

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**Efeitos Estruturais e Magnéticos da Irradiação Iônica com Kr  
em Multicamadas de FeCo/Cu<sup>†</sup>**

Ismael Leandro Graff

Tese elaborada sob a orientação do Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira e do Dr. Lívio Amaral, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre, outubro de 2006.

---

<sup>†</sup> Trabalho parcialmente financiado pelo CNPq e CAPES.

# AGRADECIMENTOS

Depois de todos esses anos que passei no IF-UFRGS, desde a graduação, tive a oportunidade de conhecer e conviver com muitas pessoas. Certamente todas estas pessoas tiveram, de alguma forma, participação na minha formação acadêmica e merecem minha gratidão. Porém, quero agradecer de maneira particular aquelas pessoas que foram decisivas para que eu pudesse chegar até aqui.

Agradeço aos meus colegas e amigos que trilharam o mesmo caminho desde o longínquo ano de 1995, ano em que começou esta grande aventura. Todas aquelas discussões sobre mecânica quântica, mecânica estatística, equações diferenciais, oscilador harmônico, . . . , futebol, política, etc, tiveram grande importância.

Agradeço aos técnicos deste Instituto, que foram responsáveis pelos equipamentos, amostras e medidas. Agradeço em especial ao Silvio Kirst pela confecção dos filmes, ao Otelo Machado pelas medidas de difração, ao Paulinho pela construção dos mais diversos equipamentos, aos técnicos do Implantador pelas irradiações e ao Mauro Fin e o João do setor de Eletrônica.

Agradeço ao Prof. Jacob Schaf pelas medidas no SQUID.

Agradeço aos meus colegas da sala M205 pela agradável convivência e pelas muitas taças de café compartilhadas.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelos financiamentos dos projetos de pesquisa. Agradeço também aos coordenadores da linha XAFS1 pelo apoio durante os experimentos.

Agradeço a minha supervisora do doutorado sanduíche Dra. Agnès Traverse, que teve sem dúvida uma participação decisiva e muito importante nesta Tese. Além disso, ela me mostrou uma dinâmica de trabalho que fica como lição para toda minha carreira. Agradeço ao pessoal do laboratório LURE (Université de Paris-Sud, Orsay), que me acolheu tão bem durante o período que passei naquele laboratório.

Agradeço aos meus orientadores Sérgio Ribeiro Teixeira (Durão) e Lívio Amaral, que me propuseram o tema e que me guiaram durante todo este tempo, desde o mestrado.

Agradeço a minha esposa Salete por todo apoio e compreensão. Foram fundamentais todos os seus conselhos e incentivos, sem os quais não teria conseguido.

Por fim, agradeço a Deus pela graça da vida.

*Some investigators have gone so far as to assert that nature is loath to give up her secrets without a considerable expenditure of effort on our part, and that it is a fundamental fact of life that the first steps in experimentation are bound to fail.*

*Philip R. Bevington*

# SUMÁRIO

<b>Resumo</b> . . . . .	vii
<b>Abstract</b> . . . . .	ix
<b>1. Introdução</b> . . . . .	1
<b>2. Irradiação Iônica</b> . . . . .	8
2.1 Interação Íon-Matéria . . . . .	8
2.2 A Cascata de Colisões . . . . .	10
2.3 Mistura por Feixe de Íons . . . . .	11
2.3.1 Mistura Balística . . . . .	13
2.3.2 Mistura pela Cascata . . . . .	14
2.4 Efeitos Termodinâmicos . . . . .	15
2.4.1 O Calor de Mistura . . . . .	17
2.4.2 A Teoria de Miedema . . . . .	18
2.4.3 O Papel da Interface . . . . .	20
2.4.4 A Energia de Coesão . . . . .	24
2.4.5 Fases Metaestáveis . . . . .	25
<b>3. Técnicas Experimentais</b> . . . . .	27
3.1 Fabricação das Amostras . . . . .	27
3.2 Difração de Raios-X . . . . .	29
3.3 Reflectometria de Raios-X . . . . .	30
3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X . . . . .	32

---

3.5	Medidas Magnéticas . . . . .	34
<b>4.</b>	<b>Fundamentos Teóricos . . . . .</b>	<b>39</b>
4.1	Refletividade de Raios-X . . . . .	39
4.1.1	Introdução . . . . .	39
4.1.2	Interação do Raio-X com a Matéria . . . . .	40
4.2	Espectroscopia de Absorção de Raios-X . . . . .	44
4.2.1	Introdução . . . . .	44
4.2.2	Teoria . . . . .	47
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussão . . . . .</b>	<b>56</b>
5.1	Difração de Raios-X . . . . .	56
5.1.1	Introdução . . . . .	56
5.1.2	Resultados . . . . .	58
5.2	Refletividade de Raios-X . . . . .	67
5.2.1	Resultados . . . . .	67
5.3	Espectroscopia de Absorção de Raios-X . . . . .	76
5.3.1	Dados EXAFS . . . . .	76
5.3.2	Dados XANES . . . . .	83
5.3.3	Transformadas de Fourier . . . . .	87
5.3.4	Ajustes das TF . . . . .	90
5.3.5	Discussão XAS . . . . .	97
5.4	Medidas Magnéticas . . . . .	100
<b>6.</b>	<b>Conclusões e Perspectivas . . . . .</b>	<b>107</b>
	<b>Referências Bibliográficas . . . . .</b>	<b>112</b>

# RESUMO

Nesta Tese investigou-se os efeitos estruturais e magnéticos provocados pela irradiação iônica com Kr em multicamadas de FeCo/Cu. Foram estudadas duas espessuras de Cu, 25 e 50 Å, mantendo a espessura do FeCo fixa em 15 Å. As concentrações de Fe na liga de FeCo foram 30 e 70 %. A irradiação iônica se deu com íons de 600 keV variando-se a dose de  $1 \times 10^{15}$  até  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, em temperatura ambiente. A evolução estrutural das amostras foi acompanhada por técnicas de raios-X que permitiram investigar a ordem de longo alcance (XRD), de curto alcance (XAS) e as interfaces (XRR). Foram obtidas ainda medidas de magnetização em função do campo aplicado (AGFM) e em função da temperatura (SQUID), com o objetivo de complementar os dados vindos das técnicas estruturais.

As técnicas de raios-X revelaram que as amostras tais como depositadas são constituídas por grãos de Cu bastante pequenos. Após as irradiações, ocorre uma melhora considerável na ordem cristalina e um grande aumento do tamanho de grão para o Cu. Além disso, a rede do Cu relaxa com a irradiação, sendo que seu parâmetro de rede evolui e atinge valores próximos aos de volume. A irradiação também destrói a estrutura de multicamadas das amostras tais como depositadas, formando assim, após a dose apropriada, um filme com grãos de FeCo embebidos numa matriz de Cu ou uma mistura de Fe-Co-Cu. Em termos de ordem de curto alcance, as medidas de absorção de raios-X mostraram que a estrutura do FeCo sofre uma transformação de bcc, na amostra tal como depositada, para fcc após as irradiações. Essa transformação estrutural é dependente da espessura de Cu e da concentração de Fe.

As medidas de magnetização em função do campo aplicado mostraram que  $M_s$

diminui de amplitude de forma considerável, quando a espessura de Cu é 50 Å, após a irradiação. Nesse caso, as curvas FC/ZFC mostram uma aparente diminuição do tamanho de grão magnético. Quando a espessura de Cu é 25 Å,  $M_s$  diminui somente um pouco após a irradiação, sendo que as curvas FC/ZFC igualmente não sofrem uma mudança bastante significativa. Os dados são compatíveis com a idéia de mistura atômica induzida pela irradiação no caso da espessura mais elevada de Cu.



# ABSTRACT

In this Thesis the structural and magnetic effects on FeCo/Cu multilayers after Kr ion irradiation are investigated. Two thicknesses of Cu were studied, 25 and 50 Å, keeping fixed on 15 Å the thickness of FeCo. The concentrations of Fe in the FeCo alloy were 30 and 70 %. The irradiations were carried out at room temperature with 600 keV ions and fluences ranging from  $1 \times 10^{15}$  to  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. The structural evolution of the samples was followed by X-ray techniques that allowed to investigate the long-range order (XRD), the short-range order (XAS), and interfaces (XRR). In order to complement the data obtained from the structural techniques, two kinds of magnetic measurements were performed: magnetization versus applied field (AGFM) and magnetization versus temperature (SQUID).

The X-ray techniques showed that the as-deposited samples are formed by extremely small Cu grains. After irradiation the crystalline quality enhances considerably and a huge grain growth for Cu is observed. Moreover, the irradiation triggers a sensible relaxation of the Cu lattice, which is clearly characterized by the evolution of the lattice parameter. The irradiation also destroys the multilayered structure of the as-deposited samples, forming thus (after the right fluence) a single-layer film with FeCo grains embedded in a Cu matrix or a mixture of Fe-Co-Cu. The short-range order technique measurements showed that the structure of FeCo suffered a transformation from bcc, in the as-deposited state, to fcc after irradiation. This structural transformation depends on the Cu thickness and on Fe concentration.

The data from magnetization versus applied field showed a large decrease of  $M_s$  magnitude, for 50 Å Cu, after irradiation. In this case the FC/ZFC curves develop

from a continuous-like magnetic film behaviour to small clusters. When the thickness of Cu is 25 Å,  $M_s$  does not decrease considerably. The FC/ZFC curves show a small change when compared to the case of 50 Å Cu. The data are consistent with the idea of atomic mixing induced by irradiation in case of largest Cu thickness.

# 1. INTRODUÇÃO

A irradiação iônica vem sendo usada como uma técnica para modificações das propriedades físicas dos mais diversos tipos de materiais. Por exemplo, é possível obter materiais compostos (ligas) a partir de filmes finos, formando fases de equilíbrio ou mesmo fases metaestáveis. A irradiação iônica é capaz de induzir vários tipos de transformações estruturais no material alvo. Pode-se transformar uma fase cristalina em outra, destruir a ordem cristalina e formar sólidos amorfos, induzir a formação de quase-cristais, etc [1, 2]. A força indutora que age e provoca as transformações tem origem no processo de perda de energia dos íons incidentes, em duas formas principais. A primeira é a perda de energia para o sistema eletrônico do material, que tem como resultado principal o aquecimento do mesmo. A outra é a perda de energia nuclear, através de colisões atômicas, que é a grande responsável pelas transformações estruturais que o material sofre. Com a irradiação pode ocorrer a formação de defeitos, que crescem em quantidade à medida que a dose de irradiação aumenta. Isso faz com que o estado energético inicial do sistema se eleve muito, o que torna a fase original instável e a transforma em uma nova, que por sua vez pode ter uma energia livre maior (fase metaestável).

Um exemplo de aplicação da irradiação iônica como uma técnica para a obtenção de novos materiais pode ser dado pela irradiação de multicamadas de Fe/Cu. No equilíbrio este sistema é imiscível, sendo caracterizado por uma alta entalpia de formação (+19 KJ/mol) [3, 4]. A irradiação de multicamadas de Fe/Cu com íons de Xe resultou na formação de uma fase amorfa e duas outras fases cristalinas metaestáveis. A existência de tais possíveis estados termodinâmicos foi prevista a partir da construção de diagramas de fase de energia livre. A irradiação levou os átomos de Fe e

Cu, inicialmente separados na multicamada, a atingir tais estados. A energia necessária para a formação das fases metaestáveis foi atribuída ao excesso de energia livre de interface contido na multicamada, junto com a energia vinda do processo de irradiação.

O sistema Co/Ag igualmente não apresenta nenhum tipo de tendência para se misturar devido ao alto calor de formação (+28 KJ/mol). Observou-se no entanto que após irradiação com Ar, houve a formação de uma fase metaestável com estrutura hcp, tendo grãos nanométricos embebidos numa matriz amorfa [5]. Nesse caso, a obtenção da fase metaestável também se deu devido à elevação do estado energético inicial da multicamada, que foi causado pelo excesso de energia livre de interface [6].

A irradiação de multicamadas de Co/Ag com íons de Si de 1 MeV, por sua vez provoca determinados tipos de efeitos que dependem da espessura relativa do Co. Para filmes com espessura de Co de 5 Å e Ag de 25 Å, a irradiação com baixas doses induz um *de-mixing* nas interfaces de Ag/Co, seguida de uma progressiva segregação do Co para doses maiores [7]. O tamanho médio das partículas dobra com a irradiação, o que se reflete num aumento do campo coercivo e numa diminuição de amplitude da magnetoresistência gigante (MRG). O comportamento da magnetização evolui de superparamagnético na amostra tal como depositada, para superparamagnético-ferromagnético nas amostras irradiadas. A segregação do Co sob irradiação é um efeito do calor de formação do sistema Ag/Co, que é extremamente positivo (+28 KJ/mol).

Quando a espessura do Co aumenta (8 - 14 Å), o efeito inicial da irradiação é de induzir um *de-mixing* entre os elementos e tornar as interfaces mais abruptas [8]. Nessa faixa de espessuras as curvas de histerese têm um comportamento ferromagnético desde a amostra tal como depositada. Para doses bastante altas ( $3 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>), a estrutura periódica de multicamadas é destruída, dando lugar a uma estrutura granular, com grãos de Co embebidos na matriz de Ag. Em doses muito elevadas as cascatas de colisões atômicas se sobrepõem e o efeito do fator termodinâmico (calor de formação positivo) se torna dominante, promovendo a segregação completa.

Nos últimos anos começou-se a utilizar a irradiação iônica em filmes magnéticos com o objetivo de modificar suas propriedades físicas para uma possível aplicação em

dispositivos de gravação e armazenamento magnéticos. Um dos trabalhos pioneiros nesta área foi realizado por Chappert *et al.* [9]. Os filmes de Co/Pt estudados por este grupo foram perfilados (*patterned*), do ponto de vista magnético, com a irradiação através de máscaras litográficas usando íons de He. A irradiação não afetou a rugosidade de superfície dos filmes, propriedade que é fundamental na atual tecnologia de gravação/leitura magnética devido as escalas nanométricas da distância cabeçote-mídia. Os filmes tais como depositados possuem anisotropia perpendicular, isto é, a magnetização é ortogonal ao plano do filme. Os laços de histerese desses filmes são perfeitamente quadrados e, uma vez irradiados com a dose apropriada, o campo coercivo diminui a valores quase nulos. Isso mostra que a magnetização girou de fora para dentro do plano do filme. A partir da observação desse efeito fez-se irradiações através de máscaras litográficas, obtendo-se regiões adjacentes com magnetização perpendicular, ou seja, a região afetada pelos íons com magnetização no plano e aquela não afetada com magnetização fora do plano. Com isso, especulou-se sobre a possibilidade de combinar litografia por feixe de elétrons com irradiação iônica para construir discos magnéticos perfilados, que podem comportar uma gravação de ultra alta densidade [10].

A diminuição da anisotropia magnética nos filmes de Co/Pt após as irradiações é atribuída aos efeitos estruturais que esta provoca. Para doses baixas, a irradiação desencadeia uma redução de *stress* do Co, reduzindo deste modo a contribuição magneto-elástica para a anisotropia magnética. Ao mesmo tempo ocorre o aumento da rugosidade nas interfaces, o que diminui progressivamente a contribuição de interface da anisotropia magnética perpendicular [11]. Estes dois efeitos combinados resultam na diminuição do campo coercivo dos filmes. Um ponto importante no trabalho de Chappert *et al.* foi a escolha do íon de He para as irradiações. O He produz uma baixa densidade de cascatas de colisões dentro material, o que resulta num baixo grau de desordem ou defeitos. A quantidade de defeitos no material pode ser controlado de maneira bastante precisa pela dose de irradiação.

Após um estudo inicial mais voltado para os aspectos físicos fundamentais dos efeitos da irradiação em filmes de Co/Pt, começou-se a desenvolver dispositivos para

aplicação tecnológica. Irradiando os filmes através de duas máscaras de Si sobrepostas, com buracos regulares de  $1 \mu\text{m}$  de diâmetro, conseguiu-se obter filmes perfilados, tendo as regiões irradiadas  $100 \text{ nm}$  de diâmetro [12,13]. Para tal, vários íons foram testados, como por exemplo He, N e Ar. As dificuldades encontradas na aplicação da técnica estão relacionadas às máscaras, as quais são obtidas através de litografia por feixe de elétrons. Essa técnica tem um custo elevado e limitações quanto a regularidade dos buracos, o que causa uma sensível perda de qualidade nas regiões irradiadas [14,15]. A caracterização dos efeitos estruturais e magnéticos devidos à irradiação do sistema Co/Pt com feixe de Ga também foi realizada [16]. Nesse caso, os efeitos de mistura de interface são bem mais acentuados devido à massa do íon. Observou-se que a irradiação com Ga pode provocar a formação de uma liga de interface de CoPt. Além disso, houve a confirmação de que a diminuição na anisotropia vem principalmente dos danos de interface provocados pela irradiação. Um resumo de todos os efeitos causados pela irradiação em filmes de Co/Pt pode ser encontrado no trabalho de Fassbender *et al.* [17].

Multicamadas de Co/Cu com várias espessuras também foram investigadas após a irradiação com íons de Si de  $1 \text{ MeV}$  [18]. A faixa de doses usadas foi de  $1 \times 10^{14}$  até  $3 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>. A irradiação gerou ligas metaestáveis de Co-Cu cujas propriedades elétricas e magnéticas são similares às ligas de Co-Cu obtidas com outras técnicas. A mistura de interface foi caracterizada por reflectometria de raios-X e os resultados são compatíveis com um modelo de mistura balística.

Em termos magnéticos, as multicamadas mostraram uma forte redução na magnetização de saturação (em  $300 \text{ K}$ ) após as irradiações. Isso indica uma mudança no ambiente químico do Co, mostrando a formação da liga de Co-Cu. Outra propriedade magnética intrínseca ao material que igualmente sofre uma grande diminuição é a temperatura de Curie. O comportamento da magnetização com a temperatura segue uma conduta similar àquela de ligas de Co-Cu.

Para doses de irradiação abaixo de  $5 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> ocorre uma pequena mistura de interface, sendo a estrutura de multicamadas mantida [19]. A MRG nesses

filmes diminui monotonamente com a dose, nessa faixa de doses. Porém, tratamentos térmicos posteriores reestabelecem a amplitude da MRG, o que pode ser associado com um processo de retro-difusão nas regiões misturadas. A diminuição da MRG sob irradiação vem acompanhada de uma significativa supressão do acoplamento antiferromagnético entre camadas. Conclui-se daí que a MRG e o acoplamento antiferromagnético estão diretamente conectados e são fortemente dependentes de quão abrupta é a interface. Uma interface abrupta e atômica ordenada melhora o acoplamento antiferromagnético, o que leva a uma MRG com amplitude maior.

Dentro de um contexto similar àquele descrito nos parágrafos anteriores, este trabalho tem por objetivo investigar os efeitos estruturais induzidos pela irradiação iônica em multicamadas de FeCo/Cu. Para tanto, escolheu-se um íon de gás nobre como “projétil” de incidência, o Kr. A escolha desse íon se deu por várias razões, e dentre elas pode-se citar as seguintes: com um gás nobre é de se esperar que não ocorram reações químicas deste com os átomos do alvo, a facilidade de obtenção de feixe e devido ao escasso número de trabalhos reportados na literatura usando tal íon. A energia de incidência foi calculada de modo que se tenha um perfil de perda de energia uniforme em todo filme, tendo assim uma homogeneidade de efeitos, provocados pelos íons incidentes, na totalidade do material. A energia de trabalho foi de 600 keV, a qual também garante que a absoluta maioria dos íons se aloje no substrato. O interesse nas multicamadas de FeCo/Cu se deve em grande parte porque sistemas similares apresentaram valores consideráveis de MRG. Em especial, ligas granulares obtidas a partir de multicamadas de FeCo/Ag mostraram altos valores de MRG em temperatura ambiente [20]. Além disso, ligas granulares de Co-Cu obtidas por *co-sputtering* [21] também possuem altos valores de MRG, assim como ligas granulares de Co-Cu obtidas por *melt-spinning* [22], tendo por essa razão alto potencial de aplicação tecnológica.

A liga de FeCo por si só já foi bastante investigada, tanto do ponto de vista estrutural como magnético. Esta liga tem uma baixa coercividade, fazendo parte do grupo dos materiais magnéticos macios. Além disso, ela é caracterizada por uma alta magnetização de saturação, sendo que o momento magnético específico desta liga

possui um máximo para 30 % de concentração de Co [23]. Devido ao fato desta liga ter uma alta magnetização de saturação, ela é muito empregada em cabeçotes de gravação magnética [24]. A temperatura de Curie varia igualmente com a concentração de Co, tendo valores bastante elevados (800 – 1000 °C), o que torna a liga atrativa para aplicações tecnológicas. Mais recentemente, esta liga tem sido usada em sistemas de válvulas de spin e em estruturas para injeção de elétrons polarizados em semicondutores [25]. Camadas ultra-finas de FeCo também estão sendo testadas em junções túnel para a confecção de memórias magnéticas (MRAM) [26].

Em termos estruturais, a liga de FeCo consiste de uma solução sólida bcc desde o Fe puro até 80 % de concentração atômica de Co. Acima dessa concentração de Co, ocorre uma transição estrutural para fcc [27]. Para 50 % de concentração atômica pode ocorrer uma fase ordenada do tipo CsCl ( $\alpha'$ ), a qual é obtida sob condições bastante específicas e restritas.

Mais especificamente, esta tese tem por objetivo caracterizar os efeitos estruturais da irradiação com Kr em multicamadas de FeCo/Cu e verificar a possibilidade de obtenção de uma liga ternária Fe-Co-Cu. Ligas deste tipo somente foram obtidas com experimentos de *ball milling* [28, 29]. Porém, a irradiação iônica é uma técnica muito mais precisa e mais “limpa”, uma vez que o processo todo é realizado em ambiente de vácuo. Além disso, os efeitos da irradiação são locais, ao contrário dos experimentos de moagem. Deve-se ressaltar então que, com a utilização de um feixe focalizado de íons é possível construir materiais nano-estruturados, onde regiões localizadas e bem definidas são modificadas.

A caracterização estrutural deve ser realizada com técnicas que possibilitem investigar a morfologia, a ordem de longo alcance, as interfaces e a ordem de curto alcance. O material que é objeto de estudo deste trabalho consiste de filmes finos, cujas espessuras estão em torno de algumas dezenas de Å. Por isso optou-se por utilizar a técnica de difração de raios-X para verificar a morfologia e a ordem de longo alcance, a reflectometria de raios-X para as interfaces e a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) para a ordem local, de curto alcance. A técnica de XAS é de fundamental



importância pois as propriedades magnéticas em particular são extremamente influenciadas pela estrutura local. As propriedades magnéticas são apresentadas ao final do trabalho, para reforçar as conclusões obtidas das técnicas estruturais.

## 2. IRRADIAÇÃO IÔNICA

### 2.1 Interação Íon-Matéria

Um feixe de íons quando incide sobre um sólido desencadeia inúmeros processos físicos de natureza bastante diversa. Pode ocorrer a ejeção de elétrons e átomos de superfície, deslocamentos de átomos no interior do material, emissão de raios-X devido a excitações eletrônicas, ou ainda a ionização dos átomos e íons [30]. À medida que o feixe atravessa o material ele vai perdendo energia por meio de processos de interação elásticos e inelásticos. A perda elástica se dá através de colisões atômicas ou nucleares e a inelástica pela interação com os elétrons do material. Assumindo-se que as perdas de energia, tanto em processos eletrônicos como nucleares, não são correlacionadas e, definindo uma taxa de perda de energia por unidade de comprimento ( $dE/dx$ ), a perda total de energia, ou poder de freamento, pode ser equacionada como [31]:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e, \quad (2.1)$$

onde os dois termos se referem a perda de energia nuclear e eletrônica, respectivamente. Tais perdas de energia são dominantes em regiões diferentes de energia. Se a velocidade (ou energia) do íon incidente for muito superior à velocidade média dos elétrons do meio, temos uma seção de choque nuclear baixa e, conseqüentemente, uma interação (nuclear) fraca. Com isso,  $(dE/dx)_e$  é em torno de três ordens de grandeza maior que  $(dE/dx)_n$ . O poder de freamento eletrônico é dado, nesse caso, pela fórmula de Bethe [32]

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} Z_2^2 N \ln\left(\frac{2m_e v_1^2}{\bar{E}}\right), \quad (2.2)$$

onde  $e$  e  $m_e$  são respectivamente a carga e a massa do elétron,  $Z_1$  o número atômico do íon incidente,  $v_1$  a velocidade do íon incidente,  $N$  o número de átomos por unidade de volume,  $Z_2$  o número atômico dos átomos do alvo e  $\bar{E}$  a energia média de excitação.

O poder de freamento nuclear é dado por

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 v_1^2} \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right), \quad (2.3)$$

onde  $T_{max}$  e  $T_{min}$  correspondem às energias transferidas máxima e mínima durante a interação,  $M_2$  e  $Z_2$  são a massa e o número atômico dos átomos do alvo, respectivamente. A expressão matemática para  $T_{max}$  é obtida considerando uma colisão elástica clássica entre dois corpos, sendo dada por

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E, \quad (2.4)$$

com  $M_1$  e  $M_2$  sendo as massas do íon incidente e do átomo do alvo, respectivamente.  $T_{min}$  é dado pela energia de deslocamento de um átomo de seu sítio de rede, que é definida como a energia mínima necessária para deslocar um átomo de seu sítio.

No regime de baixa velocidade (ou energia), o poder de freamento eletrônico é dado por

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = Z_1^{1/6} 8\pi e^2 a \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{v_1}{v_0}, \quad (2.5)$$

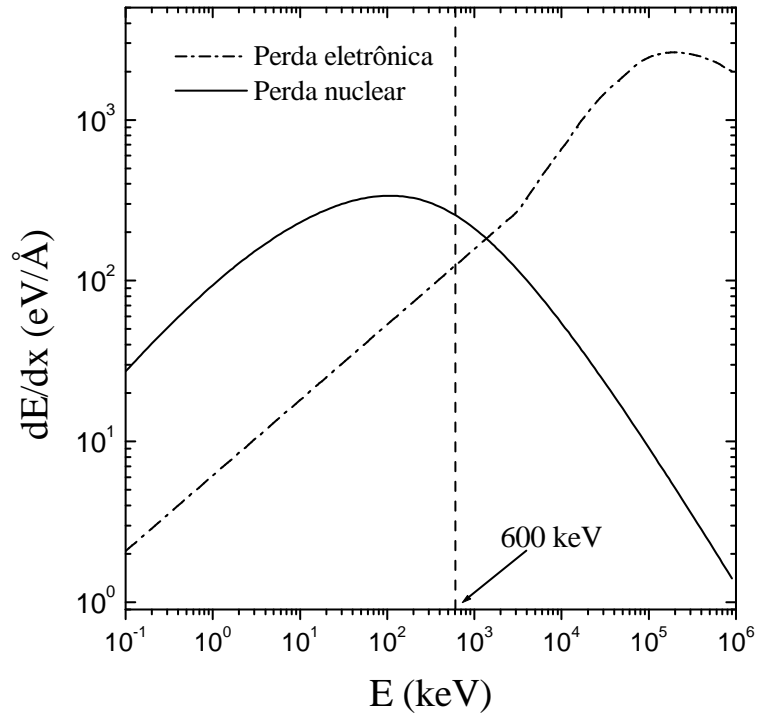
onde  $v_0$  é a velocidade média dos elétrons do alvo,  $a$  é o raio de blindagem, que leva em conta o efeito de blindagem na interação coulombiana durante a colisão de dois átomos. Este parâmetro foi introduzido por Bohr [33], sendo que mais tarde Ziegler *et al.* [34] propuseram um raio de blindagem universal do tipo

$$a_u = \frac{0,4685 \text{ \AA}}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}, \quad (2.6)$$

o qual descreve melhor os resultados experimentais.

Quando o alvo é composto por várias espécies atômicas, a perda de energia total é dada pela soma das perdas de energia de cada espécie diferente, ponderadas por suas respectivas concentrações. Esta formulação é conhecida como regra de Bragg (ref. [31]) e tem grande importância na descrição da interação íon-matéria. A título de exemplo,

fez-se um cálculo do poder de freamento eletrônico e nuclear com o programa SRIM [35,36]. O resultado pode ser visto na figura 2.1, onde temos a perda de energia nuclear e eletrônica, em função da energia do íon incidente (Kr), numa amostra de Cu. Podemos ver claramente que para altas energias a perda eletrônica é muito mais significativa do que a perda nuclear, confirmando o que havia sido afirmado em parágrafos anteriores.



**Fig. 2.1:** Perda de energia eletrônica e nuclear de  $\text{Kr}^+$  em alvo de Cu calculado com SRIM.

## 2.2 A Cascata de Colisões

Como vimos, o freamento de um íon incidente num dado material se dá através de um grande número de colisões com os átomos da amostra e pelas interações com o sistema eletrônico. Quando esse íon colide com um átomo do material e transfere uma energia  $E$  maior que a energia de deslocamento ( $E_d \approx 20 - 30 \text{ eV}$ ), este átomo sai de seu sítio de rede e deixa para trás uma vacância. Este átomo deslocado vai, se  $E$  for consideravelmente maior que  $E_d$ , gerar colisões secundárias, terciárias e assim

por diante. Tal série de colisões atômicas chama-se *cascata de colisões* [37]. Durante o período de tempo em que transcorre essa cascata de colisões, um grande número de átomos são dinamicamente postos em movimento. A cascata de colisões é a primeira fase (ou estágio) do freamento de um íon num sólido. Segundo simulações de dinâmica molecular a duração desta fase é da ordem de  $10^{-13} - 10^{-11}$  s. No final da cascata de colisões, quando a velocidade dos átomos assume uma distribuição de Boltzmann, a noção de temperatura, como usualmente é definida, é reestabelecida. Neste estágio a energia cinética dos átomos envolvidos na cascata de colisões é dissipada entre a rede e os elétrons de condução. O período de tempo deste segundo estágio é em torno de  $10^{-11} - 10^{-10}$  s e é conhecido como *pico térmico*<sup>1</sup>. A terceira e última fase é aquela em que o estado inicial fora do equilíbrio, provocado pelas colisões, pode relaxar. Durante esse período, aproximadamente  $10^{-9}$  s, podem ocorrer movimentos de defeitos com uma conseqüente recombinação entre lacunas e interstícios. Tal estágio é conhecido como *estágio de relaxação*. Este estágio é definido como sendo o período de tempo necessário para que a temperatura dentro do volume da cascata de colisões atinja a temperatura ambiente.

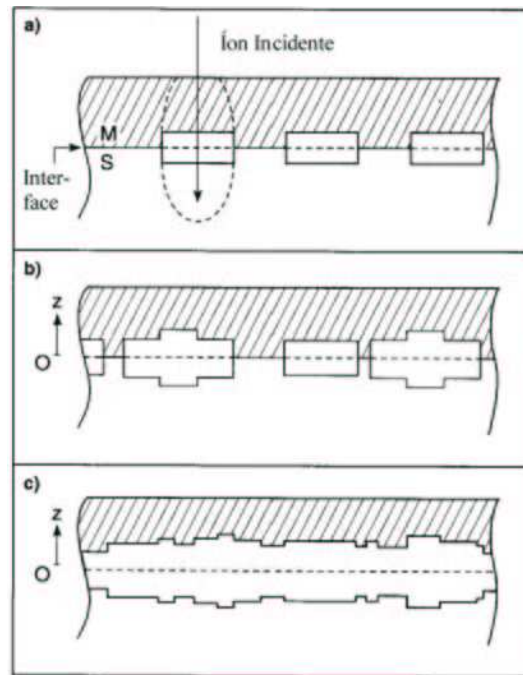
### 2.3 Mistura por Feixe de Íons

A passagem de um feixe energético de íons através de um dado material desencadeia uma série de efeitos estruturais. Um dos mais importantes desses efeitos é a mistura e conseqüente formação de liga, que pode ocorrer na interface que separa dois materiais diferentes. Este processo é conhecido como mistura por feixe de íons ou *mistura iônica* (ref. [1]). Nos primeiros estágios da irradiação, cada íon incidente inicia uma cascata de colisões ao redor do seu trajeto no material. Os átomos que estão contidos no volume definido pela cascata irão se rearranjar, resultando numa região misturada próxima a interface. Nessa fase do processo de mistura iônica, a reação interfacial é composta por vários volumes localizados. À medida que a dose (ou fluência)

---

<sup>1</sup> Do inglês “Thermal Spike”

aumenta, acontece a sobreposição desses volumes e, para doses suficientemente altas, uma camada contínua é formada na interface (figura 2.2). A eficiência para induzir mis-



**Fig. 2.2:** Esquema do processo de mistura iônica para uma camada M sobre um substrato S para doses sucessivamente mais altas. As regiões retangulares nas interfaces representam os locais onde ocorrem reações (mistura). Com o aumento da dose tais regiões se sobrepõem, formando ao final do processo uma camada misturada contínua.

tura é diretamente proporcional a massa do íon incidente; íons mais pesados depositam uma quantidade de energia maior em colisões nucleares, sendo então mais eficientes. Íons pesados (Ex.: Kr, Xe) formam cascatas de colisões densas, enquanto que íons leves (Ex.: He, Ne) dão origem a cascatas localizadas (ref. [2]).

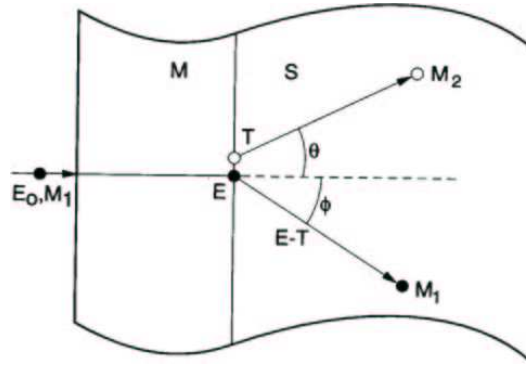
Num experimento de irradiação iônica as energias típicas envolvidas variam de 50 keV até alguns MeV. Por outro lado, a energia de ligação dos átomos em sólidos está em torno de 20 eV, ou seja, várias ordens de grandeza menor do que a energia dos íons incidentes. Conseqüentemente, a colisão atômica que ocorre dentro do material é um processo dinâmico altamente fora do equilíbrio [38]. Quando uma bicamada

ou multicamada do tipo A-B é submetida a uma dose de irradiação apropriada, a estrutura discreta é destruída e uma mistura atômica uniforme pode ser criada. Essa mistura atômica é altamente desordenada e tem uma energia maior do que o estado de equilíbrio. No estágio de relaxação essa mistura extremamente energética deve, de algum modo, relaxar para o estado de equilíbrio. Sendo assim, uma eventual nova fase ou estrutura que possa ser formada se estabelece na fase de relaxação. Contudo, o estado de equilíbrio é atingido dependendo da temperatura e do período de tempo característico de tal fase. Como vimos anteriormente, esse período de tempo é da ordem de  $10^{-10} - 10^{-9}$  s, sendo, em geral, muito curto para que a mistura atinja o estado de equilíbrio diretamente. Ao invés disso, um estado intermediário com energia maior que o equilíbrio é estabelecido, que pode ser uma fase metaestável cristalina, amorfa ou solução sólida. Esse curto período de tempo para a relaxação torna a condição cinética para formação de fase extremamente restrita, o que afeta as características estruturais da fase a ser formada. De fato, durante a relaxação preferencialmente fases amorfas ou estruturas cristalinas simples são obtidas.

### 2.3.1 Mistura Balística

Durante o processo de colisão nuclear entre íon incidente e átomos do alvo, estes podem ser deslocados permanentemente de seus sítios de rede e relocados vários sítios de rede adiante. Deste modo, pode-se induzir uma mistura atômica entre materiais diferentes. O modelo balístico para mistura é descrito por uma colisão clássica entre dois corpos, cujo esquema é mostrado na figura 2.3. Quando um íon incidente de massa  $M_1$  e energia  $E_0$  colide com um átomo de massa  $M_2$  dentro do material, ele transfere uma energia  $T$ . O átomo do alvo que sofreu o impacto recua fazendo um ângulo  $\theta$  em relação a direção do íon incidente. A energia transferida é dada por (ref. [31]):

$$T = \frac{(4M_1M_2)}{(M_1 + M_2)^2} E \cos^2 \theta. \quad (2.7)$$



**Fig. 2.3:** Esquema de uma colisão clássica entre dois corpos. O íon incidente atinge a superfície do alvo com energia  $E_0$ , tendo uma energia  $E < E_0$  quando se choca com um átomo no material.

Como pode ser visto da equação (2.7)<sup>2</sup>, a energia recebida pelo átomo do alvo é dependente de sua própria massa, da massa e energia do íon incidente e da direção de deslocamento. Podemos ver também que a máxima energia é transferida para uma colisão frontal ( $\theta = 0^\circ$ ). Porém, uma colisão frontal é rara, sendo o grande número das colisões do tipo rasantes, com uma baixa energia transferida e um grande ângulo de deslocamento<sup>3</sup>. Por essa razão, a mistura balística é pouco eficiente, sendo necessária uma dose bastante alta para se obter uma mistura apreciável.

