixa de 300 eV a 24000 eV para espectroscopia de absorção é coberta por 3 linhas de luz: XAS, SXS e SGM.

A linha XAS, que cobre a faixa de 3 a 24 keV, dispõe de uma infra-estrutura montada para experimentos de XMCD, com um ímã permanente de 0,9 Tesla reversível, um eletroímã de 1,2 Tesla num entreferro de 34 mm, um criostato com circuito fechado de He de 8 K a 300 K, um criostato-forno de 80 K a 650 K, um forno de 300 a 1200 K e vários esquemas de detecção. Essa linha cobre as bordas K de todos os elementos de transição 3d e a maioria das bordas $L_{2,3}$ das terras raras. O desenvolvimento de uma instrumentação adequada (campo magnético e baixa temperatura compatíveis com alto vácuo e detecção de fluorescência e/ou elétrons) vem sendo realizado para as linhas de luz SXS e SGM, que cobrem as bordas de absorção L dos metais de transição 3d e as bordas M das terras raras, ou seja, de 300 eV a 3000 eV.

Maiores informações sobre o LNLS podem ser obtidas na página <http://www.lnls.br>.

X Conclusões

Apresentamos nesse artigo uma introdução às técnicas de EXAFS e XMCD aplicadas no estudo de materiais magnéticos. Ambas as técnicas fazem uso das características únicas da luz síncrotron (alta intensidade, espectro contínuo e polarização bem definida).

A técnica de EXAFS fornece informações estruturais quantitativas sobre o sistema estudado. Essas informações são o número de vizinhos em torno do átomo absorvedor, a distância entre vizinhos e átomo absorvedor, além do parâmetro de Debye-Waller, que fornece uma medida da desordem do sistema. EXAFS é uma técnica intrinsecamente de curto alcance, e portanto pode ser aplicada tanto a sistemas ordenados quanto desordenados. Além disso, como estudamos as oscilações em torno da borda de absorção, e cada átomo possui bordas de absorção com energias distintas, a técnica de EXAFS é sensível ao elemento estudado.

A técnica de XMCD mede diretamente as diferenças entre densidades de estados vazios de spin majoritário e minoritário no nível de Fermi, sendo portanto diretamente proporcional ao momento magnético do átomo. Assim como EXAFS, XMCD também é sensível ao elemento. Além disso, com a aplicação de regras de

soma, pode-se quantificar a contribuição dos momentos magnéticos orbital e de spin para o magnetismo total da amostra. Portanto, o dicroísmo circular magnético pode ser visto como uma sonda para magnetometria de cada elemento que constitui a amostra em estudo.

A combinação de informações estruturais, eletrônicas e magnéticas sobre um dado sistema, que podem ser obtidas pelas técnicas de XAS, representam aspectos fundamentais, e por vezes únicos, para a elucidação das propriedades dos mesmos.

Referências

- [1] E.-E. Kock, editor. *Handbook on Synchrotron Radiation*, volume v1b. North Holland Publishing Company, 1988.
- [2] G. Margaritondo. *Introduction to Synchrotron Radiation*. Oxford University Press, 1988.
- [3] J. P. Blewett. Synchrotron radiation - early history. *J. Synchrotron Rad.*, 5:135-139, 1998.
- [4] G. F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, 1989.
- [5] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [6] R. Eisberg and R. Resnick. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Editora Campus, 1979.
- [7] Grant. R. Fowles. *Introduction to Modern Optics*. Dover Publications, Inc., 1968.
- [8] B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer-Verlag, 1985.
- [9] E. A. Stern. Theory of EXAFS. In D. C. Koningsberger, editor, *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, pages 3-52. John Wiley & Sons, 1988.
- [10] J. J. Rehr, R. C. Albers, and S. I. Zabinsky. *Phys. Rev. Letters*, 69:3397, 1992.
- [11] J. J. Rehr. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 32:8, 1993.
- [12] P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, and F. Vinai. DC Joule heating of amorphous metallic ribbons: Experimental aspects and model. *Rev. Sci. Instrum.*, 64(4):1053-1060, 1993.
- [13] S. Pizzini, F. Baudolet, A. Fontaine, M. Galtier, D. Renard, and C. Marliere. Structure of Co/Cu multilayers studied by X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 47(14):8754-8762, 1993.
- [14] J. C. Cezar, M. C. Martins Alves, D. Z. Cruz, F. C. S. Da Silva, M. Knobel, and H. Tolentino. Exafs characterization of cobalt nanoparticles embedded in a copper matrix. In *IV Latin American Workshop on Magnetism and Magnetic Materials*, page 38. Materials Science Forum, 1999.
- [15] J. C. Cezar. Estudo por EXAFS de nanopartículas de cobalto imersas em uma matriz de cobre. Master's thesis, IFGW, UNICAMP, 1998.

- [16] C. Brouder and J.-P. Kappler. Prolegomena to magnetic circular dichroism in x-ray absorption spectroscopy. In E. Beaurepaire, B. Carrière, and J. P. Kappler, editors, *Magnetism and Synchrotron Radiation*, pages 19–32. Les Éditions de Physique, 1996.
- [17] C. Giorgetti. *Etude des propriétés magnétiques d'alliages intermétalliques de terre rare - métal de transition par dichroïsme circulaire magnétique des rayons X*. PhD thesis, Université Paris-Sud - Centre d'Orsay, 1994.
- [18] F. M. F. De Groot. X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds. *Journal Elect. Spect. Relat. Phenon.*, 67:529–622, 1994.
- [19] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Physical Review Letters*, 70(5):694–697, 1993.
- [20] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. Van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Physical Review Letters*, 68(12):1943–1946, 1992.
- [21] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Physical Review Letters*, 75(1):152–155, 1995.
- [22] M. Altarelli. Sum rules for x-ray magnetic circular dichroism. *Il Nuovo Cimento*, 20 D(7-8):1067–1073, 1998.
- [23] Jan Vogel. *Magnetic And Crystal Field Effects in thin Transition Metal and Rare Earth Overlayers: an X-ray Dichroism Study*. PhD thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen, 1994.
- [24] B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro, and B. K. Fujikawa. *At. Data Nucl. Tables*, 27(1), 1982.
- [25] J. J. Yeh and I. Lindau. *At. Data Nucl. Data Tables*, 32(1), 1985.
- [26] B. T. Thole and G. Van der Laan. *Phys. Rev. Let.*, 67:3306, 1991.
- [27] M. Tischer, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson. Enhancement of orbital magnetism at surfaces: Co on Cu(100). *Phys. Rev. Letters*, 75(8):1602–1605, 1995.