### 2.3.2 Mistura pela Cascata

A partir de estudos com marcadores, em que se coloca uma camada fina (marcador) entre outras duas camadas espessas (Ex.: Ge entre Si), obteve-se dados experimentais sobre os fatores que atuam durante a mistura por feixe de íons. Os resultados de espectrometria RBS antes e depois da irradiação mostraram que os dados poderiam ser ajustados com uma função distribuição do tipo gaussiana [39]. Essa distribuição simétrica indica que o processo de deslocamento de átomos é isotrópico, o que permite descrever o mesmo como sendo do tipo aleatório (*random walk*). A distribuição

<sup>2</sup> Caso geral da equação 2.4

<sup>3</sup> Matteson, S. e Nicolet, M.-A. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 7, p. 3 (1982).



simétrica é ocasionada por um processo de múltiplos deslocamentos iniciado pelo íon incidente. Devido à natureza estocástica e de baixa energia desses deslocamentos, o momentum inicial do íon incidente é logo perdido, gerando um movimento global isotrópico de átomos. Como já vimos, este processo é chamado de cascata de colisões que, sob condições adequadas, pode gerar mistura atômica.

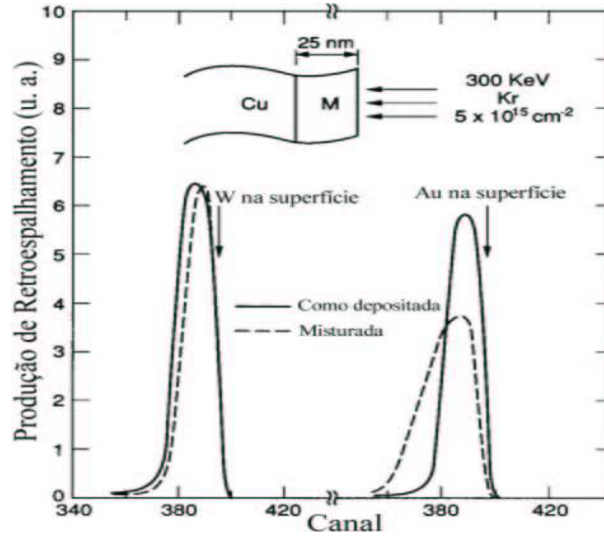
## 2.4 Efeitos Termodinâmicos

Até agora os esforços foram concentrados na discussão dos efeitos balísticos da interação íon-matéria. No entanto, quando se fala em mistura por feixe de íons, o fator termodinâmico tem um papel bastante importante. A noção de que a termodinâmica é importante para descrever a mistura iônica se deu nos anos oitenta, quando se verificou que modelos balísticos simples não eram suficientes para descrever adequadamente o fenômeno de mistura. Grandes variações nas taxas de mistura foram observadas entre sistemas com características colisionais similares, o que mostrou a importância das forças químicas atuantes durante o processo. O efeito termodinâmico pode ser exemplificado e mostrado pela figura 2.4. A figura mostra dados de RBS de duas amostras diferentes; Au sobre Cu e W sobre Cu [40]. Estes dois sistemas deveriam responder de maneira similar sob irradiação com 300 keV de  $\text{Kr}^+$ , já que são bastante parecidos do ponto de vista balístico. Porém, o que se observa é que a mistura iônica para Au-Cu é dez vezes maior do que W-Cu (veja a figura 2.4). A diferença entre os resultados foi atribuída a miscibilidade dos dois sistemas: Au e Cu são completamente miscíveis, enquanto que W e Cu são imiscíveis.

Observações similares foram feitas para bicamadas de Hf-Ni e Hf-Ti<sup>4</sup>. Os dois sistemas deveriam responder de forma equivalente à irradiação, já que são bastante parecidos balisticamente falando. Contudo, a taxa de mistura para Hf-Ni foi significativamente maior do que Hf-Ti. As diferenças de miscibilidade nesses sistemas são

---

<sup>4</sup> van Rossum *et al.* **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 27, p. 127 (1981).



**Fig. 2.4:** Dados de espectrometria RBS para experimentos de mistura iônica entre bicamadas de Au-Cu e W-Cu, similares balisticamente.

atribuídas às diferenças do calor de mistura<sup>5</sup> ( $\Delta H_m$ ). O calor de mistura, de forma análoga ao calor de formação de liga, dá uma medida de quão atrativos são dois elementos diferentes, em relação à atração a si próprios. Nos sistemas em que foram observadas altas taxas de mistura (Au-Cu e Hf-Ni), o calor de mistura é negativo, enquanto que para sistemas com calor de mistura positivo (W-Cu e Hf-Ti), quase não se observou mistura.

Como já sabemos, o processo de mistura por feixe de íons como um todo é altamente fora do equilíbrio (ref. [38]). Sendo assim, a primeira questão que precisa ser respondida é quando a termodinâmica de equilíbrio pode ser aplicada. Essa pergunta pode ser respondida se lembrarmos que o freamento do íon num sólido consiste basicamente de três estágios, como vimos anteriormente. A primeira fase, em que o íon colide com o átomo do alvo, obviamente é um processo dinâmico fora do equilíbrio. No término da primeira fase e no começo da segunda, quando a energia é termalizada, a mistura atômica provocada pela cascata de colisões deve relaxar para o equilíbrio. A partir deste momento, a termodinâmica de equilíbrio adquire um papel dominante e

<sup>5</sup> Do inglês “heat of mixing”.

governa a direção de relaxação, bem como indica os possíveis estados que a mistura atômica pode assumir. Nesse sentido, a termodinâmica de equilíbrio pode ser aplicada para dar um critério na formação de fases.

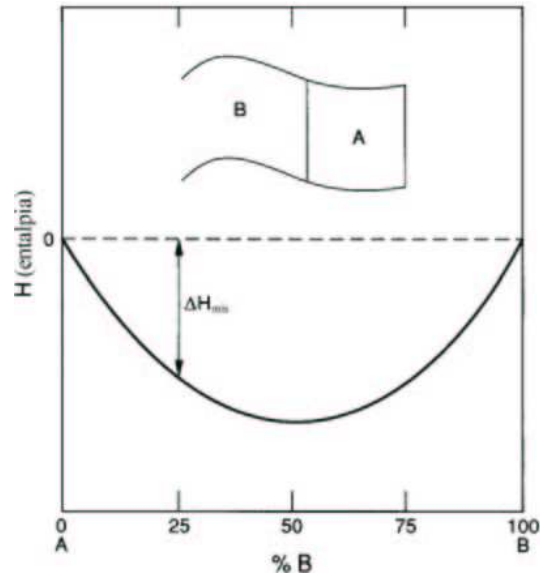
### 2.4.1 O Calor de Mistura

O calor de mistura ( $\Delta H_m$ ) tem grande influência em sistemas de bicamadas, ou mesmo multicamadas, durante a irradiação. Em sistemas com calor de mistura negativo, existe uma força para formação de ligas de interface. Quando o calor de mistura é positivo, a irradiação pode induzir a mistura se a temperatura da amostra for suficientemente baixa. Porém, se a temperatura da amostra for aumentada, a porção misturada pode segregar de volta para seus componentes originais, ocorrendo nesse caso um processo de retro-difusão (*de-mixing*, ref. [37]).

Para ilustrar a influência do calor de mistura, consideremos um sistema de bicamada do tipo A/B. Num sistema como esse, a energia necessária para induzir a mistura vem da reação exotérmica durante a formação de uma liga A-B. A variação na energia livre ocasionada pela mistura é mostrada esquematicamente na figura 2.5. A energia livre tem uma relação direta com a entalpia e a entropia e é dada por [41]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m. \quad (2.8)$$

Na verdade, o que a figura mostra é a variação de entalpia entre uma bicamada (poderia ser uma multicamada) de elementos A e B (linha tracejada) e a liga A-B (linha sólida) como uma função da concentração, no caso de uma reação exotérmica ( $\Delta H_m < 0$ ). O estado de entalpia zero é definido como sendo o estado inicial do sistema. A entalpia é dependente da composição e, no caso de uma solução regular, é uma função parabólica da mesma [42]. A energia livre tem a mesma forma parabólica da entalpia, pois  $\Delta S_m > 0$  e a variação de energia livre é a soma da entalpia com a entropia. Em geral, a entalpia mínima de uma liga ocorre perto dos 50 % de concentração atômica. A variação máxima de entalpia entre a estrutura inicial (bicamada) e a liga em 50 %



**Fig. 2.5:** Diferença de entalpia de mistura entre uma mistura mecânica de elementos A e B e uma liga A-B.

é tomada como sendo a força indutora para mistura em experimentos de irradiação iônica.

Quando a entalpia de mistura é positiva ( $\Delta H_m > 0$ ), a forma da curva da energia livre não é tão simples como no caso negativo. Nesses casos, a curva da energia livre depende da temperatura. Em temperaturas elevadas, a função é parabólica convexa, mesmo com  $\Delta H_m > 0$ . Em baixas temperaturas, a curva da energia livre adquire um formato côncavo para a concentração mediana (ref. [42]). Com  $\Delta H_m > 0$ , existe um aumento de energia livre para a formação da liga A-B. Isso quer dizer que há uma barreira de energia a ser vencida para que haja a formação da liga.

### 2.4.2 A Teoria de Miedema

Em relação a formação e transição de fase, a energia livre de Gibbs dá um critério de estabilidade relativa entre os possíveis estados no sistema em consideração. Comparando as energias livres de Gibbs das possíveis fases, pode-se muitas vezes entender a evolução estrutural do sistema, quando ele é submetido a um dado tra-

tamento. A energia livre de Gibbs de uma dada fase é calculada segundo a equação 2.8. A entropia desempenha, em geral, um papel secundário na formação de uma fase sólida, justamente o contrário do que se observa para líquidos e gases. Por isso, se considera, na maior parte dos casos, somente a variação de entalpia na construção de um diagrama de energia livre. De todo modo, a expressão para a variação de entropia entre uma mistura mecânica do tipo A/B e uma mistura atômica, pode ser aquela, em uma primeira aproximação, de uma solução sólida ideal (ref. [42]):

$$\Delta S = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B), \quad (2.9)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $X_A$  e  $X_B$  são as concentrações dos metais A e B, respectivamente. De acordo com Miedema *et al.* [43, 44], a entalpia de formação de uma solução sólida substitucional, pode ser considerada como a soma de três termos

$$\Delta H = \Delta H^C + \Delta H^e + \Delta H^S. \quad (2.10)$$

Na equação 2.10,  $\Delta H^C$ ,  $\Delta H^e$  e  $\Delta H^S$  se referem as contribuições química, elástica e estrutural, respectivamente.

A contribuição química,  $\Delta H^C$ , vem da redistribuição dos elétrons gerada pelo processo de formação da liga. A expressão para a contribuição química é dada por [45]:

$$\Delta H^C = X_A f_{AB} \Delta H_{amp}, \quad (2.11)$$

onde  $f_{AB}$  é uma função que leva em conta o grau com que átomos do tipo A estão rodeados por átomos do tipo B.  $\Delta H_{amp}$  denota a amplitude com que se dá a redistribuição dos elétrons, sendo constante para cada combinação específica de átomos.

A contribuição elástica,  $\Delta H^e$ , se origina da diferença de tamanho atômico e pode ser obtida da equação<sup>6</sup>:

$$\Delta H^e = X_A X_B [X_A \Delta H_{(BA)}^e + X_B \Delta H_{(AB)}^e], \quad (2.12)$$

onde  $\Delta H_{ij}^e$  é a contribuição elástica para o calor de solução de  $i$  em  $j$ , que pode ser calculada usando as constantes elásticas dos metais constituintes.

<sup>6</sup> Lopez, J. M. e Alonso, J. A. **Phys. Stat. Sol. (a)**, v. 76, p. 675 (1983).

A contribuição estrutural,  $\Delta H^S$ , vem da correlação entre o número de elétrons de valência e a estrutura cristalina de metais de transição. A expressão matemática é dada por<sup>7</sup>:

$$\Delta H^S = E(Z) - X_A E(Z_A) - X_B E(Z_B), \quad (2.13)$$

onde  $E(Z)$ ,  $E(Z_A)$  e  $E(Z_B)$  são parâmetros de estabilidade de rede da liga e dos metais puros A e B.  $Z$ ,  $Z_A$  e  $Z_B$  são o número médio de elétrons de valência da liga e dos metais puros A e B.

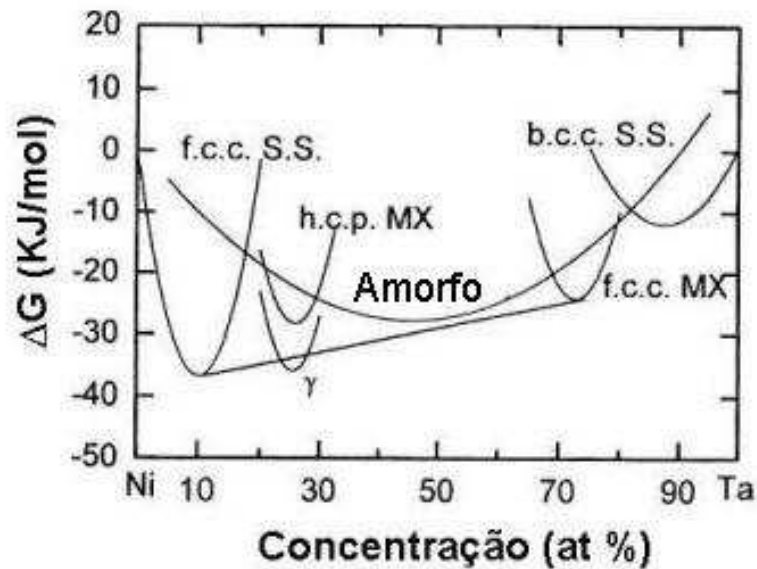
Fazendo uso das equações 2.10, 2.11, 2.12 e 2.13 e de dados tabulados na literatura, pode-se calcular a energia livre de Gibbs para um dado sistema, em função da concentração, e construir diagramas de energia livre. A importância de tais diagramas está relacionada com a possibilidade de prever o tipo de estrutura que o sistema tende a tomar após certo tratamento físico ou químico. Para tal, supõe-se várias fases; amorfa, metaestável cristalina, solução sólida, etc. Após, verifica-se no diagrama de fases de energia livre qual é a fase com energia livre de Gibbs mais baixa para a concentração de interesse. Com isso, pode-se dizer algo sobre o experimento *a priori*, fazendo com que seja possível ajustar os diversos parâmetros de modo que se chegue a um resultado final satisfatório. Um exemplo de um diagrama desse tipo é mostrado na figura 2.6. Nesse caso, Liu *et al.* (ref. [38]) calcularam as diversas fases possíveis para o sistema Ni-Ta. Vemos que para cada faixa de concentração existem fases diferentes com energia livre mais baixa, o que as torna mais prováveis e estáveis para tal concentração.

### 2.4.3 O Papel da Interface

Em sistemas metálicos com calor de formação positivo, a energia livre de interface tem um papel muito importante na formação de ligas durante a irradiação iônica. A influência da energia livre de interface é particularmente importante em multicamadas, pois nesse caso existem inúmeras interfaces (ref. [38]). Por outro lado, em sistemas

---

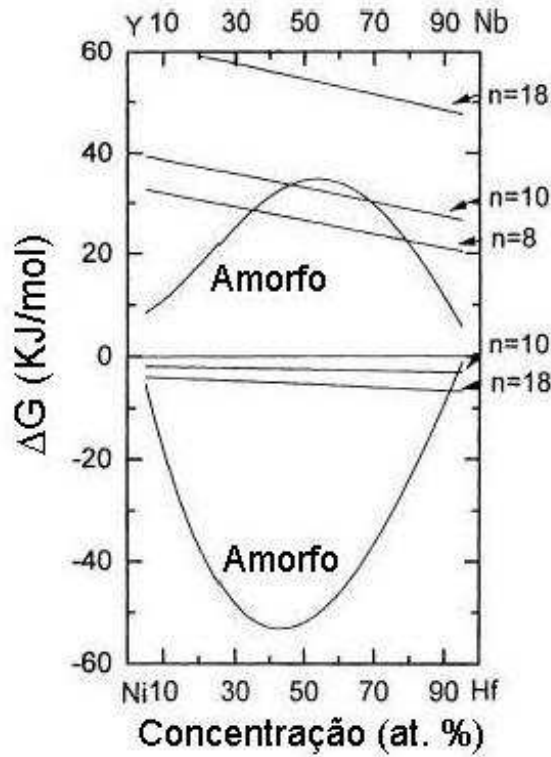
<sup>7</sup> Loeff, P. I. *et al.* **J. Less-Common Metals**, v. 140, p. 299 (1988).



**Fig. 2.6:** Diagrama de fases de energia livre de Gibbs para o sistema Ni-Ta. A linha reta representa a energia livre do estado inicial, em que existem camadas separadas de cada material.

com calor de formação negativo, a energia livre de interface tem muito pouca influência no estado energético inicial da multicamada, tendo assim um efeito desprezível. A importância das interfaces em sistemas de entalpia de formação negativa (Ni-Hf) e positiva (Y-Nb) pode ser vista na figura 2.7. Pode se ver claramente que quando a entalpia de formação é positiva, o estado energético inicial das multicamadas é bastante influenciado pelo número de interfaces (camadas). No caso da entalpia de formação ser negativa, o número de interfaces quase não tem influência no estado energético inicial. Na verdade, a energia de interface  $\gamma$  é um *excesso* de energia que surge do fato que parte do material localiza-se próximo da interface entre duas fases. Os átomos próximos à interface não possuem parte de seus vizinhos do material no volume, dando origem a um excesso de energia interna.

A energia livre de Gibbs do estado inicial de uma bicamada A/B pode ser calculada adicionando a energia livre devido à interface ao estado fundamental de uma



**Fig. 2.7:** Energia livre de Gibbs para duas multicamadas, Ni-Hf e Y-Nb. Pode se ver claramente o efeito do número de interfaces no estado energético inicial do sistema Y-Nb ( $\Delta H > 0$ ).

mistura mecânica de elementos A e B no volume. Em geral, o estado fundamental é considerado aquele com  $G = 0$ . A energia de interface entre duas fases sólidas pode ser dividida em uma contribuição química e outra física como segue<sup>8</sup>:

$$\gamma^{AB} = \gamma^{geom} + \gamma^{chem}. \quad (2.14)$$

O termo geométrico  $\gamma^{geom}$  vem da energia de fronteira de grão entre estruturas de rede cristalina diferentes e é dado por<sup>9</sup>

$$\gamma^{geom} = 0.15(\gamma^A + \gamma^B), \quad (2.15)$$

<sup>8</sup> Turbull, D. **Impurities and imperfections**, American Society of Metals, p. 121 (1955).

<sup>9</sup> Murr, L. E. **Interfacial phenomena in metals and alloys**, London: Addison-Wesley (1975).



onde  $\gamma^A$  e  $\gamma^B$  são as energias de superfície dos metais A e B. O termo químico  $\gamma^{chem}$  é dado por<sup>10</sup>

$$\gamma^{chem} = \frac{\Delta H_{AB}^0}{C_0 V_A^{2/3}}, \quad (2.16)$$

onde  $C_0$  é uma constante e  $\Delta H_{AB}^0$  é o calor de solução de A em B.

De acordo com Gerkema e Miedema [46], a energia livre de interface (energia livre de Gibbs devido à interface), para uma interface A/B, pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

$$\Delta G_{AB} = S\gamma^{AB}, \quad (2.17)$$

onde  $S$  é a área de superfície ocupada por um mol de átomos interfaciais. Quando temos uma multicamada A/B, com  $N_A$  camadas de A e  $N_B$  camadas de B, temos  $n_A$  interfaces de A sobre B e  $n_B$  interfaces de B sobre A. Nesse caso, a energia livre de Gibbs, devido às interfaces, pode ser calculada por (ref. [38]):

$$\Delta G_{mul} = \alpha_A S_A \gamma^{BA} + \alpha_B S_B \gamma^{AB}, \quad (2.18)$$

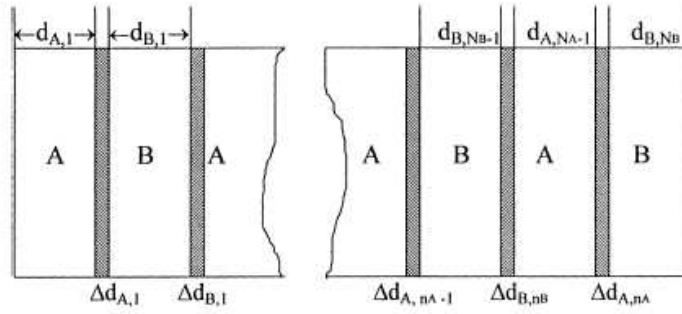
onde  $S_A$  e  $S_B$  são as áreas de superfície ocupadas por um mol de átomos A e B, respectivamente.  $\alpha_A$  e  $\alpha_B$  são as frações de átomos de interface A e B, em relação ao número total de átomos na multicamada, respectivamente. Estas frações podem ser calculadas a partir da seguinte equação:

$$\alpha_A = X_A \frac{\sum_i^{n_A} \Delta d_{A,i}}{\sum_i^{N_A} d_{A,i}}, \quad (2.19)$$

onde  $d_{A,i}$  é a espessura da camada A e  $\Delta d_{A,i}$  é a espessura média da interface A sobre B. Um desenho esquemático de uma multicamada pode ser visto na figura 2.8. A partir da equação 2.18 vemos que pode-se planejar uma multicamada com um estado energético inicial mais alto, simplesmente acrescentando algumas interfaces extras. Esse estado energético inicial mais alto pode servir como um indutor para formação de uma determinada fase metaestável, que seja, em princípio, energeticamente desfavorável em relação a uma outra fase.

---

<sup>10</sup> Miedema, A. R. **Z. Metallkde.**, v. 69, p. 455 (1978).



**Fig. 2.8:** Configuração esquemática de uma multicamada A/B. Além das camadas, também são mostradas as interfaces.

#### 2.4.4 A Energia de Coesão

Em sistemas onde o calor de mistura é nulo ( $\Delta H_m = 0$ ), a taxa de mistura iônica deveria depender dos mesmos fatores que governam a mistura balística, ou seja, sem forças químicas. Porém, para vários sistemas com calor de mistura nulo e parâmetros balísticos similares, observou-se que isso não ocorre. Um exemplo disso é a taxa de mistura cinco vezes maior para Au-Ag em comparação a Pt-Pd [47]. O que se verificou em tais sistemas é uma correlação entre a taxa de mistura e a energia de coesão  $\Delta H_{coh}$ . Os dados mostraram que a taxa de mistura é maior para sistemas com energia de coesão menor.

A dependência da taxa de mistura com a energia de coesão está relacionada com a difusão atômica dentro da cascata de colisões. A energia de coesão é aquela que mantém o material unido, e é definida como sendo a diferença entre a energia do sólido e o mesmo número de átomos livres a uma separação infinita. Essa energia tem uma correlação com a energia de sublimação e a energia para formação de vacâncias  $E_V$ <sup>11</sup>. Além disso, a energia de coesão é diretamente proporcional à energia para ativação de difusão  $E_D$ <sup>12</sup>, o que sugere que materiais com uma grande energia de coesão  $\Delta H_{coh}$ , tem uma barreira maior para mistura. Outra característica é que materiais com alta

<sup>11</sup> Doyama, M. e Koehler, J. S. *Acta Metall.*, v. 24, p. 871 (1976).

<sup>12</sup>  $E_D \simeq -0.53\Delta H_{coh}$

energia de coesão, tem altas temperaturas de fusão, sugerindo que a cascata atinge a temperatura ambiente mais rapidamente (ref. [2]). Deste modo, materiais com baixa energia de coesão experimentam maior difusão atômica, pois têm cascatas com tempo de vida maior e menores barreiras para ativação de difusão.

### 2.4.5 Fases Metaestáveis

Pela definição da termodinâmica, uma fase metaestável tem uma energia livre maior do que uma fase de equilíbrio (ref. [41]). A irradiação iônica é capaz de fornecer a energia necessária para induzir a transformação de uma fase de equilíbrio para uma fase metaestável, de energia mais alta. Um material sob irradiação pode ganhar a energia necessária para a transformação de dois modos: diretamente pela deposição de energia de uma densa cascata de colisões, ou pela energia devido ao acúmulo de danos resultante da sobreposição de cascatas. Um incremento de danos pode ser armazenado na rede na forma de defeitos e tensão residual (ref. [2]). À medida que os danos se acumulam, a energia do sistema pode aumentar até o ponto em que a configuração existente se torne instável em relação a configuração metaestável, criando assim a força indutora necessária para ocorrer a transformação.

Neste capítulo vimos os principais efeitos provocados pela interação de um feixe de íons com um sólido. Em especial, ressaltou-se que o íon incidente perde energia tanto para o sistema eletrônico do alvo como pela interação direta com os átomos do material (colisões atômicas). Esses dois tipos de perda de energia podem ser tratados de forma independente, sendo que a perda total de energia é a soma das duas. O íon incidente, ao interagir com o meio, induz uma série de efeitos físicos. Ocorre, por exemplo, a produção de raios-X, ejeção de elétrons e ionização. Além disso, os íons incidentes podem deslocar de forma permanente os átomos do material, produzindo defeitos, reordenamento, transições de fase, etc. A formação de novas fases e/ou ligas depende de vários fatores. Dentre os quais está a entalpia de formação dos materiais em questão. Quando a entalpia é negativa, a formação de liga é favorecida e quando a entalpia é

positiva, existe uma barreira energética a ser vencida para que ocorra a transformação. Existem outros fatores que influenciam a formação de ligas, mas a entalpia ocupa um papel central, podendo ser a força indutora de uma dada transformação.

## 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

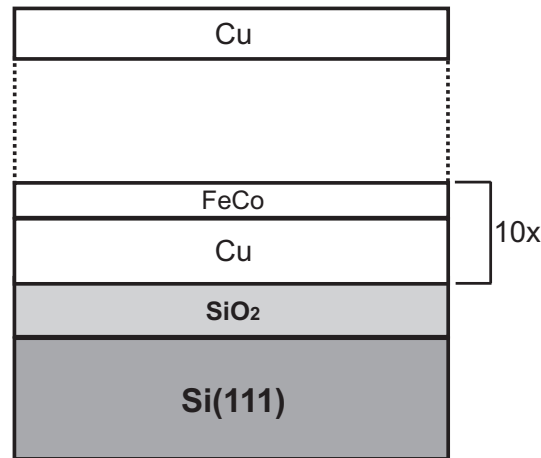
Neste capítulo se descreve as técnicas experimentais que foram usadas no trabalho. Apresenta-se os procedimentos necessários para obtenção dos dados e uma explicação simplificada sobre os princípios de funcionamento de cada ferramenta experimental, assim como detalhes sobre a confecção das amostras. Fundamentos teóricos mais detalhados de cada técnica serão apresentados, quando necessários, no capítulo 4.

### 3.1 Fabricação das Amostras

As amostras deste trabalho consistem de filmes finos, em forma de multicamadas, de  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}/\text{Cu}]_{10\times}$ . A primeira camada sempre é de Cu, terminando a série de 10 bicamadas com FeCo. Para minimizar os efeitos de oxidação ao longo do tempo colocou-se uma última camada (*cap layer*) de Cu com 50 Å de espessura. Os filmes foram depositados sobre substratos comerciais de Si(111) recobertos com uma camada de  $\text{SiO}_2$  amorfo com espessura média de 2000 Å. Essa camada de óxido amorfo foi crescida termicamente sobre o Si, depois de ter sofrido um processo de limpeza padrão para a retirada do óxido nativo. O crescimento do óxido foi realizado no Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS. As razões pelas quais se optou em colocar uma camada de óxido amorfo nos substratos são: evitar qualquer tipo de crescimento preferencial dos filmes, que poderia ser induzido pelo substrato de Si, evitar a formação de silicetos (entre o metal depositado e o Si) e obter um bom isolamento elétrico do filme.

A técnica usada para a confecção dos filmes foi a deposição por feixe elétrons. Características detalhadas desta e de outras técnicas de deposição podem ser encon-

tradas na literatura, por exemplo em Ohring [48]. O equipamento utilizado foi um sistema de deposição de filmes finos BALZERS UMS 500 P do Laboratório de Filmes Finos do IF-UFRGS. O substrato não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico durante a deposição, tendo os filmes sido depositados em temperatura ambiente. A variação máxima de temperatura, medida junto ao substrato, entre o início e o término da deposição foi de 40 °C. Para a deposição foram utilizadas ligas de  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  e Cu ultrapuros. As concentrações das ligas foram  $x = 30, 70 \%$  e a espessura mantida fixa em 15 Å nos filmes. Para as camadas de Cu foram usadas as espessuras de 25 e 50 Å, com o objetivo de estudar o efeito da espessura de Cu durante a irradiação iônica. As taxas de deposição foram de 1 Å/s para o Cu e  $\sim 0,7$  Å/s para o FeCo, monitoradas por uma microbalança de quartzo controlada por computador. A pressão de base na câmara de evaporação foi de  $P_b \simeq 5 \times 10^{-8}$  mbar. Um desenho esquemático do sistema completo (filme + substrato) está mostrado na figura 3.1.



**Fig. 3.1:** Estrutura esquemática da multicamada depositada através de evaporação por feixe de elétrons. As espessuras de Cu são 25 e 50 Å, de FeCo 15 Å e a camada de Cu no topo tem 50 Å. A espessura média da camada de  $\text{SiO}_2$  é de 2.000 Å.

Após a confecção dos filmes, a lâmina de Si/ $\text{SiO}_2$  foi cortada em várias partes para que cada uma delas fosse submetida a irradiação iônica. A irradiação se deu com íons de Kr, com energia de 600 keV, em temperatura ambiente. A densidade de corrente do feixe de íons foi mantida em 100 nA/cm<sup>2</sup> para evitar problemas com o aquecimento

excessivo das amostras durante a irradiação. A energia de 600 keV foi escolhida porque esta garante que o feixe de íons atravessasse todo o filme com um perfil de perda de energia uniforme, alojando-se no substrato ao final da trajetória. Os cálculos de perda de energia e alcance médio dos íons foram realizados com o aplicativo SRIM (ref. [35]). As doses de irradiação foram de 1, 3 e  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. A pressão na câmara de implantação durante o processo ficou em torno de  $\sim 10^{-7}$  mbar.

Apesar de não ser um dos focos deste trabalho, cabe aqui mencionar alguns aspectos sobre o processo de crescimento dos filmes. Todos os filmes foram depositados iniciando-se pela camada de Cu. Segundo dados da literatura [49–51], o Cu tem por característica o crescimento em forma de ilhas 3D, quando é depositado em substratos recobertos por óxidos, como em nosso caso. Isso ocorre porque a interação de interface entre os átomos de Cu e aqueles da camada de SiO<sub>2</sub> é muito fraca. A interação Cu-Cu, na superfície do óxido, é mais forte e domina aquela do Cu com o substrato. Com isso, os átomos de Cu que chegam na superfície do substrato tendem a se aglutinar, nucleando em forma de ilhas 3D ao invés de crescerem numa configuração tipo plano por plano. Por essa razão, o Cu não “molha” muito bem a superfície do substrato, sendo necessária uma espessura bastante elevada para cobrir toda a superfície. O crescimento em forma de ilhas tem efeitos na morfologia do filme, induzindo uma rugosidade de interface entre as camadas de FeCo e Cu. Conseqüentemente, as características estruturais e magnéticas são afetadas.

## 3.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica de análise estrutural bastante conhecida e utilizada, tanto no meio científico como no meio industrial. Por isso, não faz parte desse trabalho dar detalhes mais pormenorizados da teoria, podendo-se encontrar tais detalhes na literatura especializada [52, 53]. As medidas de difração de raios-X foram realizadas à temperatura ambiente em geometria tipo Bragg-Brentano, usualmente chamada de  $\theta - 2\theta$ , utilizando um difratômetro convencional Siemens D5000. A fonte

de raios-X utilizada foi a de Cu, radiação  $K_\alpha$  com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . A variação angular das medidas foi de  $35^\circ$  a  $55^\circ$ , com um passo de  $0,05^\circ$  e tempo de integração de 10 s por ponto. Nesse intervalo angular ocorrem os picos de difração mais intensos para o Cu e o FeCo, daí a escolha.

Durante o crescimento do filme, os grãos ou cristalitos podem se acomodar de tal modo que certos planos da rede cristalina sejam favorecidos em relação a outros, ou seja, um crescimento preferencial numa dada direção<sup>1</sup>. Além disso, muitos grãos podem se orientar de modo que ficam fora da condição de Bragg, para uma determinada incidência de feixe. Sendo assim, para computar as contribuições à intensidade difratada por todos os grãos, as medidas foram efetuadas com as amostras montadas em uma plataforma que permanece girando com velocidade angular constante durante a medida. A rotação se dá no plano de incidência do feixe de raios-X. A frequência de giro da plataforma é de 40 rotações/min, ou seja, a amostra dá vários giros completos no intervalo de tempo da integração (10 s/ponto  $\Rightarrow$  6,7 giros). Com isso, garante-se que não ocorra o favorecimento de uma dada orientação cristalina, ou seja, este procedimento causa um tipo de *homogeneização* do sinal medido.

### 3.3 Reflectometria de Raios-X

A técnica da refletividade de raios-X utiliza a mesma geometria ( $\theta - 2\theta$ ) da difração, o que difere é a faixa angular que é analisada. Na difração convencional a varredura se dá, de modo geral, de  $10$  a  $100^\circ$ , enquanto que na refletividade é tipicamente de  $0,5$  a  $5^\circ$ . Como a incidência no caso da refletividade é extremamente rasante, existem alguns dispositivos ópticos adicionais que servem para aumentar o paralelismo do feixe de raios-X. Há uma maior preocupação com a colimação do feixe e com o

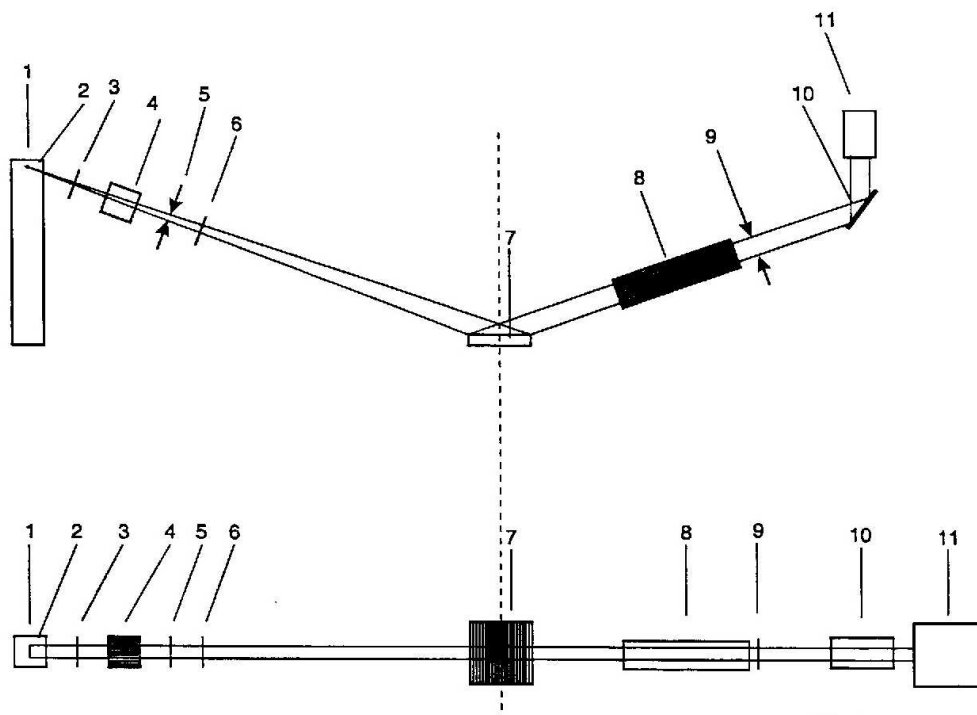
---

<sup>1</sup> Para grãos bastante pequenos os planos mais densos (Ex.: (111)) contribuem muito mais para a intensidade espalhada do que os menos densos, desfavorecendo a detecção dos últimos. Por isso, é necessário ter cuidado quando se afirma que há textura ou crescimento preferencial. O fato de se detectar apenas certos planos cristalinos, os mais densos, pode ser um efeito de tamanho de grão muito pequeno.



alinhamento do goniômetro, bem como o da amostra.

As medidas de refletividade desta tese foram feitas num difratômetro Philips X'pert MRD utilizando foco do tipo linha e uma fenda de colimação do feixe incidente de  $1/32^\circ$ . A configuração do sistema está mostrada na figura 3.2. A faixa angular de



**Fig. 3.2:** Óptica de feixe paralelo usada nas medidas de refletividade (XRR). 1 - tubo de raios-X, 2 - ponto focal, 3 - filtro Beta, 4 - fenda Soller, 5 - fenda de divergência, 6 - máscara, 7 - amostra, 8 - colimador de placas paralelas, 9 - fenda de recepção, 10 - monocromador de cristal plano, 11 - detector.

varredura foi de  $0,5 - 4,0^\circ$ , com um passo de  $0,01^\circ$  e integração de 10 s por ponto. Tomou-se um cuidado especial no alinhamento da amostra no goniômetro, cada amostra foi alinhada usando-se a condição de reflexão especular<sup>2</sup>. O alinhamento é feito fixando-se o ângulo de incidência em  $0,25^\circ$ , procedendo em seguida uma varredura com o detector em torno de  $2\theta = 0,5^\circ$ . Caso a superfície da amostra não esteja alinhada,

<sup>2</sup> A superfície da amostra deve fazer um ângulo de  $90^\circ$  com eixo  $z$ , o qual é representado pela linha tracejada na figura 3.2.

o máximo da reflexão especular não estará centralizado em  $0,5^\circ$ , devendo-se então corrigir a posição. Vale a pena chamar a atenção que após o feixe ser refletido pela amostra, ele passa num colimador de placas paralelas (Soller longo) colocado na frente do detector, que em nosso caso é um contador proporcional. O Soller longo faz com que somente os raios-X refletidos paralelamente à superfície da amostra sejam admitidos. Isso garante que reflexões espúrias (ruído) vindas, por exemplo, do porta-amostras não sejam contadas pelo detector. O colimador de placas paralelas é um dispositivo óptico essencial para uma medida de boa qualidade.

### 3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

A técnica de absorção de raios-X se caracteriza, ao contrário da difração, pelo uso de raios-X variando-se o comprimento de onda, ou seja, a energia. Esta técnica constitui-se da medida do coeficiente de absorção  $\mu$  em função da energia dos fótons incidentes. Como precisamos fazer uma varredura em energia, necessitamos de uma fonte de raios-X branca, que contenha todos os comprimentos de onda. Além disso, a fonte deve ser bastante intensa ( $\sim 10^{13}$  fótons/s). Por isso, esse tipo de medida é feita em um Síncrotron. Existem três métodos que podem ser utilizados para coletar os dados: por transmissão, fluorescência e produção total de elétrons<sup>3</sup>. Num experimento de transmissão, o coeficiente de absorção  $\mu$  é obtido a partir da seguinte equação:

$$\mu x = \ln \left( \frac{I}{I_0} \right), \quad (3.1)$$

onde  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente,  $I$  é a intensidade do feixe transmitido e  $x$  é a espessura da amostra [54]. O coeficiente de absorção para o caso de uma medida indireta, fluorescência ou produção total de elétrons, é obtido pela equação

$$\mu x = \frac{I}{I_0}. \quad (3.2)$$

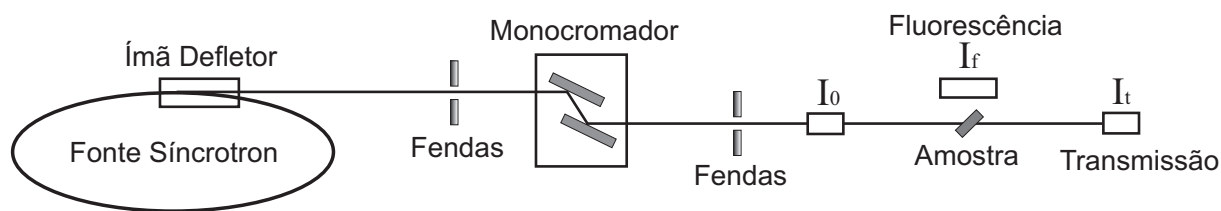
A escolha do método mais adequado é baseada na especificidade da amostra que será alvo de estudo. Para dados de transmissão, a amostra deve ter no máximo

---

<sup>3</sup> Do inglês “total electron yield”.

10  $\mu\text{m}$  de espessura, devendo ser homogênea em termos de concentração. As medidas de fluorescência de raios-X e produção de elétrons são mais apropriadas para amostras espessas ou filmes sobre substratos, como no caso presente. A emissão de elétrons Auger e a fluorescência de raios-X são processos competitivos e suas intensidades relativas dependem do número atômico do absorvedor. Em elementos leves a emissão de elétrons é mais provável, enquanto que para elementos pesados, a fluorescência prevalece. Para um mesmo elemento, a fluorescência devido a buracos na camada K é mais provável do que buracos na camada L. A fluorescência é resultado do preenchimento de um buraco do caroço, gerado pelo fóton incidente, por um elétron mais externo. Esse processo resulta na emissão de um fóton com comprimento de onda (energia) característico do elemento absorvedor, o que torna a técnica quimicamente seletiva.

O aparato experimental utilizado para fazer as medidas de absorção de raios-X é constituído dos seguintes elementos básicos: uma fonte de radiação síncrotron, monocromador, detectores e sistema de aquisição de dados. A figura 3.3 mostra uma configuração experimental esquemática desses elementos. Todas as amostras deste trabalho foram medidas com o modo de fluorescência na linha D04B XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [55]. Essa linha usa como monocromador um cristal sulcado de silício. Para a faixa de 3.000 - 12.000 eV usa-se o plano Si(111) ( $2d = 6,271 \text{ \AA}$ ) e para a faixa de 5.000 - 24.000 eV o plano Si(220) ( $2d = 3,840 \text{ \AA}$ ). A resolução em energia do sistema é de  $E/\Delta E = 5.000 - 10.000$ .



**Fig. 3.3:** Instrumentação básica numa medida de absorção de raios-X. Note que o tamanho relativo das diversas partes constituintes do sistema não corresponde a realidade.

Para a realização do experimento o primeiro passo é retirar um feixe de raios-X

do anel de confinamento. Isso é possível graças a um ímã defletor de feixe (*bending magnet*). Detalhes e informações sobre o funcionamento de um anel síncrotron não são o objetivo deste trabalho, mas podem ser encontradas por exemplo em Wiedemann [56]. Depois de extraído, o feixe passa por um monocromador de Si do tipo *channel cut*. No monocromador de Si se faz a seleção dos comprimentos de onda que serão usados na varredura. A seleção dos comprimentos de onda (ou energia) se baseia na condição de Bragg para difração. Após passar pelo monocromador, o feixe passa por uma câmara de ionização que mede a intensidade  $I_0$ . Em seguida, o feixe incide sobre a amostra e um detector posicionado próximo desta, mede a fluorescência gerada no processo de absorção. Em geral, a amostra fica posicionada de modo que o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra seja  $45^\circ$ . Em nosso caso, foi usado um detector de estado sólido de Ge com 15 elementos. A amostra foi montada num mesa que pode ser movimentada nas três direções ( $XYZ$ ) e, além disso, tem capacidade para girar até  $360^\circ$  ao redor de um eixo perpendicular ao feixe. Todo esse sistema e a aquisição de dados é controlado por computador.

### 3.5 Medidas Magnéticas

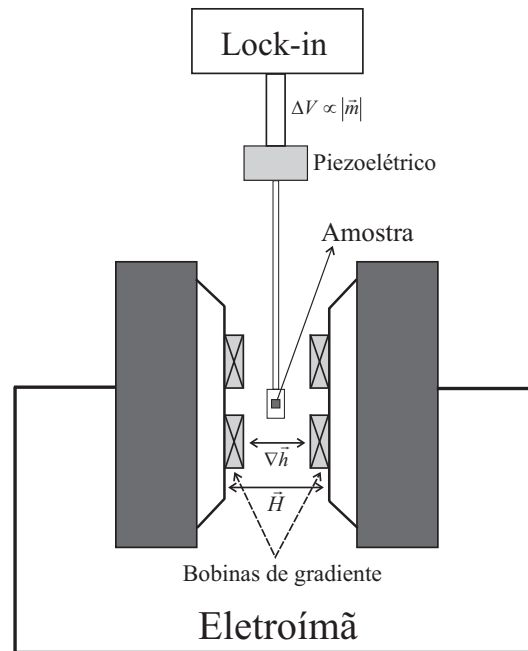
As medidas magnéticas foram realizadas no IF-UFRGS, sendo utilizados dois tipos de medida: curvas de  $M \times H$  e  $M \times T$ .

As curvas de  $M \times H$  foram obtidas com um magnetômetro de gradiente de campo alternado (AGFM) em temperatura ambiente. Nesse caso, a amostra é cortada em forma de disco com um cortador Ultrassom (3 mm de diâmetro) e montada numa haste de *pyrex*, cuja ponta está conectada a um cristal piezoelétrico bímorfo. Após, esta haste é colocada entre duas bobinas de gradiente, que produzem um campo magnético alternado. Um esquema básico de um AGFM pode ser visto na figura 3.4. A amostra, quando submetida ao gradiente de campo alternado, sofre uma força magnética alternada  $\vec{F}_m$ , que é proporcional ao momento magnético  $|\vec{m}|$  e ao próprio gradiente de

campo  $\nabla\vec{h}$ , dada pela seguinte equação:

$$\vec{F}_m = |\vec{m}|\nabla\vec{h}. \quad (3.3)$$

A amplitude de oscilação (oscilação gerada pelo gradiente de campo) da haste é proporcional à força induzida na amostra e é transformada em um sinal elétrico pelo cristal piezoelétrico. O sinal gerado é enviado para um amplificador *lock-in* e adquirido sincronizadamente com a frequência de excitação das bobinas de gradiente. Além do gradiente de campo, aplica-se também um campo magnético DC gerado por um eletroímã, que é responsável pela magnetização da amostra. Para aumentar a sensibilidade e melhorar a razão sinal-ruído, o gradiente de campo é aplicado na mesma frequência da ressonância mecânica do sistema. Com isso, pode-se construir uma curva de  $M \times H$  simplesmente variando a intensidade e direção do campo DC aplicado. Todas as medidas foram realizadas com o campo aplicado DC  $\vec{H}$  paralelo à superfície da amostra. Características técnicas mais detalhadas e fundamentos da teoria de funcionamento do AGFM podem ser encontradas na literatura [57].



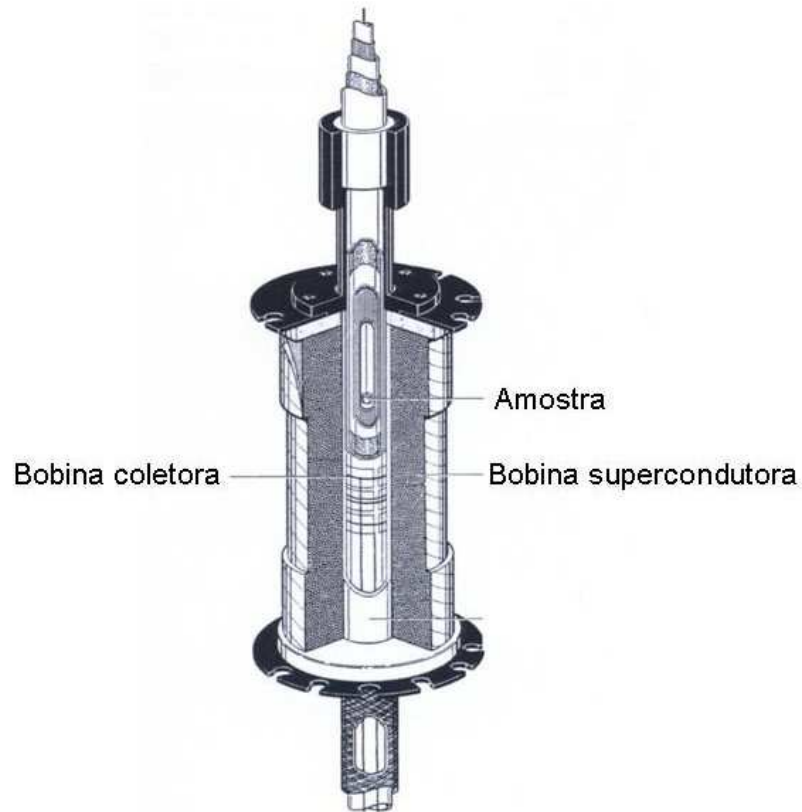
**Fig. 3.4:** Elementos constituintes básicos de um magnetômetro AGFM.

As medidas de  $M \times T$  foram feitas utilizando um magnetômetro SQUID entre temperaturas de 10 a 300 K em modo DC. Dois tipos de curvas foram coletadas, resfriada com campo (*Field cooled* - FC) e sem campo aplicado (*zero field cooled* - ZFC). Na medida ZFC a amostra é resfriada desde a temperatura ambiente até 10 K sem aplicação de campo magnético. Em seguida, se faz a medida da magnetização em função da temperatura, com um campo magnético aplicado, que em nosso caso foi de 100 Oe. A medida FC consiste do mesmo procedimento, com a diferença que a amostra é resfriada com a aplicação do campo magnético de 100 Oe. As medidas das amostras deste trabalho foram realizadas com um passo de 5 K. O magnetômetro utilizado nas medidas foi o modelo MPMS XL-2000 fabricado pela *Quantum Design*.

O magnetômetro SQUID (detector SQUID) funciona baseado no efeito Josephson [58]. Dois supercondutores são separados por finas barreiras isolantes para formar duas junções de Josephson paralelas. Os supercondutores separados pelo isolante podem experimentar tunelamento de pares de Cooper através da barreira, que é chamado de efeito Josephson. O SQUID é capaz de medir variações no campo magnético associadas com apenas um quantum de fluxo magnético ( $\Phi_0 = h/2e$ ), o que torna este equipamento o mais sensível de todos para medidas de campos magnéticos.

A configuração básica de um SQUID está mostrada na figura 3.5. Ele é dividido em duas partes principais: o sistema criogênico e a parte eletrônica/computacional responsável pelo controle da medida. A parte criogênica é composta fundamentalmente de um criostato superisolado que contém a bobina supercondutora, o sensor SQUID (baseado no efeito Josephson), os sensores de temperatura, o porta amostra e o servo motor responsável pela movimentação da amostra dentro da região das bobinas coletoras de sinal (*pick-up coils*).

Uma medida é feita movimentando-se a amostra através das bobinas coletoras, que estão localizadas no lado de fora da câmara da amostra e no centro da bobina supercondutora. Enquanto a amostra se move através das bobinas coletoras, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas. Como as bobinas coletoras, os fios conectores e a bobina de entrada do SQUID formam um laço supercon-

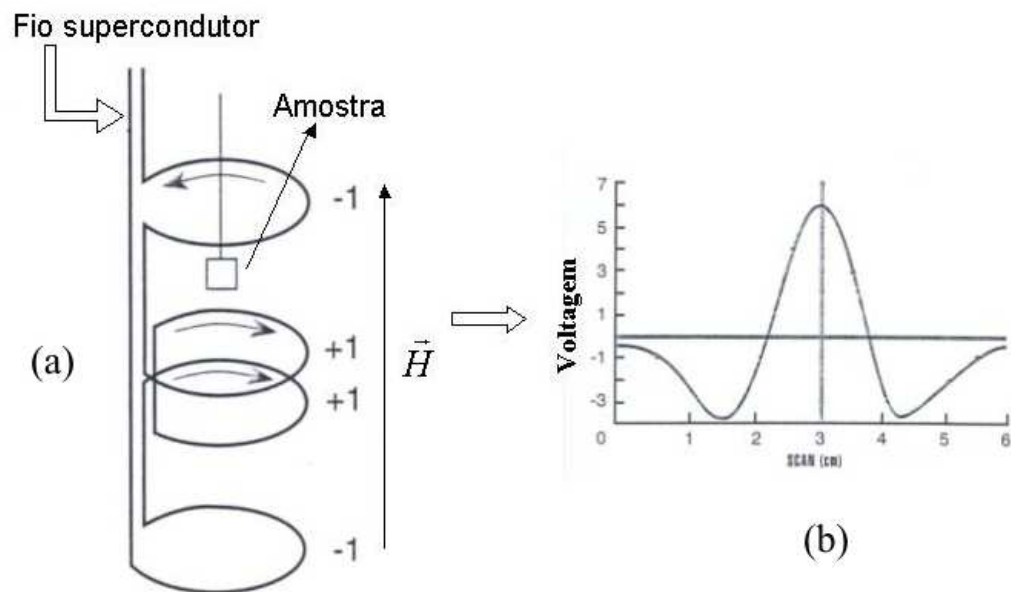


**Fig. 3.5:** Composição dos elementos principais de um magnetômetro SQUID, mostrando o criostato superisolado contendo a amostra, a bobina coletora e a bobina supercondutora, a qual é responsável pela geração do campo magnético. O sensor SQUID encontra-se dentro de um compartimento que blinda o mesmo de variações de campo magnético.

dutor fechado, qualquer variação de fluxo magnético nas bobinas coletoras produz uma variação na corrente persistente do circuito de detecção, que é proporcional a variação de fluxo magnético. Já que o SQUID funciona como um conversor corrente-voltagem, as variações na corrente das bobinas coletoras produzem variações correspondentes na voltagem de saída do SQUID, que por sua vez é proporcional ao momento magnético da amostra.

A bobina detectora (coletora) é uma peça única de fio supercondutor curvado em um conjunto de três bobinas e configurada como um gradiômetro de segunda ordem.

Esta configuração pode ser vista na figura 3.6. A bobina coletora é posicionada no centro da bobina supercondutora e no lado externo da câmara da amostra. Com isso, o campo magnético oriundo da amostra se acopla de forma indutiva com a bobina coletora à medida que a amostra se move através dela. A corrente induzida na bobina coletora é idealmente aquela associada com o movimento de um dipólo magnético puntiforme através de um gradiômetro de segunda ordem. A dependência espacial do sinal ideal também é mostrada na figura 3.6. Para se observar tal sinal é necessário que a amostra seja muito menor que a bobina coletora e esteja uniformemente magnetizada.



**Fig. 3.6:** (a) Bobina coletora de sinal de um SQUID, (b) sinal-resposta, originado da amostra quando passa pela bobina.



## 4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados alguns fundamentos da teoria que está por trás das técnicas de refletividade de raios-X (XRR) e absorção de raios-X (XAS). Estas duas técnicas são menos difundidas no meio acadêmico, surgindo daí a necessidade de uma introdução teórica mais detalhada. Desta maneira, pretende-se facilitar o acompanhamento e a interpretação das medidas, propiciando uma melhor compreensão.

### 4.1 Refletividade de Raios-X

#### 4.1.1 Introdução

Em um experimento de refletividade de raios-X a geometria utilizada é a mesma de um experimento de difração convencional. Porém, a faixa angular investigada na refletividade é bem menor e a incidência extremamente rasante. Com isso, o momentum transferido ao material, na condição especular, é mais baixo do que na difração. Em refletividade, a interferência entre as ondas refletidas nas diferentes superfícies de um dado material dá origem a franjas de interferência, chamadas de franjas de Kiessig [59]. Essa interferência vem da variação ou mudança do potencial de espalhamento, ou seja, é causada por variações na densidade eletrônica, diferentemente do que acontece com a difração, que é devido à ordem periódica de longo alcance. Os parâmetros típicos que podem ser obtidos através do ajuste das curvas de refletividade são a espessura, densidade e rugosidades de cada camada, podendo o meio conter inúmeras camadas. Na refletividade de raios-X a reflexão se dá na superfície física de uma dada camada, enquanto que na difração a reflexão se dá nos diferentes planos atômicos.

Um feixe de raios-X quando incide numa interface pode experimentar reflexão e

refração, desde que os índices de refração nos dois meios sejam diferentes. Em geral, o índice de refração de um material é levemente inferior a 1 e é dado por (para raios-X)

$$n = 1 - \delta - i\beta. \quad (4.1)$$

O termo imaginário  $\beta$  surge, ou melhor, se torna importante, quando o meio é absorvedor. No caso de raios-X temos [60]:

$$\delta = \frac{r_0\lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{A_i} (Z_i + f'); \quad \beta = \frac{r_0\lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{A_i} f'', \quad (4.2)$$

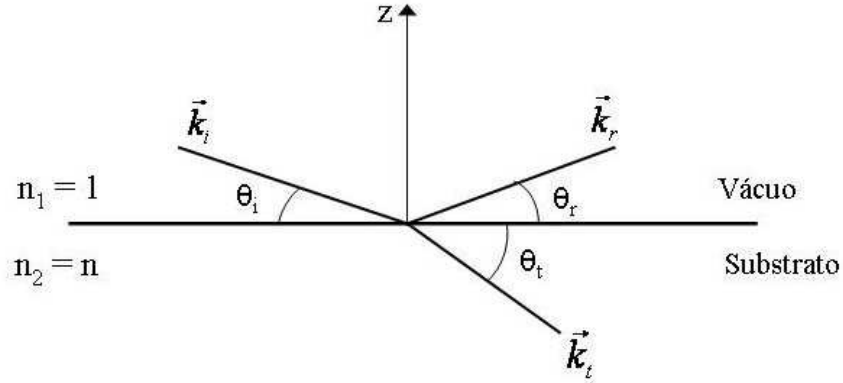
onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $r_0$  é o raio clássico do elétron,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X,  $\rho_i$  é a densidade do elemento  $i$  com peso atômico  $A_i$  e número atômico  $Z_i$ . Os termos  $f'$  e  $f''$  são os fatores de dispersão anômala, sendo responsáveis pela dispersão e a absorção, respectivamente. Valores típicos para a componente real e imaginária do índice de refração são  $\delta \approx 10^{-5}$  e  $\beta \approx 10^{-7}$ . Os parâmetros  $\delta$  e  $\beta$  da equação 4.2 podem ser reescritos, relacionando estes com quantidades mais conhecidas [61]:

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_0 \rho_e; \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu. \quad (4.3)$$

Com isso pode-se ver que  $\delta$  está diretamente relacionado com a densidade eletrônica  $\rho_e$  do material, que por sua vez está relacionada com a densidade de massa  $\rho_m$ , e  $\beta$  responde pela absorção  $\mu$  do material.

### 4.1.2 Interação do Raio-X com a Matéria

Quando um feixe de raios-X incide sobre um substrato com índice refração  $n$ , parte da onda incidente é refletida e outra é refratada. Se  $n < 1$  então o ângulo de refração ( $\theta_t$ ) é menor que o ângulo de incidência ( $\theta_i$ ). Nesse caso, ocorrerá refração desde que  $\theta_i$  seja maior que um certo ângulo crítico  $\theta_c$ . Abaixo de  $\theta_c$  ocorre reflexão externa total, ou seja, em vez de termos uma onda propagante dentro do meio, teremos uma onda evanescente que cai exponencialmente com a distância. A figura 4.1 mostra a geometria de uma onda que incide sobre um substrato, supostamente com espessura



**Fig. 4.1:** Diagrama que mostra uma onda que incide sobre um substrato.

infinita. No caso da geometria para um experimento de refletividade temos a condição especular, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão ( $\theta_i = \theta_r = \theta$ ). Nessa situação, o momentum transferido  $\vec{Q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$  é perpendicular à superfície da amostra, que na figura 4.1 foi escolhido como sendo a coordenada  $z$ . Sendo assim, para um dado comprimento de onda  $\lambda$  temos  $Q_z = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ . Considerando um substrato ideal, totalmente abrupto, como o caso mostrado na figura 4.1 pode-se mostrar que o coeficiente de reflexão  $r$  é dado por [62]:

$$r = \frac{k - k_s}{k + k_s}. \quad (4.4)$$

Na equação 4.4  $k$  e  $k_s$  são as componentes perpendiculares, em relação ao plano do substrato, do vetor de onda no vácuo e substrato, respectivamente. A intensidade refletida é dada por  $R = rr^* = |r|^2$ . Se considerarmos uma superfície não ideal, que tenha uma rugosidade  $\sigma$  não correlacionada (tipo gaussiana) podemos reescrever a equação 4.4 da seguinte maneira [63]:

$$r_\sigma = r e^{-2kk_s\sigma^2}. \quad (4.5)$$

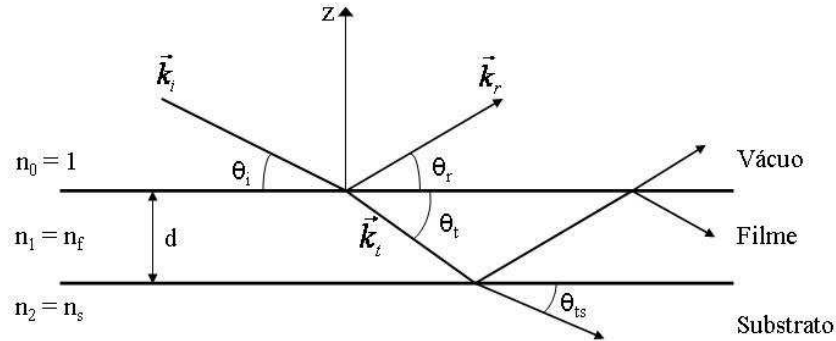
Vê-se que a rugosidade de superfície  $\sigma$  faz com que a refletividade caia exponencialmente, sendo o efeito mais forte para vetores de onda (ou ângulo de incidência) maiores.

Considerando agora o caso em que existe um filme com índice de refração  $n_f$  sobre o substrato, os coeficientes de reflexão importantes são aqueles entre o filme e

o substrato e entre o vácuo e o filme (figura 4.2). Nesse caso o coeficiente de reflexão total é dado por [64]:

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}d}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}d}}. \quad (4.6)$$

Na equação 4.6 os termos  $r_{0,1}$  e  $r_{1,2}$  correspondem aos coeficientes de reflexão entre o vácuo e o filme e entre o filme e o substrato, respectivamente. O termo  $k_{z,1}$  é a componente normal do vetor de onda no filme (meio 1). Nota-se que a referida equação possui um termo oscilante  $e^{-2ik_{z,1}d}$ . Esse termo dá origem a franjas de interferência (franjas de Kiessig, ref. [59]), ou seja, o efeito do filme na refletividade é introduzir oscilações típicas cujo período é inversamente proporcional a espessura. Enquanto que a frequência das oscilações (ou período) está relacionada com a espessura do filme, a amplitude é devido ao contraste eletrônico (potencial de espalhamento) entre o filme e o substrato, quanto maior o contraste, maior a amplitude das oscilações.



**Fig. 4.2:** Reflexão e transmissão das ondas num filme depositado sobre um substrato.

A teoria desenvolvida até o momento pode ser generalizada para um sistema com  $n$  camadas. Com isso, pode-se calcular o coeficiente de reflexão total através de uma fórmula recursiva. A refletância total é calculada começando-se pela refletância da primeira camada ( $n$ ) junto ao substrato ( $n + 1$ ), que servirá de entrada para próxima camada ( $n - 1$ ) e assim por diante. Deste modo a refletância entre a camada ( $n - 1$ )

e  $(n)$  é dada por:

$$r_{n-1,n} = \frac{r'_{n-1,n} + r'_{n,n+1}e^{-2ik_{z,n}d_n}}{1 + r'_{n-1,n}r'_{n,n+1}e^{-2ik_{z,n}d_n}}. \quad (4.7)$$

Os termos  $r'_j$  denotam as reflectâncias nas interfaces, dadas pela equação 4.4. Uma vez obtida a reflectância  $r_{n-1,n}$ , usamos esta para obter a reflectância  $r_{n-2,n-1}$ , continuando o processo até chegar a reflectância ar/filme ( $r_{0,1}$ ). A equação 4.7 não leva em conta a rugosidade de superfície ou interface, ou seja, cada interface é totalmente abrupta. Se considerarmos que as diversas interfaces possuem rugosidades médias (independentes), com uma densidade de probabilidade gaussiana, isso leva a um coeficiente de reflexão efetivo do tipo

$$r_{j,j+1} = r_{j,j+1}^{liso} e^{-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_{j+1}^2}. \quad (4.8)$$

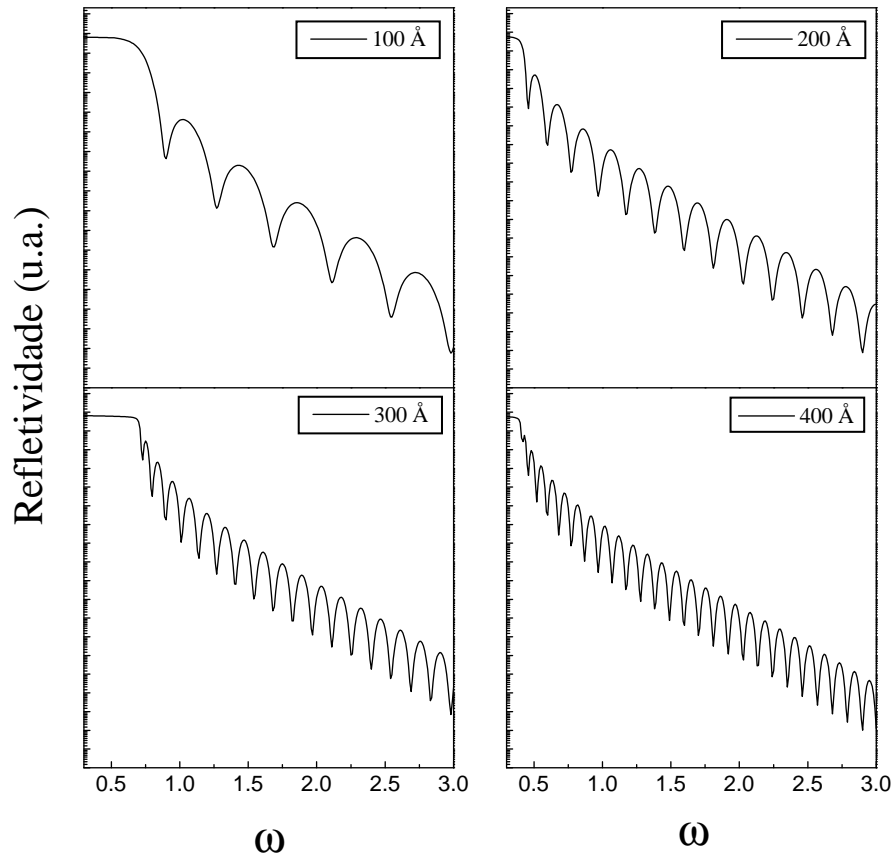
Novamente pode-se notar que a rugosidade introduz um termo de amortecimento exponencial na refletividade. A rugosidade é caracterizada pelo parâmetro  $\sigma_{j+1}^2$ , que denota o desvio médio na posição da interface em relação a posição ideal. Muitas vezes esse termo é chamado de fator de Debye-Waller.

Para facilitar a visualização dos efeitos de espessura e rugosidade num dado padrão de refletividade, fez-se algumas simulações com o programa WINGIXA da Philips<sup>1</sup>. A figura 4.3 mostra uma simulação de refletividade de um filme de Cu, para várias espessuras, sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>. Pode-se ver claramente a relação inversa entre o período das oscilações das franjas de Kiessig e a espessura.

O efeito da rugosidade de superfície  $\sigma$  está mostrado na figura 4.4. A simulação é feita para um filme de Cu de 200 Å de espessura sobre SiO<sub>2</sub>, variando-se a rugosidade de superfície. À medida que a rugosidade aumenta, as oscilações no padrão de refletividade ficam cada vez mais fracas, podendo-se chegar ao ponto de destruí-las completamente. Isso se deve porque com o aumento da rugosidade ocorre um aumento do espalhamento difuso, pois as ondas refletidas perdem cada vez mais coerência espacial.

---

<sup>1</sup> Existem programas gratuitos disponíveis na Internet que também podem ser utilizados para simulações e ajustes de medidas de refletividade. Dentre estes, pode-se citar o programa IMD [65].

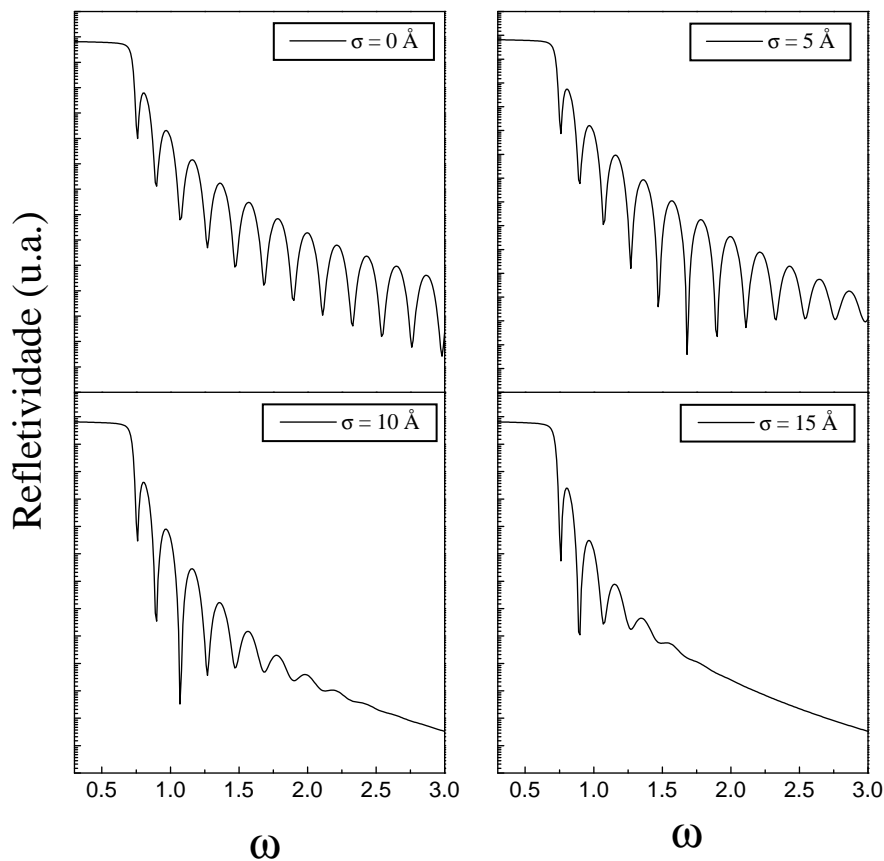


**Fig. 4.3:** Refletividade de um filme de Cu sobre SiO<sub>2</sub> para diversas espessuras do filme. O valor da rugosidade de superfície foi  $\sigma = 5 \text{ \AA}$ .

## 4.2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

### 4.2.1 Introdução

Nesta seção nós apresentaremos o fenômeno físico por trás da absorção de raios-X e estabeleceremos os princípios fundamentais da teoria que descreve o efeito. Na espectroscopia de absorção de raios-X mede-se o coeficiente de absorção  $\mu(E)$  em função da energia do fóton incidente  $E = \hbar\omega$ . Tal coeficiente apresenta oscilações após a borda de absorção chamadas oscilações XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*). Estas variações no coeficiente de absorção estão diretamente ligadas ao ambiente onde o átomo absorvedor se encontra. A partir dessa constatação ficou claro que uma me-

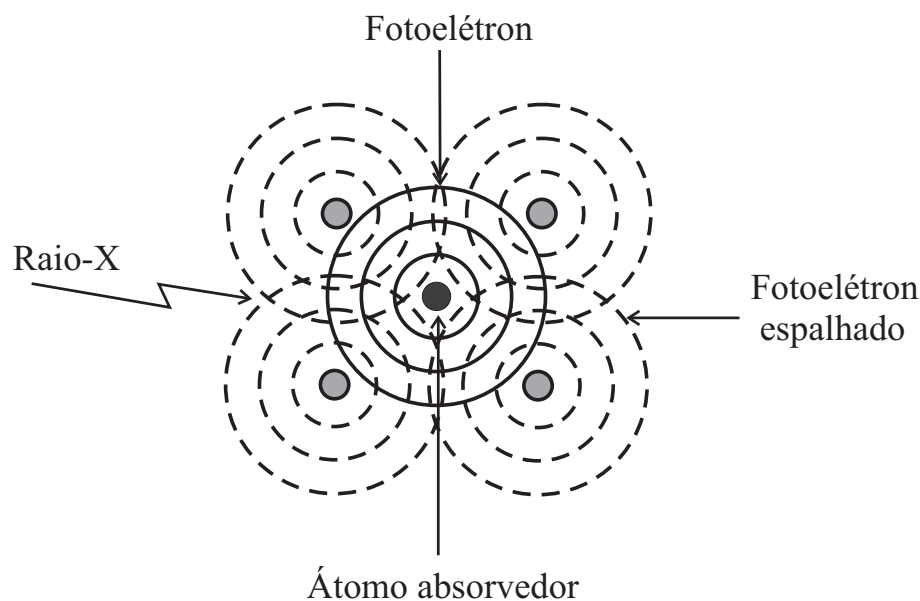


**Fig. 4.4:** Refletividade de um filme de Cu de 200 Å sobre SiO<sub>2</sub>. A rugosidade de superfície varia desde 0 até 15 Å.

dida desse coeficiente poderia ser usado como um meio para determinar parâmetros estruturais. Isso somente foi possível com a introdução de uma teoria que usava um tratamento de dados baseado no método das transformadas de Fourier [66–68]. Além do mais, o progresso dos laboratórios de radiação síncrotron permitiu um rápido desenvolvimento dessa técnica. Em particular devido à alta intensidade das fontes de luz síncrotron, várias ordens de grandeza maior que as fontes de raios-X convencionais.

De maneira simples e ilustrativa, as oscilações XAFS podem ser explicadas em termos de interferência quântica de ondas. Quando a energia dos fótons incidentes é inferior àquela energia da borda sondada, a absorção é praticamente constante. Após passar a energia da borda, o coeficiente de absorção cresce abruptamente. Isso ocorre

porque o átomo absorve a energia do fóton e um elétron de caroço é emitido, também chamado de fotoelétron. Este fotoelétron pode ser descrito, devido a dualidade onda-partícula, como uma onda esférica que se propaga radialmente em torno do átomo absorvedor e é espalhada pelos átomos vizinhos. A onda espalhada retorna ao átomo central e interfere destrutiva ou construtivamente com a onda que emana e dá origem as oscilações. Um esquema de tal processo é mostrado na figura 4.5.



**Fig. 4.5:** Esquema de um fotoelétron excitado (linha contínua) que interfere com as ondas espalhadas dos átomos da vizinhança (linha tracejada). Tal interferência provoca as oscilações observadas no coeficiente de absorção.

Um espectro XAFS típico é mostrado na Fig. 4.6. No espectro definimos três regiões distintas:

- A região antes da borda, onde os fótons incidentes não possuem energia suficiente para arrancar um elétron de caroço.
- Logo após a borda ( $E_K$ ) a absorção cresce de forma ressonante, que é o efeito da absorção do fóton e emissão de um elétron. A região que se estende desde a borda até 50 eV acima dela se chama XANES (*X-ray Absorption Near Edge*

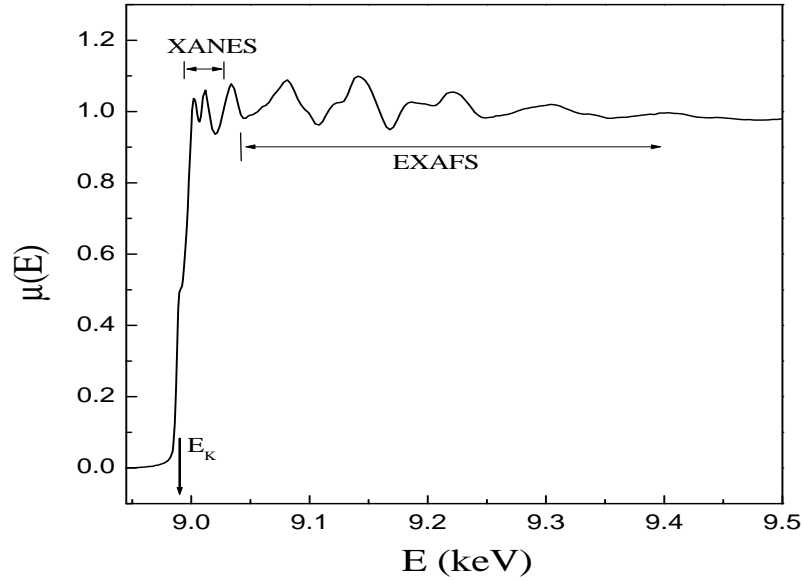


*Spectroscopy*). Nesta região o fotoelétron tem uma energia cinética baixa, o que faz com que ele venha a se situar logo acima da energia de Fermi, tendo então uma forte interação com os átomos vizinhos. Essa interação dá origem a efeitos de muitos corpos, espalhamento múltiplo, efeitos da estrutura de bandas, etc. Um espectro XANES é geralmente utilizado para extrair informações que dizem respeito à estrutura eletrônica do material ou ao ambiente químico do átomo absorvedor.

- A região que vai de 50 eV acima da borda até cerca de 1.000 eV se chama EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Nesta faixa do espectro a energia do fotoelétron é grande, podendo então ser representado como um elétron livre. Além disso, a teoria que descreve essa parte do espectro pode ser fundamentada em aproximações que simplificam bastante a sua utilização prática. Por estas razões, a região EXAFS é aquela utilizada para obter parâmetros estruturais do material.

### 4.2.2 Teoria

Vamos estabelecer a fórmula EXAFS padrão ( $\chi(k)$ ) na borda K e com luz linearmente polarizada na direção  $\vec{z}$ . Ela é obtida fazendo-se várias aproximações. A aproximação mais relevante é a de **espalhamento simples**, ou seja, considera-se que o fotoelétron sofre apenas retro-espalhamento ( $180^\circ$ ). Essa aproximação é bastante boa, principalmente quando se trata da análise da primeira esfera de coordenação. Além disso, considera-se somente **transições dipolares elétricas**, de um estado inicial  $s$  para um estado final de simetria  $p$ . O espalhamento múltiplo, que não está sendo considerado, é importante em várias situações, sendo necessário para uma descrição quantitativa correta de muitos sistemas, principalmente quando se deseja ajustar camadas atômicas mais afastadas. Além disso, a região XANES somente pode ser descrita levando-se em conta os efeitos de muitos corpos e estrutura de bandas mencionados anteriormente. Os aspectos principais da introdução desses efeitos na teoria será discutido



**Fig. 4.6:** Coeficiente de absorção na borda K do Cu em função da energia dos fótons incidentes. Na figura estão indicadas as regiões EXAFS e XANES, bem como a localização da borda de absorção ( $E_K = 8.979$  eV).

de forma sucinta no final da seção.

A equação que descreve a região EXAFS ( $\chi(k)$ ) é uma função do vetor de onda  $k$ . Ela é obtida a partir de uma fração do coeficiente de absorção ( $\mu$ ) da seguinte maneira [69]:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0(k)}, \quad (4.9)$$

onde  $\mu(k)$  é o coeficiente de absorção do átomo embebido no material,  $\mu_0(k)$  é o coeficiente de absorção atômico, isto é, do átomo isolado e  $\Delta\mu_0(k)$  é o salto no coeficiente de absorção medido na borda ( $E_K$ ). O coeficiente de absorção porém, é coletado em função da energia do fóton incidente ( $E = \hbar\omega$ ). Por esta razão, se faz necessária a conversão do espaço de energia  $E$  para o espaço de vetor de onda  $k$ . A conversão é possível, graças a aproximação de elétron livre, através da seguinte relação:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_K)}, \quad (4.10)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron e  $E_K$  é a energia da borda de absorção, no caso a borda

K.

O coeficiente de absorção ( $\mu(E)$ ) é obtido teoricamente a partir da relação que existe entre a regra de ouro de Fermi e o coeficiente de absorção [70]. A regra de ouro de Fermi nos diz que a probabilidade de transição de um elétron é dada por:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega), \quad (4.11)$$

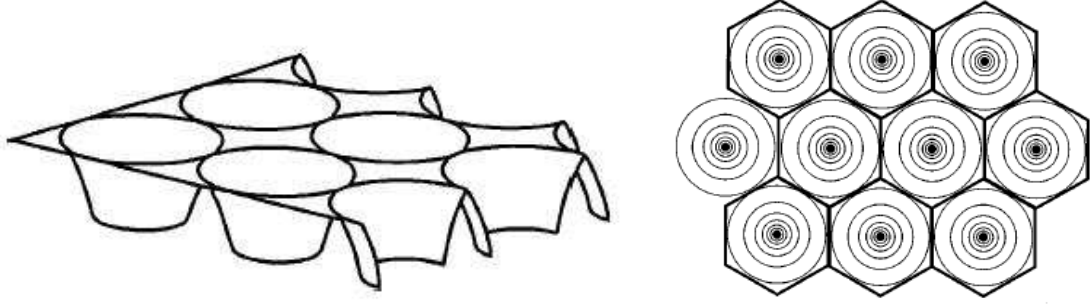
onde  $\vec{\epsilon}$  é o vetor de polarização do raio-X,  $\hbar\omega$  é a energia do fóton incidente,  $E_i$  e  $E_f$  são as energias do estado inicial e final, respectivamente. A transição se dá de um estado inicial  $\langle i |$  para um estado final  $| f \rangle$ . Em nosso caso, o estado inicial é localizado  $| s \rangle$  e o estado final é um estado contínuo, que consiste de um fotoelétron se propagando na matéria. Para calcular os elementos de matriz da equação 4.11 temos que ter o estado final do fotoelétron. Ele pode ser descrito como a soma de dois termos

$$| f \rangle = | f_0 \rangle + | f_{ret} \rangle, \quad (4.12)$$

onde  $| f_0 \rangle$  representa a onda que emana do átomo absorvedor e  $| f_{ret} \rangle$  representa a onda retroespalhada. As regras de transição para o sistema em questão são  $\Delta l = \pm 1$  e  $\Delta m = 0$ . Considerando que  $l = 0$  e  $m = 0$  para o estado inicial  $1s$ , vemos que somente as componentes com  $l = 1$  e  $m = 0$  do estado final  $| f \rangle$  geram termos não nulos da matriz  $\langle i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle$ .

Afim de calcular os termos não nulos da matriz  $\langle i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle$  é necessário conhecer o estado final  $| f \rangle$ . Para tanto, temos que especificar a forma do potencial dentro do qual o fotoelétron se propaga. O potencial que é tradicionalmente usado para determinar  $| f \rangle$  é do tipo *muffin-tin*. Esse potencial espalhador é esfericamente simétrico e centrado em cada átomo da rede, sendo constante à partir de um raio  $R_M$ , isto é, constante nos interstícios entre os átomos. Para a região EXAFS esse tipo de potencial dá resultados bastante satisfatórios, mesmo que um potencial mais realístico não tenha exatamente essa forma. Um esquema de um potencial *muffin-tin* é mostrado na figura 4.7.

Levando em conta o potencial *muffin-tin* e considerando a região onde o potencial é constante ( $r > R_M$ ), a onda que emana do átomo central pode ser descrita com



**Fig. 4.7:** Lado esquerdo: esquema de um potencial tridimensional do tipo *muffin-tin* centrado em cada átomo da rede cristalina. Lado direito: projeção no plano do potencial, mostrando também as celas de Wigner-Seitz.

uma função de Hankel  $h_{l=1}^+(kr)$  da seguinte forma:

$$\langle \vec{r} | f_0 \rangle = \Psi_0(\vec{r}) = h_1^+(kr) Y_1^0(\vec{r}) e^{i\delta_1}, \quad (4.13)$$

onde  $Y_1^0(\vec{r})$  é o harmônico esférico para  $m = 0$  e  $l = 1$  e  $e^{i\delta_1}$  é o deslocamento de fase que a onda sofre devido ao potencial criado pelo átomo central. A onda retro-espalhada  $| f_{ret} \rangle$  na região onde o potencial é constante ( $r > R_M$ ) é dada por:

$$\langle \vec{r} | f_{ret} \rangle = \Psi_{ret}(\vec{r}) = \underbrace{\frac{e^{ikR_i}}{kR_i} Y_1^0(\vec{R}_i) e^{i\delta_1}}_{\boxed{1}} \underbrace{f_i(\alpha)}_{\boxed{2}} \underbrace{\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{R}_i|}}{k|\vec{r}-\vec{R}_i|}}_{\boxed{3}}, \quad (4.14)$$

onde o termo  $\boxed{1}$  é a amplitude da onda retro-espalhada pelo átomo vizinho na posição  $\vec{R}_i$ , o termo  $\boxed{2}$  representa a probabilidade de espalhamento na direção  $\alpha$  (em nosso caso  $\alpha = \pi$ ) e o termo  $\boxed{3}$  representa uma onda esférica centrada no átomo espalhador. O último termo da equação 4.14 pode ser decomposto em termos de harmônicos esféricos para facilitar os cálculos. Procedendo dessa forma podemos obter a solução para  $| f_{ret} \rangle$  e calcular os elementos de matriz de  $\langle s | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle$ . A partir daí é possível calcular  $\mu(k)$  e, conseqüentemente, a expressão para  $\chi(k)$  da definição 4.9. Sem entrar nos detalhes dos cálculos [72], as oscilações EXAFS criadas por um único átomo espalhador se exprimem da seguinte forma:

$$\chi(k) = -\frac{3 \cos^2 \theta_i | f_i(\pi) |}{k R_i^2} \sin [2kR_i + 2\delta_1 + \arg(f_i(\pi))] . \quad (4.15)$$

Na aproximação de espalhamento simples as oscilações EXAFS são a soma, sobre todas as camadas atômicas  $i$ , das contribuições de cada átomo espalhador  $j$  que constitui a respectiva camada. Levando isso em conta obtemos

$$\chi(k) = \sum_i \sum_{j=1}^{N_i} -\frac{3 \cos^2 \theta_j^i |f_i(\pi)|}{kR_i^2} \sin [2kR_i + 2\delta_1 + \arg(f_i(\pi))] , \quad (4.16)$$

onde  $N_i$  é o número de átomos da camada  $i$ .  $\theta_j^i$  é o ângulo entre a polarização do raio-X incidente e a ligação átomo absorvedor  $\iff$  átomo  $j$  na camada  $i$ . A equação 4.16 freqüentemente é escrita sob a seguinte forma:

$$\chi(k) = \sum_i -\frac{N_i^* |f_i(\pi)|}{kR_i^2} \sin [2kR_i + 2\delta_1 + \arg(f_i(\pi))] , \quad (4.17)$$

onde  $N_i^* = \sum_{j=1}^{N_i} 3 \cos^2 \theta_j^i$ , que é chamado de número efetivo de átomos na camada  $i$ .

A equação 4.17 ainda não descreve todos os fenômenos físicos que estão envolvidos nas oscilações do coeficiente de absorção observados experimentalmente. Para que ela se torne completa é necessário levar em conta mais dois efeitos:

- As perdas inelásticas e o tempo de vida do estado de buraco na camada K.
- A agitação térmica dos átomos e a desordem estrutural.

As perdas inelásticas são originadas pelos choques elétron-elétron, que limita o percurso do fotoelétron. Além disso, o fotoelétron deve retornar ao átomo central em um tempo inferior ao tempo de vida do buraco, caso contrário, sua contribuição para o sinal EXAFS será nula. Estes dois efeitos são descritos na fórmula EXAFS por um fator de amortecimento do tipo  $\exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right)$  com  $\frac{1}{\lambda(k)} = \frac{1}{\lambda_e(k)} + \frac{1}{\lambda_l(k)}$ , onde  $\lambda_e(k)$  é o livre caminho médio do fotoelétron e  $\lambda_l(k)$  está ligado ao tempo de vida do buraco.

A expressão 4.17 supõe que os átomos são perfeitamente rígidos e ordenados dentro do material. Isso não corresponde à realidade, em que os átomos de uma mesma camada estão distribuídos em torno de uma posição de equilíbrio segundo uma dada função distribuição. Dois fenômenos físicos estão na origem desta distribuição e têm como consequência a atenuação do sinal EXAFS:

- As vibrações térmicas dos átomos.
- A desordem estrutural

Os dois fenômenos acima têm o efeito de atenuar as oscilações EXAFS. Portanto, o efeito deles na equação EXAFS é inserir um termo de amortecimento. Supondo uma função distribuição  $g_i(r)$  dos átomos do tipo gaussiana, o termo de atenuação tem a forma  $\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ .  $\sigma_i$  é a dispersão das distâncias na camada  $i$ , também chamado de fator de Debye-Waller.

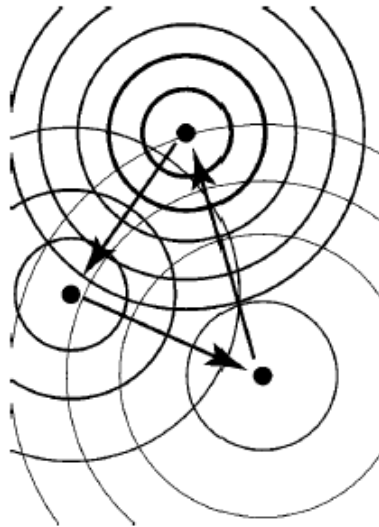
Inserindo os dois termos de amortecimento na equação 4.17 obtemos finalmente a fórmula padrão do sinal EXAFS:

$$\chi(k) = \sum_i -\frac{N_i^* |f_i(\pi)|}{kR_i^2} \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \sin[2kR_i + 2\delta_1 + \arg(f_i(\pi))] \quad (4.18)$$

Na equação 4.18 pode-se distinguir dois conjuntos de parâmetros. Os termos  $|f_i(\pi)|$ ,  $\arg(f_i(\pi))$  e  $\delta_1$  estão ligados à natureza química dos átomos vizinhos e do átomo absorvedor. Os termos  $N_i^*$ ,  $R_i$  e  $\sigma_i$  estão ligados à estrutura da amostra. Isso quer dizer que se conhecermos o primeiro conjunto, podemos obter o segundo, os parâmetros estruturais. Os termos químicos podem ser obtidos através de amostras de referência, bem conhecidas e bem estruturadas, ou através de cálculos teóricos usando os pacotes de programas disponíveis. Com isso, pode-se obter os parâmetros estruturais da amostra em questão pelo ajuste da curva, tomando como dados conhecidos os parâmetros químicos. Essa é a metodologia básica e fundamental em que consiste a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X.

A teoria que foi desenvolvida até este momento foi baseada na hipótese central de espalhamento simples. Tal aproximação é bastante boa quando analisamos os primeiros vizinhos, a primeira esfera de coordenação. Porém, quando quer se tratar de camadas atômicas mais distantes, os efeitos de espalhamento múltiplo se tornam muito importantes, sendo indispensáveis para obter uma descrição adequada. Em particular, existem configurações atômicas (átomos alinhados) nas quais o espalhamento múltiplo tem igual ou até mesmo maior importância que o espalhamento simples. O processo

de espalhamento múltiplo está representado de forma simples na Fig. 4.8. No caso mostrado na figura vemos um espalhamento triplo, processo no qual o fotoelétron é espalhado por dois átomos vizinhos antes de retornar ao átomo central. Espalhamentos de ordem maior, quádruplo, quártuplo, etc, também ocorrem mas têm uma importância menor. Contudo, a soma de vários caminhos de espalhamento de ordens mais altas pode se tornar importante.



**Fig. 4.8:** Esquema de espalhamento múltiplo da onda que emana do átomo absorvedor. No caso temos um espalhamento triplo, em que a onda é espalhada por dois átomos vizinhos antes de voltar ao átomo central.

A teoria referente ao espalhamento múltiplo é bastante complexa e trabalhosa. Sendo assim, não cabe aqui entrar nos detalhes de tal teoria. Além disso, a teoria do espalhamento múltiplo para descrever o sinal EXAFS já foi alvo de muitos estudos, podendo-se encontrar na literatura [73–75] o material necessário para se aprofundar no assunto. A teoria de espalhamento múltiplo foi fundamentada e desenvolvida pelo método da função de Green. Isso porque o coeficiente de absorção, que tem uma relação direta com a regra de ouro de Fermi, também pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mu(E) \propto \frac{4m}{\pi^2 \hbar^2} \langle i | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{r}' \left[ \text{Im} \left( G \left( \vec{r}, \vec{r}', k \right) \right) \right] \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle, \quad (4.19)$$

onde  $G(\vec{r}, \vec{r}', k)$  é a função de Green associada a equação de Schrödinger

$$(H_0 + V(\vec{r})) | f \rangle = E | f \rangle, \quad (4.20)$$

em que  $H_0$  é o hamiltoniano do elétron livre e  $V(\vec{r})$  o potencial em que o fotoelétron se propaga. A partir dessas equações pode-se notar que o cálculo do coeficiente de absorção se resume a encontrar a função de Green do sistema, fazendo uso das ferramentas matemáticas típicas da teoria do espalhamento [76].

Uma vez desenvolvida a teoria necessária, buscou-se um programa que fosse capaz de calcular teoricamente o  $\chi(k)$ . Rapidamente se verificou que o tempo necessário para chegar a convergência, tornava tais cálculos irrealizáveis. Com isso, introduziram-se algumas aproximações que não prejudicassem o resultado final. Uma das primeiras foi a **aproximação de onda plana** (Ref. [75], [77]). Tal hipótese aproxima a onda esférica que emana do átomo central a uma onda plana. Isso permite obter grandes simplificações de cálculo, o que por sua vez permite calcular ordens de espalhamento mais elevadas. Porém, essa aproximação não é válida na parte de alta energia do sinal EXAFS. Para contornar tal problema se introduziu uma amplitude de espalhamento efetiva ( $f_{eff}$ ), que permitiu levar em conta a curvatura das ondas espalhadas. Este método é baseado na **aproximação do átomo pequeno**, que foi introduzida por Rehr *et al.* (Ref. [73]) e que deu origem ao programa FEFF, o qual é utilizado neste trabalho. A aproximação de átomo pequeno negligencia a curvatura da onda incidente somente próximo ao átomo. Isso se justifica porque o raio do átomo espalhador é pequeno em comparação à distância átomo central  $\iff$  átomo vizinho.

Detalhes mais pormenorizados sobre o programa FEFF podem ser encontrados na literatura supra-citada. O importante a ressaltar é que o FEFF (usou-se a versão 6.0 do programa) leva em conta o espalhamento múltiplo, com as referidas aproximações, para construir o espectro EXAFS. Porém, para limitar o tempo de cálculo, o programa usa ainda um critério de exclusão dos caminhos de espalhamento que tenham uma amplitude inferior a 2.5 % da amplitude do caminho de espalhamento simples. Esse critério não tem um efeito apreciável sobre o espectro final e por isso pode ser adotado



---

sem problemas. A última versão do FEFF (versão 8.0) calcula as oscilações XAFS (XANES + EXAFS) de forma exata, tornando-se bem mais custoso em termos de tempo de cálculo (*Full Multiple Scattering Calculation*). A mudança mais significativa aparece na região XANES, onde o fotoelétron tem baixa energia e os efeitos de muitos corpos são fortes. Na região EXAFS não há nenhuma diferença importante, podendo-se usar a versão 6.0 do FEFF para tal.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com os experimentos e as simulações. Como a proposta do trabalho é de acompanhar a evolução estrutural das multicamadas de FeCo/Cu antes e após da irradiação com Kr, escolheu-se três técnicas de raios-X com as quais fosse possível investigar as ordens de curto e longo alcances, bem como a interface das diversas camadas. Sendo assim, optou-se pela técnica de difração de raios-X (ordem de longo alcance), a refletividade de raios-X (interfaces) e a espectroscopia de absorção de raios-X (ordem de curto alcance). A absorção de raios-X tem a grande vantagem de ser seletiva do ponto de vista químico, ou seja, pode-se investigar a ordem local em torno de um elemento específico. Para ajudar na interpretação dos dados obtidos por meio das técnicas de raios-X, também serão apresentados dados magnéticos ( $M \times H$  e  $M \times T$ ). Os dados magnéticos serão usados como complemento para a análise estrutural, numa interpretação qualitativa.

### 5.1 Difração de Raios-X

#### 5.1.1 Introdução

A difração de raios-X convencional, ou seja, com uma geometria do tipo Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ) foi utilizada para obter informação estrutural das multicamadas objeto de estudo desta Tese. Como a técnica de difração de raios-X é bastante usual e difundida, não se faz necessária uma introdução teórica pormenorizada. Lembremos que, a condição fundamental para que exista difração é a ordem cristalina de longo alcance, isto é, o fenômeno físico ocorre devido à ordem periódica de longo alcance. Muitas vezes porém, a ordem de longo alcance não é obtida, como pode acontecer

no processo de deposição dos filmes finos. Em nosso caso, tratamos de amostras com espessura total muito pequena, da ordem de 700 Å ou 70 nm. Com isso, os grãos ou cristalitos formados no filme têm uma dimensão reduzida, o que prejudica a formação de uma estrutura com ordenamento cristalino de longo alcance.

Esses grãos pequenos também influenciam a largura a meia altura ( $\sigma$ ) dos picos de difração, sendo  $\sigma$  tanto maior quanto menores forem os grãos. Sendo assim, a partir da largura do pico de difração pode-se obter o tamanho médio dos grãos constituintes da amostra. Considerando grãos bem pequenos, **livres de efeitos de textura e defeitos estruturais**, o tamanho dos mesmos pode ser obtido através da seguinte expressão [78]:

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}. \quad (5.1)$$

Na equação 5.1, também conhecida como equação de Scherrer, o termo  $\Delta(2\theta)$  é a largura a meia altura do pico de difração (dada em radianos, assim como o ângulo  $\theta$ ) e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X. É importante ressaltar que os filmes finos deste trabalho possuem defeitos e apresentam uma tendência de crescimento preferencial. Em que pese esses efeitos, a equação 5.1 será utilizada para obter uma estimativa do tamanho médio dos grãos e não um valor preciso.

O parâmetro de rede  $a$  do material nos dá informações essenciais a respeito da estrutura cristalina. Uma vez tendo  $a$ , pode-se identificar a estrutura do material e se esta sofre algum tipo de tensão (compressão ou tração). O parâmetro de rede é obtido através da relação deste com a distância interplanar  $d$ . A distância interplanar por sua vez, se obtém por meio da lei/relação de Bragg que é dada por

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad ; \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (5.2)$$

onde  $m$  dá a ordem da difração, que em nosso caso é 1. A partir da equação 5.2 obtemos  $d$  e com isso o parâmetro de rede  $a$ . O parâmetro de rede no caso de um cristal cúbico com índices de Miller ( $hkl$ ) é dado por:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (5.3)$$

Com a equação 5.3 e juntamente com a equação 5.1 obtemos dados referentes a estrutura cristalina e morfologia (tamanho de grão) das amostras. Isso servirá para caracterizar a ordem de longo alcance, quando esta estiver presente na amostra.

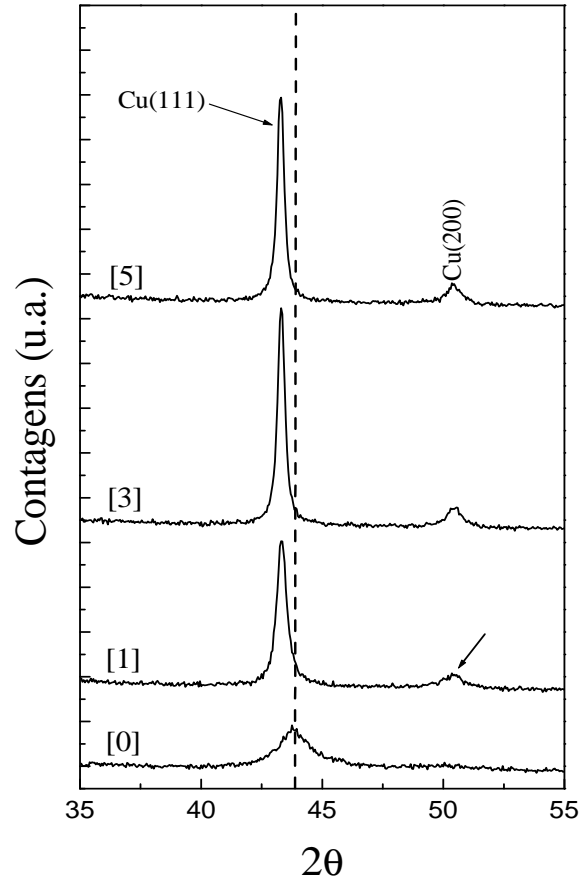
### 5.1.2 Resultados

Os padrões de difração apresentados são referentes a quatro amostras de FeCo/Cu que foram submetidas à irradiação iônica com  $\text{Kr}^+$ . As irradiações foram realizadas em temperatura ambiente com uma energia dos íons incidentes de 600 keV. Com essa energia garante-se que os íons atravessam toda a espessura da multicamada com um perfil de perda de energia uniforme, terminando por se alojar no substrato. As doses de irradiação variaram de  $1 \times 10^{15}$  a  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, as quais foram escolhidas de acordo com observações experimentais anteriores.

- $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$

Os padrões de difração para esta amostra em questão estão mostrados na figura 5.1. Na amostra tal como depositada ( $[0]$ ) ocorre apenas um pico de difração, com um grande  $\sigma$  e uma baixa intensidade. Este pico é atribuído ao pico (111) do Cu. A baixa intensidade do pico é o reflexo de um pobre ordenamento cristalino, provavelmente devido ao processo de deposição do filme. Além disso, o tamanho médio dos grãos de Cu é bastante pequeno, já que a largura do pico é muito grande. Na amostra tal como depositada não foi possível observar nenhum pico de FeCo. Em princípio, o pico (110) do FeCo deveria estar localizado logo à direita do pico Cu(111). O fato de tal pico não ser observado deve-se basicamente a dois fatores: a enorme largura do pico referente ao Cu e a baixa concentração de FeCo, em comparação ao Cu, na amostra.

Após a irradiação com  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> ( $[1]$ ) a intensidade do pico (111) do Cu aumenta bastante, ao mesmo tempo que a sua largura diminui de maneira significativa. Isso indica que houve uma boa melhora na ordem cristalina do Cu. A melhora no ordenamento vem acompanhada com o aumento no tamanho de grão, caracterizado pela diminuição da largura do pico. Além disso, com a irradiação surge um pico



**Fig. 5.1:** Padrões de difração de raios-X para a amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$ . Os padrões referentes às diferentes doses de irradiação foram deslocados na vertical para facilitar a visualização. As doses de irradiação variam de [0], para a amostra tal como depositada, até  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> ([5]).

de difração por volta de  $50^\circ$ , que é referente ao pico (200) do Cu (veja a seta na figura). Nota-se então que a irradiação definitivamente melhora a cristalinidade do Cu. Porém, o Cu tem uma tendência de crescimento preferencial na direção  $\langle 111 \rangle$ , que não é destruída com esta dose. Uma amostra policristalina de Cu, sem efeitos de textura, tem uma relação de intensidades de 46/100 entre os picos Cu(200) e Cu(111), respectivamente. Em nosso caso, a relação de intensidades entre tais picos é da ordem de 17/100, para  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Outra característica interessante é que ocorre um deslocamento do centro do pico de Cu(111) para valores mais baixos de  $2\theta$  (tome a

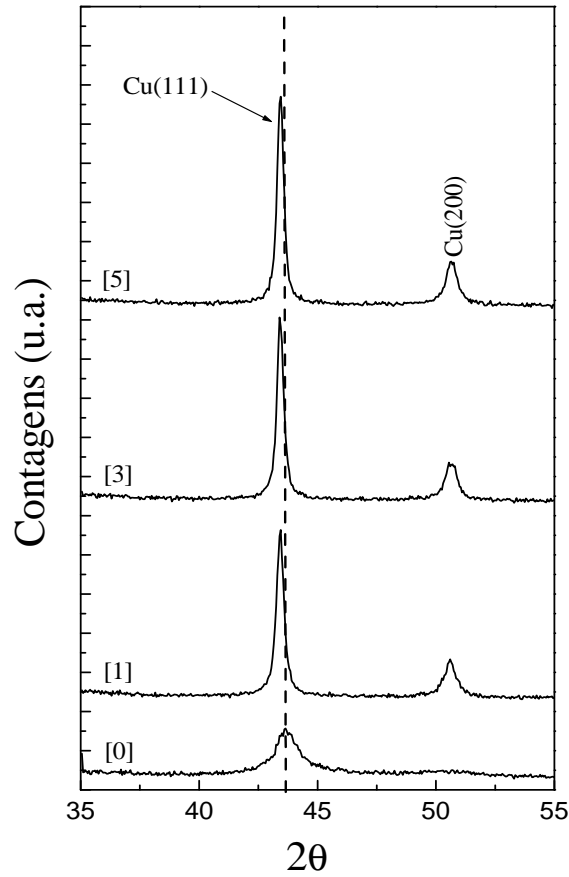
linha tracejada vertical na figura 5.1 como referência). Isso mostra que a irradiação faz com que o pico se aproxime do valor para Cu policristalino (*bulk value*). Isto é, a irradiação diminui a tensão das camadas de Cu, produzindo uma relaxação estrutural no material.

As irradiações com doses de  $3$  e  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> têm um efeito similar à irradiação com a dose de  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, ou seja, aumento de intensidade do pico e diminuição da largura do mesmo. Também, o pico (200) do Cu torna-se um pouco mais visível, mas ficando longe da intensidade relativa, em comparação ao pico (111), de uma amostra policristalina sem textura. A irradiação com essas doses desloca o pico (111) um pouco mais. Com todas essas características pode-se dizer que os principais efeitos da irradiação são: aumentar o tamanho de grão, melhorar a cristalinidade e diminuir a tensão contida na multicamada. É imperativo ressaltar que esses efeitos dizem respeito ao Cu, uma vez que não se observou a presença de pico de FeCo.

- $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$

Os padrões de difração desta amostra estão mostrados na figura 5.2. A diferença desta amostra para a anterior é a concentração relativa de Fe, que agora é de 30 %. O padrão de difração da amostra tal como depositada ([0]) novamente apresenta somente um pico, o Cu(111). Ele é caracterizado pela baixa intensidade e grande largura, o que mostra que o Cu tem uma cristalinidade ruim e é constituído por grãos bastante pequenos. O fato de se observar somente o pico (111) do Cu também mostra que existe uma tendência de crescimento preferencial do Cu na direção  $\langle 111 \rangle$ , ou seja, o Cu tende a se empilhar em seu plano mais denso, como é de se esperar.

As irradiações produzem efeitos parecidos àqueles observados na amostra com 70 % de Fe na liga de FeCo. Isto é, grande aumento da intensidade do pico (111) do Cu e diminuição da largura deste pico. Uma diferença interessante está relacionada à intensidade do pico (200) referente ao Cu, que é possível ser observado após as irradiações. A intensidade é maior do que aquela observada na amostra anterior. Isso deixa claro que existe uma dependência com a concentração de Fe e/ou Co na evolução estrutural



**Fig. 5.2:** Padrões de difração de raios-X para a amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$ . Os padrões referentes as diferentes doses de irradiação foram deslocados na vertical para facilitar a visualização. As doses de irradiação variam de [0] para a amostra tal como depositada até [5] para amostra irradiada com  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>.

da multicamada. O deslocamento do pico (111) do Cu produzido pelas irradiações é menor, o que também mostra o efeito da concentração de Fe. A linha tracejada vertical serve de referência para verificar o deslocamento, desde a posição inicial na amostra tal como depositada, até a posição final. De modo geral, as irradiações induzem as mesmas modificações para as duas multicamadas; crescimento do tamanho de grão e melhora na cristalinidade. Contudo, a concentração de Fe exerce um papel, tanto na evolução estrutural, como no estado inicial das amostras.

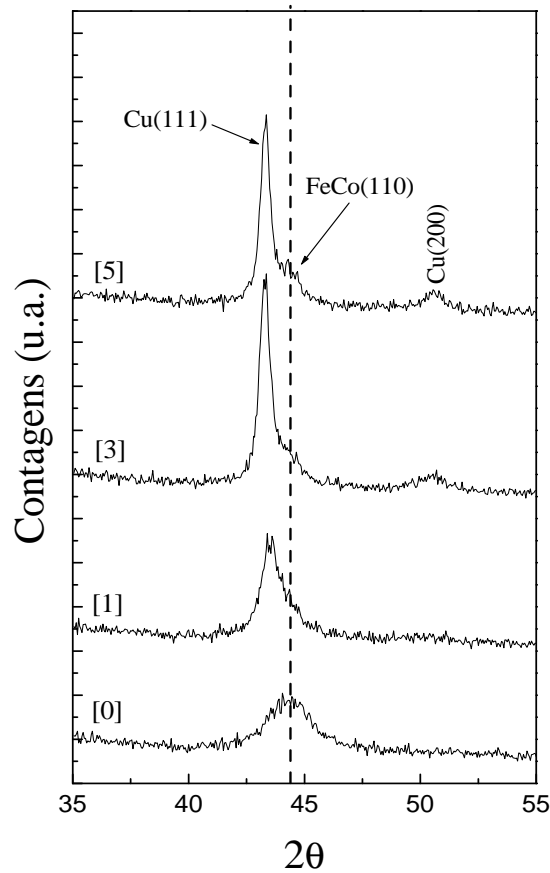
- $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$

A influência da espessura de Cu na estrutura da multicamada pode ser verificada através da figura 5.3. Nesta amostra temos uma concentração de Fe de 70 %, mas a espessura de Cu é a metade da primeira (25 Å). Vê-se que o padrão de difração da amostra tal como depositada ([0]) tem somente um pico, o Cu(111). Seguindo a tendência das demais amostras, ela deve ser composta de grãos pequenos e com baixa cristalinidade. Uma diferença que pode ser notada é que este padrão de difração apresenta uma amplitude de ruído maior do que os padrões mostrados anteriormente. A irradiação com  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> ([1]) diminui a largura e aumenta a intensidade do pico (111). A intensidade desses efeitos é muito menos importante do que foi observado para as amostras com 50 Å de Cu. Ao contrário do que tinha sido visto nas amostras anteriores, o pico (200) do Cu não é detectado após esta dose de irradiação. Porém, pode-se ver claramente que o pico (111) não é simétrico, tendo uma espécie de “ombro” no lado direito. Tal assimetria é devido ao pico (110) do FeCo (veja a seta na figura). A existência de tal pico fica mais clara depois das irradiações com 3 e  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, como pode ser visto na figura. Isto quer dizer que a irradiação provoca algum tipo de segregação do FeCo em relação ao Cu. Além disso, ocorre uma melhora na cristalinidade e um aumento do tamanho de grão. O pico (200) também se torna visível, mas com uma intensidade bem menor do que nas outras amostras. O centro do pico (111) do Cu sofre um deslocamento para ângulos menores, efeito também já observado. Na verdade, o pico que aparece no espectro da amostra tal como depositada deve ser constituído de dois picos, Cu(111) e FeCo(110), os quais são resolvidos após as irradiações. Para resumir, o efeito da irradiação nesta amostra com 25 Å de Cu é menos intenso do ponto de vista de aumento de tamanho de grão e melhora de cristalinidade. Mas por outro lado, há diferenças quanto à liga de FeCo, sendo possível detectar o pico (110).

- $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$

Os padrões de difração para a última amostra são apresentados na figura 5.4. Analisando a figura como um todo pode-se afirmar que os efeitos descritos anterior-

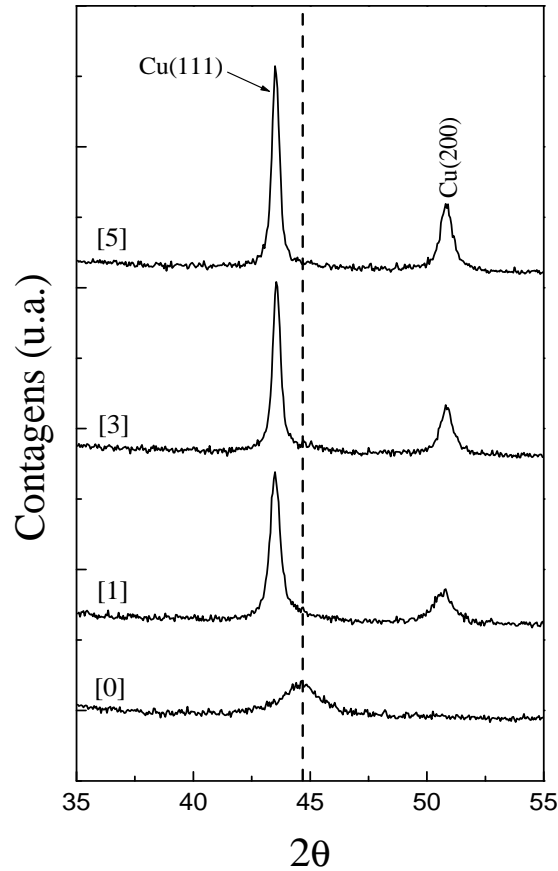




**Fig. 5.3:** Padrões de difração de raios-X para a amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$ . Os padrões referentes as diferentes doses de irradiação foram deslocados na vertical para facilitar a visualização. As doses de irradiação variam de [0] para a amostra tal como depositada até [5] para amostra irradiada com  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>.

mente também ocorrem nesta amostra. Parte-se de uma amostra com grãos pequenos e de baixa cristalinidade ([0]) e, após as irradiações, cresce bastante o tamanho de grão, com uma melhora significativa da ordem cristalina. Uma diferença bem clara com respeito à amostra anterior é a intensidade do pico (200) do Cu. A irradiação faz com que tal pico adquira uma intensidade bem maior do que as outras amostras. Mesmo sendo a intensidade do Cu(200) bem maior, ela ainda não atinge a intensidade de uma amostra policristalina e sem textura. Outra diferença está no deslocamento do centro do pico Cu(111), nesta amostra o deslocamento é bem maior. Isso mostra que

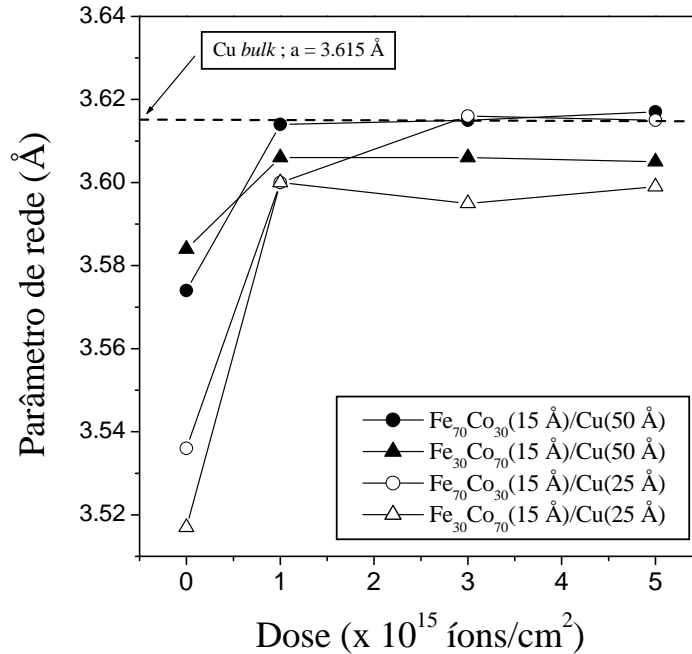
há uma forte redução de tensão, relaxando a rede do Cu. Quanto a presença do pico FeCo(110), não foi observado nenhum indício.



**Fig. 5.4:** Padrões de difração de raios-X para a amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$ . Os padrões referentes as diferentes doses de irradiação foram deslocados na vertical para facilitar a visualização. As doses de irradiação variam de [0] para a amostra tal como depositada até [5] para amostra irradiada com  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>.

Os padrões de difração exibidos até o momento mostraram algumas características gerais e outras particulares, dependendo da espessura do Cu e da concentração de Fe. As amostras são constituídas de pequenos grãos e as irradiações melhoram a cristalinidade, aumentam o tamanho de grão e reduzem a tensão. A dinâmica desses efeitos é governada pela espessura do Cu e a concentração de Fe. O efeito da irradiação sobre a tensão nas multicamadas pode ser resumido na figura 5.5. A mesma consiste

dos parâmetros de rede do Cu calculados a partir das equações 5.2 e 5.3, em função da dose de irradiação. A distância interplanar foi obtida por meio do ajuste do pico (111) do Cu, utilizando uma função de Lorentz. A figura deixa claro que o Cu na mul-

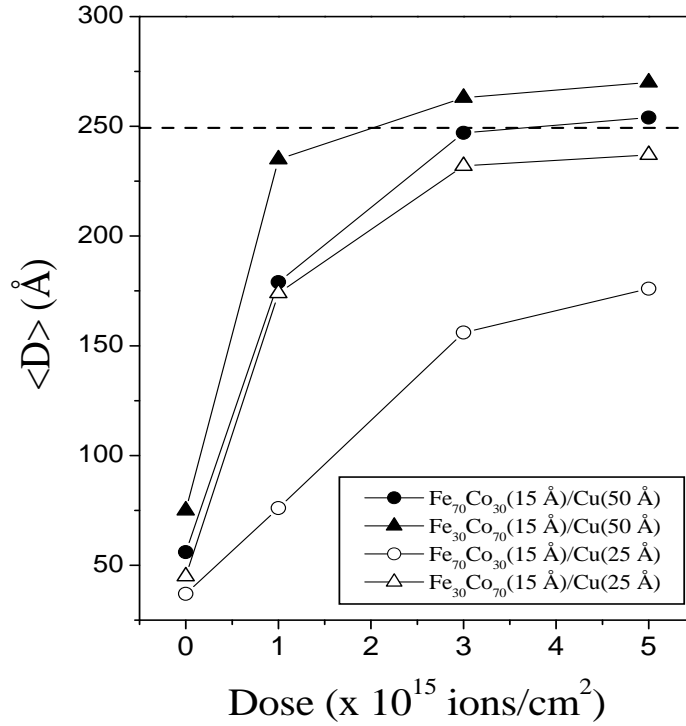


**Fig. 5.5:** Parâmetro de rede do Cu para as diversas amostras em função da dose de irradiação. O erro estimado nos parâmetros de rede fica em média em torno de  $\pm 0,003$  Å.

ticamada sofre uma tensão de compressão, já que o parâmetro de rede nas amostras tais como depositadas é sempre inferior àquele do volume (*bulk*). Também se vê que as amostras com menor espessura de Cu (símbolos abertos na figura) sofrem uma maior compressão<sup>1</sup>. A irradiação com  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> faz com que o parâmetro de rede cresça rapidamente, atingindo um valor próximo ao de volume. As doses subsequentes aumentam mais um pouco o parâmetro de rede, mas somente para as amostras com 70 % de Fe. Quando a concentração de Fe é de 30 %, o valor de volume do parâmetro

<sup>1</sup> O conceito de tensão tradicional surge quando há um “descasamento” entre estruturas diferentes. Em nosso caso, a tensão vem do fato dos grãos serem extremamente pequenos, fazendo com que o parâmetro de rede não se estabeleça por completo.

de rede não é atingido. Nesse caso, o parâmetro de rede fica mais distante do valor de volume para a amostra com menos Cu.



**Fig. 5.6:** Tamanho médio dos grãos de Cu para as diversas amostras em função da dose de irradiação. O erro foi estimado como sendo algo em torno de 8 Å.

A melhora da cristalinidade pode ser relacionada com o aumento do tamanho de grão. A figura 5.6 mostra a evolução do tamanho de grão do Cu em função da dose de irradiação. Podemos ver que as amostras tais como depositadas são formadas por grãos bastante pequenos, variando entre 40 e 75 Å. As multicamadas com menor espessura de Cu, também possuem grãos menores. A irradiação faz crescer acentuadamente o tamanho de grão, chegando a valores que giram em torno de 250 Å. Amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  não segue o comportamento geral das outras três amostras. O crescimento de tamanho de grão para esta amostra tem uma dinâmica mais lenta e, além disso, o valor máximo atingido fica em torno de 170 Å. Se considerarmos um valor máximo médio de 250 Å para as outras três amostras, esta última chega a

2/3 desse valor. Lembrando que a espessura total de Cu nas amostras é de 250 ou 500 Å, notamos que os grãos são do tamanho da espessura total ou então, têm a metade do tamanho.

Nesta seção, dedicada a difração de raios-X, foi possível acompanhar a evolução estrutural das multicamadas de FeCo/Cu submetidas à irradiação iônica. De fato, o que se investigou foi a estrutura do Cu, já que o FeCo não pôde ser detectado devido à baixa concentração e à proximidade dos picos referentes ao Cu(111) e ao FeCo(110). Os padrões de difração mostraram que a irradiação atua nas multicamadas reduzindo a tensão e aumentando o tamanho de grão (no caso Cu) que, por consequência, melhora a ordem cristalina. Se observou que a dinâmica com que ocorre o crescimento de grão após irradiação depende da espessura de Cu e também da concentração de Fe. Quanto mais Fe houver no filme, menos rapidamente cresce o tamanho de grão. A redução de tensão, caracterizada pela evolução do parâmetro de rede do Cu, está correlacionada com a espessura de Cu e mais fortemente com a concentração de Fe. Em resumo, se observou que os efeitos produzidos pela irradiação com 600 keV de Kr<sup>+</sup> em multicamadas de FeCo/Cu dependem das concentrações relativas de Fe e Cu.

## 5.2 Refletividade de Raios-X

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais das medidas de refletividade de raios-X. As curvas vão ser analisadas do ponto de vista qualitativo, uma vez que não foi possível obter ajustes com parâmetros físicos aceitáveis. Uma das possíveis causas para tanto se deve, muito provavelmente, à alta rugosidade de interface destas amostras.

### 5.2.1 Resultados

Os resultados que seguem mostram as curvas de refletividade de raios-X para as multicamadas de FeCo/Cu. A partir da análise qualitativa das medidas, foi possível obter informações muito úteis para complementar aquelas obtidas pela difração de

raios-X.

- $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$

A figura 5.7 apresenta as curvas de refletividade para a amostra tal como depositada e as irradiadas com  $1, 3$  e  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Na amostra tal como depositada pode-se observar as franjas de Kiessig, que são devido à interferência das ondas refletidas na superfície do filme e na interface com o substrato. Também ocorre um pico (ou franja) que se destaca dos demais por causa de sua amplitude (veja a flecha na figura). Tal pico é chamado de pico de Bragg de primeira ordem ou pico de superestrutura. Ele surge da interferência entre as ondas refletidas em cada período da multicamada, sendo um período igual a soma das espessuras da bicamada ( $\Lambda = \Lambda_{\text{Cu}} + \Lambda_{\text{FeCo}}$ ). A presença do pico de Bragg indica que existe uma estrutura periódica na direção perpendicular ao plano do filme, ou seja, o pico de Bragg indica que a amostra tal como depositada é formada por uma série de bicamadas (FeCo/Cu). Além do pico de primeira ordem, não ocorrem picos de ordens mais altas. Isso mostra que as interfaces da multicamada não são abruptas, ou seja, a rugosidade de interface ( $\sigma_{\text{FeCo/Cu}}$ ) é alta. Outra característica que indica alta rugosidade é o desaparecimento de franjas de Kiessig a partir de  $2.0^\circ$ , ocorrendo franjas somente para ângulos inferiores. O aspecto a ser destacado neste resultado, isto é, a existência de franjas somente para ângulos tão baixos, é a informação de que a qualidade da multicamada é melhor perto da superfície do filme. Tal resultado confirma aquilo que havia sido exposto no Capítulo 3 sobre o processo de crescimento do filme. O Cu cresce em forma de ilhas 3D sobre o SiO<sub>2</sub>, o que provoca uma alta rugosidade inicial. À medida que mais bicamadas são adicionadas, o filme se torna contínuo e diminui a rugosidade. Quando o Cu cresce em forma de ilhas, ele não “molha” muito bem a superfície, sendo necessárias então várias camadas para dar início a um filme efetivamente contínuo.

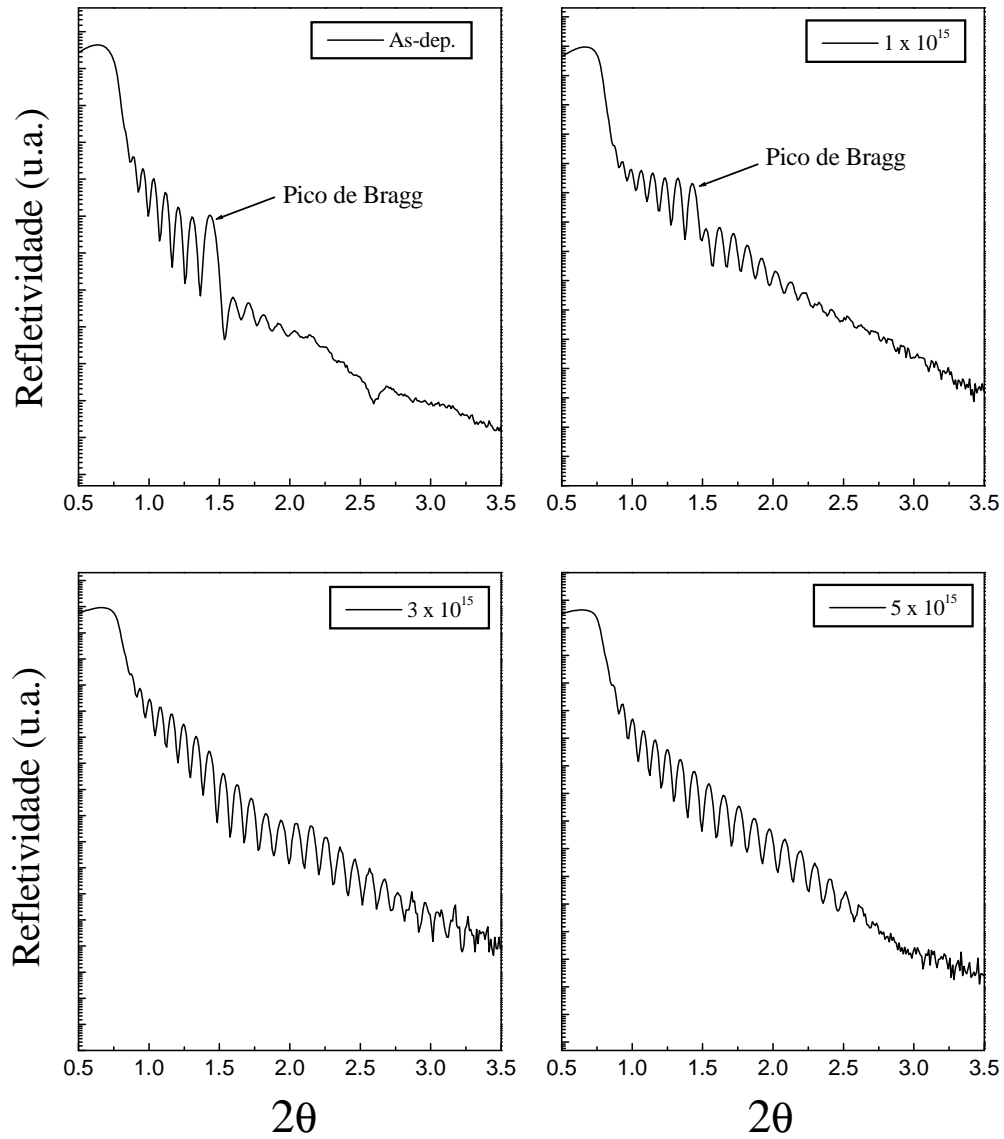
Após as irradiações ocorrem várias mudanças nas curvas de refletividade. Para  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> o pico de Bragg diminui consideravelmente de amplitude, indicando que a estrutura de multicamadas está sendo destruída pela irradiação. Para doses su-

periores o pico de Bragg desaparece, o que mostra que a multicamada foi totalmente desfeita. As franjas de Kiessig que restam são devido a um filme sobre o substrato. Isso deixa claro que a irradiação destrói a estrutura ordenada de camadas, podendo ocorrer a formação de um filme onde temos aglomerados de FeCo dentro de uma matriz de Cu. Outra possibilidade é que se tenha mistura atômica entre os elementos com a conseqüente formação de liga entre eles. Porém, somente com os dados de refletividade não é possível afirmar qual das hipóteses está correta, já que um resultado de refletividade é indiferente a estrutura interna do filme. Para esclarecer essa questão é necessário investigar a ordem local (curto alcance), o que é possível com as medidas de absorção de raios-X. É importante, ainda, salientar que as duas hipóteses propostas acima podem coexistir, ou seja, parte dos elementos pode ter se misturado e outra parte restando em forma de pequenos aglomerados dispersos.

- $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$

Para esta amostra temos uma concentração de Fe menor (30 %), mantendo a mesma espessura de Cu (50 Å). As curvas de refletividade são apresentadas na figura 5.8. A curva correspondente a irradiação com  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> não está mostrada, pois a medida, provavelmente por questões de tamanho da amostra, resultou numa curva com alto grau de ruído e com baixa amplitude de sinal. O pico de Bragg da amostra tal como depositada mostra que existe uma estrutura de multicamadas. Da mesma forma como tinha sido observado na amostra anterior, o ordenamento periódico não se estende sobre toda a espessura do filme, efeito da rugosidade. As irradiações reduzem a amplitude do pico de Bragg, o que indica a progressiva destruição da multicamada. Uma diferença entre estas curvas e aquelas da figura 5.7 é a rapidez com que ocorre a diminuição de amplitude. No caso da figura 5.8 o pico de Bragg aparentemente ainda persiste mesmo após  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Essa diferença deve estar correlacionada com a concentração de Fe, uma vez que todos os outros parâmetros são os mesmos.

- $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$



**Fig. 5.7:** Curvas de refletividade de raios-X da amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação.



O comportamento desta amostra está mostrado na figura 5.9. De modo geral, a amostra apresenta uma evolução estrutural similar à primeira amostra, aquela com 50 Å de Cu. A amostra tal como depositada tem as franjas de Kiessig e um pico de Bragg de primeira ordem, mostrando a formação de uma multicamada. A estrutura periódica de camadas está melhor definida próximo à superfície do filme, o que é resultado do processo de crescimento. A irradiação com  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> induz uma pequena diminuição na amplitude do pico de Bragg, mas o efeito é bem menor do que aquele ocorrido com a primeira amostra. As doses subsequentes extinguem o pico de Bragg, indicando a destruição da multicamada. Isto é, após as doses mais altas ocorre um esmaecimento da estrutura de camadas, que dá lugar a um filme contínuo contendo Fe, Co e Cu.

- [Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>(15 Å)/Cu(25 Å)]<sub>x10</sub>

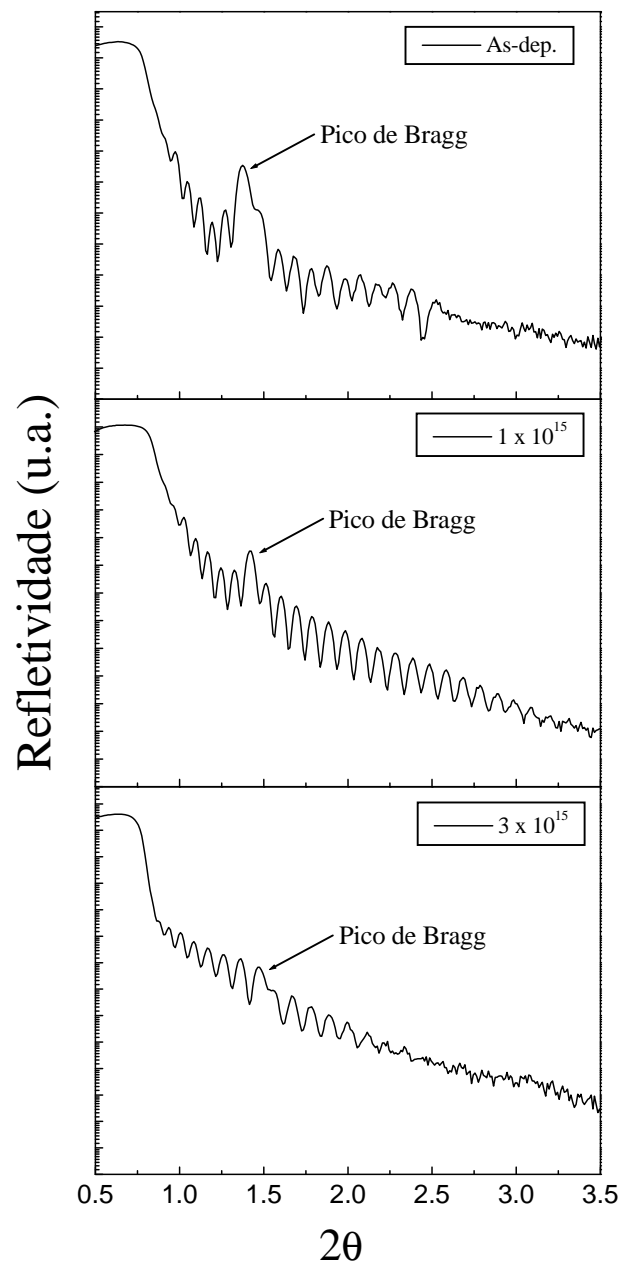
As curvas de refletividade referentes a esta amostra são apresentadas na figura 5.10. O comportamento global é parecido com aquele das demais amostras. Na amostra tal como depositada temos apenas o pico de Bragg de primeira ordem, juntamente com as franjas de Kiessig. O resultado novo está nas curvas das amostras irradiadas. Desta vez, a irradiação com a dose mais baixa ( $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>) já destrói a multicamada. Isso mostra que os efeitos induzidos pela irradiação estão correlacionados com a concentração de Fe, similarmente ao que foi observado e concluído a partir dos padrões de difração.

Após a análise individual de cada amostra vamos resumir as conclusões para dar uma visão geral dos efeitos da irradiação.

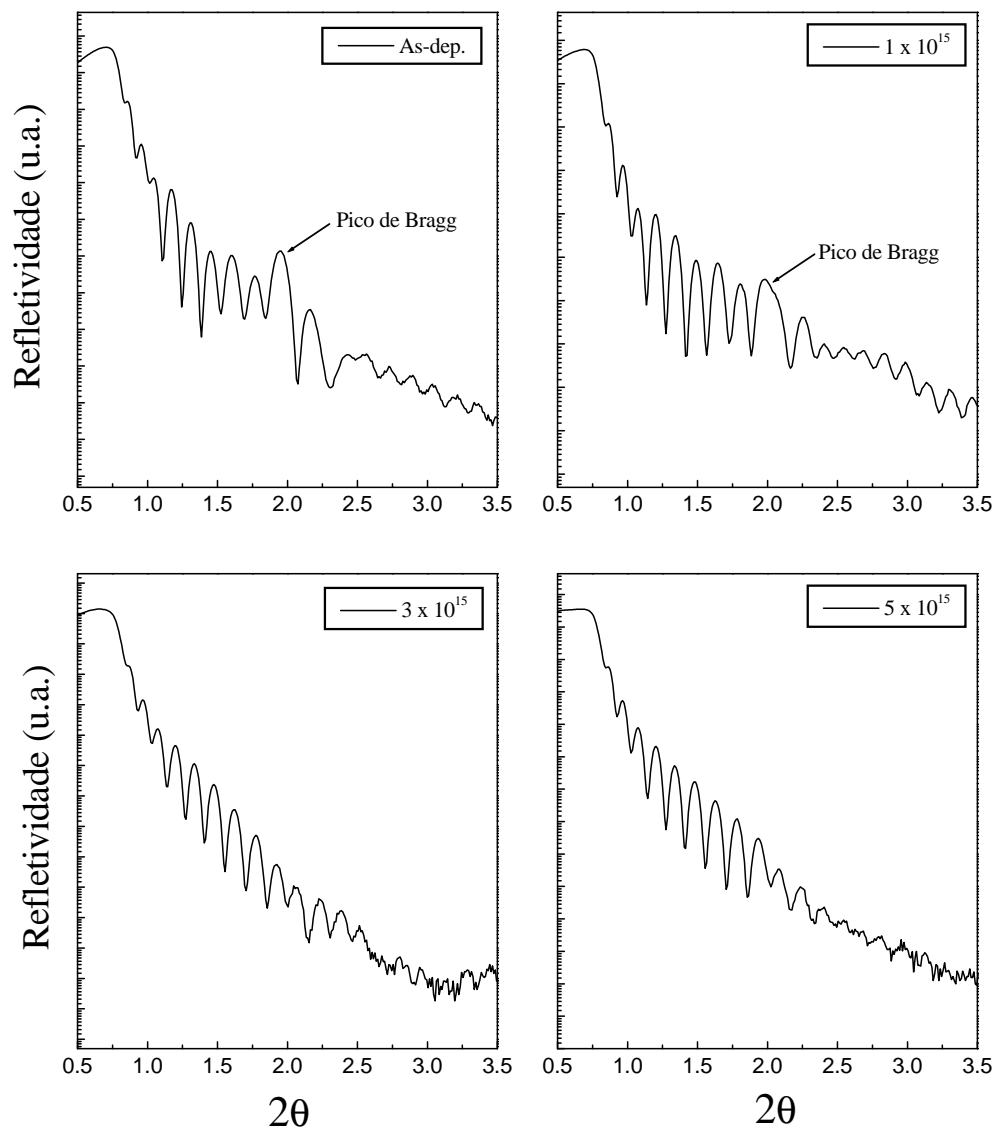
A irradiação provoca a destruição das multicamadas. Isso ocorre por causa das colisões entre íon e átomos da amostra. A colisão faz com que os átomos sejam relocados, podendo ocorrer a transferência dos átomos de uma camada a outra. Com isso pode haver a formação de ligas de interface e/ou segregação entre FeCo e Cu. A possibilidade de segregação ao invés de mistura deve ser levada em conta porque os materiais em questão têm entalpias de formação positivas. As entalpias são  $\Delta H_{\text{Fe-Cu}} =$

+19 KJ/mol e  $\Delta H_{\text{Co-Cu}} = +10$  KJ/mol [87,88]. Como vimos no Capítulo 2, a entalpia positiva oferece uma barreira energética para a formação de liga. No entanto, não é possível afirmar qual dos efeitos ocorre através da análise dos dados de refletividade. Os dados de refletividade mostram que a amostra tal como depositada é de fato uma multicamada e as irradiações destroem tal estrutura. A dose necessária para dissolver as camadas depende da concentração de Fe e da espessura de Cu.

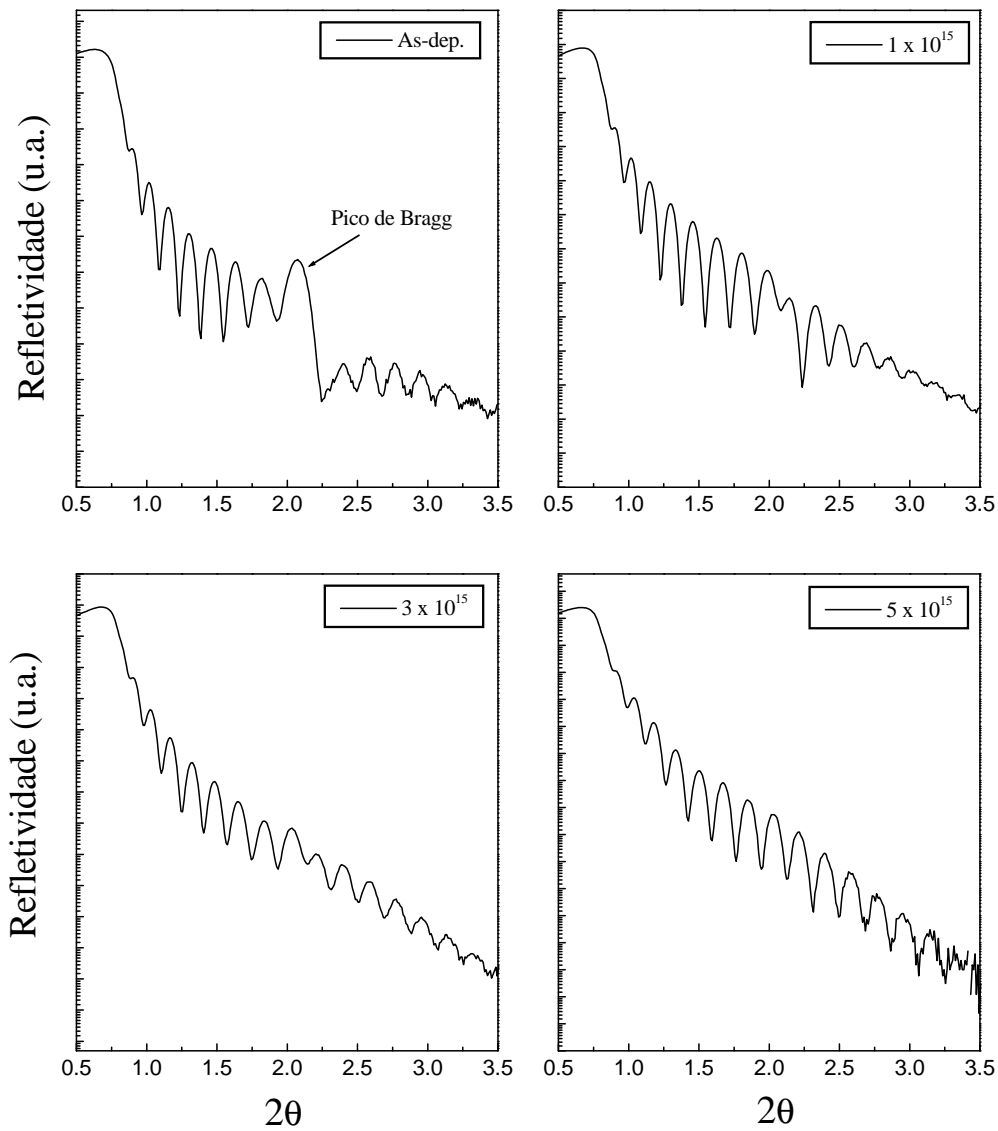
Nas tentativas de ajuste das curvas de refletividade obteve-se um melhor resultado quando se supôs 07 bicamadas de FeCo/Cu + 01 camada de CuO na superfície, ao invés das 10 bicamadas depositadas. As três bicamadas faltantes são aquelas próximas a interface do SiO<sub>2</sub>. Essas três bicamadas foram substituídas por uma camada com espessura total equivalente e com uma densidade média. A explicação para tal efeito é justamente o processo de crescimento do Cu, que tende a formar ilhas 3D ao invés de recobrir toda a superfície uniformemente. Sendo assim, são necessárias várias “camadas” iniciais para formar uma camada efetiva, que recubra toda a superfície. Mesmo considerando essa hipótese verdadeira, o ajuste somente fica bom para rugosidades de interface muito altas, sendo que o modelo teórico no qual o programa de ajustes é baseado impõe que a rugosidade seja muito menor que a espessura da camada. Por essas razões se resolveu não fazer as considerações quantitativas, pois estas não estariam fundamentadas de maneira correta.



**Fig. 5.8:** Curvas de refletividade de raios-X da amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação.



**Fig. 5.9:** Curvas de refletividade de raios-X da amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação.



**Fig. 5.10:** Curvas de refletividade de raios-X da amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação.

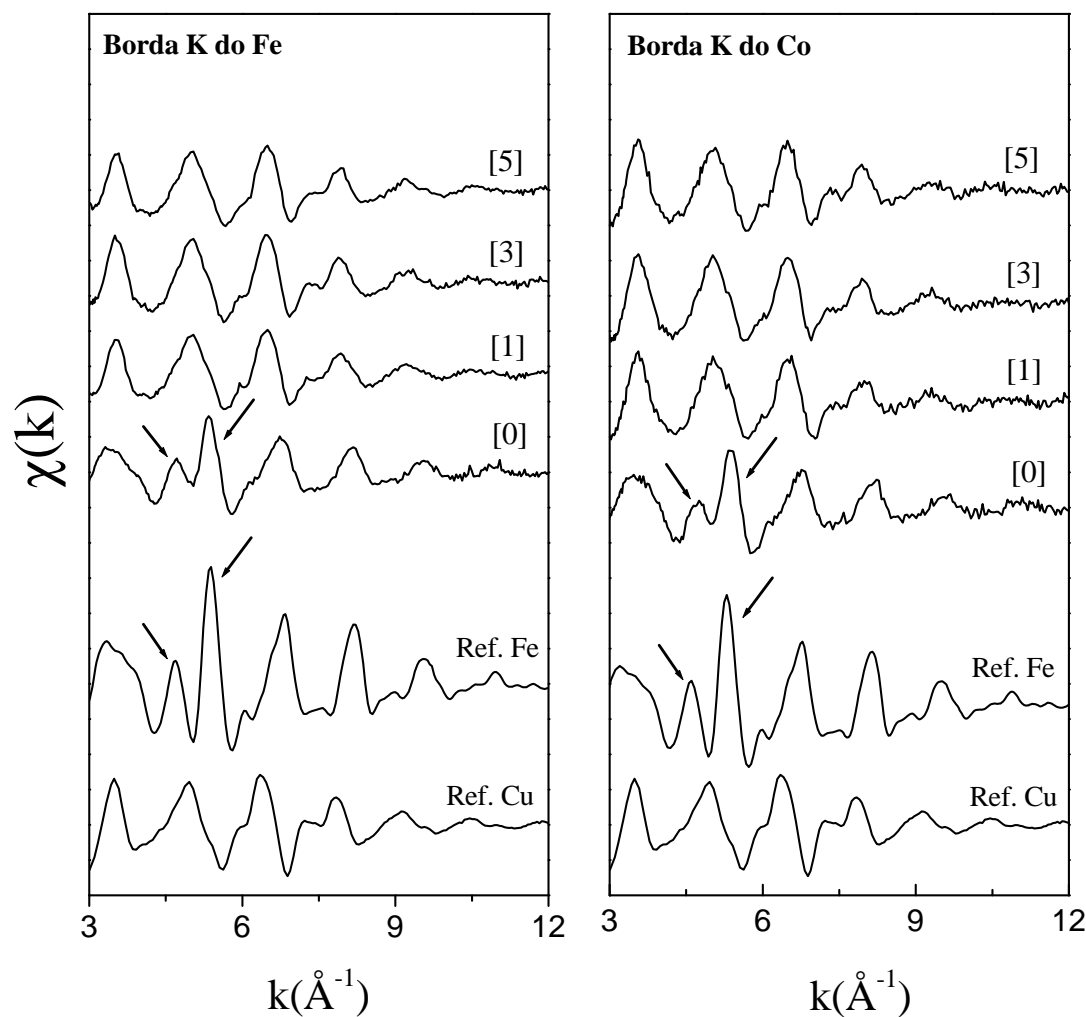
## 5.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

Nesta seção estão contidas as informações referentes às medidas de absorção de raios-X. Os dados oriundos de de tal técnica contém as informações mais importantes da Tese, tendo sido fundamental o uso desta técnica para esclarecer a dinâmica de evolução estrutural das multicamadas com a irradiação. Através dos dados XAS conseguiu-se averiguar a estrutura inicial (amostra tal como depositada) em torno dos átomos magnéticos (Fe e Co), o que não tinha sido possível com as técnicas anteriores.

### 5.3.1 Dados EXAFS

A figura 5.11 apresenta os sinais EXAFS nas bordas do Co e do Fe para a amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$ . Os sinais foram deslocados na vertical para facilitar a visualização. Também são apresentados os sinais das referências de Cu e Fe para fins de comparação. A amostra tal como depositada apresenta um sinal que tem a mesma forma daquela da referência de Fe, o que é facilmente verificado quando comparamos os sinais. As flechas na figura indicam duas características particulares de uma estrutura bcc (*body centered cubic*). Percebe-se que a amostra tal como depositada tem essas características. Com isso pode-se afirmar que o FeCo possui um ordenamento do tipo bcc no estado original, o que está de acordo com o diagrama de fases desta liga (ref. [27]). Pode-se afirmar isso porque os sinais EXAFS nas duas bordas (Fe e Co) são praticamente idênticos, indicando que o ambiente estrutural em torno de cada átomo é o mesmo. A diferença que fica evidente entre os sinais da amostra tal como depositada e da referência é a amplitude, sendo esta menor para os filmes. Isso se deve aos defeitos estruturais presentes nas multicamadas. A espessura do FeCo é muito baixa para que ocorra um crescimento de estrutura tipo aquela do material em volume (*bulk*). O resultado se reflete numa densidade de defeitos maior do que aquela observada no material em volume, uma vez que a estrutura bcc retém muito facilmente defeitos, o que não ocorre com uma estrutura fcc.

As irradiações induzem uma transformação estrutural em torno do Fe e do Co. A



**Fig. 5.11:** Sinais EXAFS na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes, desde [0] para a amostra tal como depositada até [5] para  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Também são mostrados os sinais das referências de Fe e Cu.

transformação é claramente caracterizada pela evolução da forma dos sinais EXAFS. A forma dos sinais das amostras irradiadas é distinta daquela da amostra tal como depositada. Quando comparamos os sinais transformados com o sinal da referência de Cu (fcc - *face centered cubic*) na figura 5.11, pode-se dizer que tanto o Fe como o Co

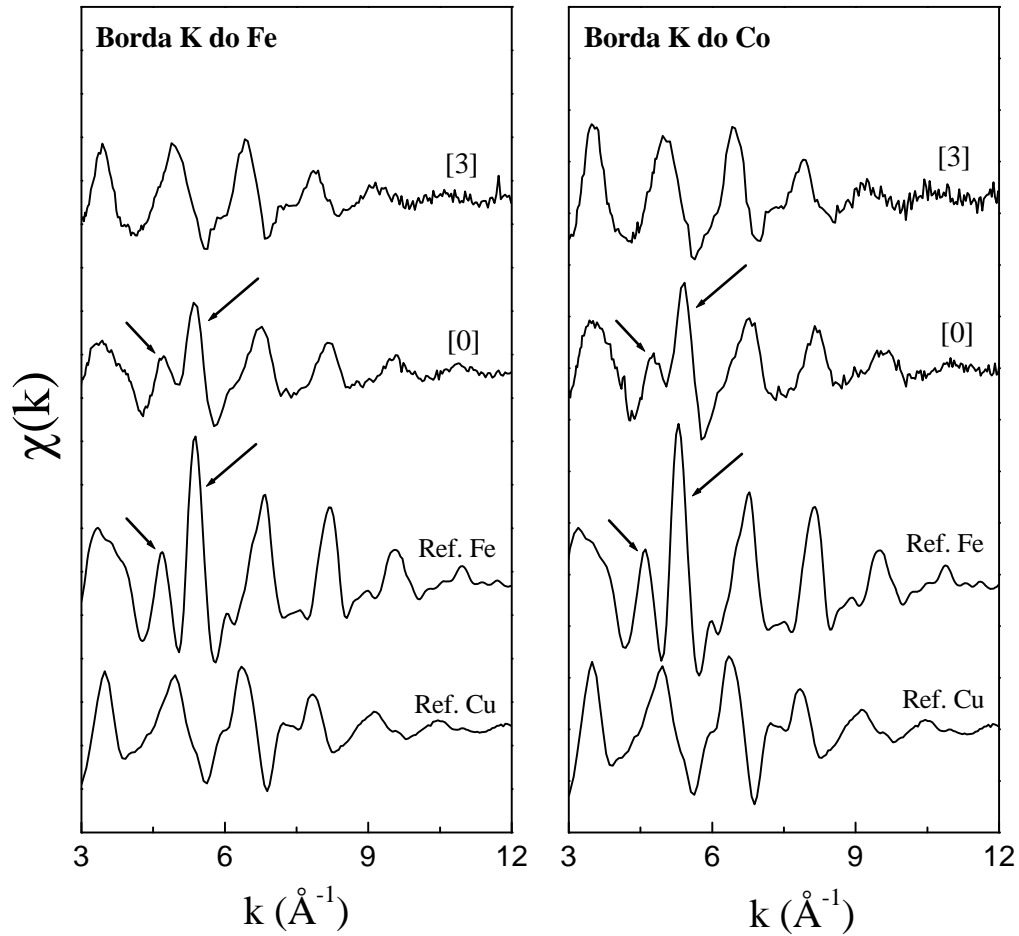
sofreram uma transição de bcc para fcc [79]. A transição ocorre mesmo para a dose mais baixa ( $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>). Não existe mais nenhum vestígio da estrutura bcc após as irradiações. Em equilíbrio e em amostras volumétricas, a estrutura fcc para o FeCo somente pode ocorrer para concentrações de Co superiores a 80 % (ref. [?]), que não é o caso desta amostra. Isso mostra que a irradiação foi capaz de induzir uma transição estrutural levando o FeCo para uma fase metaestável, ou seja, aglomerados fcc de FeCo embebidos na matriz de Cu. Porém, há ainda a hipótese de ter ocorrido mistura atômica entre os elementos, mesmo tendo eles uma entalpia de mistura positiva ( $\Delta H_m > 0$ ). A conclusão sobre qual das hipóteses está correta será definida a partir dos resultados dos ajustes, que serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

A figura 5.12 mostra os sinais EXAFS da amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função da dose de irradiação. Os sinais nas bordas do Co e do Fe para a amostra tal como depositada assemelham-se com o sinal da referência de Fe, o que mostra que o FeCo possui uma estrutura bcc. Essa constatação está de acordo com o diagrama de fase do FeCo, no qual o FeCo tem uma estrutura bcc, uma solução sólida. A amplitude reduzida dos sinais, em comparação ao sinal da referência, se deve a defeitos estruturais oriundos do processo de crescimento do filme.

A irradiação faz com que o sinal EXAFS mude de forma, tanto na borda do Co como na do Fe. Os sinais para as irradiações com  $1$  e  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> não são mostrados aqui, todavia pode-se analisar o comportamento geral da amostra com esta dose ( $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>). A forma do sinal transita de bcc para fcc, como havia sido visto na amostra anterior. Essa conclusão pôde ser deduzida da comparação entre os sinais das amostras irradiadas com aquele da referência de Cu. Notamos então que a concentração de Fe não tem um papel determinante na transformação quando a espessura de Cu é 50 Å. Com essa espessura de Cu temos um filme rico em Cu, sendo o Cu responsável pela transformação, impondo sua estrutura fcc ao FeCo.

Para a amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$ , os sinais EXAFS nas bordas do Fe e do Co são apresentados na figura 5.13. Verificando a forma dos sinais da amostra tal como depositada vemos que a estrutura é bcc (compare com a referência de Fe). Isto

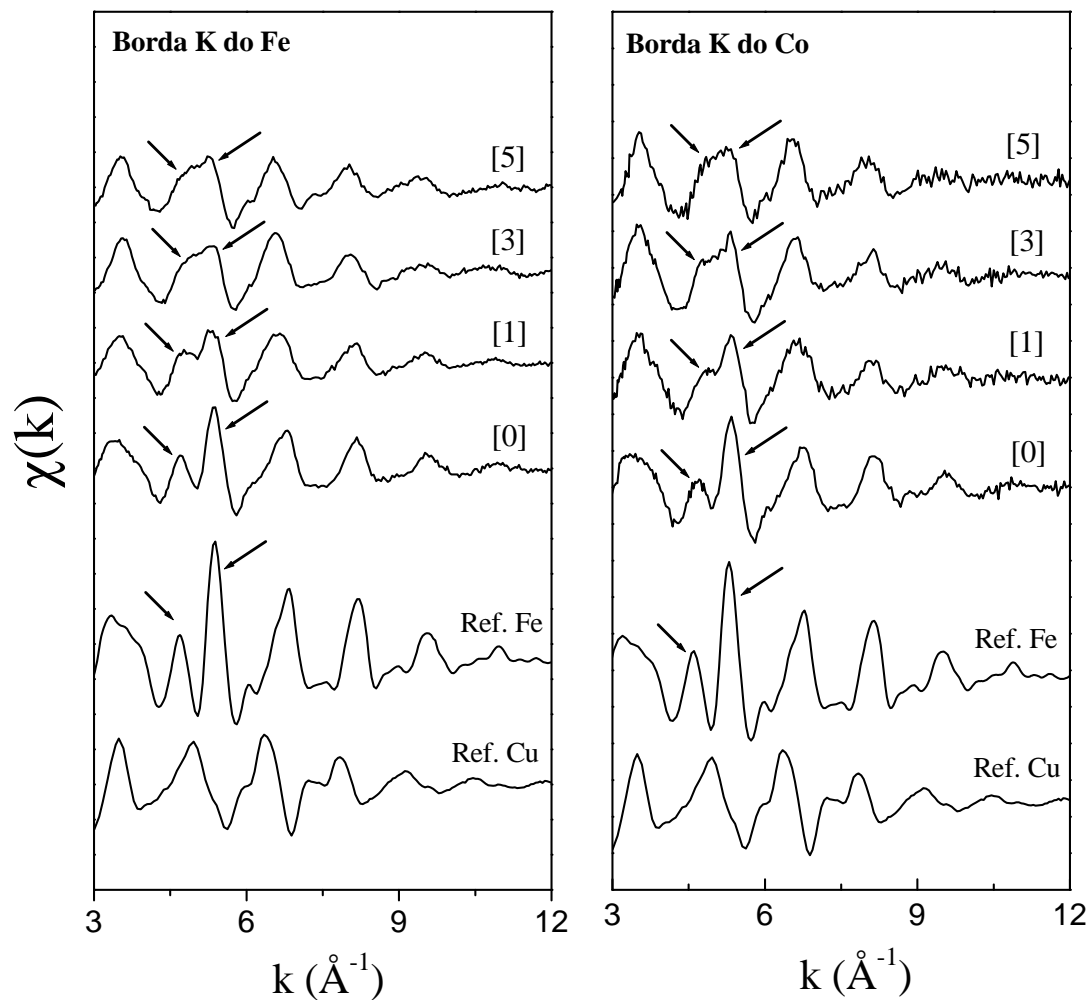




**Fig. 5.12:** Sinais EXAFS na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes, [0] para a amostra tal como depositada e [3] para  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Também são mostrados os sinais das referências de Fe e Cu.

nos diz que a espessura do Cu não tem influência sobre a estrutura inicial do FeCo. No caso dessa amostra, as irradiações não provocam o mesmo efeito, isto é, a transformação de fase de bcc para fcc não pode ser caracterizada por completo. Podemos observar que as duas características particulares da estrutura bcc ainda podem ser identificadas depois da primeira dose (veja as flechas na figura). Mesmo as doses subsequentes não

são capazes de eliminar totalmente os indícios da estrutura bcc. Isso mostra que a espessura ou concentração de Cu tem um papel relevante na transformação de fase em torno do FeCo. O papel da concentração de Fe também não pode ser descartado, uma vez que este tem quase o dobro da entalpia de mistura com Cu do que o Co com o Cu.



**Fig. 5.13:** Sinais EXAFS na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes, sendo [0] para a amostra tal como depositada. Também são mostrados os sinais das referências de Fe e Cu.

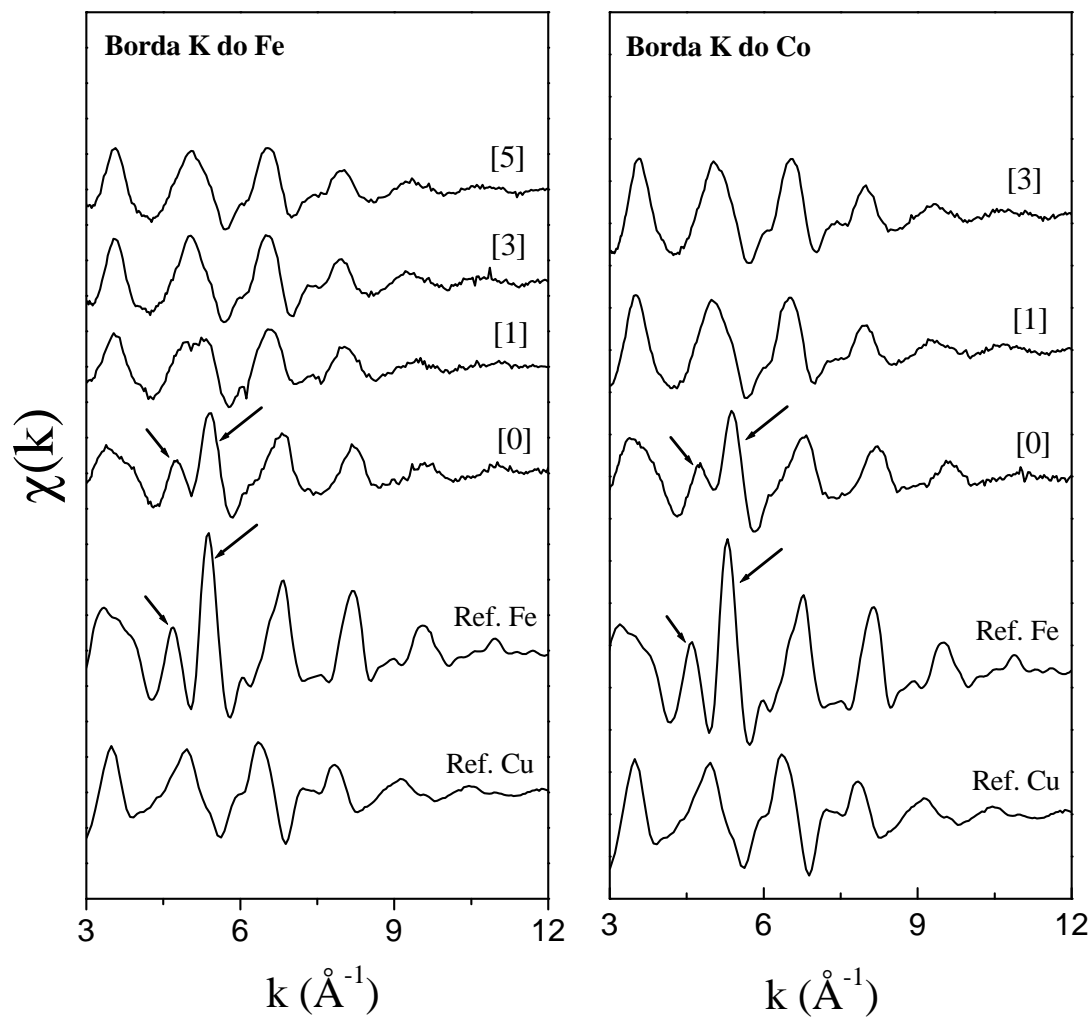
Para ver o efeito da concentração de Fe na transformação de fase vamos comparar os sinais EXAFS anteriores com aqueles mostrados na figura 5.14. Nesta figura apresenta-se os sinais da amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$ . O sinal da amostra tal como depositada ([0]) é similar àquele da referência de Fe, o que confirma uma estrutura bcc também para esta amostra. Depois das irradiações ocorre uma evolução estrutural, que é caracterizada pela mudança na forma dos sinais. A transição de fase novamente ocorre, como para as duas primeiras amostras. Na borda do Fe existe um ruído, para amostra irradiada com a primeira dose ([1]), que impede uma caracterização mais precisa da transformação, mas o provável é que a transição tenha mesmo ocorrido. Tal afirmação se justifica devido ao comportamento dos sinais na borda do Co, onde a transformação estrutural é claramente identificada mesmo para a dose mais baixa. Resumindo, a irradiação induz uma transformação de fase de bcc para fcc em torno do FeCo. A concentração de Fe tem um papel muito importante quando a espessura de Cu é 25 Å.

Vimos portanto, com a ajuda dos dados EXAFS, que a irradiação induz uma transformação de fase na liga de FeCo. O FeCo tem inicialmente uma estrutura bcc, a qual sofre a ação dos íons de Kr e se transforma numa estrutura fcc. A transição de fase depende da espessura/concentração de Cu e da concentração de Fe. Quando a espessura de Cu é 50 Å o Fe não tem influência sobre a transformação. Mas quando a espessura de Cu é 25 Å, a transformação se dá com menos custo energético para a amostra com concentração de Fe mais baixa (30 %). Lembrando que os dados de refletividade mostraram que a irradiação destrói as multicamadas, podemos supor duas hipóteses:

- A irradiação provoca uma segregação entre os elementos, formando aglomerados de FeCo com estrutura fcc, a qual é imposta pelo Cu.
- A irradiação induz uma mistura atômica, com a conseqüente formação de uma solução sólida Fe-Co-Cu de estrutura fcc.

Através da análise qualitativa dos dados de XAS não é possível distinguir entre es-

sas duas hipóteses. O esclarecimento sobre o tipo de estrutura formada vai ser dado fazendo-se simulações dos modelos e ajustando tais modelos aos dados experimentais.



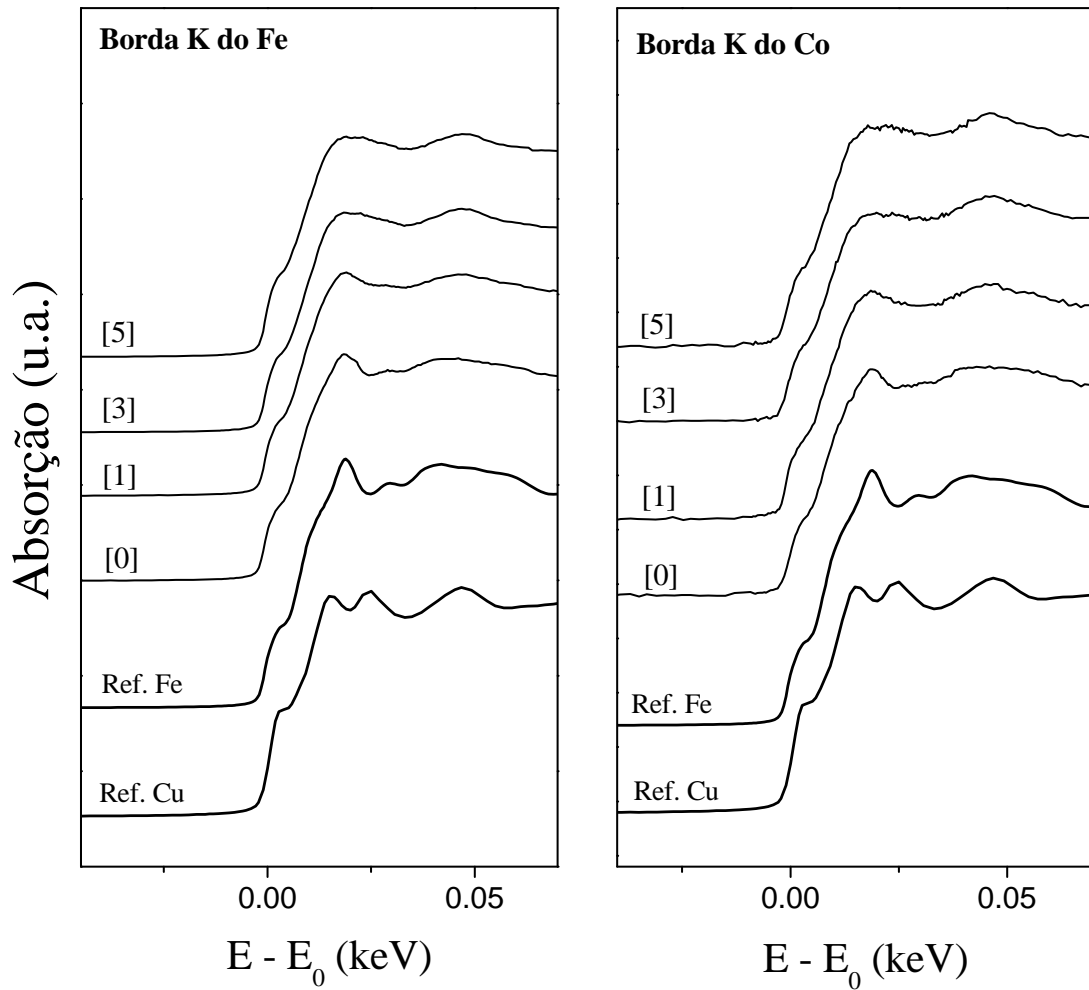
**Fig. 5.14:** Sinais EXAFS na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes, sendo [0] para a amostra tal como depositada. Também são mostrados os sinais das referências de Fe e Cu.

### 5.3.2 Dados XANES

A região XANES do espectro de absorção (próxima à borda de absorção) é bastante sensível a simetria local do sítio absorvedor, comprimento das ligações atômicas e estado de carga. A região é dominada por efeitos de muitos corpos e pelo espalhamento múltiplo. Isso impõe dificuldades para uma análise quantitativa precisa. Porém, o espectro XANES é uma “impressão digital” da estrutura cristalina em torno do átomo absorvedor. Por isso, vamos usar os espectros das amostras comparando-os com aqueles das referências. Vamos apresentar os espectros referentes as amostras com 25 Å de Cu, já que estes apresentaram os efeitos mais interessantes. As amostras com 50 Å de Cu puderam ser caracterizadas por meio dos sinais EXAFS, não permanecendo dúvidas sobre a transformação de fase.

Os espectros XANES da amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  são mostrados na figura 5.15. Os espectros da referências de Fe e Cu também são mostrados para fins de comparação. Note-se que a escala da abcissa foi normalizada em função da borda de absorção. Isto é, para cada borda a energia dos fótons incidentes foi subtraída da energia de borda ( $E_0$ ) de cada elemento. As energias das bordas são:  $E_0^{\text{Fe}} = 7.112$  eV,  $E_0^{\text{Co}} = 7.709$  eV,  $E_0^{\text{Cu}} = 8.979$  eV. O espectro da amostra tal como depositada possui a mesma forma do espectro da referência de Fe, tanto na borda do Fe como na do Co, o que confirma que a estrutura inicial do FeCo é bcc. A irradiação com  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> basicamente não muda a forma do espectro. As irradiações com doses mais elevadas provocam algumas alterações, mas uma transição estrutural não pode ser claramente observada. A comparação destes espectros com o da referência de Cu não mostra semelhanças pelas quais pode-se indicar se houve uma transição para a estrutura fcc. Uma possibilidade do tipo de estrutura formada seria uma mistura de fases, isto é, parte do FeCo se transforma em fcc e outra parte permanece com estrutura bcc.

A amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  tem um comportamento diferente daquele da amostra anterior, assim como havia sido observado com os sinais EXAFS.



**Fig. 5.15:** Espectros XANES na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes: [0] para a amostra tal como depositada e [1 - 5] para as amostras irradiadas. Também são mostrados os espectros das referências de Fe e Cu.

Os espectros XANES para esta amostra são mostrados na figura 5.16. Tal como nas amostras anteriores, a estrutura inicial do FeCo é bcc. As irradiações alteram a forma dos espectros, o que indica que certamente houve uma mudança de fase. Comparando os espectros com aquele da referência de Cu pode-se notar uma similaridade. Os três

picos, logo após a borda de absorção, que identificam uma estrutura fcc podem ser observados nos espectros das amostras irradiadas. Isso leva a se pensar que o FeCo sofreu a transformação estrutural de bcc para fcc observada com os dados EXAFS. Fazendo a comparação dos espectros XANES da amostra anterior vemos que a concentração de Fe tem um papel dominante sobre a transição quando a espessura de Cu é 25 Å. O Fe de certo modo impede ou retarda a transformação estrutural.

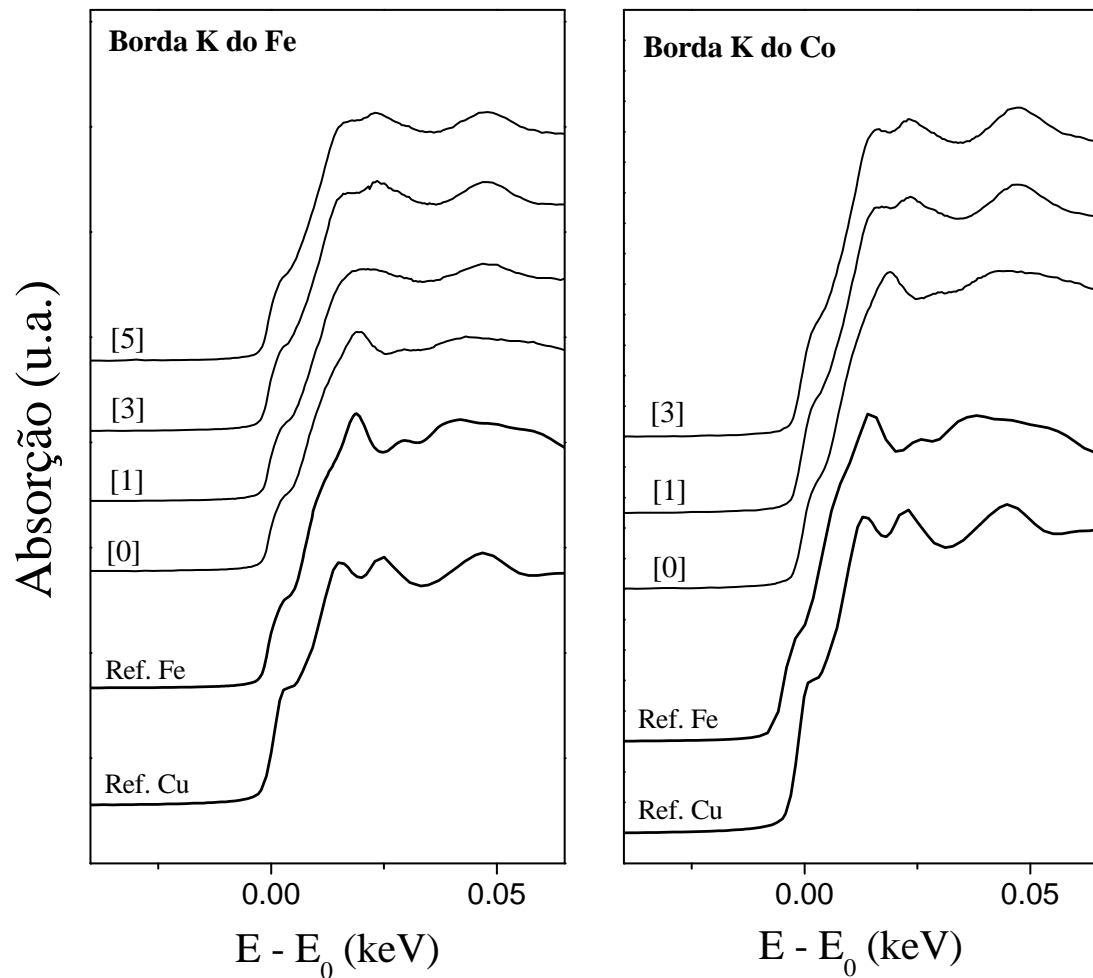
Para a amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  viu-se que poderia haver uma mistura de fases bcc/fcc após as irradiações. Isso pode ser testado através de ajustes dos espectros XANES das amostras irradiadas como uma combinação linear de dois espectros padrão. Isto é, um espectro composto de duas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ) pode ser visto como a soma de dois espectros, um sendo a fase  $\alpha$  e outro a fase  $\beta$ . Com isso é possível obter, por exemplo, a fração total de átomos de um dado tipo que estão na fase bcc (ou fcc). Sendo então  $X_A$  a fração molar de átomos  $A$  e  $X_B$  a fração molar de átomos  $B$ , nós podemos obter a fração de átomos  $A(B)$  que estão na fase  $\alpha(\beta)$  e partir daí, obter as frações das fases no sistema, bem como a composição de cada fase. Baseado na hipótese de que há conservação de matéria, as seguintes relações são válidas [80]:

$$f_\alpha = f_\alpha^A X_A + f_\beta^B X_B \quad (5.4)$$

$$X_A^\alpha = \frac{f_\alpha^A X_A}{f_\alpha^A X_A + f_\beta^B X_B} \quad (5.5)$$

Nas expressões acima,  $f_\alpha$  é a fração de fase  $\alpha$  no sistema,  $f_j^i$  é a fração de átomos  $i$  que estão na fase  $j$  e  $X_A^\alpha$  é a composição da fase  $\alpha$ .

Com o objetivo de extrair a fração de átomos de Fe que estão na fase bcc e fcc procedemos então aos ajustes dos espectros XANES. O espectro da referência de Fe foi usado como padrão de Fe no estado bcc. O espectro de Fe no estado fcc foi aquele da amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  irradiada com  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Pode-se questionar a validade e pureza do padrão de Fe fcc, uma vez que o espectro usado foi aquele de uma amostra irradiada. No entanto, queremos obter um dado sobre tendência e estamos interessados em caracterizar de forma proporcional as frações de fase contidas na amostra. Procedendo dessa maneira encontrou-se que de fato existe



**Fig. 5.16:** Espectros XANES na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes: [0] para a amostra tal como depositada e [1 - 5] para as amostras irradiadas. Também são mostrados os espectros das referências de Fe e Cu.

uma mistura de fases bcc/fcc nas amostras irradiadas da figura 5.15. Para a dose de  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, 63 % do Fe está numa fase fcc e os outros 37 % permanecem na fase bcc, confirmando que existe a mistura de fases. Para as amostras irradiadas da figura 5.16 ( $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>) temos 90 % do Fe numa fase fcc e 10 % na fase bcc. Com



esses resultados se confirma a existência de uma correlação entre a concentração de Fe e a transformação de fase observada em torno do FeCo.

### 5.3.3 Transformadas de Fourier

Fazendo-se a transformada de Fourier ( $k \rightarrow R$ ) dos sinais EXAFS obtemos uma função distribuição com picos que correspondem às várias camadas de coordenação, sendo a posição de tais picos relacionada com a distância média das camadas em relação ao sítio absorvedor. Porém, a distância correta das camadas somente é obtida após fazermos a correção devido ao deslocamento de fase produzido pelo potencial espalhador. A amplitude de tais picos está relacionada com o número de átomos na camada, o parâmetro de desordem  $\sigma^2$  e o número atômico dos átomos. Sendo assim, o módulo da transformada de Fourier é análogo a uma função distribuição radial. A expressão usada para a transformada de Fourier é dada por:

$$\tilde{\chi}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) W(k) e^{-ikR} dk. \quad (5.6)$$

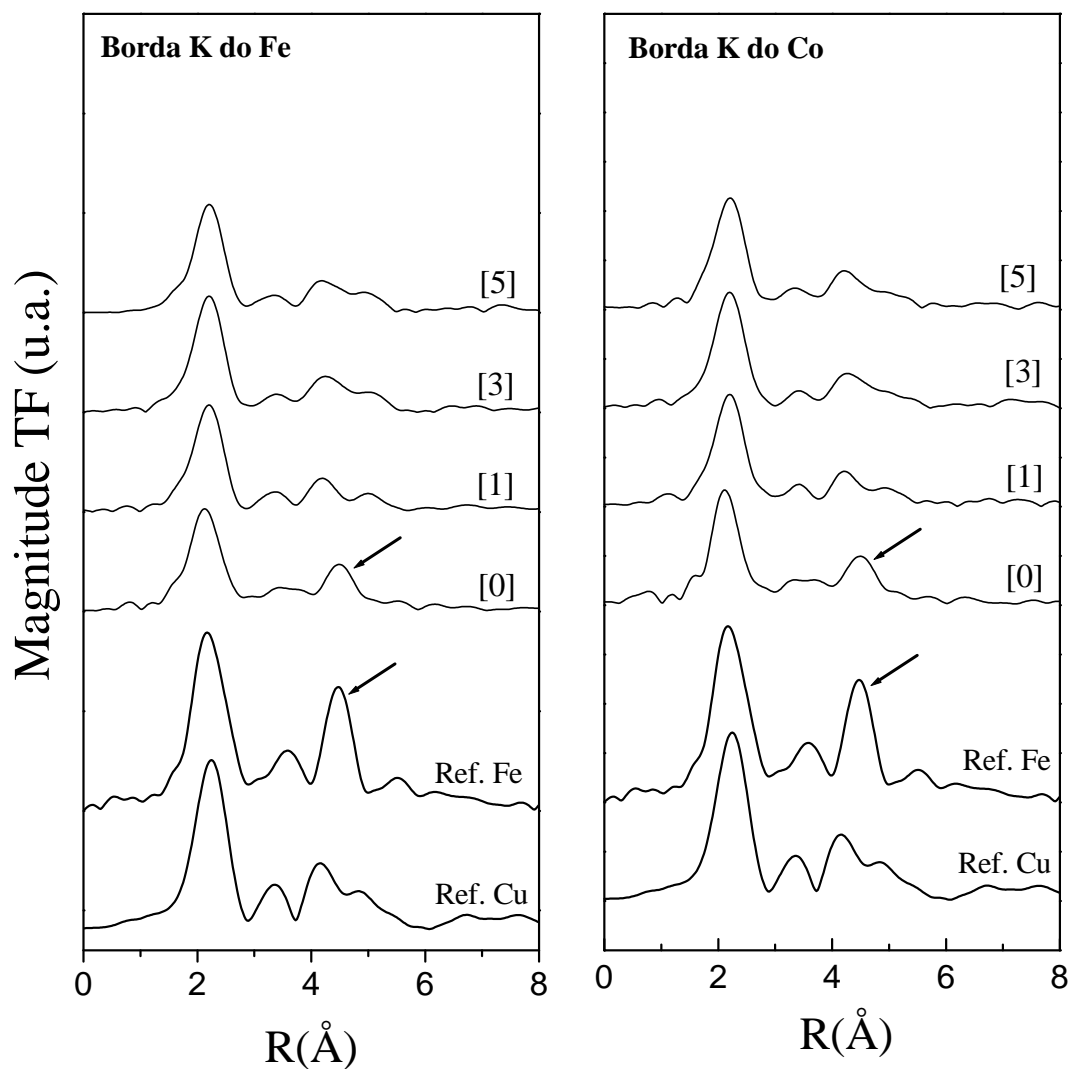
Na equação 5.6  $k_{min}$  e  $k_{max}$  delimitam o intervalo de integração do espectro EXAFS,  $W(k)$  é uma função de amortecimento, a qual garante que o espectro EXAFS se aproxime de zero nos limites de integração e  $k^n$  é o fator de peso pelo qual o espectro EXAFS é multiplicado a fim de compensar o efeito de decaimento das ondas, fazendo com que os dados tornem-se mais parecidos com ondas senoidais “monocromáticas”.

As transformadas de Fourier (TF) na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  são mostradas na figura 5.17. Como usual, também apresenta-se as TF das referências de Fe e Cu. Como mencionado no parágrafo anterior, as TF possuem picos que têm relação direta com as diversas camadas atômicas. Na figura vemos que a amostra tal como depositada tem uma função distribuição similar àquela da referência de Fe (veja as flechas na figura). A diferença fundamental está na amplitude dos picos, que é bem menor para a amostra. Isso indica que o número de vizinhos é menor na amostra e que a desordem estrutural é maior. Contudo, as curvas nas duas bordas de absorção confirmam que a estrutura inicial do FeCo é bcc. As

irradiações provocam mudanças na forma das distribuições, principalmente nos picos menores localizados após o primeiro pico. Houve um reordenamento estrutural devido aos íons incidentes. A comparação das TF das amostras irradiadas com a da referência de Cu leva-nos a concluir que o FeCo passou a ter uma estrutura fcc, o que tinha sido observado com EXAFS e XANES. O interessante a se notar é que mesmo para a dose mais baixa ( $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>), a irradiação provoca a transformação de estrutura do FeCo.

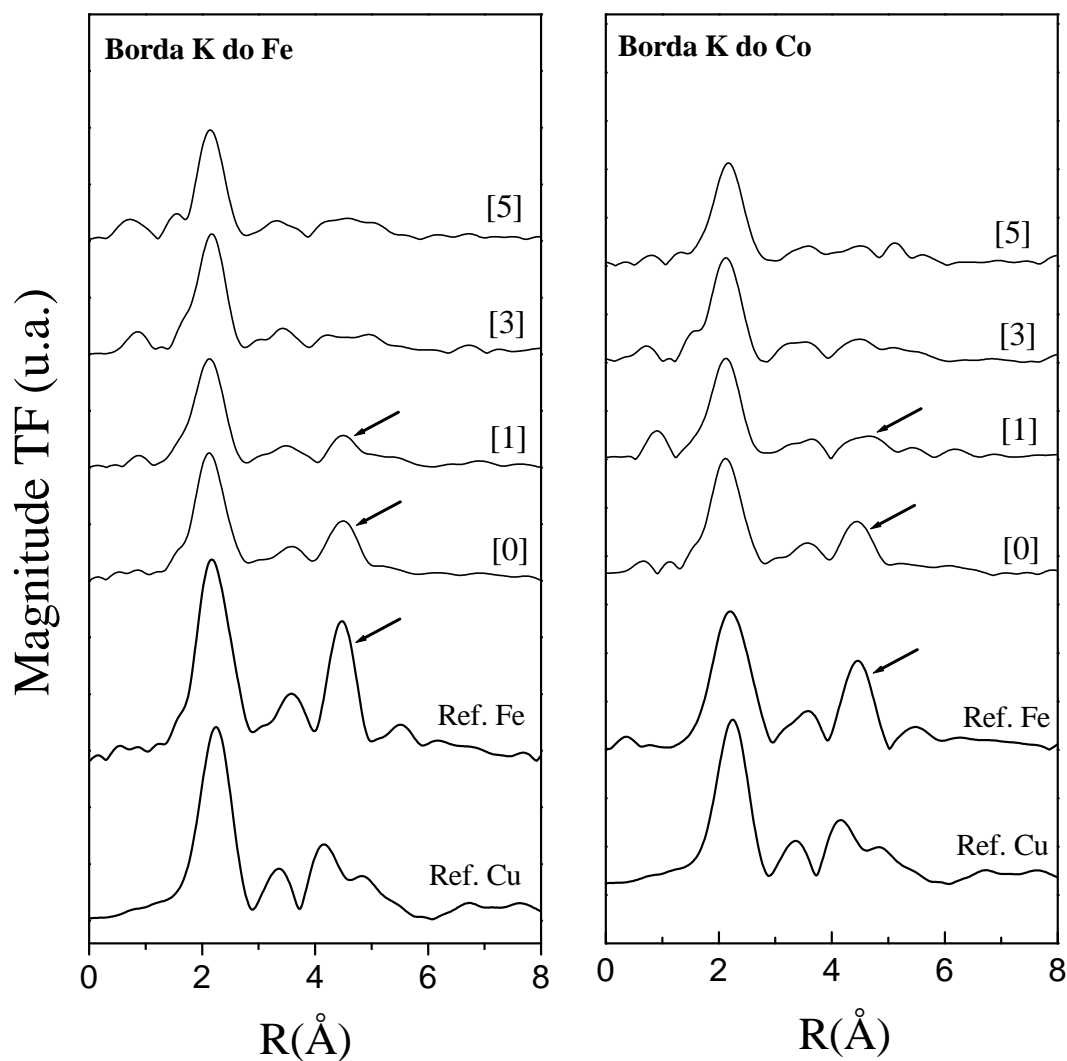
Quando a espessura do Cu é reduzida à metade ( $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$ ), o comportamento da estrutura do FeCo após as irradiações muda. As TF para esta amostra podem ser vistas na figura 5.18. Ressaltamos que as TF para a amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  foram deixadas fora da discussão pois esta tem um comportamento similar ao da amostra da figura 5.18. A partir da figura 5.18 pode-se concluir que o FeCo na amostra tal como depositada tem uma estrutura bcc (veja as flechas). Depois da primeira dose de irradiação, o pico bcc característico permanece (veja a flecha), tendo sofrido uma redução de amplitude. Com o aumento da dose a estrutura bcc fica descaracterizada, pois ocorre uma significativa mudança dos picos na região de 3 a 6 Å. Contudo, a nova estrutura de picos não corresponde a uma estrutura fcc, tampouco a uma bcc. Isso nos leva a presumir que o tipo de estrutura formada se deve a uma mistura de fases bcc e fcc, assim como foi verificado com os ajustes dos espectros XANES.

Para completar, as TF da amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  podem ser vistas na figura 5.19. As curvas mostram que o FeCo tem uma estrutura bcc na amostra tal como depositada. As irradiações induzem o mesmo tipo de transformação estrutural observado na amostra com 50 Å de Cu, isto é, uma evolução de bcc para fcc. Existe porém, uma diferença entre as distribuições na borda do Co e do Fe para a amostra irradiada com  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Parece que em torno do Co a transformação estrutural para fcc acontece mais rapidamente, sendo necessária uma dose menor. Para doses mais elevadas, as distribuições nas duas bordas se assemelham. Essa característica confirma que a transição estrutural depende da concentração de Fe quando a espessura de Cu é



**Fig. 5.17:** Transformadas de Fourier (TF) na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes: [0] para a amostra tal como depositada e [1 - 5] para as amostras irradiadas. Também são mostradas as TF das referências de Fe e Cu.

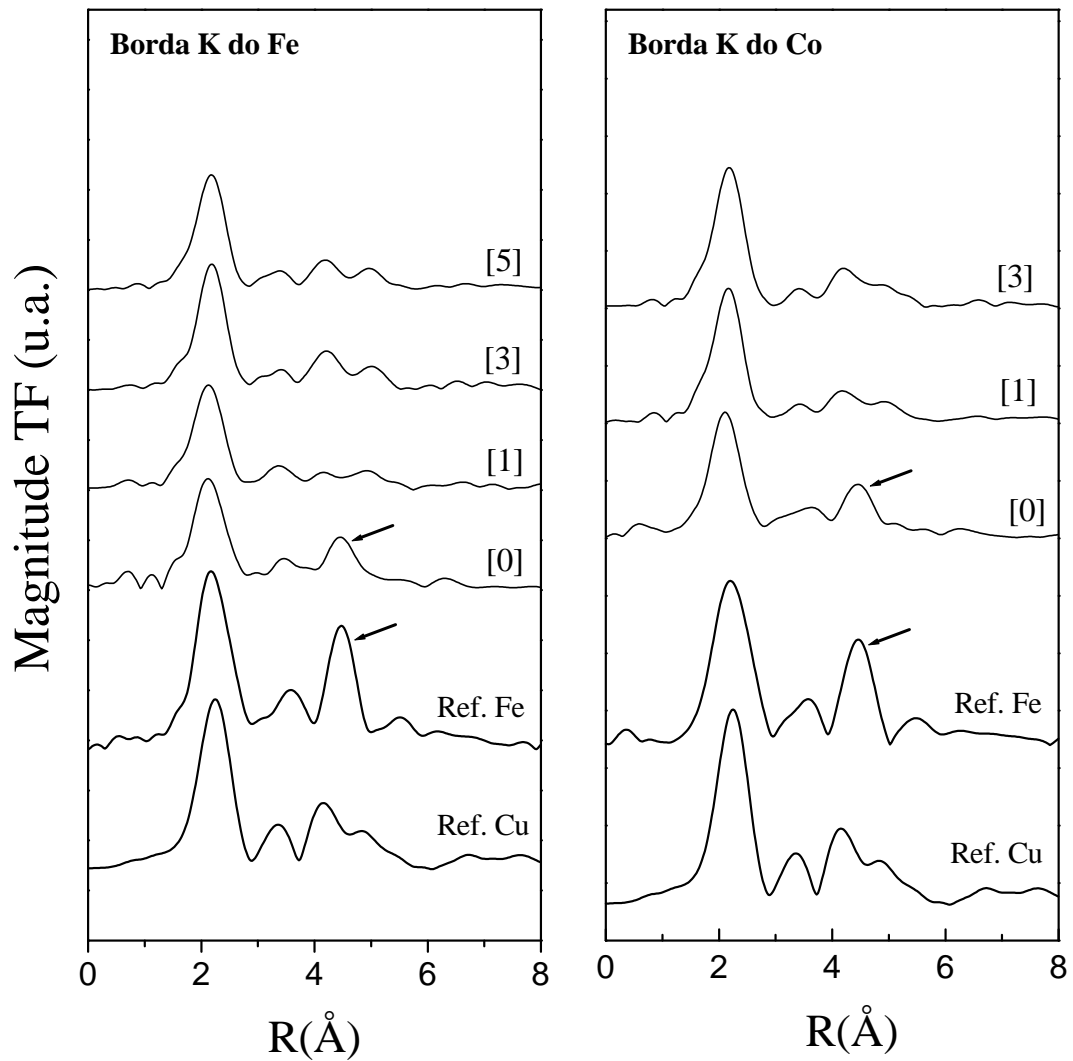
25 Å.



**Fig. 5.18:** Transformadas de Fourier (TF) na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes: [0] para a amostra tal como depositada e [1 - 5] para as amostras irradiadas. Também são mostradas as TF das referências de Fe e Cu.

### 5.3.4 Ajustes das TF

Vimos até o momento, com o auxílio dos dados de absorção, que as multicamadas de FeCo/Cu sofrem uma transição estrutural devido à irradiação com Kr. A mudança



**Fig. 5.19:** Transformadas de Fourier (TF) na borda K do Co e do Fe para amostra  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{\times 10}$  em função das doses de irradiação. As doses são indicadas pelos números nos colchetes: [0] para a amostra tal como depositada e [1 - 5] para as amostras irradiadas. Também são mostradas as TF das referências de Fe e Cu.

de estrutura acontece para o FeCo, que se transforma de bcc para fcc depois da dose de Kr apropriada. Essa transformação tem uma correlação com a concentração de Fe, em particular quando a espessura de Cu é 25 Å. Contudo, essas conclusões foram

obtidas em grande parte por meio de considerações qualitativas. Para fundamentar e corroborar essas conclusões prévias procedemos com uma análise quantitativa. Isso é feito ajustando-se um modelo teórico, coerente do ponto de vista físico, aos dados. Os ajustes de dados neste trabalho foram realizados no espaço de posição  $R$  (as TF) usando o aplicativo WINXAS [81]. A idéia é verificar o tipo e a quantidade de primeiros vizinhos em torno do Fe e do Co. Para tanto, fizemos o ajuste do primeiro pico da TF. As funções de retro-espalhamento e os deslocamentos de fase, necessários nos ajustes, foram calculados com o código FEFF (versão 6.0, ref. [73]). Dois modelos foram supostos para a estrutura do FeCo depois das irradiações <sup>2</sup>:

**Modelo 1** : Aglomerado de Fe (Co) fcc puro com o parâmetro de rede do Cu. Nesse caso existem 12 átomos de Fe (Co) na primeira esfera de coordenação, a uma distância de 2,55 Å do átomo absorvedor.

**Modelo 2** : Aglomerado de Fe (Co) fcc com parâmetro de rede do Cu, mas tendo na esfera de coordenação 6 átomos de Fe (Co) e 6 de Cu. Os dois tipos de átomos estão a 2,55 Å do átomo absorvedor.

Com esses dois modelos queremos testar as duas hipóteses levantadas anteriormente; se houve segregação do FeCo (**Modelo 1**) ou se houve mistura induzida pelo feixe de íons (**Modelo 2**).

Para o Modelo 1 quatro parâmetros ficam livres, variando durante os ajustes:  $R$ ,  $N$ ,  $\sigma$  e  $E_0$ . Além disso, impôs-se a condição  $N_{Fe} \leq 12$ , a qual é necessária para garantir uma estrutura fcc.

Para o Modelo 2 usamos as condições  $N_{Fe} + N_{Cu} \leq 12$  e  $R_{Fe} = R_{Cu}$ . Com essas condições queremos impor que a estrutura seja fcc, como foi verificado através da análise dos sinais EXAFS, dos espectros XANES e das TF. É importante ressaltar que a informação que pode ser extraída de um sinal EXAFS é limitada pela extensão no espaço  $k$  e  $R$  do sinal. O número de pontos experimentais independentes é

---

<sup>2</sup> As simulações foram feitas considerando dois conjuntos de pares de átomos: Fe-Cu e Co-Cu.

$N_{ind} = 2\Delta k\Delta R/\pi + 2$  [82], que usualmente é muito menor do que o número de dados experimentais  $N$ . O número de pontos independentes  $N_{ind}$  é também um limite superior para o número de parâmetros que podem ser ajustados ao sinal EXAFS correspondente [83]. Por esta razão, tomou-se cuidado para que o número de parâmetros livres nos ajustes jamais ultrapassasse esse valor. Os valores típicos dos parâmetros para o nosso caso são  $\Delta k \simeq 9 \text{ \AA}^{-1}$  e  $\Delta R \simeq 2 \text{ \AA}$ , o que resulta em  $N_{ind} \simeq 13$ .

Os ajustes das TF das amostras tais como depositadas foram realizados considerando uma estrutura bcc para o FeCo. A fase e a amplitude de retro-espalhamento foi calculada para a fase ordenada do FeCo. Esta fase ordenada ocorre em torno de 50 % de concentração atômica, sendo a estrutura do tipo CsCl ( $\alpha'$ ). Numa estrutura bcc o primeiro pico da TF contém as duas primeiras camadas atômicas, ou seja, o ajuste deve ser feito considerando duas distâncias. Isso ocorre porque as duas primeiras camadas de átomos estão muito próximas, o que impede a distinção em dois picos separados. Para a estrutura bcc o número de primeiros vizinhos é  $N_1 = 8$  ( $R_1 = 2,47 \text{ \AA}$ ) e o número de segundos vizinhos é  $N_2 = 6$  ( $R_2 = 2,83 \text{ \AA}$ ). O uso da fase e amplitude de retro-espalhamento de uma estrutura ordenada, sendo as amostras deste trabalho ligas desordenadas de FeCo, não tem influência nos ajustes. Isso porque o Fe e o Co têm essas funções praticamente idênticas, tornando-os indistinguíveis do ponto de vista do EXAFS.

A qualidade dos ajustes é avaliada através de um parâmetro que é minimizado durante o processo. Nos ajustes deste trabalho a expressão do parâmetro minimizado é dada por [84]:

$$(\Delta\chi)^2 = \frac{1}{\epsilon^2} \sum_{i=1}^N | \text{Dados}_i - \text{Modelo}_i |^2. \quad (5.7)$$

Na equação 5.7  $N$  é o número de pontos experimentais e  $\epsilon$  é uma estimativa do erro na medida. Em princípio, quanto menor o valor do parâmetro expresso pela equação 5.7, melhor o modelo se ajusta aos dados. Porém, podem haver casos em que o valor do parâmetro é bastante pequeno, mas os valores das variáveis oriundas do ajuste não têm sentido físico. Isso ocorre quando o ajuste encontra um mínimo local [85] no espaço

de parâmetros. Por esta razão, sempre temos que avaliar se os parâmetros obtidos são fisicamente aceitáveis.

Os valores obtidos dos ajustes para as amostras tais como depositadas na borda K do Fe e do Co estão mostrados nas tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente. Além dos valores das amostras, também são apresentados os valores para a referência de Fe, para fins de comparação. Tipicamente o valor encontrado do desvio padrão para  $N$  foi da ordem de 15 %, para  $R$  algo em torno de 0,02 Å, para  $\sigma_1^2$  de 0,0001 Å<sup>2</sup> e  $\sigma_2^2$  de 0,001 Å<sup>2</sup>. Para simplificar a notação e tornar a tabela mais inteligível, vamos usar as seguintes designações:

- [Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>(15 Å)/Cu(50 Å)]<sub>x10</sub> ⇒ A
- [Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>(15 Å)/Cu(50 Å)]<sub>x10</sub> ⇒ B
- [Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>(15 Å)/Cu(25 Å)]<sub>x10</sub> ⇒ C
- [Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>(15 Å)/Cu(25 Å)]<sub>x10</sub> ⇒ D

Os valores da tabela 5.1 (borda K do Fe) mostram que a estrutura inicial das amostras é de fato bcc, como havia sido previamente concluído. A diferença importante a ser notada é o valor inferior de primeiros vizinhos ( $N_1$  e  $N_2$ ) das amostras em comparação com a referência de Fe (*bulk*). Tal resultado é consistente com a amplitude dos sinais EXAFS das amostras, que são menores que a amplitude da referência de Fe. Além disso, a desordem estrutural, caracterizada pelos fatores de Debye-Waller ( $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ ), também tem influência na amplitude dos sinais. As distâncias de primeiros vizinhos ( $R_1$  e  $R_2$ ) são, sistematicamente, um pouco menores do aquelas da referência de Fe, indicando que o FeCo sofre uma tensão de compressão.

Os valores dos parâmetros na borda K do Co, apresentados na tabela 5.2, são parecidos com aqueles obtidos na borda K de Fe. Existem pequenas diferenças nos valores dos primeiros vizinhos, mas que estão dentro da margem de erro. Flutuações nas distribuições dos átomos, devido a variações de concentração, também podem causar tais diferenças, uma vez que as nossas ligas são desordenadas. As distâncias de



**Tab. 5.1:** Parâmetros estruturais obtidos com os ajustes das amostras tais como depositadas. As medidas se referem a **borda K do Fe**.

Amostra	$N_1$	$N_2$	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)	$\sigma_1^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_2^2$ (Å <sup>2</sup> )	$(\Delta\chi)^2$
<b>A</b>	6,0	5,5	2,46	2,81	0,0068	0,0140	0,035
<b>B</b>	6,1	4,6	2,45	2,81	0,0073	0,0112	0,066
<b>C</b>	6,0	6,0	2,46	2,81	0,0058	0,0170	0,054
<b>D</b>	6,4	6,0	2,45	2,80	0,0069	0,0134	0,047
<b>Ref. Fe</b>	8	6	2,47	2,83	...	...	...

**Tab. 5.2:** Parâmetros estruturais obtidos com os ajustes das amostras tais como depositadas. As medidas se referem a **borda K do Co**.

Amostra	$N_1$	$N_2$	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)	$\sigma_1^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_2^2$ (Å <sup>2</sup> )	$(\Delta\chi)^2$
<b>A</b>	5,6	6,0	2,45	2,82	0,0044	0,0188	0,090
<b>B</b>	5,7	6,0	2,46	2,81	0,0060	0,0161	0,120
<b>C</b>	6,1	6,0	2,46	2,82	0,0064	0,0135	0,191
<b>D</b>	6,0	6,0	2,46	2,80	0,0069	0,0142	0,240
<b>Ref. Fe</b>	8	6	2,47	2,83	...	...	...

primeiros vizinhos também indicam uma compressão, assim como no caso da borda K do Fe. Os ajustes do primeiro pico das TF para as amostras tais como depositadas mostram claramente que existem duas camadas de vizinhos contidas no pico, cujas distâncias conferem com as da referência de Fe. Com isso confirma-se que a estrutura inicial do FeCo (dentro da multicamada de FeCo/Cu) é bcc, como havia sido observado anteriormente.

Com o objetivo de aplicar os modelos 1 e 2 propostos anteriormente, fez-se ajustes nas amostras **A**, **B** e **D** após irradiação. A dose de trabalho escolhida foi a de  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, pois nesta a transformação estrutural está claramente definida. Os modelos não foram ajustados para a amostra **C** porque neste caso vimos que a transição

de estrutura acontece parcialmente, sendo a amostra constituída por uma mistura de fases bcc e fcc. Os dados resultantes dos ajustes são apresentados nas tabelas 5.3 e 5.4 para a borda K do Fe e do Co, respectivamente.

Na borda K do Fe (tabela 5.3) os resultados mostram uma tendência de adequação ao modelo 2. Lembrando, o modelo 2 supõe uma estrutura fcc em torno do Fe, mas com a esfera de coordenação composta de 6 átomos de Fe e 6 de Cu, ou seja, uma mistura a nível atômico. O parâmetro minimizado nos ajustes  $((\Delta\chi)^2)$  é sempre bem menor para o modelo 2. Um fato interessante a se ressaltar é que nos ajustes sempre se partiu de 6 átomos de Fe e 6 de Cu, chegando ao final do processo com valores estáveis da ordem de 7 átomos de Cu e 2 de Fe. O número mais elevado de átomos de Cu reflete, de certo modo, a relação entre concentrações, sendo a concentração de Cu mais alta nas multicamadas. Outra característica importante é a distância de primeiros vizinhos, que fica bastante próxima do valor para o Cu fcc (2,55 Å).

**Tab. 5.3:** Parâmetros estruturais obtidos com os ajustes das amostras irradiadas com  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. As medidas se referem a **borda K do Fe**.

Amostra	Modelo	$N_{Fe-Fe}$	$N_{Fe-Cu}$	$R$ (Å)	$\sigma_{Fe-Fe}^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_{Fe-Cu}^2$ (Å <sup>2</sup> )	$(\Delta\chi)^2$
<b>A</b>	(1)	5,5	...	2,54	0,0058	...	0,260
	(2)	1,3	7,6	2,53	0,0145	0,009	0,074
<b>B</b>	(1)	5,4	...	2,54	0,006	...	0,300
	(2)	2,3	6,0	2,53	0,0130	0,0083	0,153
<b>D</b>	(1)	5,4	...	2,52	0,0054	...	0,443
	(2)	1,8	7,0	2,51	0,0144	0,0083	0,270

Na tabela 5.4 são mostrados os dados obtidos na borda K do Co. De modo geral, os ajustes na borda do Co mostram a mesma tendência daquela do Fe, ou seja, o modelo 2 se adapta melhor aos dados. Neste caso porém, as diferenças em  $(\Delta\chi)^2$  não são tão pronunciadas como no caso do Fe. A distância de primeiros vizinhos está mais comprimida do que aquela da borda do Fe. Mesmo havendo pequenas diferenças,

**Tab. 5.4:** Parâmetros estruturais obtidos com os ajustes das amostras irradiadas com  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. As medidas se referem a **borda K do Co**.

Amostra	Modelo	$N_{Co-Co}$	$N_{Co-Cu}$	$R$ (Å)	$\sigma_{Co-Co}^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_{Co-Cu}^2$ (Å <sup>2</sup> )	$(\Delta\chi)^2$
A	(1)	6,5	...	2,53	0,0075	...	0,130
	(2)	1,2	8,0	2,52	0,0106	0,010	0,090
B	(1)	6,2	...	2,53	0,0065	...	0,140
	(2)	2,8	5,2	2,52	0,0084	0,0083	0,104
D	(1)	6,5	...	2,51	0,0072	...	0,220
	(2)	2,5	6,0	2,50	0,0091	0,0093	0,108

estes ajustes também apontam para uma possível mistura entre os elementos, com a conseqüente formação de uma solução sólida Fe-Co-Cu.

### 5.3.5 Discussão XAS

As medidas de absorção de raios-X revelaram que a multicamada de FeCo/Cu sofre uma transição estrutural induzida pelos íons de Kr. Especificamente, o ambiente estrutural em torno do FeCo parte de bcc, na amostra tal como depositada, e se transforma em fcc quando submetido à dose de irradiação adequada. A estrutura bcc para a amostra tal como depositada é aquela prevista no diagrama de fases (fases de equilíbrio) da liga FeCo, a qual abrange uma faixa de concentração de Fe de 0 a 80 %. Nessa faixa não há indicação de uma possível fase fcc pura do FeCo, por exemplo formando aglomerados de FeCo fcc dentro da matriz de Cu. Por outro lado, tanto o Fe como o Co são imiscíveis com o Cu, isto é, o Fe e o Co têm um calor de mistura  $\Delta H_m$  positivo em relação ao Cu. Isso quer dizer que estes elementos não apresentam uma tendência para formação de liga. Daí surge a questão central deste trabalho: (i) ocorre a formação de liga entre os elementos? ou (ii) o FeCo segrega adquirindo uma estrutura fcc imposta pelo Cu?

Além dos elementos serem imiscíveis, a energia dos íons incidentes de Kr (600

keV) não favorece a formação de liga. A perda de energia dos íons no material se dá principalmente por meio de processos eletrônicos ( $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ ), sendo que a eficiência da mistura induzida por íons é diretamente proporcional à perda de energia nuclear, a qual é bastante reduzida nesta faixa de energia. No entanto, apesar da indicação desses fatores conhecidos *a priori*, houve a transição bcc  $\rightarrow$  fcc em torno do FeCo após irradiação. Essa transformação, como vimos, é dependente da espessura do Cu e da concentração de Fe [86]. Os resultados dos ajustes levam a dizer que ocorre a formação de uma mistura entre os elementos Fe, Co e Cu, formando assim uma solução sólida fcc com um parâmetro de rede próximo ao do Cu. Todavia, não pode-se excluir completamente a possibilidade da formação de pequenas partículas de FeCo com estrutura fcc, além da mistura.

A formação de uma solução sólida fcc pode ser entendida por meio de um processo altamente fora do equilíbrio, que é desencadeado pela colisão atômica entre um íon incidente de Kr e um átomo do filme. Quando um íon de 600 keV atinge um átomo da multicamada, por exemplo um átomo de Fe ou Co, a ligação Fe-Co é rompida e o átomo que sofreu o impacto é deslocado para vários sítios de rede adiante. Como vimos no Capítulo 2, o intervalo de tempo da fase de relaxação de uma cascata de colisões é extremamente curto ( $\sim 10^{-10}$  s), impedindo que o átomo deslocado retorne para uma posição de menor energia livre, mesmo que a entalpia de mistura para a formação do novo ambiente seja positiva ( $\Delta H_m > 0$ ). A ligação entre átomos (Ex.: Fe-Co) é facilmente rompida porque tal energia é muito menor ( $E_L \sim 20$  eV) do que aquela que o íon incidente possui. Com isso, é de se esperar que o Fe e/ou o Co possam ser misturados com Cu.

Quando a espessura de Cu é 50 Å, temos um total de 77 % de Cu na multicamada. Nesse caso, os átomos de Fe e Co, que estão presentes numa concentração bem mais baixa, se misturam com a matriz de Cu, adquirindo a estrutura e o parâmetro de rede do elemento constituinte dominante, o Cu. A energia necessária para vencer a barreira energética imposta pela entalpia vem do próprio processo de irradiação e do excesso de energia livre de interface contido na multicamada, no estado inicial. Com

isso ocorre a formação de uma solução sólida fcc rica em Cu.

Quando a espessura de Cu é 25 Å existe um total de 62 % de Cu na multicamada, estando por consequência os átomos de Fe e Co numa concentração relativa mais alta. Nesse caso, a mistura não ocorre tão facilmente, tendo ela uma forte dependência com a concentração de Fe. A transformação acontece quando há menos Fe (30 %), sendo que para 70 % de Fe houve apenas uma transformação parcial. Essa diferença de comportamento pode ser explicada em termos das entalpias de mistura ( $\Delta H_m$ ) para o Co-Cu e o Fe-Cu. A entalpia de mistura para o Co-Cu é quase a metade do que aquela do Fe-Cu, sendo +10 KJ/mol e +19 KJ/mol, respectivamente [87, 88]. Isso mostra que o Co pode se misturar e formar liga de maneira mais fácil ao Cu do que o Fe. Comparando estes valores com os resultados deste trabalho, observa-se que é possível explicar o retardo na transformação de fase nas amostras com maior teor de Fe através de argumentos termodinâmicos. Quando há maior concentração de Fe, fica mais custoso, do ponto de vista energético, formar uma solução sólida entre os três elementos. No caso inverso, quando há maior concentração de Co, é necessária menos energia para a formação da liga.

O uso do fator termodinâmico para explicar a transformação de fase se justifica uma vez que todos os outros parâmetros permanecem praticamente os mesmos. Com a diminuição da espessura do Cu há um aumento natural na concentração de Fe. De certa forma, o efeito da entalpia de mistura do Fe-Cu é de retardar a transformação ou mistura entre elementos. Tal efeito foi discutido em experimentos de *ball milling* com os elementos Fe, Co e Cu (refs. [28, 29]). Nesses trabalhos obteve-se uma liga ternária de Fe-Co-Cu, mas o processo se dá em duas etapas, primeiro o Co se mistura com o Cu, restando o Fe separado. Numa segunda etapa, após um grande tempo de moagem, o Fe se mistura ao Cu. Até onde nós temos conhecimento, essa foi a primeira vez que se realizou um experimento para obter uma liga ternária de Fe-Co-Cu através de irradiação iônica.

## 5.4 Medidas Magnéticas

Nesta seção serão apresentadas algumas medidas magnéticas referentes às amostras estudadas por meio das técnicas de raios-X. Com estas medidas pretende-se complementar a análise feita com os dados estruturais.

As medidas de magnetização versus campo aplicado ( $M \times H$ ), para as amostras estudadas neste trabalho, estão mostradas na figura 5.20. Com o objetivo de simplificar a análise, são mostradas apenas os laços de histerese das amostras tais como depositadas e aquelas irradiadas com  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Estas curvas são as mais significativas e representam bem os efeitos causados pela irradiação. As curvas visualizadas na figura foram obtidas num magnetômetro AGFM, cujo princípio de funcionamento está descrito no Capítulo 3. Os valores da magnetização de saturação ( $M_s$ ) foram calibrados com medidas feitas no SQUID. Isso porque num AGFM o sinal-resposta obtido é muito sensível à distribuição de massa na haste do porta-amostra, sendo portanto o AGFM impreciso para obter valores absolutos.

A característica mais relevante das curvas, para a presente discussão, é a magnetização de saturação ( $M_s$ ). A magnetização de saturação, da mesma forma que a temperatura de Curie, é uma propriedade intrínseca do material e não depende da forma dos grãos magnéticos [89]. O tamanho de grão também não influencia a magnetização de saturação, a não ser para grãos extremamente pequenos, contendo em média 20-30 átomos [90]. Sendo assim,  $M_s$  pode ser usado como um parâmetro para inferir sobre a questão da mistura atômica dos elementos. Isto é, uma mudança significativa em  $M_s$  é uma indicação de que o material magnético sofreu algum tipo de transformação em seu ambiente químico.

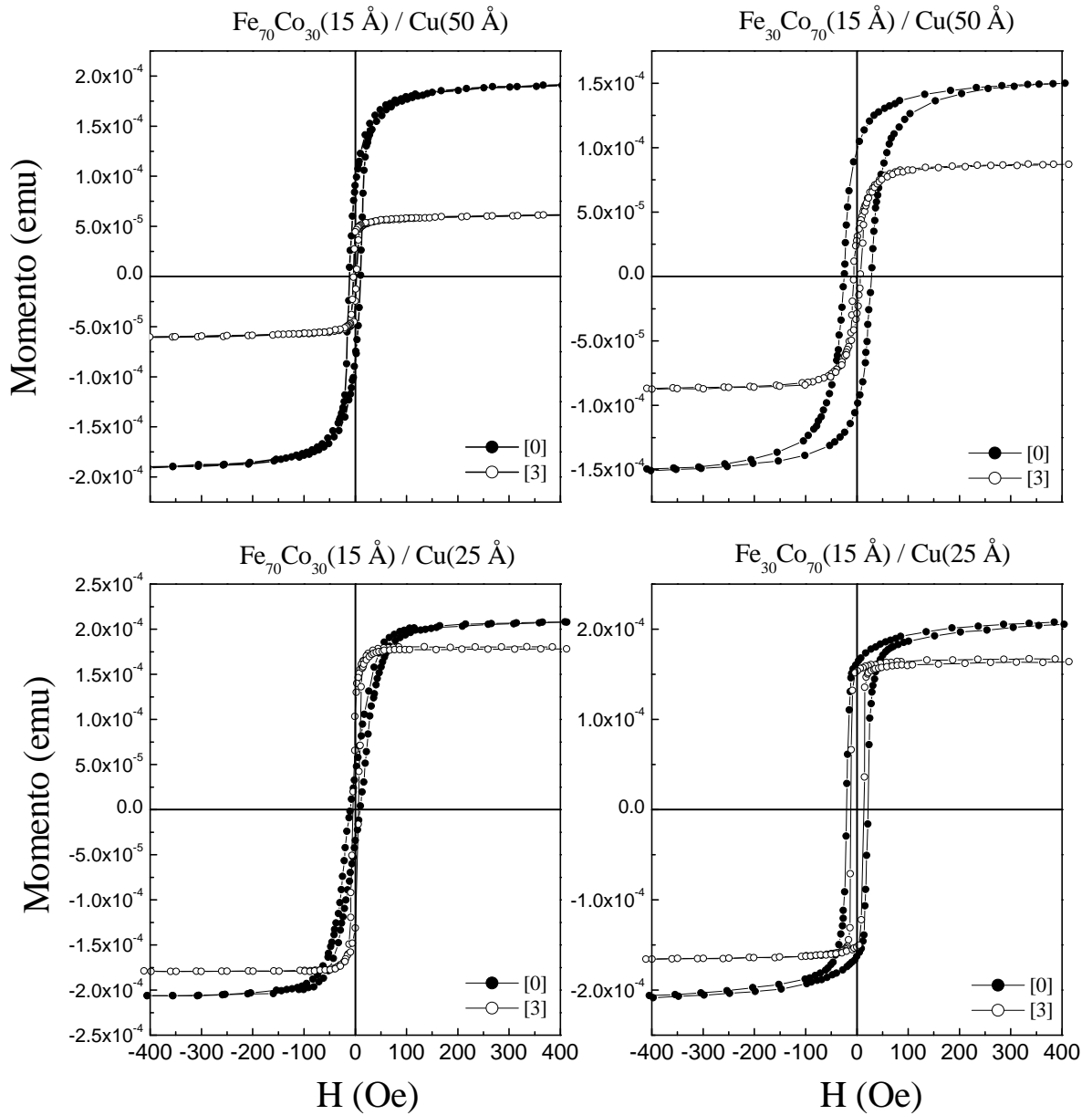
Os laços de histerese da figura 5.20 mostram que ocorre uma redução bastante significativa de  $M_s$  após a irradiação, quando a espessura de Cu é 50 Å. Este efeito é mais forte para a amostra com 70 % de Fe. De fato, a redução de  $M_s$  chega a 70 % no caso da amostra com maior concentração de Fe, e 43 % para a amostra com concentração menor. Diminuições tão expressivas em  $M_s$  podem ser atribuídas a uma

mudança estrutural do FeCo, como por exemplo a dissolução dos átomos de Fe e Co dentro da rede de Cu, formando uma solução sólida de Fe-Co-Cu. Ligas ternárias de Fe-Co-Cu já foram obtidas por outros grupos de pesquisa com experimentos de *ball milling*, inclusive com características magnéticas similares [91,92]. Porém, vale a pena chamar a atenção que esta liga ternária parece ter sido obtida pela primeira vez com irradiação iônica, uma vez que não encontramos na literatura nenhuma referência reportando algo sobre irradiação em multicamadas de FeCo/Cu.

No caso das amostras com 25 Å de Cu, a redução de  $M_s$  não é tão considerável. A irradiação provoca uma pequena diminuição em  $M_s$ : diminuição de aproximadamente 15 % para a amostra com 70 % de Fe e 20 % para a amostra com menor concentração de Fe. Tal diminuição em  $M_s$  pode ser devido a um certo grau de desordem induzido nas camadas externas dos grãos de FeCo, reduzindo assim  $M_s$ . Mesmo com a pequena redução da magnetização de saturação, observou-se uma transformação estrutural completa em torno do FeCo para a amostra com menor concentração de Fe. Tal fato indica que a irradiação induziu uma transição de estrutura que foi mediada pelo Cu, isto é, o Cu impôs sua estrutura fcc ao FeCo que permaneceu quase puro, sem se misturar ao Cu.

Os efeitos da irradiação na anisotropia magnética, caracterizados pela variação de  $H_c$ , e sobre as interações magnéticas ( $M_r/M_s$ ) estão resumidos na tabela 5.5. Vemos nesta tabela que a irradiação reduz a anisotropia para todas as amostras, pois o campo coercivo diminui para todas elas. Isso se deve, muito provavelmente, à quebra da estrutura de multicamadas pela irradiação, reduzindo assim o tamanho dos grãos magnéticos e, por conseqüência, a anisotropia de forma. A irradiação também promove uma melhora na ordem ou acoplamento ferromagnético, o que pode ser visualizado pelo aumento na razão entre a magnetização remanente e de saturação. Porém, a amostra Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>(15 Å)/Cu(50 Å) não segue essa mesma tendência, apresentando o efeito contrário, em que  $M_r/M_s$  diminui para a metade do valor inicial.

As medidas de  $M \times T$  das amostras analisadas anteriormente são apresentadas nas figuras 5.21 e 5.22. Na figura 5.21 são mostradas as curvas FC/ZFC das amos-



**Fig. 5.20:** Curvas de magnetização versus campo aplicado. As amostras estão identificadas com [0] para tal como depositada e [3] para aquelas irradiadas com  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. O campo magnético foi aplicado paralelo ao plano do filme.

tras com maior concentração de Fe ( $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}/\text{Cu}$ ). Nota-se que a amostra tal como depositada, para as duas espessuras de Cu, tem um comportamento que é típico de



**Tab. 5.5:** Parâmetros magnéticos obtidos dos laços de histerese das amostras tais como depositadas ([0]) e irradiadas com  $3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> ([3]).  $H_c$  designa campo coercivo e  $M_r/M_s$  a razão entre magnetização remanente e de saturação. As medidas foram feitas em temperatura ambiente.

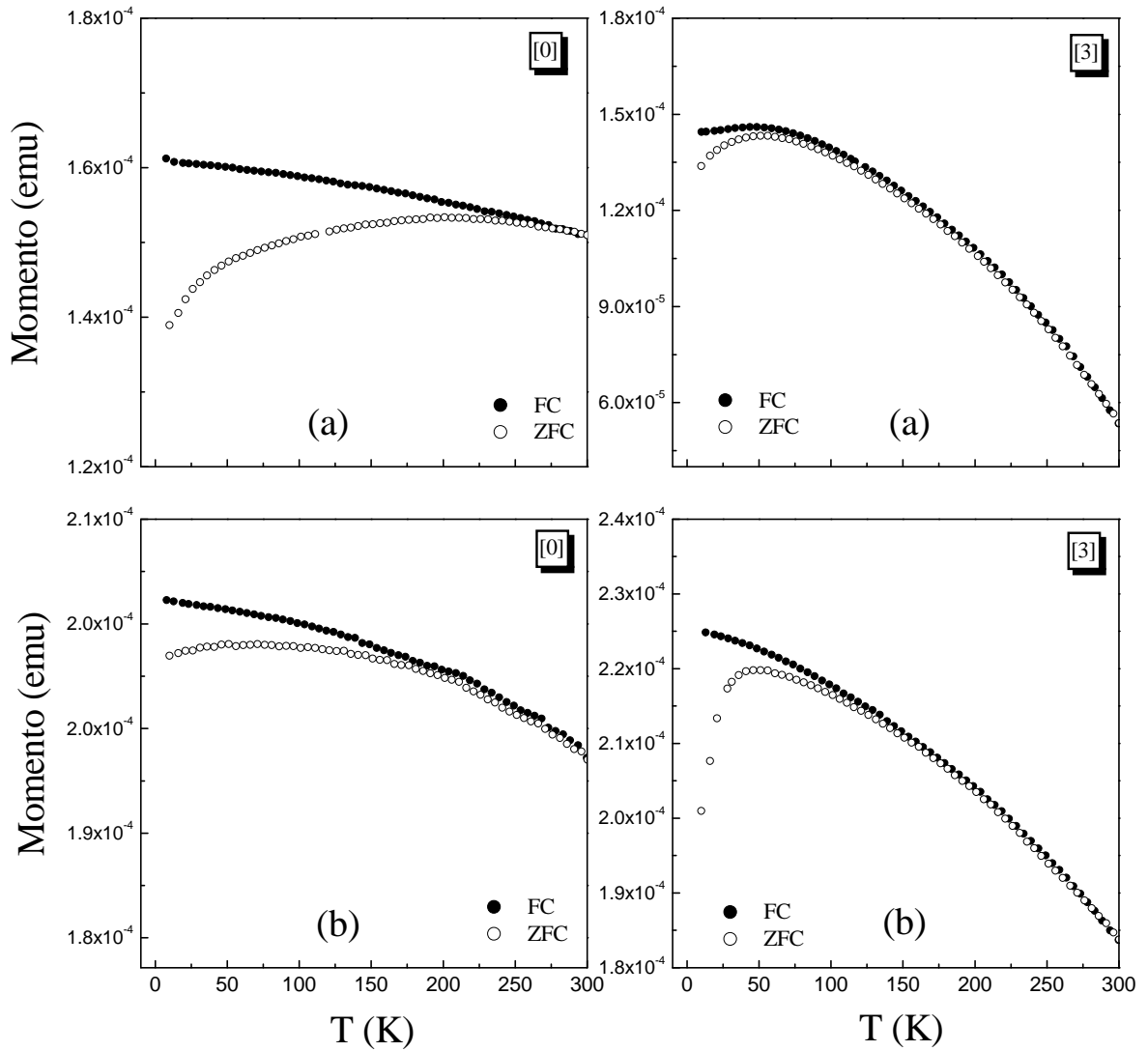
Amostra	$M_r/M_s$		$H_c$ (Oe)	
	[0]	[3]	[0]	[3]
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub> (15 Å)/Cu(50 Å)	0,47	0,91	11	3
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub> (15 Å)/Cu(50 Å)	0,63	0,32	26	6
Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub> (15 Å)/Cu(25 Å)	0,19	0,62	10	5
Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub> (15 Å)/Cu(25 Å)	0,76	0,94	21	12

filmes magnéticos contínuos ou de grandes grãos acoplados ferromagneticamente. Isso é caracterizado pela pequena variação das curvas com a temperatura e por uma temperatura de Curie que tem um valor bem acima de 300 K. Uma outra característica que pode ajudar a entender o comportamento da magnetização das amostras é a temperatura de bloqueio  $T_b$ . Essa temperatura indica quando a partícula magnética fica bloqueada, ou seja, abaixo de  $T_b$  a magnetização da partícula assume uma direção fixa. A temperatura de bloqueio, derivada para partículas superparamagnéticas, é dada pela seguinte relação [93]:

$$T_b = \frac{KV}{25k_B}, \quad (5.8)$$

onde  $K$  é a constante de anisotropia,  $V$  o volume da partícula e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A temperatura de bloqueio é aquela onde as curvas FC e ZFC se separam uma da outra. A partir disso vemos que os valores de  $T_b$  são da ordem de 250 e 200 K para as amostras com 50 e 25 Å de Cu, respectivamente. Isto quer dizer que os grãos já ficam bloqueados mesmo para temperaturas elevadas, o que nos leva a concluir que os grãos constituintes dos filmes têm um tamanho elevado.

Após a irradiação, a forma das curvas evolui, principalmente para o caso em que há 50 Å de Cu. Nota-se, neste caso, que a magnetização varia bastante com

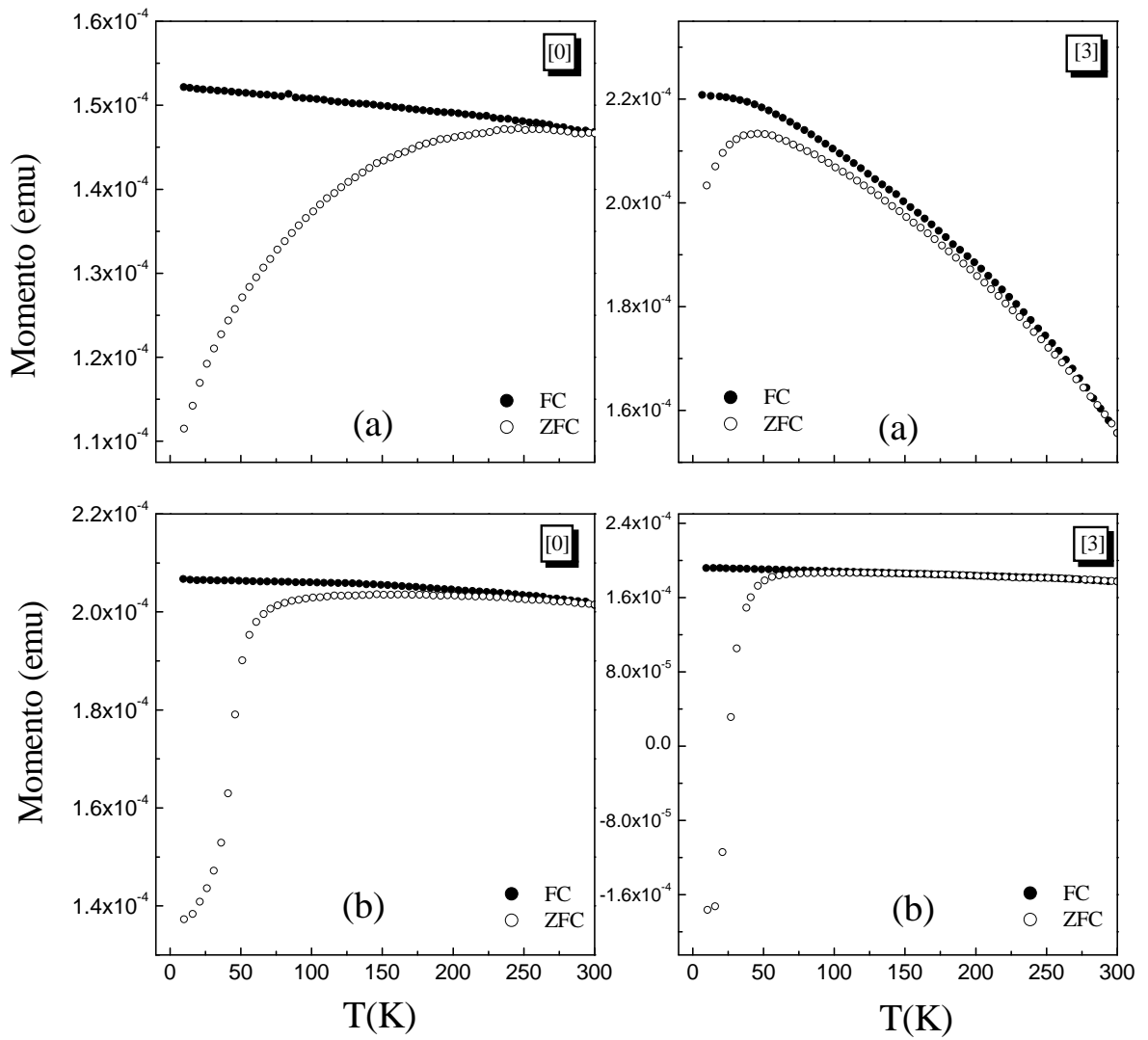


**Fig. 5.21:** Curvas de magnetização versus temperatura (FC/ZFC). As amostras estão identificadas da seguinte forma: (a) para  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})$  e (b) para  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})$ . As amostras tais como depositadas estão sinalizadas com [0] e as irradiadas com  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> com [3]. O campo magnético aplicado foi 100 Oe, paralelo ao plano do filme.

a temperatura, sendo que a temperatura de Curie diminui consideravelmente. Além disso, a temperatura de bloqueio diminui para um valor próximo a 50 K quando há 50 Å

de Cu, indicando que houve uma considerável redução do tamanho de grão magnético. Essas duas características são compatíveis com uma dissolução do FeCo dentro da rede de Cu. No caso de 25 Å de Cu, as curvas não sofrem uma mudança tão acentuada, mas de fato pode-se verificar que ocorre uma diminuição do tamanho de grão.

A figura 5.22 mostra as curvas FC/ZFC das amostras com menor concentração de Fe ( $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ ). Vemos que no caso da amostra com 50 Å de Cu temos curvas que indicam novamente um filme contínuo ou formado por grandes grãos acoplados no estado inicial. A temperatura de Curie é alta (bem acima de 300 K), assim como a temperatura de bloqueio ( $T_b \approx 250$  K). A irradiação reduz significativamente a temperatura de Curie e também a temperatura de bloqueio, características que são compatíveis com a idéia de mistura atômica. Quando a espessura de Cu é 25 Å a forma geral das curvas não muda muito antes e após a irradiação. Todavia, nota-se que há uma redução do tamanho de grão devido à irradiação. Além disso, pode-se dizer que a distribuição de tamanhos de grão no caso de 25 Å de Cu é muito mais estreita do que aquela da amostra com 50 Å.



**Fig. 5.22:** Curvas de magnetização versus temperatura (FC/ZFC). As amostras estão identificadas da seguinte forma: (a) para  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})$  e (b) para  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})$ . As amostras tais como depositadas estão sinalizadas com [0] e as irradiadas com  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> com [3]. O campo magnético aplicado foi 100 Oe, paralelo ao plano do filme.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Estudou-se nesta tese os efeitos da irradiação iônica com  $\text{Kr}^+$  em multicamadas de  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}/\text{Cu}$ . A energia de irradiação foi de 600 keV com uma densidade de corrente do feixe de  $100 \text{ nA/cm}^2$ , em temperatura ambiente. Tal energia garante que os íons atravessem todo o filme, alojando-se, ao final da trajetória, no substrato e a baixa corrente garante que não ocorra elevação de temperatura durante a irradiação. As doses de trabalho variaram de  $1 \times 10^{15}$  até  $5 \times 10^{15}$  ions/ $\text{cm}^2$ .

Os padrões de difração de raios-X mostraram que as amostras tais como depositadas têm uma baixa ordem cristalina, independentemente da espessura de Cu e da concentração de Fe. Apenas um pico de difração foi detectado no intervalo de medida, que é referente ao Cu(111). Isso mostra que existe uma tendência de crescimento preferencial (textura) do Cu na direção  $\langle 111 \rangle$ , ou seja, o Cu tende a se empilhar no seu plano mais denso para minimizar a energia livre do sistema. O tamanho médio dos grãos de Cu, calculado com a equação de Scherrer, está em torno de  $50 \text{ \AA}$ . Esse tamanho bastante reduzido se reflete na grande largura do pico de Cu(111). Não foi possível detectar o pico (110) do FeCo, o que se deve provavelmente a baixa quantidade de material e a proximidade com o pico (111) do Cu.

As irradiações induzem um grande aumento na intensidade do pico (111) do Cu, ao mesmo tempo que a largura diminui de maneira bastante significativa. Esses dois efeitos combinados indicam que houve a melhora da ordem cristalina e o aumento de tamanho de grão. De fato, o tamanho dos grãos de Cu cresce de  $50 \text{ \AA}$  na amostra tal como depositada até algo em torno a  $250 \text{ \AA}$  após a dose mais elevada. A irradiação também desloca a posição do pico (111) de Cu para valores menores (em  $2\theta$ ),

aproximando-se do valor para uma amostra policristalina de Cu. Isso mostra a redução de tensão (*stress*) que a irradiação provoca no Cu. A tensão inicial no Cu depende da espessura, havendo uma tensão de compressão maior para as amostras com menor espessura de Cu (25 Å). Após as irradiações também torna-se possível a detecção do pico (200) do Cu. Porém, a relação de intensidade deste último com o pico (111) ainda fica abaixo do esperado para uma amostra sem efeitos de textura.

Uma indicação da presença do pico (110) do FeCo, após as irradiações, somente é visualizada para uma amostra, aquela com 25 Å de Cu e 70 % de concentração de Fe. Neste caso, surge um “ombro” no lado direito do pico (111) de Cu. Esta assimetria é devido ao pico (110) do FeCo bcc. Isso mostra que a concentração de Fe assume um papel importante na evolução estrutural das multicamadas quando a espessura de Cu é de 25 Å. Quando se acompanha a evolução do parâmetro de rede do Cu com a dose, vê-se que há uma clara correlação com a concentração de Fe. Nas amostras com mais Fe, o Cu atinge o valor de volume (*bulk*) para o parâmetro de rede, enquanto que para as amostras com menos Fe o valor de volume não é atingido. Isso pode ser devido a incorporação de Co na rede de Cu, que efetivamente diminui o volume da célula unitária de Cu, pois o tamanho do átomo de Co é menor do que o do Cu.

As medidas de refletividade de raios-X mostraram que de fato as amostras tais como depositadas formaram uma estrutura periódica de camadas, isto é, uma multicamada. Essa conclusão é obtida através da presença do pico de Bragg de primeira ordem nas curvas, além das tradicionais franjas de Kiessig. Tal pico tem origem na interferência construtiva das ondas refletidas nas diversas interfaces das bicamadas de FeCo/Cu. As franjas de Kiessig desaparecem acima de  $2\theta = 3.0^\circ$ , assim como também não ocorre um pico de Bragg de ordem mais alta. Tais características indicam que a rugosidade de interface das multicamadas é bastante elevada. O fato de as multicamadas apresentarem uma alta rugosidade inicial deve estar relacionado com o processo de crescimento do filme nos substratos de Si/SiO<sub>2</sub>. A primeira camada a ser crescida no substrato é de Cu, o qual tende a crescer em forma de ilhas 3D ao invés de crescer

plano por plano. Com isso, se fazem necessárias várias camadas de Cu e FeCo até que a superfície do substrato fique totalmente recoberta. Naturalmente, isso se reflete num aumento de rugosidade.

As irradiações provocam a destruição da estrutura periódica de camadas, fato que pode ser concluído do desaparecimento do pico de Bragg de primeira ordem das curvas de refletividade. Após as irradiações, as curvas apresentam apenas franjas de Kiessig. Estas franjas se originam da interferência das ondas refletidas no substrato e na superfície do filme (interface ar-filme). Isto é, depois das irradiações permanece um filme contínuo depositado no substrato. Isso mostra que a irradiação induziu uma mistura entre os elementos ou a segregação do FeCo, formando aglomerados dentro de uma matriz de Cu. A distinção entre essas duas hipóteses não pode ser feita através das medidas de refletividade.

Para investigar a ordem local em torno dos átomos de Fe e Co e para verificar se houve mistura entre os elementos, tivemos que nos valer dos dados de absorção de raios-X. Eles mostraram que o FeCo nas amostras tais como depositadas tem estrutura bcc, o que está de acordo com o diagrama de fases de equilíbrio do FeCo. A conclusão sobre o tipo de estrutura do FeCo é facilmente obtida pela comparação dos espectros XANES e/ou dos sinais EXAFS das amostras com aqueles da referência de Fe. A diferença que foi possível identificar entre as curvas das amostras e da referência de Fe diz respeito à amplitude dos sinais, a qual é menor para os filmes. Isso se deve aos defeitos estruturais nos filmes oriundos do processo de crescimento. Além disso, pode haver uma diminuição de amplitude do sinal do Fe ou Co pelo fato que uma certa parte desses átomos se localizarem na interface com o Cu, isto é, os átomos de Fe e Co na interface têm vizinhos diferentes. É importante ressaltar que tanto em torno do Fe como em torno do Co a estrutura é bcc, mostrando que a liga de FeCo como um todo tem estrutura bcc. A confirmação quantitativa dessa estrutura foi obtida através dos ajustes do primeiro pico da transformada de Fourier. Os ajustes resultam em duas distâncias, para as primeiras duas camadas de vizinhos, que são coerentes com uma

estrutura bcc.

A irradiação tem um efeito bastante forte na estrutura em torno do FeCo. Observa-se uma transformação de estrutura, de bcc para as amostras tais como depositadas para fcc nas amostras irradiadas. A conclusão sobre a estrutura fcc pôde ser obtida através da comparação dos sinais EXAFS e dos espectros XANES das amostras com aqueles da referência de Cu. As principais características peculiares de uma estrutura fcc puderam ser observadas nas curvas das amostras irradiadas. A transição estrutural depende da concentração de Fe, sendo que as amostras com maior percentual de Fe têm uma dinâmica mais lenta no que diz respeito à transformação. Na verdade, a amostra com 70 % de Fe e espessura de Cu de 25 Å, apresenta apenas uma transformação parcial, restando parte do Fe com estrutura bcc. Um ajuste do espectro XANES desta amostra como uma combinação linear de um espectro bcc e outro fcc, mostra que mesmo com a dose mais alta, ainda 33 % de Fe permanece num ambiente bcc. Nas amostras com 50 Å de Cu a transição estrutural ocorre independentemente da concentração de Fe.

A questão sobre o tipo de átomos que fazem parte dessa nova fase fcc foi investigada através de ajustes ao primeiro pico das transformadas de Fourier, supondo dois modelos teóricos de configuração atômica. Foram testados os seguintes modelos: o primeiro deles supõe um aglomerado de Fe ou Co com estrutura fcc, tendo 12 primeiros vizinhos de Fe ou Co; o outro modelo supõe uma estrutura fcc mas com a diferença de que os 12 primeiros vizinhos são compostos por 6 átomos de Fe (ou Co) e 6 de Cu. Com o primeiro modelo se testou a hipótese de o FeCo formar aglomerados fcc puros dentro da matriz de Cu. Com o segundo modelo se testou a hipótese da formação de uma mistura atômica entre os elementos. Os resultados dos ajustes apontam na direção de formação de uma mistura atômica entre Fe, Co e Cu. Isto é, a irradiação induz uma mistura entre os elementos, mesmo sendo eles imiscíveis.

O processo pelo qual pode ocorrer a mistura entre os elementos pode ser entendido da seguinte maneira. Quando um íon incidente de Kr, altamente energético, atinge um átomo do filme, este último é deslocado vários sítios de rede de distância de



sua posição original. No percurso, este átomo recuado pode colidir com outros átomos, os quais são igualmente deslocados, criando-se a cascata de colisões atômicas. Dentro do volume englobado por esta cascata, os átomos do filme tomam novas posições na rede, sendo que a estrutura cristalina que é assumida é a do Cu, isto é, fcc. A estrutura fcc é assumida porque o Cu é o elemento que tem a maior concentração relativa, impondo de certo modo sua própria estrutura na solução sólida que foi formada.

A entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) dos elementos adquire um papel importante no processo de transformação estrutural quando a espessura de Cu é 25 Å, não tendo influência aparente quando a espessura é 50 Å. No caso de 25 Å de Cu, a concentração de Fe tem influência direta na transformação, retardando o processo. Isso pode ser atribuído ao calor de mistura do Fe-Cu, que é praticamente o dobro do Co-Cu;  $\Delta H_m^{\text{Fe-Cu}} = +19$  KJ/mol,  $\Delta H_m^{\text{Co-Cu}} = +10$  KJ/mol. Isto quer dizer que o Fe não se mistura tão facilmente com o Cu, oferecendo assim uma barreira energética mais alta. A entalpia de mistura toma um papel dominante na fase de relaxação da cascata de colisões, fase na qual novas estruturas se estabelecem. Por esta razão, observou-se apenas uma transformação parcial para a amostra com 25 Å de Cu e 70 % de Fe. No caso de 50 Å há uma concentração relativa de Cu de quase 80 % no filme. Nessa situação estamos numa faixa rica em Cu, o qual induz sua estrutura fcc, não importando a concentração de Fe.

As medidas magnéticas mostraram que a irradiação provoca uma redução bastante significativa na magnetização de saturação ( $M_s$ ) das amostras com 50 Å de Cu. A magnetização de saturação de um dado sistema é uma propriedade intrínseca, que não depende da forma nem do tamanho de grão. Por esta razão, a variação de tal parâmetro indica que os átomos magnéticos de Fe e Co sofreram uma mudança em seu ambiente químico. Isto é, misturando-se dentro da rede de Cu para formar uma solução sólida ternária Fe-Co-Cu. Quando a espessura de Cu é 25 Å, a magnetização de saturação não sofre uma mudança tão significativa, não deixando claro se houve a mistura entre os elementos. As curvas FC/ZFC revelaram que as amostras tais como

depositadas são constituídas por filmes contínuos e/ou por grandes grãos magnéticos acoplados ferromagneticamente. Após a irradiação as curvas evoluem, indicando uma redução do tamanho de grão magnético, isso para as amostras com 50 Å de Cu. Já para as amostras com 25 Å de Cu, as curvas não sofrem uma evolução muito considerável, o que mostra o efeito da espessura de Cu.

Para finalizar, deve-se chamar a atenção para o fato de que mesmo havendo a mistura entre elementos, formando uma solução sólida ternária fcc, parte do material magnético pode ter permanecido em forma de pequenos grãos. Isto é, pequenas partículas magnéticas de FeCo ou Fe dispersas dentro do material.

Para uma eventual continuação deste trabalho a sugestão é aprofundar a análise estrutural fazendo uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Neste caso, sugere-se a obtenção de dois tipos de imagens, uma no modo transversal para verificar a qualidade das multicamadas e o efeito da irradiação, a outra no modo planar (Alta Resolução) para investigar se houve a formação de partículas magnéticas dentro da matriz de Cu. Também seria interessante irradiar as amostras com doses mais elevadas, com o objetivo de verificar se a magnetização de saturação diminui ainda mais com a dose ou se esta diminuição atinge um limite. Além disso, seria importante investigar amostras que tenham uma camada inicial de Ti ou Ta (*buffer layer*). Tais elementos tem por característica recobrir de maneira uniforme o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, o que certamente influenciaria a rugosidade das camadas de FeCo e Cu. Essa possível diferença na rugosidade das camadas deve ter um efeito importante nas propriedades magnéticas do sistema, em especial sobre o acoplamento magnético entre camadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nastasi, M. e Mayer, J. W. *Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials*. **Mat. Sci. Eng. Reports**, v. 12, p.1 (1994).
- [2] Nastasi, M. e Mayer, J. W. *Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation*. **Mat. Sci. Reports**, v. 6, p. 1 (1991).
- [3] Yang, G. W., Lai, W. S., Lin, C. e Liu, B. X. *Irradiation-induced growth of nanocrystals from amorphous matrix in the equilibrium immiscible Fe-Cu system*. **Appl. Phys. Lett.**, v. 74, n. 22, p. 3305 (1999).
- [4] Yang, G. W., Lai, W. S., Lin, C. e Liu, B. X. *Metastable phases induced by ion irradiation in the equilibrium immiscible Fe-Cu system*. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 10, p. 7232 (2000).
- [5] Amirthapandian, S., Panigrahi, B. K., Srivastava, A. K., Gupta, A., Nair, K. G. M., Nandedkar, R. V. e Narayanasamy, A. *Irradiation-induced metastable phase formation and amorphization in an immiscible Co/Ag multilayer*. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 14, p. L641 (2002).
- [6] Li, Z. C., Cheng, X. Q. e Liu, B. X. *Metastable phases formed in the immiscible Co-Ag system by ion mixing*. **J. Alloys Comp.**, v. 327, p. L1 (2001).
- [7] Veres, T., Cai, M., Cochrane, R. W. e Roorda, S. *Ion-beam modification of Co/Ag multilayers I: structural evolution and magnetic response*. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 12, p. 8504 (2000).

- [8] Veres, T., Cai, M., Germain, S., Rouabhi, M., Schiettekatte, F., Roorda, S. e Cochran, R. W. *Ion-beam modification of Co/Ag multilayers II: variation of structural and magnetic properties with Co layer thickness*. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 12, p. 8513 (2000).
- [9] Chappert, C. *et al.* *Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation*. **Science**, v. 280, p. 1919 (1998).
- [10] Bernas, H. *et al.* *Ion beam induced magnetic nanostructure patterning*. **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B**, v. 148, p. 872 (1999).
- [11] Devolder, T. *Light ion irradiation of Co/Pt systems: structural origin of the decrease in magnetic anisotropy*. **Phys. Rev. B**, v. 62, n. 9, p. 5794 (2000).
- [12] Terris, B. D., Folks, L., Weller, D., Baglin, J. E. E., Kellock, A., Rothuizen, H. e Vettiger, P. *Ion-beam patterning of magnetic films using stencil masks*. **Appl. Phys. Lett.**, v. 75, n. 3, p. 403 (1999).
- [13] Terris, B. D., Weller, D., Folks, L., Baglin, J. E. E., Kellock, A., Rothuizen, H. e Vettiger, P. *Patterning magnetic films by ion beam irradiation*. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 9, p. 7004 (2000).
- [14] Devolder, T., Chappert, C., Mathet, V., Bernas, H., Chen, Y., Jamet, J. P. e Ferré, J. *Magnetization reversal in irradiation-fabricated nanostructures*. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 12, p. 8671 (2000).
- [15] Devolder, T. *et al.* *Beam-induced magnetic property modifications: basics, nanostructure fabrication and potential applications*. **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B**, v. 175-177, p. 375 (2001).
- [16] Rettner, C. T., Anders, S., Baglin, J. E. E., Thomson, T. e Terris, B. D. *Characterization of the magnetic modification of Co/Pt multilayer films by He<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, and Ga<sup>+</sup> ion irradiation*. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, n. 2, p. 279 (2002).

- [17] Fassbender, J., Ravelosona, D. e Samson, Y. *Tailoring magnetism by light-ion irradiation*. **J. Phys. D.: Appl. Phys.**, v. 37, p. R179 (2004).
- [18] Cai, M., Veres, T., Roorda, S., Schiettekatte, F. e Cochrane, R. W. *Structural evolution of Co/Cu nanostructures under 1 MeV ion-beam irradiation*. **J. Appl. Phys.**, v. 95, n. 4, p. 1996 (2004).
- [19] Cai, M., Veres, T., Schiettekatte, F., Roorda, S. e Cochrane, R. W. *Ion-beam irradiation of Co/Cu nanostructures: effects on giant magnetoresistance and magnetic properties*. **J. Appl. Phys.**, v. 95, n. 4, p. 2006 (2004).
- [20] Teixeira, S. R., Dieny, B., Chamberod, A., Cowache, C., Auffret, S., Auric, P., Rouvière, J., Redon, O. e Pierre, J. *Giant magnetoresistance in sputtered  $(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_x\text{Ag}_{1-x}$  heterogeneous alloys*. **J. Phys.: Cond. Matter**, v. 6, p. 5545 (1994).
- [21] Berkowitz, A., Young, A. P., Mitchell, J. R., Zang, S., Carey, M. J., Spada, F. E., Parder, F. T., Hutten, A. e Thomas, G. *Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 68, n. 25, p. 3745 (1992).
- [22] Cezar, J.C., Tolentino, H. C. N., Knobel, M. *Structural, magnetic, and transport properties of Co nanoparticles within a Cu matrix*. **Phys. Rev. B**, v. 68, n. 5, p. 054404 (2003).
- [23] Wijn, H. P. J. (editor) em **Magnetic Properties of Metals: d-elements, alloys, and compounds**. Springer: Berlin (1991).
- [24] Mee, C. D. e Daniel, E. D. (eds) em **Magnetic recording technology**. McGraw-Hill: New York (1995).
- [25] Jiang, X., Wang, R., Shelby, R. M. e Parkin, S. S. P. *Highly efficient room-temperature tunnel spin injector using CoFe/MgO(001)*. **IBM J. Res. & Dev.**, v. 50, n. 1, p. 111 (2006).

- [26] Gallagher, W. J. e Parkin, S. S. P. *Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: from first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip*. **IBM J. Res. & Dev.**, v. 50, n. 1, p. 5 (2006).
- [27] Nishizawa, T. e Ishida, K. **Binary alloy phase diagrams: Co-Fe (Cobalt-Iron)**. Eds.: Massalski, T. B. et al. Materials Park: ASM International, v. 2, p. 1186-1187 (1996).
- [28] Gay-Sanz, N., Prieto, C., Muñoz-Martín, A., de Andrés, A., Vázquez, M. e Yu, Seong-Cho. *Time evolution of the structural short-range order during the mechanical milling of Fe-Co-Cu nanocrystalline alloys*. **J. Mat. Res.**, v. 14, n. 10, p. 3882 (1999).
- [29] Prieto, C., de Bernabé, A., Gay-Sanz, N., Vázquez, M. e Yu, Seong-Cho. *Structural study of the mechanically alloyed Fe-Co-Cu nanocrystalline system*. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 246, p. 169 (1999).
- [30] Cruz, S. A. *On the energy loss of heavy ions in amorphous materials*. **Radiat. Eff.**, v. 88, n. 3/4, p. 159 (1986).
- [31] Chu, W.-K., Mayer, J. W. e Nicolet, M.-A. **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press (1978).
- [32] Bethe, H. A. *Theory of the Passage of Fast Corpuscular Rays Through Matter* (Título traduzido do alemão). **Ann. Physik**, v. 5, p. 325 (1930).
- [33] Bohr, N. *On the theory of decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter*. **Phil. Mag.**, v. 25, p. 10 (1913).
- [34] Ziegler, J. F. **Helium stopping powers and ranges in all elements**. New York: Pergamon Press (1978).

- [35] Biersack, J. P. e Haggmark, L. G. *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*. **Nucl. Instrum. Methods**, v. 174, n. 1/2, p. 257 (1980). ([www.srim.org](http://www.srim.org)).
- [36] Ziegler, J. F., Biersack, J. P. e Littmark, U. **The stopping and range of ions in solids**. New York: Pergamon Press (1985).
- [37] Cheng, Yang-Tse. *Thermodynamic and fractal geometric aspects of ion-solid interaction*. **Mat. Sci. Reports**, v. 5, p. 47 (1990).
- [38] Liu, B. X. e Zhang, L. Q. *Irradiation induced amorphization in metallic multilayers and calculation of glass-forming ability from atomistic potential in the binary metal systems*. **Mat. Sci. Eng. Reports**, v. 29, p. 1 (2000).
- [39] Paine, B. M., Nicolet, M.-A., Newcombe, R. G. e Thompson, D. A. *Comparison of ion-beam mixing at room temperature and 40 K*. **Nucl. Instrum. Methods** v. 182/183, p. 115 (1981).
- [40] Westendorp, H., Wang, Z.-L. e Saris, F. W. *Ion-beam mixing of Cu-Au and Cu-W systems*. **Nucl. Instrum. Methods**, v. 194, n. 1/3, p. 453 (1982).
- [41] Callen, H. B. **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics**. New York: John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> ed. (1985)
- [42] Porter, D. A. e Easterling, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. London: Chapman & Hall, 2<sup>nd</sup> ed., Cap. 1 (1992).
- [43] Miedema, A. R. *The heat of formation of alloys*. **Philips Tech. Rev.**, v. 36, n. 8, p. 217 (1976).
- [44] Alonso, J. A., Gallego, L. J. e Somoza, J. A. *Construction of free-energy diagrams of amorphous alloys*. **Nuovo Cimento D**, v. 12, n. 4/5, p. 587 (1990).

- [45] Niessen, A. K., Miedema, A. R., de Boer, F. R. e Boom, R. *Enthalpies of formation of liquid and solid binary-alloys based on 3d .5. alloys of nickel*. **Physica B**, v. 152, n. 3, p. 303 (1988).
- [46] Gerkema, J. e Miedema, A. R. *Adhesion between solid metals - observations of interfacial segregation effects in metal-film lubrication experiments*. **Surf. Sci.**, v. 124, n. 2/3, p. 351 (1983).
- [47] van Rossum, M., Cheng, Y.-T., Nicolet, M.-A., Johnson, W. L. *Correlation between cohesive energy and mixing rate in ion mixing of metallic bilayers*. **Appl. Phys. Lett.**, v. 46, p. 610 (1985).
- [48] Ohring, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press (1992).
- [49] Musolino, V., Dal Corso, A. e Selloni, A. *Initial stages of growth of copper on MgO(001): a first principles study*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 83, n. 14, p. 2761 (1999).
- [50] Hu, M., Noda, S., Okubo, T., Yamaguchi, Y. e Komiyama, H. *Structural and morphological control of nanosized Cu islands on SiO<sub>2</sub> using Ti underlayer*. **J. Appl. Phys.**, v. 94, n. 5, p. 3492 (2003).
- [51] Hu, M., Noda, S., Okudo, T. e Komiyama, H. *Wettability and crystalline orientation of Cu nanoislands on SiO<sub>2</sub> with a Cr underlayer*. **Appl. Phys. A**, v. 79, p. 625 (2004).
- [52] Cullity, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 2<sup>nd</sup> ed. (1978).
- [53] Klug, H. P. e Alexander, L. E. **X-ray diffraction procedures**. New York: John Wiley, 2<sup>nd</sup> ed. (1974).



- [54] Teo, B. K. **EXAFS: basic principles and data analysis**. Berlin: Springer-Verlag (1986).
- [55] Tolentino, H., Cruz, D. Z., Compagnon-Cailhol, V., Tamura, E. e Martins Alves, M. C. *Commissioning and first results of the LNLS XAS beamline*. **J. Synchrotron Radiat.**, v. 5, p. 521 (1998).
- [56] Wiedemann, H. **Synchrotron Radiation**. Berlin: Springer-Verlag (2002).
- [57] Flanders, P. J. *An alternating-gradient magnetometer*. **J. Appl. Phys.**, v. 63, n. 8, p. 3940 (1988).
- [58] Josephson, B. D. *The discovery of tunnelling supercurrents*. **Rev. Mod. Phys.**, vol. 46, n. 2, p. 251 (1974).
- [59] Parratt, L. G. *Surface studies of solids by total reflection of X-rays*. **Phys. Rev.**, v. 95, n. 2, p. 359 (1954).
- [60] Russel, T. P. *X-ray and neutron reflectivity for the investigations of polymers*. **Mat. Sci. reports**, v. 5, p. 171 (1990).
- [61] Chason, E. e Mayer, T. M. *Thin film and surface characterization by specular X-ray reflectivity*. **Crit. Rev. Sol. Sta. Mat. Sci.**, v. 22, n. 1, p. 1 (1997).
- [62] Born, M. e Wolf, E. **Principles of optics**. 7<sup>a</sup> ed. Cambridge University Press: Cambridge (1999).
- [63] Névot, L. e Croce, P. *Characterization of surfaces by grazing X-ray reflection - application to study of polishing of some silicate-glasses*. **Rev. Phys. Appl.**, v. 15, p. 761 (1980).
- [64] Gibaud, A. *Specular reflectivity from smooth and rough surfaces*. in **X-ray and neutron reflectivity: principles and applications**. (Daillant, J. and Gibaud, A. editors), Springer-Verlag: Heidelberg, cap. 3, p. 87 (1999).

- [65] Windt, D. L. *IMD - Software for modeling the optical properties of multilayer films*. **Computers in Physics**, v. 12, n. 4, p. 360 (1998).
- [66] Stern, E. A. *Theory of the extended X-ray absorption fine structure*. **Phys. Rev. B**, v. 10, n. 8, p. 3027 (1974).
- [67] Lytle, F. W., Sayers, D. E., and Stern, E. A. *Extended X-ray absorption fine structure technique II. Experimental practice and selected results*. **Phys. Rev. B**, v. 11, n. 12, p. 4825 (1975).
- [68] Stern, E. A., Sayers, D. E., and Lytle, F. W. *Extended X-ray absorption fine structure technique III. Determination of physical parameters*. **Phys. Rev. B**, v. 11, n. 12, p. 4836 (1975).
- [69] Stern, E. A. *Theory of EXAFS, Cap. 1* in **X-ray Absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**. (Koningsberger, D. C. and Prins, R.: editors), John Wiley & Sons: New York (1988).
- [70] Cohen-Tannoudji, C. **Quantum Mechanics**. John Wiley: New York (1977).
- [71] Midoir, A. C. **Tese (em francês): “Magnétisme, structure et morphologie des films minces de cobalt déposés sur des surfaces vicinales de cuivre Cu(111) et Cu(115)”**. Université Paris XII (2002).
- [72] Lee, P. A., Citrin, P. H., Eisenberger, P. e Kincaid, B. M. *Extend X-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool*. **Rev. Mod. Phys.**, v. 53, p. 769 (1981).
- [73] Rehr, J. J., Albers, R. C. e Zabinsky, S. I. *High-order multiple-scattering calculations of X-ray-absorption fine structure*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 69, n. 23, p. 3397 (1992).
- [74] Rehr, J. J. e Albers, R. C. *Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure*. **Rev. Mod. Phys.**, v. 72, n. 3, p. 621 (2000).

- [75] Rehr, J. J e Albers, R. C. *Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to X-ray absorption fine structure*. **Phys. Rev. B**, v. 41, n. X, p. 8139 (1990).
- [76] Messiah, A. **Quantum Mechanics: two volumes bound as one**. Dover Publications: New York (1999).
- [77] Zabinsky, S. I., Rehr, J. J., Ankudinov, A., Albers, R. C. e Eller, M. J. *Multiple-scattering calculations of X-ray absorption spectra*. **Phys. Rev. B**, v. 52, n. 4, p. 2995 (1995).
- [78] Guinier, A. **X-ray diffraction: In crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. 2<sup>a</sup> ed., Cap. 5, Dover publications: New York (1994).
- [79] Graff, I. L., Teixeira, S. R., Amaral, L., Martins Alves, M. C. e Flores, W. H. *Structural modifications in  $Fe_xCo_{1-x}/Cu$  multilayers induced by ion irradiation*. **J. Appl. Phys.**, v. 96, n. 3, p. 1469 (2004).
- [80] Schilling, P. J. e Tittsworth, R. C. *Extraction of phase fractions and compositions for bcc/fcc two-phase binary alloys from XANES data*. **J. Synchrotron Rad.**, v. 6, p. 497 (1999).
- [81] Ressler, T. J. *WinXAS: a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows*. **J. Synchrotron Rad.**, v. 5, p. 118 (1998).
- [82] Stern, E. A. *Number of relevant independent points in x-ray absorption fine-structure spectra*. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 13, p. 9825 (1993).
- [83] Filipponi, A. *Statistical errors in x-ray absorption fine-structure data analysis*. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 7, p. 9343 (1995).
- [84] Bevington, P. R. **Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences**. McGraw-Hill Books: New York (1969).

- [85] Michalowicz, A. e Vlaic, G. *Multiple solutions in data fitting: a trap in EXAFS structural analysis and some ideas to avoid it*. **J. Synchrotron Rad.**, v. 5, p. 1317 (1998).
- [86] Graff, I. L., Traverse, A., Teixeira, S. R. e Amaral, L. *Ion beam effects on the morphology and crystalline structure of  $Fe_{70}Co_{30}/Cu$  multilayers*. **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B**, v. 249, n. 1-2, p. 129 (2006).
- [87] Niessen, A. K., Miedema, A. R., de Boer, F. R. e Boom, R. *Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals. IV: alloys of cobalt*. **Physica B**, v. 151, p. 401 (1988).
- [88] Boom, R., de Boer, F. R., Niessen, A. K. e Miedema, A. R. *Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals. III: alloys of iron*. **Physica B**, v. 115, p. 285 (1983).
- [89] Chen, Chih-Wen. **Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials**. Dover Publications: New York, Cap. 4, p. 98 (1986).
- [90] Gambardella, P. *et al.* *Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles*. **Science**, v. 300, p. 1130 (2003).
- [91] Yoo, G.-Y., Yu, S.-C. e Kim, W.-T. *Magnetic properties of nanocrystalline Cu-Fe-Co alloys processed by mechanical alloying*. **IEEE Trans. Magn.**, v. 31, n. 6, p. 3769 (1995).
- [92] Yu, S.-C., Yoo, Y.-G., Kim, W.-T., Anderson, C., Dickson, D. e Zeiske, T. *Variation of magnetism and structure on mechanically alloyed  $Fe_{40}Co_{10}Cu_{50}$  powder with process time and heat treatment*. **J. Appl. Phys.**, v. 81, n. 8, p. 5799 (1997).
- [93] Cullity, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Addison-Wesley: London, Cap. 11, p. 414 (1972).